

## 太陽熱を利用する熱再生型燃料電池の予備実験

Preliminary Experiments of Thermally Regenerative Fuel Cell  
Utilizing Solar Heat

安藤 祐司\*

Yuji ANDO

田中 忠良\*

Tadayoshi TANAKA

高島 工\*

Takumi TAKASHIMA

## Abstract

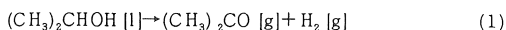
We propose a thermally regenerative fuel cell, which consists of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation with utilizing solar thermal energy. By means of combination with chemical reaction and fuel cell, we can convert low temperature thermal energy like solar heat into electrical energy. In order to make characteristics of the cell clear, we investigated effects of catalyst metal, catalyst supporting material, catalyst loading, 2-propanol concentration and reaction temperature on the efficiency of the cell. The activity of ruthenium and platinum composite catalyst supported on carbon plate for acetone hydrogenation at 90°C is higher than that of ruthenium catalyst and platinum catalyst supported on the same kind of plate. We can get the following results from the experiments. 1) When ruthenium and platinum composite catalyst is supported on carbon felt or carbon cloth, the activity becomes much higher than that of the catalyst supported on carbon plate. 2) When 2-propanol concentration is 50 - 70 vol%, the efficiency becomes highest. 3) As catalyst loading becomes higher, the efficiency of the cell was improved. 4) As for the reaction temperature, the best efficiency of liquid-phase and gas-phase solar thermal cell is obtained when reaction temperature is 80 °C and 60°C, respectively.

キーワード 太陽熱, 熱再生型燃料電池, 2-プロパノール, 水素, ルテニウム, 白金

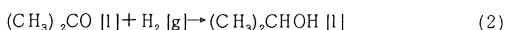
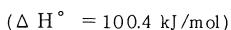
Key Words: Solar heat, Thermally regenerative fuel cell, 2-propanol, hydrogen, ruthenium, platinum

## 1. はじめに

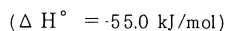
資源の乏しい我が国において、太陽エネルギーに代表されるクリーンエネルギーを有効に利用するための技術開発は極めて重要な課題である。太陽熱の有効利用の研究は従来から行われているが、日射条件等の制約により、我が国においては高温の太陽熱を安定的に得ることは困難である。しかし全日射を利用する平板型集熱器により100°C程度の太陽熱を得ることは比較的容易である。そのため、著者らは式(1)で示される2-プロパノール脱水素反応と、式(2)で示されるアセトン水素化反応を組み合わせ、100°C程度の熱を電気に変換する熱再生型の燃料電池、すなわち、太陽熱電池を考案した。



2-プロパノール    アセトン    水素



アセトン    水素    2-プロパノール



この反応と燃料電池の原理に基づいて電気を得る太陽熱電池のシステム効率、熱再生型燃料電池の効率と集熱器効率の積として見積られる。現状の太陽電池よりも効率は多少小さいが、太陽熱電池は電気だけでなく熱を得ることもでき、さらに、熱エネルギーをアセトンや水素という化学物質に変換するので、長期間のエネルギー貯蔵や長距離輸送が容易になるという利点がある。

本論文では、この電池の原理および基礎特性を把握するため予備的実験を行ったので、その結果について報告する。

## 2. 太陽熱電池の原理

図1に熱再生型燃料電池の原理図を示した。これは、燃料電池と熱再生器とから構成されている。燃料電池に反応物質R1, R2が供給され、電池反応生成物Pを生産する過程で発電する。生成物Pは熱再生器に送られ

\*会員 電子技術総合研究所エネルギー基礎部  
(305-8568 つくば市梅園1-1-4)  
原稿受付 (1999年6月29日)

Energy Fundamentals Division  
Electrotechnical Laboratory

熱的に反応物質R1, R2に再生される。生成したR1, R2が再び燃料電池に送られ1サイクルとなり、熱エネルギーが電気エネルギーに変換できる。例えば、式(1)、(2)に示した反応系においてR1にアセトン、R2に水素を用いた場合、2-プロパノールが生成する過程で発電し、生成した2-プロパノールは熱的にアセトンと水素に再生される。

