

水素の電気化学的分離の研究

村 橋 俊 明*

Study of Electrochemical Hydrogen Separation

Toshiaki Murahashi

State of the art hydrogen separation technologies operate at /or near ambient temperatures and are not considered very effective with gases containing low concentration of hydrogen. Alternative, versatile process for hydrogen separation is studied. It involves oxidation of hydrogen at a gas diffusion anode to hydrogen ion, transportation of the ions under applied electrical field to a cathode, and reduction of the hydrogen ions at the cathode to hydrogen gas. Experimental results show that this process exhibits many attractive features, including high hydrogen recovery, high product purity, flexible product pressure, and efficient operation with very dilute gasses. Electrochemical separation / compression device which uses present study is able to be applied in the quick start operation of a FCEV.

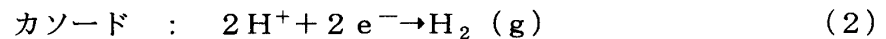
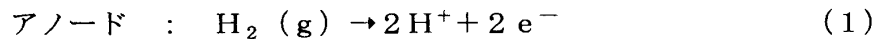
1. はじめに

水素エネルギーシステムは最近、固体高分子膜型燃料電池の自動車への応用や家庭用の分散電源への応用開発が盛んになるにつれ、現実のシステムとなろうとしている。水素を含むガスはいろいろな化学プロセスから発生するがその使用にあたってはできるだけ水素組成率が高いことが求められている。従来方法としては表1¹⁾に示すように深冷プロセス、あるいはPSA（圧力スィング吸着）、透過膜、そして金属膜を用いる方法などが知られている。しかしこれらの方法はそれぞれ一長一短があり、いずれもエネルギー多消費プロセスであり、コスト的にも問題があるとされている。一方上述の固体高分子膜型の燃料電池発電システム²⁾の場合、燃料の水素はメタノール、あるいは天然ガスを燃料として触媒を用いた改質反応によって得るが、改質器は起動に時間がかかるという問題を抱えている。そこで電池反応を終えた燃料排ガス（オフガス）の中の未反応の水素だけを分離し、この水素を運転中に水素吸蔵合金に貯蔵しておいて、起動時に改質器が反応温度まで昇温して改質ガスを供給できるようになるまでの間、貯蔵した水素を放出すれば、速やかな発進ができることが期待される。本研究においては水素を含むガス中から水素を高効率に、純度高く分離することを従来方法とは異なった電気化学的な方法により実現することを目的とする。

* 電気工学科

2. 電気化学的分離の原理

水素の電気化学的分離は水素が酸化還元反応に極めて高い可逆性を持つことに注目するものである。水素の酸化還元反応はそのイオン交換電流密度の大きさにあらわされるようにきわめて容易に起こる。したがって図1に示すようにガス拡散電極と水素イオン導電性の電解質とを用いて直流電圧をかけることにより図中に示す反応がアノード、カソードで生じ、カソード側に精製された水素が生じる。



この反応では水素を含むガスの中の水素のみがアノードで酸化されて水素イオンと電子に分かれ、直流電源による電場の下に水素イオンはカソードに輸送され、カソードで電子と会合して水素に戻る。したがって電解質としては水素イオン導電性である必要があるが電解質の蒸気圧が高いと蒸発してしまうので実用的見地からは蒸気圧の低いものが好ましい。ここでは保守性の観点から液体の電解質を避け、固体高分子膜をえらび、デュポン社のナフィオン

