

直接ギ酸形燃料電池

Direct Formic Acid Fuel Cell

古橋資丈 M. FURUHASHI 齊藤利幸 T. SAITO

In today's world, there is a global shortage of energy resources and a need to promote carbon neutrality by eliminating fossil fuels. Many expectations have been placed on the search for new energy sources, especially in Japan which has few energy resources. An ideal energy source should be able to be procured domestically, and preferably have high environmental adaptability using waste and recycled materials. As part of this search, JTEKT is focusing on formic acid derived from waste by promoting the development of fuel cells that can use formic acid directly as fuel. In this review, the characteristics of formic acid from the viewpoint of fuel and the performance of direct formic acid fuel cells are described.

Key Words: fuel cells, formic acid, new energy, power generation, catalyst, environmental technology

1. はじめに

近年、エネルギーに関する国際的な関心は、資源枯渇危機からカーボンニュートラルへと変貌した。特に炭素税の導入は製造業の国際競争力に直接的な影響も大きく、企業でもCO₂排出量削減の優先度が高まっている。

カーボンニュートラルは地球温暖化抑制が目的とされる。その地球温暖化への影響度を示す温暖化係数で比較すると、メタンガスCH₄でCO₂の21倍、酸化窒素NO_xで310倍、フロンガスで1 300～11 700倍と、地球温暖化に対する影響度は高い。したがって、これらの排出についてはCO₂以上に削減が求められる¹⁾。

またCO₂排出量を産業活動による環境負荷の指標とみなせば、環境対策の一環としてその削減は急務といえる。さらに欧州中心に進む炭素税の導入は、企業活動に深刻な悪影響がでると懸念される。つまり、炭素税やカーボンクレジットは企業利益を優先する企業にペナルティーを課すことで、環境問題意識の高揚をうながすこととなる。

さらに世界人口の増加はエネルギー資源の不足を加速させ、すでに各国間でエネルギー資源の争奪戦の様相を呈している。特に十分なエネルギー資源を保有しない日本にとっては深刻で、国内企業の持続的発展が損なわれることにもなりかねない。そのため政府方針でもエネルギーの多様性、エネルギーミックス²⁾による模索が進

められた。その中で、特に太陽光発電、風力発電、豊富な水力や地熱を利用した発電などの再生可能エネルギーには、需要の高まりが予想される。一方で、それらは日本国内での安定供給が困難な手法でもある。

それに対して、日本が優位な発電技術として燃料電池がある。水素、メタノールを初めとした各種燃料電池技術では、日本は世界でも最高水準の固有技術を有している。当社では燃料電池の中でも独自性が高い直接ギ酸形燃料電池(DFAFC: Direct Formic Acid Fuel Cell)に着目して製品化に向けた開発を推進した¹⁾。これはギ酸を新たなエネルギー源として利用する試みでもある。

2. ギ酸の特徴

2.1 ギ酸の歴史と製造方法

ギ酸は発見以来、約350年の歴史がある。ギ酸を使う燃料電池の理解にあたり、まずはギ酸に関する知見を深めておきたい。そこで初めに、ギ酸の歴史と製造法について述べる。

ギ酸は1671年にアリの蒸留により得られたことから、蟻酸(ギ酸)と呼ばれた。その後、1855年には、現在も使用される一酸化炭素を原料とした合成法³⁾が開発された。さらに樹脂などの製造工程においてカニツァーロ反応により生成する廃棄物としてのギ酸ソーダHCOONa⁴⁾から、硫酸との反応式(1)によってもギ酸