我々が提案する方式によって、水素圧1気圧、25℃におけるアルカンおよびアルコールの脱水素反応を用いた場合の熱再生型燃料電池の特性を表1に示した。開放起電力は反応によるギブスの自由エネルギー変化から求めた値である。熱再生器での反応温度はアルカンおよびアルコールの沸点である。沸点程度の温度域では、熱力学的には脱水素反応よりも水素化反応が有利である。しかし、沸騰還流下で反応生成物を反応系外に除去すれば、反応は平衡論的に進行する<sup>(1)</sup>。熱効率は燃料電池および再生器の反応温度から求めたカルノー効率である。

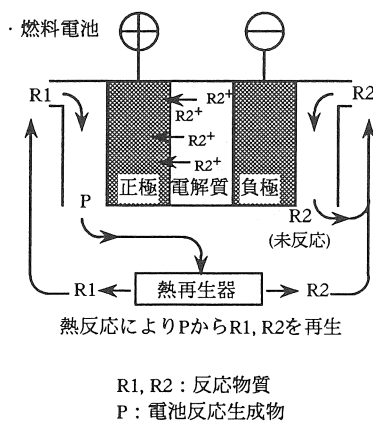


図1 熱再生型燃料電池原理図

表1において、熱効率はシクロヘキサノール/シクロヘキサン、開放起電力はメタノール/ホルムアルデヒドが最も高いが、これまでソーラーケミカルヒートポンプの研究において、2-プロパノール/アセトン/水素系を対象に研究を行っており、この反応について多くの知見が得られているため、この反応を研究対象とした。また、2-プロパノールの沸点が82.4℃であるので太陽熱利用の観点から望ましい系である。

我々が提案した太陽熱電池の原理図を図2に示した。図1で示したような従来型の熱再生型燃料電池では、電池反応生成物を反応物質に再生する操作を熱再生器で行っていたのに対し、本電池では太陽熱等により電池反応生成物Pないし負極を直接加熱し負極上で反応物質R1, R2に分解する。R2は負極上でさらに電子とR2<sup>+</sup>に分かれ、各々外部抵抗、電解質を経て正極に達し、R1と反応し電池反応生成物Pを再生する。負極温度は脱水素反応が進行するように反応物質の沸点程度

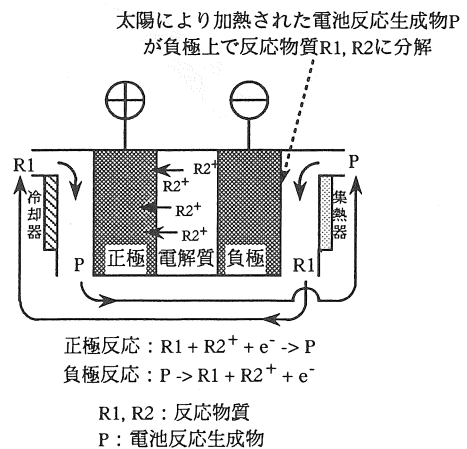


図2 太陽熱電池原理図

表1 脱水素反応を利用した熱再生型燃料電池の特性値

| 反応系<br>(電池反応生成物/反応物質) | 熱効率   | 開放起電力/V<br>(25℃) | 再生器反応温度<br>/℃ | 電池側反応温度<br>/℃ |
|-----------------------|-------|------------------|---------------|---------------|
| メタノール/ホルムアルデヒド        | 0.117 | 0.29             | 64.5          | 25.0          |
| エタノール/アセトアルデヒド        | 0.152 | 0.21             | 78.3          | 25.0          |
| 2-プロパノール/アセトン         | 0.162 | 0.14             | 82.5          | 25.0          |
| シクロヘキサン/ベンゼン          | 0.158 | 0.17             | 81.0          | 25.0          |
| メチルシクロヘキサン/トルエン       | 0.201 | 0.16             | 100.0         | 25.0          |
| エチルシクロヘキサン/エチルベンゼン    | 0.264 | 0.17             | 131.8         | 25.0          |
| シクロヘキサノール/シクロヘキサノン    | 0.314 | 0.14             | 161.5         | 25.0          |

