

光触媒によるメタノール燃料電池の性能向上

—— 光触媒反応により得られた水素の直接利用法 ——

原田 久志*・日高 久夫**・上田 豊甫***

An Attempt to Improve the Performance of Fuel Cell by Powdered Photocatalysts — A New Energy Conversion System Using Photogenerated Hydrogen —

by Hisashi HARADA, Hisao HIDAKA and Toyotoshi UEDA

A fuel cell and photocatalytic reaction may become important energy conversion systems in the near future. The concept of a joint system was presented.

A photocatalytic reaction system is simple and cheap and needs only a powdered photocatalyst. Photogenerated hydrogen by a photocatalytic reaction was provided to the anode of a methanol fuel cell. This new system worked as a methanol fuel cell in the dark and as a hydrogen fuel cell under illumination. It is thought to be a photo-assisted fuel cell, because the output of methanol fuel cell increases on changing to a hydrogen fuel cell under illumination. Furthermore, this system was applied to solar energy conversion.

1. はじめに (Introduction)

光触媒または光触媒反応と一口にいても、その定義は研究者間で必ずしも一致しておらず、様々な考え方が存在する。これは光触媒自体の複雑さと同時に、多方面の研究者が独立に、固有の目的意識のもとに多用な系で研究したことの反映であろう¹⁾。つまり、光触媒は様々な反応系に用いることができるわけであるが、今回はそれらの内水素発生反応として利用した場合について報告する。光触媒反応で水素を発生させることに関しては、水をはじめ各種化合物について報告²⁾されているが、必ずしもエネルギー利得があるわけではない。従って発生した水素をいかに上手に利用するかが課題となる。

水素利用については通商産業省のサンシャイン計画³⁾にも組み入れられており、水素エンジンなど⁴⁾をはじめとして、各種のエネルギー変換系が検討されている⁵⁾。これらの水素利用の場合、水素は気体または液体として蓄えられており、そこから系に供給されている。光触媒反応の場合は、非常に簡単な装置で、光照射するだけで水素源から気体

* 理工学部化学科助教授 物理化学

*** 理工学部化学科教授 物理化学

** 理工学部化学科教授 物理化学

として水素を発生させることができるので、この特徴をどのように生かすかを考えねばならない。水素利用エネルギー変換系の中で近未来における重要なエネルギー供給装置として考えられているものの一つに燃料電池がある。燃料電池については、米国宇宙船への搭載で話題になり⁶⁾、またわが国でも通商産業省のムーンライト計画の中で取り上げられ⁷⁾、実用化に向かって研究が進展している。燃料電池燃料としての水素は、各種化合物を改質して供給される。ボンベなどから供給される場合もあるが、これも水の電気分解による水素発生などどこかで化学的或は電気化学的反応(広い意味での改質)過程を経て製造されている。従って、複雑な製造(または改質)装置が必要となり、生成した水素を直ちに使用しない場合、可燃気体である水素を蓄える設備が必要となる。

この燃料電池への水素供給を光触媒反応で行うと仮定すると、複雑な改質装置や水素貯蔵装置は必要なくなるはずである。これまで著者らは、これら二つの反応系を組み合わせ、光 → 化学 → 電気エネルギー変換系について検討を続けてきた。そしてメタノール燃料電池と適当な光触媒系を組み合わせることにより、暗時にはメタノールを燃料として、また光照射時にはメタノールから光触媒反応によって発生した水素を直接電極に導き、水素燃料電池として駆動できるジョイント系を提案した^{8)~10)}。この系は水素供給部が単純であるので可搬型にすることもできる。ところでこの系の不利な点は、暗時に水素発生がなくなることである。しかし、メタノールを燃料にしている限りにおいては、一般の改質型水素燃料電池のように水素供給が止まると直ちに出力が零になってしまうなどということはなく、メタノール燃料電池としての出力を維持している。もちろん発生した水素を一度タンクに貯蔵し利用することにより、暗時にも水素燃料電池として駆動できなくはないが、そのためには水素貯蔵装置が必要となり系が複雑になってしまう。また、光触媒反応は先に記したように様々な化合物から簡単に水素を発生させることが可能なので²⁾、暗時出力をある程度犠牲にしてよいならば、燃料電池への水素供給源の多角化がはかれると考えられる。

これらの特徴を生かしてエネルギー供給系として確立していくために、今回は光触媒や反応液について検討し、さらに光源として太陽を利用できないかといった点についても検討した。

