

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

速度論的解析に基づいた中温作動燃料電池における  
アルコール電極酸化反応の機構解明と高効率化

氏 名 嶋田 五百里

### 第1章 緒言

燃料電池は高い理論効率を誇る発電デバイスとして近年注目を集めているが、現状の固体酸化物形燃料電池(SOFC)の発電効率は45% (LHV)程度にとどまり、更なる高効率化が求められている。そこで、SOFCを上回る発電効率をもつ新規燃料電池システムとして、プロトン伝導性電解質を用いて200~600 °C程度で作動する中温作動燃料電池(以降、p-ITFCと略記する)の利用が提案できる。p-ITFCはSOFCと比較して高い燃料利用率を実現できることや適切な発電条件によりネルンストロスを低減できる可能性があり、原理的に高効率なシステム設計が可能となる。

しかし、現状ではp-ITFCの電解質及び電極材料は開発途上である。中温域で作動する無機プロトン伝導性電解質材料の研究は近年さかんに行われており、有効な材料が報告され始めている一方で、p-ITFCの燃料極における多様な燃料の直接利用やその反応機構に関する検討は極めて少ない。しかし、高効率なシステムの設計には燃料極における燃料の反応性や触媒の反応活性に関する知見が欠かせない。そこで本研究ではp-ITFCを用いた高効率な発電システムの提案を目指し、燃料極における反応機構の解明と高効率化に向けて検討を行った。特に、p-ITFCにおけるアルコール燃料の直接利用に着目し、中でもエタノール及びメタノールを研究対象とした。アルコールは液体燃料であるため、水素燃料と比較して貯蔵や輸送が容易で安全であること、燃料のエネルギー密度が高いこと、また燃料極に直接供給することで改質器を必要としない小型で低コストなシステム設計が見込めることなどの利点を持つ。一方で燃料極における反応は複雑であり、既存の直接アルコール形燃料電池においては活性化過電圧が大きいことや完全酸化反応が進行せずに燃料が有効に利用できないことが問

題となっている。そこで本研究では、p-ITFC におけるアルコール電極酸化反応の詳細な電極反応モデルを作成し、電気化学測定と反応生成物分析の結果を基に電極反応の速度論的解析を行うことで、電極反応機構の解明と高効率化に向けた指針の獲得を目指した。

## 第2章 実験方法

蒸発乾固法により CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 複合体を合成し、ペレットに成型して電解質とした。電極触媒には市販の Pt/C 及び PtRu/C、または本研究で調製した触媒 (Pt-SnO<sub>2</sub>/C、Pt-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C、Ru/C、PdRu/C、Ni/C) を用い、PTFE 及び水と混合した後にカーボンペーパーに塗布し、350 °C で熱処理して電極とした。CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 飽和溶液を浸透させた電極を電解質ペレットに熱圧着して電解質膜-

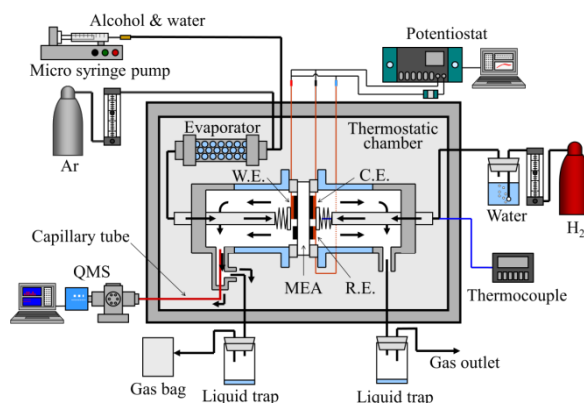


図1 実験装置図

電極接合体 (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。本実験で用いた実験装置図を図1に示す。MEAの作用極にアルコール、水、アルゴンの混合気体を供給し、対極に水と水素の混合気体を供給して、半電池として評価を行った。電気化学測定には直流法と交流インピーダンス法を用い、作用極側の反応後ガスを四重極質量分析計 (QMS) に導入することで電気化学測定-反応生成物分析同時測定を行った。さらに、反応後ガスの気体成分及び液体成分を捕集し、それぞれ GC-TCD と GC-FID を用いて分析を行った。

## 第3章 速度論的解析手法

本研究では中温域におけるアルコール電極酸化反応の反応機構解明に向けて、素反応に立脚した電極反応モデルを作成し、電気化学測定及び反応生成物分析の結果と比較することにより反応パラメータを決定した。さらに、電流密度や反応生成物選択率に対する反応パラメータの感度解析を行うことで、電極反応の律速段階の解明や改善すべき素反応の抽出に取り組んだ。図2に本研究で作成したエタノールの電極反応モデルを示す。

