

## 2-プロパノール／アセトン／水素系 熱再生型燃料電池出力に及ぼす負極水素圧の影響

安藤祐司、田中忠良、齋藤泰和\*

独立行政法人産業技術総合研究所

305-8569 つくば市小野川 16-1

\*東京理科大学工学部

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

### Effective Hydrogen Pressure at the Negative Electrode Affecting the Output of 2-Propanol/acetone/hydrogen Thermally Regenerative Fuel Cell

Yuji ANDO, Tadayoshi TANAKA and Yasukazu SAITO\*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

Institute for Energy Utilization

16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8569

\*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science

1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601

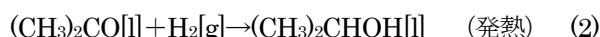
Effective hydrogen pressure at the negative electrode, affecting the output of thermally regenerative fuel cell driven by acetone/hydrogen and acetone/2-propanol redox pairs, has been discussed. Whereas the open circuit voltage of the acetone/hydrogen thermally regenerative fuel cell was almost equal to theoretical one, the magnitude of the other redox type, i.e., acetone/2-propanol, was relatively small but increased at higher temperatures, being well interpreted in terms of effective hydrogen pressure at the negative electrode. With regard to the internal resistance of the cell, however, its dependences on electrode area and reaction temperatures were the same for both types.

**Key Words:** Thermally regenerative fuel cell, Acetone, 2-Propanol, Hydrogen

#### 1. はじめに

工場廃熱や平板型集熱器により得られる 100℃以下の低品位熱を有効に利用する技術は、今や省エネルギーの観点から広く社会の期待を集めている。そこで著者らは、低品位熱から直接電気を発生する方法として、2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型燃料電池を提案した[1-2]。まず 90～100℃の加熱で 2-プロパノールを水素とアセトンに分解する液相脱水素反応(1)と、その逆反応を燃料電池反応として進行させ、アセトン水素化反応(2)との組合せで作動物質を循環・再生させることにより、熱を電気に変換する方式がその一つで、アセトン／水素

系熱再生型燃料電池と呼んでいるものである。



このシステムを具体化した概念図(図1)に示すように、2-プロパノール脱水素反応により得られた水素とアセトンは燃料電池の負極と正極にそれぞれ供給され、水素化反応を行う。

もう一つは、式(1)の 2-プロパノール脱水素反応を液相のまま加熱された負極に直接 2-プロパノールを供給して進行させるアセトン／2-プロパノール系熱再生型

燃料電池 (図2) である。アセトンが正極に送られ水素と反応し2-プロパノールが得られる。アセトン/2-プロパノール系燃料電池は両極間の水素濃度差が開放起電力を決定する[3]。そのうえ、2-プロパノール脱水素反応器が不要となるので、アセトン/水素系に比べシステムのみにみて有利と考えられる。

