

平成25年度

液体燃料循環型社会の構築を想定した安全運転が可能な
直接ギ酸形燃料電池の開発

金沢大学
辻口 拓也

(1) 研究概要

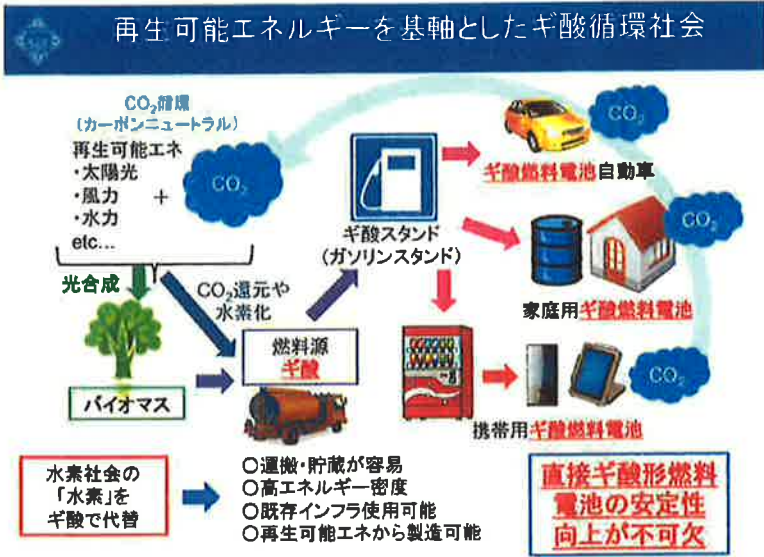


図 1: 水素循環社会のイメージ図

かしながら、一定の効果は得られるものの、2時間で30%程度の出力低下は避けられない。申請者からも、触媒被毒抑制へ向けた取り組みを行っており、その中で電極の物質移動抵抗と出力低下に相関性があることを見出した。このアプローチは従来の新規触媒開発とは一線を画すものである。そのため本研究では2年間で、物質移動抵抗の最適化により DFAFC の出力低下を2時間10%程度にまで低減させた DFAFC を開発することを目標として研究に取り組んでいる。

初年度では、触媒層や電解質膜などの厚さなどが出力低下挙動におよぼす影響について検討した。また、2年度目では、触媒被毒に耐性をもつ触媒の開発とその水素電池への適用について検討した。

(2) 研究の実施内容および成果

(2)-1 カーボン粒子の塗布量の影響

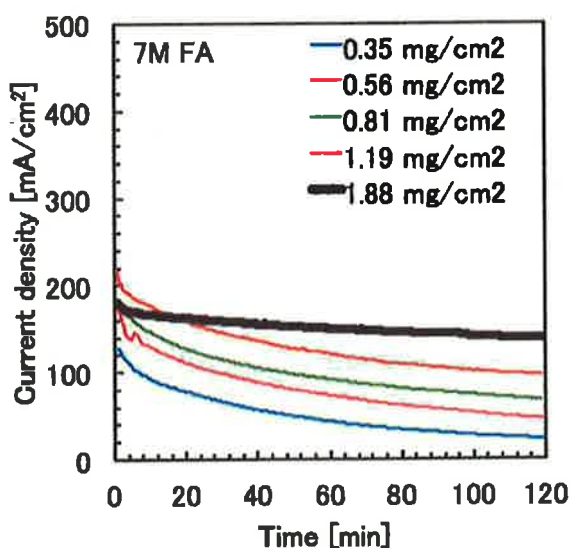


図 2 カーボン粒子塗布量が出力におよぼす影響

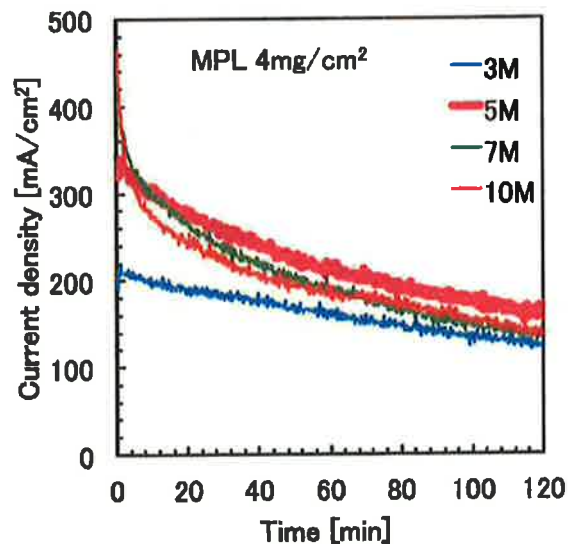


図 3 水素濃度が出力におよぼす影響

図 1 にはカーボン粒子塗布量が出力におよぼす影響を、図 2 には水素濃度が出力におよぼす影響を示す。図 1 がこれまで明らかになっていた出力特性であり、カーボン粒子の塗布量を増加させる

