

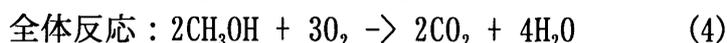
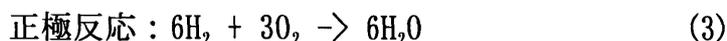
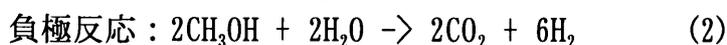
### 第3章 水素／アセトン系電池

3.1. <緒言>

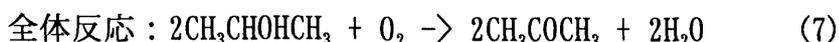
水素などの燃料を用いて発電する電池を燃料電池というが、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池と区別するため、厳密には「電池の外部から燃料を供給するとともに、生成物を排出して継続的に発電できる電池」と定義される[1]。熱機関の発電効率は燃焼した燃料の発電量と発電された電力量の比で表されるので、水素／酸素系燃料電池の場合、理想的な熱効率は標準状態で82.9%となる。したがって、カルノーサイクルの制約のある熱機関に比べて、燃料電池は原理的に高い発電効率が期待できる。

1960年代に宇宙船用の電源として水素／酸素系燃料電池が初めて実用化されて以来、30余年間にわたる技術開発、フィールドテスト等の実機検証の結果、燃料電池発電の完成度は飛躍的に向上した。特にりん酸型燃料電池においては、その耐久・信頼性はほぼ実用化レベルに達し、商品としての本格導入段階に差し掛かっている。最近では、自動車のパワーユニットや家庭用コージェネレーションとして大きな注目を集めている固体高分子型燃料電池開発も、官民の大規模な投資や強化した研究開発体制により目覚ましい進歩を遂げつつある。

水素／酸素系以外の燃料電池としては、1960年代にヒドラジン燃料電池の開発が進められたがヒドラジンが高価なこともあって用途が限られ、現在では、積極的な開発は見当たらない。全反応を Eq. (1) に示す。近年、Eq. (2)～(4) で示されるメタノール直接型燃料電池の研究・開発が進められ、既に商品化もされている。

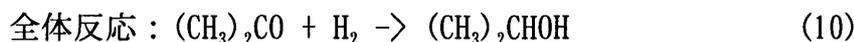
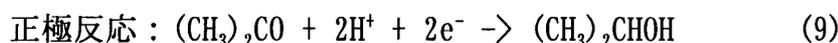


Qi らは 2-プロパノール直接型燃料電池の電気化学的特性について、ルテニウム-白金複合触媒と白金ブラックを各々燃料電池のアノードとカソードに用いて検討を行っており、電流密度 100mA/cm<sup>2</sup> 以下、反応温度 60℃程度の条件下では、メタノール直接型燃料電池よりも 2-プロパノール直接型燃料電池の方が電圧が大きくなることを見出している。また反応物質のクロスオーバーの程度については 2-プロパノール直接型燃料電池の方がメタノールよりも遥かに小さいことを見出している[2]。また、Umeda らは 2-プロパノール直接型燃料電池のアノードにおける反応生成物を調べた結果、アセトンのみが検出されたと報告している[3]。2-プロパノール直接型燃料電池の各電極反応と全体反応を Eq. (5)～(7) に示す。



注) 負極では更に酸化反応が進行する可能性がある。ここではアセトンのみが酸化生成物と仮定した場合の反応式を示している。

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システム (Fig. 1-4) の要素技術の一つである、水素/アセトン系電池の各電極反応と全体反応は Eq. (8)~(10) で示される。



まず、負極に供給された水素が負極上でプロトンと電子に分かれ (Eq. (8))、プロトンは電解質膜、電子は外部回路を經由して正極に達する。正極上では、供給されたアセトンとプロトン、電子が反応し 2-プロパノールを生成する (Eq. (9))。全体としては水素とアセトンから 2-プロパノールが生成することになる (Eq. (10))。

酸素分子の解離・イオン化過程が必要な水素/酸素系燃料電池とは対照的に、水素/アセトン系電池は低温かつ還元的雰囲気下で作動すると考えられる。なぜならば、水素/酸素系燃料電池では酸素分子の二重結合開裂と 4 電子移行による陰イオン化という、活性化エネルギーの大きな Redox 反応過程を必要とするのに比べ、水素/アセトン系電池ではアセトンカルボニル基二重結合酸素へのプロトン付加と 2 電子移行型 C-H 結合形成を伴う水素化という、活性化エネルギーの小さな反応で済むと考えられるからである。そのうえ、水素/アセトン系電池では酸素に比べて酸化力の小さいアセトンを用いるため、必ずしもフッ素系固体高分子電解質膜を使う必要がないと考えられる。そのため、高分子プロトン透過膜の選択肢が広がるという特長を持つ点も有利であると思われる。

本章では、水素/アセトン系電池の特性について検討し、電池出力を向上させるための諸条件を明らかにすることを目的とした。3.2. では基礎的な特性に関する知見を得ることを目的として、電池正極に用いる触媒の探索結果および外部加熱温度や担持率が電池出力特性に及ぼす影響について検討した。3.3. では、電池出力を増大させる反应用セルの構成条件を明らかにすることを目的として、反应用セルの内部構成およびそれに伴って生じる反応物質の流れや電極と電解質膜や集電板との接触状態が電池出力に及ぼす影響について検討した。3.4. では、固体高分子電解質膜が電池出力に及ぼす影響について検討した。3.5. では、正極におけるアセトン水素化反応を効率的に進行させる電極触媒の設計指針を得ることを目的として、電極触媒の調製法が触媒表面上における金属種の担持状態に及ぼす影響、およびその担持状態と電池出力の関係について詳細に検討した。また、正極液中のプロトン濃度やアセトン濃度、アセトン/2-プロパノール濃度比がアセトン水素化反応速度に及ぼす影響についても検討した。これらの知見をもとに、3.6. では、正極上でのアセトン水素化反応機構について考察し、電池出力を向上させるための条件についてまとめている。

### 3.2. <水素/アセトン系電池の基礎特性の検討>

水素／アセトン系電池の基礎的な特性に関する知見を得ることを目的として、アセトン水素化反応用触媒の探索を行った。本研究で調製した触媒の担体には、電池の電極として使用することを考え電気伝導性を有する炭素材料を採用した。触媒金属種にはルテニウム、白金およびそれらを複合したものをを用いた。これらは、2-プロパノール脱水素反応に高い触媒活性を有する[4]ので、逆反応であるアセトン水素化にも活性を有することが期待される。まず、触媒金属種や炭素材料の種類がアセトン水素化反応活性に及ぼす影響について検討を行い、さらにこれらの触媒を電極に用いて電池を構成し、触媒担持率や外部加熱温度が出力特性に及ぼす影響について検討した。

2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池の実用化を考えた場合、ルテニウムや白金といった希少且つ高価な貴金属触媒を大量に使用することは現実的ではなく、将来的には安価で十分な資源量を有する触媒金属種を探索することが必要になるが、本研究では、水素／アセトン系電池の基礎特性や各パラメータの影響についての検討を主目的としており、ルテニウム、ルテニウム-白金、白金の3種の触媒に絞り、これらを用いて検討した。

### 3.2.1. 実験方法

#### 3.2.1.1. アセトン水素化反応用触媒の調製

本研究ではポーラスカーボンプレート（昭和電工）、カーボンフェルト（FT300-25, B. E. T. 比表面積 1500 m<sup>2</sup>/g, クラレ化学）およびカーボンクロス（CH720-25, B. E. T. 比表面積 1500 m<sup>2</sup>/g, クラレ化学）の3種類の炭素材料を担体として使用した。

触媒は以下の手順にしたがって調製した。触媒調製前駆体、すなわち塩化白金酸カリウム（K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 和光純薬）、塩化ルテニウム・3水和物（RuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O, 和光純薬）およびそれらを混合したものに各々純水を加え均一溶液とした。これらの水溶液を3種の炭素担体に含浸させた後、50℃で一晩加熱乾燥し、水素気流中 300℃で10時間以上還元し、純水洗浄、乾燥したものをアセトン水素化用触媒として使用した。調製した触媒の金属担持率は3～30wt%である。触媒調製の手順をFig. 3-1に示した。

#### 3.2.1.2. アセトン水素化反応

このようにして調製した触媒のアセトン水素化活性を調べるために用いた反応装置図をFig. 3-2に示した。反応容器の材質はベークライトである。アセトン水素化用触媒の充填容積は8 cm<sup>3</sup> (2cm x 2cm x 2cm) である。反応容器の加熱にはフレキシブルヒータを使用した。反応容器の外部加熱温度の計測にはK熱電対を用い、温度調節器を用いて90℃になるよう設定した。反応容器に水素ガスとアセトンを供給し、反応容器の出口成分をガスクロマトグラフ（Shimadzu GC-8AIF, PEG20M カラム）で分析し反応転化率を算出した。アセトンの供給にはマスフローポンプを使用し、6.1～18.4 mmol/minの範囲で供給量を変化させた。水素ガスの供給量は17.8 mmol/minとした。なお、シール材としてテフロンシートを使用した。

水素化反応に使用した触媒をTable 3-1にまとめた。触媒の金属担持率を3wt%に揃えたが、材料によって炭素担体の嵩密度が大きく異なるので、反応に使用した触媒金属量は異なっている。

### 3.2.1.3. 水素／アセトン系電池

水素／アセトン系電池の出力特性を測定するために使用したセルの概念図を Fig. 3-3 に示した。装置の構成および計測手法は 3.2.1.2. とほぼ同じである。反応容器にはベークライトを使用し、フレキシブルヒータにより加熱した。外部加熱温度の計測には熱電対を用い、温度調節器を用いて設定温度に調節した。反応容器への水素ガスの供給速度は 4.5 mmol/min とした。アセトンの供給にはチューブポンプを用いた。濃度 100% のアセトンに耐え得るポンプ用のチューブがなかったため、アセトン水を希釈して、10 vol% のアセトン水溶液としたものを供給した。アセトン供給速度は 1.4 mmol/min とした。シール材としてテフロンシートを使用した。電解質には固体高分子電解質膜 Nafion®117 (Du Pont) を使用した。集電板にはステンレス鋼繊維ナスロン® (日本精線) を使用した。電極面積は 4 cm<sup>2</sup> (2cm x 2cm) である。電極厚さは正負極とも 1 cm である。電流電圧特性の測定には電流電圧源／モニター (アドバンテスト) を用いた。

正極および負極における熱電対、電極触媒と集電板の配置図を Fig. 3-4 に示した。固体高分子電解質膜を中心にして、触媒 B (カーボクロス担持ルテニウム-白金, 1 枚)、集電板 (約 1mm)、触媒 A (カーボクロス担持ルテニウム-白金, 11 枚) スペーサー (1mm) という配置になっている。電極部分の厚さは 1 cm だが、集電板とスペーサーがあるため電極触媒が配置できる厚さは約 8 mm であって、そこにカーボクロス (触媒 A と B) を合計 12 枚配置している。電極触媒の金属担持率については 3, 5, 30wt% と変化させた。3 ないし 5wt% と表記した時は、触媒 A, B とともに 3 ないし 5wt% の電極触媒を配置している。一方、金属担持率を 30wt% と表記した場合は、触媒 B に 30wt%、触媒 A に 5wt% の電極触媒を配置している。

## 3.2.2. 結果と考察

### 3.2.2.1. 炭素担持貴金属触媒のアセトン水素化活性

Fig. 3-2 に示す装置を用いて行った、炭素担持貴金属触媒のアセトン水素化反応の結果を Fig. 3-5, 3-6, 3-7 に示した。Fig. 3-5, 3-6, 3-7 の縦軸は、各々、反応転化率 (vol%)、反応速度 (mmol/min)、触媒金属当たりの反応速度 (mmol/min/metal-g) である。

Fig. 3-5 に触媒金属、アセトン供給速度、触媒担体と反応転化率との関係を示す。触媒担体や触媒金属種に関係なく、アセトン供給速度が小さい程、反応転化率が大きくなった。アセトン供給速度が大きい場合、触媒層内の滞留時間が短くなり、反応が充分進行する前にアセトンが反応器外に流出するためと考えられる。カーボンプレートを触媒担体に用いた場合、ルテニウム-白金触媒はルテニウム単独や白金単独触媒に比べて非常に反応転化率が高く、明らかな複合効果を示した。この理由については 3.6. で考察する。一方、カーボンフェルトやカーボクロスにルテニウムと白金を複合担持した触媒は、カーボンプレートに担持した場合に比べ遥かに転化率が高くなった。カーボンプレートの比表面積が数 m<sup>2</sup>/g であるのに対し、カーボンフェルトやカーボクロスの比表面積は 1500 m<sup>2</sup>/g 以上と大きく、触媒金属が高分散に担持されているためと考えられる。実験で用いたカーボクロスの特性値は以下の通りである。