に設定する。太陽熱電池では熱再生器が不要になるため従来型に比べ装置を小さくすることが可能である。

この原理に基づいて、アセトン水素化反応と2-プロパノール脱水素反応を用い、太陽熱を熱源に用いた太陽熱電池のシステム概念を図3、図4に示した。電解質上で水素が気相中あるいは液相中にあるかの違いによって2つの方法を検討した。図3に示した気相型太陽熱電池は2-プロパノール脱水素反応器と燃料電池とから構成されている。2-プロパノールは脱水素反応器においてアセトンと水素に分解する。逆反応を阻害するために冷却器によりアセトンをできる限り凝縮させ水素と分離し、水素を燃料電池の負極に、アセトンを正極に送る。水素がプロトンとして電解質を透過し、

裏面で、アセトン水素化反応により2-プロパノールを再生する過程で電気を得る。

図4に示した液相型太陽熱電池では太陽熱により負極を加熱し負極上で2-プロパノールがアセトンと水素に分解する。水素は負極上でさらに電子とプロトンに分かれ、各々外部抵抗、電解質を経て正極に達し、アセトンと反応し2-プロパノールを再生する。なお、液相型では気相型のように冷却器をつけて、アセトン濃度を減少させることができないため、アセトンと水素の逆反応の影響は大きいと考えられる。

### 3. 実験方法

#### 3.1 アセトン水素化反応用触媒

本電池を実現するのに水素を発生する2-プロパノール脱水素反応が重要であるが、これまでの研究で有望と思われる触媒<sup>(2)</sup>がわかっているため、燃料電池におけるアセトン水素化反応に適した触媒を探索するための実験を行った。担体にはポーラスカーボンプレート(昭和電工(株))、カーボンフェルトおよびカーボクロス(BET比表面積2500 m<sup>2</sup>/g, クラレ化学)を用い、含浸法によりルテニウム、白金およびルテニウム-白金複合触媒を調製した。すなわち、塩化白金酸カリウム(K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 和光純薬)と塩化ルテニウム・n水和物(RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O, 和光純薬)の水溶液を担体カーボンに含浸後、50℃で一晩乾燥し、水素気流中300℃で6時間以上還元し、洗浄、乾燥したものを触媒として使用した。触媒金属の担持率は3wt%に揃えた。使用した触媒を表2に示す。

アセトン水素化反応器の容積は8 cm<sup>3</sup>、反応器内部温度は25～80℃の範囲で行った。アセトンおよび水素は各々6.1～18.4 mmol/min、17.8 mmol/minで供給した。反応後の組成はガスクロマトグラフで分析した。

表2 アセトン水素化反応実験に使用した触媒

| 金属    | 担体 (カーボン)  | Ru wt% | Pt wt% | Metal wt |
|-------|------------|--------|--------|----------|
| Ru-Pt | プレート       | 1.5    | 1.5    | 160 mg   |
| Ru    | プレート       | 3      | 0      | 149 mg   |
| Pt    | プレート       | 0      | 3      | 155 mg   |
| Ru-Pt | フェルト       | 1.5    | 1.5    | 27.5 mg  |
| Ru-Pt | フェルト (クロス) | 1.5    | 1.5    | 78.1 mg  |

