

シクロヘキサン、2-プロパノールを用いた rechargeable 直接型燃料電池の基礎研究開発

仮屋伸子*^{a,b}、福岡淳^a、市川勝^a

北海道大学触媒化学研究センター^a、株式会社フレイン・エナジー^b

E-mail: michi@cat.hokudai.ac.jp

Rechargeable PEM FC using cyclohexane and 2-propanol as fuels.

Nobuko Kariya, Atsushi Fukuoka, Masaru Ichikawa
Catalyst Research Center, Hokkaido University, Hrein Energy Inc.

The direct methanol fuel cell systems have already proved to be feasible for portable applications. However, there are still some drawbacks in the direct methanol fuel cells such as low electrocatalytic activity of the anodes, CO poisoning on Pt-based anode catalysts, and permeation of methanol through the PEM. To overcome these problems, we applied cyclic hydrocarbons (such as cyclohexane, methylcyclohexane, and tetralin) and secondary alcohols (such as 2-propanol and 2-butanol) to the direct PEM fuel cell (D-PEMFC) system. The dehydrogenation and hydrogenation of cyclic hydrocarbons is reversible and the fuels are regenerative and recyclable, thus the 'rechargeable' D-PEMFC is available by combination with electrolysis of H₂O and electrochemical hydrogenation of hydrocarbons. Based on this background, we applied cyclic hydrocarbons and secondary alcohols to D-PEMFC, and observed the polarization curves of the electro-oxidation of cyclic hydrocarbons. High performance of the PEM fuel cell was achieved by using 2-propanol and 2-butanol as fuels with zero CO₂ emission and lower crossover through PEM than with a methanol-based fuel cell. The performance of cyclohexane was lower than those of alcohols, but the crossover of cyclohexane was significantly small, presumably due to the hydrophobicity of cyclohexane. The electro-reduction of acetone and water electrolysis mediated by the PEM was carried out at 80 °C. Using Pt/C, PtRu/C and Pt black catalysts, 1 – 3 % of conversions of acetone were observed.

Keywords: Hydrogen production, Spray pulse reactor, Organic hydrogen reservoir

1. 緒言

我々はこれまでシクロヘキサンやデカリンを水素貯蔵体として利用し、これらの脱水素反応を高効率、高選択的に行うための触媒、リアクター開発について研究し報告してきた。今回我々は、これらシクロヘキサンなどの環状炭化水素化合物を固体高分子型燃料電池の燃料とする、直接型燃料電池へ適用することを試みた。直接型燃料電池は改質器を必要としないために装置の小型化が可能であり、低温で作動するため魅力的な発電システムである。

環状炭化水素化合物ならびに 2-プロパノールは水素やメタノールに対して遜色のない標準起電力を持つうえ（表 1）、脱水素反応において高い選択性を持ち、また分子の大きさのため膜透過量は小さいと考えられる。また、これら化合物の水素化・脱水素化反応が可逆であることを利用すれば、水の電気分解反応と組み合わせて、発電のみならず充電も行える直接型燃料電池システム（図 1）が実現し、太陽光、小型風力発電などと組み合わせた自立型発電システムや、変動する電力需要に対する負荷平準化システムとして有望である。以上の点を踏ま

表 1. 各種化合物の水素含有量と標準起電力

	H ₂ contents		ΔH° (kJ/mol)	E° (V)
	(wt.%)	(mol/L)		
H₂ (l)				
H ₂ + 1/2O ₂ → H ₂ O	100.00	35.04	-241.83	1.185
Liquid H ₂ tank	5.11	18.31		
70 MPa compressed tank	11.30	-		
Cyclohexane				
C ₆ H ₁₂ + 3/2O ₂ → C ₆ H ₆ + 3H ₂ O	7.19	27.74	-519.58	1.015
Cyclohexene				
C ₆ H ₁₀ + O ₂ → C ₆ H ₆ + 2H ₂ O	4.19	19.75	-395.37	1.125
Methylcyclohexane				
C ₇ H ₁₄ + 3/2O ₂ → C ₇ H ₈ + 3H ₂ O	6.16	23.50	-520.68	1.021
Isopropyl alcohol				
C ₃ H ₈ O + 1/2O ₂ → C ₃ H ₆ O + H ₂ O	3.35	13.06	-186.53	1.077
CH₃OH				
CH ₄ O + 3/2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O	12.58	24.69	-675.56	1.190

え、本研究ではこれら化合物の各種条件で発電、充電における I-V 曲線を測定すると共に、燃料透過率を測定して、これら化合物の直接型燃料電池用燃料としての可能性を検討した[1]。

