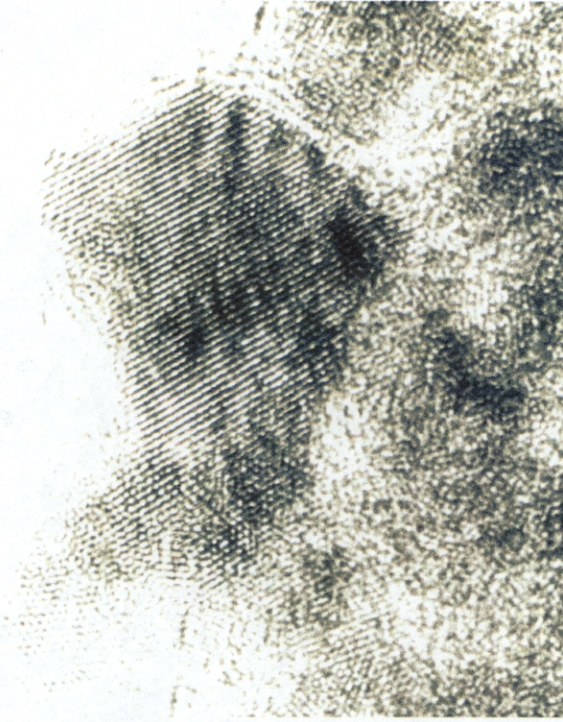


Pd/Ru = 1.56



Pd/Ru = 0.90

200kV, $\times 500,000$, JEM-2010F(JEOL)

Fig. 4-11 TEM image and EDX particle composition of a carbon-supported Pd-Ru composite metal catalyst

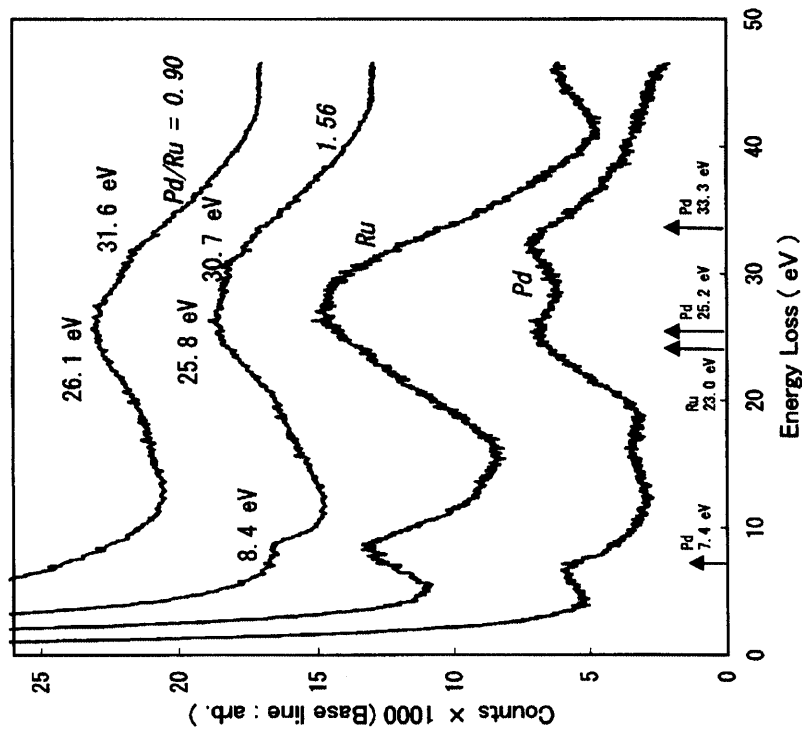
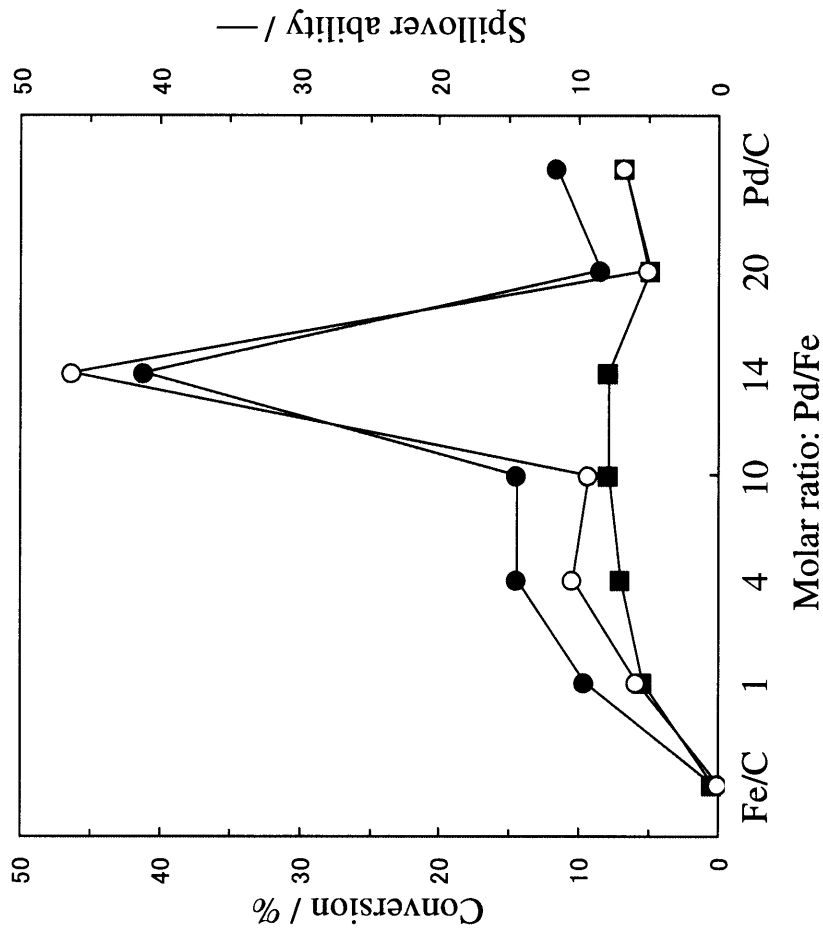


Fig. 4-12 Plasmon loss spectra of carbon-supported Pd, Ru and Pd-Ru composite fine particles



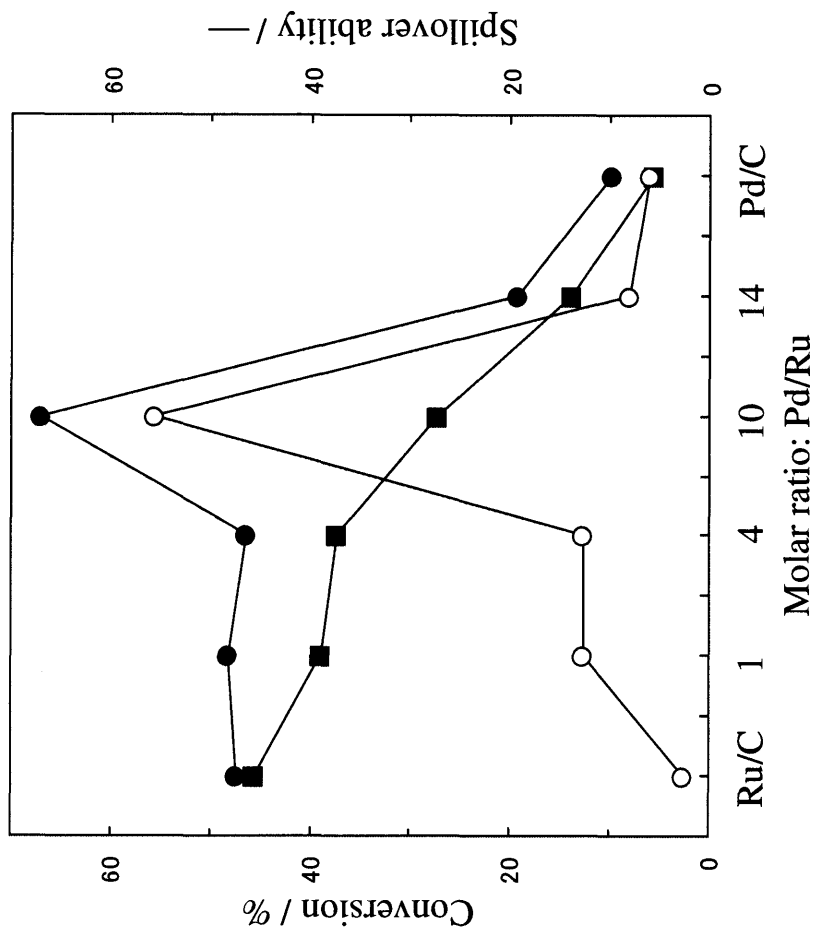
Conversion: ● Acetone (2 h) / %, ■ Gaseous hydrogen (2 h) / %

○ Spillover ability / —

Catalysts: 5 wt% Pd-Fe/C

Reaction conditions: Liquid-film state (500 mg catalyst / 1.25 ml 2-propanol) under boiling and refluxing (90 °C heating and 5 °C cooling)

Fig. 4-13 Dehydrogenation and hydrogen spillover from 2-propanol with Co-impregnated Pd-Fe Bimetallic catalyst



