

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.D-3

水素利用等先導研究開発事業／エネルギーキャリア アシステム調査・研究／トルエン直接電解水素化電 解槽の水挙動の解析と電流効率の向上

発表者名 光島 重徳

団体名 横浜国立大学、東北大学

発表日 7月29日

連絡先：<http://www.cel.ynu.ac.jp/>
株式会社 横浜国立大学

事業概要

1. 期間

開始 : 2021年6月

終了(予定): 2023年3月

2. 最終目標

水の電気分解とトルエンを電解水素化してエネルギーキャリアとなるメチルシクロヘキサンを製造するトルエン直接電解水素化の副反応である水素発生を低減して電流効率を上げるため、酸素発生電極側の水供給方式、電解質膜の選定、水素化電極側の排水能向上に関する最適化を行い、定常運転可能にする。本研究開発を設計技術につなげるためのマルチスケール・マルチフィジックスモデリング並びに最適化確認のための解析技術としての放射光によるX線CT計測も並行して進める。

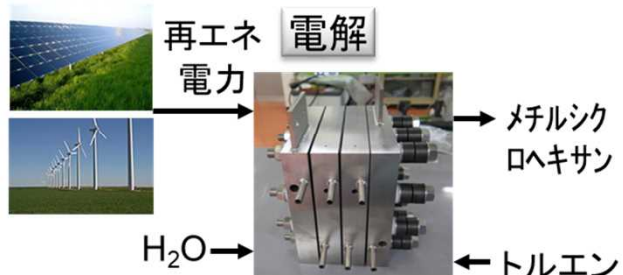
3. 成果・進捗概要

- 酸素発生電極側の水供給のための硫酸濃度を高くすると、電気浸透係数の低下(プロトンに随伴する水分子の数の減少及びカソード側からアノード側への水の逆拡散によりカソード側への水の流束が減少することを定量的に把握した。
- カソード側のカーボン多孔体流路の疎水性を高めると電流効率が向上した。これは疎水性が高い流路の方が油相中の水滴の排出がスムーズなためと考えられる。
- 電流効率が最高となる触媒層厚さは貴金属担持量 1.5 mg cm^{-2} 付近であった。触媒層が薄すぎると透過水の影響が大きすぎる、厚すぎると多孔質流路から触媒層の電解質膜側へのトルエン拡散パスの長すぎるのが原因と考えられる。

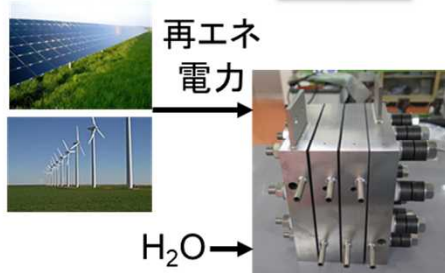
1. 事業の位置付け・必要性

水素貯蔵・エネルギー製造設備不要、設備コスト削減 電力変動への追従性向上を可能とするエネルギー製造プロセス

直接電解水素化



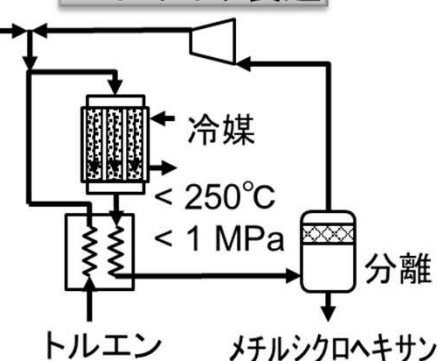
従来システム



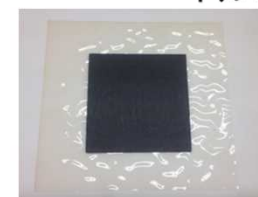
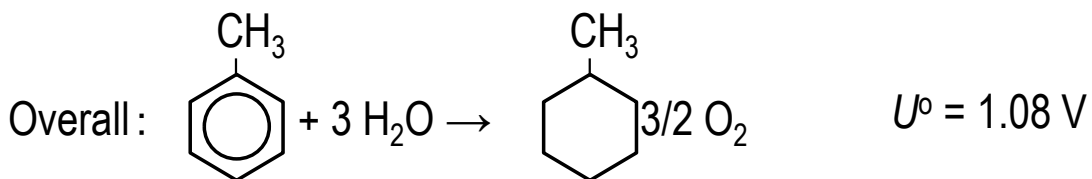
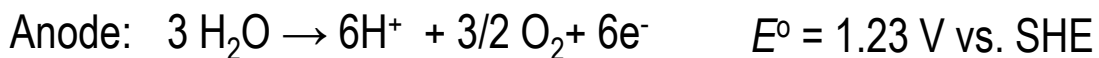
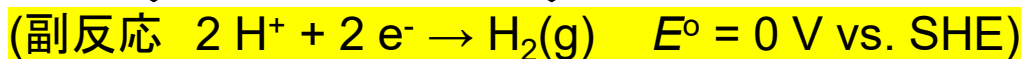
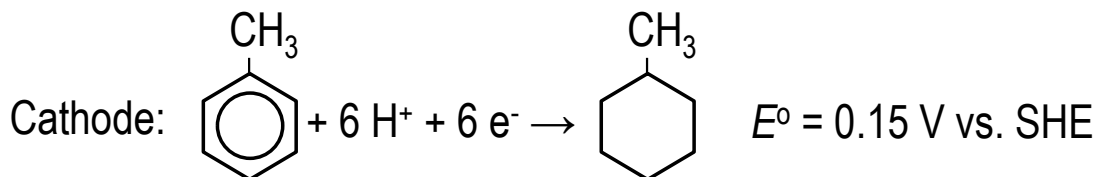
水素貯蔵



