

直接形ジメチルエーテル燃料電池の電極反応

村岡将史、劉岩、水谷衣津子、石原顕光*、光島重徳、太田健一郎、神谷信行

横浜国立大学工学部

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

*独立行政法人 科学技術振興機構

Electrode kinetics of direct dimethyl ether fuel cell

Masashi Muraoka, Yan Liu, Itsuko Mizutani, Akimitsu Ishihara*,

Shigenori Mitsushima, Ken-ichiro Ota, Nobuyuki Kamiya

Department of Energy and Safety Engineering Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

*Japan Science and Technology Agency (JST)

Dimethyl ether (DME) has been considered as a promising fuel because theoretical electromotive force and theoretical efficiency of direct DME fuel cell (DDFCs) are almost equal to those of direct methanol fuel cell (DMFC), and it can be stored in high-density liquid phase at modest pressures of around 0.6MPa (25 °C). In addition, DME is less toxic than methanol.

In this paper, the electro-oxidation of DME was carried out using stripping voltammetry (SV) and cyclic voltammetry (CV) on Pt electrode in aqueous H₂SO₄. The results of SVs indicated *e.p.s.* (electron per site) of DME oxidation reactions (DOR) was 1.5~2 at adsorption potentials (0.05~0.5V vs. RHE). CVs showed that adsorbates of DOR were similar to those of formic acid, the predominant species are suggested to be *CO (linear), **CO (bridge) and ***COH. However, it was found that the product potential of the strong adsorbates was different by the varying the potential range.

Keywords: Fuel Cell, Dimethyl Ether, electro-oxidation, mechanism

1. 緒言

現在、燃料電池の燃料として電気化学的活性が高い水素を用いるのが主流であるが、情報機器など小型・携帯用電源等の用途では体積エネルギー密度が大きい液体燃料も視野に入れて研究されている。液体燃料は自動車用燃料としてのインフラにおいても優位性があることから、水素供給システムが構築されるまでの代替燃料としても期待されている [1]。

近年、毒性や環境汚染のリスクの低いクリーン燃料として注目されているジメチルエーテル (DME) は、最も簡単な構造のエーテルであり、C-C結合がないので比較的酸化しやすい。また、容易に液化で

き、運搬にも便利なので、直接形燃料電池の燃料として検討されるようになった [2]。

直接形ジメチルエーテル燃料電池 (DDFC) を実用化するための問題としては、アノード触媒として用いられるPtのCO被毒、大きなアノード過電圧、燃料のクロスオーバーなどが挙げられる。特に、DMEは水素に比べると電気化学的に酸化しにくいいため、電極反応を活性化するための電圧のロスである“アノード過電圧”が大きな問題となっている [3]。アノード過電圧を小さくするには、より活性な触媒を開発することが不可欠である。そのためDME酸化の機構を理解することが重要であるが、未だ十分に解明されていない。

そこで本研究は、DMEの電気化学反応機構を理解する上で重要な因子である電極吸着種に注目し電気化学測定を行い、DMEの酸化反応の中間生成物であるメタノール・ギ酸 [2, 4, 5]と比較・検討した。

2. 実験

PEFCの電解質膜としてスルホン基を固定したイオン交換膜が用いられている。DME酸化における吸着種の酸化ピークの観察には、電解質膜の挙動を水溶液中で模擬するために最も単純なスルホン酸であるH₂SO₄水溶液を用いた。電解質の濃度は1 mol・dm⁻³ (1M) として三極式セルを用いて評価した。

作用極はロッド状白金電極 (1mm φ)、参照極は可逆水素電極 (RHE)、対極は0.5mm φ ~ 1mm φの白金黒付Pt線コイル電極を用いた。作用極の実表面積は電気化学的に水素の吸着量から求めた [6]。