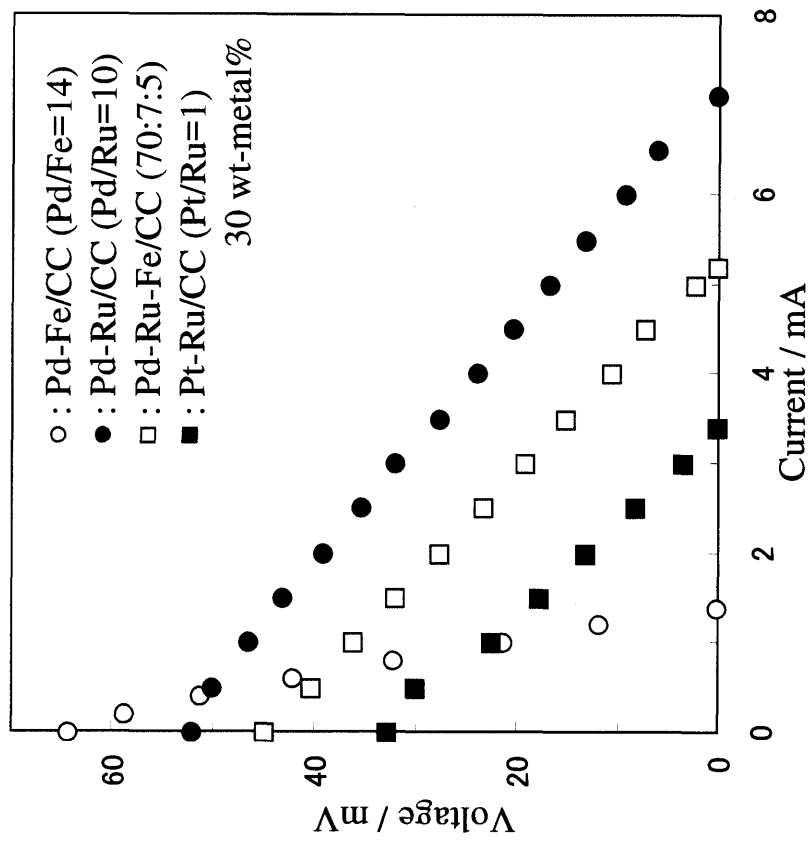
Conversion: ● Acetone (2 h) / %, ■ Gaseous hydrogen (2 h) / %

○ Spillover ability / —

Catalysts: 5 wt% Pd-Ru/C

Reaction conditions: Liquid-film state (500 mg catalyst / 1.25 ml 2-propanol) under boiling and refluxing (90 °C heating and 5 °C cooling)

Fig. 4-14 Dehydrogenation and hydrogen spillover from 2-propanol with Co-impregnated Pd-Ru Bimetallic catalyst



Cathode: Pt-Ru/CC (30wt-metal%, Pt/Ru=1)
 Substrate flow rate: 0.8 ml/min as aqueous solutions
 (2-Propanol (50 vol%) for anode and acetone (10 vol%) for cathode)
 Electrolyte: Nafion®117 (thickness 0.183 mm) 2 x 2 cm²
 Cell temp.: 60 °C

Fig. 4-15 Current-voltage characteristics of
 2-propanol / acetone cell

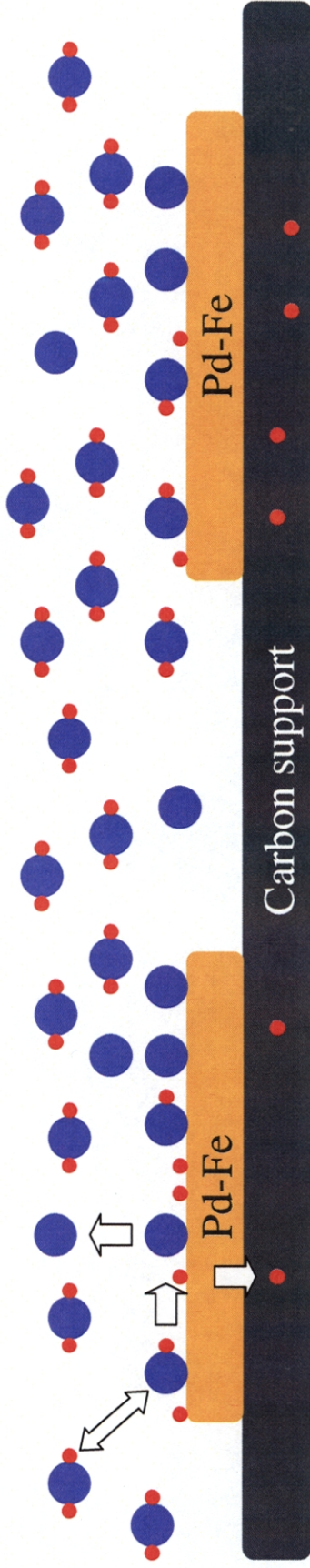
水素／アセトン系電池

※水素の解離吸着は熱的平衡過程



2-プロパノール／アセトン系電池

※2-プロパノールからのアセトンと水素の生成は吸熱過程(非平衡過程)



●: 2-プロパノール, ●: アセトン, ●●: 水素分子, ●: 水素原子

Fig. 4-16 水素／アセトン系燃料電池と2-プロパノール／アセトン系電池の負極の様子

第5章 熱再生型電池システム構築への展望

第5章 熱再生型電池システム構築への展望

5.1. <緒言>

2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池の各要素技術について検討を行ってきた。第2章では2-プロパノール脱水素反応について検討し、脱水素反応機構、液膜式反応や光脱水素反応の特徴を明らかにした。第3章では水素／アセトン系電池について検討し、反应用セルの内部構成の重要性、正極におけるアセトン水素化反応水素化反応速度を向上させることが電池出力特性の改善に不可欠であること、を明らかにした。第4章では2-プロパノール／アセトン系電池について検討し、起電力の大きさはギブス自由エネルギーではなく負極触媒性能に依存すること、水素スプillover能を有する触媒を用いることにより起電力が増大すること、液膜式反応との組み合わせにより一層の起電力の増大が期待できること、を明らかにした。

本章では、これらの結果を踏まえ2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池のエネルギー変換システムとしての可能性について検討した。まず5.2.では熱から電力を回収・利用する、熱再生循環システムの提案を行い、その概念および有効性についてカスケードシステムと比較しつつ述べている。更に、熱再生循環システムにおける2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池の位置付けについて評価を行った。5.3.では、水素／アセトン系電池の出力密度について試算した。5.4.では2-プロパノール／アセトン系電池に液膜式脱水素反応を適用した場合における出力密度について試算を行った。5.5.では試算結果を元に2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池と他の低品位熱エネルギー変換システムとの比較を行い、本熱再生型電池システムの特徴、優位性についてまとめている。

5.2. <熱再生循環システムとカスケードシステム>

熱エネルギーの効率的な利用方法として知られているカスケードシステム[1]はFig. 5-1のように構成される。このシステムは、作動温度の異なる個々の熱エネルギーシステムを熱輸送システムとつなぎ合わせ、高温の熱から順次低温で動作するシステムに熱を流すことにより全体として熱エネルギーの有効利用を図るものである。これに対し、著者らが提案する熱再生循環システムではFig. 5-2に示したようにヒートポンプを用いて昇温することにより、部分的に低温側から高温側へ熱を逆流させている[2]。カスケードシステムでは熱は高温側から低温側にしか流れないが、ヒートポンプの性能が十分高ければ、このように熱を循環・再利用することにより熱エネルギーを一層効率的に利用することができる。

どのような条件の時に、ヒートポンプ等を用いて熱を循環・再利用した方が有利になるのか、以下の解析モデルを用いて評価を行った。

5.2.1. 熱再生循環システムの解析

熱再生循環システムの解析モデルをFig. 5-3に示す。本モデルでは、Fig. 1-1に示したように低品位の工場排熱を有効利用する観点から、300℃以下の熱を熱電素子によ

り電気に変換し、そこからの排熱をケミカルヒートポンプにより昇温して再び熱電素子の高温熱源として利用している。

熱再生循環システムへ 573 K の排熱が供給され、熱電素子により直接電気に変換される。高温側で作動する PbTe 系熱電素子 (TED1) と低温側に用いる Bi₂Te₃ 系熱電素子 (TED2) の 2 種類を用いた。TED1 の入口および出口と、TED2 の出口の温度は各々 573 K, 453 K, 353 K と仮定した。

熱電素子の効率 η_{TED} は Eq. (1) で示される [3]。

$$\eta_{\text{TED}} = \eta_{\text{carnot}} \cdot \frac{(1 + Z \cdot \bar{T})^{1/2} - 1}{(1 + Z \cdot \bar{T})^{1/2} + T_L / T_H} \quad (1)$$

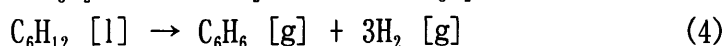
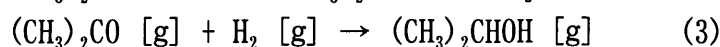
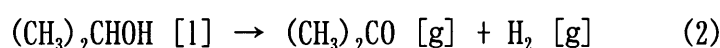
$$\left[\bar{T} = (T_H + T_L) / 2, \eta_{\text{carnot}} = (T_H - T_L) / T_H \right]$$

ここに、 η_{TED} : 熱電素子の効率, Z : 性能指数, T_H, T_L : 熱電素子の高温側、低温側の温度である。

本システムで用いる熱電素子は Fig. 5-3 に示したように 300°C 以下の温度で最も性能指数が高い Bi₂Te₃ を低温側、PbTe を高温側に用いることとした。Bi₂Te₃ の性能指数はおよそ 3.0×10^{-3} [4] なので、 $T_L = 353$ K, $T_H = 453$ K の条件では Eq. (1) より η_{TED} は 0.047 と見積られる。また、PbTe の性能指数はおよそ 1.5×10^{-3} [5] であり $T_L = 453$ K, $T_H = 573$ K の条件では η_{TED} は 0.033 となる。なお、熱電素子の性能を向上させるために、例えば PbTe にナトリウムをドーピングして性能指数を向上させる傾斜機能材料が開発されつつある [6]。傾斜機能材料では、ナトリウムのドーピング量を変化させるにより性能指数およびその温度依存性を変化させることができる。PbTe では 400~600 K の温度域において、 5×10^{18} 、あるいは $10^{19}/\text{cm}^3$ のドーピングのいずれかを用いるよりも、それを複合して用いた方が一層大きな性能指数を得ることができる。従って、本解析ではこのような材料が可能と考え、熱電素子の効率を仮定した。

