

論文の内容の要旨

論文題目 高温水中における有機化合物の

電極酸化反応に関する研究

氏名 野 中 寛

燃料電池は、カルノー効率の制約を受けない、エネルギー効率の優れた発電装置であり、燃料として水素、酸化剤として酸素を用いるのが主流であるが、メタノールなどの有機化合物も、その電気化学的酸化還元電位が水素と非常に近いことから、燃料として、水素-酸素燃料電池とほぼ同等の出力を得ることも期待できる。なかでも、メタノールは、天然ガス、重質油、石炭などから得られ、比較的安価であり、メタノールを燃料とするメタノール燃料電池は古くからおもに比較的小電力規模の電源を対象に開発が続けられてきた。近年、地球温暖化問題が顕在化して以降、CO₂の排出のない水素エネルギーや、カーボンニュートラルなバイオマス資源が注目されるようになり、貯蔵、輸送の優位性より、これらを一旦メタノールやエタノールに変換する技術の開発もさかんである。循環する必要がない電解質であるプロトン導電性固体電解質膜の開発とともに、メタノール燃料電池は再び脚光を浴びる存在となっている。

メタノールの燃料電池燃料極特性 (= 直接電極酸化特性) の向上のためには電極触媒の開発が進められてきたが、さらなる活性の向上のために稼働温度の高温化と水の随伴が必要である。近年、固体電解質膜でも耐熱性に富んだものの開発により、200 °C程度の高温稼働が可能となり、メタノールのみならず、エタノールなど、他の有機化合物の高温水溶液も燃料電池の直接燃料となりうる可能性がでてきた。しかしながら、100 °C以上の高温水中における電気化学測定は困難で、実験的検討がなさ

れおらず、その可能性は未知である。本研究では、200 °C程度の有機化合物の高温水溶液を燃料とする燃料電池の基礎的特性である燃料極特性についての知見を得ることを目的として、大気圧以上の圧力を有する高温水中で 3 電極方式の電気化学測定を可能とする高温高圧環境用電気化学セルを製作し、適当な電解液を選択し、高温水溶液の pH を実測、もしくは推算することにより、300 °Cまでの高温水中において、有機化合物の電極酸化時に電極上で生じる CO 吸着種の酸化特性、吸着特性、および、各種有機化合物の電極酸化分極特性について白金電極上において実験的検討を行った。

燃料電池反応を考える場合、低電位で電極酸化反応が進むことが望ましい。0.5 V vs. RHE 以下での低電位での有機化合物の電極酸化を明らかにするため、有機化合物の電極酸化反応途中において生成するとされる CO 吸着種をモデル吸着種として、150, 200 °Cの高温水中において、低電位における一酸化炭素の電極酸化特性を検討した。常温では 0.8 V vs. RHE 付近まで酸化電流は得られないのに対し、高温水中においては、CO 分圧 0.08 MPa、0.3 V vs RHE で、423 K : 0.6 mA cm⁻²、473 K : 3.8 mA cm⁻²の酸化電流が得られた。0.5 V vs. RHE 以上でみられる酸化電流より明らかに小さい速度定数の反応であり、CO と水との反応であることが示唆された。電流値は CO 分圧に対して極大値をもち、その反応機構を、CO の吸着平衡と、Pt 電極上吸着 CO と吸着水との Langmuir-Hinshelwood モデルによる表面反応律速により説明した。活性化エネルギーは約 60 kJ mol⁻¹であった。高温水中における CO の吸着平衡についても検討を行った。高温水中では、常温水中で一般的に行われる水素波を用いた電極上吸着量測定法が用いることが難しいが、適当な仮定を置くことにより算出した。また、一酸化炭素-水素の混合ガスの電極酸化特性を解析することによっても算出を行い、前述のモデルより算出される吸着量とおおよそその一致をえて、温度上昇に伴い吸着量が減少することを確認した。高温水中での CO の吸着は、気相および常温水中と比較して小さく、いわゆる電極被毒の問題は軽減することを見出した。

炭素が 1 個で有機化合物のモデルとしての意味も持つメタノールについては、常温 - 250 °C、メタノール濃度 0.001 - 1 mol kg⁻¹ で測定を行い、総括の濃度依存性、温度依存性を検討した。0.5 V vs. RHE 以上の電位では、メタノールについての反応次数は 0.4、活性化エネルギーは 60 - 70 kJ mol⁻¹ と整理された。一方、0.4 V vs. RHE 以下の電位では、濃度に従い活性化エネルギーは減少し、1 mol kg⁻¹ では 30 kJ mol⁻¹ となり、濃度変化に伴う律速過程の変化が示唆された。一酸化炭素の電極酸化特性との比較より、メタノール濃度 1 mol kg⁻¹ でも電極上の吸着被覆率は 0 - 0.33 と推定された。つまり、高温水中における低電位でのメタノ

ールの酸化は、OH⁻ではなく水との反応であるために反応速度定数が小さいという理由のみならず、メタノールの吸着が少ないことにも依存する、と考えられる。

ギ酸、エタノール、酢酸、グルコースについても 100-300 °C で電気化学酸化特性の測定を行った。ギ酸、エタノール、酢酸は、温度上昇に伴い反応が促進された。ギ酸の酸化はメタノールの酸化より 0.2 V 負の電位で進行し、検討した有機化合物の中では最も良好な活性を示した。高温水中では、常温での酸化時に見られる電極上強吸着種の生成が抑制され、低電位から迅速な酸化がみられるようになったと考えられる。エタノールの分極特性はメタノールと同等であり、酢酸については、活性が低いものの、燃料としての利用可能性が示された。グルコースの酸化では、200°C以上の温度において、電極酸化特性が悪化する結果を得た。これは、高温水中において、グルコースが分解、重合して、固形物を生成し、電極上を覆うことによる。滞留時間が短く、固形物を生成しないフロー式の電気化学セルを用いた測定においても同様に 200 °C での電流値の減少を見出した。200 °C ではグルコースの分解、フルクトースの生成がはじまることから、分解生成物およびフルクトースによる電極被毒に起因すると考えている。なお、150 °C での電流値はグルコースの燃料としての利用可能性を示した。

総じて、本研究では、高温水中においては、強吸着種の吸着が抑制され、0.5 V vs. RHE 以下の低電位においても電極上に空サイトが存在するため、強吸着種の電極酸化が進行すること、有機化合物としては、ギ酸はメタノールより優れた電極酸化活性を示し、エタノールはメタノールと同等の活性をもち、酢酸やグルコースも高温水溶液供給燃料電池の燃料となりうること、グルコースのような高温水中において分解を伴う化合物については分解生成物による電極被毒を考える必要があること、を見出した。有機化合物高温水溶液供給燃料電池の実現には、高温水溶液供給時の有機化合物のクロスオーバー現象の検討、および、クロスオーバーを防ぐ電解質膜の開発や、高温水中において高活性な触媒種の探索等が重要である。また、本研究の知見より、バイオマス資源より電気をとりだすことを考える場合、スラリー化したバイオマスや加水分解して簡単に得られるグルコースを直接燃料として燃料電池を稼動することは困難であり、メタノールやエタノールに変換して燃料電池の燃料として用いることが有効であると結論した。