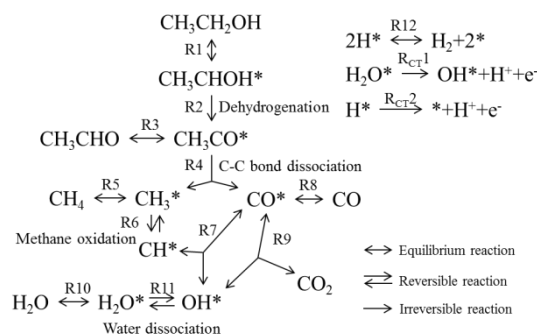


図2 250 °C 近傍における Pt/C 触媒上でのエタノール電極反応機構

## 第4章 白金触媒上でのアルコール電極酸化反応の追跡と速度論的解析

### 4-1. アルコール燃料の電極反応特性

250 °C における Pt/C 触媒上でのエタノール電極酸化反応の反応生成物濃度及び電流密度を図3に示す。自然電位は約 120 mV であり、低温域での値 (約 600 mV) と比較して大幅に減少したことから、中温域における活性化過電圧の低減、すなわち電圧効率の向上が示唆される。また、自然電位において反応生成物を検出したことから、中温域ではエタノールからの水素生成

反応が進行することがわかる。また、電極電位増加に伴い酸化電流が増加するとともに、 $H_2$  濃度が減少し、 $CO_2$  濃度が増加した。この結果から、中温域では水素生成反応及び生成した水素の電気化学的酸化反応と、エタノールの電気化学的酸化反応が並列して進行することが示唆される。特に低電位域で  $H_2$  濃度の変化が大きいことから、中温域における活性化過電圧の減少は水素生成反応の寄与によると考えられる。

次に、反応生成物の選択率を図 4 に示す。特に高電位域では  $CO_2$  選択率が 60%以上に達し、中温域でエタノールの完全酸化反応が支配的に進行することが明らかとなった。また C-C 結合解裂反応は 90%以上進行したが、この反応は低温域でのエタノール電極酸化反応の律速反応であることから、作動温度の高温化により電極反応活性が大幅に促進されることがわかった。

以上の結果から、電圧効率の向上と燃料の有効利用の両面から中温域でのアルコール燃料の高効率な直接利用の可能性が明らかになった。一方、中温域における主な副生成物として  $CH_4$  の生成が確認されたことから、エタノール燃料をより効率的に利用するには  $CH_4$  の生成を抑制する電極触媒設計が必要といえる。

#### 4-2. 電極反応の速度論的解析

電気化学測定と反応生成物分析の結果を基に電極反応モデルを作成した。得られたモデルを用いて触媒表面の吸着種濃度(被覆率)を計算した結果を図 5 に示す。主な吸着種が  $CH_3^*$  及び  $CO^*$  であることから、中温域では C-C 結合解裂反応が速やかに進行する一方で、 $C_1$  吸着種の酸化除去が律速となることがわかった。さらに、感度解析の結果から、中温域でのアルコール電極酸化反応の反応活性及び選択率向上に向けて水の解裂及び吸着反応の活性化が有効であることが示された。