電気化学的評価ではストリッピングボルタンメトリー (SV) 法及びサイクリックボルタンメトリー (CV) により評価した。SV法では、始めに電位0.05~1.5V vs. RHEの範囲で1000mVs⁻¹で高速電位走査し電極表面を清浄にした後、DME飽和溶液 (1M H₂SO₄に50°C、大気圧下で0.29M [7])、あるいは0.1Mギ酸・メタノールに定電位 (0.05~0.5V) で60s保持して電極表面に酸化反応の中間体を吸着させた。さらに窒素雰囲気中の1 M H₂SO₄に移し自然電位から0.05Vまで100mVs⁻¹で電位走査し、続けて0.05~1.5Vの範囲で10周電位走査を繰り返しその間の電流を測定した。CV法はDME飽和溶液、あるいは0.1M、0.005Mのギ酸及びメタノール中で行った。0.05~1.5Vの範囲で走査速度100mVs⁻¹または10mVs⁻¹で電位走査を繰り返して、定常状態となったCV、及び定常状態のCVから電位走査の下限電位を0.05~0.4Vに切り替えたときのCVを測定した。全ての実験で試験温度は50°Cとした。

3. 結果と考察

3-1. SVによる強吸着種の予測

水溶液電気化学セルにおいてSVを行った。ここでは吸着種の検討に際し、*e.p.s* (electron per site) を指標とした。*e.p.s*は表面吸着種が完全酸化される

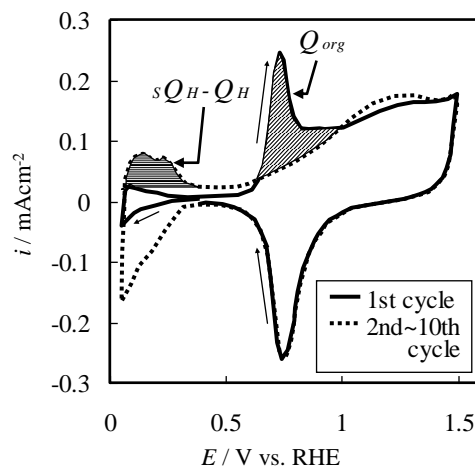


Fig. 1 Cyclic voltammogram on Pt electrode in DME saturated H₂SO₄ and stripping voltammogram after adsorption at 0.3V. Sweep rate : 100mVs⁻¹.

までに関与する1吸着点あたりの電子数である [8]。

Fig. 1にDME-SVの例を示した。一周目は0.6~0.8Vで表面吸着種が酸化され酸化電流が流れたが、二周目以降は表面の吸着種が存在しないためこの酸化電流は流れなかった。斜線域 Q_{org} (吸着種の酸化電流量) と、横線域の $sQ_H - Q_H$ (飽和吸着水素電流量 - 吸着種存在下での吸着水素電流量) の割合から吸着種の *e.p.s* は次式によって求めた。

$$e.p.s. = \frac{Q_{org}}{sQ_H - Q_H} \quad \dots(1)$$

60s間保持する電位 E_{ad} を0.05~0.5Vに変化させたときの、DME、ギ酸及びメタノールにおける *e.p.s* の電位依存性をFig. 2に示す [9]。メタノールの吸着種 *e.p.s* は全吸着電位で約2となり電位による依存は見られなかったのに対し、DME及びギ酸の吸着種 *e.p.s* は、 $E_{ad}=0.2\sim0.4V$ で *e.p.s* が約2の極大値を持ち、それより高い、あるいは低い電位では *e.p.s* が約1.5となった。*e.p.s*=2の吸着種と *e.p.s*=1の吸着種が混在していると考えられる。DMEの *e.p.s* 電位依存性はギ酸に類似しているが、これはDMEの酸化がギ酸の酸化に類似した吸着種を経由している可能性があることを示している。

予測されるメタノール・ギ酸の強吸着種 [8-20]を中心に、DME酸化で生成可能な吸着種の *e.p.s* を Table 1に示す。*COOCH₃と*CH₂OCH₃はDME特有の吸着種と考えている (ここで*はPtとの結合を表す)。これらの吸着種がCO₂、H₂Oまで完全に酸

