ピリジン同族体によるメタノールのアノード酸化の抑制効果

(昭和43年2月27日受理)

田村 英雄・松田 好晴・岩倉 千秋^{*1}

燃料電池に使用したイオン交換膜の分解によって生成すると思われる含窒素化合物と関連して、ピリジン同族体を取り上げ、アルカリ溶液中、白金電極上におけるメタノールのアノード酸化の抑制効果を三角波ポテンシオメトリーによって調べた。メタノールの酸化電流はピリジン濃度が高くなるにつれて減少し、ピリジンが 10^{-3} mol/l 存在していても非常に影響された。この抑制効果はピリジンが優先的に電極上に吸着してメタノールの吸着の活性点をふさぐためである。この種の抑制効果の大きさは次の順序であった。すなわち、2,6-ジメチルピリジン < 2-エチルピリジン ≈ 2-クロルピリジン < 2-メチルピリジン < ピリジン < 3-メチルピリジン < 4-メチルピリジン。これらの結果はピリジン同族体の窒素原子の周囲における電子密度の変化と窒素原子におよぼす立体効果とから説明された。

1 緒 言

著者らはこれまでにイオン交換膜を電解質とした水素-酸素燃料電池¹⁾および隔膜として用いたメタノール燃料電池²⁾について研究してきた。このようなイオン交換膜を使用した燃料電池を作動するさいには、膜の分解によって生成した含窒素化合物が燃料の電極反応を抑制することが考えられる。また、さらに、膜の分解によって生成すると思われるアミン系およびピリジン系化合物が白金表面における酸化および還元反応を抑制することを報告した³⁾。Breiter⁴⁾は酸性電解液において塩素イオンによるメタノールのアノード酸化の抑制について調べている。そこで、メタノール燃料電池と関連して、本報ではアルカリ水溶液中におけるピリジン同族体によるメタノール酸化の抑制効果を三角波ポテンシオメトリーによって詳細に検討した結果について報告する。

2 実 験

2.1 試薬の調製

電解質として水酸化カリウムをはじめメタノール、ピリジンおよび2-メチルピリジンは和光純薬工業(株)の特級試薬を、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2-エチルピリジンおよび2-クロルピリジンは東京化成の特級あるいは1級試薬を使用した。各試料はガスクロマトグラフィーによって分析確認した^{*2}。すべての実験にわたって水酸化カリウムは1N水溶液とし、メタノールは1mol濃度に保った。また、測定に先立って試料を混合し、10分間窒素ガスを吹き込むことによって液の攪拌と脱酸素を行なった。一定時間放置後、測定を開始した。

2.2 電極の前処理

試験極は1cm×1cmで厚さ0.05cmの平滑白金板である。電極はエメリーペーパー(#6/0)で磨き、酸、アルカリおよびヒドラジンで洗浄し、さらに十分水洗した後使用した。電流-電位曲線を記録する前に、定常波を得るまで数十回の三角波電位走査をくり返して電極の表面状態を一定にするように努めた。これによって再現性は非常にようになった。

2.3 装置および方法

本実験で使用した電解セルは中央にガラスフィルターを有する内容100mlのH型セルである。対極として表面積の大きい平滑白金板を、照合電極には酸化水銀電極^{*3}を用いた。三角波電位は日亜計器(株)製NS₂型特殊波形発生器を使用して発生させ、これを同社製HP-E型ポテンシオスタットの電圧入力端子に入れて電解を行なった。電位走査領域は-0.90V~+0.60V(対酸化水銀電極)であり、走査速度は150mV/secとした。電流-電位曲線はX-Yレコーダーで記録させた。なお、測定温度はすべて30°Cである。

3 結 果

3.1 ピリジンによる抑制効果

ピリジン同族体⁴⁾およびメタノール単独⁵⁾の特性についてはすでに報告したが、比較のために典型的な電流-電位曲線を図1に示す。ブランクのときと比べて、ピリジンを添加した場合には広い電位領域にわたって白金表面の酸化還元を抑制していることがわ

図1 ピリジンおよびメタノールの電流-電位曲線
a: 1N KOH, b: 1N KOH + 10^{-3} mol/l C_5H_5N ,
c: 1N KOH + 1 mol/l CH_3OH

*1 Hideo TAMURA, Yoshiharu MATSUDA, Chiaki IWA-KURA 大阪大学工学部応用化学教室：吹田市字山田上。

*2 このさい、担体にはダイアソリッドM、固定相液体にはジオクチルセバケートを用い、キャリアーガスはアルゴンで、カラム入口およびカラムの温度がそれぞれ200°C、130°Cなる条件でガスクロマトグラフにかけ、各試料に帰因する一つのピークと、微量の水の存在を示すピークとを認めた。

1) 松田好晴、塩川二郎、田村英雄、石野俊夫、電気化学, 32, 362 (1964); *Electrochim. Acta*, 12, 1435 (1967).

