

総論：各種燃料の酸化反応と燃料電池

太田 健一郎

横浜国立大学工学研究院グリーン水素研究センター

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

Electrochemical Oxidation of Fuels and Fuel Cell

Ken-ichiro Ota

Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, JAPAN

Fuel cells are the energy conversion system where the direct conversion from chemical energy to electric energy takes place using an electrochemical system. We can theoretically use many kind of fuels, such as methanol, ethanol, hydrazine and even carbon. Their theoretical efficiencies are very high. However, the electrochemical oxidation rates of fuels other than hydrogen is far small compared to that of hydrogen especially at low temperatures. To improve their activities the anode catalyst is a key. And the analysis of the reaction products is important to get a complete oxidation. In high temperature fuel cells such as molten carbonate fuel cells and solid oxide fuel cells, we can use many kinds of fuels including carbon and carbon monoxide. Fuel cells could be applied in wide variety of fuels and wide range of temperatures.

Keywords: fuel cell, oxidation, fuel, reaction product,

1. はじめに

燃料電池とは電解質とそれを挟む二種の電極からなる電気化学システムを用いて、外部より燃料と酸化剤を供給しつつ、燃料の酸化反応を起こし、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。そこではアノード側で燃料の酸化反応が、カソード側では酸化剤の還元反応が別々の場所で起こり、電子が外部回路を流れることにより、電気エネルギーが得られる。

この特徴としては次の点が考えられる。

- (1) 熱機関を用いないのでカルノー効率に制約されず、高いエネルギー変換効率が得られる。
- (2) 多くの反応は発熱反応であり、低温で理論エネルギー効率が高い。
- (3) 出力電圧は単セルでせいぜい1Vあるいはそれ以下であり、高出力を得るには高い電流、すなわち電極/電解質界面で高い反応速度が要求される。
- (4) 燃料電池本体には回転部品がなく、低騒音、低振

動である。

- (5) 電極/電解質界面で起こる電極反応は、二次元反応であるので体積利用効率が悪い。
- (6) 排ガスがクリーンで環境に優しい。
- (7) 小型で効率低下が少なく、分散型発電に向いている。酸化剤としてはほとんどの場合、空気あるいは酸素が用いられる。一方、燃料としては多くの場合、水素が用いられるが、理論的には酸素と反応する燃料であればどのようなものでも利用できるはずである。

燃料電池タイプは主に電解質により区分される。常温付近ではアルカリ形 (AFC: Alkaline Fuel Cell)、固体高分子形 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)、少し高い温度の200°Cで作動するリン酸形 (PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell)、650°C付近で作動する熔融炭酸塩形 (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell)、800°C付近で作動する固体酸化物形 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) がよく用いられる分類であるが、用いる燃料の種類により直接形メタノール (DMFC: Direct Methanol Fuel

Table 1 Electrochemical Oxidation Reactions of Fuels and Theoretical Efficiency (25°C)

Fuel	Reaction	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	EMF (V)	Eff. (%)
Hydrogen	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	-237	1.23	83
Methane	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	-817	1.06	92
Carbon monoxide	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-283	-257	1.33	91
Carbon	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-394	-394	1.02	100
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-727	-703	1.21	97
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1367	-1325	1.18	96
Hydrazine	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-622	-623	1.61	100
Ammonia	$\text{NH}_3(\text{g}) + 4/3\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 3/2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2\text{N}_2(\text{g})$	-383	-339	1.17	89
Di-Methyl Ether	$\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1460	-1390	1.20	95

Cell)、直接形エタノール(DEFEC: Direct Ethanol Fuel Cell)、直接形炭素(DCFC: Direct Carbon Fuel Cell)、ヒドラジン形燃料電池と分けられることもある。

本稿では各種燃料の電気化学的酸化反応を取り上げ、まずは理論的な考察をすすめ、比較検討をする。さらには水素以外の燃料を用いた燃料電池の今後の展望に関して考えてみたい。

2. 燃料酸化反応の理論的考察

Table 1 には燃料電池に使える燃料の酸素による酸化反応の25°Cにおける標準エンタルピー変化(ΔH°)、標準ギブズエネルギー変化(ΔG°)、燃料電池として動かしたときの理論標準電圧(EMF)、および理論効率(Eff)を示す。エンタルピー変化は反応の全エネルギー変化、ギブズエネルギー変化はそのうちの仕事のエネルギー変化を示す。すなわち、ギブズエネルギー変化は他に機械の仕事がなければ反応による電気エネルギー変化、燃料電池の場合は、取り出しうる最大の電気エネルギーを表す。このTableで示されている数値は25°Cの標準状態において得られる電気エネルギーの量を示している。

ここでの効率は燃料電池を利用したときの全エネルギー変化に対して得られる電気エネルギー量の割合を25°C、標準状態にて求めている。すなわち25°Cの $\text{Eff} = (\Delta G^\circ / \Delta H^\circ)$ である。この数値で見るとどの反応も高い効率が見込まれており、水素の値は低いくらいである。この定義の効率は発熱反応では100%より小さく、吸熱反応では100%より大きくなる。水素、アルコール類はともかく、一酸化炭素、炭素も常温で高い理論効率が計算される。

これらの反応により得られる起電力は最高のヒドラジンでも1.61 V、他のものは水素を含めてほとんど同程度であり、1 V程度である。通常の化学反応で得られる電圧は理論的にもそんなに大きくない。すなわち高い電気出力を得るためには大きな電流を得ることが必要になる。電気化学システムにおいては電極/電解質界面での高い電極反応速度が要求される。

