

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13886

研究課題名(和文) エクセルギー再生産を実現する電気化学反応系の熱力学的探索と実証

研究課題名(英文) Investigation of thermodynamic properties of an electrochemical system for exergy regeneration

研究代表者

津島 将司 (Tsushima, Shohji)

大阪大学・工学研究科 教授

研究者番号：30323794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、負極が鉛(Pb)、正極が二酸化鉛(PbO<sub>2</sub>)の電気化学反応系について、恒温槽内の温度制御された条件下で充放電反応を行う電気化学計測系を構築し、材料物性を考慮して電池内電極温度を計測することで、熱力学的状態量である G、H、S を評価するための実験解析手法を確立した。その結果、実用的に用いられる鉛蓄電池電極から構築した電気化学反応系の放電反応において、 $|G| > |H|$  となる、すなわち、エネルギーの高質化が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we constructed an electrochemical measurement system that performs charge and discharge reactions under electrochemical reaction systems of lead (Pb) for the negative electrode and lead dioxide (PbO<sub>2</sub>) for the positive electrode under temperature controlled conditions in a thermostatic chamber. Experimental analysis method for evaluating thermodynamic properties, i.e. G, H, S was established by measuring the electrode internal temperature in consideration of material physical properties. As a result, it was revealed that  $|G| > |H|$  in the discharge reaction of the electrochemical reaction system constructed from the practically used lead storage battery electrode, that is, it is possible to improve the energy quality for exergy regeneration.

研究分野：熱工学

キーワード：エネルギー 電気化学反応 鉛蓄電池 自由エネルギー エントロピー エクセルギー

1. 研究開始当初の背景

自発的に進行する化学反応系 ( $\Delta G < 0$ ) のほとんどは  $|\Delta G| < |\Delta H|$  である。しかしながら、例外的な反応系として、 $|\Delta G| > |\Delta H|$  となる反応系が存在し、次のメタン部分酸化反応が挙げられる (Ishihara, T. et al., *Solid State Ionics*, 79, (1995), 371)。

$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ,  
 $\Delta H_r^\circ = -35.67 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G_r^\circ = -86.47 \text{ kJ/mol}$   
 この反応系は、エンタルピー変化よりも大きなエネルギーを仕事として取り出しうることを示している。不足分のエネルギーが環境から熱エネルギーの形で補填され、水素の化学エネルギーに変換されることから、エネルギーの高質化、すなわち「エクセルギー再生産」が実現できる。しかしながら、部分酸化反応は反応制御が難しく、実用的なエネルギー変換デバイスとして「エクセルギー再生産」を実現させるには困難が伴う。そこで本研究課題では電気化学反応系に着目した。

2. 研究の目的

本研究課題では、自発的に進行する化学反応系 ( $\Delta G < 0$ ) でかつ、 $|\Delta G| > |\Delta H|$  となる電気化学反応系に着目し、エネルギーの高質化、すなわち「エクセルギー再生産」を実証することを目的とした。特に、負極が鉛 (Pb)、正極が二酸化鉛 (PbO<sub>2</sub>) の電気化学反応系が標準状態において  $|\Delta G_r^\circ| > |\Delta H_r^\circ|$  であることから、温度制御された実験系を構築し、実デバイスとしての  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  を計測することで「エクセルギー再生産」反応系としての評価を行い、その上で、新たな電気化学反応系の探索に向けて先導的な研究を実施することを目指した。

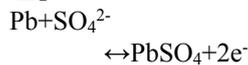
3. 研究の方法

(1) 電気化学反応系における熱力学的状態量の算出

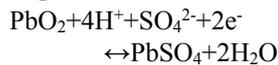
本研究では、鉛蓄電池電気化学反応系について、以下に示す開回路電圧を用いた手法 [Shi, W. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 163(3) (2016), A571] により、熱力学的状態量  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  の評価を行った。

鉛蓄電池充放電反応は次式で表される。

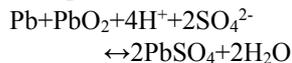
【負極】



【正極】



【総括式】



電気化学反応系においてギブス自由エネルギー差は次式で表すことができる。

$$\Delta G = -nFE_0$$

$n$  は反応電子数、 $F$  はファラデー定数であり、 $E_0$  は開回路電圧を表す。これより、電池の開回路電圧を測定することで  $\Delta G$  を求められる。