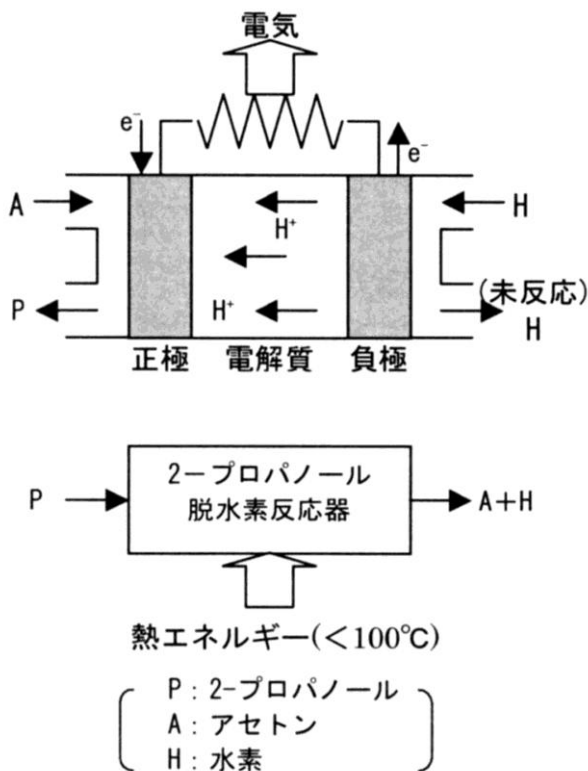


図1 アセトン/水素系熱再生型燃料電池の原理

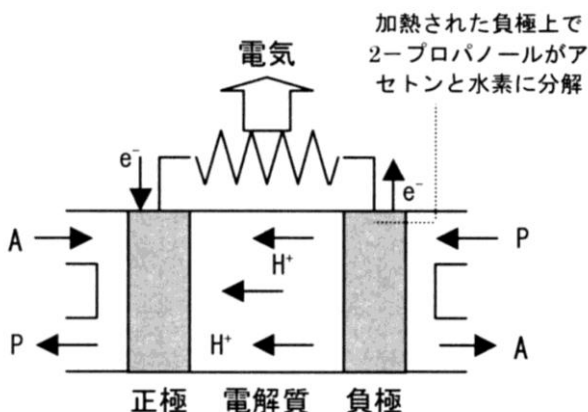


図2 アセトン/2-プロパノール系熱再生型燃料電池

アセトン/水素系燃料電池の起電力はアセトン水素化反応のギブス自由エネルギー変化で決まるけれども、アセトン/2-プロパノール系燃料電池の起電力は、2-プロパノールが負極上で解離吸着し、生成する水素に依存するため、反応の標準ギブス自由エネルギー変化から求められる前者の起電力とは異なると考えられる。

本論文は、アセトン/水素系燃料電池とアセトン/2-プロパノール系燃料電池の差異を明らかにするために、燃料電池の開放起電力および電流電圧特性に及ぼす反応温度の影響について、燃料電池負極における水素濃度差(圧力差)の観点から検討するとともに、電極面積の違いが回路起電力と内部抵抗に及ぼす影響についても、両タイプの燃料電池について比較検討を行った。

2. 実験方法

2-1 炭素担持ルテニウム-白金複合触媒の調製

電極触媒に用いる炭素担体にはフェルト状活性炭(クラクティブ CH720-25、クラレケミカル(株)製)を使用した。炭素担体を金属塩(RuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>)水溶液に含浸後、乾燥、水素還元、洗浄・乾燥という手順でルテニウム-白金複合触媒(Ru: 2.5wt%, Pt: 2.5wt%)を調製した。調製スキームを図3に示す。

