

有機合成系としての燃料電池系の特徴 - 有機電解合成の立場からの考察 -

岡野 光俊^{*1} 竹内健人^{*2} 本山勝一郎^{*3}

Characteristics of a fuel cell system as a system for organic synthesis - Discussion from the standpoint of electroorganic synthesis -

Mitsutoshi Okano^{*1} Kento Takeuchi^{*2} Shoichiro Motoyama^{*3}

Characteristics of organic reactions in a fuel cell system were discussed from the standpoint of electroorganic synthesis. Oxidation of 2-propanol to acetone was chosen as the model reaction to examine the characteristics because the reaction is the simplest reaction and the product acetone does not undergo any further reactions. The fuel cell was fabricated by using the oxidation reaction compartment with the oxygen(air) reduction compartment. The current-voltage curve showed that the reactions of the both compartments progress simultaneously. Formation of acetone from 2-propanol was confirmed by HPLC under the short circuit conditions and also under the electricity generating conditions. The current (= reaction rate), in principle, depends on the reactions in both compartments. Concerning the reaction compartment, the current depended on the concentration, the flow rate, and the temperature. The reaction yield was 10 – 30% and the current yield was also 10-30%. The “cross over” of acetone was the main reason for the relatively low yields. High volatility of acetone may be one of the reasons why significant amount of acetone was lost during the experiment.

1. はじめに

水素自動車やエネファーム（家庭用燃料電池コージェネレーションシステム）に見られるように、燃料電池が生活の中で使われ始めている。そこで使われている燃料電池が、水素と酸素を反応させて発電する形の燃料電池であることは良く知られている。^{1,2)}しかし、燃料電池はもっと様々な物質を燃料とすることができる。例えば、燃料電池の研究の間で最も良く知られているもので言うならば、ダイレクトメタノール燃料電池がある。³⁾これは、水素酸素燃料電池のように両極に気体を供給する燃料電池ではなく、メタノールの水溶液を燃料として供給し、空気（酸素）と反応させて発電する電池である。容易に想像できるように、このタイプの燃料電池においては、利用できる燃料はメタノールのみではなく、発電の効率等は変わるもののエタノールをはじめもっと様々なアルコール系化合物が利用できると期待される。さらに、アルコール系化合物のみでなく、アルデヒド、カルボン酸も燃料となるし、グルコースやアスコルビン酸といったやや複雑な化合物も燃料となることが知られている (Fig. 1 参照)。このような理由があり、非常に様々な有機化合物が燃料電池の中で燃料としての特性を調べられてきている。⁴⁻¹²⁾

本研究では、そのような様々な有機化合物の反応について別の観点から捉えている。燃料電池の中では、燃料の化

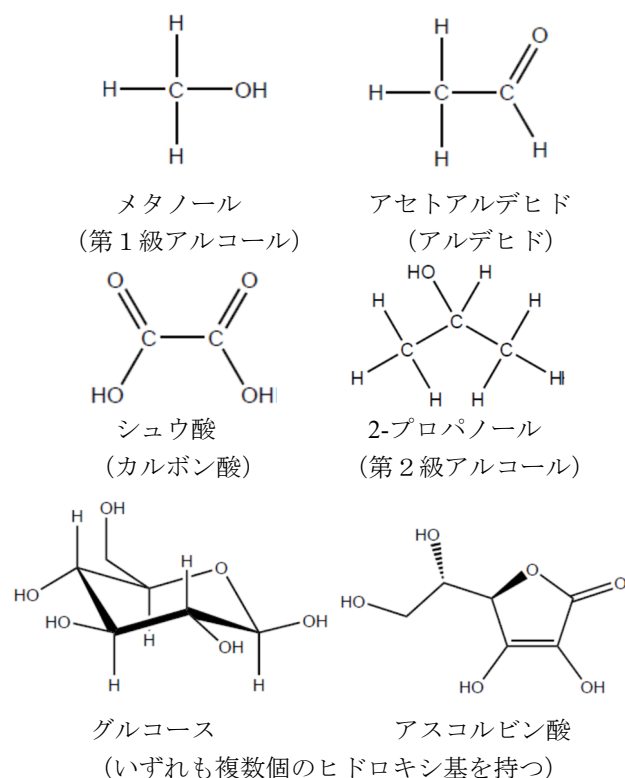


Fig. 1 燃料電池中での反応が知られている燃料化合物が反応して別の化合物へと変化しているので、そこで行われているのは有機合成であるという観点である。

^{*1} 東京工芸大学工学部生命環境化学学科教授 ^{*2} 東京工芸大学工学部生命環境化学学科4年

^{*3} 東京工芸大学工学部生命環境化学学科4年

発電よりも物質変換を中心に考えるということである。つまり、燃料電池は、有機合成（物質変換）に使うことのできる手法であり、同時に電気エネルギーを得ることができる手法である。このことは、既にいくつかの報告の中で指摘されてきている。¹³⁻¹⁵⁾

このような燃料電池中における有機化合物（燃料）の反応は、物質変換と電子移動が同時に起こるものであり、単なる有機合成ではなく、有機電解合成において起きる反応に非常に近い反応であると理解できる。次の Fig. 2 の(a)と(b)において○で囲まれた部分を比較すると、その類似性は一目瞭然である。