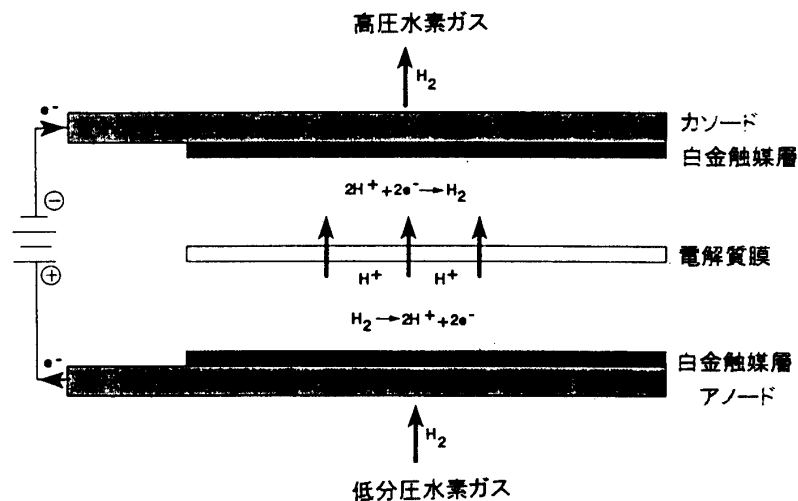


図1 水素の電気化学的分離の原理

比較項目		膜法	吸着法	深冷法	パラジウム合金膜
プロセス	分離H ₂ の圧力 H ₂ 以外のガス圧力	低下する 低下しない	低下しない 低下する	低下しない 低下する	低下する
	高純度ガス	99% upも可	容易, シックス ナインH ₂ も可	95%程度	超高純度
	H ₂ 回収率	高くできる	高くできない	高くできる	比較的高い
設備	適応規模	小～大	中規模向き	中～大	小
	設置面積	小（吸着法の20%程度） 小（50～70%程度） ただし膜にはライフがある	大	大	膜高価
運転圧力上の制約条約		8～150KG	数～40～50KG	Min35KG, Max60～70KG	（フィードは触媒毒成分 や多量の反応成分を含 まないこと） 昇降温時に脱気の必要
操業・操作性およびメンテナ ンス		極めて容易	容易	厳密なコントロール必 要	

表1 水素の分離方式の比較

膜を用いた。上記の反応におけるアノード、カソード間にかかる電圧は(3)式であらわされる³⁾。

$$E = E_0 + (RT/2F) \ln(P_a/P_c) + I \times R + \eta \quad (3)$$

ここに E_0 は水素の標準電極電位(0V)、 P_a 、 P_c はそれぞれアノードとカソードの圧力を、 I は電流、 R は内部抵抗、 η は反応分極をあらわす。

3. 実験装置

この研究の実証のためには通常の固体高分子膜燃料電池を用いることも考えられたが後の加圧実験のことを考えて図2に示すような圧力容器を設計した。本体はSUS316製厚さ15mmのディスク上のフレームの中央に半径30mmの電極(面積 28 cm^2 がはまるように半径31mmの円形で深さ $160\text{ }\mu\text{m}$ のくぼみを作り、その中にガス流路としての幅1mm、深さ1mmの溝を切っている。電極は東レカーボンペーパーに触媒とナフィオン溶液を混ぜて作ったスラリーを塗布した後、ホットプレス処理をして作成した。ナフィオン膜は十分な水で水和化しておかないとイオン導電性が得られないのでアノードから投入するガスをセルに入る前にバブラーを用いて加湿した。加湿温度およびセル温度は 30°C から 90°C まで可変とした。測定は電流、端子電圧、内部抵抗、圧力、をデータ収集装置(キーエンスN250)で記録し、リアルタイムでパソコン上でグラフ化してモニター、記録を行った。