2. 実験方法 (Experimental)

2.1 反応装置 (Reaction apparatus & electrochemical measurements)

反応装置を図1に示す。従来著者らが用いていた光触媒反応装置¹¹⁾¹²⁾に、H型セルを利用したモデル燃料電池を付属させ一体型とした。燃料電池部の電極としては、白金黒メッキ白金電極(東亜電波, HP-105, $\phi=0.3\text{mm}$ の白金線150mmを網状にしたもの、または $\phi=0.12\text{mm}$, 55メッシュの白金網)を使用した。

電解液としては酸性(硫酸またはリン酸)またはアルカリ性(水酸化カリウム)溶液を用い、燃料電池部の燃料または光触媒反応部の反応液として用いるために、メタノールを濃度が80%となるよう添加した。なお、正負各極室の隔壁にはNafion N-412(Du Pont)を使用し、溶液の混合を防いだ。

燃料電池の性能評価をするためには端子電圧-電流曲線を作成した。また、各単極電位を飽和カロメル電極(岩城硝子 1W109)基準で測定した。これらの測定にはポテンシオ-ガルバノスタット(北斗 HA-211A または HA-151)を使用した。なお今回測定した電

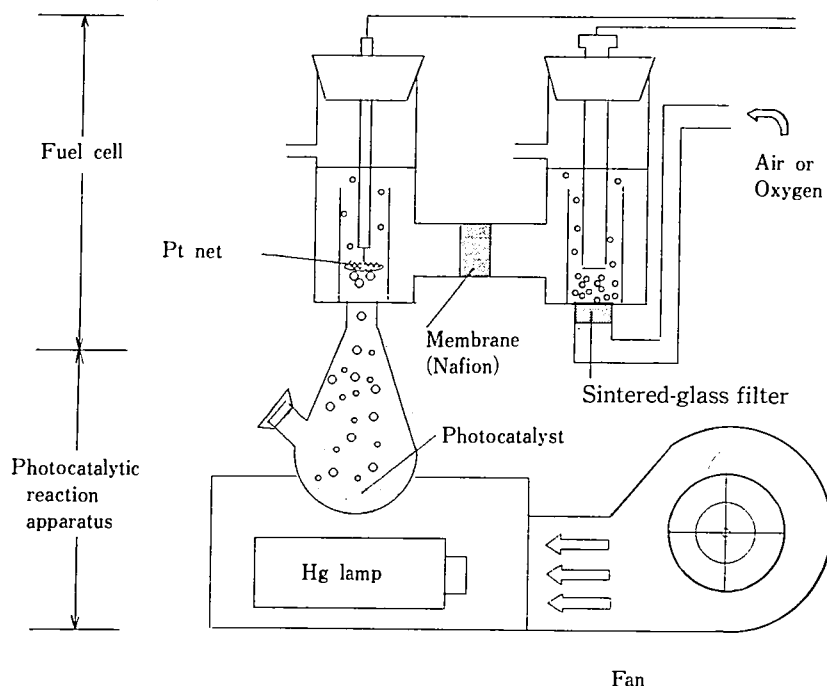


図1 光触媒利用燃料電池
Fuel cell combined with the photocatalytic reaction apparatus

池系は、メタノール-酸素、改質水素-酸素、及び水素-酸素燃料電池の三種類である。なお改質水素とは、光触媒反応により生成した水素を燃料電池の負極に供給した場合を指す。各々の電池の正極室には酸素をポンプから調整器を介して直接流すか、アスピレーターを用いて空気を導入した。負極室は、メタノール-酸素の場合アルゴンガスで脱酸素し、改質水素-酸素の場合アルゴンは導入せず、又水素-酸素燃料電池として測定する場合水素を導入した。

2.2 光触媒反応 (Photocatalytic reactions using Hg lamp or sunlight)

光触媒反応では、メタノール分解活性の高い白金黒担持二酸化チタン粉末または白金黒担持硫化カドミウム粉末 (重量比 5% の白金黒 (日本エンゲルハルト) と二酸化チタン粉末 (日本アエロジル P-25) または硫化カドミウム粉末 (片山化学) をメノウ乳鉢中でよく混合¹³⁾) を光触媒として用いた。光源としては、100-W 超高圧水銀ランプ (東芝 SHL-100UV-2) を用いた。太陽を照射光源とした場合、太陽光を鏡 (凹面鏡, 焦点 60mm, 直径 105mm, または平面鏡, 500mm×550mm) で集光し、光触媒反応を行った。