#### 3.2 太陽熱電池

3.1で述べたように化学反応により燃料電池反応を実現できるかを実証するための予備実験が主目的である。したがって、気相型太陽熱電池の予備実験では燃料電

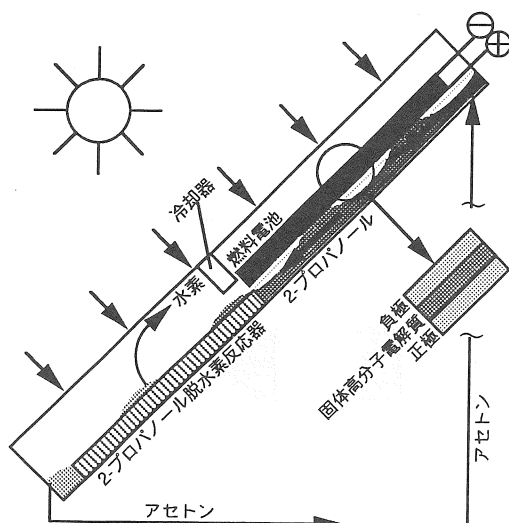


図3 気相型太陽熱電池の概念図

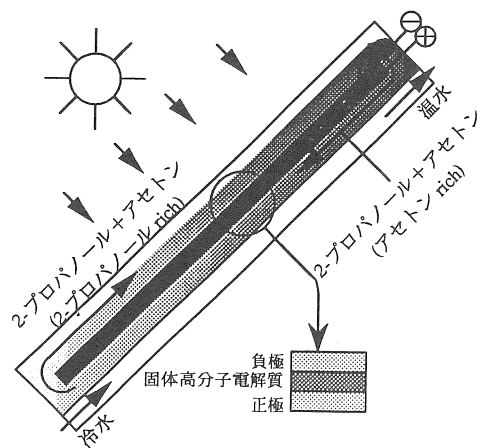


図4 液相型太陽熱電池の概念図

池部分についてのみ検討を行った。すなわち気相型を模擬するために負極に水素、正極にアセトン进行供給して実験を行った。また、液相型太陽熱電池の予備実験では、液相型を模擬するために負極に2-プロパノール、正極にアセトン进行供給した。

#### (1) 気相型太陽熱電池

気相型太陽熱電池の燃料電池部分の装置概念図および装置断面図を図5、6に示す。これは次に述べる液相型の場合も同一である。電解質にはデュボン社製の固体高分子電解質Nafionを使用した。集電板には日本精線(株)製のステンレス鋼繊維ナスロンを使用した。また、スペーサーにはテフロンシートを使用した。電極面積は4 cm<sup>2</sup>である。正極にはアセトン进行水で10 vol%に希釈したものを供給した。供給速度は1.4 mmol/minである。気相型を模擬するために、2-プロパノールが分解し、水素のみが負極上を流れるとして、負極には水素ガスを4.5 mmol/minで供給した。電流電圧特性の測定には電流電圧源/モニター(アドバンテスト社)を用いた。反応器の加熱にはリボンヒーターを用い、反応器内の温度は熱電対により測定した。

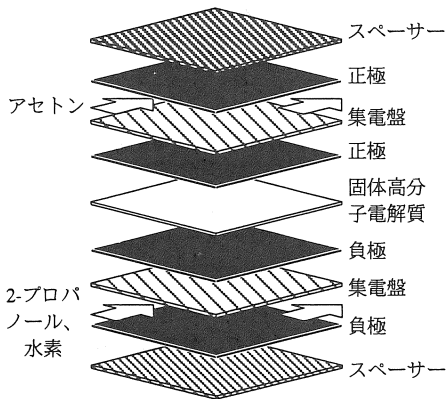
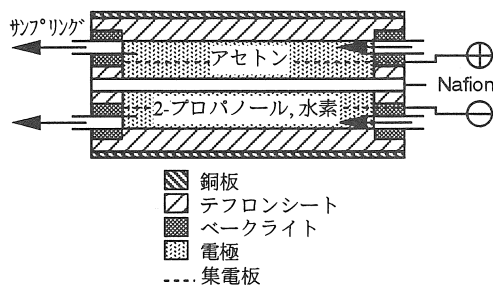


図5 装置概念図



反応装置全体をリボンヒーターにより加熱

図6 装置断面図

#### (2) 液相型太陽熱電池

気相型太陽熱電池の実験と同じ装置を用いて実験を行った。気相型と異なる点は、負極に水で希釈した2-プロパノール进行供給し、脱水素反応を行わせている。2-プロパノールの濃度は10~100 vol%である。それ以外の実験条件は気相型太陽熱電池の場合と同じである。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 アセトン水素化反応用触媒

図7-(a)に触媒金属、アセトン供給速度、触媒担体と反応転化率との関係を示す。カーボンプレートを触媒担体に用いた場合には、ルテニウムと白金を複合した触媒の方が、ルテニウムや白金単独の触媒に比べて高い活性を示した。また、アセトン供給速度が小さい程、反応転化率が大きくなった。アセトン供給速度が大きい場合、触媒上の滞留時間が短く、反応が充分進行する前にアセトンが反応器外に流出するためと考えられる。