### カーボクロスの特性値

BET 比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	全細孔容積 [cm <sup>3</sup> /g]	マイクロ細孔容積 [cm <sup>3</sup> /g]	平均細孔直径 [nm]
1666	0.9	0.86	1.45

Fig. 3-6 に触媒金属、アセトン供給速度、触媒担体と反応速度との関係を示す。カーボンフェルト担持ルテニウム-白金複合触媒にアセトンを 12.3 mmol/min で供給したときに反応速度が最も大きくなり、カーボクロス担持触媒でも同程度の活性が得られた。Fig. 3-5 と比較すると、アセトン供給速度と反応速度の間には明らかな傾向は認められなかった。アセトン供給速度が小さいと、反応転化率は高くなるがアセトンの供給速度が小さいために反応速度としては小さくなる。一方アセトン供給速度が大きい場合、反応転化率は小さいが、触媒層内にアセトンが多量に供給されるため、反応速度としては大きくなるため、と考えられる。

カーボンフェルトやカーボクロスの嵩密度はカーボンプレートのそれよりも小さい。したがって、触媒層容積を一定とする本実験条件では、触媒の金属担持率を一定に揃えると、カーボンプレートよりもカーボンフェルトやカーボクロスを用いた方が反応に使用される触媒金属量は少なくなる (Table 3-1)。そこで、触媒金属量当たりの反応速度と触媒金属、アセトン供給速度、触媒担体との関係を Fig. 3-7 に示した。嵩密度の最も小さなカーボンフェルトに金属を担持した触媒はカーボンプレートだけでなくカーボクロスに対しても遥かに大きな触媒金属当たりの反応速度を示した。

以上の結果から、水素/アセトン系電池に用いる電極触媒には、カーボクロスもしくはカーボンフェルトにルテニウムと白金を複合担持したものが適当と考えられる。カーボンフェルトの方が触媒金属量当たりの反応速度は大きいですが、電極触媒では触媒活性だけでなく、電極の電気抵抗を抑えることも重要である。したがって、触媒活性が大きく、電気抵抗値も小さいと考えられるカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒を水素/アセトン系電池の電極触媒に用いて電池を構成し、触媒担持率や外部加熱温度が出力特性に及ぼす影響について検討した。

#### 3.2.2.2. 水素/アセトン系電池の出力特性

反応器外部加熱温度を 60℃ に設定し、正極および負極にカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒を用いた時の触媒金属担持率と電流電圧特性の関係を Fig. 3-8 に示す。触媒の金属担持率は 3~30 wt% の範囲で変化させた。開放起電力は 105~120 mV だった。担持率が高いほど短絡電流値は大きくなり、30wt% の触媒を用いた時の短絡電流値は 26.7mA に達した。短絡電流値は各電極反応 (Eq. (8), (9)) の速度と電解質膜中のプロトン移動速度により決まる。したがって、短絡電流値が増えたのは、電極における触媒金属量が増えたため、反応サイトが増加した結果と考えることができる。

正極および負極にカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒 (担持率 30 wt%) を用いた時の、外部加熱温度と電流電圧特性の関係を Fig. 3-9 に示した。外部加熱温度が低いほど開放起電力は増大した。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が低いほど大きくなるため、と考えられる。25℃ における開放起電力は 140mV に達し、

ギブス自由エネルギーから算出される理論値とほぼ一致した。

電流電圧特性を測定した結果、25℃での短絡電流値は11mAであり、60℃加熱におけるそれよりも小さくなることがわかった。この理由は、固体高分子電解質膜のプロトン導電性が温度に依存し、温度が低いほど導電性が低下するため、と考えられる。外部加熱温度が60℃と80℃の場合を比較すると、両者の電流電圧特性の傾斜はほとんど等しい。このことから、この温度域においてはプロトン導電性、反応抵抗、電極－電解質膜の接触抵抗等の総和として算出される「電池の内部抵抗値」は、ほぼ一定と考えることができる。60℃と80℃の出力を比較すると、60℃の方が80℃よりも開放起電力が大きいため、その分だけ短絡電流値も大きくなる。その結果、60℃における出力が最も大きくなったと考えられる。

水素／酸素系燃料電池では、活性化分極による大きな電圧降下がみられ、これは主として正極における酸素分子の4電子還元起因している。水素／アセトン系電池における一連の実験では明確な活性化分極はみられなかったことから、ルテニウム－白金複合触媒上でのアセトンの電気化学的な還元反応はそれほど困難ではないと思われる。

以上の結果より、アセトン水素化反応には炭素担持ルテニウム－白金複合触媒が高い活性を示し、担持率30 wt%の触媒を使用した場合において26.7 mAの短絡電流値が得られることが明らかとなった。反応温度に関しては60℃程度に設定することで高い出力が得られることがわかった。電極面積当たりの電池出力をさらに増大させるためには、電極触媒の調製法が触媒表面上における金属種の担持状態および電池出力に及ぼす影響について明らかにする必要があると考えられる。また、電池内において反応基質が速やかに触媒表面に達し、反応生成物が速やかに反応系外へ排出されるような、反応物質の流れ方を最適化することも重要になると思われる。さらに、本実験では外部加熱温度だけを計測しており反応器内部の温度は計測していない。本電池では比熱の大きく異なるアセトンと水素を供給し、外部ヒーターで均一に加熱するため正極と負極とで温度差が生じていると考えられる。また、アセトンや水素を予備加熱なしで電池に供給しているため、電極内部においても温度分布が生じている可能性がある。したがって、詳細に内部温度を計測して、出力特性との関係を調べることも必要と考えられる。

本研究においては正極にアセトン水溶液を供給しているが、実際に2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池システムを構成する場合、電池の正極にはアセトンと2-プロパノールの混合溶液を供給することになると考えられる。したがって、2-プロパノール存在下における電池出力特性を明らかにし、最適条件を見出すことも課題となる。

### 3.3. <反应用セルの内部構成と電池出力の関係>

水素／アセトン系電池の基礎特性について検討した結果、炭素担持ルテニウム－白金複合触媒を使用することにより、ある程度の出力が得られることが明らかとなった。本電池の出力特性の向上を図るには、高活性な触媒の開発だけでなく、触媒にとって最適な反応条件を設定することもまた重要である。反応基質が一定流量で電池に供給され、生成物が排出される電池にとって、反応基質が速やかに電極触媒表面に達し、反応生成物が速やかに触媒表面から脱離して反応系外へ排出されるような、反応物質の流れ方を最適化することも重要になる。負極では供給された水素が負極上でプロトンと電子に分かれ (Eq. (8))、

生成したプロトンは電解質膜を通過して正極に移動する。したがって、この反応は負極－電解質膜の界面近傍で起こることが望ましい。界面近傍でプロトンが生成すれば、プロトンが速やかに電解質膜に移動でき、結果として反応抵抗が低減すると考えられるからである。また、負極で生成したプロトンが速やかに電解質膜に移動すれば、そこに反応可能な空サイトが形成されるため、反応が促進されると考えられる。同様に、正極におけるアセトン水素化反応 (Eq. (9)) も正極－電解質膜の界面近傍で起こることが望ましいと考えられる。したがって、反応物質の多くが電極－電解質膜の界面に供給されるような反応装置を構成する必要がある。また、各電極と電解質膜および集電板との接触状態を良好に保つことも重要になる。接触状態が悪ければ、それだけで内部抵抗が増大するからである。

そこで、本電池に最適な装置構成の設計指針を得ることを目的として、電池の内部構成、特に電極部分厚さによって生じる反応物質の流れや電解質膜と電極との接触状態が電池出力特性に及ぼす影響について検討を行った。

### 3.3.1. 実験方法

#### 3.3.1.1. 水素／アセトン系電池用電極触媒の調製

水素／アセトン系電池用電極触媒の触媒担体には、3.2. <水素／アセトン系電池の基礎特性の検討>の結果を踏まえ、カーボンフェルトないしカーボクロス (B. E. T. 比表面積  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , クラレ化学) 上にルテニウムと白金を複合担持したものを電極触媒として用いた。

触媒は Fig. 3-1 と同様の手順で調製した。

#### 3.3.1.2. 水素／アセトン系電池の構成

水素／アセトン系電池の出力特性を測定するために使用したセルの概念図を Fig. 3-10 に示した。実験および計測条件は 3.2.1.3. とほぼ同じである。すなわち、反応容器材質、加熱方法、シール材質、集電板材質、固体高分子電解質膜、電極面積、電流電圧特性の測定装置については同じ材質、手法を用いた。内部温度の計測には熱電対を用い、正極および負極の 2 箇所の温度を計測した。反応容器への水素ガスの供給速度は  $4.5 \text{ mmol}/\text{min}$  とした。2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池システムを実際に構成する場合、電池にはアセトンと 2-プロパノールの混合溶液が供給されると考えられる。その点を考慮して、電池の正極にはアセトンと 2-プロパノールの混合溶液を水で希釈したものを使用した。混合溶液の組成はアセトン：2-プロパノール：水＝5：5：90 (vol%) とし、チューブポンプを用いて混合溶液を供給した。アセトン供給速度は  $0.7 \text{ mmol}/\text{min}$  である。

電極部分の厚さを変化させた場合における反応物質の流れの変化を模式的に Fig. 3-11 に示した。電極部分の厚さ (T1) が大きい場合 (Fig. 3-11 (a))、反応物質の多くは電極－電解質膜の界面には供給されずにセル外へ排出される。しかし、テフロンシートのようなスペーサーを配置して電極部分の厚さを小さくすれば (Fig. 3-11 (b), (c)) 反応物質の多くが電極－電解質膜の界面に到達して反応すると考えられる。

本実験においては、このことを考慮して反応装置を構成した。その構成図を Fig. 3-12 に示した。固体高分子電解質膜を中心にして、触媒 B (カーボクロスもしくはカーボンフ

エルト担持ルテニウム-白金, 1枚)、集電板、(1mm)、触媒 A (カーボクロス担持ルテニウム-白金, n 枚) スペース (m 枚, 1mm/枚) という配置になっている。電極部分の厚さは全体で 1 cm だが、スペースの枚数を調節することによって、電極触媒を配置する厚さ (T1) を変化させることができる。集電板の厚さが約 1mm なので、電極厚さ (T1/mm) は、スペースの枚数を m として Eq. (11) で求められる。

$$T1 = 10 - (m + 1) \quad (11)$$

厚さ (T1) の電極内に配置するカーボクロスやカーボンフェルトの枚数を変化させることによって、各電極と電解質膜および集電板との接触状態を変化させることができる。Fig. 3-12 において、触媒 A に配置するカーボクロスの枚数を n とすると、電極厚さ 1mm 当たりの炭素担体の枚数 s (枚/mm) は Eq. (12) で求められる。s が大きいほど接触状態は良好と考えられる。

$$s = (1 + n) / (10 - (m + 1)) \quad (12)$$

例えば、スペースの枚数を 1 枚、触媒 A に配置するカーボクロスの枚数を 11 枚とすると、T1 は 8 (mm)、s は 1.5 となる。

実験に用いた電極触媒の金属担持率は 5 もしくは 30wt% である。実験によっては金属を担持していない炭素担体を使用した (0wt%)。使用した触媒の金属担持率や担体の種類は、実験結果毎に記述した。

### 3.3.2. 結果と考察

#### 3.3.2.1. 電池の正負極の内部温度と電流電圧特性の関係

正極および負極の触媒 B にカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒 (30wt%) を使用し、触媒 A に同 5wt% の触媒を使用した場合における、電池の正負極内部温度と電流電圧特性の関係を Fig. 3-13 に示す。この実験における電極部分厚さは正極および負極とも 3 mm、電極厚さ 1 mm 当たりの炭素担体の枚数は 2.0 枚である。正極にアセトンと 2-プロパノールの混合水溶液を供給したため、アセトン水溶液を供給した場合よりも開放起電力は小さくなった (約 95 mV)。負極内部温度が 60℃ になるよう外部加熱温度を調節しつつ、電流電圧特性を計測した結果、約 25 mA の短絡電流値が得られた。正極部分の内部温度は 51-52℃ に保たれており、そのときに得られた出力特性の再現性は良いことがわかる。この結果より、比熱の大きく異なる水素ガスとアセトン水溶液を供給する本電池においては定常状態において正極および負極の温度が 10℃ 程度異なっているが、この条件を維持できれば信頼性の高い出力特性を得られることがわかる。

