

グリセリンを燃料に用いた中温作動形燃料電池の電極反応特性

106655 石山 啓介 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: direct alcohol fuel cell, glycerol electro-oxidation, intermediate temperature

1. 緒言

アルコールを直接の燃料として用いて発電する直接アルコール形燃料電池は、水素を燃料とした場合と比較して、燃料の貯蔵や運搬が容易である点、エネルギー密度が高い点、改質器不要で小型化、低コスト化が可能である点などの利点を有する。しかし、低温では電極上での反応速度が遅いこと、触媒のCO被毒が生じること、高価なPt触媒が不可欠であることなどの問題を抱えている。これらの問題の解決策として作動温度の高温化が考えられる。200~300の中温域で作動する中温作動形燃料電池(ITFC)は80程度で作動する固体高分子形燃料電池と比較して反応活性が向上し、高効率化や非白金触媒利用の可能性を有する。

当研究室の既往研究^[1,2]において、ITFCにおけるPt/C触媒上でのアルコールの直接酸化反応の検討が行われ、室温~100の低温域に比べて高効率で発電することが示されている。しかし、エタノールやエチレングリコールを燃料とした場合ではCH₄やCOの生成が確認され、高効率化に向けてそれらの酸化反応の促進が必要である。そこで本研究では燃料として多価アルコールの一種であるグリセリンに注目した。グリセリンはバイオディーゼル燃料製造の際に副生成物として生成され、その有効利用が望まれている。炭素原子それぞれにOH基を有しており、副生物の選択性が低く、完全酸化反応が容易に進行することが期待される。グリセリンの反応機構に関する研究は非常に少なく、燃料としての利用を考えた時、劣化の抑制や高効率利用を目指すためにその反応機構を解析することが必要不可欠である。

以上を踏まえ、本研究では中温域においてPt/C触媒を用いてグリセリンの電極酸化反応について検討を行った。中温域において高プロトン伝導性を示すリン酸二水素セシウム(CsH₂PO₄(以下CDPと略記する))を電解質に用いて電解質-膜接合体(MEA)を作成し、電気化学測定と生成物分析を行なった。その結果を定性的、定量的に分析することでグリセリンの電極反応機構について考察を行った。その結果から、グリセリンを燃料として高効率に用いる場合に必要要素を抽出し、その指針を示すことを目指した。

2. 実験方法

市販のPt/C(Pt: 46.9 wt%)、PTFE、水から成る混合ペーストをカーボンペーパーに塗布し、350で熱処理した試料を電極とした。蒸発乾固法によりCDP/SiO₂複合体(SiO₂: 1 wt%)を合成し、ペレット状に成型した試料を電解質とした。CDP飽和溶液を浸透させた電極を電解質ペレットに圧着することでMEAを作製した。電極上のPt担持量2 mg cm⁻²、電極面積は0.57 cm²とした。本研究で使用した測定装置図を図1に示す。

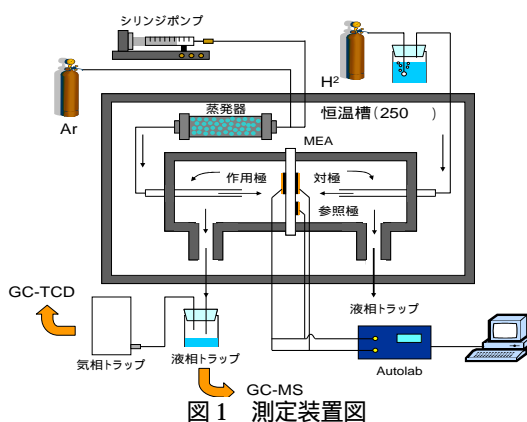


図1 測定装置図

作製した電池を測定装置に取り付け、電気化学測定と反応生成物分析を行った。作用極にグリセリン、水、アルゴンの混合気体(モル比 1:80:19 (組成))とモル比 1:40:59 (組成))を供給し、対極に水と水素の混合気体(モル比 49:51)を供給した。対

極側に参照極を取り付け、半電池による測定を行った。電極電位は可逆水素電極 (RHE) 基準で示した。作動温度は 250 とした。酸化電流はサイクリックボルタンメトリー (CV) で測定し、擬定常状態 (掃引速度: 1 mV s^{-1}) で評価を行った。CVは自然電位(約 110 mV)から 1000 mV 程度の範囲で測定した。また、各電位で定電位での電流密度の変化を測定し、同時に反応後の反応生成物の気相成分と液相成分を捕集し、それぞれGC-TCD、HPLC、GC-MSによって分析を行った。全ての物質について考慮することは不可能であるので、HPLCの屈折率検出器によって検出された比較的生成量が多い物質について検討を行った。