一酸化炭素は常温付近では反応を阻害する成分として理解されている。これは白金触媒を用いたとき強く吸着して水素の酸化反応を妨害するからである。温度が高くなり650°C付近でのMCFCの条件下では燃料として反応する。しかし、その反応速度は水素に比べてずっと小さく、一酸化炭素と水の存在下では、シフト反応を起こし、生成する水素が反応すると考えた方がよい。

炭素は常温でも高い理論効率が計算されている。しかしながらその反応速度は常温では小さく、燃料電池の燃料として利用するには温度を上げる必要がある。Fig.1には東工大田丸教授(当時)が1935年に発表した[1]、日本で初めての燃料電池に関する報告の模式図を想像して示す。ここでは木炭と空気との反応を利用しており、電解質は熔融炭酸塩、温度は400°C以上である。今言う直接形炭素燃料電池である。

炭素は実用的な早さで反応するには600°C以上の温度が必要である。アルミニウム精錬ではホールエルー法においてアノードでの炭素の電気化学的酸化反応を利用しており、用いる電圧の1 V程度の削減に寄与している。これは1000°C付近で行われており、これくらい高い温度であると炭素も容易に反応する。

直接形炭素燃料電池ではMCFCとSOFCと言った高温型燃料電池が考えられている。反応はある程度の早さで

起こるが炭素という固体反応を利用するので、気体、液体の燃料を用いる場合に比べると工夫が必要である。

実用的な燃料電池を考えたとき、電流値だけではなく、そこから生成する物質も正確に把握する必要がある。

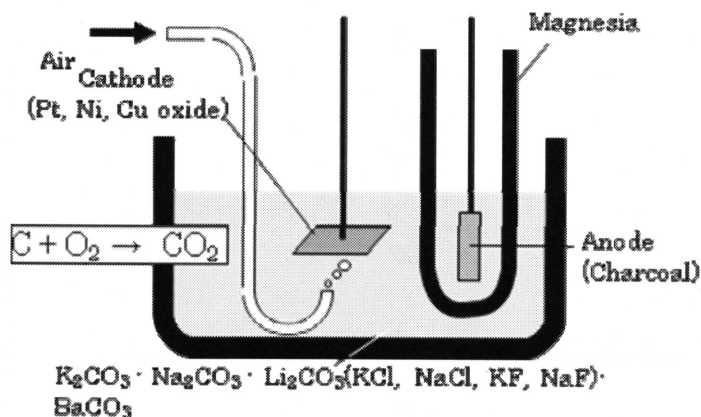


Fig.1 First Fuel Cell Experiment in Japan (1935)

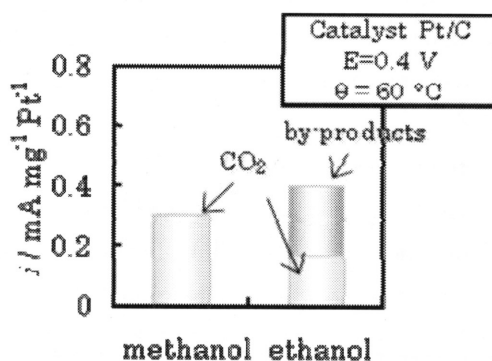


Fig.2 Reaction Products of Electrochemical Oxidation of Methanol and Ethanol.

Table にはアルコール類としてメタノール、エタノール、ジメチルエーテルを載せている。メタノールはアルコール類の中では電気化学的に活性であり、直接形メタノール燃料電池として古くから研究、開発が進められている。ジメチルエーテルは炭素の数が多いので、理論密度は高くなるが、電気化学的にはメタノールと似た性質を示す。

3. おわりに

エタノールはバイオマス起源であると二酸化炭素排出量がゼロと計算されるので、低炭素社会に向けての新たな燃料として期待される面がある。Fig.2 には定電圧で電気化学的酸化したときの得られる電流を生成物別に分けて評価した結果を示す。まずはこの条件で得られる全電流の値はエタノールの方が大きい。しかしながら、電流の内訳を見てみると、メタノールの場合にはほぼ100%が完全酸化して二酸化炭素が生成しているのに対し、エタノールの場合にはアセトアルデヒド、あるいは酢酸と行った中間生成物が大半を占めることになる。

燃料電池の酸化剤は酸素、あるいは空気固定されているが、燃料としては水素だけでなく、ヒドラジン、アルコール、炭化水素、さらには一酸化炭素、炭素といったものまで理論的には常温でも利用できるはずである。しかしながら、常温での反応速度を考えると、水素とメタノール、ヒドラジンに限られそうである。

エタノールは炭素2個を含むアルコールであり、そこには炭素-炭素の結合がある。電気化学的にこの炭素結合を切るのは難しいとされているが、この結果を見ると30%の二酸化炭素生成があるので、結構切れ易いとの見方も出来る。100℃を超えるとかなりの早さで炭素結合を切ることが出来る。

水素とメタノールを比較すると水素の方が圧倒的に反応速度が大きく、燃料電池としての出力は得やすい。メタノール、エタノールにしても、現状の技術では、直接燃料電池の燃料として反応させるのではなく、一旦改質をして水素に変換した後、その水素を用いて燃料電池を動かした方が、実際のエネルギー効率が高くなることが多い。

しかし、理論的に可能と言うことは、適切な触媒が見出されれば実用化も可能となる。メタノール、エタノールは液体燃料である。とくにエタノールは毒性も小さく、エネルギー密度も大きい。食用原料としての競合は避けるべきであるが、燃料電池の燃料として考えたとき将来性のある燃料と考えている。

一般に有機化合物は燃料電池の燃料とすることは理論的にあり得て、また、ものによっては電流もそこそこ取れることはある。しかしながら、多くの場合、完全酸化、すなわち二酸化炭素生成にまで進む割合は少ない。

参考文献

1. 田丸、落合、日本化学会誌、56, 92(1935)