一方、ルテニウムと白金をカーボンフェルトやカーボンクロスに担持した触媒は、カーボンプレートを担持した場合に比べ遥かに活性が高くなった。カーボン

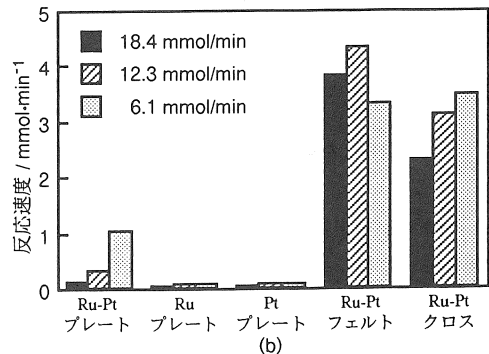
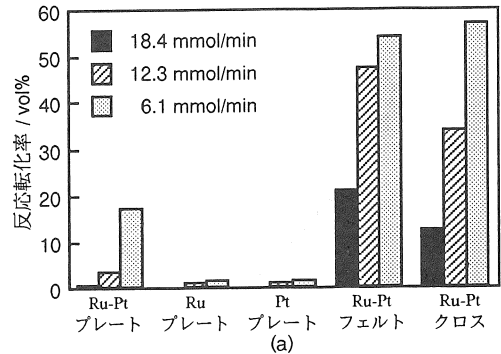


図7 触媒金属、触媒担体、アセトン供給速度がアセトン水素化反応に及ぼす影響

フェルトやカーボングロスの比表面積は $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に大きく、そのため触媒金属が高分散に担持されているためと考えられる。

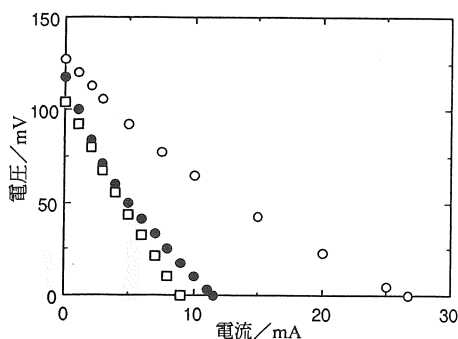
図7-(b)に触媒金属、アセトン供給速度、触媒担体と反応速度との関係を示す。カーボンフェルト担持ルテニウム-白金複合触媒にアセトンを $12.3 \text{ mmol}/\text{min}$ で供給したときに反応速度が最も大きくなり、カーボングロス担持触媒でも同程度の活性が得られた。

以上の結果から、気相型、液相型太陽熱電池の実験に用いる触媒電極には、抵抗値が小さいと考えられるカーボングロスにルテニウムと白金を担持したものをを用いた。

## 4.2 太陽熱電池のI-V特性

### (1) 気相型太陽熱電池

反応器内部温度が $60^\circ\text{C}$ になるように加熱した時の触媒金属担持率と電流電圧特性の関係を図8に示す。触媒の金属担持率は3, 5, 30 wt%である。開放起電力は $105 \sim 120 \text{ mV}$ だった。担持率が高いほど開放電圧値が高くなるが、それよりも短絡電流値は高くなり、30 wt%の触媒を用いた時の短絡電流値は $26.7 \text{ mA}$ に達した。



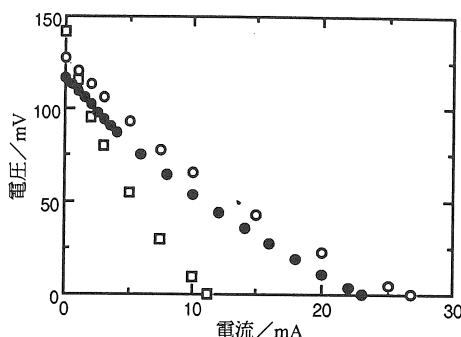
Ru-Pt / カーボングロス  
○ : 30 wt%, ● : 5 wt%, □ : 3 wt%  
水素供給速度 :  $4.5 \text{ mmol}/\text{min}$   
アセトン供給速度 :  $1.4 \text{ mmol}/\text{min}$   
電極面積 :  $4 \text{ cm}^2$   
反応器内温度 :  $60^\circ\text{C}$

図8 触媒担持率と電流電圧特性の関係  
(気相型太陽熱電池)

この結果から担持率30 wt%のルテニウム-白金複合触媒を用いた時の反応器内部温度と電流電圧特性の関係を図9に示す。アセトン水素化反応の自由エネルギー変化は温度が低いほど大きくなるので、温度が低いほど開放起電力は大きくなる。反応器内部温度が $25^\circ\text{C}$ では、開放起電力は $140 \text{ mV}$ に達し、理論的予想値と

ほぼ一致した。また、電流電圧特性を測定した結果、 $25^\circ\text{C}$ の方が出力が低下し、 $25^\circ\text{C}$ での短絡電流値は $11 \text{ mA}$ であり、反応器内温度を高くすると電流値は大きくなった。これは、固体高分子電解質のプロトン導電性が温度に依存しているためと考えられる。