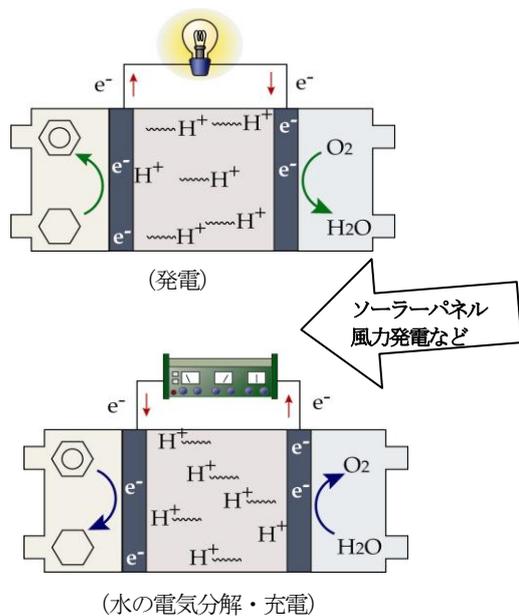


図 1. シクロヘキサンを利用した再充電可能な燃料電池システム

2. 実験

燃料電池用 Pt/AC 触媒(20 wt.%, 石福金属興業(株) IFPC20)ならびに Pt-Ru/AC 触媒(32 wt.% Pt, 18 wt.% Ru, 石福金属興業(株) IFPC30A) を脱脂処理した固体高分子膜(Nafion 117) に塗布して電極複合膜(MEA) を調

製した。このとき、電極面積は 20 × 20 mm、Pt 量は 1.0 - 1.5 mg cm⁻² とした。拡散層にはカーボン織布(ジャパンゴアテックス(株), CARBEL-CL)を用いた。シングルセルはステンレスパンチングシートを通して燃料・酸素を導入する簡易型のもを用い、これを恒温槽に設置した。アノード側に気化燃料(キャリアガス: N₂, 100 mL min⁻¹)ならびに加湿窒素(50 mL min⁻¹)、カソード側に加湿酸素(20 - 100 mL min⁻¹)ならびに窒素(0 - 80 mL min⁻¹)を導入して常圧で I-V 曲線を観測した。反応ガスはオンラインの TCD-GC で分析し、また出口トラップ内の組成は FID-GC で分析を行った(図 2)。充電特性については文献の手法に従い[2]、燃料極側には PTFE および Nafion 溶液と混合した白金黒(担持 Pt 量: 4 mg cm⁻²)、酸素極側には同じく白金黒-イリジウム黒(担持触媒量: 4 mg cm⁻², Pt/Ir = 10) を Nafion-117 に転写して触媒複合膜(MEA, 電極面積 = 4 cm²)を調製した。

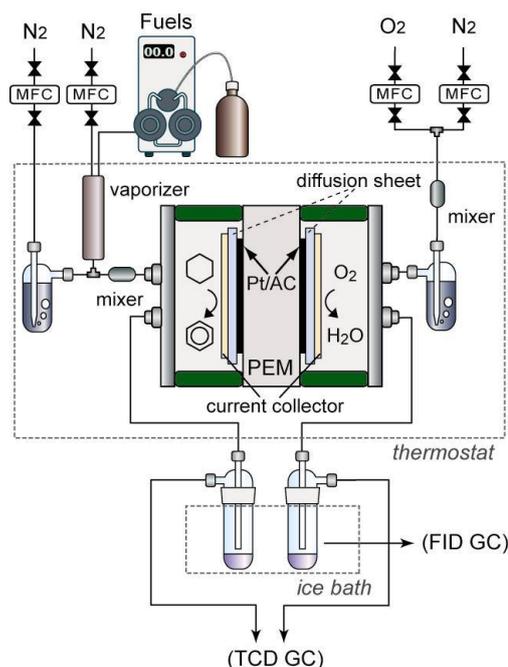


図 2. 実験装置

3. 結果と考察

3.1 各種化合物の発電特性

Pt/Pt MEA を用い、セル温度 100 °C で各種化合物を燃料として実験したところ、それぞれの化合物の標準機電力(表 1) を反映し、開回路電圧に大きな違いは見られなかったが、出力性能はシクロヘキサン>メチルシクロヘキサン>シクロヘキセンの順となった。シクロヘキサンの場合には、反応気体のガスクロ分析で CH₄, CO₂

などは観測されず、燃料の電極での分解は起こっていないと考えられる。一方、メチルシクロヘキサンやシク

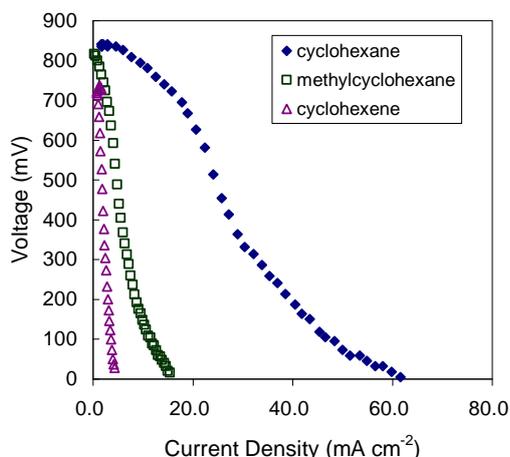


図3. 各種環状炭化水素化合物の燃料電池特性 (100°C)

