

38. 固体電解質膜を用いる電気化学ヒートポンプの脱水素吸熱反応器の研究

Study on Dehydrogenation Reactor of a Membrane Type Electrochemical Heat Pump

B06068 島田 透 B06071 鈴木 秀一 (指導教員 田中 耕太郎)

1. 緒言

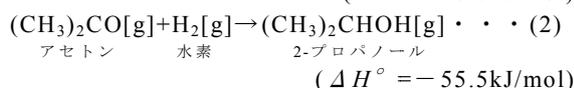
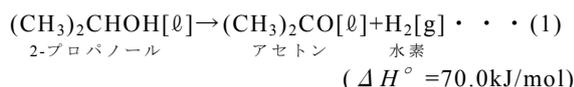
本研究では、通常の圧縮機等の可動部のない低品位な低温熱源で作動可能な、2-プロパノール/アセトン系媒体を作動流体とした電気化学ヒートポンプに注目している。本報ではその吸熱反応部についての実験的研究結果と成績係数(COP)の解析結果を報告する。

2. 原理

電気化学ヒートポンプは電気化学的な吸熱反応とその逆反応である発熱反応を利用した昇温システムである。反応系としては多くの候補が考えられるが、本研究ではケミカルヒートポンプとして実績のある2-プロパノール/アセトン/水素系を候補として検討することにした。従来のケミカルヒートポンプの吸熱反応部に電極構造を取り入れた方式といえる。

吸熱反応部では式(1)の2-プロパノール脱水素化反応が、発熱反応部では式(2)のアセトン水素化反応が進行する。反応温度が200℃以下ではギブス自由エネルギー変化が正、この温度域では吸熱反応である2-プロパノールの脱水素化反応は熱力学的に不利である¹⁾。

本研究の電気化学ヒートポンプでは、固体電解質と触媒電極からなる反応部を利用し、熱エネルギーに加えて電気入力を与えることで分解反応を引き起こしている。そのため、低品位な温度域で吸熱反応が可能である。



電気化学ヒートポンプの吸熱反応部の原理をFig.1に示す。アノード側に流入した2-プロパノールは触媒電極においてアセトンと水素に分離する。アセトンはアノード側から排出され、水素は電極・固体電解質界面でプロトンと電子に分かれる。プロトンは固体電解質の内部を、電子は外部回路を通過し、カソード側で再び水素分子に戻る。

3. 実験装置および測定方法

実験装置の概要をFig.2に示す。固体高分子電解質膜を中心にして、触媒電極、集電板、気密用シートとスペーサーの順に上下に重ね、全体はステンレス板で挟んでいる。固体電解質にはDu pont(株)製のNafion®N115を使用した。集電板にはステンレスメッシュ(MESH:120)、気密

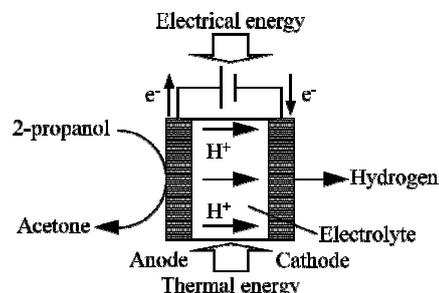
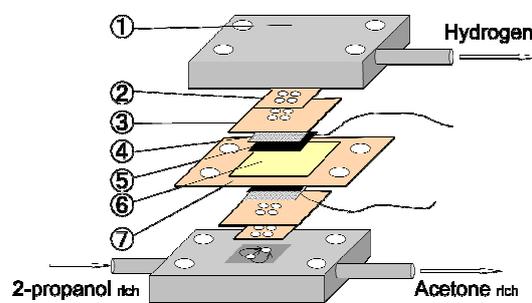


Fig.1 Principle of endothermic side electrochemical heat pump



① Stainless steel cover ②③⑦ Silicone spacer and cover
④ Electrode and Lead ⑤ Catalyst ⑥ Electrolyte(Nafion®)

Fig.2 Structure of the experimental device

用シート・スペーサーにはシリコンシート($t=1\text{mm}$)を使用した。

電極面積は 4cm^2 とし、触媒電極は含浸法とMEAの2種類で作製比較した。ここで含浸法は、塩化白金(II)酸カリウム(K_2PtCl_4)と塩化ルテニウム(III)n水和物($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)よりPt-Ruの金属触媒をカーボクロスに担持させたものである。MEAは固体電解質膜と触媒電極が一体となっている市販品(Anode Pt-Ru: 4mg/cm^2 , Cathode Pt: 4mg/cm^2 , 購入元(株)マウビック)を使用した。なお、触媒の担持率は含浸法、MEAともおよそ30%で同等である。反応装置アノード側への2-プロパノールの供給はチューブポンプを用いた。今回の実験では50wt%に希釈した2-プロパノール水溶液を使用し、供給流量は 0.46ml/min とした。ステンレスカバー外面にはシリコンラバーヒータを貼り、温度調節器を用いて所定の温度に制御可能としている。

発熱・吸熱反応熱量はファラデーの法則と反応エンタルピー値により、測定電流値より計算することができる。電圧・電流制御には、ポテンショ・ガルバナスタット(北斗電工(株), HABF5001)を使用した。

4. 実験結果ならびに考察

4.1 触媒作製法の影響 Fig.3にMEAと含浸法それぞれの方法で製作した触媒電極による性能比較として、電圧1Vとした際の電流密度の実験開始よりの1時間の電流密度の経時変化を示す。なお、電極部温度は343Kである。