#### 3.3.2.2. 電極厚さ T1 が電流電圧特性に及ぼす影響

電極厚さ T1 が電流電圧特性に及ぼす影響について検討した。その結果を Fig. 3-14 に示す。実験に用いた触媒の種類とセルに供給したアセトン-2-プロパノール混合水溶液の組

成および使用した電解質膜は 3.3.2.1.と同じである。負極温度 60℃、正極温度 51℃になるよう外部加熱し、電極厚さ 1 mm あたりの炭素担体の枚数 (s) を 2.0 に揃えたうえで、電極厚さ (T1) を 1~8 mm まで変化させた結果、T1 が小さいほど電流電圧特性が改善した。T1 = 1 mm での短絡電流値は 41 mA に達した。電極厚さが 1 mm という反応条件においては、反応物質であるアセトンや水素の多くが電解質膜-電極の界面に供給され、そこで Eq. (8) および(9)で示される電極反応が進行すると考えられる。その結果、プロトン移動に伴う反応抵抗が減少し、電流電圧特性が改善されたと考えられる。本実験で得られた短絡電流値 (41 mA) は 3.2. で得られた最大値 (26.7 mA) よりも遥かに大きい。本実験ではアセトンと 2-プロパノールの混合溶液を使用しているために、開放起電力が 95mV 程度であることを考えると電極厚さを小さくすることによる電池出力の改善効果は非常に大きいと結論できる。したがって、電極部分の厚さをできるだけ薄くし反応物質の多くが電解質膜-電極界面に到達するような電池内部構成は、電池の出力特性向上に大きな役割を果たすと考えられる。

また、この実験においては s を一定にしたうえで、T1 を変化させているので、T1 が小さいほど触媒 A に配置されるカーボンの枚数が減っている。触媒 A にはルテニウムと白金を 5wt% 担持しているため、T1 が小さいほど使用する触媒金属量が少なくなっている。それにもかかわらず電流電圧特性が改善されることから、出力特性は触媒 B の活性に大きく依存し、触媒 A の影響 (効果) は小さいことが示唆される。

### 3.3.2.3. セル内の接触状態が電流電圧特性に及ぼす影響

セル内の接触状態が電流電圧特性に及ぼす影響を明らかにするために、電極厚さ 1 mm あたりの炭素担体の枚数 s と出力特性の関係について検討した。結果を Fig. 3-15 に示す。正極および負極の触媒 B にはカーボンフェルトもしくはカーボンクロス担持ルテニウム-白金複合触媒 (30wt%) を使用した。また、触媒 A にはカーボンクロス担持ルテニウム-白金複合触媒 (5wt%) を使用した。セルに供給したアセトン-2-プロパノール混合水溶液の組成および使用した電解質膜は 3.3.2.1.と同じである。負極温度 60℃、正極温度 51℃に設定し、電極厚さ (T1) 1 mm および 8 mm の条件において、電極厚さ 1 mm あたりの炭素担体の枚数 (s) を 1.5~3.0 に変化させた。その結果、触媒 B の担体の材質や T1 の大きさに関係なく s が大きいほど電流電圧特性が改善することが明らかとなった。T1 = 1, s = 3.0 における短絡電流値は 31 mA に達した。本実験では電極厚さは一定に揃えているので、電池内部における反応物質の流れの影響は小さいと考えられる。s が大きいほど電極触媒と電解質膜および集電板との接触状態が良いと考えられるので、接触状態の改善によりプロトン移動抵抗および電気抵抗が低減し、電流電圧特性が改善したと考えられる。

また、この実験においては T1 を一定にしたうえで、s を変化させているので、s が小さいほど触媒 A に配置されるカーボンの枚数、すなわち触媒金属量が増えている。したがって、電流電圧特性が改善されたのは接触状態が改善されたためだけでなく使用する触媒量が増加したため、とも考えられる。この点を明らかにするには、使用する触媒量および T1 を揃えたうえで接触状態を変化させる必要がある。

そこで、触媒 A には金属を担持していないカーボンクロスを使用し、s と出力特性の関

係について検討した。Fig. 3-16 に電流電圧特性、Fig. 3-17 に  $s$  と最大出力値の関係、を各々示した。この実験で使用している触媒金属は正極および負極の触媒 B にのみ担持されている。したがって  $s$  の値が変化しても触媒金属の使用総量は一定である。セルに供給したアセトン-2-プロパノール混合水溶液の組成および使用した電解質膜は 3.3.2.1. と同じである。負極温度 60℃、正極温度 51℃に設定し、電極厚さ (T1) を 1 mm に揃えたうえで、 $s$  を 1.0~4.0 に変化させた。その結果、 $s$  が大きいほど電流電圧特性が改善し、 $s$  が 4.0 における短絡電流値は 79 mA に達した。また、最大出力値は 1.8 mW に達した。電極厚さおよび触媒金属量は一定であるので、電流電圧特性が改善した理由は接触状態の改善による、と結論できる。本実験で得られた短絡電流値 (79 mA) は 3.2. や 3.3.2.2. で得られた値よりも遥かに大きく、「反応液の流れ」と「電池内の接触状態」を改善することで電池出力が大きく向上することがわかった。

また、本実験では、触媒 A に触媒金属を担持していないカーボクロス (0wt%) を使用しているにもかかわらず、良好な電流電圧特性が得られたことから、電流電圧特性は触媒 B の活性に大きく依存し、固体高分子電解質膜から離れている触媒 A は電池反応にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

### 3.4. <固体高分子電解質膜の膜厚と電池出力の関係>

水素/アセトン系電池のセルの内部構成と電池出力の関係について検討した結果、「反応液の流れ」と「電池内の接触状態」を改善することで電池出力が大きく向上することがわかった。内部構成だけでなく、固体高分子電解質膜の膜厚も電池出力に影響を及ぼすと考えられる。プロトンは電解質膜中を負極から正極へ移動するので、電解質膜が薄いほどプロトンの移動抵抗は減少し出力特性の改善に寄与すると考えられる。一方、固体高分子型燃料電池では、反応物質が膜を透過して対極へ移動し、そこで反応してしまうために、出力が低下することが問題となっている (クロスオーバー現象)。この現象は膜が薄いほど顕著と考えられ、特にダイレクトメタノール燃料電池においては、メタノールのクロスオーバーを抑制することが重要な技術課題となっている。したがって、固体高分子電解質膜の膜厚を最適化することで電池の出力特性を改善できると考えられる。

そこで、最適な膜厚に関する知見を得ることを目的として膜厚が異なる固体高分子電解質膜を用いた時の電池出力特性を比較・検討した。

#### 3.4.1. 実験方法

##### 3.4.1.1. 水素/アセトン系電池用電極触媒の調製

水素/アセトン系電池用電極触媒には、カーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒を用いた。触媒は Fig. 3-1 と同様な手順で調製した。

##### 3.4.1.2. 水素/アセトン系電池の構成

本実験に用いる水素/アセトン系電池の内部構成を Fig. 3-18 に示した。固体高分子電解質膜を中心にして、電極触媒 (カーボクロス担持ルテニウム-白金: 1 枚)、集電板、カーボクロス (金属を担持していないもの: 1 枚) の順に配置した。これまでに得られた

知見から、電極部分をできるだけ薄くして接触状態を良好に保つ方が良いと考えられるため、電極触媒、集電板、カーボクロスを1 mmの厚さに収めるように配置した。集電板の厚さは約1 mmだが、圧力をかけると多少薄くなるので、電極触媒やカーボクロスとともに1 mmの厚さに収めることが可能である。集電板の厚さを3.3.1.2.と同様に1 mmと仮定して $T1$  や  $s$  を算出すると、各々ゼロ、無限大となる ( $T1 = 1-1 = 0$ ,  $s = 2 / T1 = \infty$ )。  $T1$  や  $s$  の影響を厳密に評価するには集電板の厚さを精密に測定し、正しい  $T1$  や  $s$  を算出する必要がある。しかし、本実験では3.3. で得られた知見を元に作成した、新しい内部構成の電池、を用いて固体高分子電解質膜の膜厚が電池出力に及ぼす影響について検討することを主目的としているため、便宜的に  $T1=0$ ,  $s=\infty$  としている。反応容器材質、加熱方法、シール材質、集電板材質、電極面積、電流電圧特性の測定装置、反応物質の供給量および組成については3.3.1.2.と同じ条件とした。

固体高分子電解質膜については、スルホン酸基密度が等しく膜厚だけが異なる4種類の膜を使用した (Table 3-2)。

### 3.4.2. 結果と考察

新しい内部構成の電池の出力特性を Fig. 3-19 に示す。比較のため、従来型の内部構成で最も高い出力特性を示した結果 (Fig. 3-16 の  $s = 4.0$ ) を載せている。従来型の構成よりも電極部分の厚さが薄く ( $T1$  が小) 電極と電解質膜の接触が良好 ( $s$  が大) と考えられる新しい内部構成の方がより高い出力特性を示しており、出力特性を向上させるには  $T1$  および  $s$  の最適化が重要な要素であることがこの結果からも確認できる。

膜厚の異なる4種類の固体高分子電解質膜 Nafion® (Table 3-2) を用いた時の電流電圧特性を Fig. 3-20 に示す。Nafion®115 を用いた時に最も出力が大きくなり、電極面積  $4 \text{ cm}^2$  における結果では、これまでで最大の短絡電流値 ( $120 \text{ mA}$ ) が得られた。Nafion®115 より厚い Nafion®117 や、より薄い Nafion®112、1135 では出力が小さくなるのがわかる。Nafion®115 を用いた場合では、プロトン移動抵抗がそれほど小さくなく、また、クロスオーバーの影響が比較的小さかったため、最大の出力が得られたと考えられる。

### 3.5. <正極におけるアセトン水素化反応の検討>

水素/アセトン系電池の基礎的な特性や装置構成について検討を行った結果、電池反応に適する反応条件や装置構成に関する知見が得られた。60℃程度の温度域では負極における水素分子の解離吸着 (Eq. (8)) は平衡に達していると考えられ、正極反応 (アセトン水素化) が全体を律速していると考えられる。したがって、出力特性をさらに向上させるには、アセトン水素化反応について詳細に検討を行い、反応を律速している要素を明らかにするとともに、それを解決する手法を検討する必要がある。

そこで、正負極の触媒金属量と電池出力特性の関係について詳細な検討を行うとともに、これまでとは異なる方法で触媒を調製し、触媒金属担持状態と出力特性の関係について検討した。さらに、正極液中のプロトン濃度やアセトン/2-プロパノール濃度比が電池出力に及ぼす影響についても検討を行い、効率的に正極反応を進行させるために必要な電極触媒の設計指針および反応条件に関する知見を得ることを目的とした。

### 3.5.1. 実験方法

#### 3.5.1.1. 水素／アセトン系電池用電極触媒の調製

水素／アセトン系電池用電極触媒にはカーボクロス担持ルテニウム－白金複合触媒を用いた。触媒は2通りの方法で調製した。一つは、Fig.3-1に示す従来式の調製法である。ルテニウムと白金の混合比は1:1(重量比)とした。この調製手法を「共含浸法」と称する。

もう一つは「湿式拡散法」と称する方法で調製した。その手順を以下に示す。

まず、カーボクロスを塩化白金酸カリウム( $K_2PtCl_4$ , 和光純薬)水溶液中に浸漬させ、室温下、24時間磁気攪拌して含浸調製した後、70℃で10時間脱気した。このカーボクロスを水素気流中300℃で12時間還元した後、水洗浄して70℃で10時間脱気してカーボクロス担持白金触媒を得た。ルテノセン( $Ru(C_2H_5)_2$ )をn-ヘプタンに溶解させて20mLの均一溶液を調製し、この溶液を室温下1.5mLずつ30分毎にカーボクロス担持白金触媒に含浸させた。この試料を、水素雰囲気下2℃/minの速度で200℃まで昇温した後、2時間30分保持してルテノセンを還元した。その後、水洗浄して70℃で10時間脱気してカーボクロス担持ルテニウム－白金複合触媒を得た。水素雰囲気下でのルテノセンの分解はガスクロマトグラフで追跡した。「湿式拡散法」での触媒調製手順をFig.3-21に示した。