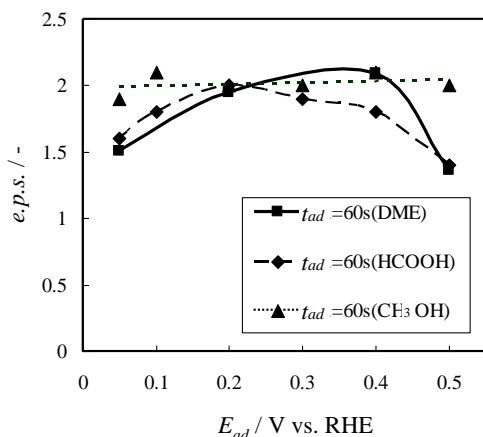
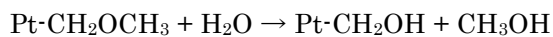
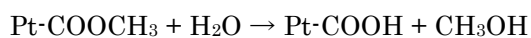


Fig. 2 Dependency of *e.p.s.* on adsorption potentials on Pt electrode in various solutions. In DME saturated H₂SO₄, 0.1M methanol /H₂SO₄ aq and 0.1M formic acid /H₂SO₄ aq, *t_{ad}*(adsorption time) = 60s.

Table 1 *e.p.s.* of possible adsorbates

adsorbates	the number of adsorption site	<i>e.p.s.</i>	reference
CO(linear)	1	2	14
CO(bridge)	2	1	19
COH	3	1	13,15,18
COOH	1	1	20
H ₂ C ₂ O ₃	4	1	16
CHO	1	3	17
COOCH ₃ (COOH)	1(1)	7(1)	-
CH ₂ OCH ₃ (CH ₂ OH)	1(1)	11(5)	-

化する場合の *e.p.s.* はそれぞれ 7 と 11 であるが、次式に示す C-O-C 結合の、酸化数 0 の化学的解離反応が起こると仮定する。



この場合、CH₃OH と *COOH 及び *CH₂OH を生成する。Table 1 における括弧内の吸着種及び数字は、酸化数 0 の化学反応により CH₃OH を副生成物として吸着した *COOH あるいは *CH₂OH のパラメータ値である。つまり *COOCH₃ と *CH₂OCH₃ が 1 吸着点で完全酸化される場合の *e.p.s.* は 7 と 11 であっても、上記の化学反応が進む場合は、*e.p.s.* がそれぞれ 1 及び 5 の吸着種と等価に扱うことができる。

DME の吸着種 *e.p.s.* は 1.5 ~ 2 であり、*e.p.s.* = 1 及び 2 の吸着種が混在していることは既に述べた。Table 1 から次の吸着種が予測される。

- (i) linear-CO (*e.p.s.* = 2)
- (ii) bridge-CO (*e.p.s.* = 1)
- (iii) ***COH (*e.p.s.* = 1)
- (iv) *COOCH₃ (*e.p.s.* = 1)
- (v) *COOH (*e.p.s.* = 1)

上記吸着種で FT-IR から確認できたのは linear-CO 及び bridge-CO である [5]。***COH は、低電位 (0.3V 以下) で表面に多く存在する吸着水素 (UPD-H) が吸着種 (*COOH など) を還元することによって生成可能である [21] ため、生成している可能性の高い吸着種と考えられる。また *COOCH₃ は、DME の酸化において C-O-C 結合を解離する過程が律速であるときに予測される吸着種であり、これも生成している可能性の高い吸着種と考えられる。*COOH は *COOCH₃ の酸化数 0 の化学反応により生じる吸着種である。

e.p.s. = 2 の吸着種が linear-CO であることから DDFC として運転した場合、つまりアノード電極電位 0.3 ~ 0.4V vs. RHE では DMFC (直接形メタノール燃料電池) と同じく linear-CO の被毒占有率が高いといえる。

3-2. CV による強吸着種の予測と DME 酸化の特性

メタノールならびにギ酸は DME と比較して電気化学的に活性が高いため、通常報告されている CV では 0.05 ~ 0.3V vs. RHE の水素吸脱着ピークと比べて、0.7V vs. RHE 付近のメタノールならびにギ酸の酸化ピークが非常に大きく、水素吸脱着ピークと酸化ピークを持つ DME の CV とは形状がかなり異なる [8, 9, 11]。今回は、DME の CV の水素吸脱着ピークと酸化ピークの比に近くなるように、メタノールならびにギ酸の濃度を小さくした CV を測定、DME の CV と比較した。Fig. 3 及び Fig. 4 にそれぞれ、大気圧で DME を飽和させた 1M 硫酸と、0.005M のメタノールあるいはギ酸を溶解させた 1M 硫酸中での Pt の CV を示す。両者とも左軸が DME、右軸がメタノールあるいはギ酸の電流密度である。従って、メタノール及びギ酸の電流値は DME のほぼ 2 倍である。