HCOOH は製造される。この手法により得られたギ酸は、産業廃棄物の削減につながる環境親和性の高いリサイクル材料となる。



また二酸化炭素からのギ酸製造も盛んに検討されており、将来的にはカーボンニュートラルなギ酸の商品化も期待される。

2.2 ギ酸の用途

ギ酸は国内では主に家畜用飼料の pH 調整剤、防腐剤や抗菌剤として利用される。これはギ酸により干し草の腐食を抑制することで、その栄養価を維持する使用例である。この添加したギ酸が家畜を介して人体へ影響を与えることはないと言われる。また、ギ酸は養鶏業ではサルモネラ菌の除去剤として使われ、養蜂業ではミツバチのダニ駆除用殺虫剤に利用される。さらに染色業では、ギ酸は繊維の染色の前処理剤としても使われる⁵⁾。これらの用途では 40 ~ 85% の濃度のギ酸水溶液が主に流通している。また海外ではギ酸はゴム産業での使用量が多い。

2.3 ギ酸の性質

(1)分子構造と液性

ギ酸は最も簡単な分子構造の低級カルボン酸である。ギ酸は酸としての性質を示すカルボキシ基と、弱い還元作用を持つアルデヒド基を含む図 1 の分子構造を持つ。そのため、ギ酸は塩酸塩などの強酸より弱く、酢酸などの弱酸より強い酸性を示す。その酸解離定数 (pKa) は 3.75 である⁶⁾。

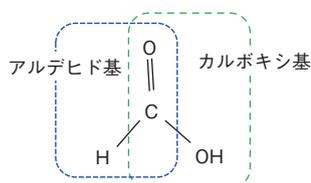


図 1 ギ酸の分子構造

Molecular structure of formic acid

(2)安全性

ギ酸を含む各種燃料の法規制を表 1 に示す。濃度 90% 以上のギ酸水溶液は、国内の毒物および劇物取締法上の劇物であり、また、高濃度のギ酸は消防法で危険

物第 4 類に指定されている。一方で濃度 90% 未満のギ酸水溶液は劇物にも危険物にも該当せず、水溶液では高濃度のギ酸に比べ格段に安全性が改善される。つまり、適正な濃度に調整することにより、ギ酸では毒性や可燃性を有するメタノールなどよりも高い安全性を確保できる。

表 1 各種燃料の法規制
Regulations of various fuels

	ギ酸水溶液	メタノール	水素
毒物	No	Yes	No
危険物・可燃性	No	Yes	Yes
法規制	No	消防法	高压ガス
貯蔵性	Good	Good	Bad

(3)刺激臭

高濃度のギ酸は強い刺激臭があり、ギ酸に負の印象を与えていた。しかし、ギ酸も低濃度の水溶液では知覚できないほど微香で、水溶液とするとギ酸の負の印象がなくなる。このように前述の安全性と同様、ギ酸は希釈して水溶液とすることで利便性が向上する。

(4)導電率

ギ酸の導電率は 6.1×10^{-3} S/m と高い。これは燃料電池で利用されるメタノールの電気伝導率 8.7×10^{-5} S/m の 700 倍以上の高い値である。この特異的に高い電気伝導率は、燃料電池では内部抵抗の低減につながる可能性がある。一方で、絶縁性の確保には注意を要する。

(5)沸点

ギ酸の沸点は 100.6°C で水の沸点とほぼ等しく、熱的な安定性が高い。そのため、低沸点 64.5°C のメタノールなどに比べて、冷却機器などでのエネルギー損失が小さい燃料電池システムの構築が可能となる。

(6)凝固点

純ギ酸の凝固点は 8.3°C と低くはないが、水溶液としたギ酸は大きな凝固点降下を示す。そのため、ギ酸水溶液は本州都市部の通常の冬季外気温程度では凍結しない。寒冷地でのセル内の液体の凍結が故障要因となりかねない燃料電池にとって、このギ酸水溶液の凝固点の低さは大きな価値を持つ。

以上、ギ酸の特徴を説明してきた。それを表 2 に整理する。

表2 ギ酸の特徴
Characteristics of formic acid

	評価
着火性	低濃度水溶液は不燃
臭い	低濃度水溶液では刺激臭はない
電気伝導率	ギ酸の導電率は 6.1×10^{-3} S/m と高い
沸点	100.6℃ とメタノールなどより高い
凝固点	水溶液は凝固点降下を起こし、低濃度水溶液は 0℃ でも不凍