反応に用いる光触媒量は 300mg とし、これをメタノール水溶液に加え光照射した。水素発生速度の測定は水上置換を利用した光触媒活性測定装置¹¹⁾¹²⁾で行った。発生気体の 9 割以上は水素と考えられる¹⁴⁾。

3. 結果及び考察 (Results & discussion)

3.1 光触媒反応速度の pH 依存性 (pH effect on photocatalytic activity)

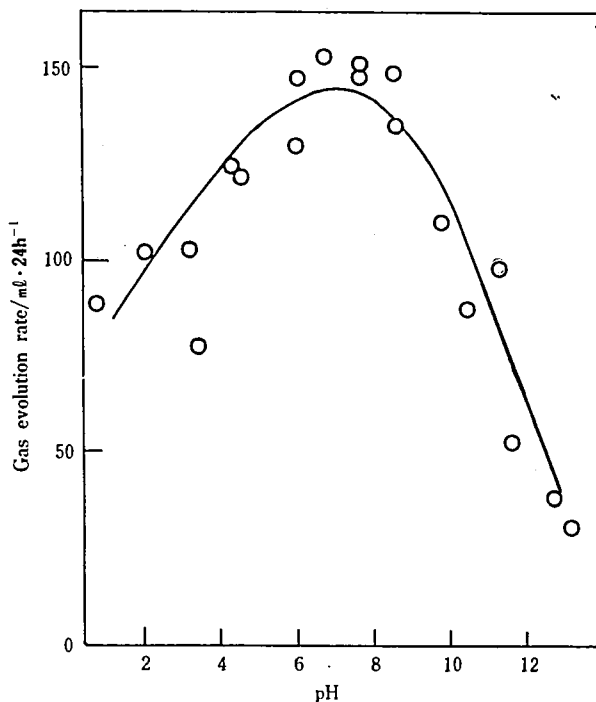


図2 5%Pt/TiO₂ 光触媒の活性に対する pH の効果
pH effect on photocatalytic activity from methanol
solution. Photocatalyst : 5%Pt/TiO₂; light source : 100
W Hg lamp

白金黒担持二酸化チタン (Pt/TiO₂) または白金黒担持硫化カドミウム (Pt/CdS) 光触媒を用いて、各 pH のメタノール溶液中で光触媒反応をさせた場合の水素発生速度を図2及び3に示す。光触媒により pH 依存性が異なっていることが分かる。すなわち Pt/TiO₂ 光触媒の場合、中性領域で活性が最大になり酸性側ではあまり活性低下がみられないが、アルカリ性側では活性の落ち込みが大きかった。一方 Pt/CdS 光触媒の場合、アルカリ濃度を高くすればするほど活性は増大した。酸性領域での活性について測定していないが、これは、CdS は強い酸性にすると溶解してしまうためである。従って、アルカリ性電解液中での反応には Pt/CdS そして酸性電解液中では Pt/TiO₂ と使い分けねばならない。なおアルカリ濃度については、光触媒反応の活性を考えると高濃度が望ましいが、容器及び電極等の耐久性などを考慮し 2MKOH 溶液を主に用いた。

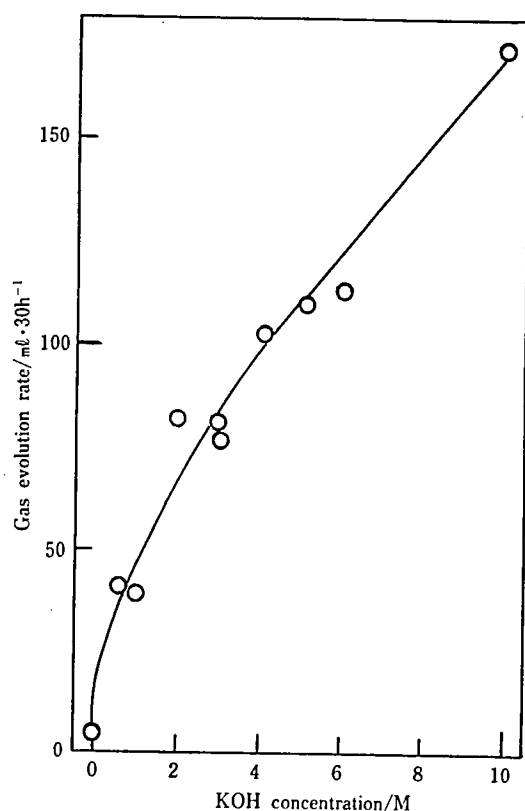


図3 5%Pt/CdS 光触媒の活性に対する KOH 濃度の効果
Effect of KOH concentration on photocatalytic activity from methanol solution. Photocatalyst : 5%Pt/CdS ; light source : 100W Hg lamp