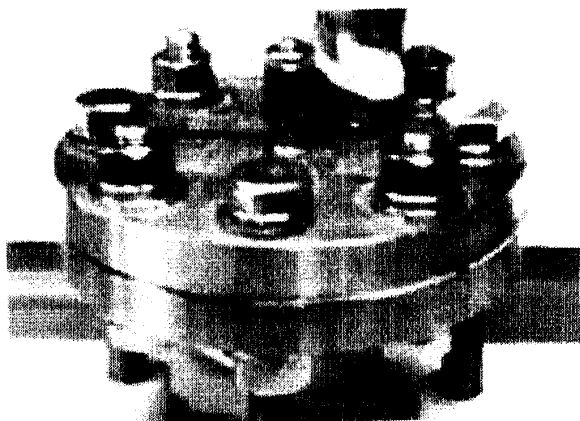


図2 実験に用いた電気化学セル

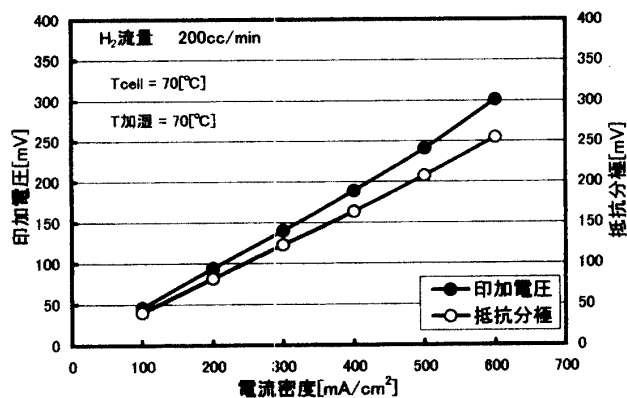


図3 印加電圧、抵抗分極と電流密度依存性

4. 実験結果

4-1 電流—電圧特性

投入ガスとして純水素を用いた場合のセル端子電圧と電流特性を図3に示す。セル温度および加湿温度はいずれも 70°C である。ここにセル端子電圧とは直流電源による両電極への印加電圧を示し、ケーブルの抵抗は除いた値である。図3では横軸に電流密度を、縦軸にセル端子電圧を示す。同図中には内部抵抗と電流の積で表される抵抗分極も示した。端子電圧は抵抗分極と反応分極の和となるので図から端子電圧の大部分が抵抗分極によって占められていることがわかる。水素は直流電源投入と同時に瞬時にカソード側に発生していることが圧力センサーから計測された。

4-2. 電流効率の測定

カソード側で得られる水素は流れる電流からファラディの法則に従う。実際に得られる水素発生量と流した電流から理論的に期待される水素量との比を電流効率とすると電流効率 η は次のようにあらわされる。

$$\eta = V1 / V2$$

$$V1 = \text{測定された水素の流量 (cc/min)}$$

$$V2 = \text{電流 } I \text{ (A) 時の理論水素流量 (cc/min)}$$

$$= 60 \times 22.4 \times 10^3 \times I / 2F$$

F はファラディ定数

投入ガスを純水素としたときの電流変換効率を表2と図4に示す。効率は最高値で96%の効率を示したが一方で低電流密度側で効率が低い傾向を示すことが分かった。効率が低くなる原因として考えられることは電極間に何らかの短絡現象が生じて電流のロスが生じているかあるいは反応ガスのリーク、あるいは水素のカソード側からの拡散などが考えられる。

電流密度[mA/cm ²]	電流[A]	水素流量[cc/min]	電流変換効率[%]
100	2.4	16	89.2
200	4.8	33	92.0
300	7.2	50	92.9
400	9.6	68	94.8
500	12.0	86	95.9
600	14.4	104	96.6

表2 FCセルの電流効率特性

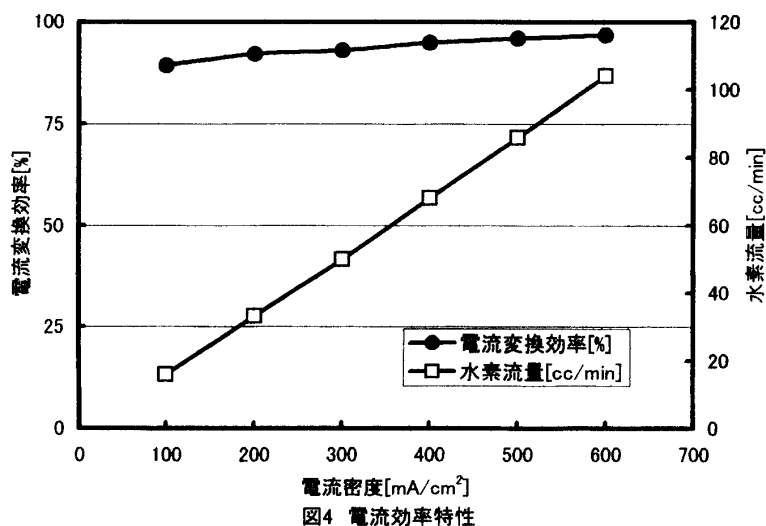


図4 電流効率特性

4-3. 電流と反応分極

水素の分離、すなわち酸化還元に要するドライブフォースとしての電圧は抵抗分極を端子電圧(印加電圧)から除いた分極電圧であり、できるだけ小さいことが望ましい。図5に電流密度と分極電圧の関係を示す。電流密度の増加にしたがって分極も増加していることがわかる。この分極の内容については考察の項で述べる。

