

実験計画法による Ni-CNO 触媒を用いた MEA の作製条件の検討 Consideration of manufacturing conditions of MEA using Ni-CNO catalyst by experimental design method

学生会員 ○相馬 奨 (北見工大)

正会員 小原 伸哉 (北見工大)

非会員 宮越 昭彦 (旭川高専)

非会員 小寺 史浩 (旭川高専)

Shou SOUMA*¹ Snin'ya OBARA *¹ Akihiko MIYAKOSHI *² Fumihiko KODERA *²

*¹ Kitami Institute of Technology *² National Institute of Technology, Asahikawa College

Generally, an expensive Pt catalyst is used in PEM type water electrolytic cell. Therefore, we focused on a PEM-type water electrolyzer using an inexpensive Ni-CNO catalyst. In this study, we investigate manufacturing conditions of MEA using Ni-CNO catalysts using experimental design method. The factors are stirring time, stirring temperature, hot press temperature, and hot press pressure. According to the experimental results, the stirring conditions have a great effect on the water electrolysis performance.

はじめに

再生可能エネルギーの大量導入によるグリーンエネルギー社会を目指して、余剰電力を利用した水素製造が注目されている。本研究ではカーボンニュートラルな水素製造方法として、代替触媒を用いた PEM (Polymer Electrolyte Membrane)形水電解槽の性能を調査する。図-1 に本稿で使用する PEM 形水電解槽の構成を示す。また、MEA (Membrane Electrolyte Assembly)とは、ガス拡散層と触媒層、及びイオン交換膜を一体化したものである。PEM 形水電解槽では、電力変動を与えた場合に変換効率が低下してしまうことや、Pt 触媒が高価であるといった問題がある[1]。そのため、先行研究では白金に比べておよそ 1/2500 倍安価な Ni を用いた Ni-CNO (Nickel-Carbon nano Onion)を電極触媒⁽²⁾とする新たな MEA を試作して、従来の Pt 触媒 MEA と水電解の性能を比較した。先行研究より、Ni-CNO 触媒の水電解性能が Pt 触媒に比べておよそ 8 割であることが判明した[1]。

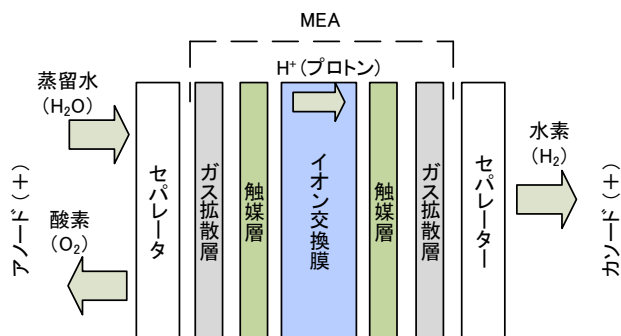


図-1 PEM 形水電解槽の構成図

本研究では、Ni-CNO 触媒を用いた PEM 形水電解槽の性能向上を目指す。PEM 形水電解槽の性能は使用する材料によっても影響するが、MEA 作製条件によっても大きく影

響する。しかし、MEA 作製条件は多様であり、その全ての作製条件を調査することは困難である。そのため、実験回数を抑制できる実験計画法を用いて、MEA の作製条件を調査する。

1. MEA 実験条件と作製方法

1.1 MEA 作製条件

本研究では、攪拌温度、攪拌時間、ホットプレス圧力、及びホットプレス温度を変更したときの MEA の性能を調査する。攪拌条件については、プロトンの経路として働くアイオノマーと水電解反応が起こる触媒を攪拌するときの実験条件である。適した攪拌条件であれば、アイオノマー、触媒、及び反応物質によって出来る三相界面の面積が上昇する。ホットプレスについては、作製したガス拡散層、触媒層を市販のイオン交換膜に熱圧接着する際の条件である。ホットプレスの条件が適切であったなら、MEA の接触抵抗は低下する。

1.2 MEA 作製方法

MEA 作製方法は以下の(1)~(3)とする。

- 1) 触媒 (Ni-CNO)とアイオノマー (DUPON 社製 Nafion5wt% dispersion)を攪拌し、電極材料となる混合溶液を作製する。
- 2) 混合溶液をガス拡散層であるカーボンペーパー (TORAY 社製, TGP-H-090)にスクリーンプリント機を用いて塗布することで電極を作製する。
- 3) 作製した電極をイオン交換膜 (DUPON 社製, Nafion115)と熱圧接着することで、MEA を作製する。

