

中温作動直接エタノール形燃料電池の電極反応特性評価

086663 嶋田 五百里 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: direct ethanol fuel cell, intermediate temperature, ethanol electro-oxidation, anode catalyst

1. 緒言 燃料電池はクリーンで高い発電効率を持つ新たな発電システムとして近年注目を集めている。しかし、現状の固体高分子形燃料電池 (PEFC) は電解質材料の熱耐性の制約から作動温度が 120 °C 以下に制限され、発電効率が理論効率に比べて低いことや高価な白金触媒が必要であることなどの問題を抱えている。一方、200~300 °C で作動する中温作動燃料電池 (ITFC) は PEFC と比較して発電効率や CO 耐性が高く、白金以外の安価な金属触媒の利用やアルコール燃料の直接利用が期待できる。直接アルコール形燃料電池は燃料の貯蔵や運搬が容易で安全なことやエネルギー密度が高いこと、改質器が不要でシステムの簡素化・低コスト化が可能であることなどの利点を持つ。アルコール燃料の中でもエタノールはバイオマスからの大量合成が可能な再生可能エネルギーであり、化石資源の代替燃料として期待できる。しかし、PEFC 作動温度域におけるエタノール酸化反応については多くの報告があるが、現状では反応過電圧が大きく完全酸化反応も進行しないために燃料を効率的に利用できていない^[1]。一方、ITFC では高温化による活性の向上により更なる反応の進行が期待できるが、中温域におけるエタノールを用いた発電例や反応の詳細な検討例は極めて少ない。

本研究では中温作動直接エタノール形燃料電池の燃料極における反応機構の解明を目指し、電極反応生成物に着目した。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 (以降 CDP と略記する)) を電解質に用いて電解質膜-電極接合体 (MEA) を作製し、電気化学測定と生成物分析を同時に行うことでエタノールの電極反応機構について検討した。さらに中温域の活性の高さを活かし、白金代替触媒の検討を行った。

2. 実験方法 蒸発乾固法により CDP/SiO₂ 複合体 (SiO₂: 1 wt%) を合成し、直径 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットに成型したものを電解質とした。また、触媒担持カーボン、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 °C で熱処理したものを電極とした。電極触媒には市販の Pt/C または含浸法で調製した Pt/C、Ru/C、PdRu/C を使用した。電極に CDP 飽和溶液を浸透させ電解質ペレットに熱圧着することで MEA を作製した。作用極と対極を電解質ペレットの両側に対称に取り付け、対極側に参照極を取り付けた。電極の触媒金属量は 2 mg cm⁻²、電極面積は作用極及び対極が 0.57 cm²、参照極が 0.12 cm² とした。

本研究で作製した測定装置図を図 1 に示す。MEA の作用極側には水・アルゴンまたはエタノール・水・アルゴンの混合気体を供給し、対極側には水と水素の混合気体 (モル比 43:57) を供給した。対極側に参照極を取り付け、電極電位は可逆水素電極 (RHE) 基準で示した。測定温度は 235 ~ 260 °C とした。エタノールの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) で評価した。CV は自然電位 (約 130 mV) から 1000 mV 程度の範囲で測定した後、*iR* 補正を行った。電解質の抵抗値は 1 kHz における交流インピーダンス測定から求めた。作用極側の反応後ガスの一部を四重極質量分析計 (QMS) に導入し、電気化学測定と同時に反応生成物を分析した。水素、水、二酸化炭素、エタノールの濃度をそれぞれ $m/z = 2$ (H₂⁺)、 $m/z = 18$ (H₂O⁺)、 $m/z = 22$ (CO₂²⁺)、 $m/z = 31$ (CH₂OH⁺) の質量電荷比の値から算出した。また、定常状態で反応後ガスを捕集し、GC-TCD による成分分析も行った。