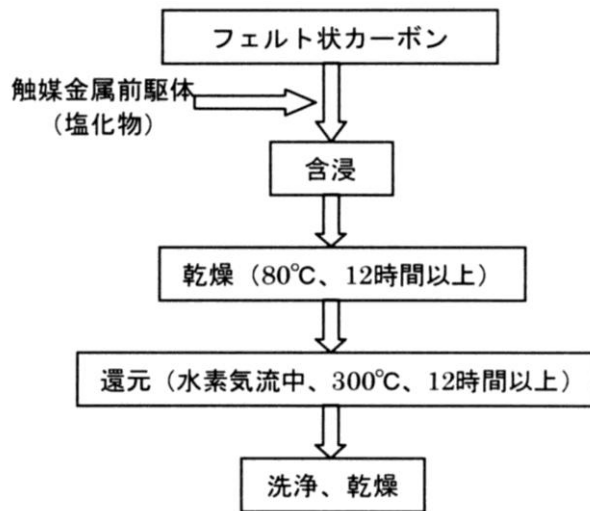


図3 電極触媒の調製スキーム

2-2 測定用電池の構成

実験に用いた電池の内部構成を図4に示す。実験に用いた電池筐体は2種類である。すなわち、電極面積が4

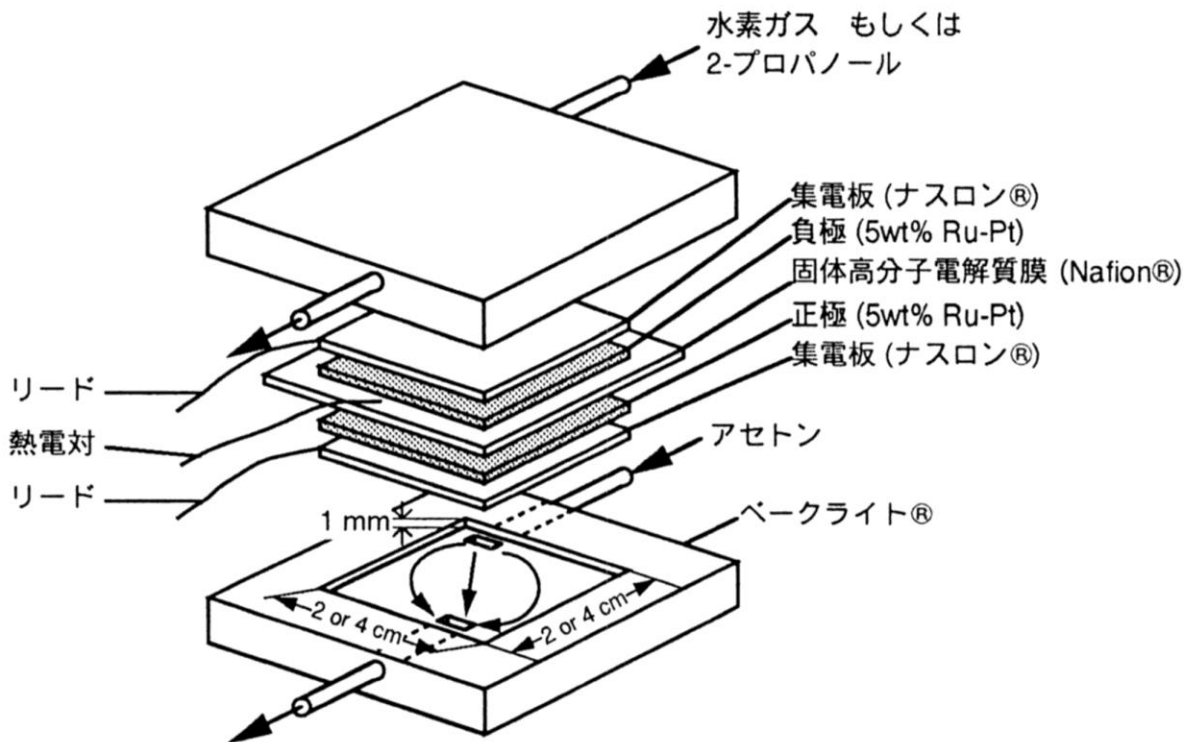


図4 電池の内部構成

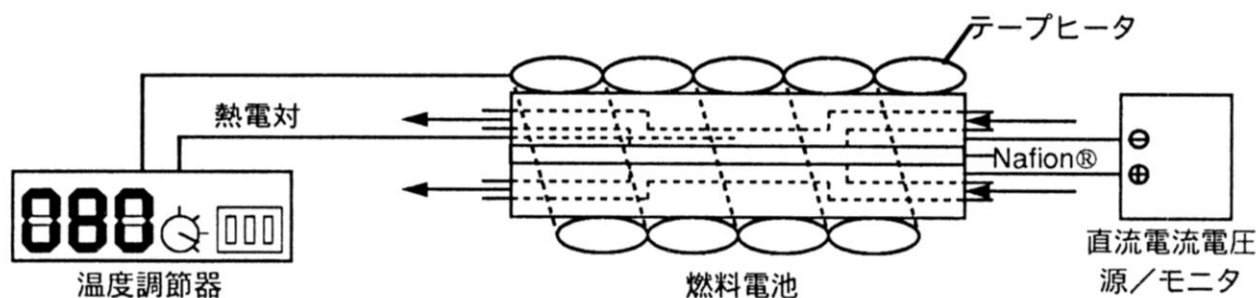


図5 電流電圧特性計測系

cm<sup>2</sup> (2x2)と 16 cm<sup>2</sup> (4x4)のものを使用した。筐体の材質はベークライトである。電解質には固体高分子電解質膜 (Nafion®) を用い、2-1 で調製した炭素担持ルテニウム-白金複合触媒を電極に使用した。集電板には、ステンレス鋼繊維 (ナスロン®, 日本精線(株)製) を用いた。正極および負極の厚さは図に示すように各々1 mm であり、この中に電極と集電板を配置した。さらに、K 熱電対を負極側の集電板に配置して反応器内部温度の計測を行った。正極には濃度 10 vol%のアセトン水溶液を 1 ml/min で供給した。負極には水素ガスもしくは 50 vol%の2-

プロパノール水溶液を供給した。水素ガスと 2-プロパノール水溶液の供給速度は各々、50 ml/min、1 ml/min である。

### 2-3 電流電圧特性の測定

電流電圧特性の計測システムを図5に示す。電池の加熱にはテープヒータを用いた。反応器内部温度の計測・制御には熱電対と温度調節器を用い、内部温度 60, 40, 20°Cにおける電流電圧特性を計測した。電流電圧特性の測定には電流電圧源/モニタ (アドバンテスト) を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 アセトン/水素系