TED2 から排出される 353 K の熱は従来のカスケディングシステムでは未利用のまま大気中に放出されていたが、熱再生循環システムではケミカルヒートポンプを用いてこの熱を昇温し、熱電素子の入口の熱源として再利用する。ケミカルヒートポンプの概念図は既に Fig. 1-2 に示している。熱電素子の場合と同様に温度域に応じて 353 K から 453 K に昇温する 2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプ (CHP1) と 453 K から 573 K に昇温するシクロヘキサン/ベンゼン/水素系ケミカルヒートポンプ (CHP2) の 2 種類を用いるものとする [7]。

CHP1 の吸熱反応器および発熱反応器で進行する化学反応を各々 Eq. (2), (3) に、CHP2 の吸熱反応器および発熱反応器で進行する化学反応を各々 Eq. (4), (5) に示した。



これらのヒートポンプの熱効率は Eq. (6) で定義される。

$$\eta_{\text{CHP}} = Q_{\text{H}} / Q_{\text{L}} \quad (6)$$

ここに、 η_{CHP} ：ヒートポンプの熱効率、 Q_{L} ：吸熱側反応器に温度 T_{L} で供給される熱量、 Q_{H} ：発熱反応器から温度 T_{H} で回収される高温熱の熱量である。

熱力学第 2 法則から導かれる熱効率の最大値は Eq. (7) で表される。

$$\eta_{\text{CHPmax}} = \frac{1 - (T_{\text{C}} / T_{\text{L}})}{1 - (T_{\text{C}} / T_{\text{H}})} \quad (7)$$

ここに、 η_{CHPmax} ：熱効率の最大値、 T_{C} ：冷却器の温度である。

熱再生循環システムでは 353 K の低品位熱を 303 K の冷却分離仕事により 473 K または 573 K に昇温する。2-プロパノール/アセトン/水素系について、 $T_{\text{L}}=353$ K, $T_{\text{H}}=453$ K, $T_{\text{C}}=303$ K とすると η_{CHPmax} は 0.43 と求められる。シクロヘキサン/ベンゼン/水素系では、 $T_{\text{L}}=453$ K, $T_{\text{H}}=573$ K, $T_{\text{C}}=303$ K より、0.70 と見積ることができる。

なお、電力駆動圧縮機利用のヒートポンプシステムの成績評価には主として COP が用いられるが、本論文で採用しているケミカルヒートポンプは可逆反応を利用したシステムであり、システムに加えられる電気による仕事は非常に小さいため、従来の定義に従えば COP は非常に大きな値となる。ケミカルヒートポンプで使用される電力は 0 ではなく、詳細にシステム解析を行う場合には当然考慮する必要があるが、今回のシステム解析では熱効率を採用して計算した。

ここで、573 K の排熱を電力に変換する割合をシステム効率と定義する。システム効率 η_{SYS} は Eq. (8) で表される。

$$\eta_{\text{SYS}} = W_{\text{SYS}} / Q_{\text{SYS}} \quad (8)$$

ここに、 η_{SYS} ：システム効率、 W_{SYS} ：TED1, 2 から得られる電力、 Q_{SYS} ：排熱の熱量である。

このモデルでは、CHP1 から排出される熱は TED2 の高温熱源として用いられるか、CHP2 により更に昇温され TED1 の熱源として用いられる。結局、 η_{SYS} はケミカルヒートポンプや熱電素子の効率等の関数として Eq. (9) のように示すことができる (式の導出は付録)。

$$\eta_{\text{SYS}}(a_1, a_2, b_1, b_2, \alpha) = a_1 + \frac{(1-a_1) \cdot (1-a_2) \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot \alpha \cdot a_1 + a_2 \cdot (1-a_1)}{1 - (1-a_1) \cdot (1-a_2) \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot \alpha - (1-a_2) \cdot (1-\alpha) \cdot b_1} \quad (9)$$

ここに、 α ：CHP1 から排出される熱のうち、CHP2 に送られる熱の割合、 a_1, a_2 ：TED1, 2 の効率、 b_1, b_2 ：CHP1, 2 の効率である。

以上の条件に基づいて、以下のようにシステム評価を行った。具体的に示すために、傾斜機能材料の開発により熱電素子の効率が0.05程度まで向上すると仮定し、ヒートロス等の損失低減によりケミカルヒートポンプの効率が0.30程度になると考え、 a_1 , a_2 , b_1 , b_2 を各々0.05, 0.05, 0.30, 0.30とした時の、ヒートポンプの有無とシステム効率との関係を Fig. 5-4 に示した。熱再生循環システムのシステム効率はヒートポンプを設置しない従来型カスケードシステムのものに比べ10~20%ほど向上し、熱エネルギーをより有効に利用することが可能であることが明らかになった。

しかし、Fig. 5-4 に示されたように α の増大に伴って、システム効率 η_{SYS} は低下する。したがって、ケミカルヒートポンプと熱電素子の効率が与えられた場合に、 η_{SYS} を最大にする α の条件について以下のように二つの場合について検討した。

(i) 熱電素子の効率を主にした場合

a_1 , a_2 , b_1 , b_2 が一定であると仮定した場合、 α が大きいほど η_{SYS} が増大する条件は α を x , y の変数で示すと Eq. (10) で表される。

$$\eta_{SYS}(a_1, a_2, b_1, b_2, x) > \eta_{SYS}(a_1, a_2, b_1, b_2, y) \quad (10)$$

ただし $1 > x > y > 0$

Eq. (10)より Eq. (11)が得られる (式の導出は付録)。

$$a_1 > \beta \quad (11)$$

ただし

$$\beta = a_2 \cdot (1 - b_2) / \{b_2 \cdot (1 - a_2) \cdot (1 - b_1)\} \quad (12)$$

一例として、 a_2 , b_1 , b_2 を各々0.05, 0.20, 0.40と仮定した時の a_1 と η_{SYS} の関係を Fig. 5-5 に示した。この場合、 β は Eq. (12)より0.0987と求められ、その時の η_{SYS} は0.154である。従って、 a_1 が β より小さければ (図中の一点鎖線) α が0の時に η_{SYS} が最大に、大きければ (図中の実線) α が1の時に最大になることが確認できる。しかし、 α が η_{SYS} に及ぼす影響は a_1 に比べて小さい。

この結果より、 a_1 , a_2 , b_1 , b_2 が Eq. (11)を満たした場合は α が1の時に η_{SYS} が最大になることがわかる。即ち、解析モデルの高温側で作動するTED1の効率 a_1 が、 a_2 , b_1 , b_2 から求められる β より大きい時は α を1にして高温側へ熱を供給する方が低温側に熱を供給するより有利で、 a_1 が β より小さい時は α を0にして低温側だけで作動させる方が有利であることを示している。また、 a_1 と β が等しければ図中の破線で示したように α に関係なく η_{SYS} は一定である。これは、Table 5-1に示した、 $a_2=0.05$, $b_1=0.20$ と仮定した場合における a_1 , b_2 と η_{SYS} , β の関係、すなわち破線の領域で区分した値からわかる。

次に β と a_2 , b_1 , b_2 の関係について考察した。一例として、 $b_1=0.20$ と仮定した時の a_2 , b_2 と β の関係を Fig. 5-6 に示した。 a_2 が大きいほど、また b_2 が小さいほど β は増大する。 a_1 が各線より上の領域にある時、 α が大きくなると η_{SYS} もまた大きくなる。

また、Fig. 5-6 および Eq. (12) からわかるように a_2 および b_1 の増減と β の増減は一致する。これは、低温側で作動する TED2 と CHP1 の効率は α が小さいほど η_{SYS} に大きく影響するためである。一方、 b_2 と β の関係が a_2 や b_1 の場合と反対なのは、CHP2 の効率が η_{SYS} に及ぼす影響は α が大きい程顕著なためである。Table 5-1 に示されるように、 α が 1 の時には b_2 が大きくなると η_{SYS} が増大するのに対し、 α が 0 では b_2 は η_{SYS} に影響しない。

(ii) ヒートポンプの効率を主にした場合

α が大きいほど η_{SYS} が向上する条件は次のようにも書ける（式の導出は付録）。

$$b_2 > \gamma \quad (13)$$

ただし

$$\gamma = a_2 / \{a_2 + a_1 \cdot (1 - a_2) \cdot (1 - b_1)\} \quad (14)$$

一例として、 a_1 , a_2 , b_1 を各々 0.06, 0.03, 0.15 とした時の b_2 と η_{SYS} の関係を Fig. 5-7 に示した。この条件における γ は Eq. (14) より 0.3775 と求められる。 b_2 が a_1 , a_2 , b_1 より求められる γ より小さい場合には、図からわかるように α を 0 にして低温側に熱を供給した場合に η_{SYS} が最も高く、 b_2 が γ より大きい場合には高温側に熱を供給するほうが有利なことが確認できる。

γ と a_1 , a_2 , b_1 の関係は β の場合と同様に考えることができる。一例として $a_2 = 0.03$ と仮定した時の a_1 , b_1 と γ の関係を Fig. 5-8 に示した。 a_1 は小さい程、 a_2 , b_1 は大きい程 γ が増大することが確認できる。

以上のように、熱再生循環システムの有効性について検討を行った結果、ヒートポンプを用いることにより、従来型カスケディングシステムよりも 10~20%ほど熱エネルギーを有効利用できることが明らかになった。また、Fig. 5-3 の解析モデルにおいてシステム効率を最大にする α の条件について検討した結果、 α が 1 のとき、0 のとき、 α に無関係に一定の場合があり、その条件は熱電素子 1, 2 とケミカルヒートポンプ 1, 2 の効率から算出される指標（ β や γ ）によって見出されることが明らかになった。

5.2.2. 熱再生循環システムにおける 2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池の位置付け