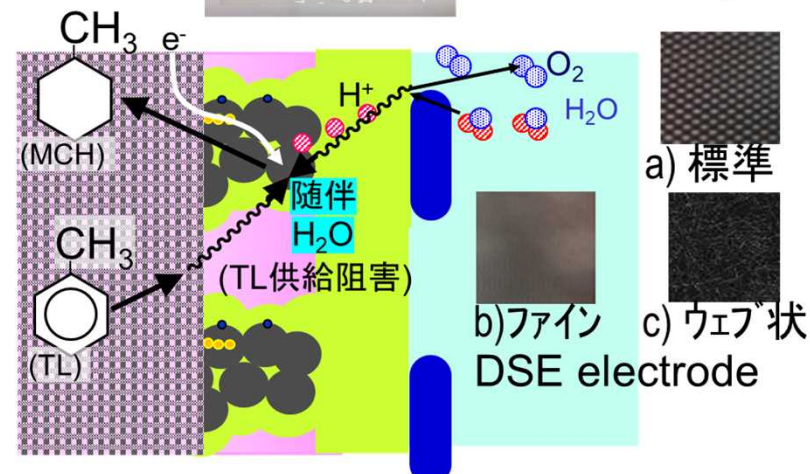
エネルギー製造



副反応の水素発生を抑制する技術開発が必須

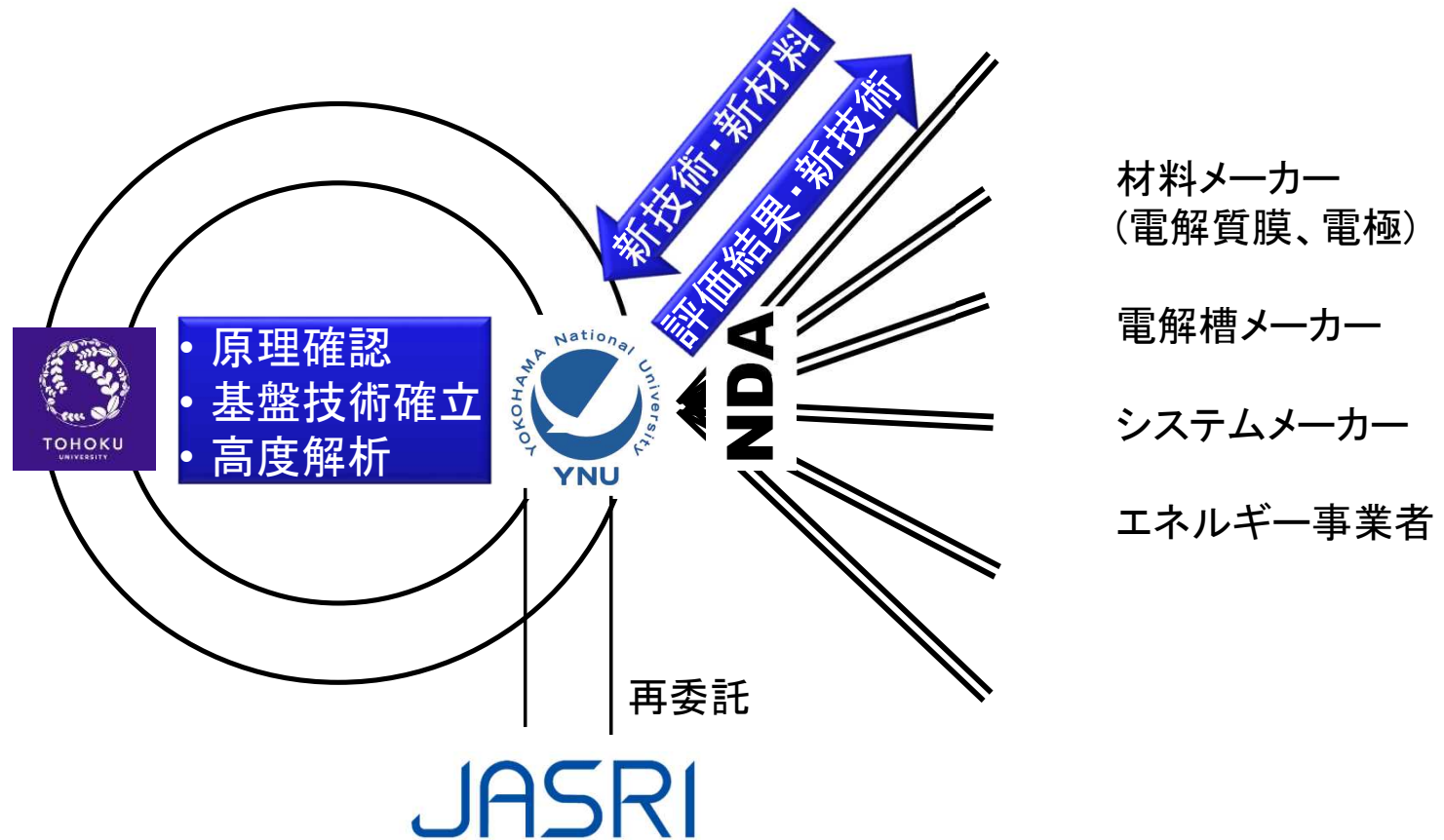


カソード膜接合体:
PtRu/C触媒層(黒部)
Nafion 117(透明部)