アセトン/水素系燃料電池、すなわち正極にアセトン、負極に水素を供給した場合、の出力特性を図6に、電極面積当たりの出力を図7に示す。温度条件が同じ場合、電極面積が大きいほど電流値は大きくなるが、電極面積比(4=16/4)程には上昇していないことがわかる。一連の実験におけるアセトン水溶液供給速度は電極面積に関係なく1 ml/minに設定しているため、単位電極面積当たりのアセトン供給速度は、電極面積が4x4 cm<sup>2</sup>の場合は2x2 cm<sup>2</sup>の場合の4分の1になる。この違いが反応速度、すなわち面積あたりの電流値の減少をもたらしていると考えられる。今後、4x4 cm<sup>2</sup>における電極面積あたりの出力を向上させるために、アセトン供給速度と電流値の関係を詳細に検討する必要がある。また、図4に示したように電極形状は正方形であるため、電極の四隅にはアセトンが効率的に供給されていない可能性がある。特に電極面積が4x4 cm<sup>2</sup>の場合には、その影響が顕著になると考えられるので、反応物質の流れを考慮した反応容器の構成を考える必要がある。

各反応温度における開放起電力の値を表1にまとめた。反応器内部温度が高いほど開放起電力の値は小さくなり、その値はギブス自由エネルギーの温度変化から算出される理論電圧とほぼ一致することがわかる。

電流電圧特性の傾きは電池全体の内部抵抗、すなわち反応抵抗や電解質膜の抵抗等の総和を示している。この温度域においては、温度が高いほど固体高分子電解質膜のプロトン導電性やアセトン水素化反応速度が上昇すると考えられるので、電池全体の内部抵抗は内部温度の上昇に伴い減少すると思われる。

#### 3-2 アセトン/2-プロパノール系

アセトン/2-プロパノール系燃料電池の出力特性を図8に、電極面積当たりの特性を図9に示す。アセトン/水素系の場合と同様に、電極面積が大きいほど電流値は増大するものの、電極面積比程には上昇しないことがわかる。これはアセトン/水素系と同様に、単位電極面積当たりにすると、液相基質供給速度が違ってくると考えられる。また、内部温度と電池全体の内部抵抗との関係もアセトン/水素系と同様な傾向を示しており、固体高分子電解質膜のプロトン導電性や電極での反応速