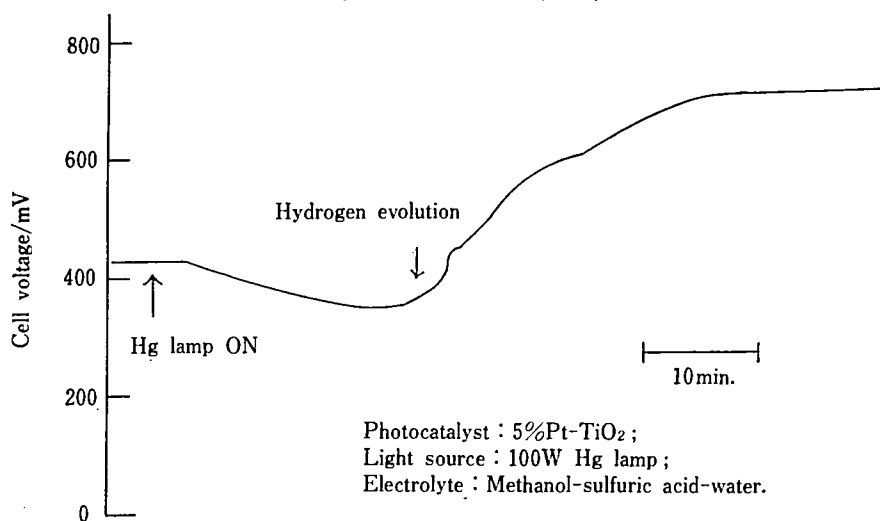


図4 光照射によるメタノール燃料電池の端子電圧の向上
Effect of irradiation on output voltage for methanol fuel cell

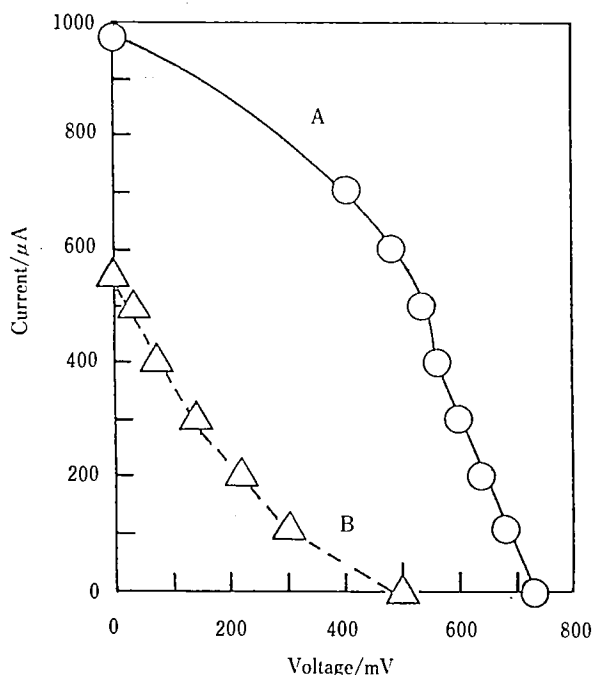


図5 各燃料電池の端子電圧—電流曲線⁸⁾
 Performance of fuel cells (acidic solution)
 A : Photogenerated $\text{H}_2\text{-O}_2$ fuel cell
 B : Methanol fuel cell
 Photocatalyst : 5%Pt-TiO₂

3.2 光照射の有無によるメタノール燃料電池の出力変化 (Effect of irradiation on cell performance)

図4に硫酸電解液を用いたメタノール燃料電池の出力電圧変化を示す。水銀ランプを点灯ししばらくすると水素の発生が確認され、その水素が電極に供給されることにより出力電圧が上昇していることが分かる。つまり、メタノール—酸素燃料電池が、改質水素—酸素燃料電池になったわけである。