2. 研究開発マネジメントについて

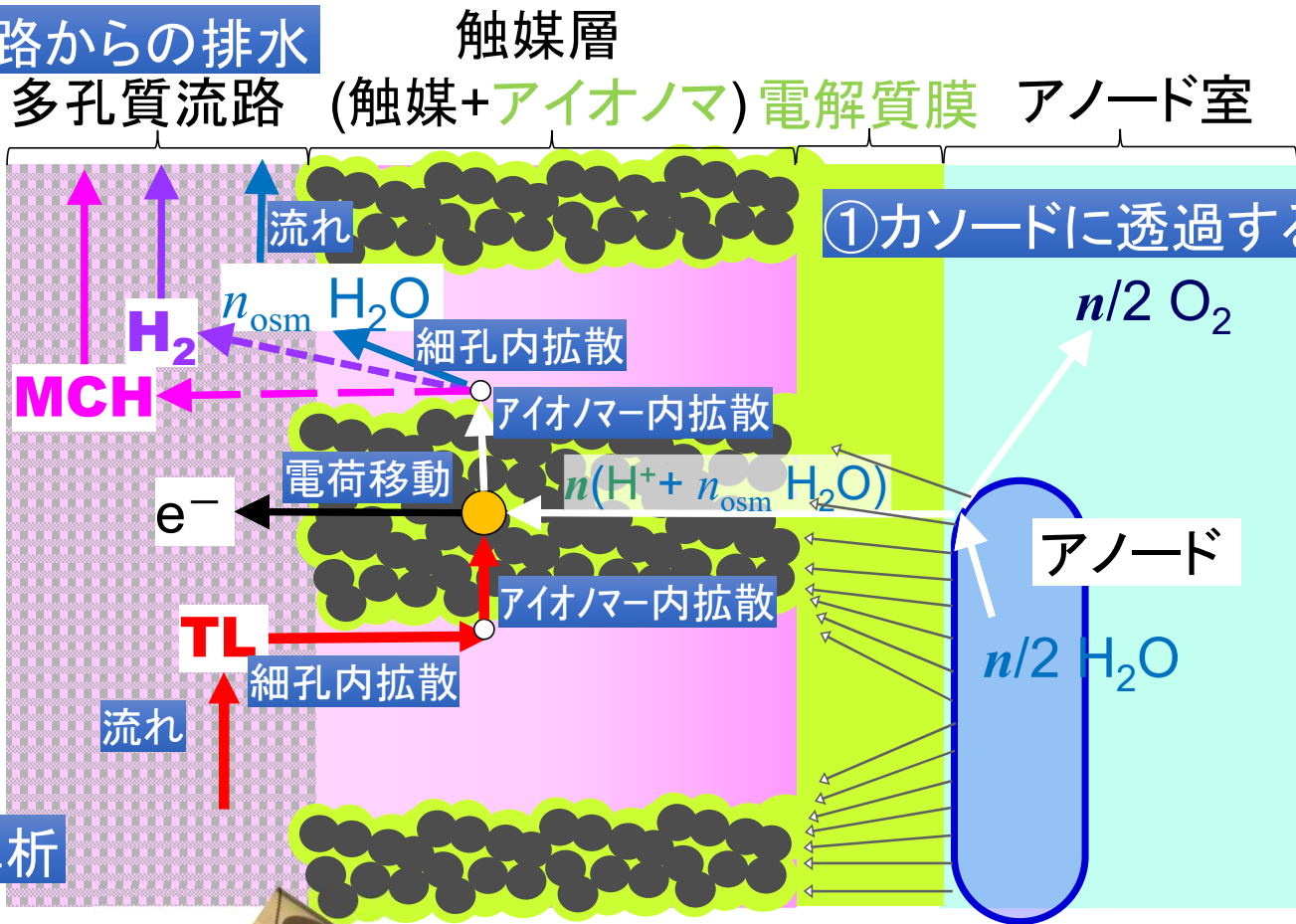
企業等の試作材料を適用したり、成果を迅速に企業に移転可能な組織・マネジメント



3. 研究開発成果について

②カソード触媒/流路からの排水

- 親疎水制御
- 構造設計



①カソードに透過する水を抑制

- 電気浸透係数低減
- 水の逆拡散促進

④物質移動解析



③水分布の可視化

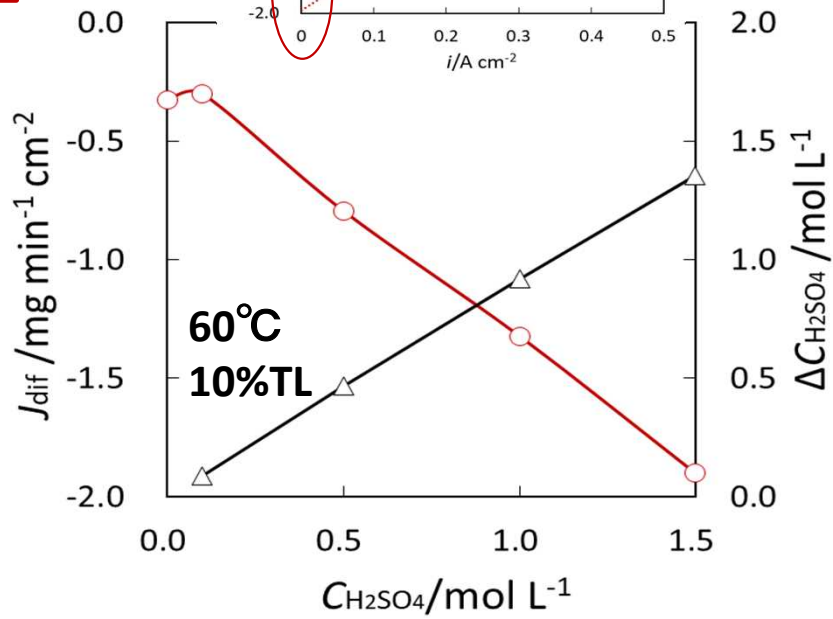
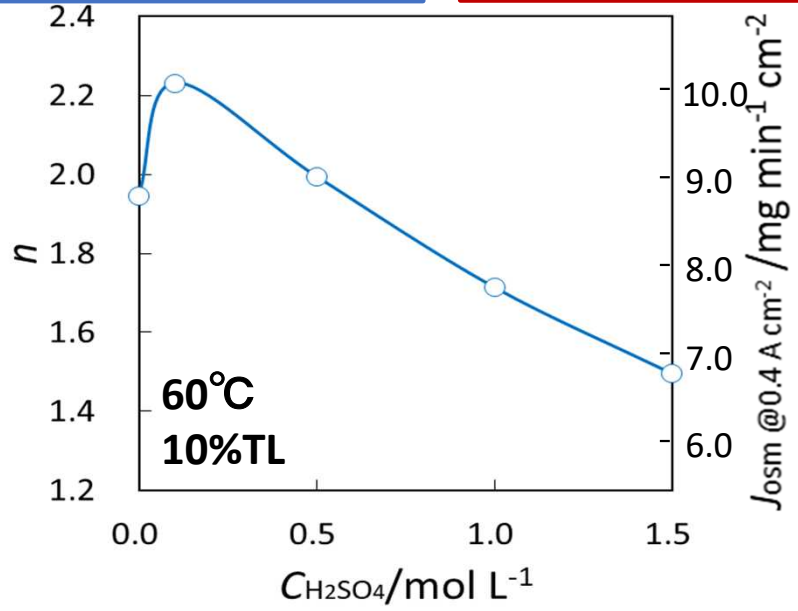
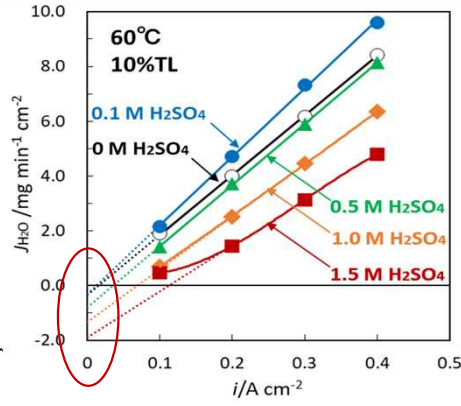
3-1. 膜内の水の移動の解析