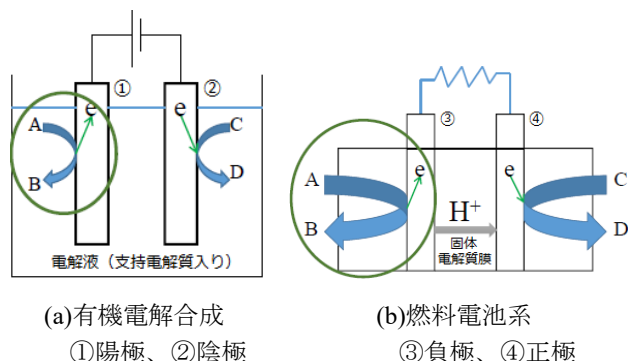


Fig. 2 有機電解合成系と燃料電池系の類似性

A : 反応物（還元体）、B : 反応生成物（酸化体）、C : （酸化体）とD（還元体）はAの反応に組み合わせて反応させる化合物とその生成物（燃料電池では、通常、溶液中化合物ではなく、気体の酸素（空気）と水）

有機電解合成は、電気の利用して化合物を反応させ、物質変換を行う分野であり、（1）電気の利用するため使用する試薬の量が少ない環境にやさしい有機合成法、（2）スイッチのオンオフにより反応を制御することができるので、安全かつ自動（ロボット）合成に適した合成法、（3）他の方法では実現できない反応を可能とする合成法、として注目されている。¹⁶⁻¹⁸⁾また、歴史的に見ても、Monsanto 社によって行われたアジポニトリル（6,6-ナイロンの原料）の電解製造等、多くの重要な反応が知られている。このように興味深い有機電解合成であるが、強いてあげるならば二つの欠点がある。一つは、電気エネルギーを消費すること、もう一つは支持電解質の使用が必要なことである。

本研究では、有機電解合成の立場から、燃料電池中における物質変換の特徴について理解することを目的とした。何故なら、電気エネルギーを使用せずに反応を起こすことができること、イオン導電体が支持電解質の役割を果たし、支持電解質が不要になること、が期待され、有機電解合成の二つの欠点を同時に解決できる可能性を持つからである。さらには、物質変換と同時に電気エネルギーを生み出す可能性も大きいからである。

物質変換と同時に電気エネルギーを生み出す点については、次のような理解が成り立つことも指摘したい。我々は、豊かな生活を支えるために、日々様々な有機合成反応

を行っている。自発的に進行する反応を行っているので ΔG はマイナスで一定の大きさを持っている。我々はこの ΔG に相当するエネルギーを全て捨てている。反応熱として現れることがしばしばあるが、これを生かす工夫は乏しく逆にじゃまものとしている（とにかく冷やす：これにもエネルギーを使っている）ことが多い。物質変換と同時に発電する本研究は、この ΔG を電気エネルギーとして回収する道を開くための基礎研究に他ならない。石油化学工業などで行われる膨大な反応の1ステップにでも採用されるならば、毎日膨大なエネルギーを回収することにつながる可能性を持っているのである。

2. 方法

2. 1 有機電解合成を意識した燃料電池の構成

通常の有機電解合成に最も近い形とするため、固体高分子型燃料電池（ダイレクトメタノール燃料電池型）を採用した。

著者らの研究室にて設計し、製作した燃料電池を使用した。燃料水溶液をポンプで供給する極（以降「反応極」と呼ぶ）と、空気中の酸素を拡散により供給する極（以降「空気極」と呼ぶ）とを組み合わせた構成となっている。有機化合物の酸化反応と酸素の還元反応を組み合わせる系となる。

反応極は、触媒としてケッチェンブラックに担持した白金ブラックを使用し、カーボンフェルトを使用して、通電と溶液の流通を確保した。面積は約 0.6 cm^2 で、反応室内の溶液が占める部分の体積は非常に粗い見積もりで約 0.04 cm^3 と考えている。

空気極は、触媒としての白金ブラックをカーボンペーパーに担持して構成した。

固体高分子膜は Nafion117®を使用した。

集電体は両極とも白金である。燃料電池の研究においては、集電体には通常ステンレスが使用される。本研究では、燃料水溶液に接触する集電体の腐食の影響を除外するため、白金を採用した。

本研究に使用した燃料電池の構造を Fig. 3 に示す。

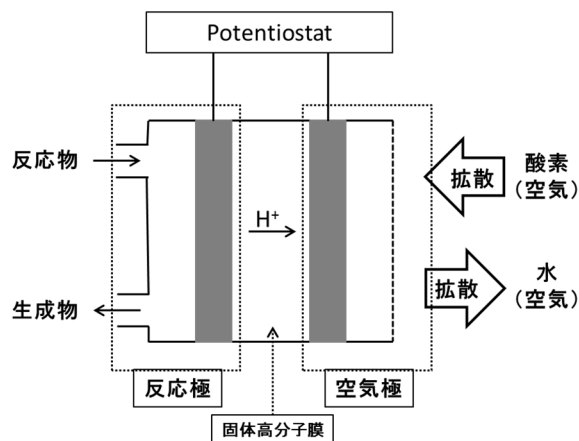
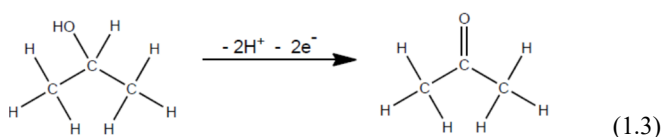
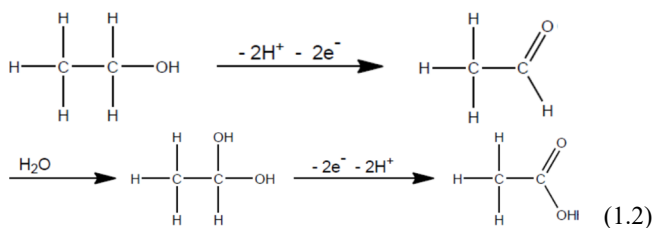
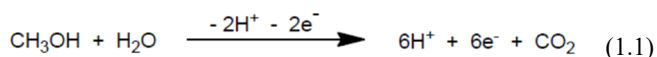