2.4 エネルギー源としてのギ酸

(1)水素キャリアとしての利用

ギ酸は常温常圧で液体で密度が高く、気体に比べて高エネルギー密度での備蓄が容易である。特にギ酸は分子構造内に水素原子 (H) を有する。この点に着目して、ギ酸を水素の貯蔵体、すなわち水素キャリアとして活用する試みもある⁷⁾。投入エネルギーや必要コストを抑え、ギ酸からの高純度の水素の取り出しには課題があるが、水素キャリアの将来技術として期待される。

同じく水素キャリアとして検討されている材料にアンモニア (NH₃) がある。しかし、アンモニアを液体型キャリアとして扱うには常温下では加圧保持しなくてはならず、常温常圧で気体のアンモニアは、完全な液体型キャリアとはいえない。またアンモニアの毒性や強い刺激臭にも注意しなくてはならない。これらの管理や取り扱い面からも、アンモニアの利用には課題も多い。

(2)ギ酸のエネルギー源としての直接利用

水素を使用した燃料電池 (HFC : Hydrogen Fuel Cell) は実用化されている。しかし、水素は常温常圧では気体でありエネルギー密度が低く、エネルギー源としては貯蔵方法に課題がある。そこでギ酸を水素キャリアとして利用し、エネルギー源として取り出した水素を利用する前述の考え方がある。しかし水素の取り出しでのエネルギー・コストの損失は避けがたい。そのため損失が大きい間接利用よりも、ギ酸をそのままエネルギー源として扱う直接利用のほうが、明らかに有利である。このギ酸の直接利用法として、著者らは直接ギ酸形燃料電池を開発した。

3. 直接ギ酸形燃料電池の特徴

3.1 直接ギ酸形燃料電池の構造

直接ギ酸形燃料電池は、固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell)⁸⁾ の一種である。その断面略図を図2に示す。

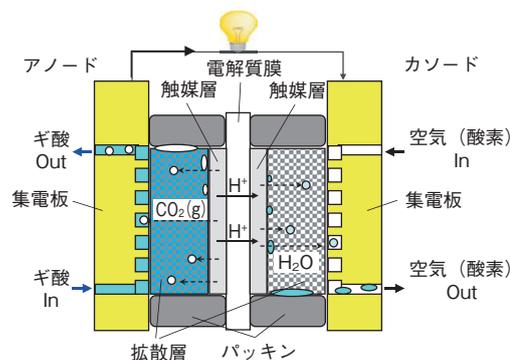


図2 直接ギ酸形燃料電池概略図

Schematic of direct formic acid fuel cells

直接ギ酸形燃料電池は電解質膜の両面に触媒層があり、さらにその表面を拡散層が覆う。この電極を構成する集合体を膜電極接合体 (MEA : Membrane Electrode Assembly) と呼び、MEA には集電板に形成された供給溝を通じて、ギ酸や空気 (酸素) が燃料として供給される。この燃料電池の構成部品の概要を下記に示す。

(1)電解質膜

1962年にふっ素樹脂系イオン交換膜 (Nafion[®]) が DuPont 社により発見されて以来、同種材質の膜が燃料電池用に広く採用されている⁹⁾。発電にかかわるプロトン (H⁺) は水中を伝導するために、電解質膜は所定の含水率を維持する必要がある。そのため、水素燃料電池では空気燃料を加湿する必要があるが、ギ酸水溶液などの液体燃料では基本的には空気燃料の加湿を必要としない。

燃料電池の内部抵抗を低減し大電気出力を得るには、電解質膜も低電気抵抗値であることが望ましい。電解質膜の抵抗値は膜厚に比例するため、薄膜化により低抵抗値となる。しかし薄膜化するとアノード燃料のカソード極側へのリーク (クロスオーバー, crossover) を促進する背反が懸念される。そのため出力や寿命を考慮して、電解質膜は適正な膜厚を選定することとなる。