#### 3.5.1.2. 触媒のキャラクタリゼーション

共含浸法および湿式拡散法で調製したルテニウム－白金複合触媒をSEM-EDX(Hitachi, S-5000)およびXRD(Rigaku, RINT 2000)を用いて分析した。

#### 3.5.1.3. 水素／アセトン系電池の構成

実験に用いた水素／アセトン系電池は3.4.1.2.と同じ内部構成(Fig.3-18)である。反応容器材質、加熱方法、シール材質、集電板材質、電極面積、電流電圧特性の測定装置については3.3.1.2.と同じ条件とした。固体高分子電解質膜には、Nafion®117を使用した。

負極へは水素ガスを4.5mmol/minで供給した。また、正極にはアセトン、2-プロパノール、純水の混合溶液もしくはアセトン、2-プロパノール、硫酸水溶液の混合溶液を毎分1.0mL供給した。各々の混合比を以下に示す。

<アセトン、2-プロパノール、純水の混合比>

アセトン：2-プロパノール：純水=5：5：90もしくは10：10：80 vol%

<アセトン、2-プロパノール、硫酸水溶液の混合比>

アセトン／2-プロパノール濃度比を一定にして、硫酸濃度を変化させた場合

アセトン：2-プロパノール：硫酸水溶液=10：10：80 vol%

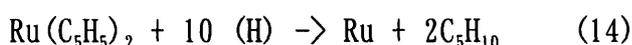
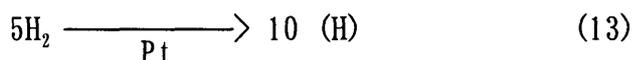
プロトン濃度を一定にして、アセトン／2-プロパノール濃度比を変えた場合

→Table 3-3にまとめた

### 3.5.2. 結果と考察

### 3.5.2.1. カーボクロス担持白金触媒上でのルテノセンの還元

200℃、水素雰囲気下におけるカーボクロス担持白金触媒上でのルテノセンの分解生成物をガスクロマトグラフで分析した。気相生成物を分析したところ、還元開始後すぐにシクロペンタンが検出され 1.5 時間後に最大値に達した。その後、シクロペンタンの生成量は減少し 2.5 時間後においてはほとんど検出されなかった。カーボクロス担持白金触媒の代わりに触媒金属を担持していないカーボクロスを用いて同じ条件で実験したところ、極少量のシクロペンタンしか検出されなかった。白金がないと、ルテノセンと水素は反応しない。したがって、ルテノセンの還元は炭素担体上ではなく白金上で進行していると考えられる (Eq. (13), (14))。



このように、ルテニウムは白金粒子上で選択的に還元・析出するので、湿式拡散法では、ナノサイズで複合したルテニウムと白金の微粒子を炭素担体上に生成させることが可能になると考えられる。

### 3.5.2.2. カーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒の SEM および XRD 分析

共含浸法および湿式拡散法により調製したカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒の SEM 像を Fig. 3-22 に示す。湿式拡散法とは対照的に共含浸法により調製した触媒では、1 μm を超える大きな金属粒子が炭素担体上に生成していた。湿式拡散法により調製した触媒金属の平均粒径を白金 fcc 面の XRD ピーク幅より算出したところ、2 nm 以下であることがわかった。

湿式拡散法では白金粒子上でルテニウムが選択的に還元・析出するので、ナノサイズで複合したルテニウムと白金の微粒子を調製するには、まず炭素担体上に小さな白金粒子を生成させることが必要である。

### 3.5.2.3. 各電極の触媒金属担持率が出力特性に及ぼす影響

正極および負極に共含浸法で調製したカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒を使用して、各々の触媒の担持率が電池出力特性に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 3-23 に示す。正極に供給した溶液の組成はアセトン：2-プロパノール：純水=5：5：90 vol% である。

負極および正極触媒の担持率が各々 10 wt% の場合 (以後 10-10 と記述) と負極が 2 wt%、正極が 10 wt% (2-10) の場合とでは、短絡電流値はほとんど等しかった。それに対して、(2-2) と (10-2) の場合の短絡電流値はそれよりも小さく、その値は両者でほぼ等しかった。短絡電流値は正極におけるアセトン水素化反応速度と固体高分子電解質膜を通るプロトン移動速度によって決まる。負極における反応 (Eq. (8)) が正極におけるアセトン水素化反応 (Eq. (9)) よりもはるかに速やかに進行すると仮定すると、正極の触媒金属量は短

絡電流値に大きく影響し、負極の触媒金属量はほとんど影響を与えないと考えられる。実験結果より、本実験条件においては短絡電流値を決めるのは正極におけるアセトン水素化反応速度であると考えられる。したがって、出力特性を向上させるには正極における電極反応速度を高める必要がある。

#### 3.5.2.4. 触媒調製手法が出力特性に及ぼす影響

負極に共含浸法で調製したカーボクロス担持ルテニウム-白金触媒 (10wt%) を使用し、正極に共含浸法および湿式拡散法で調製したカーボクロス担持ルテニウム-白金複合触媒 (20wt%) を使用して、触媒調製手法が出力特性に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 3-24 に示す。正極に供給した溶液の組成はアセトン:2-プロパノール:純水=10:10:80 vol% である。

湿式拡散法の方が共含浸法よりも大きな短絡電流値を与えた。湿式拡散法で調製した方が触媒金属の平均粒径が小さく反応サイトが増大したため、と考えられる

#### 3.5.2.5. 正極液中のプロトン濃度が出力特性に及ぼす影響

正極におけるアセトン水素化反応速度は反応物質の濃度、すなわちアセトン濃度やプロトン濃度に依存する。したがって、これらの濃度が上がれば反応速度は向上し短絡電流値も大きくなると考えられる。

そこで、正極および負極に共含浸法で調製したカーボクロス担持ルテニウム-白金触媒 (10wt%) を使用し、正極にアセトン、2-プロパノール、硫酸水溶液の混合溶液 (アセトン:2-プロパノール:硫酸水溶液=10:10:80 vol%) を供給して、正極におけるプロトン濃度が出力特性に及ぼす影響について検討した。電流電圧特性を Fig. 3-25 に示す。その時のプロトン濃度と開放起電力、短絡電流値の関係を Fig. 3-26 に示した。開放起電力の大きさは硫酸濃度に関係なく 90 mV だったが、短絡電流値は硫酸濃度が上がるにつれて大きくなり、プロトン濃度 25.0 mmol/L では 80 mA に達した。プロトン濃度がそれ以上大きくなっても短絡電流値は増大しなかった。

一連の実験において反応副生成物は検出されなかったもので、短絡電流値が大きくなったのは正極におけるアセトン水素化反応速度が上昇したため、と考えられる。正極液中のプロトン濃度が低い場合では、プロトンの移動速度が正極におけるアセトン水素化反応を律速しており、プロトン濃度の増大にともないアセトン水素化反応速度が上昇し電流電圧特性が改善されると考えられる。しかしながら、プロトン濃度が 25.0 mmol/L 以上では、既に十分な量のプロトンが反応サイト近傍に存在しているため、反応の律速段階はプロトン移動から他の過程に移っており、プロトン濃度が大きくなっても電流電圧特性が改善されないと考えられる。

また、正極触媒上の活性サイトにはアセトンと2-プロパノールが競争的に吸着し、活性サイトにおけるアセトンの被覆率が大きいほど起電力は増大すると考えられる。開放起電力の大きさは硫酸濃度に関係なく一定であったことから、正極液中の硫酸は電池正極におけるアセトンと2-プロパノールの被覆率には影響を及ぼさないことがわかる。

本実験で得られた短絡電流値 80 mA は、Nafion117®を用いた場合での最大値 (Fig. 3-20,

100 mA) より小さいが、電極触媒の金属担持率が従来よりもはるかに少ない 10wt% だったことを考慮すると、正極液中のプロトン濃度が出力特性に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。

### 3.5.2.6. 正極液中のアセトン/2-プロパノール濃度比が出力特性に及ぼす影響

正極および負極に共浸法で調製したカーボクロス担持ルテニウム-白金触媒 (10wt%) を使用し、正極にアセトン、2-プロパノール、硫酸水溶液の混合溶液 (混合比は Table 3-3 に示す) を供給して、正極液中のアセトン濃度およびアセトン/2-プロパノール濃度比が出力特性に及ぼす影響について検討した。電流電圧特性を Fig. 3-27 に示す。

正極液中の硫酸濃度を一定に保ちつつ、液中のアセトン/2-プロパノール濃度比を増大させる (Table 3-3 の I, II, III) と、短絡電流値、開放起電力がともに増大した (Fig. 3-28)。活性サイトにおけるアセトンの被覆率は正極液中のアセトン/2-プロパノール濃度比を反映すると考えられる。正極液中のアセトン/2-プロパノール濃度比が増大するとアセトンの被覆率もまた増大するため開放起電力が増大したと考えられる。また、正極におけるアセトン濃度が高いため、短絡電流値もまた大きくなったと考えられる。

正極液中の硫酸濃度およびアセトン/2-プロパノール濃度比を一定に保ちつつアセトン濃度を変化させても (Table 3-3 の I, IV, V)、短絡電流値、開放起電力は変化しない (Fig. 3-29)。開放起電力が変化しないので、正極触媒上におけるアセトン被覆率は変化していないと考えられる。したがって、正極液中のアセトン濃度が 5~20 vol% の範囲では、アセトン/2-プロパノール濃度比さえ一定ならば正極触媒上におけるアセトン被覆率は変化しないと考えられる。また、短絡電流値も一定であることから、本実験の濃度域においてはアセトン移動が律速段階ではないと考えられる。すなわち、本実験条件においては正極触媒の反応サイトを被覆するのに十分な量のアセトンや 2-プロパノールが供給されている、と言える。

## 3.6. <電極上でのアセトン水素化反応機構と電池出力向上の条件>

触媒上では Fig. 3-30 のような機構で反応が進行すると考えられる。まず、アセトンが触媒上に吸着し、プロトンが付加する。水素が加わり反応中間体が形成された後、炭素-水素間に化学結合が形成されて 2-プロパノールが生成する。2-プロパノール液相脱水素反応の検討から、活性炭担持ルテニウム触媒はアセトン吸着阻害が大きいことがわかっている [4]。アセトン吸着能が高いと考えられるルテニウム触媒に白金を複合させたところ、アセトン水素化能が著しく向上した。この結果から、アセトン水素化触媒が保有すべき機能は、アセトン吸着能ばかりでなくメチン基 C-H 結合形成機能も必要と推論される。メチン基 C-H 結合の開裂と形成に関しては、関与する金属 d 軌道が結合電子の非局在化を可能にする軌道対称性のあり方から、関与する金属 d 軌道が  $d\pi$  か  $d\sigma$  かで互いに異なる役割を果すことが指摘される (Fig. 3-31) [5]。アセトン水素化反応に望ましい活性金属種の特質は、C-H 結合の形成を促す遷移金属種  $d\sigma$  空軌道の広がりや準位の安定化と言える [6, 7]。

アセトン水素化反応とは異なるが、メタノール改質反応において Ru-Ni 触媒はバイメタリック効果を与えることが実験的に見出されている。メタノール水溶液改質反応の中で重

要な素過程であるメトキシ吸着種のメチル基 C-H 結合開裂段階において、Ru-Ni と Ni-Ni 系触媒を対象にルモックスを用いた計算を行ったところ、Ni-Ni 系触媒では電子供与を受け易い空の分子軌道が主に s 軌道であるのに対し Ru-Ni 系では d 軌道になっており、この d 軌道が C-H 結合との相互作用において重要な役割を果たすことが示唆されている [8]。今後アセトンの水素化反応においても、このような分子軌道計算という観点からの検討を加えることにより、Fig. 3-31 の妥当性および高活性な触媒の設計指針が明らかになると考えている。