度が向上したためと考えられる。

開放起電力はアセトン/水素系よりも著しく小さかった。また、反応温度を高めると開放起電力は一層小さくなったが、その温度依存性はアセトン/水素系ほどではなかった(表2)。そこで、開放起電力とその温度依存性について、以下でその違いを考察した。

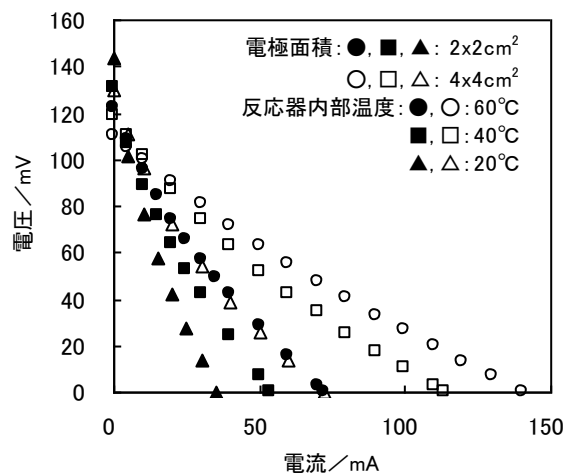


図6 燃料電池の出力特性 (アセトン-水素系)

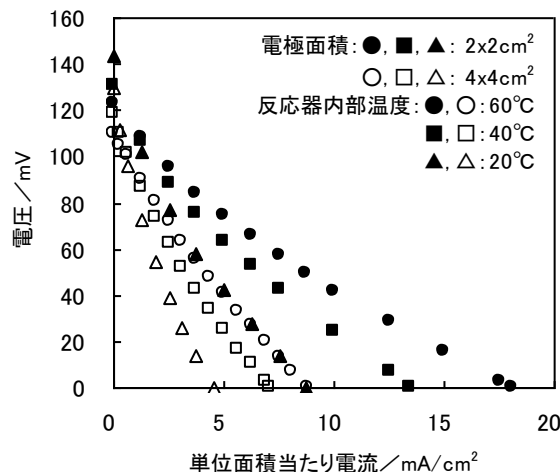


図7 電極面積当たりの出力特性 (アセトン-水素系)

表1. アセトン/水素系における開放起電力の温度依存性

電極面積(cm <sup>2</sup> )	起電力(mV)		
	20°C	40°C	60°C
2 x 2	143.8	130.4	122.5
4 x 4	129.7	118.6	109.7
理論値	132.2	118.2	104.1

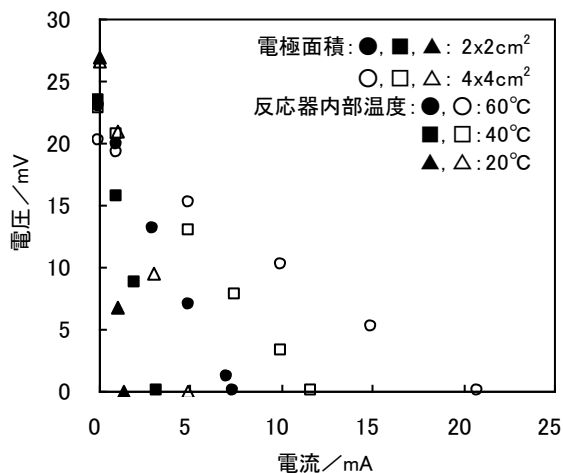


図8 燃料電池の出力特性 (アセトン-2-プロパノール系)

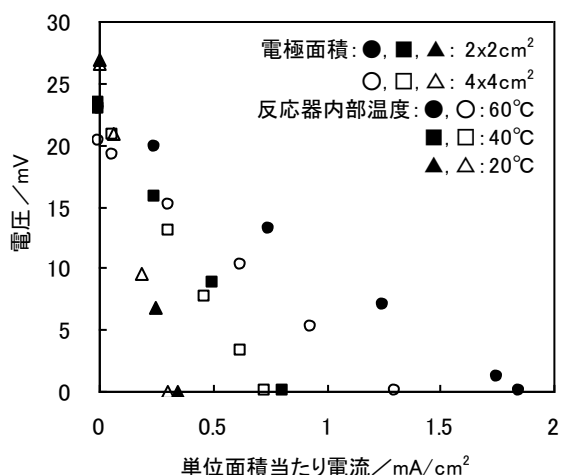


図9 電極面積当たりの出力特性 (アセトン-2-プロパノール系)