と初期出力はていかするものの出力の低下を抑制できることが知られていた。そこで、本検討期間ではカーボン粒子の塗布量を 4 mg/cm^2 まで増加させ、異なるギ酸濃度で発電を行った。その結果、濃度の増加に伴い初期出力は増加するものの、7M や 10M では著しい初期出力の低下が見られた。一方で 5M や 3M では緩やかな出力低下に留まっている。特に、5M では図 1 のおよそ 2 倍の初期出力を得ることに成功した。しかしながら、依然として出力の低下が見受けられるギ酸電池の物質移動に大きな影響をおよぼす電解質膜の影響について検討した。

(2)-2 電解質膜の影響

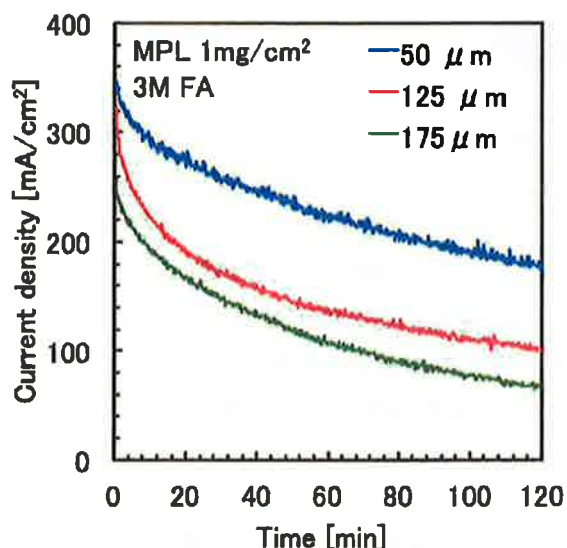


図 3 電解質膜厚さが出力におよぼす影響

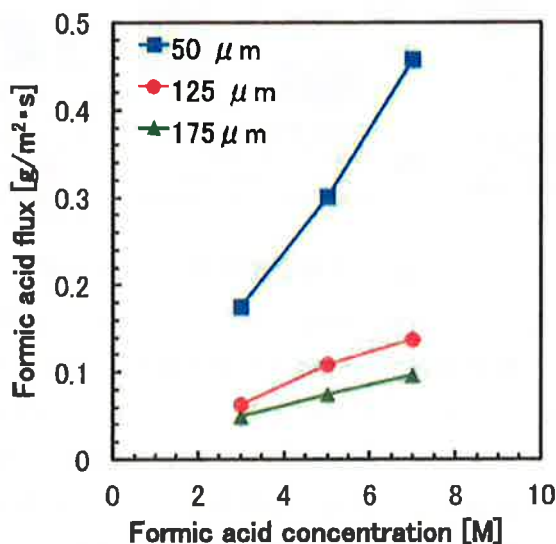


図 4 電解質膜厚さとクロスオーバーの関係

図 3 には電解質膜厚さが出力におよぼす影響を、図 4 には電解質膜厚さとクロスオーバーの関係を示す。これより、電解質膜厚さが薄い場合のほうが出力低下の抑制効果が高いことがわかる。また、このときギ酸クロスオーバーが小さいことがわかる。クロスオーバーとは燃料極のギ酸が空気極に到達し、電圧の低下を引き起こすものであり、出力低下の一因であると考えていたが、この結果からクロスオーバーは出力低下因子ではないことが明らかとなった。また、電解質膜巻く厚さが薄い方が出力が高いが、これは電解質膜厚さが小さい方が電池の内部抵抗が下がるためであり、物質移動とは関係の無い因子である。検討項目 1 と 2 より得られた結果をまとめると、MPL 層は厚く設計し、電解質膜は内部抵抗削減を狙うため薄いものを用いる方が好ましい。また、物質移動と出力低下には相関が見受けられたものの、触媒層の物質移動と出力低下に関しては未検討である。そこで、3 の取り組みとして触媒層構成物質を変化させた電極について検討した。なお、触媒層の構造を変化させた場合、物質移動以外の因子で大きく出力特性が変化する可能性がある。そのため、現在は物質移動速度の制御が容易に行える繊維状触媒の作製に取り組んだ。