この改質水素—酸素燃料電池及びメタノール—酸素燃料電池の端子電圧—電流曲線を図5に示す。メタノール—酸素燃料電池の場合に比べて、明らかに電池性能の向上が見られた。この時の水素発生速度を求めたところ、 $63\mu\text{mol/h}$ であった。改質水素—酸素及びメタノール—酸素燃料電池の短絡電流 I_0 の差が $420\mu\text{A}$ であるから、発生した水素の電流への変換の割合は12.5%であった⁸⁾。今回用いた装置では、発生した水素の内、電極の網の目を抜けた分については回収できないので、生成した水素をすべて利用できるようにすれば、変換効率はさらに向上するであろう。

次に各種電解液中での各単極電位を測定した。表1には、改質水素と併せてボンベから水素を供給して水素電極とした場合の電極電位も示した。改質水素の導入で、水素電極電位とほぼ等しくなることから、光触媒反応により得られた水素を供給することにより、メタノール電極を水素電極に変換できることが分かった。またこの表から電極の組

表 1 各電極の各種電解液中における単極電位

Table 1. Single electrode potential for each electrode.

Electrolyte	Electrode potential (mV vs. SCE)			
	Methanol	Photogenerated H ₂	H ₂	O ₂
Basic (2MKOH)	-1010	-1120	-1135	-240
Acidic (10% H ₂ SO ₄)	40	-200	-235	545
Acidic without MeOH			-230	742

In the case of acidic electrolyte, 5%Pt/TiO₂ photocatalyst was used, On the other hand, 5%Pt/CdS photocatalyst was used in the case of basic electrolyte.

表 2 各種燃料電池の出力特性

Table 2. Open circuit voltages and short circuit currents of various fuel cell systems.

Electrolyte		Methanol-O ₂	Photogenerated H ₂ -O ₂	H ₂ -O ₂
Basic-basic ^{*a}	V _o /mV	810	838	832
	I _o /mA	2.5	3.9	3.0
Acidic-acidic ^{*b}	V _o /mV	500	720	790
	I _o /mA	0.55	0.97	1.7
Basic-acidic ^{*c}	V _o /mV	1350	1797	1772
	I _o /mA	4.6	7.3	10.0

Light source : 100W Hg lamp.

^{*a}2MKOH was used both compartments. 5%Pt/CdS photocatalyst was used.

^{*b}10% H₂SO₄ was used both compartments. 5%Pt/TiO₂ photocatalyst was used.

^{*c}2MKOH for anolyte and 10% H₂SO₄ for catholyte were used. 5%Pt/CdS was used as photocatalyst.

み合せとし、水素極側の電解液をアルカリ性とし、酸素側の電解液を酸性としてかつメタノールの拡散を抑えれば高い出力電圧が得られるということが分かった。

そこで高い出力電圧が予想される系を含めて、電解液を種々組み合わせて電池を構成し、開回路電圧 (V_o) 及び短絡電流 (I_o) を測定した。その結果、表 2 のように組み合わせによっては 1.8V 程度の V_o が得られた。この値は表 1 からの予想値にほぼ等しい。電流については先にも記したように生成した水素を効率よく利用できれば、さらに向上することが期待される。なお、酸素電極側の電解液を硫酸からリン酸へ変更した場合もほぼ同じ値が得られた。

3.3 太陽光エネルギーの利用 (Solar energy conversion)

前項までの結果は、照射光源として水銀ランプを使用していた。次に、照射光源を太陽とし、光触媒反応で水素を発生させ、その水素を燃料として供給することを考えた。

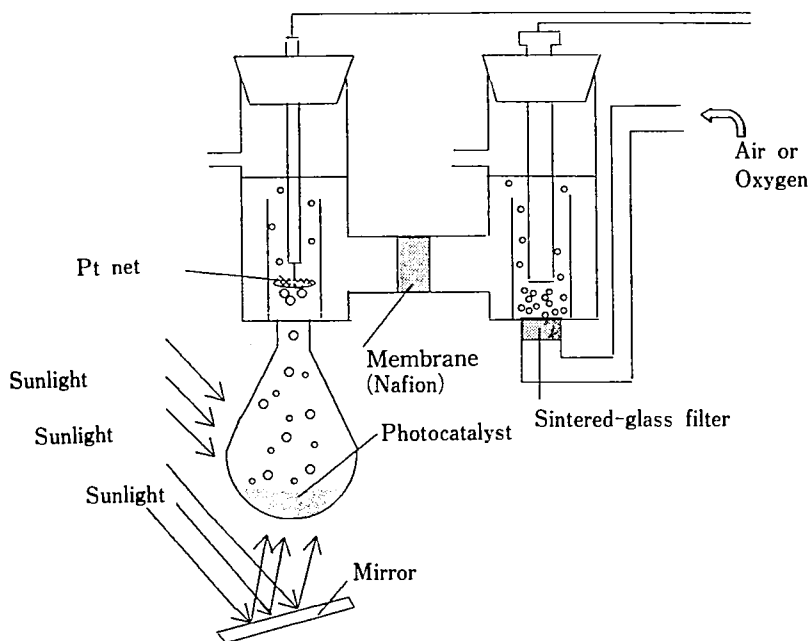


図6 太陽光利用光触媒反応装置の付属した燃料電池
Fuel cell combined with the photocatalytic reaction apparatus