表2. アセトン/2-プロパノール系における開放起電力の温度依存性

電極面積(cm <sup>2</sup> )	起電力(mV)		
	20°C	40°C	60°C
2 x 2	27.0	23.4	22.9
4 x 4	26.6	22.8	20.2

3-3 開放起電力の温度依存性の違い

アセトン/2-プロパノール系燃料電池の負極に供給された 2-プロパノールは電極上でアセトンと水素に分解され、生成アセトンは 2-プロパノール水溶液とともに系外に排出される(式 3)。



他方、生成した水素は電極上に吸着すれば、その化学的性質はアセトン/水素系における負極吸着水素と変わらない。したがって、アセトン/2-プロパノール系とアセトン/水素系の開放起電力の違いは、両電池の負極における見かけ水素圧の違いに起因する、とみることができる。

アセトン/水素系の負極における水素圧は温度に依らず 1 気圧である。しかし、アセトン/2-プロパノール系においては、(3)式で示される 2-プロパノール分解反応速度と解離水素の被覆度の定常状態のあり方によって、負極における見かけの水素圧が変化すると考えられる。そこで、以下の手順により、負極の見かけ水素圧を算出した。

燃料電池の正極で進行するアセトン水素化反応(式 2)の平衡は、この温度域では生成系に大きく偏っているが、ギブス自由エネルギー変化から水素解離圧を算出できる。化学平衡の条件は(4)式で表される。

$$\mu [(CH_3)_2CHOH(l)] - \mu [(CH_3)_2CO(l)] - \mu [H_2(g)] = 0 \quad (4)$$

式中の l, g は各々液相、気相を示す。液体については圧力の影響は小さいので、標準化学ポテンシャルに等しいとすると、(4)式は以下のように書き換えられる。

$$\mu^\ominus [(CH_3)_2CHOH(l)] - \mu^\ominus [(CH_3)_2CO(l)] - \mu^\ominus [H_2(g)] = R \cdot T \cdot \ln(p_{ace}) \quad (5)$$

ここで、 $p_{ace}$  は正極 (アセトン極) における見かけの水素圧である。上式の左辺は標準ギブス自由エネルギー変化に等しいので、 $p_{ace}$  を算出することが出来る。また、アセトン/2-プロパノール系燃料電池は水素イオンの濃淡電池とみなすことができるので、起電力の大きさは正極と負極の水素圧の違いとして表現できる(6 式)。

$$E = R \cdot T \cdot \ln(p_{2-p}/p_{ace}) / (n \cdot F) \quad (6)$$

ここで  $p_{2-p}$  は、アセトン/2-プロパノール系の負極 (2-プロパノール極) における見かけの水素圧で、(5)と(6)式より算出できる。このようにして求められた、アセトン/2-プロパノール系燃料電池の負極における見かけの水素圧 ( $p_{2-p}$ )、および正極における見かけの水素圧 ( $p_{ace}$ ) を表 3 に纏めた。

表3. アセトン/2-プロパノール系、アセトン/水素系燃料電池の正負極における水素圧(電極面積  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ )

	反応温度		
	20°C	40°C	60°C
$p_{2p}$ (atm)	$2.3 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-3}$
$p_{H_2}$ (atm)	1	1	1
$p_{ace}$ (atm)	$2.8 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$