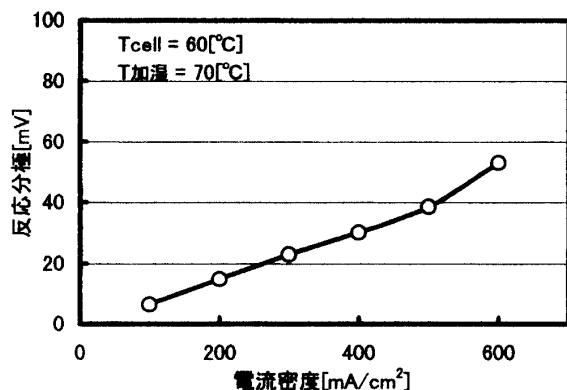


図5 反応分極と電流密度依存性

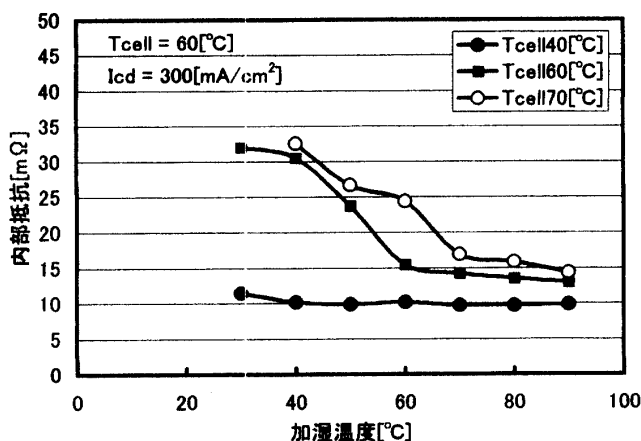


図6 内部抵抗の加湿温度依存性

4-4. 加湿温度と内部抵抗

図6にセル温度をパラメタにしたときの加湿温度と抵抗分極の関係を示す。印加電圧の大部分を抵抗分極が占めることを4-1で述べたが、電力消費の上から内部抵抗の最小化は重要な問題である。特に固体高分子膜の場合、加湿のレベルによってイオン導電性が大きく異なる。図7から加湿温度が低く、セル温度が高い場合には内部抵抗は最小値の約3倍にまで達し、加湿温度が高くなるにつれ、内部抵抗は減少していることがわかる。

4-5. セル温度と内部抵抗

図7に加湿温度をパラメタにしたときのセル温度と内部抵抗の関係を示す。図7からセル温度と加湿温度がほぼ同じ温度を示す条件を境にセル温度が高くなると抵抗の増大が観測される。内部抵抗の最小値は加湿温度が70°Cのときに17.0 mΩであり、このときの反応分極は143 mVである。