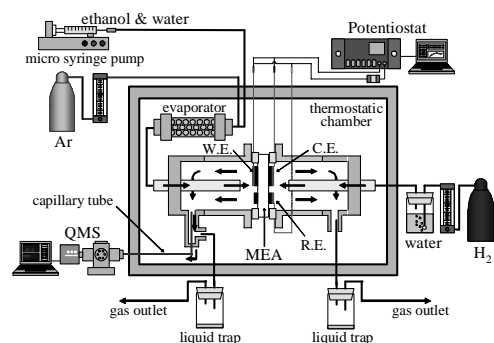
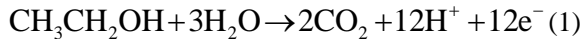


図 1 測定装置図

3. 実験結果と考察

3-1. エタノールの電極反応の生成物分析 250 °C におけるエタノール電極反応の分極曲線と、対応する H₂ 及び CO₂ の濃度をそれぞれ図 2 (a)~(c)に示す。酸化電流が 130 mV 程度の低電位域から立ち上がることから、中温域では反応過電圧が減少することが確認できる。また、自然電位で H₂ と CO₂ を検出したことから中温域ではエタノールの熱反応が進行することがわかる。さらに H₂ が 300 mV 程度まで急激に減少することから、中温域での反応過電圧の減少は熱反応で生成した H₂ の酸化反応に起因すると考えられる。また、電流密度の上昇に従って CO₂ 濃度が上昇したことから、エタノールの完全酸化反応の進行が考えられる。ここで、熱反応による CO₂ 生成は電位によらず一定 (C_A、図 2 (c)破線 A) と仮定すると、電気化学反応で生成した CO₂ 濃度は測定値 (C_{QMS}) から C_A を引いた値となる。一方、図 2 (a)の酸化電流が全てエタノールの完全酸化反応(式(1))によると仮定したときの CO₂ 濃度 (C_B) は、式(2)で表される CO₂ 生成速度 v_{CO₂} と供給ガス流量から算出でき、図 2 (c)の点線 B のようになる。



$$v_{\text{CO}_2} = \frac{iA}{nF} \quad (n = 6) \quad (2)$$

そこで、全電流密度に対する CO₂ 生成反応 (1) 式の寄与を CO₂ 電流効率 η_{CO₂} として式(3)で定義し、図 2 (d)に示した。ただし、ノイズが大きい 200 mV 以下は割愛した。

$$\eta_{\text{CO}_2} [\%] = \frac{C_{\text{QMS}} - C_A}{C_B} \times 100 \quad (3)$$

図 2 (d)に示すように、η_{CO₂} は概ね 100%となった。この傾向は流速 (9~179 ml min⁻¹)、温度 (235~260 °C)、エタノール濃度 (1~13 mol%) を変化させた全ての実験で確認できた。PEFC の作動温度での η_{CO₂} は数%程度であるのに対し^[2]、本研究で η_{CO₂}=100%を達成したことから、作動温度を中温域まで高めることでエタノールの高効率利用が可能となることが示された。

3-2. 熱反応の検討 中温域で起こる熱反応についてさらに検討するために自然電位での反応後ガスの成分を測定したところ、CO₂ と H₂ に加えて CH₄ と CO を検出した。供給ガスのエタノール濃度と反応後ガスの各成分の濃度の関係を図 3 に示す。この結果と既往の研究^{[3][4]}から、中温域におけるエタノール反応では、エタノールの脱水素反応(式(4))とアセトアルデヒドの熱分解(式(5))、または式(4)と式(5)が同時に起こるエタノールの熱分解(式(6))が起こり、さらにそこで生成した CO が水と反応するシフト反応(式(7))が起こっていることが考えられる。