DME の CV の特徴は以下の通りである。

- ① アノード走査での酸化開始電位が 0.55V でメタノールの 0.4V、ギ酸の 0.2V と比較して非常に高かった。

- ② アノード走査での酸化ピークが歪んだひとつのピークのメタノール、不明瞭な2つのピークのギ酸に対して、明瞭に2つに分かれたピークを示した。
- ③ カソード走査でメタノールは0.3~0.5Vの電位領域で酸化電流が検出されないのに対して、DMEはブロードな電流、ギ酸はかなり大きな電流が流れた。

以上のように、DMEのCVはメタノールよりもギ酸と類似点が多い。よって、DMEの酸化の過程でギ酸と類似の吸着種が存在すると考えられる。このため、②と③の類似点をより詳細に比較する。

まず②の特徴について考察する。2つのアノードピークのうち低電位側のピークの電位を $\Phi 1$ 、高電位側のピークの電位を $\Phi 2$ とする。DMEの場合、

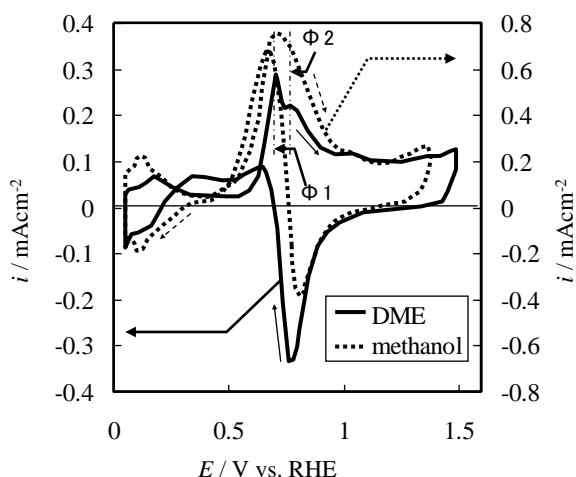


Fig. 3 Cyclic voltammogram on Pt electrode in DME saturated H_2SO_4 and 0.005M methanol at $100mVs^{-1}$, $50^\circ C$.

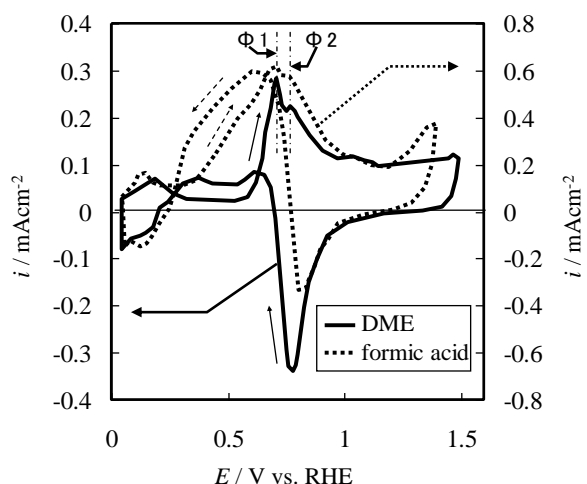


Fig. 4 Cyclic voltammogram on Pt electrode in DME saturated H_2SO_4 and 0.005M formic acid at $100mVs^{-1}$, $50^\circ C$.

$100mVs^{-1}$ で $\Phi 1=0.71V$ 、 $\Phi 2=0.80V$ であり、ギ酸は $\Phi 1=0.71V$ 、 $\Phi 2=0.78V$ となった。 $\Phi 1$ は一致するが、 $\Phi 2$ はギ酸のほうがわずかに低電位側にずれる傾向がある。同様の走査を $10mVs^{-1}$ で測定すると、DMEの場合 $\Phi 1=0.67V$ 、 $\Phi 2=0.76V$ 、ギ酸の場合 $\Phi 1=0.66V$ 、 $\Phi 2=0.74V$ と、両燃料とも約 $0.04V$ 低電位側へずれた。ピーク電位の走査速度依存性が等しいことは、この電位で電極表面に吸着、酸化されている物質の酸化反応速度が等しいことを表すと考えられ、DME及びギ酸が同一の中間物質を経由して酸化している可能性がある。ギ酸の酸化の過去の研究から強吸着種はCOと***COHと予測され [18]、この2つの吸着種はDMEの吸着種*e.p.s.*から予測した強吸着種と一致する。つまり、

