

燃料電池駆動に用いる水素発生装置の作製

庄善之^{*1}, 石垣俊輔^{*2}

Development of hydrogen generator for fuel cell operation

by

Yoshiyuki SHOW^{*1} and Syunsuke ISHIGAKI^{*2}

(received on Mar. 21, 2007 & accepted on July 4, 2007)

Abstract

A hydrogen generator was developed for fuel cell operation. This generator produces hydrogen gas by the electrolysis of deionized water. A Pt catalyst was used to generate the protons from water and reduce the operation voltage without using an electrolyte. The operation voltage required to produce hydrogen gas was 3V.

Keywords: hydrogen generator, electrolysis, fuel cell

1. はじめに

本研究室では、アモルファスカーボン膜を被覆した燃料電池用金属製セパレータの開発を行っている。セパレータとは、燃料電池内の膜電極複合体(Membrane Electrode Assembly: MEA)で発生した電力を外部に取出すと共に、水素および酸素(空気)をMEA表面に供給する部品である(燃料電池の発電原理については、文献1)および2)を参照されたい)。セパレータに要求される特性は、高導電性と耐腐食性である。一般的に、燃料電池のセパレータの材料には黒鉛が用いられる。黒鉛は電気伝導性が高く、酸性雰囲気中での耐腐食性に優れた材料である。しかしながら、黒鉛製のセパレータは切削加工によって作られるため、その加工コストが高いという欠点がある。

現在、黒鉛に代わるセパレータの材料として、ステンレス等の金属が研究されている。金属製セパレータの作製は、エッチング処理およびプレス加工で行うことが出来るため、黒鉛製セパレータに比べ作製コストが低くなる。さらに、金属製セパレータは、黒鉛のそれに比べて、薄くすることが出来、燃料電池を小型化することが可能である。しかしながら、ステンレス等の金属製セパレータの表面には、電気抵抗の高い酸化(不動態被膜)層が存在している。そのために、金属製セパレータ表面と燃料電池内部で電力を発生させるMEA間の電氣的接触抵抗が高くなるという問題がある。この接触抵抗の増加は、燃料電池の内部抵抗の増大および出力の低下を導く。このような理由から、一般的に、金属製セパレータを用いて作製した燃料電池は、黒鉛セパレータを用いた物に比べ、出力が低いという問題がある。さらに、燃料電池を駆動させた場合、その内部には多量のプロトン(H⁺)が発生し、燃料電池内部を酸性化する。このような環境下で、金属製セパレータを用いた場合、セパレータ表面が腐食されるという問題が発生する。

以上の金属製セパレータの問題点を解決するために、本研究室ではセパレータ表面にアモルファスカーボン(a-C)膜を被覆することを提案している³⁾。a-C膜は酸性雰囲気に対して耐腐食性が高い物質である。また、作製条件を最適化することで、10⁻²Ωcm程度の抵抗率を有するa-C膜の作製も可能である。このことから、金属製セパレータの表面にa-C膜を被覆することで、金属製セパレータの持つ高い経済性と黒鉛製セパレータの持つ高い発電効率と長寿命を両立したセパレータの作製が可能となる。詳細な本研究の内容は、別の論文を参照されたい³⁾。

本研究室では、a-C被覆ステンレス製セパレータの作製を行い、燃料電池の作製に成功した。この成果を2007年2月7日から9日まで東京ビックサイトで開催された第3回国際水素・燃料電池展で、作製した燃料電池のデモンストレーションを行った。燃料電池のデモンストレーションでは水素ガスが必要となる。しかし、会場である東京ビックサイトに水素タンクを持ち込むことは出来ず、燃料電池駆動に必要な水素を別の方法で用意する必要がある。そこで本研究では、展示会場で水から電気分解で水素を発生させ、燃料電池を駆動させることを考えた。

一般的な水の電気分解は、硫酸溶液等の電解液に2本の電極を浸し、これらに3V程度の電圧を印加することで行う。しかし、硫酸溶液は危険な薬品であり、人の多く集まる場所でのデモンストレーションに用いることが出来ない。また、この方法で作製される水素ガス内には、硫酸溶液からの硫化ガスが含まれており、硫化ガスによる燃料電池の特性劣化が懸念される。展示会は3日間であるため、硫化ガスを含まない水素ガスで燃料電池を駆動させる必要がある。

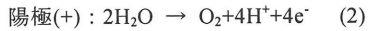
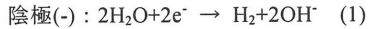
純水素を安全に展示会場で作製するため、本研究では白金触媒を用いて純水を電気分解する方法を採用した。本論文では、この方法を用いた水素発生装置の作製について述べる。

*1 工学部電気電子工学科 助教授

*2 電子情報学部電気電子工学科 学部生

2. プラチナ触媒を用いた純水の電気分解の原理

硫酸等を電解液に用いて水の電気分解を行った場合の電気化学反応式は、式(1)、(2)となる。



陰極側では、水分子に電子を与える(水分子が還元される)ことで、水分子(H_2O)から水素分子(H_2)と水酸化物イオン(OH^-)が形成される。一方、陽極では、水分子(H_2O)から電子を奪う(水分子が酸化される)ことで酸素分子(O_2)とプロトン(H^+)が形成される。電解液中ではプロトンが容易に移動できるため、陰極で発生した水酸化物イオンと反応し、水分子に変化する。このことによって、電解液中で電荷の移動が起こり、水の電気化学反応が持続される。この電気化学反応で、電解液の働きは、プロトンの移動による電気化学反応の持続とこのプロトンの伝導によって電解液の抵抗率が減少し、電極に印加された電圧が電極と電解液界面に集中させることである。

硫酸等の電解液を用いず、純水で水の電気分解を行った場合、純水の電気抵抗が高いため、電圧が純水中に印加され、電気化学反応式(1)、(2)のような反応はほとんど起こらない。そこで本研究では、陽極および陰極の電極表面にプラチナ触媒を担持させた。プラチナは、その触媒反応によって、比較的低い電圧を印加した場合でも、水分子に対し酸化と還元反応を起こさせることができる。また、酸化、還元反応によってプロトンと水酸化物イオンが形成されることで、純水でも電気伝導性が生じる。このことによって、水の電気分解が連続的に行われ、水素を発生させることができる。

3. 水素発生装置の作製

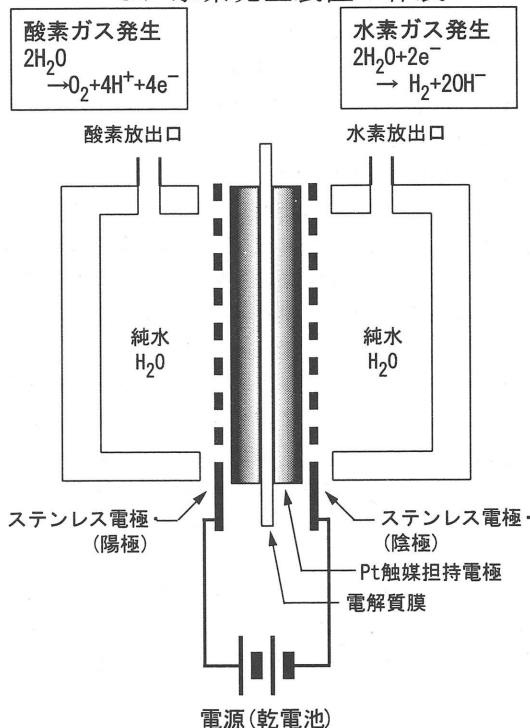


Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen generator.

Fig.1 に本研究で作製した水素発生装置の概略図を示す。本装置は、電解質膜を Pt 触媒担持電極とステンレス電極で挟んだ構造である。本研究では、電解質膜としてナフィオンを用いた。ナフィオン膜は、スルホン酸基を持つフッ素系樹脂であり、高いプロトン透過性と化学的安定性を有している。本研究で用いたナフィオン膜の厚さは $120\mu\text{m}$ であり、 44mm 四方の大きさに切って使用した。Pt 触媒担持電極は、Pt を担持したアセチレンブラックとカーボンペーパーを用いて作製した。アセチレンブラックへの Pt 触媒の担持量は、30 重量%である。Fig.2 に Pt を担持させたアセチレンブラックの透過電子顕微鏡写真を示す。アセチレンブラックは、粒径が 50 から 100nm 程度であった。Pt 触媒はその粒径が 5 から 10nm 程度であり、アセチレンブラック表面に均一に分布していた。Pt 触媒の粒径をナノサイズまで小さくすることで、その単位質量あたりの表面積が増え、比較的少ない量でも Pt が持つ触媒反応を実用的な反応速度で得ることが出来る。この様な構造を持つ Pt 担持アセチレンブラックを、ナフィオンが 5% の濃度でイソプロピルアルコール(IPA)に溶けている溶液と混合し、その混合液をカーボンペーパー表面に塗布した。カーボンペーパーの単位面積当たりの白金の担持量は、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ である。塗布後、このカーボンペーパーを IPA が蒸発するまで約 1 時間ほど乾燥させた。乾燥させた 2 枚のカーボンペーパーでナフィオン膜を挟み、それらを温度が 220°C 、圧力が $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で、2 分間の熱圧着を行った。この様に作製した物は、一般的に膜電極接合体(MEA)と呼ばれる。本装置では、この MEA をステンレス製電極で挟み、ステンレス電極に 3V 程度の電圧を印加することで、純水が電気分解され、水素ガスと酸素ガスが発生する。

本水素発生装置は、純水を水素ガスの原料としているため、純水を貯える仕組みが必要である。また、発生した水素と酸素ガスを外部に取り出すために、ガスの導出口も必要である。本装置では、MEA とステンレス電極をさらにシリコンゴムで作製したガスケットとアクリル板で挟む構造とした。これらによって形成された空間に純水を満たし、水素と酸素ガスの原料とした。また、この空間の上部には導出口を設けた。

4. 水素作製装置の評価

Fig.3(b)に本研究で作製した水素発生装置を示す。全面に置かれている透明アクリル板で作製されている物が、水素発生装置である。アクリル板を通して、ステンレス電極が見える。本装置は、技術展示会等での利用を目的としているため、水素発生装置の電源には乾電池を用い、水素発生装置の後方に配置した。ス

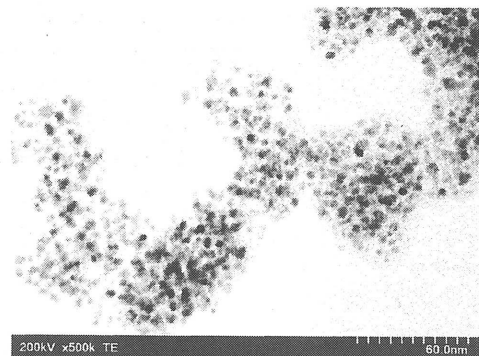


Fig.4 TEM image of Pt catalyst supported on acetylene black

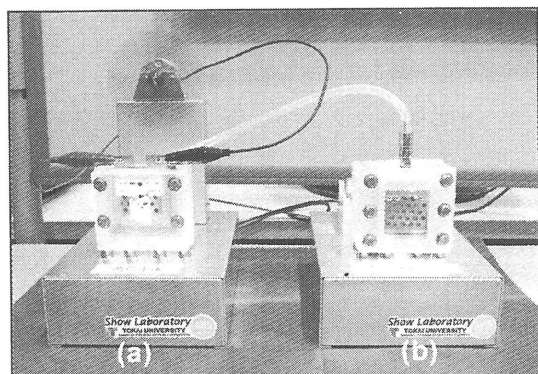


Fig.3 (a) fuel cell and (b) hydrogen generator. This photograph was taken at the exhibition, Snagakurenkei-fuca

ステンレス電極と電池は、アルミケース上に設置したコネクタを介して接続されているため、見ることが出来ない。発生した水素および酸素は、装置上部のガス導出口から放出される。実際の運用では、このガス導出口からコネクタを介しビニールチューブが接続され、水素ガスを燃料電池(Fig.3(a))に導く仕組みである。

Fig.4 に本水素発生装置への印加電圧に対する電流(サイクリックボルタンメトリー)を示す。本装置は、電気化学反応を利用していることから、電極印加電圧と水素発生を明らかにするためには、参照電極を用いた3極方式で測定を行う必要がある⁴⁾。しかしながら、本装置ではステンレス電極の近傍に参照電極を設置しても、純水の抵抗率が高いため、電極のポテンシャル電位を測定することが困難である。このような理由から、本研究では簡易的に2極方式でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

水素発生装置の電極に電圧を印加すると2V程度までは、電流は緩やかに増加した。また、電流の増加時と減少時では流れる電流に違いがあった。すなわち、電圧が減少する場合に流れる電流に比べ、増加する場合に流れる電流は高い値であった。この電圧と電流の関係は、プラチナ触媒表面に形成される電気二重層によって容量成分が発生していることに起因する。サイクリックボルタンメトリー測定で印加電圧が2V以下の場合、この容量成分による電流の発生が支配的である。

サイクリックボルタンメトリー測定で2V以上の電圧を印加すると、電流が急激に増加した。この電流の増加は、陰極側のPt触媒表面でプロトンが発生し、それが電解質膜を透過して陽極側に到達したためである。この電気化学反応によって、陽極側では水素ガスが発生する。

本水素発生装置に単1型電池2本を直列繋ぎに接続すると、電極間には2Vの電圧を印加することが出来た。その場合に流れる電流は300mAであり、その結果、1分間に1~3ml程度の水素を作製することが出来た。

5. 水素発生装置および燃料電池の駆動デモンストレーション

前章までに記した水素発生装置と燃料電池のデモンストレーションを、2006年12月6日に東海大学湘南校舎で行われた産学連携フェアおよび2007年2月7日から9日まで東京ビッグサイトで開催された第3回国際水素・燃料電池展で行った。

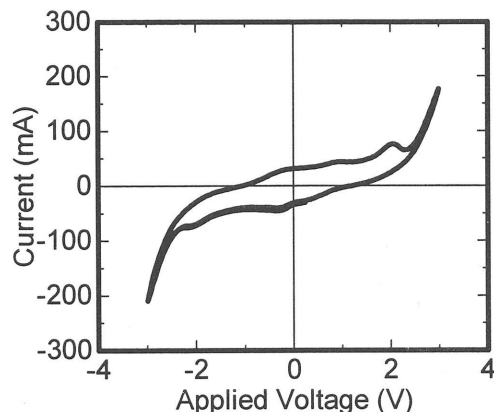


Fig.5 I-V characteristic of the hydrogen generator

第3回国際水素・燃料電池展では、当研究室で開発しているアモルファスカーボン膜を被覆した燃料電池用ステンレスセパレータを搭載した燃料電池の発電デモンストレーションを行った。3日間と期間が長かったため、会期中に水素発生装置および燃料電池に不具合が生じることを恐れたが、大きなトラブルはなく、無事終了することが出来た。

以上の展示会では、燃料電池用セパレータを用いた発電デモンストレーションが目的であったが、水素発生装置にも大きな関心が集まった。硫酸を電解液に用いた水の電気分解装置と誤解した来場者も多く、純水を電気分解していることに興味を持たれた。

6. 水素作製装置のまとめと今後の予定

白金を触媒に用いることで、純水を電気分解し、水素ガスを発生させた。そして、その水素ガスを用いて燃料電池の駆動に成功した。これまでの研究と展示会での使用によって、本水素発生装置の信頼性が高いことも証明された。

本研究室では、子供たちを対象にした燃料電池作製体験の企画を行っている。その燃料電池の駆動には水素ポンプを用いている。しかし、水素ポンプを持ち込める場所は限られており、燃料電池の試作体験を実施できる場所に制約がある。今後は、水素ポンプに代わり、本水素発生装置を用いることで、場所の制約を受けずに燃料電池の試作体験企画を実施できると考えられる。

謝辞

Pt触媒のTEM観察に協力していただいた東海大学高度物性評価室 室長 宮本泰男氏に感謝する。本研究は、東海大学 総合研究機構、東海大学 連合後援会の援助を得て行われた。

参考文献

- 1) 燃料電池発電システム編集委員会編：「燃料電池発電システム」オーム社(1993)第5章
- 2) 燃料電池NPO法人、PEM-DREAM 著：「よくわかる最新燃料電池の基本と動向」秀加システム(2004)
- 3) 庄 善之：燃料電池 6(2006)128
- 4) 藤島昭, 相沢益男, 井上徹 共著：「電気化学測定法(上)」, 技法堂出版株式会社(1984)第1章