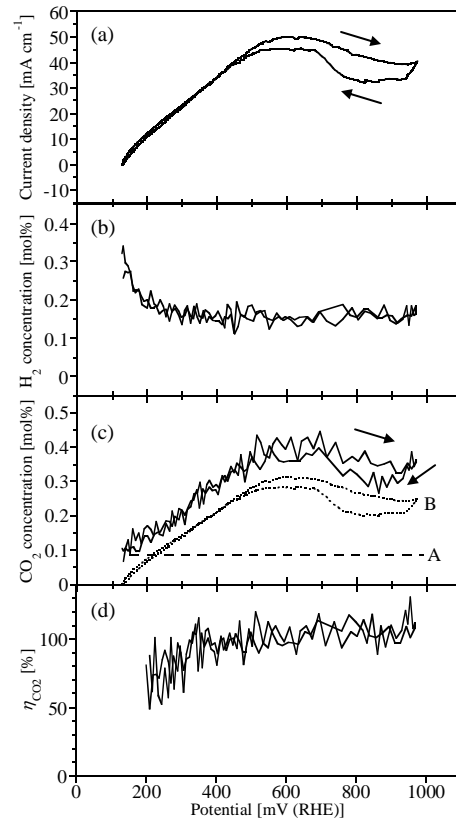


図 2 エタノールの電極反応の CV(a)とそれに対応する H₂ 濃度(b)、CO₂ 濃度(c)、CO₂ 電流効率(d)
 実線: QMS 測定値
 破線: 熱反応由来の CO₂ 濃度 (A)
 点線: 完全酸化反応を仮定した CO₂ 濃度 (B)
 250 °C、ethanol:H₂O:Ar = 4:40:47 雰囲気

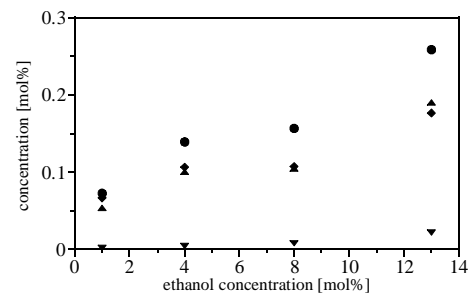
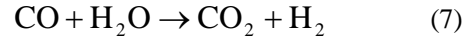
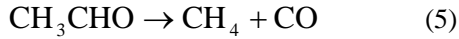
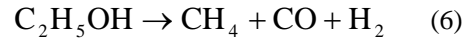
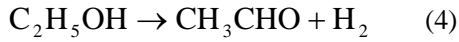


図 3 エタノール濃度と熱反応生成物濃度の関係
 ●: H₂ ◆: CO₂ ▲: CH₄ ▼: CO
 250 °C 総流量: 16±3 ml min⁻¹ H₂O: 40 mol%



3-3. 電極反応モデル 以上の結果から、中温域のエタノール電極反応では、エタノールの直接電極反応に加えて熱反応で生成した水素の酸化反応が寄与していることが考えられる。そこで、エタノールの直接電極反応 (A) と熱反応で生成した水素の酸化反応 (B) の並行モデルを作成し、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^[5]。

反応 A に関しては電荷移動過程のみを考慮し、反応過電圧 $\eta_{\text{act(A)}}$ と酸化電流密度 $i_{\text{(A)}}$ の関係を Butler-Volmer 式 ((8)式) から立式した。

$$i_{\text{(A)}} = i_{0\text{(A)}} \exp\left(\frac{(1-\alpha_{\text{(A)}})nF\eta_{\text{act(A)}}}{RT}\right) - i_{0\text{(A)}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{(A)}}nF\eta_{\text{act(A)}}}{RT}\right) \quad (8)$$

ここで、 $i_{0\text{(B)}}$ 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 は絶対温度である。また、移動係数 $\alpha_{\text{(A)}}$ は 0.5 と仮定し、 $\alpha_{\text{(A)}}n$ をターフェル定数 β でおきなおした。

一方、反応 B に関しても、同様に電荷移動過程を考慮して(9)式を立式した。また、熱反応によって生成する水素はエタノール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 $\eta_{\text{conc(B)}}$ と電流密度 $i_{\text{(B)}}$ の間に(10)式の関係性を立式した。

$$i_{\text{(B)}} = i_{0\text{(B)}} \exp\left(\frac{(1-\alpha_{\text{(B)}})nF\eta_{\text{act(B)}}}{RT}\right) - i_{0\text{(B)}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{(B)}}nF\eta_{\text{act(B)}}}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\eta_{\text{conc(B)}} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i_{\text{(B)}}}{i_{\text{lim(B)}}}\right) \quad (10)$$