また、反応器内部温度が $60^\circ\text{C}$ と $80^\circ\text{C}$ の場合を比較すると、 $60^\circ\text{C}$ の方が起電力が大きい。また、電流電圧特性曲線の傾きは、内部抵抗、電解質のプロトン導電性の影響により $80^\circ\text{C}$ の時よりも $60^\circ\text{C}$ の方が出力が大きくなったものと思われる。



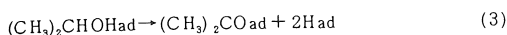
30 wt% Ru-Pt / カーボングロス  
反応器内温度 ● :  $80^\circ\text{C}$ , ○ :  $60^\circ\text{C}$ , □ :  $25^\circ\text{C}$   
水素供給速度 :  $4.5 \text{ mmol}/\text{min}$   
アセトン供給速度 :  $1.4 \text{ mmol}/\text{min}$   
電極面積 :  $4 \text{ cm}^2$

図9 電池加熱温度と電流電圧特性の関係  
(気相型太陽熱電池)

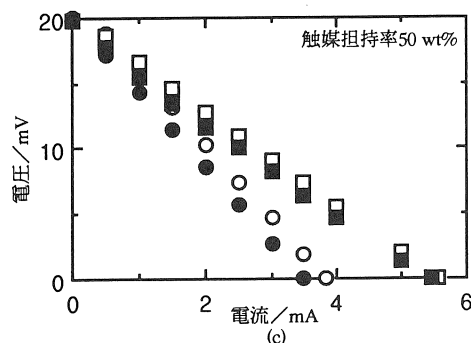
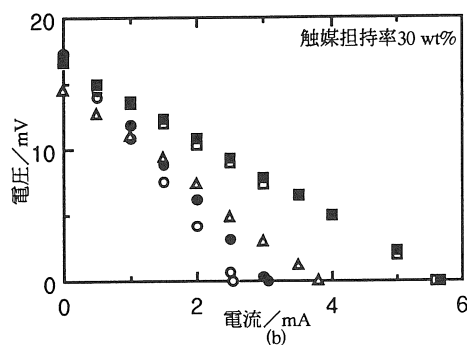
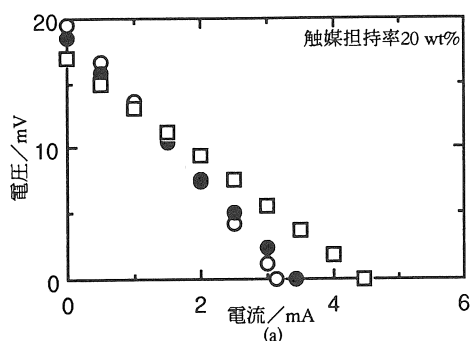
### (2) 液相型太陽熱電池

負極に供給する2-プロパノール濃度と電流電圧特性の関係を図10に示した。反応器内部の温度は $60^\circ\text{C}$ に保ち、2-プロパノール濃度は $10 \sim 100 \text{ vol}\%$ の範囲で変化した実験を行うにあたり、気相型太陽熱電池の実験と同様に触媒担持率が3 wt%や5 wt%の時も実験を行ったが、出力があまりにも小さいため、液相の場合、図に示されたように、気相型と触媒担持率が大きく異なった条件のもとで実験を行った。したがって、実験は、触媒担持率30 wt%を基準として担持率20 wt%、50 wt%と比較した。図10-(a), (b), (c)は各々20, 30, 50 wt%の触媒を用いた場合の結果である。

開放起電力はどの場合でもほぼ $15 \sim 20 \text{ mV}$ の間にあり、触媒担持率、供給する2-プロパノール濃度に殆ど依存しなかった。気相型に比べて開放起電力の値が小さいのは、液相中にあると式(3)で示される負極上での2-プロパノールの解離平衡が2-プロパノール側に片寄っているために、負極の水素分圧が小さくなったためと考えられる。



触媒担持率に関係なく、2-プロパノール濃度が高くなるほど電流電圧特性は向上し、50-70 vol%の時に最も出力が大きくなり、濃度が100 vol%では性能は逆に低下した。2-プロパノール濃度が高いほど反応物質が多く供給されるので電池の性能は向上すると考えられ