Fig. 3 本研究で使用した燃料電池

2. 2 反応の選択

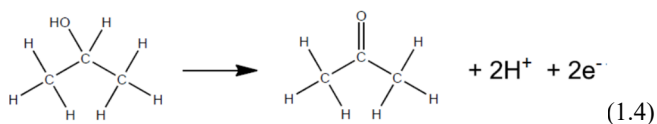
固体高分子形燃料電池で使用される高分子膜は水溶液中での使用を原則とするため、本系での反応(反応極側)は、水に可溶な有機化合物の反応となる。

反応は、研究の目的を考慮してなるべくシンプルな反応を採用する方針とした。従来報告されている研究からすると、メタノール、エタノール、2-プロパノールが候補として考えられた。メタノールは、触媒上で完全に分解してしまうこと、式(1.1)に示すように、生成物として二酸化炭素しか与えないことから、不適切と判断された。エタノールは、式(1.2)に示すように、生成物としてアルデヒドを与えるものの、これが水と反応し、後続の反応を起こして酢酸を与えるので、全体として反応が複雑すぎるため不適切と判断された。これらに対し、2-プロパノールは、式(1.3)に示すように、アセトンを与えるのであるが、これが安定であり後続の反応を一切起こさないと考えられた。また、生成物であるアセトンは十分な水溶性を有すると考えられた。ゆえに、ここでは、最もシンプルな反応として、2-プロパノールのアセトンへの変換の反応を、モデル反応として選択した。(1.1)および(1.2)の反応に水が必要であるのに対し、(1.3)の反応には水が必要でないことも注目すべき点である。

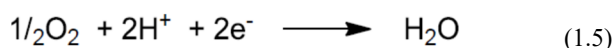


(1.3)の反応は、負極の反応と正極の反応に分けて書くと、(1.4)および(1.5)のようになる。

負極



正極



2. 3 送液条件等

送液にはマイクロチューブポンプを使用した。実験は、原則として燃料水溶液を循環せずに行った。3. 2. 1、3. 4、3. 5の実験は、循環させる状態で行った。

燃料電池が示す電流値は温度に敏感である。本論文では、

特別に断らない限り、約 25℃において実験を行った。実験装置の構造上、セルの温度制御が困難であったので、一部の実験を除き、室温をなるべく実験温度に近づけて実験を行う方法をとった。

2. 4 電気化学的測定

電気化学的測定は、ポテンシオスタットとして、HOKUTO DENKO HSV-100 または HAB-151 を使用して行った。

電流電圧特性や合成時の電流は、触媒が使用開始直後の時には比較的大きな値となる。しかし、そのようなセルの特性は安定しない(一定のところまで明らかに低下する)ので、本研究の多くの実験には望ましくなかった。そこで、ある程度電流電圧特性等のセル特性が安定した(触媒の初期の劣化が見られなくなった)セルを使用して実験を行った。

2. 5 生成物の分析

生成物の同定および定量は、高速液体クロマトグラフィーにより行った。カラムとして Shodex RSpak DE 613 を用い、溶離液として純水を使用した。カラム温度は 40℃または 60℃とした。燃料電池で反応させた溶液を、そのまま分析した。

必要に応じ、¹H NMR を使用した。反応混合物(水溶液)の分析にあたっては、これと重水を 1:1 の割合で混合し、TMS を添加せずに分析した。

3. 結果および考察

3. 1 基本的反応性の確認

負極反応と正極反応を合わせた本系の特性を確認するために、電流電圧特性を調べた(通常の燃料電池の発電特性に相当する)。原料である 2-プロパノール水溶液、生成物であるアセトン水溶液、これらの混合水溶液を供給した場合の本系の電流電圧特性を Fig. 4 に示す。合成を意識し、これら化合物の濃度を高めの 0.25 mol·dm⁻³ に設定した。2-プロパノールの場合、これは約 2v/v% に相当する。流速は、0.20 mL·min⁻¹ とした。

0.25 mol·dm⁻³ 2-プロパノール水溶液の場合、開回路電圧は 0.45 V、短絡電流密度は 1.95 mA·cm⁻² であった。十分な開回路電圧が得られていることにより、空気中の酸素の還元と組み合わせた本反応は全体として自発的に進行可能であり、条件の選択により物質変換と同時に発電が可能であることを示す結果が得られた。

この電流電圧特性を同条件での 1-プロパノールの場合と比較すると、開回路電圧は少し高めの値であり、短絡電流密度は小さくなった。2-プロパノールの場合には、2 個の電子と 2 個の H がはずれる反応が起こり反応はそこで停止するが、1-プロパノールの場合には、同様の反応が起きた後、生成したアルデヒドが後続の反応を起こす。つまり、2-プロパノールは 1 分子あたり 2 電子を放出するが、