5.2.1. において熱再生循環システムの有効性について明らかにした。5.2.2. では熱再生循環システムに 2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池を組み込んだときのシステム効率について、Fig. 5-9 に示す解析モデルを用いて評価を行った。

TED2 からの熱量を Y_{SYS} とすると、その熱を全て熱再生型電池 (TRC) に送ったときに得られる電力および効率は Eq. (15), (16) で表される。

$$W_{SYS-FC} = Y_{SYS} \cdot C_1 \quad (15)$$

$$\eta_{SYS-FC} = W_{SYS-FC} / Y_{SYS} = C_1 \quad (16)$$

ここに、 W_{SYS-FC} : TRC から得られる電力, C_1 : TRC の効率, η_{SYS-FC} : TED2 からの熱を全て

TRC に送ったときのシステム効率である。

TED2 からの熱量を全て CHP1 に送ったときに TED2 から得られる電力および効率は Eq. (17), (18) で表される。

$$W_{\text{SYS-TED}} = Y_{\text{SYS}} \cdot b_1 \cdot a_2 / \{1 - b_1 \cdot (1 - a_2)\} \quad (17)$$

$$\eta_{\text{SYS-TED}} = W_{\text{SYS-TED}} / Y_{\text{SYS}} = b_1 \cdot a_2 / \{1 - b_1 \cdot (1 - a_2)\} \quad (18)$$

ここに、 $W_{\text{SYS-TED}}$: TED2 から得られる電力、 a_2 : TED2 の効率、 b_1 : CHP1 の効率、 $\eta_{\text{SYS-TED}}$: TED2 からの熱量を全て CHP1 に送ったときのシステム効率である。

したがって、TED2 からの熱を全て TRC に送った方がシステム効率が高くなるのは、熱再生型電池、熱電素子、ケミカルヒートポンプの効率が以下の条件を満たしたときであることがわかる。

$$C_1 > b_1 \cdot a_2 / \{1 - b_1 \cdot (1 - a_2)\} \quad (19)$$

両者の優劣を比較する場合に、システム効率だけでなく出力密度もまた重要な要素となる。もし熱再生型電池の出力密度が極端に小さければ、たとえ Eq. (19) を満たしていても、膨大な設置容積が必要となるためである。特に、利用価値がなく捨てられている膨大な量の低品位熱を利用する本システムでは、システム効率よりも出力密度の大小の方が実用に際して重要な意味を持つと考えられる。

5.3. <水素／アセトン系電池の出力密度>

5.2. で熱再生循環システムにおける 2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池の位置付けについて評価した結果、システムを評価するうえで、効率だけでなく出力密度もまた重要な意味を持つことが示された。そこで 5.3. では水素／アセトン系電池の出力密度について試算を行った。

水素／アセトン系電池における内部抵抗が水素／酸素系燃料電池並み (500 mA/cm^2 で 100 mV の電圧低下) になると仮定すると、水素／アセトン系電池の起電力はギブスエネルギーによって決まる (水素 1 気圧で 100 mV) ので、 50 mV 、 250 mA/cm^2 程度 (12.5 mW/cm^2) の出力は得られると考えられる。

5.4. <2-プロパノール／アセトン系電池の出力密度>

2-プロパノール／アセトン系電池の起電力の大きさは、ギブス自由エネルギー変化ではなく負極触媒性能に依存する。負極における 2-プロパノール脱水素反応を液膜状態で進行させることができれば、負極の見かけ水素圧は大幅に上昇するので一層の起電力の増大が期待できる。伝熱面積 8 cm^2 、還流冷却 10°C 、脱水素触媒 Pd-Fe/C のとき 90°C 加熱の過熱液膜型反応では $134.64 \text{ mmol/h/metal-g}$ の反応速度が得られている (Table 4-5 から算出)。同じ触媒を用いて、別途 60°C 加熱の液相加熱型反応を行ったところ $0.60 \text{ mmol/h/metal-g}$ の反応速度が得られ、過熱液膜型の反応速度は液相加熱

型の 224.4 倍となることがわかった。負極触媒に Pd-Fe/C を用いて液膜状態で 2-プロパノール脱水素反応を進行させたとき、見かけ水素圧も 224.4 倍になると仮定すると、 $7.1 \times 10^{-4} \times 87.6 \times 224.4 = 1.39 \times 10^1$ (atm) と求められる (Table 4-3, 4-6 から算出)。一方、正極を 10°C に冷却し、正極触媒に Ru-Pt/C を用いたときの有効水素圧を Table 4-3 の 20~60°C の値から推算すると 1.27×10^{-5} (atm) と求められる。

したがって、以下の有効水素圧から推算される開路起電力は、Eq. (20) のネルンスト式から 179 mV と求められる。

負極(90°C)Pd-Fe (Pd/Fe=14): 有効水素圧 1.39×10^1 atm

正極(10°C)Ru-Pt (Ru/Pt= 1): 有効水素圧 1.27×10^{-5} atm

$$\begin{aligned}
 E &= R \cdot T / n \cdot F \cdot \ln(P_{2-p} / P_{acc}) \\
 &= 8.314 \times (90 + 273.15) \times \ln(1.39 \times 10^1) / (2 \times 96485) \\
 &\quad - 8.314 \times (10 + 273.15) \times \ln(1.27 \times 10^{-5}) / (2 \times 96485) \\
 &= 179 \text{ (mV)} \qquad \qquad \qquad (20)
 \end{aligned}$$

起電力が 179 mV になると考え、内部抵抗が水素／酸素系燃料電池並み (500 mA/cm² で 100 mV の電圧低下) になると仮定すると、90 mV, 450 mA/cm² 程度 (40.0 mW/cm²) の出力は得られると考えられる。

5.5. <熱再生型電池システムの優位性>

以上の試算結果を踏まえ、他のエネルギー変換システムと 2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池システムについて、主に出力密度について比較を行った。太陽エネルギー (太陽光) を電気に変換する太陽電池の出力密度はセルの変換効率と日射量に依存する。日射量はサンベルト地帯と呼ばれる海外の日射条件の良い場所でも約 1kW/m² なので、変換効率を 10% と仮定すると、出力密度は約 10.0 mW/cm² と求められる。熱を直接電気に変換する熱電変換素子については、実システムにおいては低温型とされる Bi₂Te₃ でも 250~200°C 程度の温度を想定している。したがって、100°C 以下の加熱による発電は検討例が少ないが、北海道羅臼町の温泉水を利用した発電試験では 96°C 加熱、13°C 冷却 (フィン無し) の条件下で 30.8 mW/cm² の出力が得られている [8]。また、毒性が強い元素 (Te) を使用しているため、環境負荷が大きいという問題がある。

これに対し、2-プロパノール／アセトン系電池では、液膜式反応を適用することにより 40.0 mW/cm² 程度の出力が期待できる。また、環境負荷の大きい物質は使用していないため、出力密度および環境負荷の観点から、本電池は低品位熱の利用システムとして有望であると考えられる。

水素／アセトン系電池で試算された 12.5 mW/cm² の出力密度は太陽電池のそれよりも大きい、熱電変換素子や 2-プロパノール／アセトン系電池に比べるとかなり小さい。しかし、水素／アセトン系電池反応は等温場で進行させるので直列化が容易で簡単に電圧を高めることができる。容積当たりの出力でみると熱電変換素子や 2-プロパノール／アセトン系電池に比べそれほど不利でないと考えられるので、これもまた低品位

熱の利用システムとして有望であり、今後さらに検討を進める必要があると思われる。

5.6. <本システムの適用イメージと可能性>

本システムの適用例として、セメント焼成炉からの排熱利用が考えられる。窯業・焼成炉からの総排出熱量は 4.23TJ/h、うち 100～149℃の低品位ガス排熱は 1.57TJ/h(436MW-h)となっている[9]。この排熱に 2-プロパノール/アセトン系電池を適用して発電する場合、再生器の熱源としてこの排熱を利用し水素/アセトン系電池により発電する場合、さらに両者を組み合わせて発電する場合が考えられる。本論文では 2-プロパノール/アセトン系電池を適用して発電する場合を考え、出力について試算した。適用イメージを Fig. 5-10 に示した。すなわち、円筒型反応器の内壁(カソード)にルテニウム-白金複合触媒を担持し、円筒型反応器の外壁(アノード)にパラジウム-鉄複合触媒を担持している。その上で、円筒管内にアセトンを、外側(shell側)に 2-プロパノールを流し、熱再生型電池としている。熱再生型電池(2-プロパノール/アセトン系)の出力密度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ が達成できたと仮定すると、直径 0.15m 長さ 5.5m の円筒型反応器を用いて 1kW の出力を得るのに必要な伝熱面積 (2.5m^2) を得ることができる。この円筒を 4cm 間隔で配置すると、セル容積 $2\text{m} \times 2\text{m} \times 5.5\text{m}$ で 100kW の出力が得られると試算される。

本システムが世の中で使用されるには、越えなければならない課題は多い。各要素技術についてコスト、出力密度、効率等の改善を積み重ねることが必要である。しかし、本電池は外部からの燃料供給を必要とせず、無駄に捨てられている低品位の熱エネルギーさえあれば電気を得ることが可能なので、ランニングコストは極めて小さいという他の発電方式にはない長所がある。この長所を活かしつつ、各要素技術の改善を重ねることにより、低品位熱利用システムとしての実現可能性が十分にあると考えられる。

5.7. <引用文献>

[1] 柏木孝夫, 岡本洋三, 二階勲, “エネルギーシステムの法則(産調出版)”, 136-138 (1996).

[2] 安藤祐司, 田中忠良, 土井卓也, 高島工, “排熱を有効利用する熱再生循環システム”, 電気学会論文誌B, 118-B (5), 599-604 (1998).