- (i) linear-CO (*e.p.s.*=2)
- (ii) bridge-CO (*e.p.s.*=1)
- (iii) ***COH (*e.p.s.*=1)

が最有力な吸着種といえる。

次に③のDMEとギ酸の共通点から、両燃料とも低電位側で酸化される反応活性な吸着種を経由すると予想できる。ギ酸の場合、寿命の短い吸着種として*COOHやHCOO*が考えられている [12]。DMEとギ酸の強吸着種が同じであると考え、強吸着種が生成する前段階の反応活性な吸着種も同一である可能性がある。

類似した吸着状態をとると考えられるDMEとギ酸について、アノード走査における酸化ピークを、走査電位範囲を変えることによって観察した。Fig. 5は、DME雰囲気中で0.05~1.4Vの走査範囲で定常状態になるまで待ち、その後、カソード電位走査中に電位 E_R でアノード電位走査に切り替えたときのCVである。電位 E_R の増加と共にアノード走査の酸化ピークに違いが見られ、 $\Phi 1$ のピークが消えていくのが確認できた。つまり、 $\Phi 1$ で酸化される吸着種はより低電位域 (0.3V以下) で生成しやすい吸着種であることを意味している。この電位域 (0.3V以下) はUPD-Hの生成電位域であり、この電位で生成する吸着種として***COHがある [21]。 $\Phi 1$ は***COHの酸化ピークであると予測される。

ギ酸についても同様に走査範囲を変えた結果をFig. 6に示す。アノード走査における酸化ピーク電流値が E_R の変化によって大きくその値を変えるこ

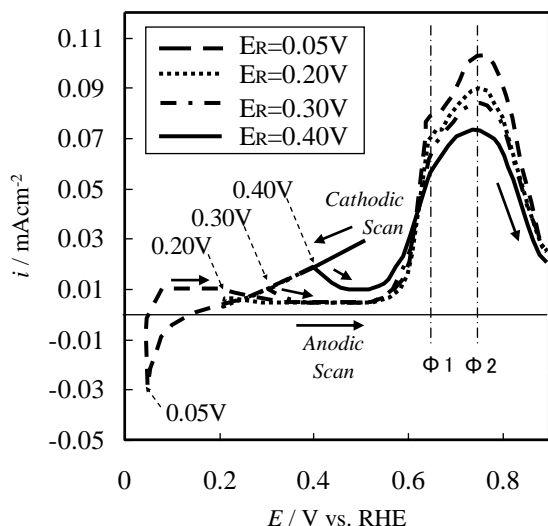


Fig. 5 Cyclic voltammogram on Pt electrode in DME saturated H_2SO_4 , 10mVs^{-1} at different potential range.

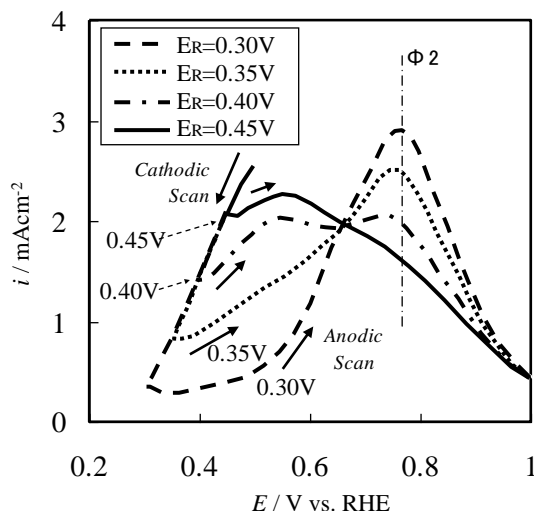


Fig. 6 Cyclic voltammogram on Pt electrode in 0.05M Formic acid, 10mVs^{-1} at different potential range.