$p_{2p}$ : アセトン/2-プロパノール系の負極見かけ水素圧

$p_{H_2}$ : アセトン/水素系の負極水素圧

$p_{ace}$ : 正極見かけ水素圧

この結果から明らかなように、アセトン/2-プロパノール系の負極に生じる 2-プロパノールからの解離水素は温度上昇に伴い増大し、それに伴い負極の見かけ水素圧は高くなる。この見かけ水素圧はアセトン/水素系の負極水素圧(1 気圧)よりも遥かに小さい。アセトン/2-プロパノール系の起電力がアセトン/水素系のそれよりも小さいのは、そのためである。

また、アセトン水素化反応のギブス自由エネルギー変化は反応温度の上昇に伴い減少する。そのため、アセトン/水素系燃料電池の開放起電力は、高温ほど小さくなる。一方、負極水素圧の上昇はアセトン水素化反応の起電力を高める方向に作用する。そのため、負極水素圧が一定(1 気圧)なアセトン/水素系に比べて、アセトン/2-プロパノール系においては、温度上昇に伴う起電力低下の割合が小さくなる、と考えられる。

#### 4. 今後の課題

負極における 2-プロパノールの解離を促進し、見かけの水素圧を高めることができれば、アセトン/2-プロパノール系燃料電池の起電力を一層増大させることが可能になる。2-プロパノールの分解反応速度も、解離水素の吸着能も触媒種に依存するので、例えば水素スピルオーバー能を持つパラジウム系[3]のような、ルテニウム-白金系以外の触媒を検討する必要がある。

また、著者らは、酸化チタンに白金やルテニウムを担持した触媒が、紫外光照射下で高い 2-プロパノール脱水素活性を有することを見出している[4]。したがって、アセトン/2-プロパノール系燃料電池の負極において、熱だけでなく光を援用して 2-プロパノール脱水素反応を進行させ、見かけ水素圧を高めることにより、出力特性の向上をはかる工夫も可能と考えられる。

#### 5. まとめ

アセトン/水素系燃料電池とアセトン/2-プロパノール系燃料電池について、反応温度の違いが燃料電池の開放起電力および電流電圧特性に及ぼす影響を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) アセトン/水素系、アセトン/2-プロパノール系のいずれにおいても、電極面積が大きいほど電流値は大きくなるものの、電極面積当たりの出力は低下した。この理由として、電極面積に合わせてアセトン供給速度を変えなかったこと、ならびに電極室内における反応物質の流れが必ずしも適切でなかったことによると考えられる。今後、液相反応物質の供給速度や反応容器の構成を最適化していくことが必要である。

(2) アセトン/水素系、アセトン/2-プロパノール系のいずれも、内部抵抗は反応器内部温度の上昇に伴い減少した。温度上昇に伴い、固体高分子電解質膜のプロトン導電性や電極における反応速度が向上したと為と考えられる。

(3) アセトン/水素系の開放起電力はギブス自由エネルギーから算出される値とほぼ一致するものの、アセトン/2-プロパノール系のそれはアセトン/水素系に比べ著しく小さな値に止まった。このような開放起電力の違いは、負極における見かけ水素圧の違いに起因すると考えられる。

(4) 開放起電力の温度依存性について検討したところ、反応温度の上昇に伴いアセトン水素化反応の起電力は小さくなるのに、アセトン/2-プロパノール系においては、反応温度が高まると負極の見かけ水素圧が上昇し、その結果、起電力低下の割合はアセトン/水素系に比べて小さくなる、と理解された。

#### 引用文献

- [1] 安藤, 機能材料, 23(3), 11-16(2003); Y.Ando, T.Tanaka T.Doi and T.Takashima, *Energy Conversion and Management*, 42, 1807-1816(2001).
- [2] Y.Ando, T.Tanaka and M.Amano, *Energy Conversion and Management*, 44,2811-2819(2003).
- [3] 佐々木, 三浦, 斉藤, 安藤, 田中, 触媒, 45(2), 80-82(2003).
- [4] 安藤, 孟, 田中, 日化, No. 8, 457-462(2001).