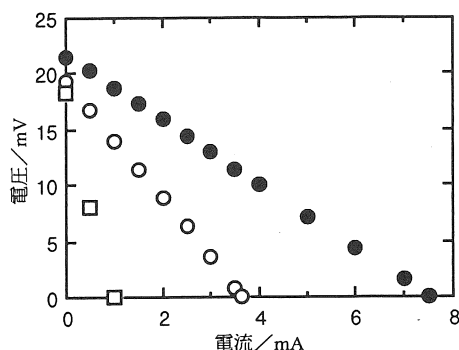


Ru-Pt / カーボクロス  
アセトン供給速度: 1.4 mmol / min  
2-プロパノール供給速度: 1.0 ml / min  
2-プロパノール濃度:  $\Delta$ : 100,  $\blacksquare$ : 70,  
 $\square$ : 50,  $\bullet$ : 20,  $\circ$ : 10 vol%  
電極面積: 4 cm<sup>2</sup>  
反応器内温度: 60°C

図10 2-プロパノール濃度と電流電圧特性の関係  
(液相型太陽熱電池)

る。また、実験に用いた固体高分子電解質膜は水分がある程度存在する状態でプロトン導電性を有する<sup>(3)</sup>。したがって2-プロパノール濃度が100 vol%ではプロトン導電性が低下したため出力特性が低下したと考えられる。触媒担持率が高いほど電流電圧特性は向上し、担持率50 wt%、2-プロパノール濃度50 vol%の時に最も出力が大きくなった。

図9の気相型の実験と比較するため、担持率30 wt%のルテニウム-白金複合触媒を用いて、50 vol%の2-プロパノールを供給した時の反応器内部温度と電流電圧特性の関係を図11に示した。内部加熱温度を25~80°Cに変化させた結果、開放起電力は殆ど変化しなかったものの、温度が高いほど性能が向上した。25°Cよりも60°Cの方が性能が向上した理由として、固体高分子電解質膜のプロトン導電性が向上したことと、式(3)で示される解離吸着平衡が解離側に進み、また、解離速度が大きくなったことが考えられる。60°Cよりも80°Cの方が性能が向上した理由は、気相型太陽熱電池の結果より、電解質膜のプロトン導電性の向上ではなく、解離吸着平衡および解離速度の効果が大きいと考えられる。



30 wt% Ru-Pt / カーボクロス  
アセトン供給速度: 1.4 mmol / min  
2-プロパノール供給速度: 1.0 ml / min  
2-プロパノール濃度: 50 vol%  
電極面積: 4 cm<sup>2</sup>  
反応器内温度:  $\bullet$ : 80°C,  $\circ$ : 60°C,  $\square$ : 25°C

図11 電池加熱温度と電流電圧特性の関係  
(液相型太陽熱電池)

## 5. まとめ

2-プロパノール脱水素反応とアセトン水素化反応を組み合わせ、100°C程度の太陽熱を電気に変換する太陽熱電池を考案し、電極に用いる触媒、気相型太陽熱電池および液相型太陽熱電池の予備的な実験を行った。その結果、電極用触媒にはカーボクロス担持ルテニ

ウムー白金複合触媒が優れた活性を有することが明らかになった。気相型太陽熱電池の温度依存性については、室温～80℃程度の温度域では60℃程度において最も性能が高くなり、液相型太陽熱電池では、室温～80℃程度の温度域では温度が高い程性能が向上すると結論できる。また、いずれの太陽熱電池においても、触媒担持率が高い程性能が向上すると結論できる。液相型太陽熱電池はシステムが簡単という利点があるが現状では起電力が約20 mVと低い。また、気相型太陽熱電池はシステムが複雑になるという欠点があるが現状では起電力が約120 mVであり液相型太陽熱電池のおよそ6倍である。したがって、今後は気相型太陽熱電池の高効率化を図るため、より低抵抗な電極構成について検討を行うとともに、直列による起電力の向上および2-プロパノール脱水素反応と組み合わせた気相型太陽熱電池システムの性能について検討する予定である。

#### 参考文献

- 1) 吉田邦夫、齋藤泰和監修；ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック、サイエンスフォーラム (1985).
- 2) E. Ito, M. Yamashita and Y. Saito, CHEMISTRY LETTERS, pp.351-354 (1991).
- 3) 織方直哉；導電性高分子、講談社サイエンティフィク (1990).