とが確認できた。DMEの場合ほどの電位で引き返してもΦ2は完全に残っていたにも関わらず、ギ酸では $E_R=0.45\text{V}$ においてはほとんどピークが見られなかった。Φ2は $0.74\sim 0.76\text{V}$ であり、この電位はCO-SVの電位 [22]と一致するので、COに起因すると考えられる。ギ酸では 0.40V 以上において、CO吸着の生成量が減少したと考えられるのに対して、DMEの場合には、CO吸着の生成量はあまり減少していないと考えられる。DMEは高い電位でも反応活性を阻害するCOが生成しやすいことが酸化反応活性を抑制される一因と考えられる。

以上、ギ酸とDMEの比較で得られる知見として、まずDMEとギ酸の強吸着種は同一である可能性が

高い。しかし走査電位範囲を変えた実験から強吸着種の生成電位が違うことがわかった。強吸着種は同一でも反応経路は両者に違いが見られたことになる。

4. 結 言

DMEの酸化機構を解明するため、電気化学的手法により評価した。SVによるDMEの吸着種*e.p.s.*は、 $0.05\sim 0.5\text{V vs. RHE}$ の電位範囲で $1.5\sim 2$ を示した。CVから強吸着種はメタノールよりギ酸に類似していることを確認し、DMEの強吸着種としてlinear-CO、bridge-CO、***COHを予測した。類似点のみられるギ酸とDMEであるが、CVの走査電位範囲を変化させた実験から両者は異なる挙動を示し強吸着種の生成電位が違うことがわかった。

またDDFCとして運転した場合、つまりアノード電極電位 $0.3\sim 0.4\text{V vs. RHE}$ ではDMFCと同じく吸着種*e.p.s.*=2のlinear-COの被毒占有率が高いといえる。

謝 辞

本研究は、NEDOより電源開発(株)が受託した「ジメチルエーテル(DME)を燃料とする固体高分子形燃料電池(PEFC)の研究」により実施したものである。関係各位に感謝する。

参考文献

1. 石原顕光、太田健一郎：省エネルギー vol.55, p18, 2003.
2. 堤泰行,他：第9回燃料電池シンポジウム講演予稿集, p.350, 2002.
3. 池田宏之助：燃料電池のすべて、第4刷、日本実業出版社, p.213、2002.
4. 水谷衣津子,他：電気化学秋季大会, 講演要旨集, p.23, 2003.
5. 劉 岩,他：第44回電池討論会講演要旨集, p.254, 2003.
6. T. Biegler, D. A. J. RAND, R. Woods : *Electroanalytical Chemistry*, **29**, 269, 1971.
7. 大隈滋：横浜国立大学卒業論文, 2000.

8. 喜多英明、国松敬二、嶋津克明：電気化学 **56**, p938, 1988.
9. 西田伸道：横浜国立大学院修士論文, 1993.
10. A. J. Bard and L. R. Faulkner : *Electrochemical method*, WILEY, NY, p168, 2001.
11. 嶋津克明、喜多英明：電気化学 **53**, p854, 1985.
12. J. Lipkowski and P. N. Ross : *Electrocatalysis*, WILEY-VCH, NY, p100, 1998.
13. V. S. Bagotzky and Yu. B. Vassiliev: *Electrochim. Acta*, **11**, 1439, 1966.
14. A. Papoutsis, J.-M. Leger and C. Lamy : *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 315, 1987.
15. R. Inada, K. Shimazu and H. Kita : *J. Electroanal. Chem.*, **277**, 315, 1990.
16. M. W. Breiter : *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 221, 1967.
17. V. N. Kamath and H. Lal : *J. Electroanal. Chem.*, **19**, 137, 1968.
18. A. Capon and R. Parsons : *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 205, 1973.
19. E. P. M. Leiva and M. C. Giordano : *J. Electroanal. Chem.*, **158**, 115, 1983.
20. N. Meenakshisudaram. Yu. B. Vasil'es and V. S. Bagotskii : *Elektrokhimiya*, 3, p193, 1967.
21. A. Capon and R. Parsons : *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 1, 1973.
22. A. Wieckowski, M. Rubel and C. Gutierrez : *J. Electroanal. Chem.*, **382**, 97, 1995.