- 膜を透過する水の流束は電流密度とほぼ線形⇒傾きから電気浸透係数、切片から拡散流束
- 電気浸透係数、拡散流束とも硫酸が濃いほど水の透過を抑制

$$J_{H_2O} = M_{H_2O} \left(n \frac{i}{F} - D_w \frac{da_w}{dx} \right)$$

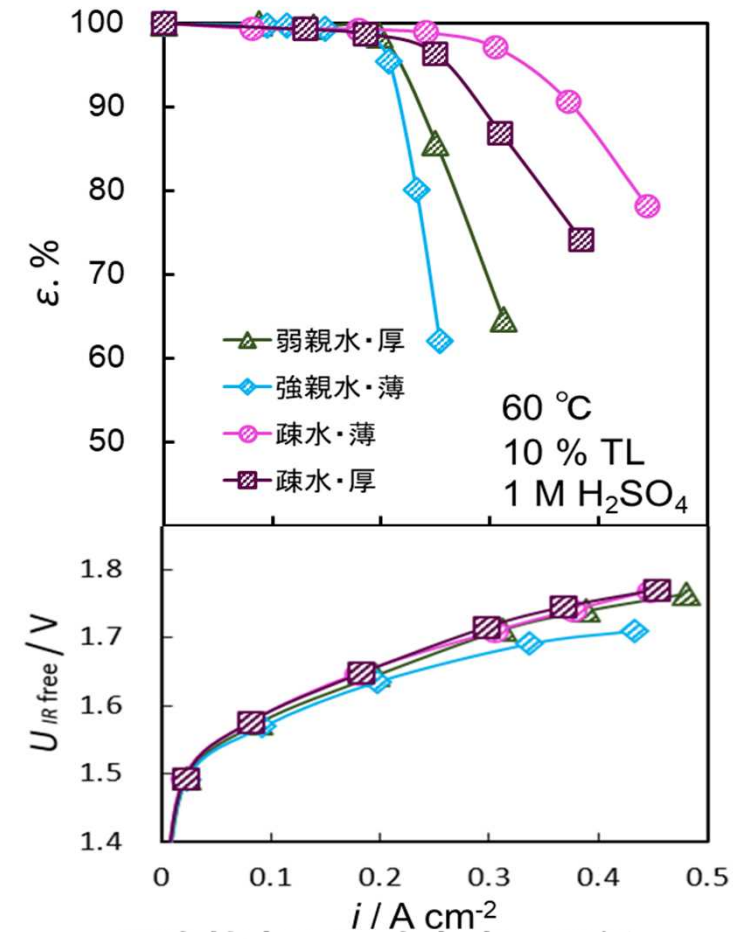
電気浸透流束 J_{osm}
プロトンに伴う移動

拡散流束 J_{dif}
活量差による移動



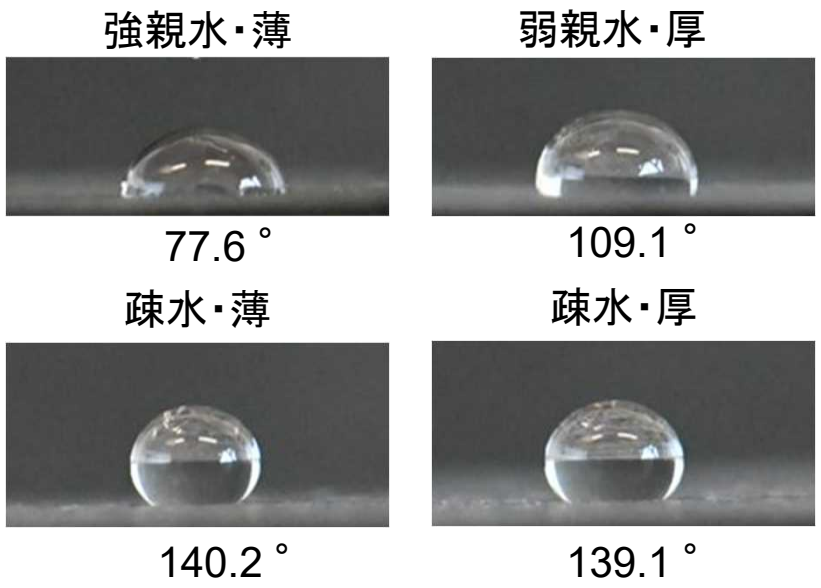