(2)触媒層

触媒層は燃料の酸化還元反応を促す触媒粒子、導電性を保ち触媒を担持する炭素材料、プロトン伝導性を持つアイオノマーなどで構成される。触媒層の成分比は発電性能を直接左右し、その内部までの燃料供給性を確保できる適度な多孔質性が必要である。

(3)拡散層

拡散層は触媒層上に置かれ、触媒層全面に均一になるように燃料を供給する。通常、その材質は導電性に優れた薄い炭素系の不織布または織物が使われる。さらに触媒層への燃料供給率や含水率の制御のために、拡散層に親水性や撥水性を付与する例も多い。特にカソード極では水が生成するため、触媒が水膜で覆われて触媒反応が阻害されるフラッディング (flooding) が起きやすい。そのフラッディング防止策としても、拡散層への水に対するぬれ性の制御は有効である。

(4)集電板

集電板には燃料供給用の流路が成形される。電解質膜は強酸性であるので、集電板には高い耐食性が要求される。また集電板は電力の取り出し部もかねるため、低電気抵抗の必要があり、その候補材として炭素系材料が挙げられる。しかし、外部から振動が加わる車載用途では炭素薄板の破損の懸念がある。そこで車載用燃料電池では、耐食性が高いステンレス SUS316L 板やチタン板に、DLC (Diamond-Like Carbon) などの炭素系被膜をコーティングして導電性を確保する。一方で定置型の燃料電池では、カーボン製集電板が使用される。

3.2 発電原理

直接ギ酸形燃料電池では、ギ酸、空気(酸素)のそれぞれの燃料に対して、下式の反応により起電力が得られる。

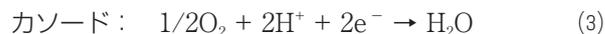
燃料電池のアノード極(ギ酸極)での反応は式(2)となる。



この反応は酸化反応であるが、エタノールなど炭素数が2以上でC-C結合を持つ分子では、完全酸化が速やかには進まない¹⁰⁾。それに対して、炭素数が1のギ酸ではアノード極での酸化反応が進みやすい。

また、電解質膜にはプロトン伝導性があり、反応式(2)で生成したプロトン(H⁺)は、電解質膜を通過してカソード極側に移動する。一方で電子は外部回路を通じて

カソード極に移動し、発電出力が得られる。その結果、カソード極では酸素を燃料とする反応式(3)が進む。



3.3 ギ酸の燃料電池の理論特性

次に燃料電池用燃料が持つエネルギー視点での理論特性を表3に示す。ここで注目すべきはギ酸の燃料電池用燃料としての、理論エネルギー変換効率の高さである。

表3のように、ギ酸では化学エネルギー ΔH^0 から電気エネルギー ΔG^0 へのエネルギー変換効率 η が著しく高い。

ΔH^0 と ΔG^0 は、式(4)の関係にある。

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \cdot \Delta S^0 \quad (4)$$

ここで ΔS^0 はエントロピーの変化量、 T は温度を示す。

式(4)に基づき、理論エネルギー変換効率 η は式(5)で導出される。

$$\eta = \Delta G^0 / \Delta H^0 \times 100 (\%) \quad (5)$$

水素やメタノールでは η が100%に満たない¹¹⁾。この不足分のエネルギーは熱として放出される。さらにこの発熱制御のため、外部からの冷却も必要となる。そこで水素やメタノール燃料電池では、この発熱を回収・利用する例もある。しかしその損失は避け難く、さらには発熱量が熱需要を上回り、発電自体が制限される場合もある。

一方、ギ酸では変換効率 η が100%以上になる。これはアノード極(ギ酸極)では、電気エネルギーの取り出しが吸熱反応になるためである。この吸熱源としてはカソード極(酸素極)での発熱、燃料電池内部抵抗に起因したジュール熱、制御機システムの発熱などがある。ギ酸形燃料電池では、それらを熱源とした吸熱反応により燃料電池内部循環で利用するため、水素燃料電池のように過剰な発熱により発電量自体が制約を受けることがない。