エントロピー変化については、以下により求める。熱力学の第一法則から、

$$dU = TdS - PdV$$

エンタルピーの式より

$$dH = dU + PdV + VdP$$

であるから、次式を得る。

$$dH = TdS + VdP$$

$G = H - TS$  より

であるから、

$$dG = dH - TdS - SdT$$

より、次式を得る。

$$dG = VdP - SdT$$

圧力を一定とすると、

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

これよりエントロピー変化は次式で表され、開回路電圧の温度依存性を測定することで求めることができる。

$$\Delta S = nF (\partial E_0 / \partial T)_P$$

(2) 実験装置および方法

本研究では開回路電圧の温度依存性を測定することで、熱力学的状態量を導出することから、熱容量の小さい電池系を構築する必要がある。そのための予備実験として、実験に用いる鉛蓄電池電気化学反応系について、コイン型、ラミネート型、ピーカー型のセルをそれぞれに試作した。

コイン型とラミネート型については、負極を鉛板とした。正極には二酸化鉛粉末、ポリテトラフルオロエチレン、2-プロパノールを用い、混練してスラリーとした後に、鉛板上に塗工し、乾燥することで電極を構築した。いずれの電池系においても十分な充放電特性が得られなかったため、ピーカー型の鉛蓄電池を構築した。この際、電極材料には市販の鉛蓄電池を反応面積  $2\text{cm}^2$  になるように切り出し、硫酸水溶液を比重 1.32 となるように調整した。

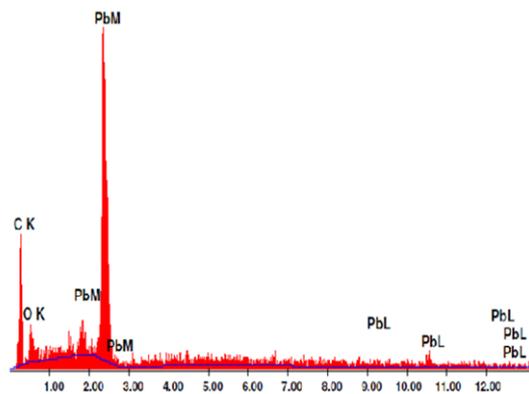


図1 負極のEDX測定結果

表1 負極の元素分析結果

Element	Wt%	At%
C	11.58	64.54
O	1.78	7.47
PbL	86.64	27.99
Total	100	100.00

負極、正極の元素分析をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により行った。負極の結果を図 1 と表 1, 正極の結果を図 2 と表 2 に示す。両極ともに金属の成分として鉛以外の元素は検出されていない。

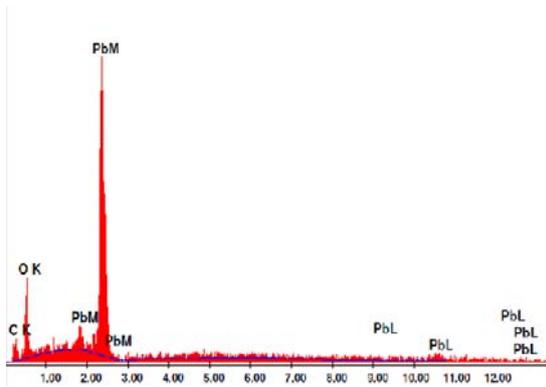


図 2 正極の EDX 測定結果

表 2 正極の元素分析結果

Element	Wt%	At%
C	2.56	22.92
O	4.26	28.67
PbL	93.18	48.40
Total	100	100.00

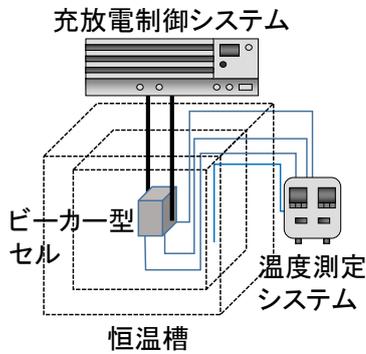


図 3 実験系

ビーカー型セルの制御は市販の充放電制御システムにより行った。初期充電は定電流定電圧充電 (CC-CV) でそれぞれ 1.8mA - 2.3V と設定し 10 時間充電を行った。

