

# DMFC における水素発生現象

## Hydrogen Gas Evolution Phenomenon from DMFC

山本好浩\* 石丸文也\* 奥山良一\*\* 村田利雄\*

Yoshihiro Yamamoto Fuminari Ishimaru Ryoichi Okuyama Toshio Murata

### Abstract

The continuous H<sub>2</sub> gas evolution phenomenon was observed in fuel electrode of DMFC at open circuit state. This phenomenon was closely influenced by the air flow rate. The H<sub>2</sub> gas concentration analyzed by gas chromatography went up to 82% with no detection of CO. The thermodynamic efficiency of H<sub>2</sub> gas evolution of this phenomenon was calculated to be 26.7% from the value of measurement of continuous hydrogen evolution. Furthermore, H<sub>2</sub> gas evolution was also observed in fuel electrode of DMFC even at electric power generation state. It seemed that this H<sub>2</sub> gas evolution was induced by electrolyzing methanol solution in DMFC. This phenomenon seems to be applicable for one of promising breakthrough technology for H<sub>2</sub> production.

*Key words:* H<sub>2</sub> gas evolution; DMFC; H<sub>2</sub> production

## 1 緒言

これまでに、メタノールの電極酸化反応を利用した電気化学的な水素製造方法が報告されている<sup>1)</sup>。この方法を用いると常温、常圧、かつ水の電気分解にくらべて低い電圧（400 mV 程度）で水素製造が可能である。しかしながら、この方法では、電気分解をおこなうために、外部電力が必要となる。我々は、直接メタノール形燃料電池（DMFC：Direct Methanol Fuel Cell）を用いて、空気極の空気流量を調整すると、開路状態の燃料極から水素の含まれたガスが発生することを見出した<sup>2)</sup>。この現象は、50 °C 以下の温度でおこり、CO などの Pt 被毒物質は発生していない。このことから、この水素発生現象は、水素発生装置とし

での応用が期待される。

本報告では、開路および放電状態の DMFC における水素発生現象におよぼす空気流量の影響を詳細に調べた結果についてのべる。

## 2 実験方法

### 2.1 DMFC の製作

DMFC の製作は、以下の手順でおこなった。燃料極は、Pt-Ru/C 触媒、Teflon および Nafion 溶液を混合してペースト状とし、これを撥水処理の施されたカーボンペーパー上に塗布することによって製作した。空気極は、Pt/C 触媒を用いて同様な方法で製作した。つぎに、燃料極と空気極との間に Nafion 115 を挟み込み、加熱圧着することによって、膜電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）を製作した。この MEA の燃料極および空気極に、燃料である

\* 研究開発センター 第三開発部

\*\* 研究開発センター 開発業務部

メタノール水溶液および酸化剤である空気を流入するためのサーペンタイン構造の流路を備えたカーボンセパレータで挟み込むことによって、DMFCとした。

## 2.2 開路状態での水素発生試験

開路状態のDMFCにおける水素発生試験の概略図をFig. 1に示す。試験は、温度50℃で、1 mol l<sup>-1</sup>メタノール水溶液を5.0 ml min<sup>-1</sup>の流量で燃料極に供給し、流量を変化させた空気を空気極に供給することによって、燃料極の排出口から廃液とともにガスを発生させた。その発生速度は、廃液タンクに設置した容器に一定時間で捕集した量から求めた。また、水素発生速度を算出するために、ガスクロマトグラフィーを用いて、組成を分析した。H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>についてはTCD (Thermal Conductivity Detector) を、COについてはFID (Flame Ionization Detector) を用いて分析した。また、燃料中のメタノールの濃度については、FIDを用いた。

## 2.3 水素発生のエネルギー効率の測定

開路状態のDMFCにおける水素発生のエネルギー効率は、発生している水素がメタノールに由来するものと考えられることから、消費したメタノールのエネルギーに対して発生した水素のエネルギーの割合から求めることにした。試験条件は、温度が50℃で1 mol l<sup>-1</sup>メタノール水溶液を5.0 ml min<sup>-1</sup>の流量で燃料極に、空気を50 ml min<sup>-1</sup>の流量で空気極にそれぞれ流入することによって、ガスを3時間発生させ続けた。そして、その時間で消費したメタノールの量および得られた水素の量から、次式を用いて、水素発生のエネルギー効率を算出した。