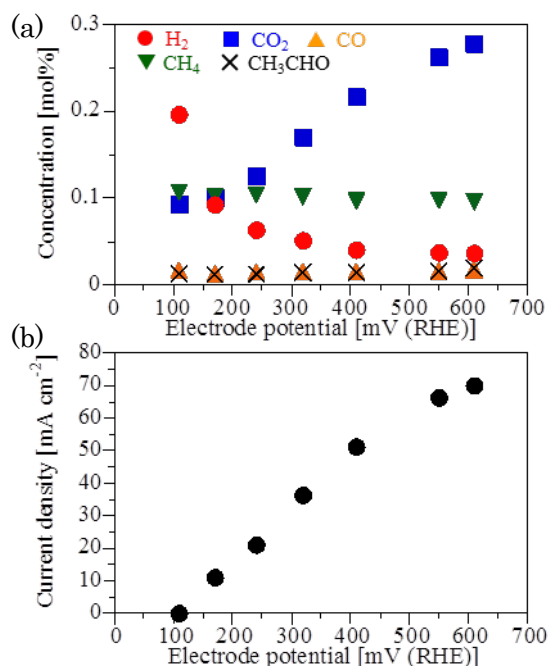


図 3 250 °C におけるエタノール電極酸化反応の(a)反応生成物濃度と(b)電流密度

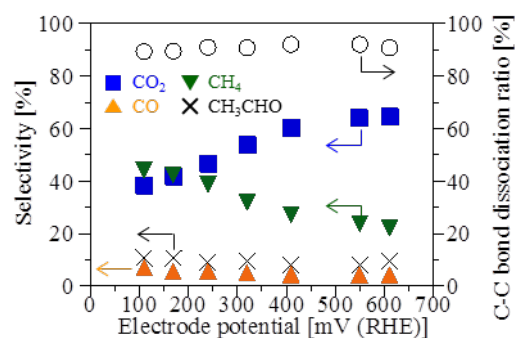


図 4 反応生成物の選択率と C-C 結合解裂反応の進行する割合

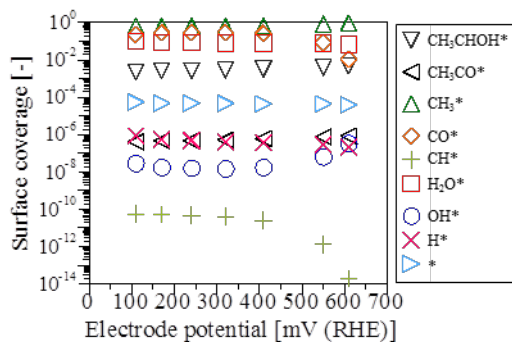


図 5 吸着種の表面被覆率

## 第5章 電極触媒の検討

### 5-1. 白金系触媒

Pt/C 触媒上でのエタノール電極酸化反応の副生成物であるCH<sub>4</sub>の生成抑制を目指し、PtRu/C 触媒を用いた検討を行った。PtRu/C 触媒上でのエタノール電極酸化反応の反応生成物の選択率を図6に示す。図5と図6の比較から、Ru 添加によりCH<sub>4</sub>及びCOの選択率が減少する一方で、CH<sub>3</sub>CHOの選択率が増大したことがわかる。また速度論的解析の結果から、Ru 添加によってエタノ

ールの脱水素反応及び水の吸着・解裂反応が促進されたことがわかった。ここで、低温域でのエタノールの電極酸化反応ではC-C結合解裂反応が進行しないのに対し、中温域ではPt上でC-C結合解裂反応が速やかに進行するため主な吸着種はC<sub>1</sub>種であることから、Ru 添加によりOH\*供給を行うことでC<sub>1</sub>吸着種の酸化が促進されCO<sub>2</sub>生成反応が進行したと考えられる。すなわち、中温域にまで作動温度を高めることによって初めて、C<sub>2</sub>燃料の電極酸化反応における完全酸化反応の促進に対してRu 添加が効果的となることが示された。

### 5-2. 非白金触媒

中温域でのエタノール電極酸化反応における非白金触媒の利用について検討した。白金代替触媒の探索指針としてC-C結合解裂活性、水の吸着・解裂活性、電荷移動反応活性に着目し、PdRu/C 触媒とNi/C 触媒を用いた検討を行った。PdRu/C 触媒を用いた250℃でのエタノール電極酸化反応のサイクリックボルタンメトリーを図7に示す。特に低電位域でPdRu/C 触媒が比較的高い活性を示した。また、反応生成物分析の結果からC-C結合解裂反応の進行も観測された。今後、詳細な反応機構の解析や触媒構造制御などの検討が必要だが、中温域での非白金触媒の利用が期待できる。一方、250℃においてNi/C 触媒は活性を示さなかった。これは、Ni表面がOH\*により被覆された可能性が考えられ、Ni等の卑金属触媒の利用のためには更なる作動温度の高温化が必要と言える。

今後、詳細な反応機構の解析や触媒構造制御などの検討が必要だが、中温域での非白金触媒の利用が期待できる。一方、250℃においてNi/C 触媒は活性を示さなかった。これは、Ni表面がOH\*により被覆された可能性が考えられ、Ni等の卑金属触媒の利用のためには更なる作動温度の高温化が必要と言える。

## 第6章 総括

本研究ではプロトン伝導性電解質を用いた新規なエネルギーシステムの構築に向けて中温域におけるアルコール燃料の電極反応特性評価とその高効率化に向けた検討を行った。250℃程度まで作動温度を高めることで白金触媒上での電極反応活性が向上し、特にエタノール燃料の高効率な直接利用が可能となることを示した。さらに電極反応機構を詳細に検討し、高効率な電極触媒の探索に向けた指針を得た。一方で卑金属触媒の利用のためには更なる作動温度の高温化が有効と示唆された。これらの知見を活かすことで、今後の高効率な新規エネルギーデバイスの実現に期待する。

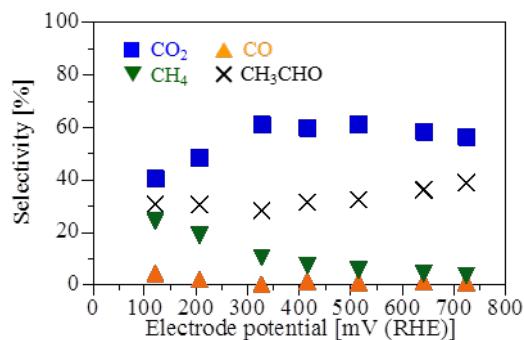


図6 250℃におけるPtRu/C触媒上でのエタノール電極酸化反応の反応生成物の選択率

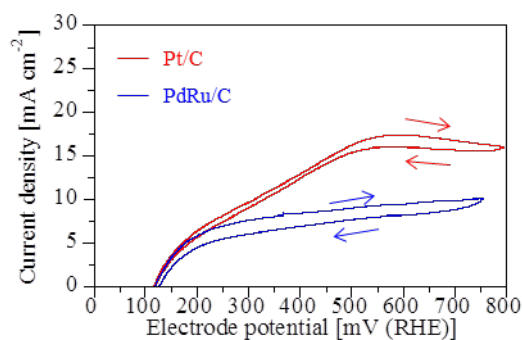


図7 250℃におけるPt/C及びPdRu/C触媒上でのエタノール電極酸化反応のサイクリックボルタモグラム