1-プロパノールは1分子あたり4電子を放出することになる。このため、2-プロパノールの方が電流値が小さくなっているものと考えられた。

0.25 mol・dm⁻³ アセトンの場合、開回路電圧がほぼ 0 V で、短絡電流密度もほぼ 0 mA・cm⁻² であった。アセトンが本系では反応せず、最終生成物となることを示す結果であった。2-プロパノールからアセトンへの反応が単純でありかつ生成物が安定であることが示され、電流電圧特性から見る限り、この反応が、本研究の目的に適した反応であることが確認された。

最後に、反応が 50% 進行して反応物と生成物が共存した状態を想定し、0.125 mol・dm⁻³ 2-プロパノールと 0.125 mol・dm⁻³ アセトンを含む溶液での電流電圧特性を測定した。0.25 mol・dm⁻³ 2-プロパノールのみの場合と比べると少し電流値が小さくなったものの、ほぼ等しい特性が得られ、生成物であるアセトンの影響は認められなかった。つまり、反応途中において生成物であるアセトンが系中に蓄積しても、触媒の被毒を生じることもなく、電流電圧特性に影響を及ぼさないことが示された。

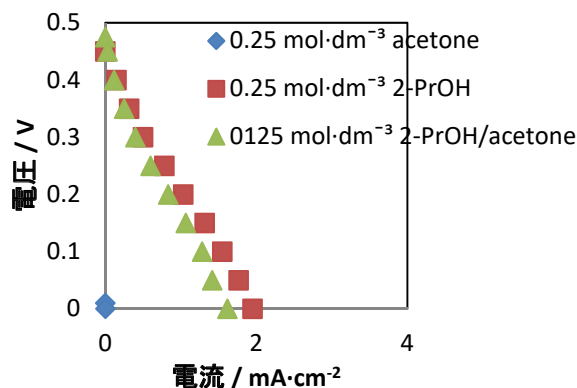


Fig. 4 原料と生成物の電流電圧特性

3. 2 反応の自発的進行の確認

3. 2. 1 短絡状態での反応

実際に(1.3)の反応が自発的に進行して生成物が得られることを確認するための実験を行った。流速 (1 mL・min⁻¹) で 0.25 mol・dm⁻³ の水溶液を循環し、リード線により両極を短絡にした状態 (電圧が 0 となるので発電しない状態に相当) で反応を行った。生成物を高速液体クロマトグラフィーおよび ¹H NMR により調べた。

反応混合物を分析すると、時間の経過に伴い高速液体クロマトグラフ上に原料にはないピークが現れた。その保持時間から、この生成物はアセトンであると同定された。アセトン以外の生成物ピークは確認できず、副生成物のないきれいな反応であることがわかった。また、¹H NMR においても同様に、アセトンに由来するピークが観測された。

以上により、本系では、式(1.3)の反応が自発的に進行することが確認された。

反応を継続すると、やがて原料に由来するピークは消失した。つまり、原料が 100% 反応するところまで、系の反応が進行することが確認できた。これは、合成反応を行う

上では、きわめて重要な確認事項である。

3. 2. 2 発電状態に相当する実験

次に、発電をしながらの合成実験が可能であるか否かを調べる実験を行った。発電状態を想定し、ポテンシオスタットにより両極間の電圧を 0.1 V に維持し、反応を進行させた。

実際に行ったところ、短絡の場合と比べて電流値が小さくなるものの、継続的なアセトンの生成を確認することができた (電流電圧特性の 0 V での電流値から 0.1 V での電流値へと低下することに相当)。つまり、物質変換をしながら、ΔG に相当するエネルギーを電気エネルギーの形で回収することが可能であることが、実験的に示された。

実験結果は、基本的に、Fig. 4 から予想されるものである。電流電圧特性は、セル設計の影響を大きく受けるが、電流電圧特性の形により、発電時に得られる電流値に違いが出るので、実際に利用する場合にはセル設計が重要であることは言うまでもない。

もう一点考察される点は、反応終盤でのセルの状態である。原料が消費されてその濃度が非常に薄くなると、セル電圧が低下すると考えられる。当然のことであるが、設定電圧 (今回は 0.1 V) を出せない状態になると、そこで反応が見かけ上止まることを意味している。

3. 3 電流値に影響する条件

電流値は反応速度を反映するものであるもので、有機電解合成の様に、一定量の化合物を合成することを目的とする場合には基本的情報として重要である。特に、一定量の反応を、どれぐらいの時間で終わることができるのかということと直接関係する。本研究で報告した電流値は、セル条件等の改善により、格段に改善される余地を含むものであることを付記しておく。

本研究で注目しているのは、反応極における物質の変換 (合成) であるが、燃料電池の電流値は反応極の特性のみにより決まるのではなく、空気極の特性の影響も受ける。本研究では、空気中の酸素が拡散により供給される方式を採用しているので、純粋な水素と酸素を供給する水素-酸素燃料電池と比較すると、空気極の能力は低くなっている。本系では、燃料電池の運転条件にもよるが、反応極と空気極の能力がほぼ拮抗しており、双方の状態が全体の特性に影響する状態にある。空気極の触媒の改善によっても電流値を含めた燃料電池全体の特性が向上することも考えられ、合成がより速やかに行えるようになることが考えられる。反応極以外という意味では、固体高分子膜の状態によっても特性が変化することを記しておく。

反応極に注目するならば、電流に影響する項目は、反応物の濃度、流速、温度、触媒の活性、pH が代表的なものであるが、触媒の活性と pH 以外について以下に検討した結果を示す。pH については、固体高分子膜に陽イオン交換膜を利用していることから、低 pH の実験は可能である。反応の種類によっては、低い pH の方が電流値が上昇するといった電池の報告も見られる。¹⁹⁾ 本系において行った予