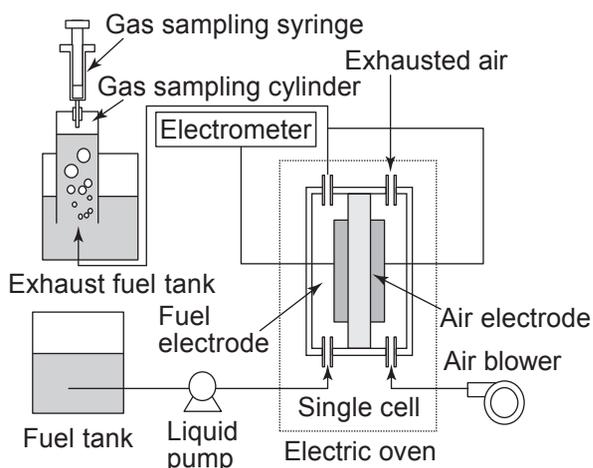


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental equipment for H<sub>2</sub> gas evolution from DMFC.

$$\text{水素発生のエネルギー効率 (\%)} = \left\{ \frac{\text{水素発生量} \times \text{水素の低位燃焼熱} : 286 \text{ kJ mol}^{-1}}{\text{消費したメタノール量} \times \text{メタノールの低位燃焼熱} : 726 \text{ kJ mol}^{-1}} \right\} \times 100$$

## 2.4 発電状態での水素発生試験

発電状態での水素発生試験は、DMFCを400 mVの定電圧で発電すること以外は、2.2節の開路状態のときと同じ方法でおこなった。

## 3 結果および考察

### 3.1 開路状態のDMFCにおける水素発生現象

開路状態のDMFCにおいて、空気流量を変化させたときのガスおよびそれに含まれる水素ガスを測定した。その全ガスおよび水素ガスの発生速度と開路電圧との変化をFig. 2に示す。図から、空気流量が、10～70 ml min<sup>-1</sup>の範囲において、水素を含むガスが発生していることがわかる。その発生速度は、空気流量に強く依存しており、50 ml min<sup>-1</sup>のときに最大となる。一方、開路電圧は、流量の増加にともなって徐々に高くなり、70 ml min<sup>-1</sup>を超えると急激に上昇することがわかる。また、ガス組成を、空気流量が60 ml min<sup>-1</sup>の場合について調べた。その結果をTable 1に示す。表から、水素は82%という高濃度で含まれて

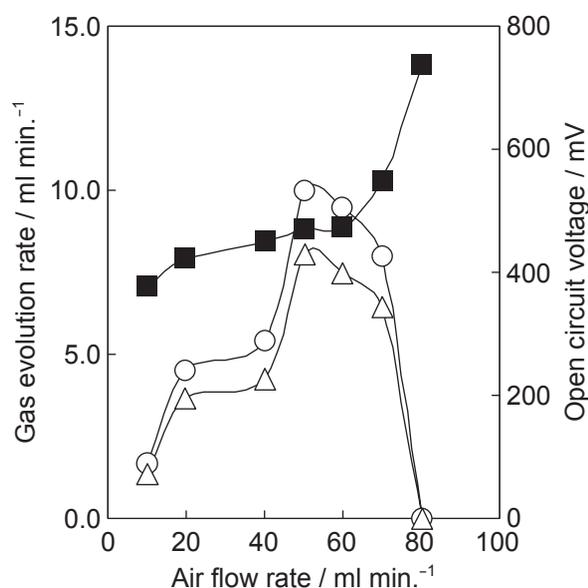


Fig. 2 Change in total gas rate (○), H<sub>2</sub> gas evolution rate (△), and open circuit voltage (■) as a function of air flow rate at the open circuit state of DMFC under the condition of the flow rate of 5.0 ml min<sup>-1</sup> of 1 mol l<sup>-1</sup> MeOH at 50℃.

Table 1 Composition of evolved gas from fuel electrode at the open circuit state of DMFC under the condition of flow rate of  $5.0 \text{ ml min}^{-1}$  of  $1 \text{ mol l}^{-1}$  MeOH and air flow rate of  $60 \text{ ml min}^{-1}$  at  $50^\circ\text{C}$ .