このようにギ酸形燃料電池では周辺機器でのエネルギー損失を最小限としつつ、理論上は燃料が持つエネルギーをすべて電気エネルギーとして取り出すことができる。すなわち、ギ酸形燃料電池は、化学エネルギーと熱エネルギーを電気エネルギーに変えるエネルギー変換器、あるいはエネルギー増幅器とみなすこともできる。

次に理論起電力に着目する。理論起電力 E^0 は下式で導出される。

$$E^0 = - \Delta G^0 / nF \tag{6}$$

n は電子数, F はファラデー定数となる。

式(6)から導出される表3のギ酸の理論起電力は 1.40V で、水素の起電力にも勝る高い値である。したがって、理論上ではギ酸は燃料電池用の燃料としての高い潜在力を有していると考えられる。

表3 各種燃料の理論特性
Theoretical characteristics of various fuels

	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	電子数	変換効率 η (%)	E^0 (V)
ギ酸	- 254.6	- 270.2	2	106	1.40
メタノール	- 726.5	- 702.4	6	97	1.21
水素	- 285.8	- 237.1	2	83	1.23

3.4 燃料電池の損失

理論上、高いエネルギー変換効率を持つ燃料電池ではあるが、他の発電機器と同様に原理上の損失があり、実際の発電力は理論値を下回る。PEFC 型の燃料電池の実出力電力が、その理論出力を下回る理由としては、燃料使用率が 100% 以下であることに加え、燃料電池特有の損失に原因がある。その損失とは図3の、①活性化損失、②内部抵抗損失、③物質輸送損失である。さらに図3で図示した以外にも、④燃料クロスオーバー損失がある。

これら損失の概要を下記に示す。各種燃料電池では以下の損失を抑制して高出力が得られるように、さまざまな独自の工夫がされている。

(1)活性化損失

電極上での化学反応速度に起因する損失で、反応速度が遅いほど活性化損失も大きくなる。図3で電流を取り出そうとすると電圧降下が始まるが、その原因としては活性化損失の寄与度が大きい。特に液体形燃料電池は気体形燃料電池より化学反応速度が遅く、活性化損失が大きくなりがちである。したがって、液体燃料を使用する燃料電池では、特に活性化損失が小さい高性能触媒が必要となる。

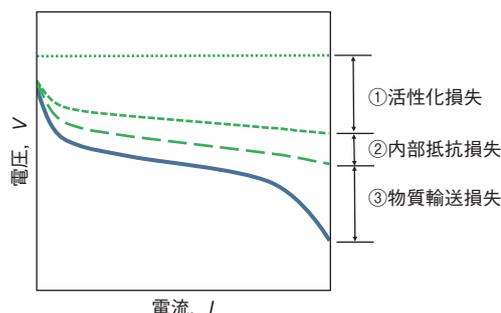


図3 燃料電池の損失
Fuel cell loss

(2)内部抵抗損失

燃料電池の構成部品が持つ電気抵抗や、部品間の接触抵抗に起因した損失である。

(3)物質輸送損失

電極での化学反応の燃料消費量に対して、燃料供給量の不足により起きる損失である。カソード極では化学反応式(3)により水 (H_2O) が生成する。この水が速やかに燃料電池外に排出されないと、フラッドと呼ばれる生成水が液膜となって、カソード極の触媒表面を覆う現象が起きる。その結果、カソード極での酸素供給性が悪化し、物質輸送損失が増加する。

(4)燃料クロスオーバー損失

アノード極のギ酸が電解質膜を透過してカソード極に侵入すると、ギ酸が空気中の酸素と直接反応する。その結果、ギ酸と酸素の燃料利用率が悪化するとともに、発電出力が低下する。