3. 結果及び考察

3-1. グリセリン酸化電流と電位の関係

組成 の条件での CV を図 1 に示す。低電位域から比較的高い電流密度が観測された。その上昇は 400 mV 程度で収束し、その後再び、ゆっくりと電流密度が上昇し、電位を増加させるにつれ傾きが大きくなる様子が確認された。正方向の掃引と負方向の掃引は概ね一致し、可逆の反応が起きていると言える。

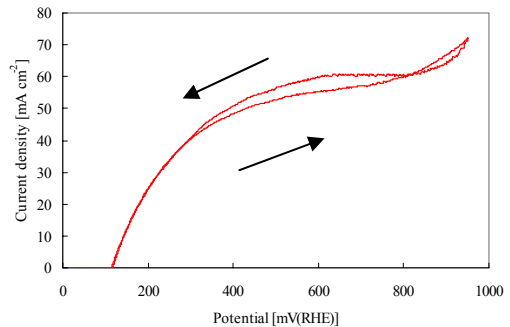


図 2 グリセリン電極酸化反応の CV

3-2. グリセリン電極反応の S/C 比依存性

グリセリン電極酸化反応の S/C 比 (水と燃料の炭素の割合) 依存性について検討を行った。二つの燃料組成 (組成 (S/C=80) と (S/C=40)) において 550 mV の定電位でその電流密度の時間変化を測定した。その結果を図 3 に示す。800 秒と 1800 秒での電流密度の値を比較したとき、組成 は 3 % の電流密度の減少であつたのに対し、組成 は 14.6 % と電流密度の減少が大きかった。

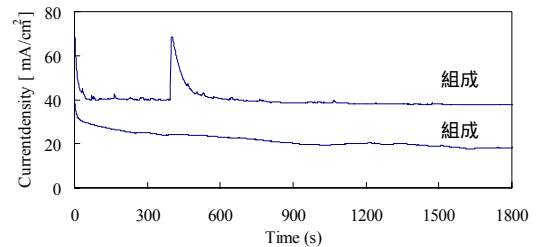


図 3 組成 , での 550 mV における電流密度変化

測定後の MEA の状態を観察したところ、組成 では、あまり MEA の状態に変化が観察されなかったのに対し、組成 では全体に燃料のグリセリンが反応したと考えられる茶色や黒色の固形物の付着が観察された。これは S/C 比が低いためにグリセリンの脱水反応が進行し、高分子化を起こして固形物となって付着した可能性が高いと考えられる^[3]。これら結果を踏まえて、以下の実験では安定して実験をすることが出来る組成 で実験を行った。

3-3. 反応生成物分析

各電位における主な反応生成物の生成速度を図 4 に示す。気相成分として H_2 , CH_4 , CO , CO_2 及び微量の C_2H_4 , C_2H_6 が検出された。 H_2 は自然電位で比較的多量に生成し、低電位域から急激に生成速度が減少する様子が観測された。 CO_2 は電位の上昇と共にその生成速度が増加する傾向が観測された。中温域でエタノールやエチレングリコールを燃料とした既往研究^[1,2]に比べて、グリセリンの場合は副生成物の CO や CH_4 の生成速度が比較的低かった。同報告より、中温域では熱分解及び水蒸気改質反応による H_2 生成と後続の H_2 の電極酸化反応と同時に、アルコールの直接完全酸化反応が並行して進行

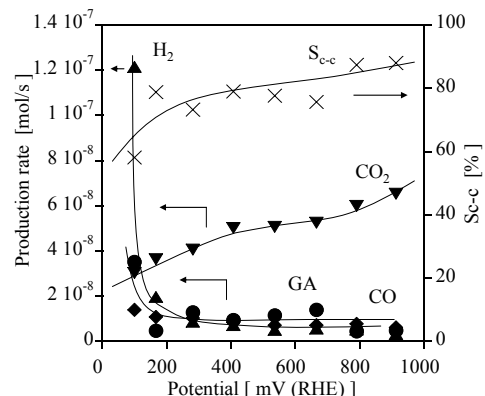
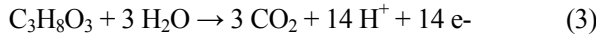