初期充電完了後、放電により反応進行度を進め、セル温度を変化させながら開回路電圧の測定を行い、熱力学的状態量  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  を算出した。セルの温度制御は恒温槽内に設置することで行い (図 3), 本研究では恒温槽内温度を 5°C, 20°C, 35°C と変化させて開回路電圧を測定した。電極温度はビーカー表面温度を熱電対で測定し、電池材料の温度拡散率などを考慮して算出した。

#### 4. 研究成果

開回路電圧と反応進行度の関係を図 4 に示

す。ここでは、放電電圧が 0 になった状態を反応進行度 1 とし、その時の放電容量を基準として各放電状態における反応進行度を算出した。

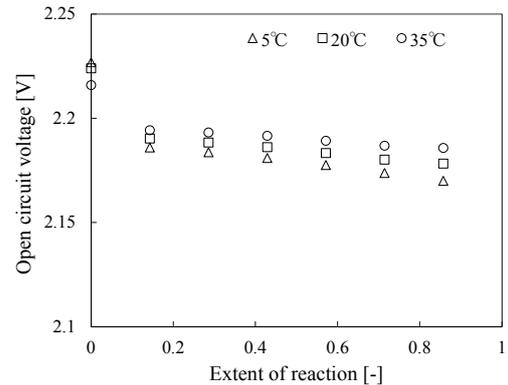
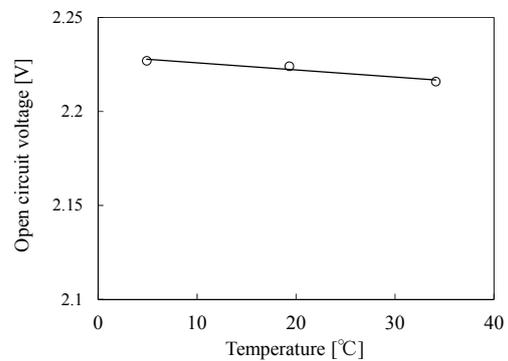
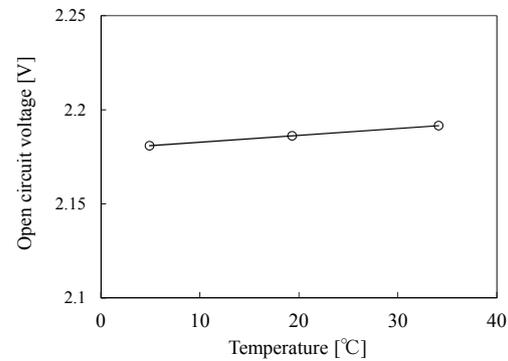


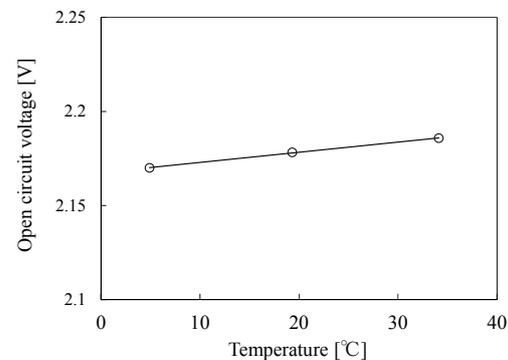
図 4 開回路電圧と反応進行度



(a) 反応進行度 0



(b) 反応進行度 0.43



(c) 反応進行度 0.86

図 5 開回路電圧の温度依存性

反応進行度が進むにつれて、開回路電圧は減少している。放電反応の初期において、反応進行度 0 では、開回路電圧が温度 5°C の時に最も高く、35°C の時に最も低くなっている。しかしながら、反応進行度 0.1 以上においては、その傾向が逆転している。