3.5 触媒の被毒と失活

反応式(1)において、直接ギ酸形燃料電池では中間生成物として、一酸化炭素 (CO) が生成しない点は重要な意味を持つ。なぜならば同じく液体燃料を使用する直接メタノール形燃料電池では、メタノールの触媒反応において中間生成物 CO が生成され、この CO が触媒反応を妨げ、経時的な触媒劣化が起きるためである。この触媒反応の経時的な低下を失活という。また触媒の失活が燃料から生成される副産物や燃料中の混入物により起きる現象を被毒と呼ぶ。CO は水素などの燃料電池では気体燃料中に含まれ、メタノールでは CO は中間生成物としてプラチナ (Pt) 触媒に被毒作用を示す。

ここで、分子構造が複雑な燃料ほど、中間生成物は生成する可能性が高まる。たとえば、メタノールではギ酸より多段階の反応を必要とするので、中間生成物を作る可能性が高い。メタノール (CH_3OH) は酸化するとホ

ルムアルデヒド (CH₂O) になり、さらに酸化するとギ酸 (HCOOH) になる。また、燃料電池は燃料の酸化反応を利用する発電方式であるから、この反応が多段階になるほど電気出力が低下しがちとなる。

さらに多段階の酸化反応を経るほど、表3に示した理論効率から下回る。実際のメタノールの発電性能がギ酸を大きく下回る理由に、この分子量の差があるとも考えられる。すなわち、ギ酸はより低分子量であるという点からも、理論どおりの発電性能を得やすいといえる。

4. 直接ギ酸形燃料電池による社会貢献モデル

4.1 直接ギ酸形燃料電池の優位性

民間用小型発電機として、内燃機関式発電機が広く使用されている。小型で移設も容易な内燃機関式発電機ではあるが、騒音や排気からの異臭など環境負荷での課題がある。特に排気に含まれる一酸化炭素(CO)は問題で、停電時の屋内での内燃機関式発電機の使用による、一酸化炭素中毒の痛ましい事故例がしばしば報告される。この点で静音・ほぼ無臭・非毒物な特性は需要が高く、停電時に屋内でも安心して使用可能な小型発電機は、安全面からも求められている。

低環境負荷の点では、燃料電池は適応性が高い。しかし、水素を燃料とする水素燃料電池は、一般家庭で水素を取り扱うには安全性に懸念がある。この安全性に関しては、ギ酸は燃料として水素より優位である。

4.2 直接ギ酸形燃料電池の用途

直接ギ酸形燃料電池の用途を述べるにあたり、ギ酸水溶液やその燃料電池の特長を整理する。

まず、直接ギ酸形燃料電池の用途検討に関しては、下記のギ酸の特長が目される。

- ①畜産では干し草の発酵調整剤、養蜂ではダニ駆除剤など、農村地域にはギ酸のインフラがある
- ②ギ酸水溶液は不燃性で安全性が高い
- ③ギ酸水溶液は、非劇物、非毒物、ほぼ無臭である

また、直接ギ酸形燃料電池の特長は下記である。

- ①送電系統入力を必要としない独立電源
- ②静音性、制振性が高い
- ③有毒な燃焼ガスの排出がなく、屋内利用でも安全
- ④気体よりも取り扱い易く、多量かつ長期に備蓄性に優れた液体燃料

図4に直接ギ酸形燃料電池の社会貢献モデルを示す。上記の点を考慮すると、既存のインフラがある農村地域での分散電源としての活用が、導入初期の直接ギ酸形燃料電池の展開先となり得る。

また、これらの地域は被災時には孤立しやすいことも多く、非常用電源としての優位性もある。特に近年、災害が多発するようになり、内燃機関式発電機の屋内利用による一酸化炭素中毒事故の報道も頻繁にある。被災時の非常用電源として直接ギ酸形燃料電池が活用されれば、このような痛ましい事故は回避できると考える。