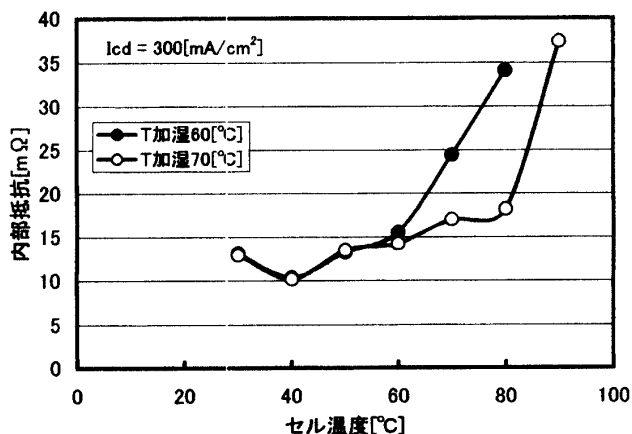


図7 内部抵抗のセル温度依存性

4-6. 水素分圧と印加電圧

水素の組成比が小さくなった場合の分離特性を調べたものが図8である。

水素分圧を1.0, 0.8 および 0.4 に変化させたときの印加電圧と電流の関係を示す。水素分圧の増加によって反応分極は減少することが分かる。

4-7. 電流密度と内部抵抗

本実験は水素の酸化還元反応であるので燃料電池と似通ってはいるが根本的に違うところはカソードでの水の発生がないことである。水素の酸化反応が起こると水素イオンのアノードからカソードへの移動が起こるがそのときに水和化している水分子のドラッグ効果が生じる。すなわちアノードからカソードへ水素イオンの移動に水が随伴して移動する。これによって膜内部の水の分布が変わり、内部抵抗が変化することが予想される。

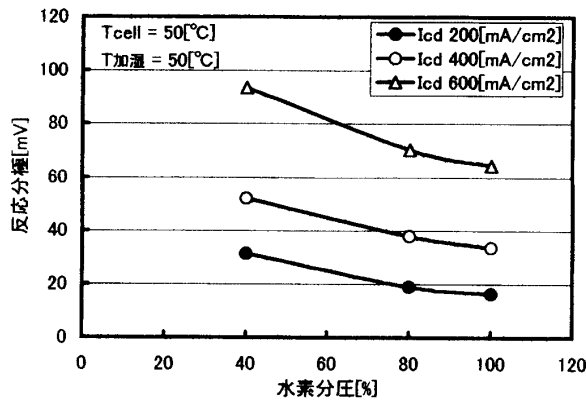


図8 反応分極の水素分圧依存性

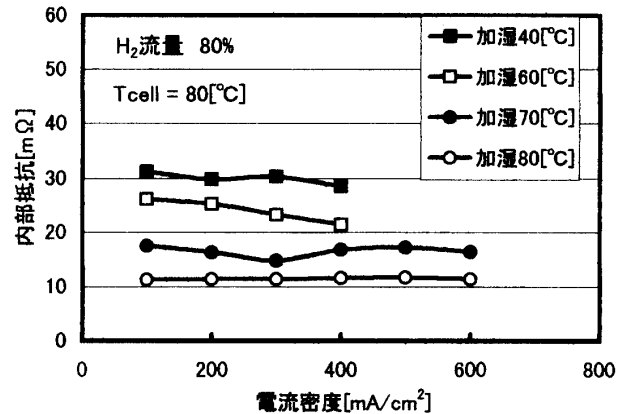


図9 内部抵抗の電流密度依存性

一定セル温度（80℃）、加湿温度をパラメータとした場合の電流密度を上昇させたときの内部抵抗の変化を測定した（図9）。加湿温度が低い場合（40℃、60℃）、内部抵抗は低下する傾向を示しており、膜内の水の分布が変わったことを示唆するがより詳しく調べる必要が有る。

5. 考察

5-1. 電流—電圧特性

図4から内部抵抗が印加電圧の大部分を占めていることがわかった。今回は圧力セルとしての最初の組み立てであったため、内部抵抗が大きく、また反応分極も大きかった。特に電極界面の接触が十分でなかったことが考えられる。比較として加圧することはできないが通常の高分子膜燃料電池の単セルを用いて今回の実験と同様の測定を行った場合の電流電圧特性を図10に示す。この場合、内部抵抗は600 mA/cm²で3.3 mΩであり、抵抗分極は48 mV、印加電圧は53 mVと圧力セルに比べると非常に小さな値である。従って今後、圧力セルにおける電極面の接触の改良を行うことが必要である。