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムの重要な要素技術の一つである水素/アセトン系電池について、その特徴を明らかにするために、炭素担持貴金属触媒によるアセトン水素化反応、反应用セルの内部構成と出力特性の関係、固体高分子電解質膜の膜厚と出力特性の関係、正極におけるアセトン水素化反応速度を向上させる要因について検討した。その結果、アセトン水素化反応においてルテニウム-白金触媒は顕著な複合効果を示すこと、電池の内部構成を反応物質が速やかに電極-電解質界面に到達し反応生成物が系外に排出されるように設計することにより出力特性は大きく改善されること、反応物質のクロスオーバーを抑制しプロトン移動抵抗を比較的小さくできるような電解質の膜厚が存在すること、本電池の出力特性を改善するには正極におけるアセトン水素化反応速度を向上させることが必要なこと、正極液中のプロトン濃度を高めたり湿式拡散法により調製した触媒を正極に用いることにより正極におけるアセトン水素化反応速度が向上し出力特性が改善されること、を明らかにした。

電池出力を向上させるには高活性な電極触媒を調製することがまず重要である。ナノサイズで複合した金属微粒子を担体上に高分散に担持できる湿式拡散法は、有効な触媒調製手法になると思われる。その上で、高活性触媒の能力を最大限発揮できるように、反応装置の内部構成、電解質膜種、正極液組成、触媒担持率等の各要素を最適化することが必要である。

本論文における検討では水素-アセトン系電池を実証することを主目的とした。定性的には、各分極要因（活性化分極、拡散分極、抵抗分極）について以下の通り明らかにすることができた。更なる出力特性の向上のためには、電気化学的な検討を通して各分極要因を定量的に評価し改善することが重要になる。

本電池では、電流-電圧特性を見る限りでは抵抗分極が大きく、活性化分極はそれほど大きくない、と考えられる。これは本電池の長所の一つとすることができる。

拡散分極については、カソードに供給するアセトンに硫酸水溶液を加え液中のプロトン濃度を高めることにより電流電圧特性が改善されたという実験事実から、カソード反応におけるプロトン供給が十分でないこと、すなわち拡散分極の影響が無視できないこと、を示している。また、本研究における電池の構成は、固体高分子電解質膜に触媒金属を担持したカーボンを押し付けただけであり、固体高分子電解質膜に接したごく一部の触媒金属しか電極反応に関与していないと考えられる。今後の方針として、水素-酸素系燃料電池で行われているように反応物質、電解質、触媒が近接する三相界面を電解質膜と電極との界面に多大に形成し、十分なプロトン供給を確保し、且つ高価な貴金属触媒を有効に利用することにより、拡散分極を低く抑え、使用する金属触媒量も低減できると考えら

れる。そのためには、電極材料を含めた検討、すなわちカーボクロスではなく親水性カーボンブラック等の検討から始める必要がある。

抵抗分極については、電極厚さ 1mm 当りのカーボクロスの枚数  $s$  を増やすことにより接触抵抗が低減したという実験事実から、抵抗分極の寄与は大きく、電極と固体高分子電解質膜との接合に更なる改善の余地があることを示唆している。今後の方針としてホットプレス法により電極と固体高分子電解質膜とを接合することにより接触抵抗を低減させることが可能になるとと思われる。

また、クロスオーバーの低減も重要な課題である。2-プロパノールは、その分子の大きさからメタノールほどクロスオーバーしないという報告がなされているが、本電池においてもアセトンや 2-プロパノールのクロスオーバーが確認されている。今後はクロスオーバーを定量的に評価した上で、Nafion®以外の電解質、例えば細孔フィリング膜や多孔質ガラス電解質などについて検討する必要がある。

各分極要因、及びクロスオーバーを改善することを通して、使用する貴金属触媒量の低減を図りつつ電極面積当りの出力を増大させることが可能になると考えられる。

### 3.7. <引用文献>

- [1] 小澤, 野崎, “燃料電池とその応用”, オーム社 (1981), pp. 17, 22.
- [2] Z. Qi, M. Hollett, A. Attia and A Kaufman, “Low Temperature Direct 2-Propanol Fuel Cells”, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **5**, A129-A130 (2002).
- [3] M. Umeda, H. Sugii, M. Mohamedi and I. Uchida, “Direct 2-Propanol Fuel Cell -Current-voltage Characteristics and Reaction Product at Room Temperature Operation-”, *Electrochemistry*, **70**, 961-973 (2002).
- [4] E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara and Y. Saito, “A composite Ru-Pt catalyst for 2-propanol dehydrogenation adoptable to the chemical heat pump system”, *Chem. Lett.*, 351-354 (1991).
- [5] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, 4186 (1958).
- [6] K. Koga, K. Moriyama, *J. Phys. Chem.*, 5454 (1990); L. A. Barns, M. Rossi, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **93**, 609 (1990).
- [7] 御園生誠, 齋藤泰和, “触媒化学”, 丸善 (1999), pp. 81-91.
- [8] 齊藤、青山、程島、志賀, 第 94 回触媒討論会 A, 仙台, 4I03 (2004).

Table 3-1 アセトン水素化反応に使用した触媒

金属	担体(カーボン)	Ru wt%	Pt wt%	Metal wt
Ru-Pt	プレート	1.5	1.5	160 mg
Ru	プレート	3.0	0.0	149 mg
Pt	プレート	0.0	3.0	155 mg
Ru-Pt	フェルト	1.5	1.5	27.5 mg
Ru-Pt	クロス	1.5	1.5	78.1 mg

Table 3-2 Thickness of Nafion®

Membrane type	Nominal thickness (mm)
N-112	0.051
N-1135	0.089
N-115	0.127
N-117	0.183

Table 3-3 Composition of catholyte

Components	Composition / Vol%				
	I	II	III	IV	V
Acetone	10	5	15	5	20
2-propanol	10	15	5	5	20
0.1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4aq</sub>	20	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O	60	60	60	70	40