[3] 上村, 西田: 「熱電半導体とその応用」, 日刊工業新聞社(1988)

[4] H. Scherrer and S. Scherrer: "Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and Their Solid Solutions", CRC Handbook of THERMOELECTRICS, 211, CRC Press (1995)

[5] V. Fano : "Lead Telluride and Its Alloys", CRC Handbook of THERMOELECTRICS,

257, CRC Press (1995)

[6] 西田勲夫：「傾斜構造熱電材料」，資源・エネルギー学会誌，Vol. 16, No. 4, 54 (1995)

[7] 吉田，斉藤：「ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック」，55，サイエンスフォーラム (1985)

[8] 浦家，坂口，横山，東藤，“温泉利用の温度差発電”，太陽エネルギー，25(6)，49-54 (1999).

[9] 省エネルギーセンター(ECCJ)「工場群の排熱調査要約集」(2000).

[付録]

Eq. (9)の導出

Fig. 5-3において、TED2からの熱量を Y_{SYS} とすると、 Q_{SYS} と Y_{SYS} の関係はEq. (付1)のよう示される。

$$Y_{SYS} = (Q_{SYS} + Y_{SYS} \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot \alpha) \cdot (1 - a_1) \cdot (1 - a_2) + Y_{SYS} \cdot b_1 \cdot (1 - \alpha) \cdot (1 - a_2) \quad (\text{付1})$$

また、 W_{SYS} はEq. (付2)のよう示される。

$$W_{SYS} = (Q_{SYS} + Y_{SYS} \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot \alpha) \cdot \{a_1 + (1 - a_1) \cdot a_2\} + Y_{SYS} \cdot b_1 \cdot (1 - \alpha) \cdot a_2 \quad (\text{付2})$$

Eq. (付1)とEq. (付2)から Y_{SYS} を消去するとEq. (9)を得る。

Eq. (11), (14)の導出

Eq. (10)にEq. (9)を代入し整理するとEq. (付3)を得る。

$$a_1 \cdot (1 - a_2) \cdot (1 - b_1) \cdot b_2 > a_2 \cdot (1 - b_2) \quad (\text{付3})$$

Eq. (付3)よりEq. (11), (14)を得る。

Table 5-1 Relationship between a_1 , b_2 and η_{SYS}

b_2	α	η_{SYS} ($a_1=0.10$)	η_{SYS} ($a_1=0.14$)	η_{SYS} ($a_1=0.18$)	β
0.2	0.0	0.156	0.193	0.231	0.26
	1.0	0.150	0.189	0.228	
0.3	0.0	0.156	0.193	0.231	0.15
	1.0	0.153	0.192	0.232	
0.4	0.0	0.156	0.193	0.231	0.099
	1.0	0.156	0.196	0.236	

$a_2=0.05, b_1=0.20$ (の領域は $a_1 < \beta$ の場合)

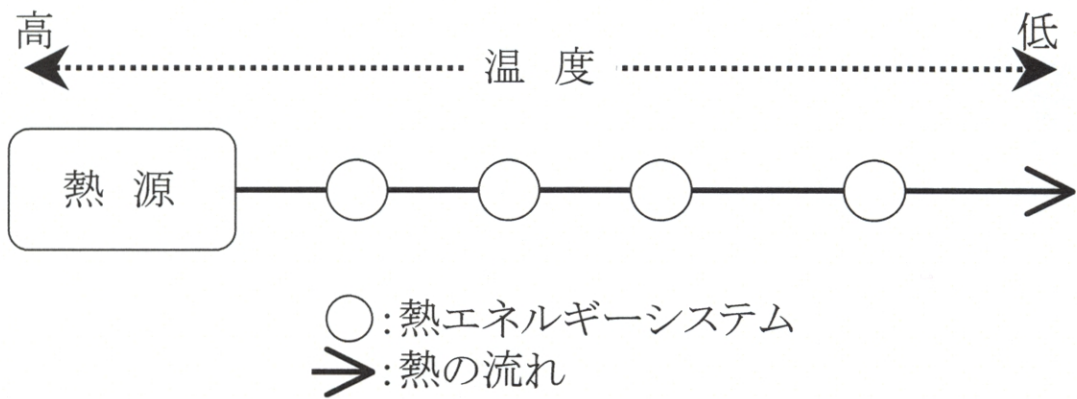


Fig. 5-1 Concept of cascading system

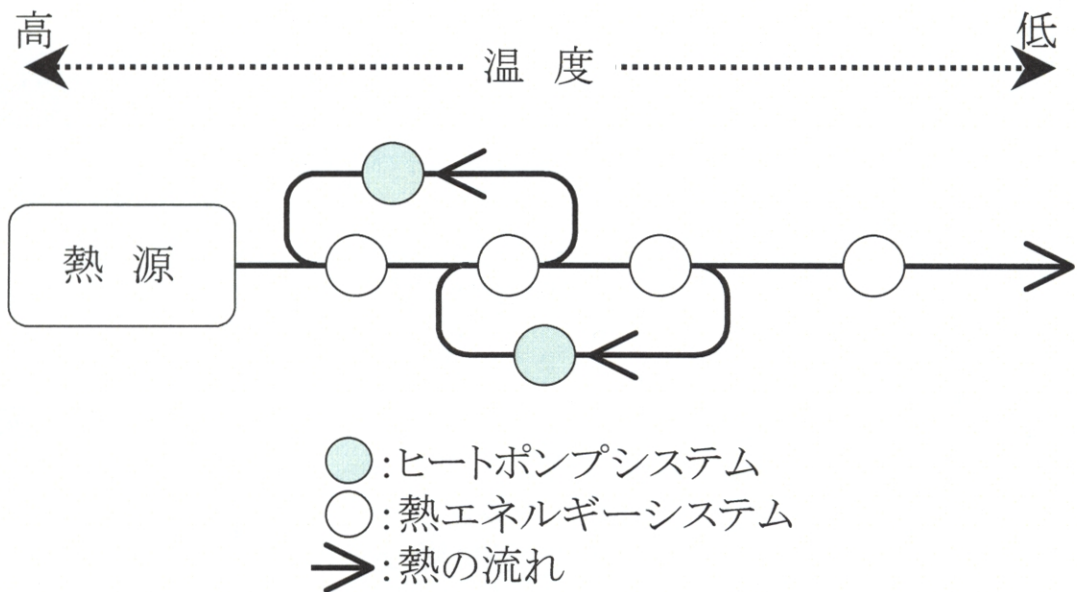
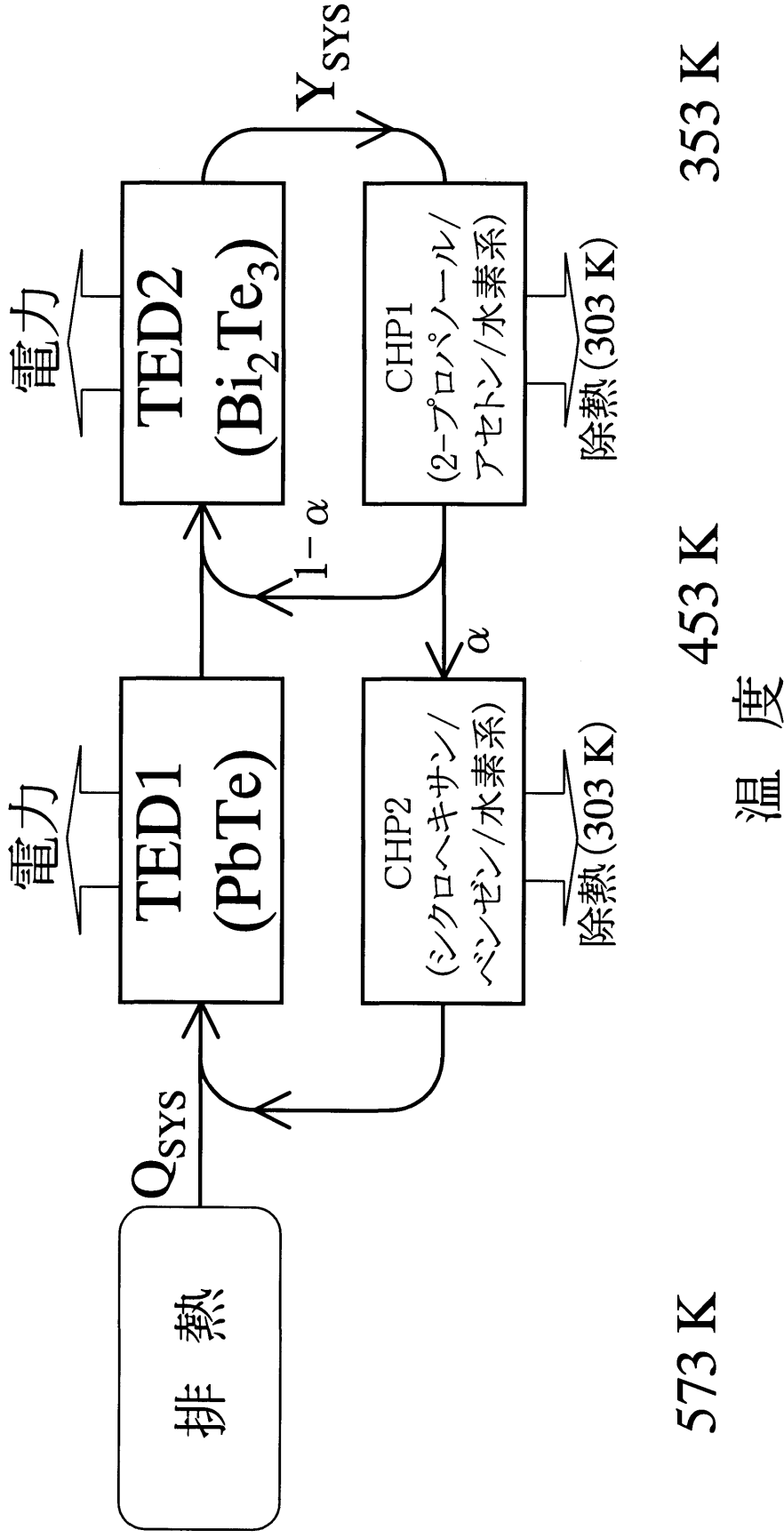
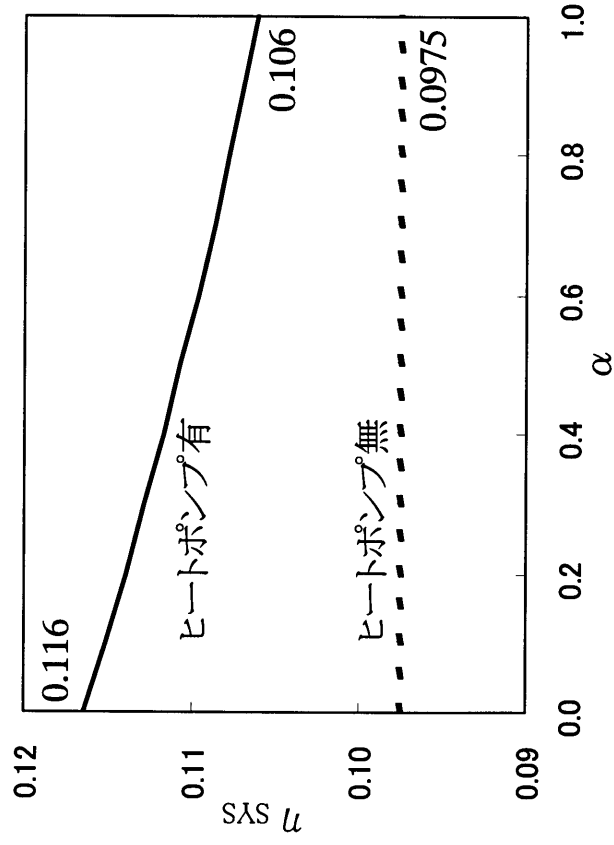