3-2. カーボン多孔質流路(カーボンペーパー)の親疎水性や厚さの影響

- 多孔質流路は疎水の方が電流効率向上(水が蓄積しにくい)
- 薄い方が厚さ方向の物質移動が容易で面方向の流速が大きく物質移動の点では有利



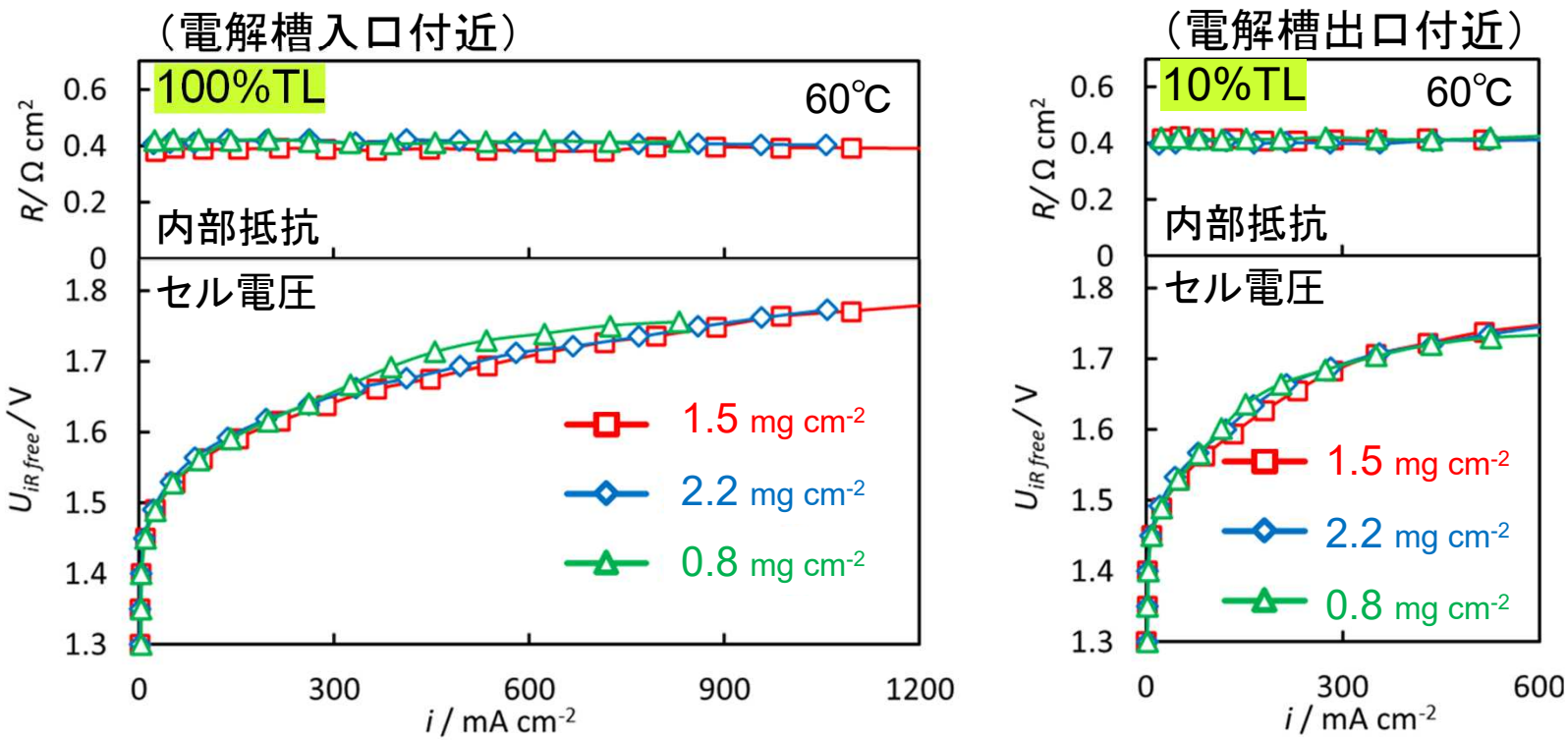
電流効率及びセル電圧と電流密度の関係

《各カーボンペーパーの接触角》



3-3. 触媒層の厚さの影響 --セル電圧及び内部抵抗

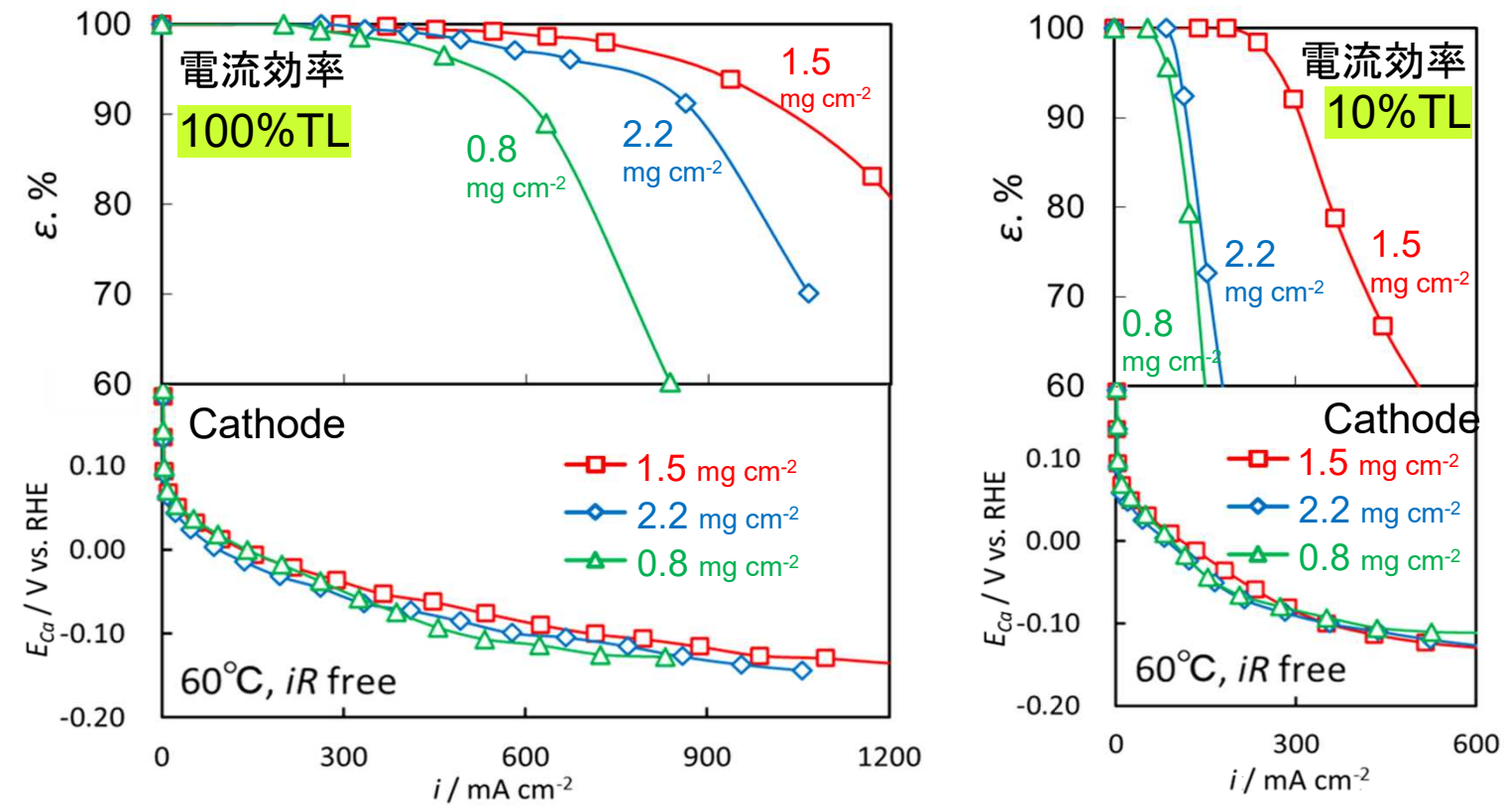
• セル電圧は電極触媒担持量とはほぼ関係なし
 ⇒ カソードの電圧損失は電荷移動よりも物質移動の影響