図中の含浸法①はカーボンの表面に金属触媒を担持させた表面担持の結果であり、含浸法②はカーボンクロス内部にまで担持させた均一担持の結果である。全体で電流密度の大きさを比較すると、MEAが一番大きく、次いで含浸法①、②となっている。MEAは固体電解質膜と触媒電極が一体となっている構造上、抵抗値が含浸法より低く、高い電流密度が得られる原因になっていると考えられる。また、同じ含浸法でも①の触媒表面担持の方が高い値を示しており、より高性能である結果が得られた。MEAでも表面担持を採用しているため、反応界面の触媒密度の高い表面担持法の性能の高いことが実験結果より明らかにされたといえる。

4.2 電圧-電流特性 Fig.4は含浸法とMEAの298Kと343Kそれぞれにおける電圧と電流密度の関係を示したものである。なお、含浸法は表面担持法を採用している。印加電圧を上げると、電流密度は上昇するが、上昇の傾向は含浸法・MEA両者共に温度によって異なることが理解できる。両者共に298Kの際には緩やかに上昇しているが、343Kでは急激に上昇し、その絶対値も大きい。この化学反応系が温度に大きく影響される結果が顕著に現れた結果といえる。

本研究では太陽熱を利用することを想定し、ファラデーの法則により熱量300W/m²に相当する必要電流密度を80mA/cm²を目標値として求めている。現在まで得られた結果では、MEA使用で343K、0.4V、含浸法で343K、0.9Vでそれぞれ必要電流密度80mA/cm²が達成されている。

4.3 成績係数の計算 ファラデーの法則を利用し、吸熱量/実際の消費電気エネルギーから次式により成績係数(COP値)を次式により求めた¹⁾。

$$\text{COP} = \frac{\Delta H}{nF(E_{th} + \Delta E)} \quad \dots (3)$$

ここで、 ΔH は反応熱 [J/mol]、 n は価数、 F はファラデー定数 [C/mol]、 E_{th} は理論分解電圧 [V]、 ΔE は過電圧 [V]である。

理論分解電圧はギブス自由エネルギーより求め、理想触媒下での反応に対応する最低限必要な電圧である。しかし、実際の電極反応では理論に達するのは難しく、余分な電圧である過電圧 ΔE をかけて反応が進行する。式(3)において、 ΔE 以外ほぼ定数であることから、COP値は過電圧 ΔE に大きく依存している。高いCOP値を得るためには必要電流密度を維持しつつ、 ΔE を低下させる必要がある。

Fig.5は吸熱反応温度 T_L と過電圧 ΔE が変化した際のCOP値の変化を示す。高温側発熱反応温

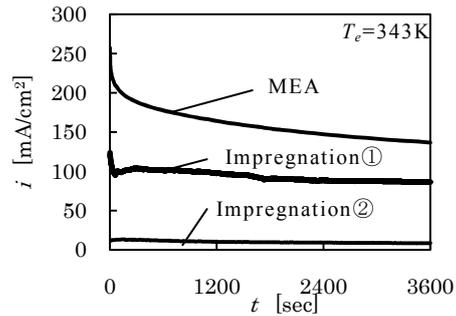


Fig.3 Current density as a function of time at each catalyst

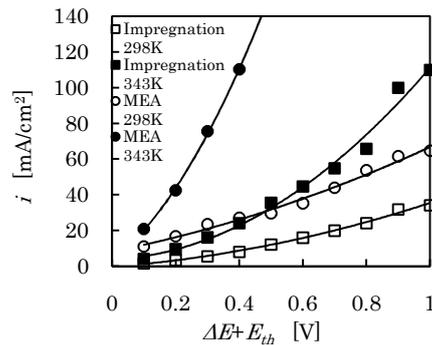


Fig.4 Current density as a function of potential at each condition

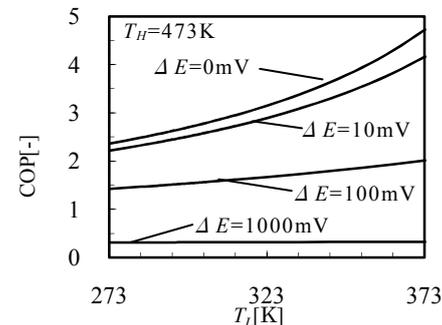


Fig.5 Transition of COP by extra voltage ΔE

度 T_H は 473K とした際の計算結果である。現在まで得られた COP 最大値は MEA 使用時で $T_L=343K$ 、 $\Delta E+E_{th}=0.4V$ の結果である。その際の ΔE は 0.327V で、COP 値は 0.91 が得られた。

5. 結言

固体電解質を用いた電気化学ヒートポンプの低温側吸熱反応器の特性を評価した結果、目標とする電流密度 80mA/cm² が可能であること、触媒表面担持が有利であることを明らかにした。しかし、測定された過電圧は大きく COP 値は 1 以下である。装置の内部抵抗の低下により COP 値は 2 以上が可能と考えられ、触媒電極作製方法と電流リードの低抵抗化方法の開発が今後の課題である。

参考文献

- 1) 中山和博, 田中耕太郎, 島田透, 鈴木秀一, 太陽/風力エネルギー講演論文集, (2009), pp.197-200.