Fig. 5-2 Concept of heat regenerating and recycling system



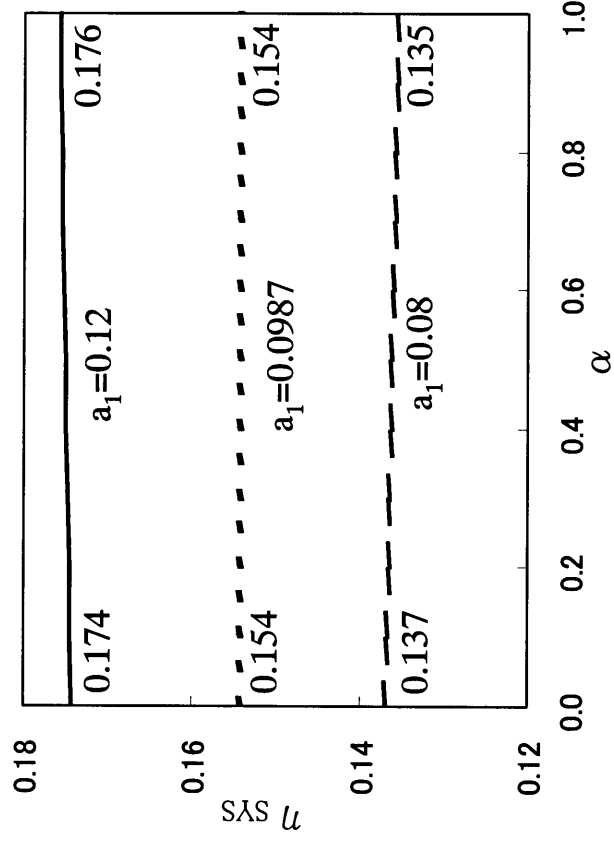
TED: 熱電素子, CHP: ケミカルヒートポンプ,
 Q_{sys} : 排熱からの熱量, Y_{sys} : TED2からの熱量,
 α : CHP2に送られる熱の割合

Fig. 5-3 Analytical model



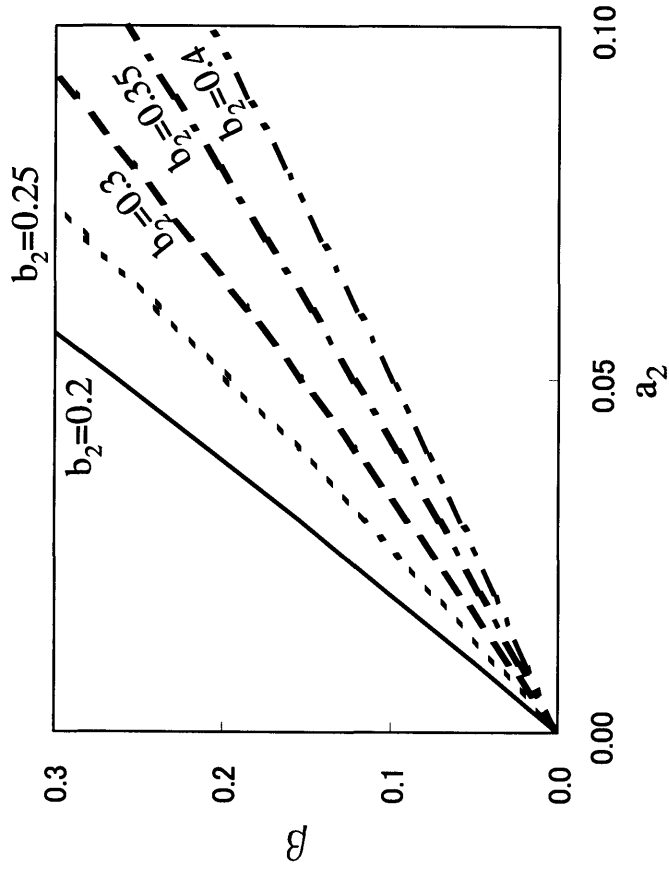
$a_1 = a_2 = 0.05$
 $b_1 = b_2 = 0.30$

Fig. 5-4 Effect of chemical heat pump on η_{SYS}



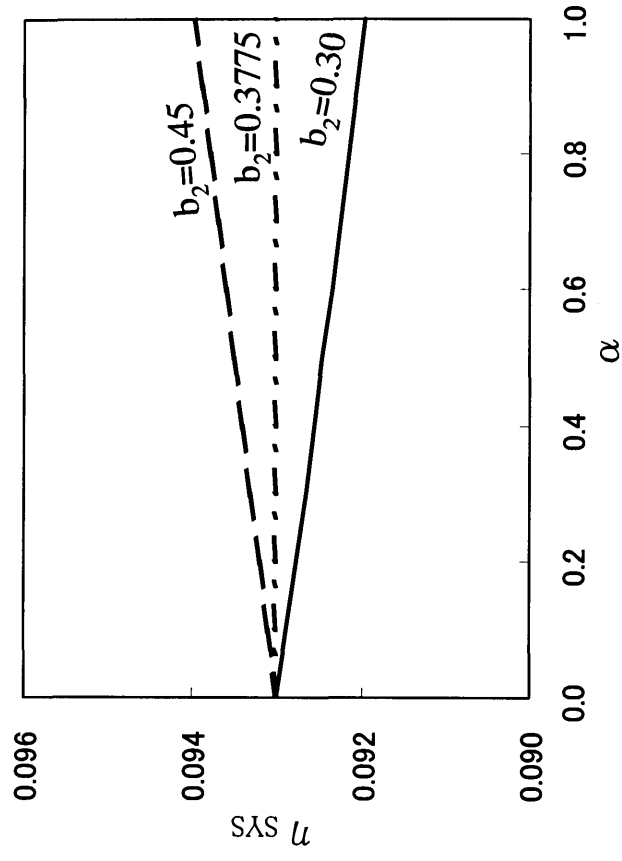
$a_2 = 0.05$
 $b_1 = 0.20$
 $b_2 = 0.40$