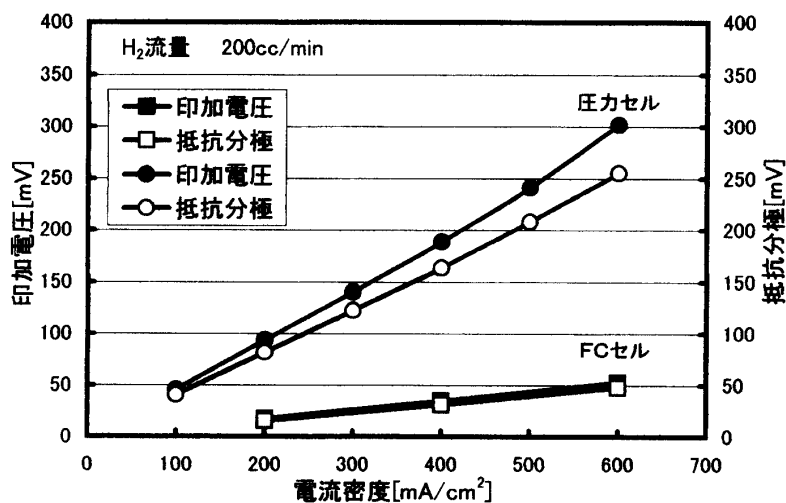


図10 圧力セルとFCセルの印加電圧特性の比較

5-2. 電流効率

電流効率としてはまずまずの96%という高効率を得られた。セルの組み立てを理想的に行えればこの効率は100%に近づくはずである。ただし、加圧した場合には水素のカソード側からの逆拡散も考慮に入れる必要がある。低電流密度領域での効率が90%前後しか得られない理由は今のところ明らかでない。

5-3. 内部抵抗

加湿温度が低いときは水の蒸気圧が低く、従って高分子膜に供給される水蒸気が少なく、アノード側がドライ気味になって内部抵抗が高くなると考えられる。加湿温度の上昇とともに水の蒸気圧は増加するので加湿温度の上昇とともにドライ状態は改善され、内部抵抗の減少が始まる。

内部抵抗だけを考えると加湿温度は高いほど良いことになるが過度な水蒸気供給はカソード側の電極中のマイクロポアを水で満たしてガス通路を閉塞せしめ、酸素の拡散を阻害するようになり、いわゆる濃度分極の増大をもたらすと考えられる。

図11に電流密度をパラメータに加湿温度と反応分極、抵抗分極の関係を示す。この図を見る限り、600 mA/cm²の電流密度の反応下で加湿温度を80℃に上げてカソードのフラッディングの兆候を示す反応分極の増加は見られない。

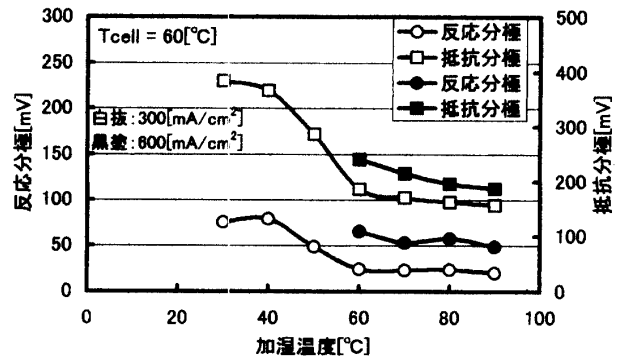


図11 反応分極、抵抗分極の加湿温度依存性

5-4. 膜の水分の分布

水素イオンが印加された電場勾配にしたがって移動することに伴って水分子と一緒に動く現象は *electro-osmosis* と呼ばれる。燃料電池の場合はカソード側に水の発生があり、その水による濃度勾配でカソード側からアノード側への水の逆拡散が起こるが本実験の場合、電池反応ではないため水の逆拡散はないとみなせる。そこで *electro-osmosis* の効果を純粋に評価することが可能となる。これについては今後定量的評価を行う予定である。

6. 今後の課題

6-1. 不純物組成について

燃料電池のオフガスの場合にはCOは含まれていないので問題ないが改質ガスにはCO変成器やCO選択酸化器を経た後でもCOが数十ppm含まれている。ナフィオン膜は通常その耐久性の関係から70℃–80℃で使用されるため、CO被毒が大きいと予想されるがCOの吸着による電極触媒への被毒が起こると数百mVの印加電圧の上昇が簡単に起こってしまう。そこでどの程度のCO濃度まで許容される、またCO被毒に耐久性の有るアノード用の合金触媒の評価も必要である。

6-2 加圧特性の評価

今回の実験ではセルの接触抵抗に起因すると思われる内部抵抗が大きかったので加圧実験