杉田 雄也, 長澤 兼作, 黒田 義之, 光島 重徳, 第41回水素エネルギー協会大会, 1A14 (2021).

3-4. 触媒層厚さの影響 ----電流効率及びカソード電位

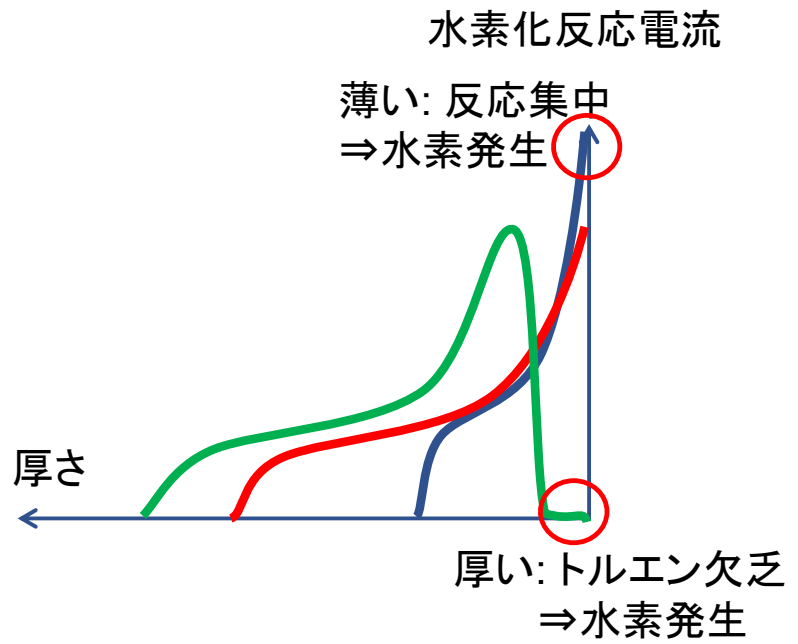
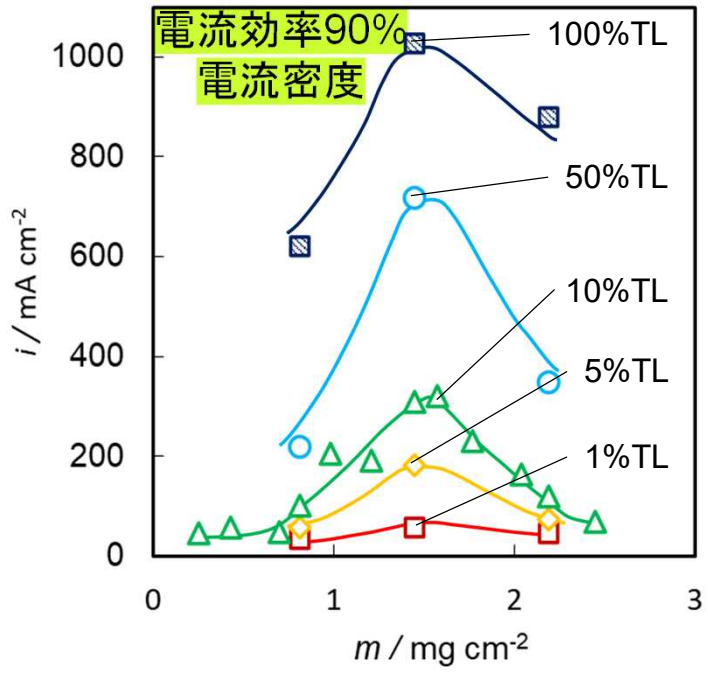
- カソード触媒担持量約 1.5 mg cm^{-2} で電流効率最大
- カソード電位が若干傾きが大きくなって低下した電位から電流密度低下 = 水素化と水素発生電位は接近していて物質移動の影響大