表3 太陽光利用光触媒反応による水素の発生

Table 3. Hydrogen evolution rates from methanol solution using various light sources.*^a

	Concave mirr.* ^b	Plane mirr.* ^b	No mirr.* ^b	Hg lamp
H ₂ evol. rate(ml/3h)	20.3	23.0	7.5	19.3

*^aPhotocatalyst : 5%Pt/CdS : Reactant : 10MKOH solution

*^bIrradiated with sunlight on a fine day (11:00—14:00).

用いる光触媒は、太陽光利用という観点にたつと、応答波長の関係から Pt/CdSの方が Pt/TiO₂より望ましい¹⁵⁾。そこで、Pt/CdSを用いた場合(アルカリ電解液)について検討した。

太陽光集光装置としては種々考えられるが、今回は図6のように単に鏡で集光することとした。表3には1989年(平成1年)2月の晴天の日、本学屋上において測定した太陽光利用光触媒反応による水素発生速度を示す。予想に反し、凹面鏡より平面鏡の方が水素発生速度は大きかった。この原因は凹鏡の方が太陽移動に伴う焦点のズレが合わせにくく光を上手に導けなかったからと思われる。いずれにしても、特に反応容器に工夫を凝らすことなく、100W Hgランプより高い水素発生速度を得ることができた。さらに工夫することにより太陽光を効率よく水素発生に利用することが可能になるであろう。

太陽光照射光触媒反応による水素を燃料電池負極に導いた場合、出力は $V_0 =$

1738mV, $I_0=6.0\text{mA}$ となり, 表 2 で示した水銀ランプ光照射の結果とほぼ同様であった。

謝辞 (Acknowledgements)

本報告は, 昭和62年度卒研究生太田誠君, 同 63 年度卒研究生伊東千賀子さん並びに恒川博君, 平成 1 年度卒研究生大島一君らの研究成果に基いてまとめたものです。

本研究において使用した二酸化チタンを提供して戴いた, 日本アエロジル株式会社, またナフィオンを提供して戴いた, デュボンジャパンリミテッドに感謝申し上げます。本研究遂行には, 本学教員研究助成金を使用させていただきました。

参考文献

1. 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和, “光触媒”, 朝倉書店 (1988) p. 3.
2. T. Sakata and T. Kawai, “Energy Resources through Photochemistry and Catalysis”, edited by M. Grätzel, Academic Press (1983) p. 331.
3. (財) 大阪科学技術センター, “エネルギー読本 わたしたちの暮らしと電気”(1978) p. 28.
4. P. Pichainarong, 岩田正, 位田太, 古浜庄一, 第 10 回水素エネルギーシステム研究会予稿集, p. 32 (1989).
5. 笛木和雄, 田川博章, “新エネルギーシステム (太陽エネルギーと水素への道)”, 技報堂 (1977) p. 12 and 20.
6. 高橋武彦, “燃料電池”, 共立出版 (1984), p. 1.
7. 高橋武彦, “燃料電池”, 共立出版 (1984), p. 128.
8. 原田久志, 太田誠, 林泰宏, 日本化学会誌, 1988, 1229.
9. H. Harada, *7th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, E-37 (1988).
10. H. Harada, *International Society of Electrochemistry 40th meeting*, 21-07-22-P (1989).
11. 原田久志, 日高久夫, 上田豊甫, 明星大学研究紀要 (理工), No. 21, 45 (1985).
12. 原田久志, 日高久夫, 上田豊甫, 明星大学研究紀要 (理工), No. 20, 45 (1984).
13. T. Kawai and T. Sakata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 694.
14. H. Harada and T. Ueda, *Nouv. J. Chem.*, 8, 123 (1984).
15. 坪村宏, “光電気化学とエネルギー変換”, 東京化学同人 (1980) p. 179.