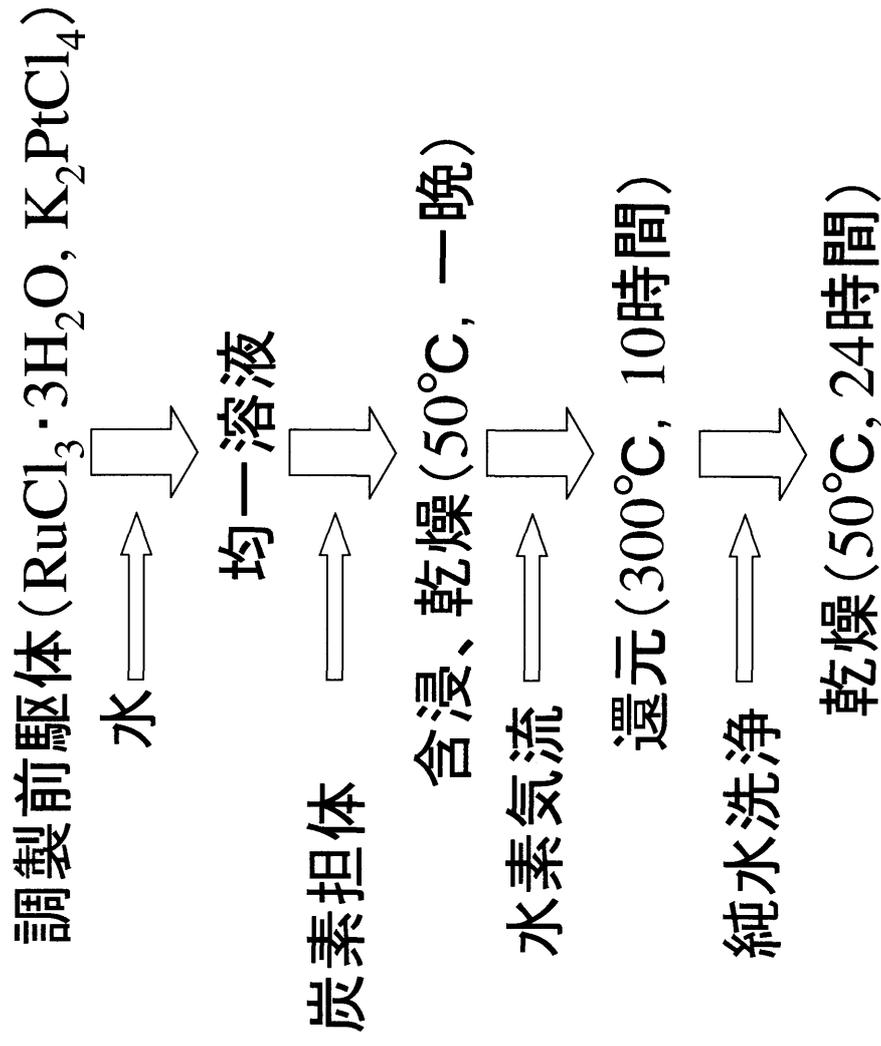


Fig. 3-1 アセトン水素化用電極触媒の調製法

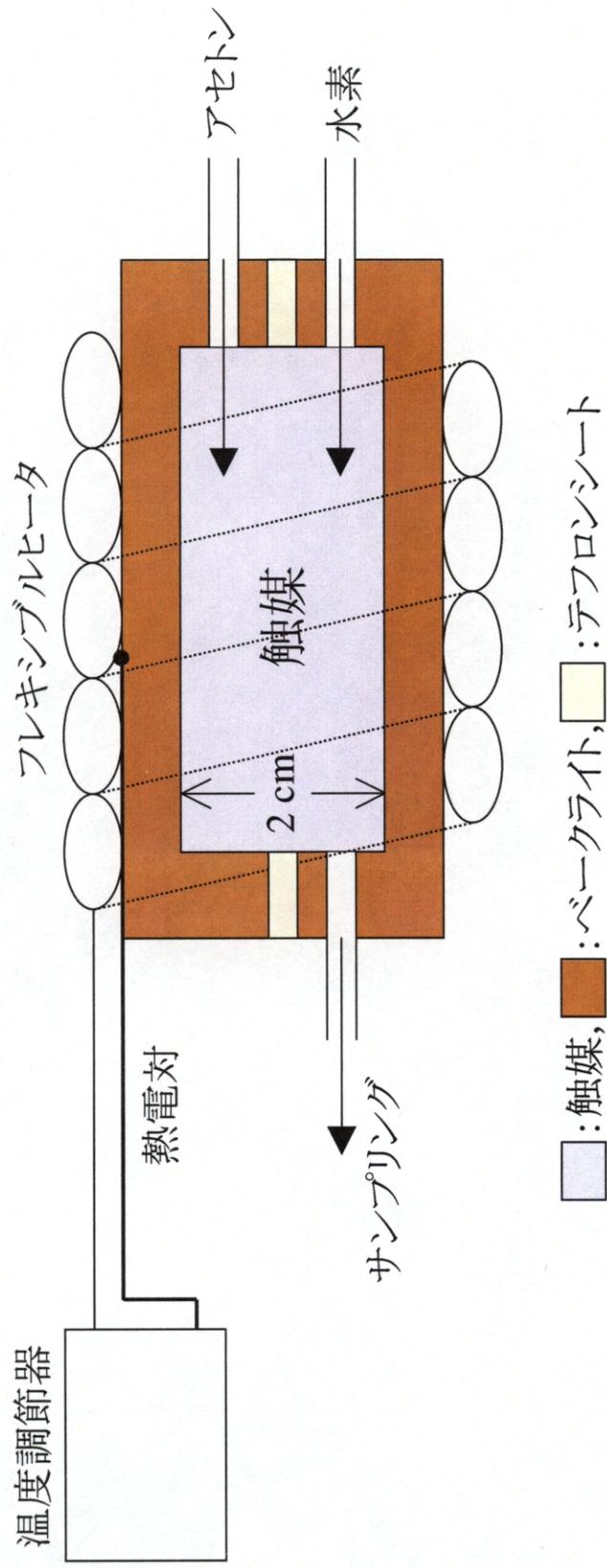


Fig. 3-2 アセトン水素化反応装置図

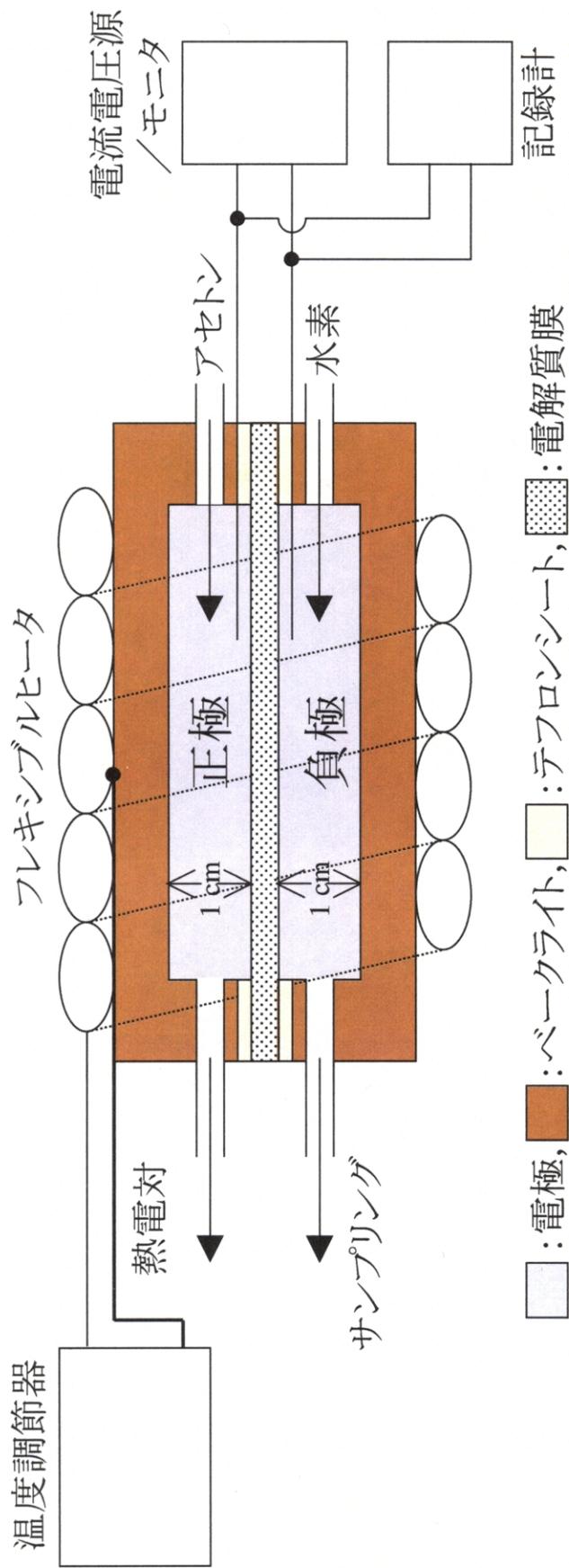
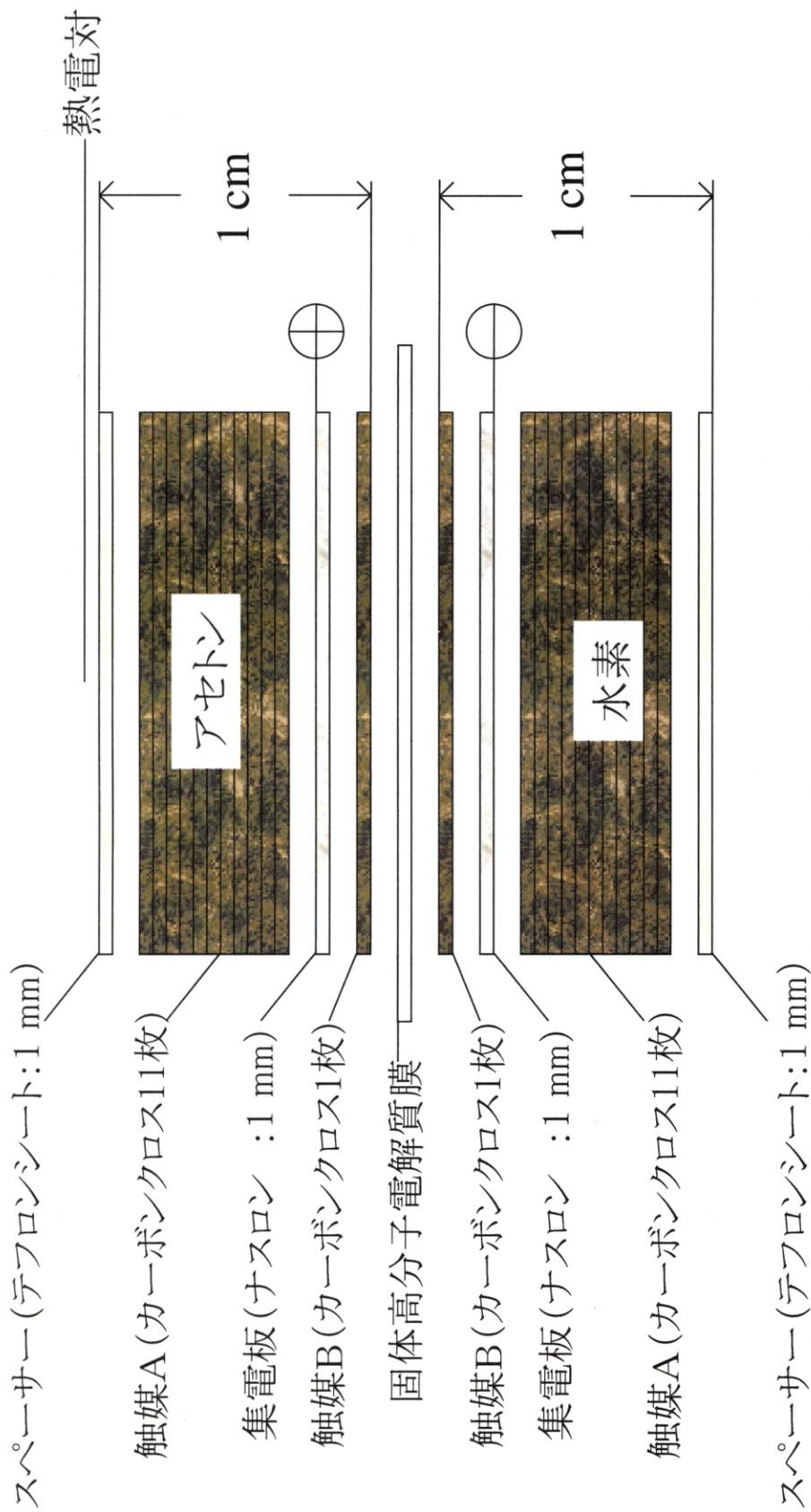


Fig. 3-3 水素 / アセトン系電池



触媒: カーボンクロス担持Ru-Pt  
 30 wt%: 触媒A-5 wt%, 触媒B-30 wt%  
 5 wt%: 触媒A-5 wt%, 触媒B-5 wt%  
 3 wt%: 触媒A-3 wt%, 触媒B-3 wt%

Fig. 3-4 電極内における熱電対、電極触媒および集電板の配置

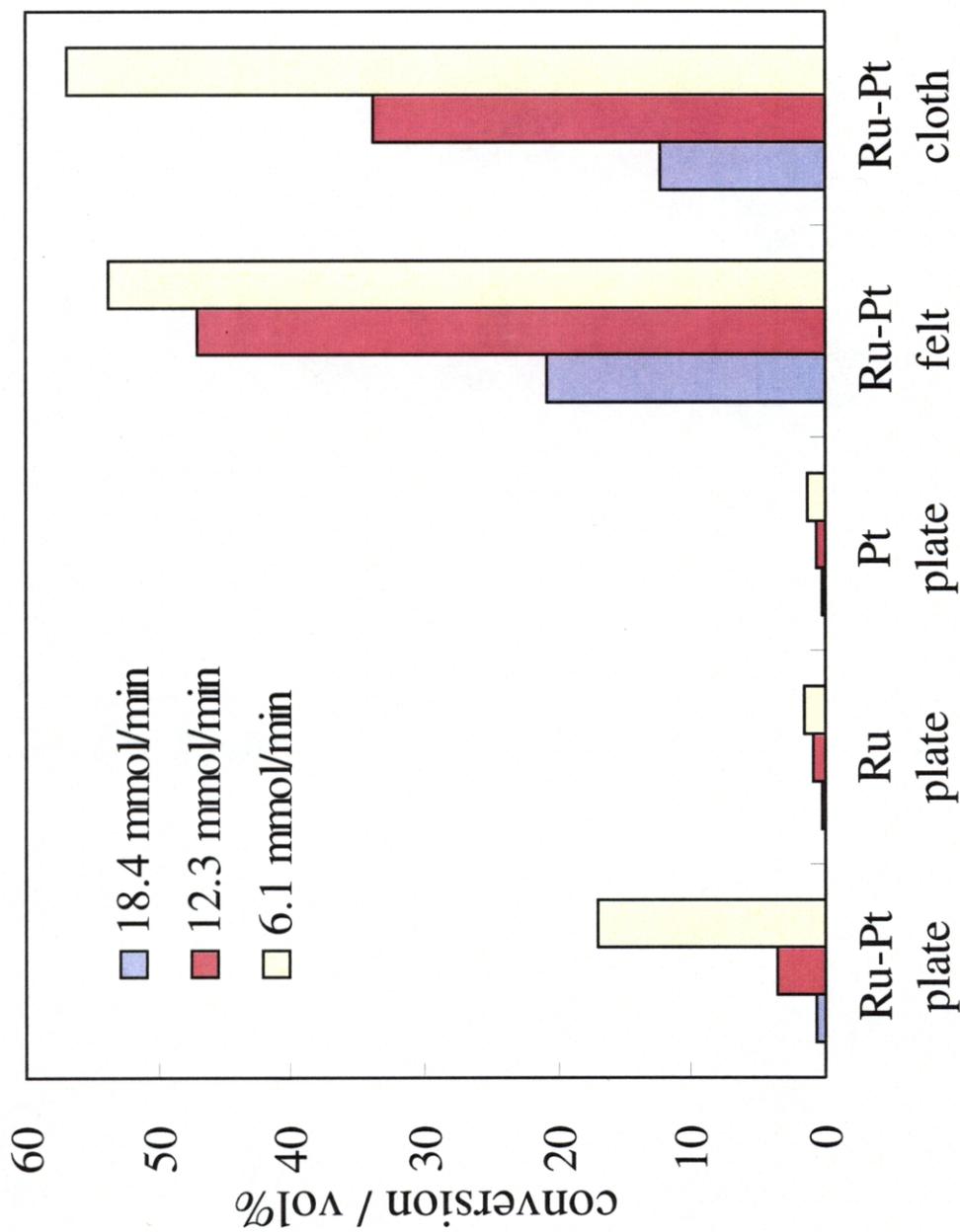


Fig. 3-5 Effect of catalyst metals, support materials, and acetone flow rate on conversion of acetone hydrogenation

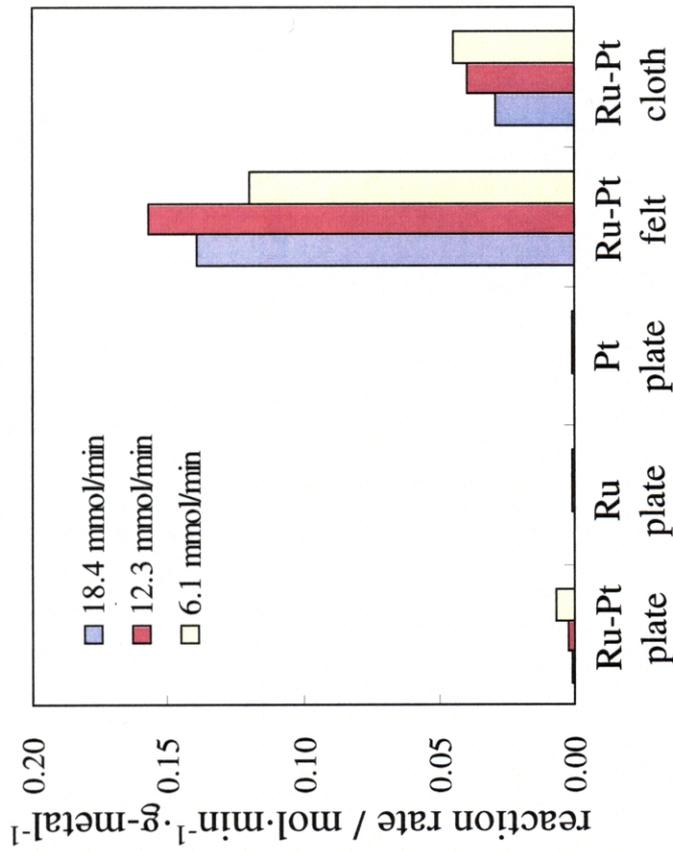


Fig. 3-6 Effect of catalyst metals, support materials, and acetone flow rate on reaction rate of acetone hydrogenation per unit catalyst weight