Fig. 5-5 Effect of a_1 and α on η_{SYS}



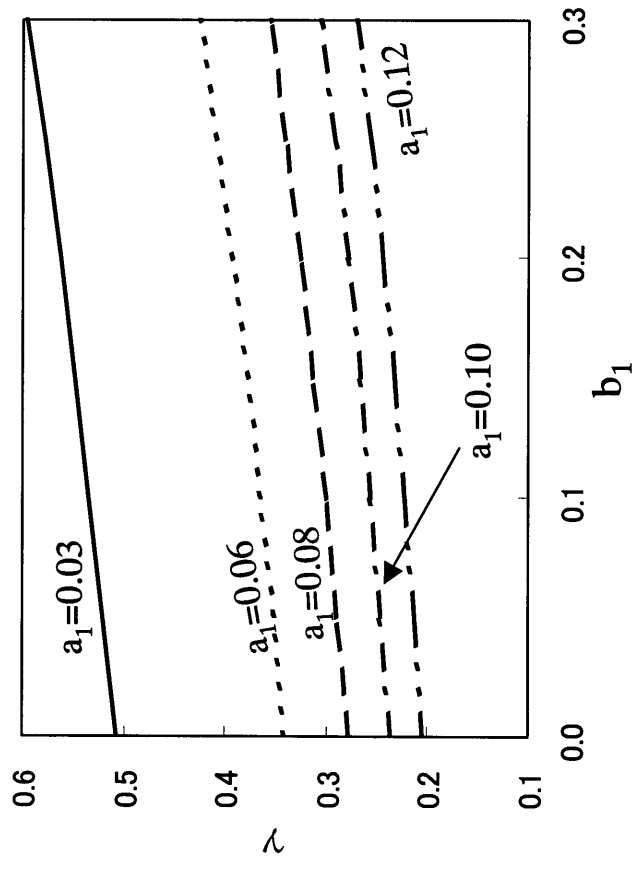
$b_1=0.20$

Fig. 5-6 Effect of a_2 and b_2 on β



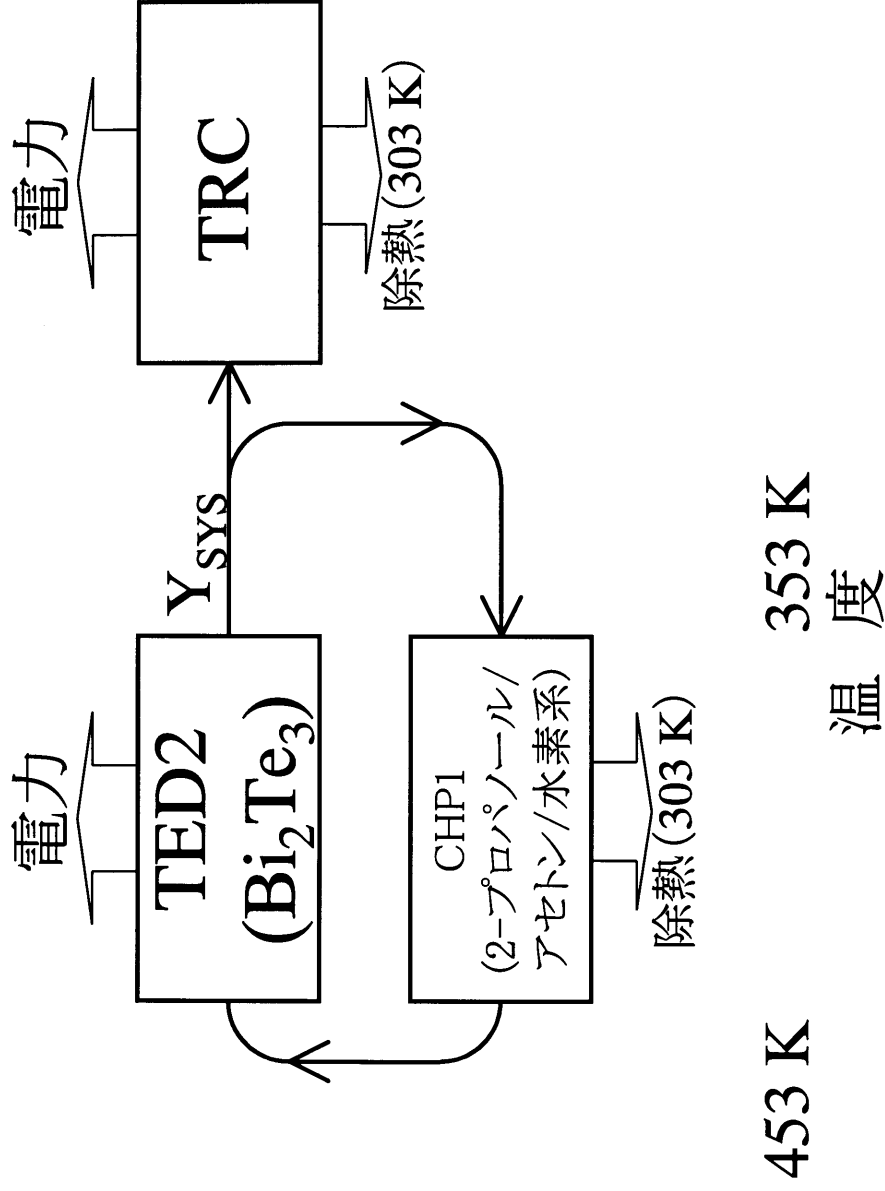
$a_1=0.06$
 $a_2=0.03$
 $b_1=0.15$

Fig. 5-7 Effect of b_2 and α on η_{SYS}



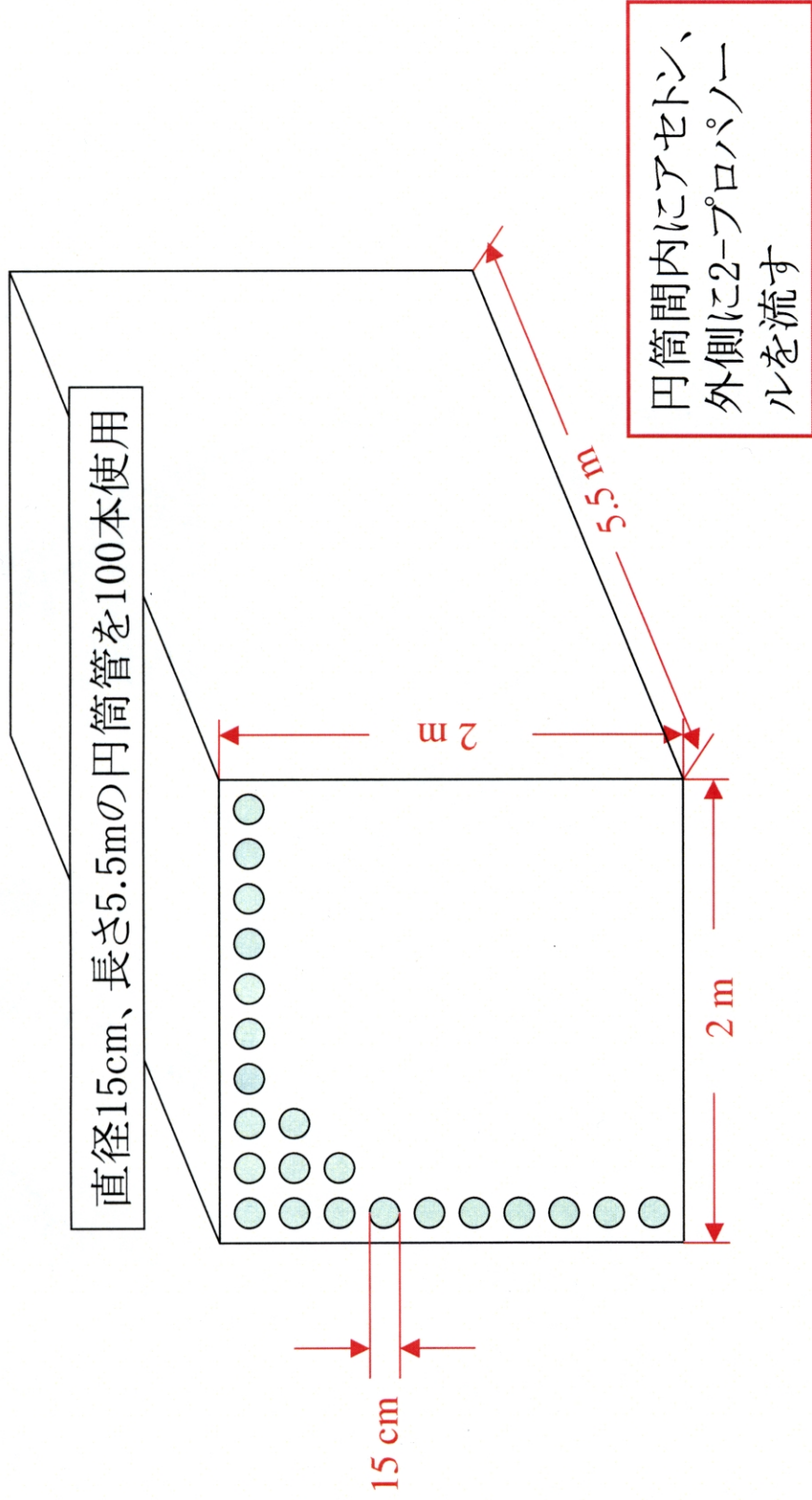
$a_2=0.03$

Fig. 5-8 Effect of a_1 and b_1 on γ



TED: 熱電素子, CHP: ケミカルヒートポンプ,
 Y_{sys} : TED2からの熱量, TRC: 熱再生型電池

Fig. 5-9 Analytical model



伝熱面積: $0.15 \times 3.14 \times 5.5 \times 100 = 260 \text{ (m}^2\text{)}$

Fig. 5-10 2-プロパノール／アセトン系電池の適用イメージ

第6章 結論

第6章 結論

本研究は、2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池が低品位熱の有効利用方法として有望な技術であることを明らかにするために、各要素技術について検討するとともに、エネルギー変換システムとしての評価を行ったものである。本章では第2章から第5章で得られた知見についてまとめるとともに、今後の課題について考察した。

6.1. <本研究で得られた知見>

第2章では、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要素技術の一つである2-プロパノールからの水素生成について検討を行った。2-プロパノール液相脱水素反応に高い活性を示す炭素担持ルテニウム－白金複合触媒について、重水素置換体を用いて反応機構について検討を行い、高い活性が発現した理由について明らかにしようと試みた。その結果、ルテニウム－白金複合触媒は各々の触媒金属が有する長所を上手く受け継いでいるため、特に困難な反応素過程がなく、高い2-プロパノール脱水素活性を示すことを明らかにした。しかしながら、液相懸濁式反応においては触媒表面において吸着水素種が吸着アセトンと反応してイソプロポキシドや2-プロパノールを再生するため、アセトン濃度が高くなると反応速度が低下してしまうことも明らかになった。

触媒に対する反応基質量を極端に少なくした過熱液膜式反応では、2-プロパノール脱水素反応の阻害要因となる触媒上への生成アセトンの再吸着が液相懸濁式反応よりも大幅に抑制できるため、高アセトン濃度域においても高い触媒活性を維持できることを明らかにした。

酸化チタンを用いた光脱水素反応においては触媒表面からの吸着水素種や吸着アセトンの脱離が非常に速やかに進行し、更に反応生成物の吸着阻害の程度は活性炭担持触媒のそれよりも非常に小さいため、熱的な反応に比べて高い触媒活性を有することを明らかにした。また、光脱水素反応においては2-プロパノールの沸騰が必須でないことも明らかとなった。