(2)-3 繊維状触媒を用いた検討

アノード触媒の被毒抑制による出力低下の抑制を狙って、図 5 に示すような SiO_2 、 TiO_2 、カーボンブラックといったナノ粒子をカーボンナノファイバーに埋め込んだものを Pd の担体とした触媒を開発し、ギ酸酸化活性ならびに耐被毒性を評価した。その結果を図 8 に示す。ここで、CECNF はカーボンブラックを埋没させたもの、SECNF は SiO_2 を埋没させたもの、TECNF は TiO_2 をも埋没させたもの、CNF は埋没粒子のないカーボンナノファイバー、C はカーボンブラックを示す。これ

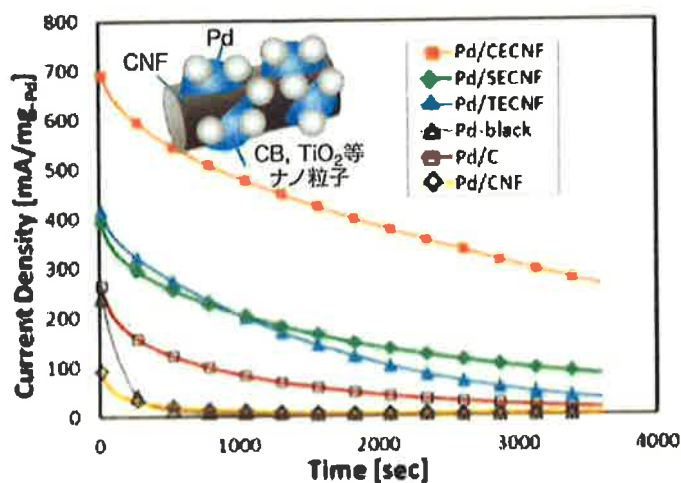


図 5: 異なる触媒担体を用いた際の電流密度の経時変化

より、粒子含有触媒担体を用いた際に DFAFC の被毒耐性が飛躍的に向上した。特に CECNF では 1 時間語の電流密度が 23 倍近く向上した。これは埋没粒子と触媒間の相互作用による触媒被毒の抑制によるものである。また、同触媒のギ酸酸化活性も従来のものと比べて 4 倍程度に相当することがわかった。この成果は被毒抑制効果による出力低下抑制だけではなく、DFAFC の出力向上にも大いに貢献できるものであり、今後の DFAFC の高出力化に向けた検討において非常に重要な成果である

(2)-4 成果発表

上記の成果を学術論文2報，国内学会発表8件，国際会議発表3件ほどにまとめて報告した。

(3) 現状における課題と問題点

現状の課題は開発した触媒のセルへの適用にある。今回開発した触媒は繊維状触媒であり、従来の粒子状触媒と同様の作製方法では高い電池性能が得られないことがわかった。従って、今回開発した触媒の最適利用方法を考案する必要がある。

(4) 今後の目標と展開

今回の研究期間では、性能低下の抑制が可能な電池構造および新規触媒の開発には成功したものの、新規触媒を適用した電池の開発には至らなかった。従って今後は本触媒を用いた電池の作製を実現する必要がある。今回開発した開発した触媒には担体効果による触媒の被毒抑制（性能の維持）を期待したものであるが、その効果に加え非常に高い触媒活性が得られることが明らかとなった。これは現在の世界最高の触媒活性を凌ぐものである。この成果をベースに、JST が主導する国家プロジェクトである戦略的創造研究推進事業（さきがけ：再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出）に採択され、この資金援助を受けながら高活性ならびに出力低下のないギ酸形燃料電池の開発に取り組む予定である。また、本 JST 事業に参画することは、再生可能エネルギーを効率的に使用するための要素技術として「ギ酸」ならびに「ギ酸燃料電池」が国の戦略のひとつとして挙げられたことを意味するものであり、私が目標に掲げるギ酸循環型社会の実現に一步近づいた。従って、今後は本成果を基にギ酸燃料電池の高性能化から実用化を目指すと同時に、ギ酸循環型社会の構築にむけたその他要素技術開発に取り組む予定である。