2) 岩倉千秋、田村英雄、石野俊夫、電気化学, 35, 273 (1967); *J. Electrochem. Soc. Japan*, 35, 12 (1967).

3) 松田好晴、田村英雄、石野俊夫、工化, 70, 2121 (1967).

4) M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, 9, 827 (1964).

*3 組成は Hg/HgO/1N KOH である。

5) 岩倉千秋、田村英雄、電気化学, 36, 201 (1968).

かる。一方、メタノールではアノード走査で $-0.10\text{ V} \sim -0.15\text{ V}$ 付近に、また、カソード走査で $-0.25\text{ V} \sim -0.30\text{ V}$ 付近にそれぞれ1個のピークを有している。以下で着目するのはアノード走査時のピーク電流の大きさである。

まず、メタノールの酸化におよぼすピリジン濃度の影響を調べるために、メタノール濃度を 1 mol/l とし、ピリジン濃度を 10^{-6} mol/l から 10^{-1} mol/l まで変化させた。この場合の電流-電位曲線を図2に示す。ピリジン濃度が大きくなるにつれてメタノール酸化のピーク電流は小さくなっている。特に、 10^{-4} mol/l と 10^{-3} mol/l の間でピーク電流は大きく減少し、 10^{-2} mol/l ではすでに非常に小さい。また、それにつれてピリジンの特性が顕著に現われている。

図2 ピリジンによるメタノール酸化の抑制

a: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-6}\text{ mol/l C}_5\text{H}_5\text{N}$, b: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-5}\text{ mol/l C}_5\text{H}_5\text{N}$, c: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-4}\text{ mol/l C}_5\text{H}_5\text{N}$, d: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-3}\text{ mol/l C}_5\text{H}_5\text{N}$, e: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-2}\text{ mol/l C}_5\text{H}_5\text{N}$, f: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-1}\text{ mol/l C}_5\text{H}_5\text{N}$

3.2 ピリジン同族体による抑制効果

上記の結果から、メタノール濃度を一定 (1 mol/l) とし、添加する種々のピリジン同族体の濃度を 10^{-3} mol/l および 10^{-2} mol/l としてメタノール酸化の抑制効果を調べた。2,6-ジメチルピリジンを添加した場合の結果を図3に示す。図1(c)の結果と比較することにより、2,6-ジメチルピリジンを添加してもメタノールの酸化には大きな影響がないことがわかる。これに対して4-メチルピリジンの場合は図4のとおりであり、メタノールの酸化が非常に抑制されている。他の添加剤についても同様にメタノール酸化の抑制効果を検討したが、アノード走査時の $-0.10\text{ V} \sim -0.15\text{ V}$ 付近に現われるピーク電流値を比較することによって表わしたのが表1である。 10^{-3} mol/l , 10^{-2} mol/l のいずれの濃度でも、メタノール酸化の抑制効果の大きさは次の順序になっている。すなわち、2,6-ジメチルピリジン < 2-エチルピリジン ≈ 2-クロルピリジン < 2-メチルピリジン < ピリジン < 3-メチルピリジン < 4-メチルピリジン。

図3 2,6-ジメチルピリジンによるメタノール酸化の抑制

---: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-3}\text{ mol/l C}_7\text{H}_9\text{N}$
—: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-2}\text{ mol/l C}_7\text{H}_9\text{N}$

図4 4-メチルピリジンによるメタノール酸化の抑制

---: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-3}\text{ mol/l C}_6\text{H}_7\text{N}$
—: $1\text{ N KOH} + 1\text{ mol/l CH}_3\text{OH} + 10^{-2}\text{ mol/l C}_6\text{H}_7\text{N}$

表1 種々のピリジン同族体によるメタノール酸化の抑制

添 加 剤	ピーク電流, i_p (mA/cm ²)	
	10^{-3} mol/l	10^{-2} mol/l
ピ リ ジ ン	7.3	1.7
2-メチルピリジン	29.2	8.5
3-メチルピリジン	5.1	0.9 ₃
4-メチルピリジン	4.2	0.8 ₄
2,6-ジメチルピリジン	40.2	21.4
2-エチルピリジン	34.5	15.6
2-クロルピリジン	34.6	14.1
ブ ラ ン ク	40.2	

4 考 察

アルカリ水溶液中においてピリジン同族体が白金電極上に吸着し、電極表面での水素の吸着やその酸化および酸素の吸着やその還元に関与する電流を減少させることについてはすでに報告した^{3,6)}。また、そのさい、これらの物質が電極上に吸着していることはインピーダンス測定からも確かめられている⁶⁾。これらの同族体においてはピリジン核の窒素原子上の電子密度が大きい場合に吸着効果が大いことから、その機構は白金電極への陰イオンの吸着とよく似たものであることが推定できる。佐々木⁷⁾はア