備的な実験では、大きな pH 依存性は認められなかった。今後さらに詳細な実験が必要と思われる。

3. 3. 1 原料の濃度依存性

反応物質濃度が電流電圧特性に与える影響について調べ合成化学の観点から考察した。流速 $0.20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ とし、濃度を变化させた実験の結果を Fig. 5 に示した。

実験した濃度範囲での開回路電圧の変化は小さかった。燃料電池を利用した合成では、反応が進行するに従い原料濃度が減少して電流電圧特性が徐々に変化することになるが、少なくとも $0.005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ までは得られる電圧に与える影響が小さいことを示す結果である。 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ から反応を開始したとするならば、98%の電解が終了するまで、同じ電圧を維持することが原理的に可能であることを意味している。

電流密度は、濃度が上昇するにつれ、大きくなった。しかしながら、約 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のあたりから電流値があまり増大しなくなった。一般に電気化学反応においては、全体の反応の速度が電子移動速度（反応速度）と物質移動速度の両方に依存する。よって、ここに見られる電流値が頭打ちとなってしまう現象は、高活性の触媒を使用して反応速度を上げる、より効率的な反応部位への化合物の供給を行うことによって改善される可能性がある（空気極の影響も受けるが、議論が複雑化しすぎるので割愛する）。物質移動速度については、流速依存性のところで再度議論する。

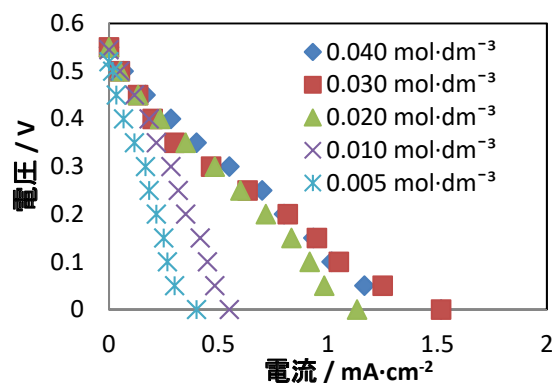


Fig. 5 電流電圧特性の濃度依存性 (流速 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

以上、予想通りの結果であるが、このことが電解合成の観点において意味することは重要である。つまり、反応が進行して濃度が約 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下になると、反応が遅くなることを意味している。 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ からの反応を開始したとすると、反応開始から少しずつ電流が小さくなっていき、90%反応したあたりから電流値の減少が大きくなっていくことを意味する。このような状況になるとすると、反応溶液中にある原料化合物を完全に反応させて生成物とするためには、長い時間がかかることを意味する。フラスコ内で行う通常の実験であっても同様の傾向はあり、一般の有機合成反応においては、反応の終盤に還流を行って温度を上げた状態で反応させることがしばしば行われる。

本系と近い有機電解合成系と比較するならば、そのような反応系でもやはり同様の傾向は認められるはずである。

ただし、自発的な反応よりも十分な電圧を印加しながら行う反応の方が、本質的に速いと考えられる。

以上の問題に対する興味深い解決策の案としては、反応の終盤のみ反応系に反応を促進する方向の電圧を印加するという方法が考えられる。エネルギーの消費になってしまい、本系の本質的なメリットとは逆方向へ向かうことになってしまいが、本当に反応の終了間際だけ少しだけ電気エネルギーを使用するという方法は検討に値する。

さらに次のような考え方も重要である。反応物の完全な消費を待てないならば、反応物と生成物が共存する状態で反応を停止して、その後、これらを分離することになる。このような分離が容易な反応があるならば、上記のような心配は無用である。

3. 3. 2 流速依存性

流速を変化させた場合の電流電圧特性の変化を Fig. 6 に示す。2. 1 に示したように、反応室内の水溶液が存在する空間の体積は 0.04 cm^3 と見積もられているので、流速が $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ であるならば、反応室内の水溶液は1分間に5回入れ替わるような状況となる。

溶液の濃度を $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした場合、開回路電圧も電流密度も流速依存性がほとんど認められないことがわかった。濃度を $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした場合 (Fig. 7)、ようやくわずかながら電流密度に流速依存性が認められた。

開回路電圧に依存性が認められないことは容易に理解できるが、電流の流速依存性が非常に小さいことについては解釈が必要である。これは、次のように解釈することができる。反応が起きて電流が発生するためには、燃料化合物が (1) 反応部位まで運ばれる過程、と (2) 反応する過程の二つの過程が必要である。これらのうち、流速は (1) に影響を与えるものである。しかしながら、実験では、その影響がほとんど認められていない。

研究が進んでいる水素-酸素燃料電池の分野では、燃料電池中の反応部位について3相界面という言葉がしばしば使用される。³⁾ 水素(H_2)が存在できる気相、電子が存在できる炭素 (導電体) の相、 H^+ が存在できる固体高分子膜の相である。気相をやってくる水素は、反応後の形 (電子と H^+) になった時に存在できる場所がないと、反応が進行しないという考え方である。この考え方を本系に適用すると、次のように考えられる。2-プロパノールが存在できる水相、