ここで、 $\eta_{\text{act(B)}}$ は反応過電圧、 $i_{0\text{(B)}}$ は交換電流密度、 $i_{\text{lim(B)}}$ は限界電流密度である。

さらに、反応 A と反応 B が並行して進行していると考え、総括の過電圧 η_{total} と電流密度 i_{total} をそれぞれ(11)式と(12)式で表した。

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

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

以上のようなモデルを作成し、 $i_{0\text{(A)}}$ 、 β 、 $i_{0\text{(B)}}$ 、 $i_{\text{lim(B)}}$ をパラメーターとして図 2 (a) の CV のフィッティングを行った。その結果を表 1 及び図 4 (a) に示す。また、反応 A と反応 B の寄与を表す指標として $i_{\text{(B)}} / i_{\text{(A)}}$ を算出し、図 4 (b) に示す。この結果から、200 mV 以下の電位域では熱反応で生成する水素の酸化反応が支配的で、200 mV 以上ではエタノールの直接電極反応が支配的であることがわかる。実用面で重要な低電位域における熱反応の寄与が大きいことから、直接エタノール形燃料電池の作動温度を中温域にまで高めることが性能向上につながると示唆される。

表 1 パラメーターのフィッティング結果

$i_{0\text{(A)}} [\text{A cm}^{-2}]$	β	$i_{0\text{(B)}} [\text{A cm}^{-2}]$	$i_{\text{lim(B)}} [\text{A cm}^{-2}]$
0.008	0.22	0.010	0.007

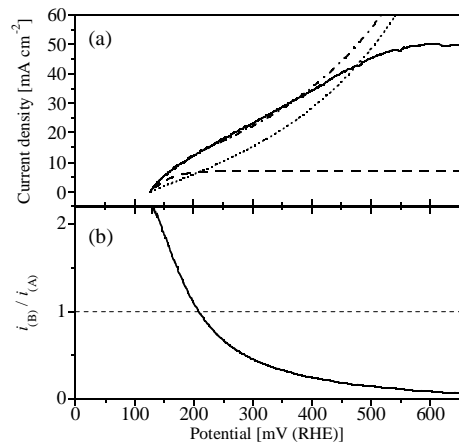


図 4 CV のフィッティング結果(a)及び熱反応と電極反応の寄与の比(b)

実線: CV 測定結果

点線: 直接電極反応の電流密度 ($i_{\text{(A)}}$)

破線: 熱反応由来の電流密度 ($i_{\text{(B)}}$)

鎖線: $i_{\text{total}} (=i_{\text{(A)}}+i_{\text{(B)}})$

3-4. 見かけの活性化エネルギー 235 ~ 260 °C の範囲で温度を変化させて測定した CV を図 5 (a) に示す。さらに電流密度と電位の間には Butler-Volmer 式 (式 (13)) が成り立つので、式 (14) から見かけの活性化エネルギー ΔG^* を算出し、その電位に対する依存性を図 5 (b) に示した。

$$i = nFA \exp\left(-\frac{\Delta G_0^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{n\alpha FE}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\Delta G^* = -R \left(\frac{\partial \ln i}{\partial (1/T)} \right)_E = \Delta G_0^* - n\alpha FE \quad (14)$$

図 5 (b) に示すように見かけの活性化エネルギーは 50 ~ 80 kJ mol⁻¹ であり、これは低温域で報告されている値 (40 ~ 46 kJ mol⁻¹)^[6] よりもやや高い値となった。