2. 実験計画法

実験要因が多数であるため、本研究では直行表を用いて実験回数を減らす。直行表とは、各因子の水準の全ての組み合わせが同じ回数ずつ現れる特性を持つ、条件の割り付け表である[2]。また、表-1に各因子と水準についての詳細を示す。表-2に本実験で使用する直行表 L9 (3⁴)を示す。要因 D に関しては、水準が2つとなったためダミー法を用いて水準 3 を水準 1 に置き換える。また、実験計画法を用いた実験では結果に測定誤差が大きく影響する。そのため、各実験の実験回数を 3 回とし測定誤差を軽減する。

表-1 実験計画法における各要因と水準

要因		水準		
		1	2	3
A	攪拌時間 [hour]	0.5	1	6
B	攪拌温度 [°C]	30	50	70
C	ホットプレス圧力 [MPa]	2	5	10
D	ホットプレス温度 [°C]	120	150	

表-2 本実験で使用する直行表 L9(3⁴)

	A	B	C	D
L1	1	2	1	1
L2	1	1	2	2
L3	1	3	3	1
L4	2	3	2	1
L5	2	1	3	1
L6	2	2	1	2
L7	3	1	3	2
L8	3	2	1	1
L9	3	3	2	1

3. 実験の評価方法

水電解の変換効率率は式(1)を用いて評価する。エネルギー変換効率(η [%])は、水電解時の測定電圧 (v_t [V])と測定電流 (i_t [A])、実験時間 (t [s])、電流安定化時間 (t_s [s])、水素の高位発熱量 (Q_{H_2O} [J/mol])、及び水素の生成量 (h_{H_2O} [mol/s])を用いて計算する。

$$\eta = \frac{Q_{H_2O} h_{H_2O}}{\int_{t_s}^t v_t i_t dt} \quad (1)$$

4. 実験結果

図-2 に実験計画法を用いた実験に基づく特性要因図を示す。この特性要因図から、要因 A, B の MEA 作製条件はエネルギー変換効率に影響することが判明した。また、要因 C, D の MEA 作製条件は大きく影響しないことが判明した。そのため、要因 A, B について考察する。

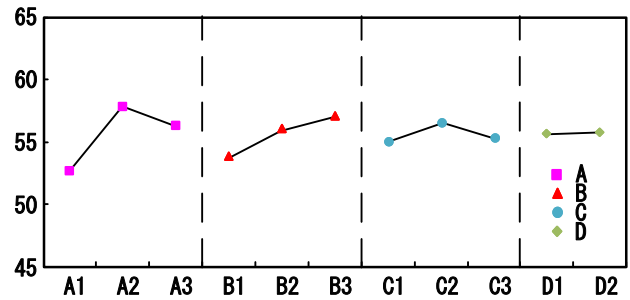


図-2 実験に基づく特性要因図

5. 考察

5.1 攪拌時間

図-2 より、攪拌時間 1 時間が最も良い結果となった。攪拌時間 6 時間の結果が悪い原因として、攪拌時間が長い場合に発生する触媒の凝集によって拡散が妨げられたと考えられる。

5.2 攪拌温度

図-2 より、攪拌温度 70 °C が最も良い結果となった。また、本研究では、攪拌時の希釈液に無水エタノールを使用している。無水エタノールの沸点を考慮した場合 70 °C 前後が攪拌温度の上限となる。そのため、更に攪拌温度を上昇させる場合には希釈液を純水等にする必要がある。

6. まとめ

本研究では、Pt 代替触媒として Ni-CNO 触媒を用いた固体高分子膜形水電解槽用の MEA を作製した。また、実験計画法を用いて適した Ni-CNO 触媒の MEA 作製条件を調査した。実験の結果から、以下の結論を得た。

- 1) 攪拌時間 1 時間が最も優れた結果となった。また、攪拌時間が 6 時間以上の場合には触媒の凝集によって性能が低下すると考えられる。
- 2) 攪拌温度 70 °C が最も良い結果となった。また、今回の実験では攪拌時に使用する希釈液の沸点から上限値を 70 °C と設定した。更に高い攪拌温度を設定する際には、沸点の高い希釈液を使用する必要がある。
- 3) ホットプレスの条件は水電解性能に大きく影響しないことが判明した。

参考文献

- 1) 相馬奨, 小原伸哉, 宮越昭彦, 小寺史浩, 白金代替 Ni-CNO 触媒を用いた膜・電極接合体の水電解性能評価, 空気調和衛生工学会北海道支部第 53 回学術講演会
- 2) 山田秀, 実験計画法 - 方法編, 2004 年 9 月 29 日, 2p, 89p, 日科技連出版社