杉田 雄也, 長澤 兼作, 黒田 義之, 光島 重徳, 第41回水素エネルギー協会大会, 1A14 (2021).

3-5. 触媒層厚さと電流効率90%の電流密度の関係並びに触媒層内の反応分布の考察

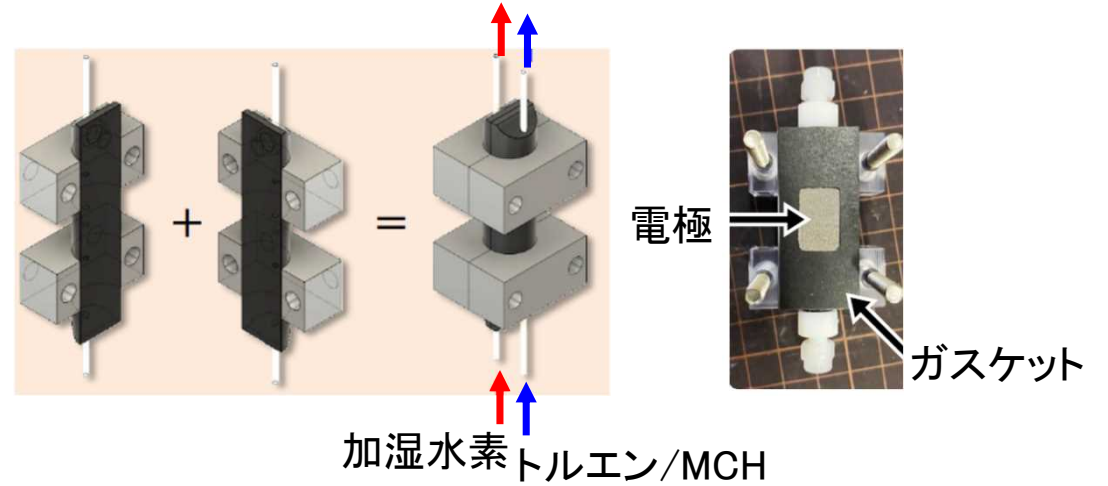
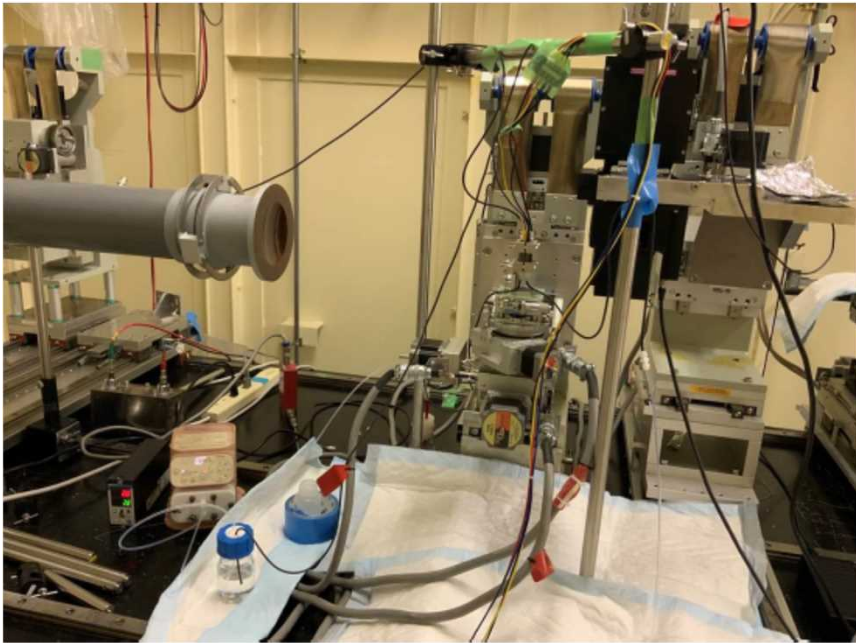
- カソード触媒担持量1.4~1.6 mg cm⁻²で高い電流密度まで電流効率維持
- 触媒量が多くて少なくて電流効率低下
- 膜側での水素発生が電流効率低下の原因と推測