6) 松田好晴, 田村英雄, *Electrochim. Acta*, 投稿中。

7) 佐々木和夫, 泉生一郎, 大橋邦夫, 上村琢也, 長浦茂男, 日化, 87, 918 (1966)。

ルカリ水溶液中において白金電極上への各種陰イオンの吸着を調べたさいに、ホルムアルデヒドの酸化電流の変化から吸着現象を考察しているが、本実験においても同様の考察が可能である。

すなわち、メタノール酸化のピーク電流がピリジンの添加により低くなるのはこれら同族体が電極に吸着し、メタノールの吸着活性点を減少させるためであると考えられる。このような推定から、図1の結果を用いて、ピーク電流および被覆率をピリジン濃度に対してプロットしたのが図5である。ただし、(1)式が成立するものとした。

図5 ピリジン濃度とピーク電流および被覆率との関係

$$\left(\frac{i}{i_0}\right)_{E=\text{const.}} = 1 - \theta \quad (1)$$

ここで、 i_0 はピリジン無添加時の電流であり、 i はピリジンでメタノールの酸化が抑制されたときの電流である。 θ はピリジンの電極占有率を示す。電極電位は一定である^{*4}。図のように、ピリジンが 10^{-3} mol/l より濃くなると、ピリジンが電極の大部分を被覆し、メタノールの酸化を大きく抑制するものと思われる。

以上のように、少量のピリジンが存在していてもメタノールの酸化が大きく抑制されるのはピリジンがメタノールよりも強く、かつ優先的に電極表面に吸着することにより、メタノールが吸着するための活性点をふさぎ、電極の実効面積を減らすためと考えられる。なお、前にも報告したように⁹⁾、ピリジンが比較的電極へ強く吸着するのはピリジン核の共鳴で窒素原子上の電子密度が高いことによるものと思われる。

ピリジン同族体についても同様なことが考えられ、さらに、メチル基による超共役効果、感応効果および立体効果を加えて説明される。すなわち、2,6-ジメチルピリジンは立体障害が大きいためにメタノール酸化の抑制効果は小さい。これに対して、4-メチ

ルピリジンではピリジン核の共鳴、メチル基による超共役効果、さらにメチル基による感応効果が加わって、窒素原子上の電子密度が大きくなり、それが4-メチルピリジンの電極への強い吸着、従ってメタノール酸化の大きい抑制効果となって現われている。

3-メチルピリジンでは4-メチルピリジンと比較して超共役効果がなく、それに相当するだけ安定エネルギーが低くなり、それだけ吸着は弱くなる。ピリジンの場合も同様であるが、この場合にはさらにメチル基とピリジン核との感応効果がなくなる。2-メチルピリジンでは4-メチルピリジンと同様に、ピリジン核の共鳴、メチル基による超共役効果、メチル基の感応効果が認められるが、この場合には α -位のメチル基による立体障害が大きく現われ、従ってメタノール酸化の抑制効果は減少する。2-クロルピリジンの場合に効果が小さかったのは塩素とピリジン核との共鳴効果と電子吸引力を持つ塩素の感応効果が相殺されていること、および2-メチルピリジンと同様な立体障害によるものと考えられる。また、2-エチルピリジンでは2-メチルピリジンと同様な効果が考えられるが、立体障害がより大きく影響し、従ってメタノール酸化の抑制効果はさらに小さくなる。

以上のようにピリジンおよびその同族体が電子密度の大きい窒素原子の所で電極に吸着すると考えて矛盾はない。しかしながらさらにピリジン核の π 電子による電極上への吸着も考慮する必要があると思われる。

イオン交換膜の分解生成物と関連のあるこれらの化合物によってメタノールの電極反応をそ害することがわかった。イオン交換膜の分解は温度が高く、強アルカリの場合やおだやかな条件下でも長時間の使用により起こることが考えられるので、実際にイオン交換膜を使用した燃料電池を作動させる場合には適切な対策をほどこさなければならないと思われる。

5 総 括

ピリジン同族体によるメタノール酸化の抑制効果を三角波ポテンシオメトリーで検討した結果、次のことがわかった。

1) 少量のピリジンの存在でメタノールの酸化が非常に抑制された。これはピリジンがメタノールよりも優先的に電極に吸着することにより、メタノール吸着の活性点をふさぎ、電極の実効面積を減らすためと考えられた。

2) メタノール酸化の抑制効果の大きさは次の順序であった。
2,6-ジメチルピリジン < 2-エチルピリジン $\approx$ 2-クロルピリジン < 2-メチルピリジン $\ll$ ピリジン < 3-メチルピリジン < 4-メチルピリジン。この序列は、これらの化合物が電子密度の大きい窒素原子の所で電極に吸着すると考え、窒素原子上の電子密度におよぼす種々の効果および立体障害によって説明された。

(昭和42年11月9日、第8回電池討論会講演)

*4 本実験ではメタノール濃度が一定であるため、ピーク電流の現われる電位に変動が見られなかったため、その電位における電流をとって計算した。