H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
82%	13%	Undetected < 1ppm	1.0%	0.30%

おり、しかも、COは検出されていないことがわかる。なお、その他の空気流量の場合についても調べたが、ほぼ同じ組成であった。

以上のことから、開路状態のDMFCにおいて、空気流量を制御することによって水素発生現象がおこるといふ新しい知見を得ることができた。通常、このDMFCを用いて発電時に十分な出力を得るためには、 $1000 \text{ ml min}^{-1}$ の流量が必要なことを考えると、この現象がおこる流量は、非常に少ない。すなわち、 $10 \sim 70 \text{ ml min}^{-1}$ という空気流量の少ない範囲が、水素発生的重要な要件になるといえる。

### 3.2 水素発生エネルギー効率

開路状態のDMFCを用いて、3時間連続で水素発生をおこなったときのガス発生量の変化をFig. 3に示す。図から、水素発生は、メタノール水溶液および空気を供給し続けることによって、連続的におこるこ

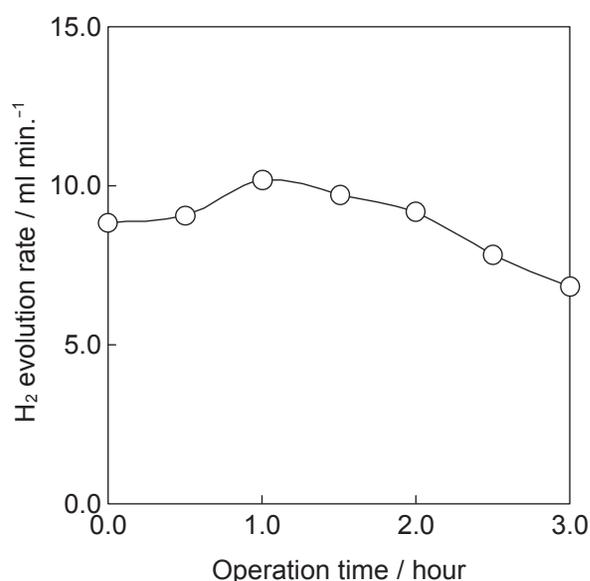


Fig. 3 Change in H<sub>2</sub> gas evolution rate as a function of operation time at the open circuit state of DMFC under the condition of flow rate of  $5.0 \text{ ml min}^{-1}$  of  $1 \text{ mol l}^{-1}$  MeOH and air flow rate of  $50 \text{ ml min}^{-1}$  at  $50^\circ\text{C}$ .

とがわかる。この運転において、発生した水素の量は  $0.0623 \text{ mol}$ 、消費したメタノールの量は  $0.0920 \text{ mol}$  であった。これらの値から、水素発生エネルギー効率は、26.7%と見積もることができた。

### 3.3 発電状態のDMFCにおける水素発生現象

$400 \text{ mV}$ の定電圧で発電しているDMFCにおいて、空気流量を変化させたときの水素発生速度および電流密度の変化をFig. 4に示す。図から、流量が、 $30 \sim 90 \text{ ml min}^{-1}$ の範囲において、水素が発生することがわかる。その発生速度は、空気流量に強く依存しており、 $80 \text{ ml min}^{-1}$ のときに最大となる。また、電流密度は、その流量の増加にともなって増大している。

以上のことから、発電状態においても、空気流量を少なくすると、水素発生現象がおこることがわかった。

### 3.4 水素発生メカニズム

前述したように、DMFCからの水素発生には、空気流量を少なくすることが必要である。その空気流量を少なくした場合、空気極において、セパレータの畝にあたる箇所では、ガス拡散層であるカーボンペーパーが畝に圧迫されるので、空気の拡散性が低下し局所的な酸素欠乏部になる。一方、セパレータの溝にあたる箇所では、空気の拡散性が高いことから局所的な酸素飽和部になっていると考えられる。さらに、電解質膜の面方向へのプロトン伝導性は、非常に低いこと