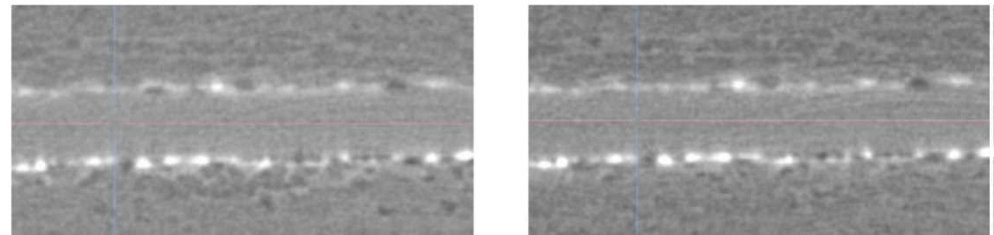
杉田 雄也, 長澤 兼作, 黒田 義之, 光島 重徳, 第41回水素エネルギー協会大会, 1A14 (2021).

3-6. 触媒層内の可視化

放射光(SPring8)にてオペランドX線CTで内部の可視化



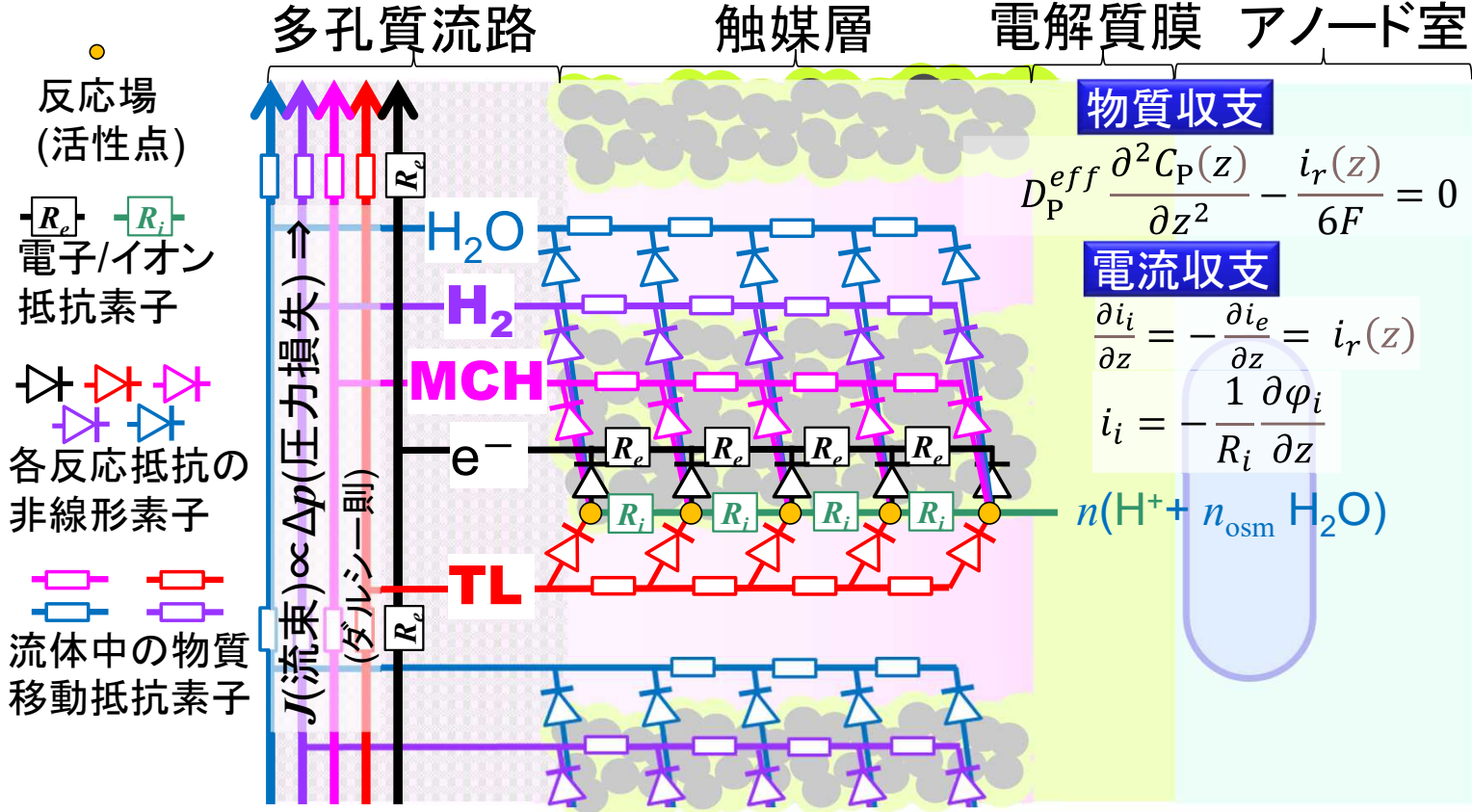
- 電解前と電解中のX線CTの差分等から気相、油相、水相の判別を試行



3-7. 物質移動の解析

電荷と物質移動の連成問題としては燃料電池の解析と同じ:コード作成済/実験データと比較・各種定数評価中

- 物質移動/物質の変換を等価回路モデルで記述可能
- 反応場での電子、イオン、基質、生成物のポテンシャルと反応速度の関係および電解槽内の移動抵抗が必要



4. 今後の見通しについて

- 事業初年度に企業等との連携体制構
- 各実施項目も計画通り進行
 - ・ 膜内の水の流束を定式化して理解
 - ・ 多孔質流路の親疎水性の基本的傾向を把握
 - ・ 触媒層厚さの影響の詳細データ取得
 - ・ カソード触媒層内の物質移動解析コード構築



(本年度)
新規材料・構造の評価・解析