ここで電気容量に関しては、液体燃料型燃料電池は100～200Wクラスの小型モバイルで、蓄電池に対して優位性があるとされている¹²⁾。その出力クラスでは直接ギ酸形燃料電池でも有望な市場が見込まれるが、系統入力レスの特長を生かした1kW前後の分散固定電源としての用途でも優位性がある。その場合は直接ギ酸形燃料電池のロングライフという特長が生かされる。

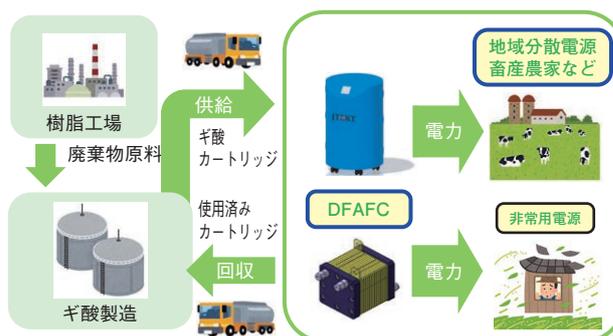


図4 既存インフラを生かした直接ギ酸形燃料電池による社会貢献モデル

Social contribution model with direct formic acid fuel cells utilizing existing infrastructure

5. おわりに

ギ酸水溶液が燃料・エネルギー資源として活用されれば、国際的にも深刻な課題であるエネルギー危機を解決する革新的な手段になる。特にエネルギー資源が乏しい日本国内においては、新エネルギー源としてギ酸にも期待が高まると考えられる。

参考文献

- 1) 齊藤利幸, 中井基生, 林田一徳: 新エネルギー源としての直接ギ酸形燃料電池, クリーンエネルギー, 31 巻, 3 号(2022)8-13.
- 2) 齊藤利幸: これからのエネルギー社会と製造業のあり方, 研究開発リーダー, 17 巻, 12 号(2021)2-10.
- 3) 徳江 毅, 岡島正一, 五 春夫, 橘 秀昭: ホルムアミドより硫酸アンモニウムおよびギ酸の製造, 工業化学雑誌, 66 巻, 12 号(1963)1814-1816.
- 4) 保田晋一, 丹羽敬和, 黒原隆行: フェノール樹脂製造工程から排出される排水の処理, 熱硬化性樹脂, 5 巻, 1 号(1984)14-22.
- 5) 坂田佳子, 今城美波: カルミン酸染色におよぼす羊毛繊維の含有微量金属の影響, 繊維製品消費科学, 53 巻, 5 号(2012)348-355.
- 6) 眞中雄一, 姫田雄一郎, 松本秀行, 難波哲哉: ギ酸からの実用的な水素製造を目指したシリカ担体上へのイリジウム錯体触媒の固定化と特性評価, 石油学会誌, 60 巻, 4 号(2017)194-201.
- 7) 福住俊一: ギ酸の合成・分解と活用法, 化学と教育, 60 巻, 8 号(2012)354-357.
- 8) 松尾寛寛: 次世代のクリーンエネルギー燃料電池, 化学と教育, 55 巻, 9 号(2007)464-467.
- 9) 竹中啓恭: 固体電解質として用いられるイオン交換膜と最近の開発動向, 日本イオン交換学会誌, 7 巻, 2 号(1996)142-152.
- 10) 真辺俊勝: モバイル電源として期待されるダイレクトメタノール型燃料電池, Nanotech Japan Bulletin, 1 巻, 6 号(2008)1-4.
- 11) 内田裕之: クリーンエネルギー／燃料電池, 応用物理, 90 巻, 6 号(2021)366-377.
- 12) 梅田 実: モーバイル機器用燃料電池の現状と課題, REAJ 誌, 29 巻, 8 号(2007)524-530.

筆 者



古橋資丈*

M. FURUHASHI



齊藤利幸**

T. SAITO

- * 研究開発本部 サステナブルシステム研究部
** 研究開発本部 博士(工学)