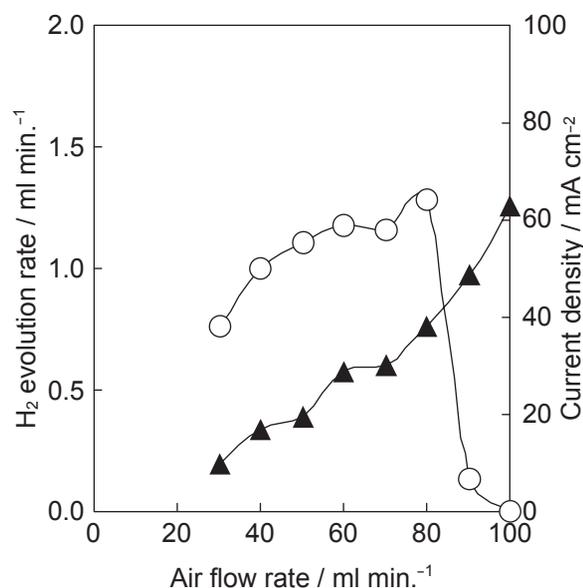


Fig. 4 Change in H<sub>2</sub> gas evolution rate (○) and current density (▲) as a function of air flow rate under electric power generation state at constant voltage of  $400 \text{ mV}$  of DMFC with  $1 \text{ mol l}^{-1}$  MeOH of its flow rate of  $5.0 \text{ ml min}^{-1}$  at  $50^\circ\text{C}$ .

から、酸素飽和部で DMFC の発電反応が進行し、酸素欠乏部でメタノール水溶液の電気分解反応が進行しているものと推察される。つまり、DMFC の発電反応で得られたエネルギーによって、メタノール水溶液の電気分解反応が進行し、開路および発電状態の DMFC から水素発生現象がおこるものと推察される。その水素発生メカニズムの模式図を Fig. 5 に示す。この水素発生メカニズムから得られるガスの組成は、開路状態の DMFC では、 $H_2 : CO_2 = 3 : 1$  になるものと考えられるが、Table 1 で示した測定例では、 $H_2 : CO_2 = 6.3 : 1$  であった。これは、発生したガスがメタノール水溶液とともに排出されるために、 $CO_2$  がメタノール水溶液中に溶解したことに起因するものと推察される。

#### 4 結論

開路および発電状態における DMFC からの水素発生現象について、つぎのことがわかった。

- (1) 開路および発電状態の DMFC の空気流量を制御することによって、DMFC から水素が発生する。その水素発生がおこる空気流量には、ある一定の範囲があり、その流量は、発電時に供給する量よりも少ない。
- (2) 開路状態の DMFC にメタノール水溶液および空気を供給することによって、水素を連続的に発生させることができる。その作動時間が3時間の場合の水素発生のエネルギー効率は、26.7% であった。
- (3) 水素発生メカニズムは、空気流量を少なくすることによって、空気極に局所的な酸素欠乏部と酸素飽和部とができ、酸素飽和部で DMFC の発電反応が、酸素欠乏部でメタノール水溶液の電気分解反応がそれぞれ進行することにもとづくものと推察される。

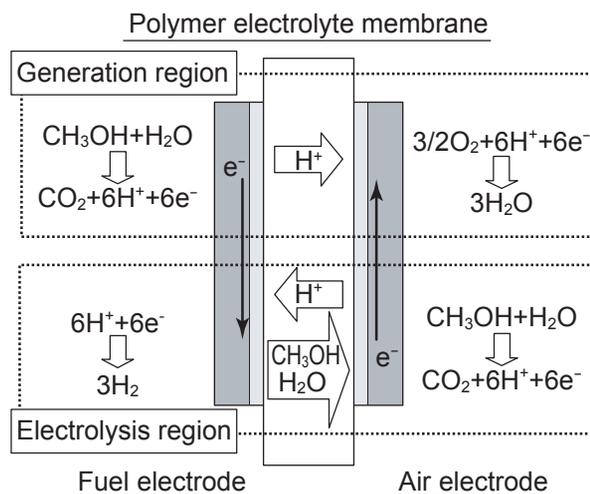


Fig. 5 Schematic drawing on  $H_2$  evolution mechanism from DMFC.

このように、DMFC の空気流量を制御することによって、 $50^\circ C$  の温度で、容易に水素が得られること、さらには、運転条件およびセルの設計を最適化することによって、水素発生速度および水素発生のエネルギー効率の向上が期待できる。したがって、この水素発生現象は、新規な小形水素発生装置への応用が可能であると考えられる。

#### 文献

- 1) 関口徳朗, 梅田実, 第45回電池討論会講演要旨集, p. 590 (2004).
- 2) 山本好浩, 奥山良一, 野村栄一, 第46回電池討論会講演要旨集, p. 738 (2005).