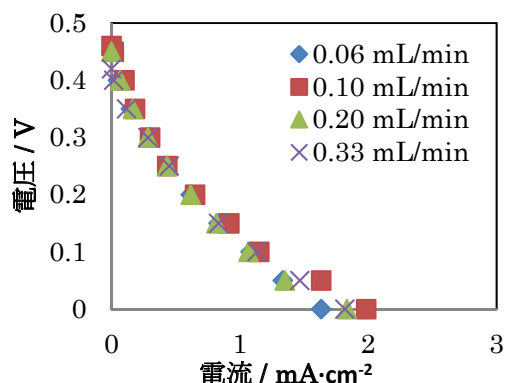
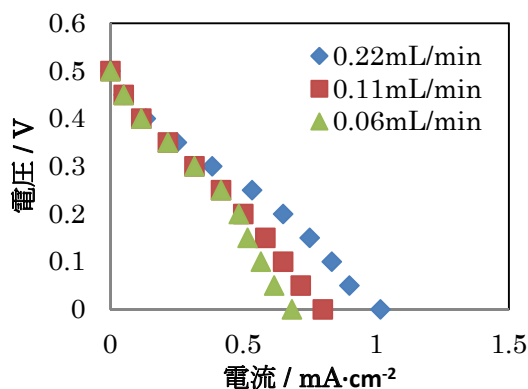


Fig. 6 電流電圧特性の流速依存性 (濃度 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Fig. 7 電流電圧特性の流速依存性 (濃度 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

電子が存在できる炭素 (導電体) の相、 H^+ が存在できる固体高分子膜および水の相、アセトンが存在できる水相となる。 H^+ は固体高分子膜中にも水の中にも存在できるが、電荷のバランスを考えると、固体高分子膜を通して空気極へ向かわねばならない。

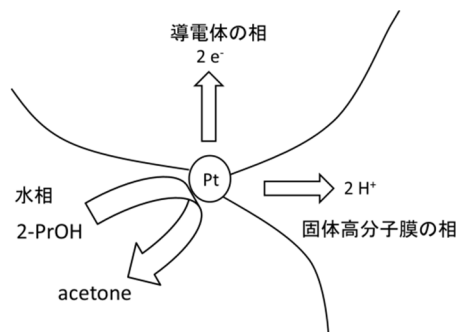


Fig. 8 反応部位の模式図

このように考えてくると、水素-酸素燃料電池の場合と本系の違いは 2-プロパノールの供給とアセトンの離脱にあることがわかる (Fig. 8 参照)。今、アセトンの離脱は除外し、燃料である 2-プロパノールについてのみ考えることにする。水素であるならば、反応部位まで気相が続いてさえいれば、水素の供給が大変容易であることがわかる。これに対し、水溶液である 2-プロパノールの場合はどうなるであろうか。反応部位近くで流れがあるならば、流れにより、流れがないならば拡散により供給されることになる。今回の結果は、流速依存性が著しく小さいということであるので、反応部位への 2-プロパノールの供給が、反応溶液の流れおよび分子の拡散により行われているとすると、全体の反応速度が拡散律速であるか、または反応律速であることを示していると考えられる。

全体の反応速度がこれらにより支配されているという結論は、さらに多くのことを示唆する。つまり、温度など、反応や拡散を速める条件下では反応が速くなると考えられること。拡散の遅い分子量の大きな分子を扱うような反応では、反応が遅くなると考えられること、などである。幅広い化合物に適用できる方法とするためには、拡散に依存しにくい系の設計 (セル設計) が今後重要であることを

意味している。

3. 3. 3 温度依存性

一般的な燃料電池の研究報告では、温度が高い方が高い特性が得られる。燃料電池には様々な形があるが、いずれの場合も固体または疑似固体の中をイオンが通り抜ける構造となっている。固体の中をイオンが通り抜けることは溶液中を通り抜ける場合と比較して困難であることが理解できる。この速度を上げるためには、温度上昇が大変有効であることは容易に理解される。

精確に温度を制御した実験は不可能であるが、本系において、いかに温度の影響が大きいを示すため、以下の実験を行った。燃料溶液をセルに入る前の段階で一定の温度に加温して実験を行った。

25°C および 35°C における電流電圧特性を Fig. 9 に示した。開回路電圧に大きな変化はないものの、電流値には大きな変化が現れた。温度の影響が大きいことを示した結果である。反応の速度、固体高分子膜中の H^+ の移動速度、反応部位への原料化合物の拡散速度に与える影響が大きいと考えられる。

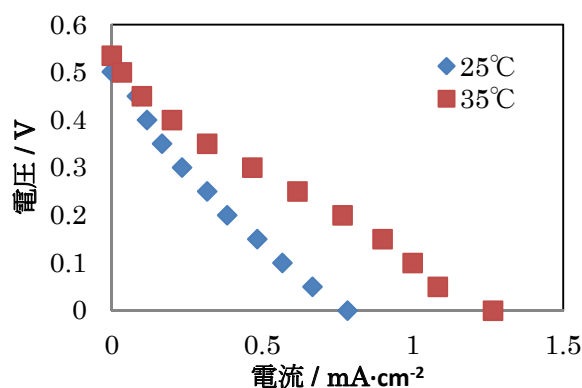


Fig. 9 温度依存性

3. 4 反応収率

有機合成において反応収率は大変重要である。そこで、本系での反応収率を測定する実験を行った。

$0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 2-プロパノール 15 mL を $0.20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で循環し、短絡状態で反応を行った。2-プロパノールの減少量とアセトンの生成量を HPLC により定量し、反応収率 (単離収率ではなく) を conv. 収率の形で評価した。

結果は 10 – 30% となり、あまり高い収率ではなかった。また、反応時間のことなるいくつかの実験を行ったが、反応時間が長い方が、反応収率が低くなる傾向が認められた。