これらの検討結果から、液膜式反応や光触媒反応を上手く適用できれば高アセトン濃度域においても高い2-プロパノール脱水素反応速度が維持できる可能性が示された。

第3章では、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、2-プロパノール脱水素反応と同様にアセトン水素化反応においてもルテニウム－白金触媒は顕著な複合効果を示すことを明らかにした。水素／アセトン系電池については、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最適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最も重要であって、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でアセトン水素化反応速度が向上し出力特性を改善できること、を明らかにした。

これらの検討結果から、各要素を最適化することにより水素／アセトン系電池の出力特性を一層改善できる可能性が示された。

第4章では、電池の負極に水素の代わりに2-プロパノールを供給して脱水素反応を行い、負極上で生成した水素により電池反応を行う、2-プロパノール／アセトン系電池の熱力学的特性について水素／アセトン系電池と比較するとともに、電気化学的特性について検討した。その結果、2-プロパノール／アセトン系電池の起電力は水素／アセトン系よりも小さく、その理由は負極上の見かけ水素圧が小さいためと結論された。しかしながら水素スピルオーバー能を有するパラジウム系触媒を負極に用いると、スピルオーバー能を持たない白金系に比べ起電力は大きくなり、解離吸着水素種が炭素担体上へスピルオーバーする分、炭素担体上の見かけ水素圧が定常的に高められるためと結論された。

ギブス自由エネルギー変化によって起電力が決まる一般の電池と異なり、2-プロパノール／アセトン系電池の起電力は、負極における2-プロパノール脱水素反応によって生成する水素の活動度に依存すると考えられるので、2-プロパノール／アセトン系電池の負極において、第2章で検討した過熱液膜式脱水素反応を進行させることができれば、水素／アセトン系電池を上回る起電力を得ることが可能と考えられる。

第5章では、以上の知見を元に熱再生型電池の低品位熱利用水素エネルギーシステムとしての可能性について検討した。利用価値が乏しい膨大な量の低品位熱を利用するエネルギー変換システムにおいては、システム効率だけでなく出力密度もまたシステムの優劣を決定する上で重要な要素になると考えられる。このような観点から、他のエネルギー変換システムと2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池システムについて、主に出力密度について比較を行った。その結果、2-プロパノール／アセトン系電池では、液膜式反応を適用することにより40.0 mW/cm²程度の出力が期待できることが示された。この値は、サンベルト地帯と呼ばれる海外の日射条件の良い場所における太陽電池の出力密度(約10.0 mW/cm²)よりも遥かに大きい。また、熱を直接電気に変換する熱電変換素子の発電試験結果(30.8 mW/cm², 96℃加熱、13℃冷却、フィン無し)よりも大きい。熱電変換素子ではTeのような毒性の強い元素を使用しているという短所がある。したがって、出力密度および環境負荷の観点から、2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池は低品位熱の有効利用方法として有望な技術であることが示された。

6.2. <今後の課題>

2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池の各要素技術について検討を行った結果、低品位熱の有効利用方法として有望な技術であることが示された。本電池は、外部からの燃料供給を必要とせず、低品位の熱エネルギーさえあれば発電を行うことが可能である。さらに、起電力がギブス自由エネルギー変化によって決まる一般の電池と異なり、負極における液膜式脱水素反応と水素スピルオーバー現象を利用することにより、起電力を一層高められることが示された。しかしながら、本システムが実用化されるには多くの課題が残されている。

2-プロパノールからの水素生成については、液膜式反応や光触媒反応を上手く適用できれば高アセトン濃度域においても高い2-プロパノール脱水素反応速度が維持できる可能性を示した。今後は触媒そのものの活性向上を図るとともに、液膜式反応や光触媒反応が有する長所を最大限に引き出すような反応条件やシステムの構成要件を明らかにすることが必要である。

水素／アセトン系電池については、各要素を最適化することにより出力特性を一層改善できる可能性を示した。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電池出力を向上させるうえで有効な触媒調製手法になると思われる。今後は湿式拡散法について更に検討を重ねた上で、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。

2-プロパノール／アセトン系電池については、スピルオーバーや液膜式反応を上手く適用することにより水素／アセトン系電池を上回る起電力を得る可能性が示された。今後は、水素／アセトン系電池を上回る起電力が得られることを実験的に示すことが重要と考えられる。

現時点では2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池における各々のプロセスを実証できた段階であり、コストについて議論できる段階ではない。しかし、本電池は外部からの燃料供給を必要とせず、無駄に捨てられている熱エネルギーさえあれば電気を得ることが可能なので、他の発電方式に比べランニングコストは極めて小さくなるという長所がある。したがって、システムの耐久性や効率を高く維持できれば、経済性のある発電コストになると考えられる。水素－酸素系燃料電池の電極－電解質膜接合技術や電極触媒調製技術をうまく取り入れつつ、経済外的要因（京都議定書の目標達成やヒートアイランドの解消）をばねにして技術開発を進めることが重要である。

本研究においては、各要素技術側からの検討が主であった。今後は、各要素技術についてさらに検討を進めることが重要なのはもちろんだが、システムとして最高の効率を得るための各要素の構成要件を明らかにする、といったシステム側からの検討を進めることが一層重要になると思われる。

発表状況

<筆頭>

- (1) 安藤祐司, 田中忠良, 土井卓也, 高島工, 排熱を有効利用する熱再生循環システム, *電気学会論文誌B*, **118** (5) 599-604, 1998.
- (2) 安藤祐司, 田中忠良, 高島工, 太陽熱を利用する熱再生型燃料電池の予備実験, *太陽エネルギー*, **25** (6) 42-48, 1999.
- (3) 安藤祐司, 孟寧, 田中忠良, 太陽熱を利用する熱再生型燃料電池の2-プロパノール脱水素過程への光触媒の適用, *日本化学会誌 (化学と工業化学)*, **2001** (8) 457-462, 2001.
- (4) Y. Ando, T. Tanaka, T. Doi, and T. Takashima, A study on a thermally regenerative fuel cell utilizing low-temperature thermal energy, *Energy conversion and management*, **42** (15) 1807-1816, 2001.
- (5) Y. Ando, T. Tanaka, and M. Amano, Influence of the internal structure and temperature in the reaction layer on the electric output in a solar thermal cell, *Energy conversion and management*, **44** (17) 2811-2819, 2003.
- (6) 安藤祐司, 田中忠良, 齋藤泰和, 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, *水素エネルギーシステム*, **28** (1) 67-72, 2003.
- (7) Y. Ando, M. Yamashita, and Y. Saito, Reaction Mechanism of 2-Propanol Dehydrogenation with Carbon-supported Ru-Pt Composite Catalyst in the Liquid Phase, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **76** (10) 2045-2049, 2003.
- (8) Y. Ando, Y. Aoyama, T. Sasaki, Y. Saito, H. Hatori, and T. Tanaka, Effect of catalytic and electrochemical acetone hydrogenation on the I-V characteristics of an acetone/hydrogen-based thermally regenerative fuel cell, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **77** (10) 1855-1859, 2004.
- (9) Y. Ando, T. Sasaki, Y. Yatabe, Y. Saito, and T. Tanaka, Characteristics of Hydrogen Concentration Cell by Redox Pair of 2-Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogenation, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **78** (6) 1026-1031, 2005.

<非筆頭>

- (10) M. Ning, Y. Ando, S. Shinoda, and Y. Saito, A Deuterium-Labeling Study on the Dehydrogenation of 2-Propanol with Ru-Pt/Carbon Catalyst in the Liquid-Film State Effective for the 2-Propanol/Acetone/Hydrogen Chemical Heat-Pump System, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **72** (4) 669-672, 1999.
- (11) 通沢竜一, 木村純弘, 齋藤泰和, 安藤祐司, 田中忠良, 熱再生型燃料電池のためのアセトン水素化/2-プロパノール脱水素触媒の開発, *水素エネルギーシステム*, **24** (1) 31-36, 1999.

以上

謝 辞

本研究は、1991年4月から1994年3月までの3年間に東京大学工学部工業化学科斉藤研究室と1994年4月から2005年3月までの間に通商産業省工業技術院電子技術総合研究所（2001年4月より（独）産業技術総合研究所）で行われた研究についてまとめたものです。本研究を博士論文として取りまとめるにあたり、東京大学工学部化学システム工学科堤敦司先生にはエネルギーシステム・触媒化学・電気化学に至る広い分野にわたり、御指導いただいたことに深く感謝いたしております。論文のまとめ方、発表の仕方などにつきましても多くの貴重な御助言をいただきました。ここに、心からの感謝とお礼を述べさせていただきます。さらに本論文の完成と学位取得にあたり、御多忙中にもかかわらず御討論いただき、多くの貴重なご助言をいただいた、東京大学工学部化学システム工学科堂免一成教授、大島義人教授、山口猛央助教授、応用化学科引地史郎助教授に深く感謝いたします。

さらに、東京大学名誉教授斉藤泰和先生（現 東京理科大学教授）には東京大学在学中に2-プロパノール液相脱水素反応という非常に興味深いテーマを頂き、東京理科大学に移られた後も研究の進め方について多くの御指導と御助言をいただきました。心より感謝いたします。

電子技術総合研究所に入所後、環境エネルギー研究室長田中忠良博士（現 産業技術総合研究所産学官連携コーディネータ）には熱再生型電池について、特にエネルギーシステムとしての側面から掘り下げた討論をしていただき、多くの御指導と御助言をいただきました。心より感謝いたします。

博士論文を取りまとめるにあたり、産業技術総合研究所エネルギー貯蔵材料研究グループ長羽鳥浩章博士には堤敦司先生をご紹介していただきました。論文のまとめ方について貴重なご意見をいただき、心より感謝いたします。

程島真哉博士、青山幸弘氏、佐々木智一氏、堺健氏、神長雅之氏には、研究を進めるうえで大変お世話になりました。深く感謝致します。

最後に、辛抱強く励まし続けてくれた家族に感謝致します。

2006年2月

安藤祐司