ロヘキセンは、ガスクロでの検出はできなかったものの、電極酸化によって分解生成物（メチル基の脱離およびアルケンの水和反応）を生じることがすでに知られており、これらが低出力の原因ではないかと考えられる。シクロヘキサンは、I-V 特性をみると I-V 曲線の半ば付近で急激な電圧降下が観測されたが、これは生成物であるベンゼンの吸着阻害によるものと考えられるため、燃料電池の高電流密度での運転や長時間稼動の際には更に高い運転温度が必要になると考えられる。シクロヘキサンと同様に水素貯蔵体となる 2-プロパノール[3, 4]ならびにシクロヘキサノールについても同様に実験を行い、シクロヘキサンの場合と比較した(図 4)。これらアルコールはそれぞれ電極反応によりアセトン、シクロヘキサノンを生じ、いずれも CO₂ 等の副生成物は観測されなかった。また、シクロヘキサンに比べこれらアルコールは高い出力を示した。特にカソードガス組成や触媒を PtRu に変え

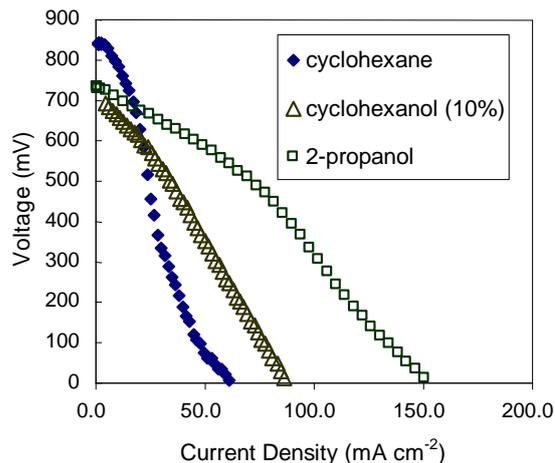


図4. 各種二級アルコールの燃料電池特性 (100°C)

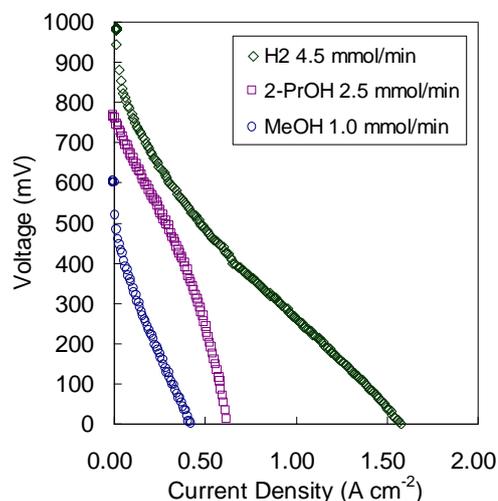


図5. 水素、メタノール、2-プロパノールの燃料電池特性比較 (80°C)

ると図 5 に示すようにメタノールよりも高い出力を示した。

3.2 燃料の膜透過性

図 4 および図 5 に示されるように、シクロヘキサン、2-プロパノール、メタノールの I-V 特性を比較すると、化合物の標準機電力 (表 1) にそれほど大きな差がないにもかかわらず開回路電圧が異なる。これは燃料のクロスオーバー量を反映していると思われるため、電圧 900 mV における酸化電流と転化率からシクロヘキサンの膜透過量を測定した。また、比較のためにメタノールおよび 2-プロパノールについても同様に透過量の測定を行った。メタノールおよび 2-プロパノールについて約 2・9 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ の透過が観測されたのに対し、シクロ

CO₂ を排出せず可逆に水素を放出・吸収し、メタノールよりも膜透過量が低いことから、直接型燃料電池用燃料として有望であると考えられる。

今後は電極反応の詳細なメカニズムの解明とともに高活性なアノード触媒の開発が必要であり、現在研究を継続して行っている。

参考文献

1. N Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Chem., Commun.*, 690-691. (2003)
2. T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, *J. Power Sources*, 112 (2002) 583-587.
3. D. Cao and S. H. Bergens, *J. Power Sources*, 124 (2003) 12-17.
4. T. Kobayashi, J. Otomo, C-J Wen, and H. Takahashi, *J. Power Sources*, 124 (2003) 34-39.
5. N. Meng, S. Shinoda and Y. Saito, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, (1997) 361 -367
6. P.J. Elving and J.T. Leone, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (1958) 1021.