図 5 は測定された開回路電圧の温度依存性を示しており、反応進行度 0 (図 5(a)), 反応進行度 0.43 (図 5(b)), 反応進行度 0.86 (図 5(c)) のいずれの条件においても、開回路電圧は温度に対して線形に変化することが確認された。しかしながら、その傾きは、反応進行度により正負が異なっている。それぞれの反応進行度における  $\Delta S$  を算出すると -72.7J/mol, 70.6J/mol, 104.4J/mol であった。

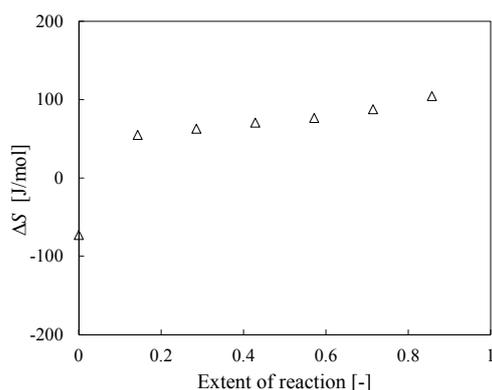


図 6 反応進行度による  $\Delta S$  の変化

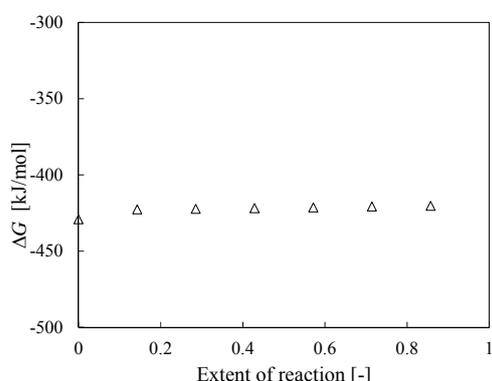


図 7 反応進行度による  $\Delta G$  の変化

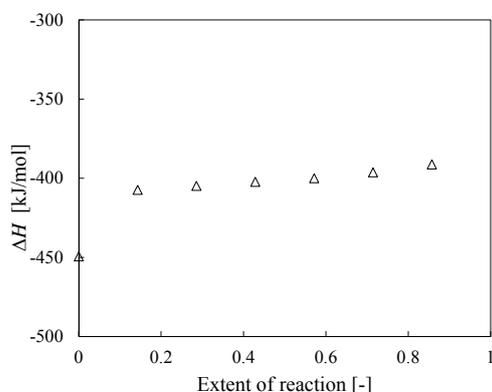


図 8 反応進行度による  $\Delta H$  の変化

それぞれの反応進行度における  $\Delta S$  を導出した結果を図 6 に示す。放電初期の反応進行度が 0 において負の値を示しており、それ以

降は正の値となっていることがわかる。 $\Delta G$  と  $\Delta H$  については  $\Delta S$  の測定結果を反映して、図 7 と図 8 に示すように反応進行度 0.14 以降では  $|\Delta G| > |\Delta H|$  となっていることがわかる。すなわち、鉛蓄電池の実作動領域において、周囲環境から熱エネルギーを吸収して電気エネルギーに変換し得ることが実験的に示された。

以上をまとめると、本研究課題において、鉛蓄電池電気化学反応系について熱力学的状態量  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  を測定する実験装置を構築し、温度制御された充放電実験を行い、以下の知見を得た。

- ・実用的に用いられる鉛蓄電池電極から構築した電気化学反応系の放電反応において、 $|\Delta G| > |\Delta H|$  となることを明らかにした。
- ・反応進行度 0 の状態において、エントロピー変化が負の値を示し、その後の放電過程においては、エントロピー変化が正の値を示すことを明らかにした。これより、鉛蓄電池の実作動条件下において、周囲環境から熱エネルギーを吸収して電気エネルギーに変換し得ることを示した。

電気化学反応系におけるエントロピー変化の要因としては、充放電に伴う電極内原子の再配置や結合エネルギーの変化、さらには溶媒の影響など、様々な要因が挙げられる。これらの影響は正極と負極でも異なると考えられることから、今後、実験系の改良も含めたさらなる検討が必要であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

津島 将司 (TSUSHIMA, Shohji)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30323794

### (2) 研究分担者

鈴木 崇弘 (SUZUKI Takahiro)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：90711630

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )