

メタノールの電極酸化を利用した 電気化学的水素製造技術に関する研究

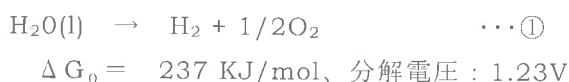
機械システム課 関口 徳朗、清水 孝晃、*電子技術課 角崎 雅博

1. 緒言

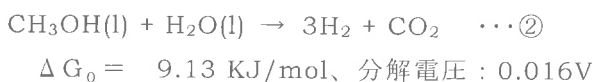
小型携帯情報機器などに用いられる低温駆動型のマイクロ燃料電池は、現状燃料として水素ガスを用いる場合に最も高い出力を示す。しかし、水素ガスを高密度に貯蔵するのは困難であり、また供給にも難がある。そのため、メタノールなどの燃料を直接燃料に用いる燃料電池開発が進んでいるが、高分子電解質膜や触媒など、まだ課題が残っている。また、改質器を用いてメタノールから水素を生成し、その水素を発電セルに通して電気エネルギーを取り出す方式で高出力を得る方式もあるが、システムが複雑になり小型化が難しいことや、改質に高温を要し、負荷変動応答性や起動・停止に問題がある。

高活性のC1有機物であるメタノールや、ギ酸、ホルムアルデヒドなど、メタノールと同等もしくはそれ以上に酸化されやすい燃料を用いることで、水の電気分解よりも小さなエネルギーで水素ガスを得ることができる。以下に各種化合物の電極酸化による水素ガス生成の化学式と理論分解電圧を示す。

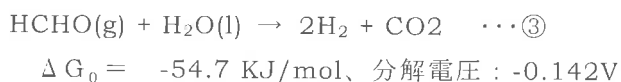
[水]



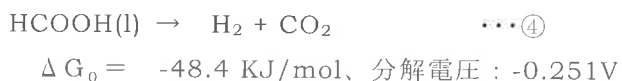
[メタノール]



[ホルムアルデヒド]



[ギ酸]



これより、ギ酸やホルムアルデヒドはメタノールより酸化されやすく、低電圧で水素生成できることが期待される。本研究では、メタノールをはじめ、ホルムアルデヒド、ギ酸についてMEA（膜-電極複合体）を用いた電極酸化での水素ガス生成の挙動をについて検討した。

2. 実験方法

実験に用いたMEAは、電解質膜としてPTFE多孔質膜を骨格としてその空隙をイオン導電性樹脂で満たす細孔充填電解膜を用いた。MEAの電極触媒には、メタノール、ホルムアルデヒドにはアノード、カソード側ともにPt-Ru/C触媒（TEC61E54, Pt:Ru=1:1.5, 田中貴金属工業(株)製）を用い、ギ酸にはPd/C触媒（C9-50 50%Pd on Vulcan XC-72 E-TEK社製）を用いた。MEAを組み込んだセルには、液送ポンプより各種有機物の水溶液を供給し、直流電源より電極に電流を供給した。実験装置の模式図を図1に示す。

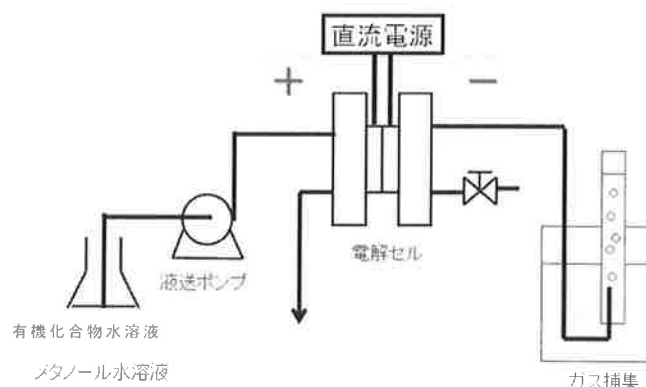


図1 実験装置の概略図

3. 結果及び考察

3.1. メタノールの電極酸化特性

図2に、濃度0~10mol%のメタノール水溶液を用いたときの電流-電圧特性を示す。図より、メタノール水溶液3~10mol%では濃度による電解電圧に差がないことが確認できた。また、1mol%では、80mA/cm²から電解電圧の急激な上昇が確認された。これは、電極へのメタノール供給不足による、濃度過電圧が生じたためと考えられる。

3.2. ホルムアルデヒドの電極酸化特性

図3に、電解改質の燃料としてメタノール、ホルムアルデヒドを用い、触媒にPt-Ru合金を用いたときの電流-電圧特性を示す。図より、ホルムアルデヒド15%ではメタノール水溶液より良好な電解特性が

*現 機械システム課

得られたが、ホルムアルデヒド6%では150mA/cm²から電解電圧の上昇が確認された。

3. 3. ギ酸の電極酸化特性

図4にギ酸およびメタノールを電解し水素を発生させたときの電流-電圧特性を示す。図よりギ酸の電解時にはメタノールのように低電流時からの分解電圧の急激な上昇は観察されず比較的緩やかに上昇していった。

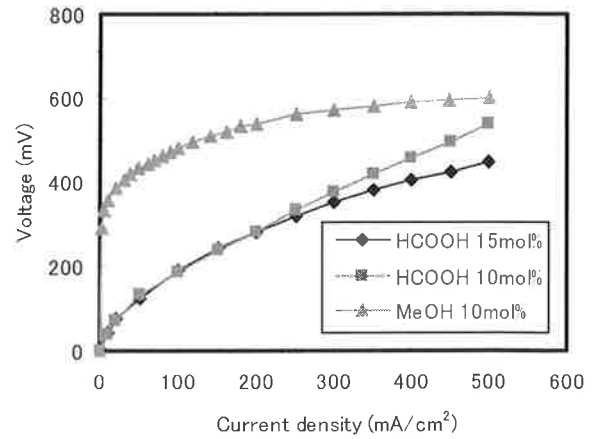


図4 ギ酸水溶液の電極酸化特性

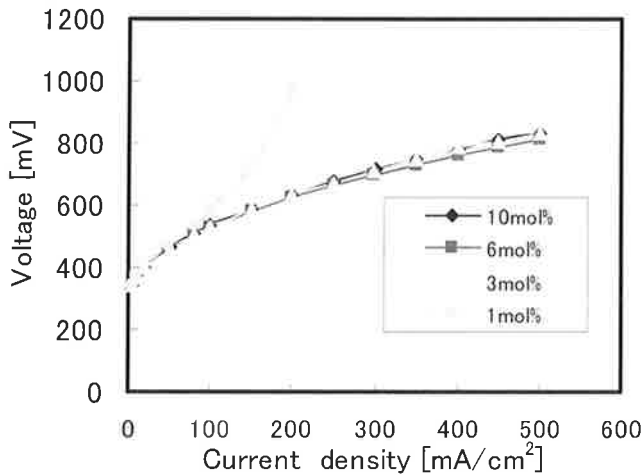


図2 メタノール水溶液の電極酸化特性

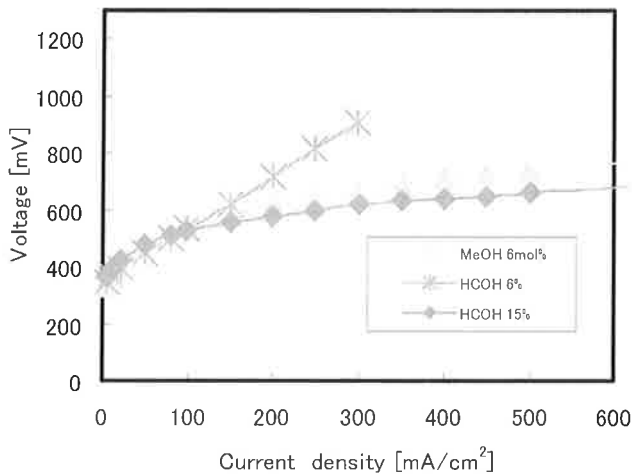


図3 ホルムアルデヒド水溶液の電極酸化特性

また、同一の電流密度の場合でもギ酸の方がメタノールよりもかなり低い分解電圧であることがわかる。

4. まとめ

メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸の各C1有機物の電極酸化による水素生成を行ったところ、ホルムアルデヒド、ギ酸ともメタノールよりも低い電圧で水素生成できることが分かった。特にギ酸を用いた電極酸化による水素生成が最も良い特性を示した。ギ酸はメタノールに比べエネルギー密度が小さく、小型燃料電池の燃料源として不利な点もあるが、低電流域での特性はメタノールをはるかに凌ぐものであり、用途によっては充分には魅力のある燃料源であるといえる。また、低電流で効率の良い水素生成ができることから、水素吸蔵合金などの適当な水素ストレージと組み合わせることで、高効率で負荷変動に強い燃料電池システムが可能になるとと思われる。

キーワード: メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、酸化、水素

Electrochemical Hydrogen Production based on Methanol Electrooxidation

Noriaki SEKIGUCHI , Takaaki SHIMIZU , Masahiro KADOSAKI

A novel hydrogen generation method using methanol electrolysis with minimum electric-power consumption has been developed. The method is based on methanol electrooxidation technology of direct methanol fuel cell (DMFC). The method markedly improved a start-up time and a response for change in power requirement, and also achieved handling easiness for transportation and safety of the feedstock storage when compared to other hydrogen generation methods. Consequently, hydrogen generation mechanism and hydrogen productivity of this method are described.