有機電解合成では電圧を印加して強制的に反応させるのに対し、燃料電池中の反応では化合物が自発的に反応するものであるため、収率が自然に高くなりほぼ定量的に進行するものと期待される。実際、本反応では、HPLC により副反応生成物は見出されていない。得られた低い反応収率をもたらす原因については十分な考察が必要である。現在のところ、以下のように考えている。

原因は、原料や生成物の膜透過にあると考えられる。本研究で採用した燃料電池は、いわゆるダイレクトメタノー

ル燃料電池と呼ばれる燃料電池に近い。ダイレクトメタノール燃料電池の研究では、メタノールのクロスオーバーと言われる現象が良く知られている。³⁾これは燃料であるメタノールが膜を透過して反対側の極へ出てしまうことにより、電圧低下とともに燃料の揮発損失などにつながる現象のことである。メタノールがクロスオーバーを起こすならば、本研究で使用了2-プロパノールや生成物であるアセトンもクロスオーバーを起こす可能性があることを意味している。一般に、分子量が大きくなるとクロスオーバーは少なくなると考えられているので、²⁰⁾2-プロパノールやアセトンの場合には、メタノールの場合よりもクロスオーバーは少ないと予想される。しかし、無視できない量がクロスオーバーしていると考えの方が実験事実を説明しやすい。原料がクロスオーバーにより反応せずに失われた場合、原料消費を高く見誤らせることにつながるので、反応収率が低く計算される結果に結びつく。また、生成物がクロスオーバーにより失われる場合も、生成物の生成量を低く見誤らせることになるので、反応収率が低く計算される結果に結びつく。以上の理由により、本研究の収率が低い値にとどまったと考えている。反応時間が長い反応において収率が低くなるという傾向も、クロスオーバーによって説明できる。

さらに、クロスオーバーのしやすさが何によって決まるかも考察の必要がある。もちろん温度などの条件によっても影響を受けると考えられるが、本研究のような有機合成を目的とした研究では、次のような可能性にも注意を払う必要がある。原料や生成物が膜中へ浸透して膜が膨潤し、膜の状態が膜の基本の状態（水によって適度に潤っている状態）から変化し、変化後の状態がよりクロスオーバーを容易にする状態となる可能性である。

実験においては、1回反応を行う度に、固体高分子膜だけを取り替えて新しいものとするようなことはできない。1回実験を行った後は、純水を長時間にわたり循環するといった方法により、膜の再生を試みるが、どこまで元の状態に戻るかはまったくわからない。このような状況下で実験は次々と行われるので、実験結果の解釈は注意深く行う必要がある。

3. 5 電気量と反応量との関係

有機電解合成では、系に流した電流がどれだけ目的の反応に有効に利用されたかを理論的反応と比較して評価し、これを電流効率と呼ぶ。電流効率の低下は電気エネルギーの無駄（電気代の上昇）のみでなく、副反応の存在を意味し、場合によっては反応混合物からの目的生成物の単離を難しくする悪影響を引き起こす。

燃料電池系では、有機電解合成と同様に、化合物の反応量と電気量（電流）との関係を考えることができる。ここで使用する言葉を次のように定義しておく。

$$\text{電流効率} = \frac{\text{生成物の収量から理論的に計算される電気量}}{\text{測定された電気量}}$$

測定された電気量

$$\text{発電効率} = \frac{\text{生成物の収量から理論的に計算される電気量}}{\text{測定された電気量}}$$

この場合、上記の収率の場合と異なり、原料のクロスオーバーについては考慮する必要がない。生成物のクロスオーバーのみが実験結果に影響してくることになる。生成物がクロスオーバーした場合には、電流効率は低くなる。逆に、得られた生成物に対して得られた電気量（発電効率）を考えるならば、その値が1（100%）を超えてしまうような結果を招く可能性を意味している。

実験結果としては、これまでのところ、電流効率は10 - 30%、発電効率は300 - 1000%である。生成物の収量から理論的に計算される電気量よりも流れている電気量の方が大きい。

これらの数字が、理論的な数字からはずれる可能性について考察したい。もちろん、前述のようにクロスオーバーが一つの原因になり、これだけで、上記の結果を解釈することも可能である。しかし、本研究では、このような系での考え方をなるべく全て明らかにすることも目的のうちのひとつであるので、なるべく全ての要因を洗い出したい。

一般に研究されている燃料電池ではステンレス製集電体を使用されており、その腐食に由来する電流が含まれるが、本研究ではこれを除外するために白金集電体を使用している。それでも、ここでは、電気量の方が大きいという不一致が生じている。

電子移動の関わらない反応についても考えてみた。触媒的反応である。しかし、この場合、電流効率は高く、発電効率は低くなる方向に寄与することになるので、今回の結果を説明することはできない。

3. 4で議論した反応収率の議論は原料および生成物のクロスオーバーに関係し、ここでの議論は生成物のみのクロスオーバーに関係する。これらの値があまりかわらないことを考慮すると、生成物のクロスオーバーがかなり重要な意味を持っていると考察される。2-プロパノールの沸点が82.4℃でアセトンの沸点が56.5℃であることを考えると理解しやすい結果であると言える。

4. まとめ

従来、燃料電池系が発電のみでなく、発電と同時の物質合成の系としても興味深いという指摘はなされていた。本研究は、この考えをさらに大きく進展させるものである。第一に、燃料電池中における有機化合物の反応が、有機電解合成と類似の反応として整理されるべきとの考えを示し、その立場から考えて、電気を使用しない（発電できる）新しい有機電気化学の方法として機能し得ることを明確に示した。また、有機合成の立場からすると、有機合成反応の ΔG を電気エネルギーの形で回収できる方法としての捉え方を明確にし、それが可能であることも示した。人間社会において行われているたくさんの反応について、これを電気化学反応の形に置き換え、燃料電池系で反応させ