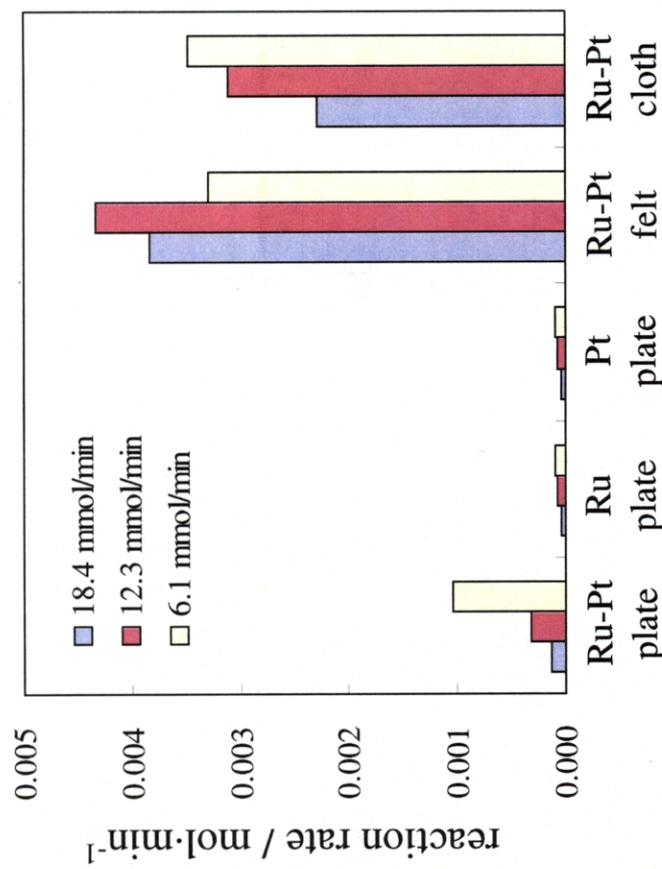
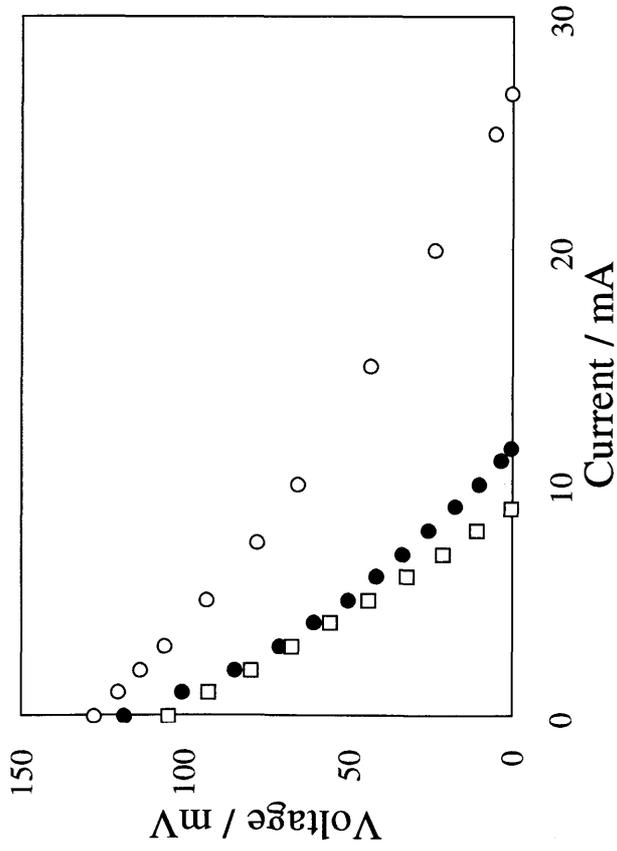
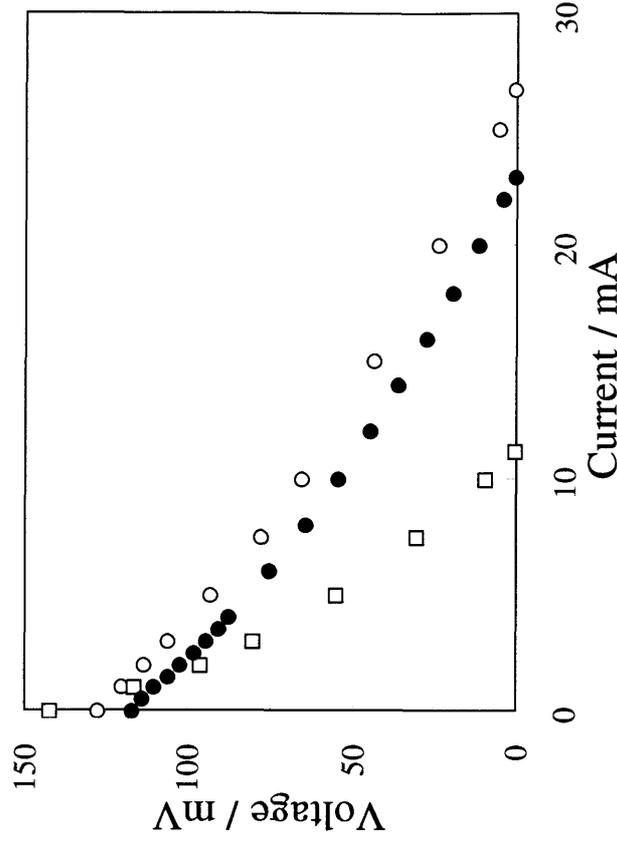


Fig. 3-7 Effect of catalyst metals, support materials, and acetone flow rate on reaction rate of acetone hydrogenation



**Ru-Pt / carbon cloth**  
 ○: 30 wt%, ●: 5 wt%, □: 3 wt%  
 H<sub>2</sub> flow rate: 4.5 mmol / min  
 Acetone flow rate: 1.4 mmol / min  
 Electrode area: 4 cm<sup>2</sup>  
 Outside temperature of the cell: 60 °C

Fig. 3-8 触媒担持率と電流電圧特性の関係



**30 wt% Ru-Pt / carbon cloth**  
 Outside temperature of the cell  
 ●: 80 °C, ○: 25 °C  
 H<sub>2</sub> flow rate: 4.5 mmol / min  
 Acetone flow rate: 1.4 mmol / min  
 Electrode area: 4 cm<sup>2</sup>

Fig. 3-9 外部加熱温度と電流電圧特性の関係

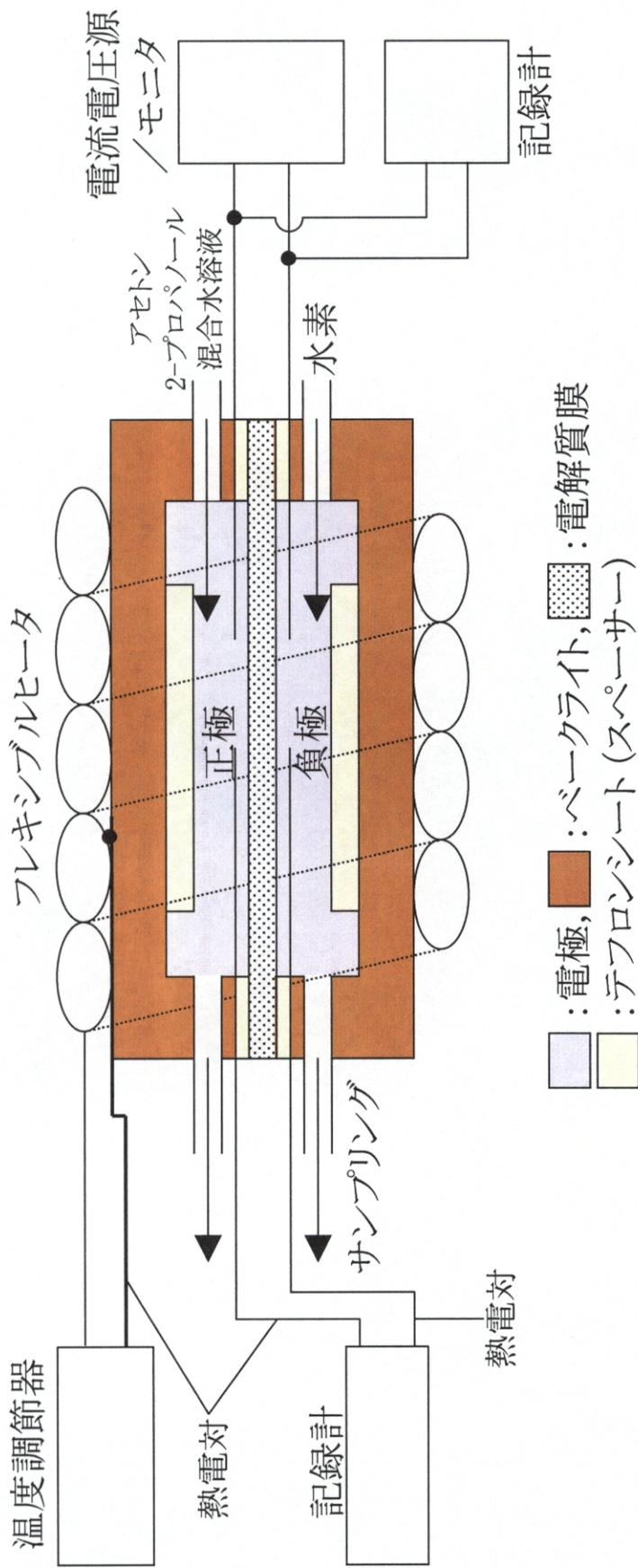


Fig. 3-10 水素／アセトン系電池

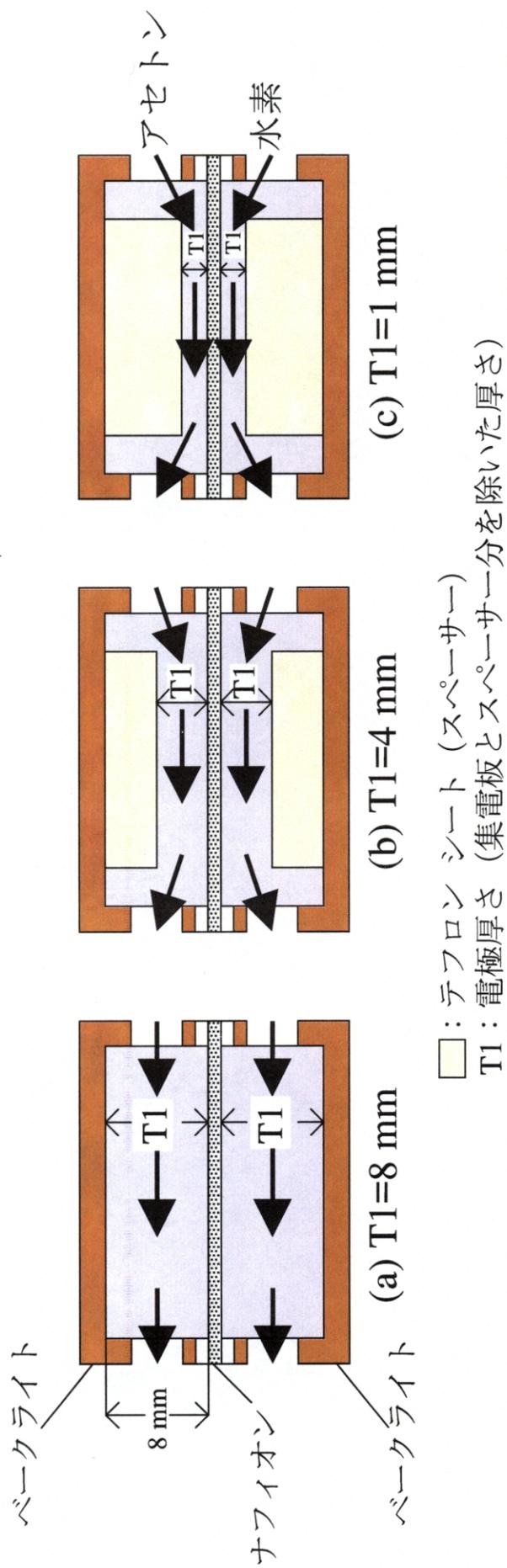
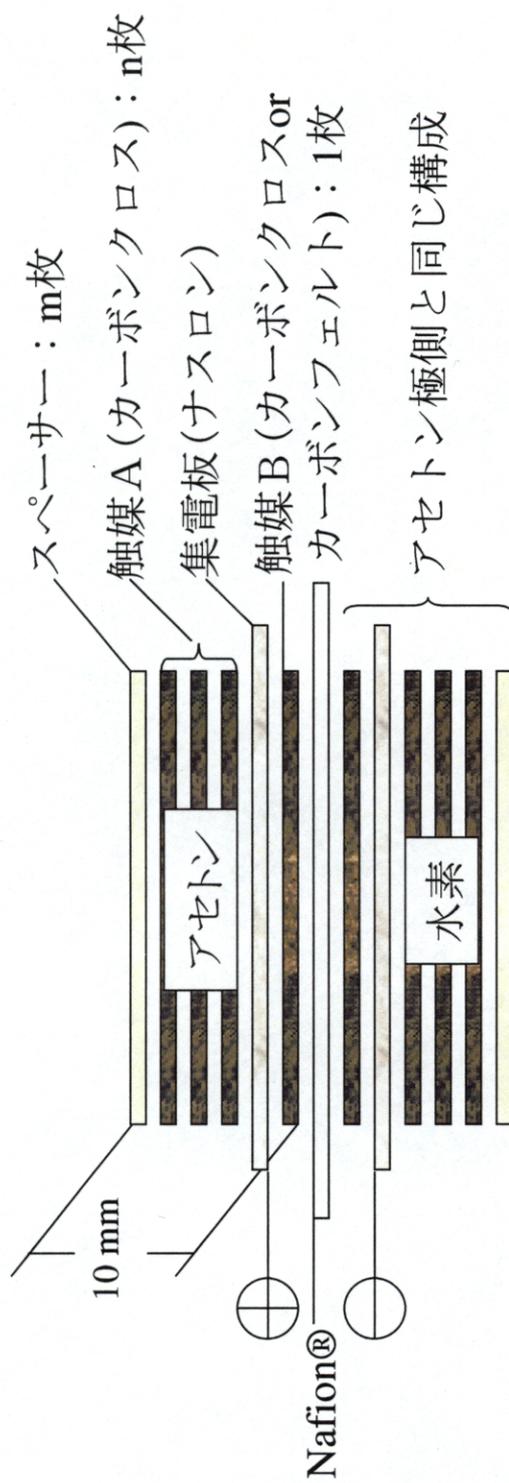