図 4 各電位での主な反応生成物の生成速度

すると報告されている。以下にその式を示す。



グリセリンにおいても、低～中電位域では式 (1), (2) の反応が支配的に起き、高電位域では式 (3) で表される直接酸化の寄与が大きくなるために図 2 のような電流密度の挙動、そして図 4 のような H_2 と CO_2 の生成速度の変化が観察されたと考えられる。

液相成分として、一分子に炭素を二つ持つ C2 化合物のグリコール酸 (GA)、酢酸、そして一分子に炭素を三つ持つ C3 化合物のヒドロキシアセトン、1,2-プロパンジオール、プロピオン酸、アクリル酸、アセトンが検出された。その中でも GA が反応の主生成物であった。その生成速度も図 3 に示した。GA は自然電位で比較的多量に生成し、低電位域から急激な生成量の減少が観察された。その他の C3 生成物は検出されたもののその選択性は非常に低かった。

また、C-C 結合開裂率を以下の(5)式で定義し、算出した。その結果も合わせて図 4 に示す。

$$S_{c-c} = \frac{(M_1 + 0.33 M_2)}{M_{all}} \quad (5) \quad (M_n: \text{炭素数}n\text{の生成物の炭素のモル数})$$

C-C結合開裂の選択率は、自然電位でも 60 %程度、低電位領域で 80%程度と高い値を示した。また、電位の上昇によってC-C結合の開裂が促進される傾向が観察された。中温域では、低温域では数%と進行しにくいC-C結合開裂が容易に進行することが分かった^[4]。

3-4.電極反応機構

以上の結果を踏まえ、中温域のグリセリン電極反応機構の模式図を図 6 に示す。

図示したように熱分解で C1 化合物まで分解される C1 経路、グリコール酸を主とした C2 化合物を生成する C2 経路、C3 化合物を生成する C3 経路に分けることが出来ると考えられる。それらの経路の選択率を図 7 に示す。自然電位では C2 経路の選択性は C1 よりも大きい低電位領域から C1 経路の選択率が C2 経路より高くなり、高電位域では 80 %以上と高い C1 経路選択性を示す。ゆえに C-C 結合開裂ならびに完全酸化を目指したとき、熱反応よりも電極酸化反応の寄与を促進することが重要と考えられる。また C3 化合物の一つであるアクリル酸は高分子化による炭素析出の原因となる物質だと考えられ、触媒の劣化の原因となりうる。本実験の条件では非常に C3 経路の選択率は低い、この経路の選択性を抑える工夫が必要であると考えられる。

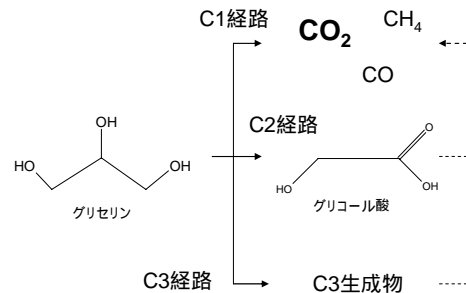


図 5 グリセリン電極反応の模式図

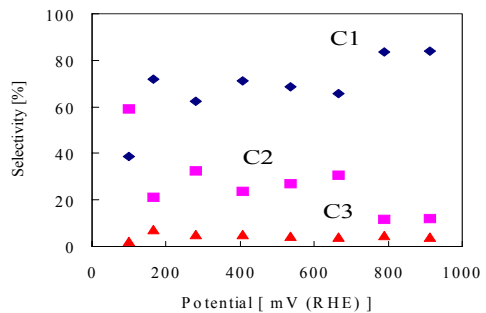


図 6 反応経路の選択率

3-5.電極反応モデル

以上の結果から中温域のグリセリンの電極反応において、グリセリンの直接酸化反応に加えて熱反応で生成した水素の酸化反応の寄与が考えられる。そこで、グリセリンの熱反応で生成した水素の酸化反応 (式 1,2) を反応 A、グリセリンの直接電極酸化反応 (式 3) を反応 B としてその並列モデルを作成し、電極反応に与えるそれぞれの反応の寄与の解析を試みた。

反応 A に関して、電荷移動過程を考慮し、反応過電圧 $\eta_{act(A)}$ と酸化電流密度 $i_{(A)}$ の関係を Butler-volmer 式から立式した。また、熱反応によって生成する水素はグリセリンに比べて非常に薄いため、水素の酸化反応に関しては物質移動過程についても考慮し、濃度過電圧 $\eta_{conc(A)}$ と