るならば、今の社会で失っているエネルギーをより回収し有効活用できる社会へと進化できると考えられる。

原料についての電池の電圧が反応の駆動力を示すこと、電流が反応の速度を示すこと、生成物についてこれらが小さな値になることが生成物の安定性を示すこと、反応は原料が完全になくなるまで進行可能であること、収率や電流効率に関する基本的なデータ、など、有機電解合成（有機合成）の観点から重要であるにもかかわらず今まで明らかにされていなかったことを明確にすることができた。

電池の構造を最適化する検討は行っていないので、本研究のデータは、そのような理解の上で解釈されるべきである。これは、この種の研究においては記述されないことが多いが、本研究の性格（エネルギーの回収）を踏まえあえて記述する。電流電圧特性については、開回路電圧において、0.1 から 0.2 V の改善が期待できる。短絡電流密度に関しては、10 倍に改善されることもあり得る。反応極のみでなく空気極の性能によっても発電特性は影響を受ける。開回路電圧は大きく変わらないものの、短絡電流密度は大きく影響を受ける。触媒量の増加、純酸素の利用、酸素圧の上昇などの工夫を行えば発電特性は容易に向上する。

反応系の特徴として、通常の化学反応同様、反応物の濃度が低くなるにしたがって反応が遅くなるので、通常の化学反応で終盤に還流する（反応温度を上げる）ように、本系でも必要に応じて温度を上げることが有効となると考察された。また、容易に考えられるように、複数の燃料電池を直列並列に組み合わせて使用することが、実用的であると考えられる。

今回の研究では、発電を目的とするダイレクトメタノール燃料電池で大きく取り上げられていたクロスオーバーの現象が、合成面でも大きな影響があることが明らかとなった。クロスオーバーは大きな分子では小さくなるので、より本格的な合成反応では今回ほどには大きくならないと予想される。しかし、大きな分子では拡散が遅いので、電流値が小さくなりやすい。よって、拡散距離を小さくするような注意深いセル設計が必要となる。また、小さな分子でクロスオーバーが大きい場合には、合成目的である場合は、少々手間がかかるがこれを回収すれば良いことになる。

今回の実験は水溶液による実験である。水溶性を持つ有機化合物はたくさんあるが、水溶性を持たないものも多い。本手法の幅を広げてその有用性をさらに高めるためには、有機溶媒の使用を可能とする工夫等が必要であると考えられる。

本系の反応は自発的反応であるので、2段階の反応で反応性が2段目で落ちるような反応の場合には、これを1段目のみで止めるような調整が可能となる可能性がある。今後適当な反応例が見つければ是非とも挑戦すべき課題と言える。

謝辞

本研究を進めるにあたりご協力をいただきました中田裕太氏、須永哲平氏、杉原宏明氏に感謝します。

参考文献

- 1) 永田裕二 燃料電池という選択-200 年前の夢を叶えたエネファームの物語 ダイアモンド社：東京, **2014**.
- 2) 川辺謙一 図解燃料電池自動車のメカニズム 講談社：東京, **2016**.
- 3) 渡辺政廣 実力養成化学スクール燃料電池 丸善：東京, **2005**.
- 4) Taneda, K.; Yamazaki, Y. *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 1627.
- 5) Wang, J.; Wasmus, S.; Savinell, R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4218.
- 6) Yamaguti, K.; Machida, K.; Enyo, M. *J. App. Electrochem.* **1989**, 19, 336.
- 7) Katayanagi, Y.; Yamazaki, Y. *Electrochemistry* **2010**, 78, 976.
- 8) Shen, L.; Li, H.; Lu, L.; Luo, Y.; Tang, Y.; Chen, Y.; Lu, T. *Electrochim Acta* **2013**, 89, 497.
- 9) Peled, E.; Duvdevani, T.; Aharon, A.; Melman, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A38.
- 10) 安田有希 東京工芸大学卒業論文 2013.
- 11) Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Siroma, Z.; Ioroi, T.; Yasuda, K. *J. Power Sources* **2007**, 167, 32.
- 12) 岡野光俊 東京工芸大学紀要 **2013**, 36, 63.
- 13) Ohtsuka, K.; Shimizu, Y.; Yamanaka, I. *J.C.S. Chem. Commun.* **1988**, 1272.
- 14) Malhotra, S.; Datta, R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3058.
- 15) Kwon, Y.; Birdja, Y.; Spanos, I.; Rodriguez, P.; Koper, M. *ACS Catal.* **2012**, 2, 759.
- 16) 淵上寿雄 有機電解合成の基礎と可能性 CMC：東京, **2009**.
- 17) 鳥居滋 有機電解合成-電解酸化の方法と応用- 講談社サイエンティフィク：東京, **1981**.
- 18) 淵上寿雄, 跡部真人, 稲木信介 有機電気化学-基礎から応用まで コロナ社：東京, **2012**.
- 19) Fujiwara, N.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Siroma, Z.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, T. *Electrochem. Solid-State Letters* **2003**, 6, A257.
- 20) Fujiwara, N. 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構平成 17 年度産業技術研究助成事業研究成果報告書 バイオマス由来燃料を用いた小型燃料電池の研究開発 **2006**.