Fig. 3-11 電極触媒厚さ(T1)と反応物質の流れの関係

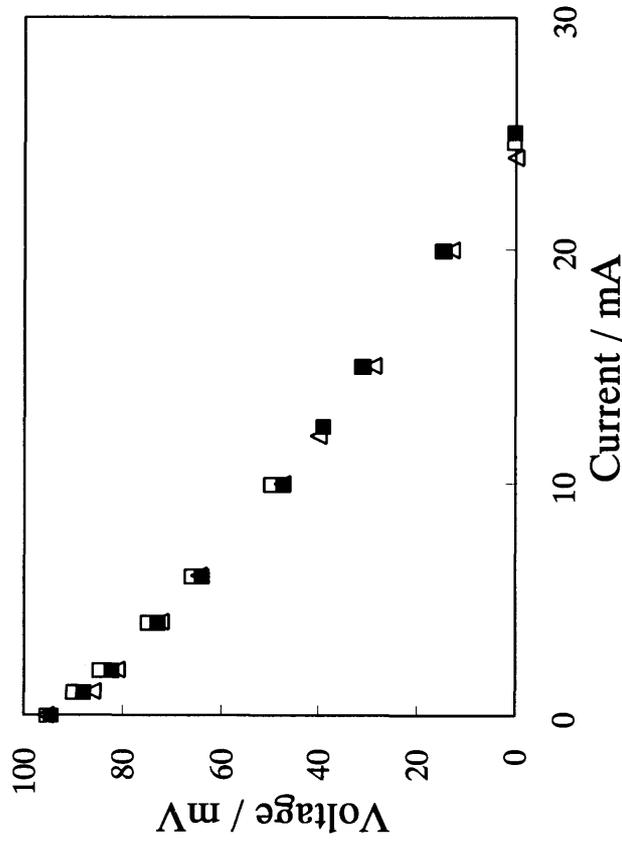


スペーサー厚さ：1 mm/枚，集電板厚さ：約1 mm/枚

電極厚さ1 mm 当たりのカーボン枚数  $s$  (枚/mm) は  $s = \frac{1+n}{10-(m+1)}$

電極厚さ  $T1$  (mm) は  $T1 = 10 - (m + 1)$

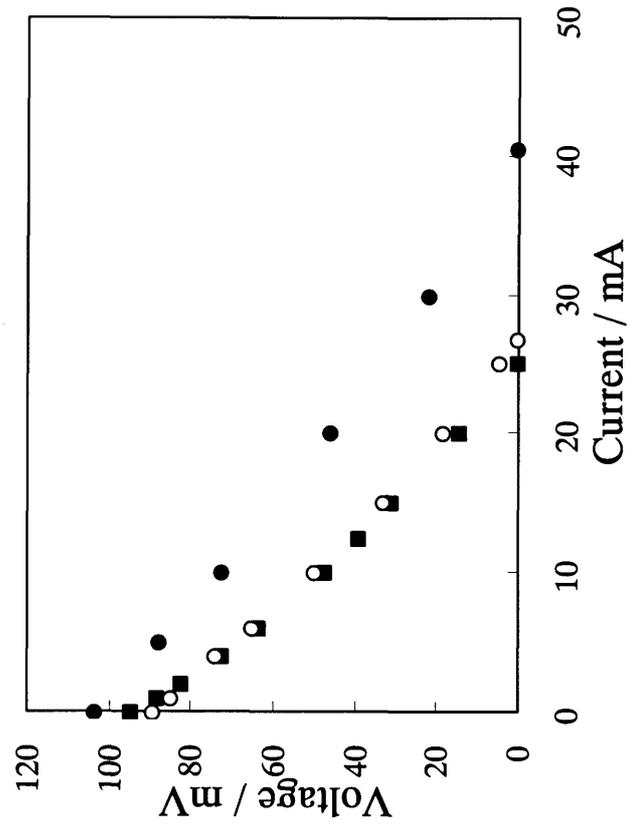
Fig. 3-12 電池内部の構成



Catalyst A: 5 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Catalyst B: 30 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Temperature around anode: 60 °C  
 T1 = 3 mm, s = 2.0

Fig. 3-13 An effect of the temperature around the cathode on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell.

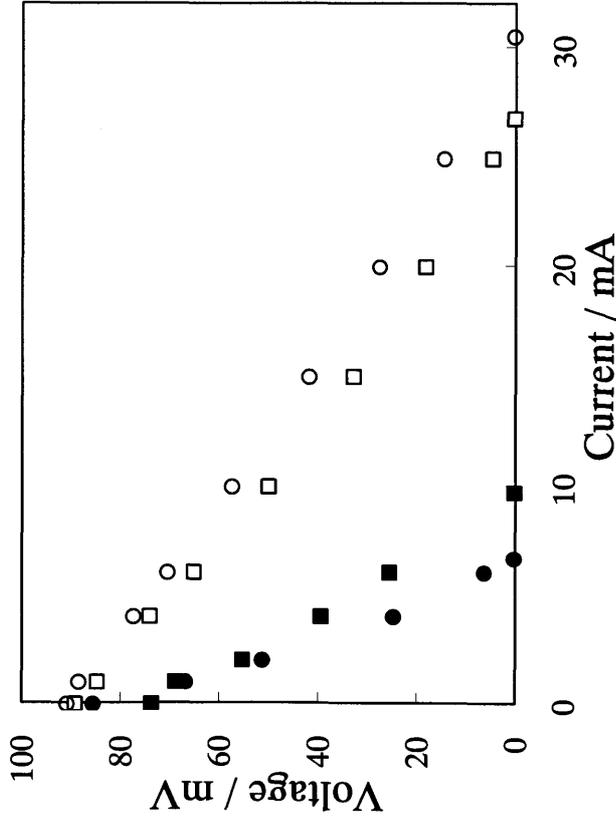
(□): 51.7 °C; (■): 51.4 °C; (△): 51.1 °C.



Catalyst A: 5 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Catalyst B: 30 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Temperature around anode: 60 °C  
 Temperature around cathode: 51 °C  
 s = 2.0

Fig. 3-14 An effect of the thickness of the electrode space (T1) on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell.

(○): 8 mm; (■): 3 mm; (●): 1 mm.

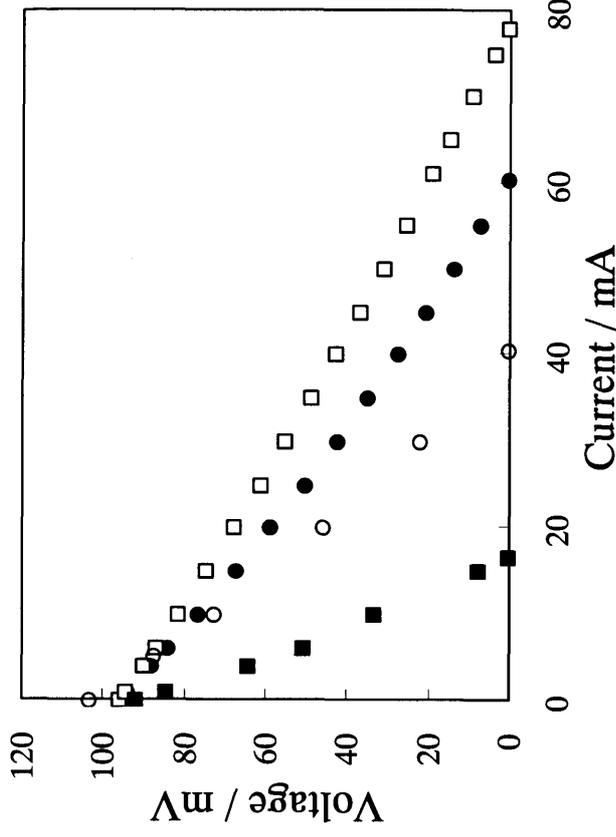


Temperature around anode: 60 °C  
 Temperature around cathode: 51 °C

Catalyst A: 5 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Catalyst B: 30 wt% Ru-Pt / carbon-felt  
 T1 = 1 mm, s = 3.0 (○); 2.0 (●).

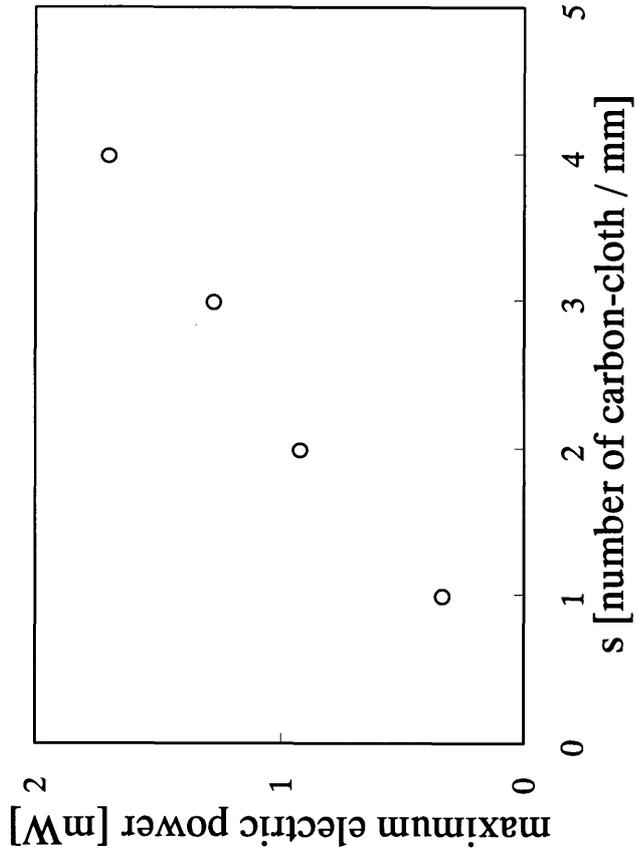
Catalyst A: 5 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Catalyst B: 30 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 T1 = 8 mm, s = 2.0 (□); 1.5 (■).

Fig. 3-15 An effect of “s” on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell.



Catalyst A: 0 wt% carbon-cloth  
 Catalyst B: 30 wt% Ru-Pt / carbon-cloth  
 Temperature around anode: 60 °C  
 Temperature around cathode: 51 °C  
 T1 = 1 mm

Fig. 3-16 An effect of “s” on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell.  
 (■): 1.0; (○): 2.0; (●): 3.0; (□): 4.0.



**Fig. 3-17 Relation between “s” and the maximum Electric power.**