電流密度 $i_{(A)}$ の関係を立式した。

$$i_{(A)} = i_{0(A)} \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act(A)}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta_{act(A)}}{RT}\right) \right\} \quad (7)$$

$$\eta_{act(A)} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{i_{(A)}}{2i_{0(A)}}\right) \quad (8) \quad \eta_{conc(B)} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i_{(A)}}{i_{lim(A)}}\right) \quad (9)$$

$i_{0(A)}$ は交換電流密度、 n は移動する電子数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $i_{lim(A)}$ は限界電流密度である。 $i_{lim(A)}$ は、自然電位と900 mVでの水素濃度の差が反応で消費されたと仮定し、その濃度差から算出した。また、移動係数 $\alpha_{(A)}$ は0.5と仮定した。

一方、反応Bについても同様に電荷移動過程を考慮して立式した。

$$\eta_{act(B)} = \frac{RT}{F\beta} \sinh^{-1}\left(\frac{i_{(B)}}{2i_{0(B)}}\right) \quad (10)$$

$\eta_{act(B)}$ は反応過電圧、 $i_{0(B)}$ は交換電流密度である。 β は移動係数 $\alpha_{(B)}$ と移動する電子数 n の積を置きなおしたものである。

反応Aと反応Bが並列して進行しているものと考え、総括の過電圧 η_{total} と電流密度 i_{total} を以下の式で表す。

$$\eta_{total} = \eta_{act(A)} + \eta_{conc(A)} = \eta_{act(B)} \quad (11)$$

$$i_{total} = i_{(A)} + i_{(B)} \quad (12)$$

以上のようなモデルを作成し、 $i_{0(A)}$ 、 $i_{lim(A)}$ 、 $i_{0(B)}$ 、 β をパラメーターとしてフィッティングを行った。 i_{exp} は実験値である。このフィッティングにより概ねの傾向を再現することが出来た。900 mV時での i_{total} における i_B の割合は40%であり、電極反応における熱反応の寄与が直接酸化反応よりも大きいことが分かった。また、この i_B の挙動は、完全酸化を仮定し自然電位からのCO₂の濃度変化から換算した電流密度の挙動と一致した。これより、完全酸化反応の進行には反応Bの寄与を大きくすることが有効である。

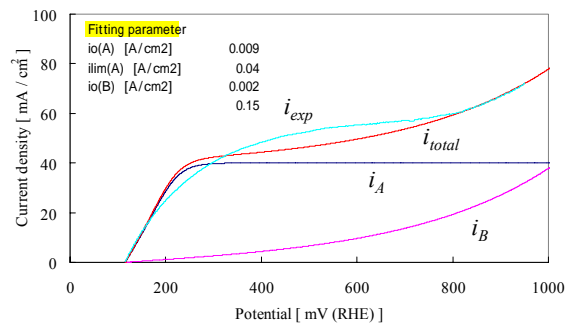


図7 CVのフィッティング結果

以上より、グリセリンの中温域でのPt/C触媒上での電極反応において、熱反応で生成するH₂の電極酸化反応とグリセリンの直接酸化反応が並行して起きることで低温域と比較して高いC-C結合開裂選択率、CO₂選択率を示し、高効率で完全酸化反応が進行することが分かった。本研究の条件では電極反応における熱反応の寄与が大きいことが示された。熱反応は触媒の劣化に繋がるC3化合物の生成の選択性にも関わるのに加え、完全酸化反応の進行には直接酸化反応の寄与を大きくすることが有効であることが示されたので、供給ガス流速の向上や触媒構造の最適化などにより触媒の劣化の抑制やCO₂への完全酸化効率の向上の可能性がある。

4. 結言

250 の中温域におけるグリセリンの電極反応は熱反応と直接酸化反応が並列して進行し、高効率に反応が進行する。高効率化や劣化抑制に向けて、電極酸化反応における直接酸化反応の寄与を大きくすることが有効であることが示された。

【参考文献】 [1] I. Shimada et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) B369. [2] F. Kosaka et al., *Electrochim. Acta.*, **56** (2011) 10093. [3] A. Corma et al., *J. catal.*, **257** (2008), 163 [4] J. Schnaidt et al., *J. Electroanal. Chem.* **661**(2011), 250