3-4 白金代替触媒の検討 本研究では非 Pt 金属として C-C 結合解裂活性が高い Ru^[7] に着目し、Ru/C および PdRu/C 触媒を調製してエタノール酸化反応における触媒特性を Pt/C 触媒と比較した。CV 測定の結果を図 6 に示す。Ru/C および PdRu/C 触媒を用いた場合も自然電位は約 120 mV まで低下した。これは熱反応により生成した水素の寄与に起因する。また、Ru/C 触媒では電流がほとんど流れなかったが、これはアノード分極において Ru 表面が速やかに OH 吸着種に被覆されてしまうためであると考えられる。そこで、Ru は OH 吸着種の供給源と捉え、高い交換電流密度が報告されている Pd^[8] との合金化によって、触媒活性の向上を目指した。そして、PdRu/C 触媒を用いた CV では 200 mV 以下の低電位域において Pt/C 触媒に匹敵する電流密度を観測した。燃料電池の運転時の過電圧は 400 mV 程度であり、低電位域で PdRu/C 触媒が Pt/C 触媒に迫る性能を示した結果は中温域における白金代替触媒の開発の可能性を示すものである。

4. 結言 本研究では、中温作動燃料電池におけるエタノール燃料の直接利用に着目し、電極反応機構の解析および非 Pt 触媒の利用について検討を行った。

中温域ではエタノールの完全酸化反応が進行することを確認した。さらに、電気化学反応に加えて熱反応による水素生成が並行して進行し、反応過電圧が減少することを確認した。また、電極反応モデルを作成し、直接電極反応と熱反応の寄与を定量的に評価した。これらの結果から、中温作動燃料電池におけるエタノール燃料の高効率な直接利用の可能性が示された。

さらに、Ru および PdRu 触媒を検討し、低電位域において PdRu 触媒が Pt に匹敵する性能を示すことを確かめた。これは希少金属である Pt の代替に向けて示唆的な結果といえる。

【参考文献】[1] C. Lamy *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 799. [2] H. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19413. [3] A.C. Basagiannis *et al.*, *Top. Catal.*, **51** (2008) 2. [4] A. Gazsi *et al.*, *Catal. Lett.*, **130** (2009) 386. [5] J. Otomo *et al.*, *ECS Transactions*, **16** (2008) 1275. [6] S. S. Gupta *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **594** (2006) 65. [7] P. Ferrin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 5809. [8] J. K. Nørskov *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) J23.

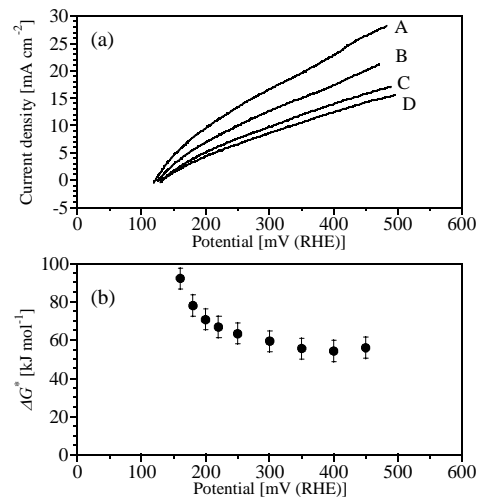


図 5 分極曲線の温度依存性(a)と見かけの活性化エネルギーの電位依存性(b)

A: 260 °C B: 250 °C C: 240 °C D: 235 °C
ethanol:H₂O:Ar=13:40:47 総流量 18 ml min⁻¹

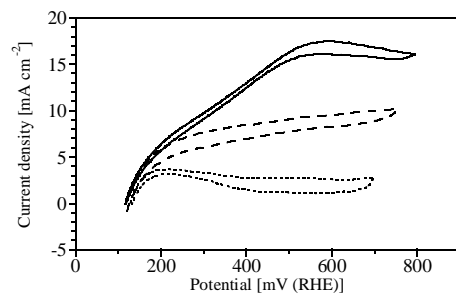


図 6 Pt/C、Ru/C、PdRu/C 触媒を用いたときの CV
実線: Pt/C 点線: Ru/C 破線: PdRu/C
250 °C ethanol:H₂O:Ar=13:40:47 流量 18 ml min⁻¹