

## 解説

## アルミ微粒子を用いた水素製造と小型/マイクロ燃料電池

Hydrogen Generation from Water Molecules with Using Activated Aluminum Particles  
for Operating Mobile/Micro Fuel Cells渡辺 正夫, 川口 秀樹<sup>\*1</sup>(正員), 高原 健爾<sup>\*2</sup>

Masao WATANABE, Hideki KAWAGUCHI(Mem.) and Kenji TAKAHARA

Here reported is a technical development of mobile type fuel cells consisting of organic gel polymer electrolyte and carbon fiber electrodes. The fuel cells are characterized by operation at room temperature, and a low cost due to utilizing no separators (bipolar plates) in the cells. Hydrogen gas for the cells is generated from water molecules dissociated in mechanochemical corrosive reactions of aluminum particles, where hydrides of AlH<sub>3</sub> type take an important roll as reaction intermediates. Technical problems to fabricate micro-fuel cells used in RF tags are reviewed for ubiquitous communications.

*Keywords:* Mobile type fuel cell, Acrylamid methylpropane surphonic acid(AMPS), Hydrogen generation, Mechanochemical corrosive reaction, Aluminum particles.

## 1 緒言

原油価格の高騰により水素エネルギー社会の構築が現実味を帯びてきた。水分子の分解による水素の製造は持続可能な理想の方法と言われる。環境への負荷の小さい水素ガスの製造はグリーン水素と呼ばれる。水分子の分解方法は、電気分解法を別として、光触媒法、酸化鉄等を使用した熱分解法[1]、アルミ材のアルカリ溶液中分解法[2]等が知られている。筆者らは上の方法とは別に、金属アルミ微粒子の特殊な性質を応用した常温水分子分解法[3]を開発した。この方法は水分子と反応するアルミ微粒子の特徴からメカノケミカル腐食反応法と呼んでいる。メカノケミカル法の水素は携帯型燃料電池の水素源として軽量、安価、低温動作等の利点がある。

一方、我が国では小型、携帯型燃料電池の開発がDMFC (Direct Methanol Fuel Cells)法を中心に意欲的に行われている。電解質としてnafion膜の使用が主流である。我々は常温動作の燃料電池を目標に有機ゲル高分子であるAMPS (acrylamid methylpropane surphonic acid)を電解質とした燃料電池[4]の試作、研究を過去3年行ってきた[5]。AMPS試薬は安価であり、種々の膜厚や型の電解質膜が容易に作れる。この電解質の問

連絡先: 渡辺 正夫 〒050-8585 北海道室蘭市水元町

27-1, 室蘭工業大学CRDセンター,

e-mail: watwork@mmm.muroran-it.ac.jp

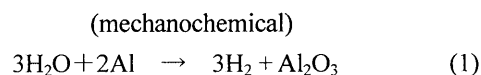
<sup>\*1</sup>室蘭工業大学 <sup>\*2</sup>福岡工業大学

題点は簡単に破れ、燃料電池のスタック構造を取りにくいことである。以下、我々が開発を進めている強化AMPS膜の試作と使用、及び燃料電池のスタック構造等の現状を紹介する。

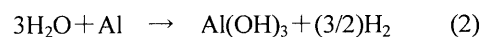
## 2 常温における水素ガスの製造

## 2.1 メカノケミカル反応による水分子の分解

水による固体材料の劣化、侵食、分解反応を一般に腐食反応と言う。従来知られている金属アルミの腐食反応は水酸化アルミを生成する表面反応で、この反応により定常的に水素を製造することは困難である。我々が開発したアルミ微粒子の腐食反応は表面反応ではなく、微粒子(そのサイズの中心分布は1-20 μmである)の内部全体に及ぶ。その全反応式は見かけ上簡単で



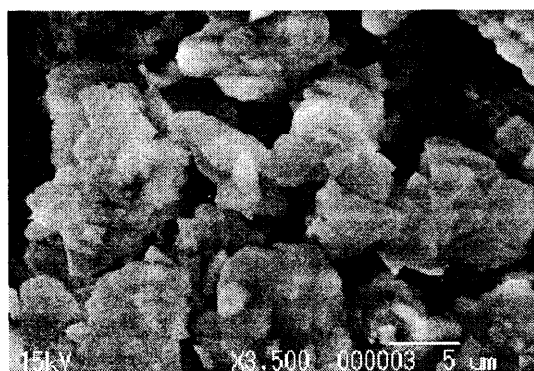
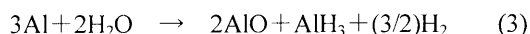
である。この反応式よりアルミ微粒子1gから常温、常圧で1.3リットルの水素ガスの製造が可能である。しかし、実際には約1リットルの生成が観測される。この減少の理由は、微粒子製造時に水素が発生して逃げる、および反応の一部が表面反応



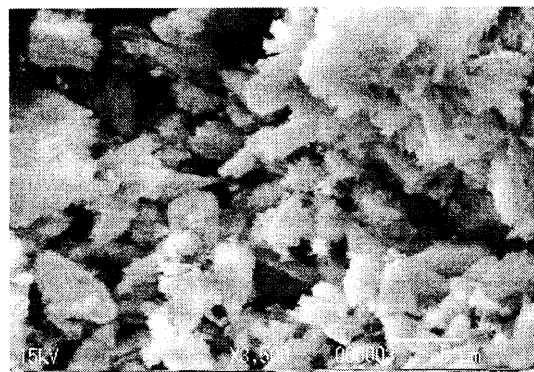
により進行するからである。(2)ではなく(1)の反応を実現する為にアルミ結晶に多量の格子欠陥、亀裂を発生させるよう原料アルミ屑材を水中にて圧縮、粉碎、微粒子化を実行する。アルミ微粒子の水素生成反応前後における状態を SEM 写真により図 1 に示す。水素生成反応は水中で行われるから、これらの写真は試料を乾燥させて観察されたものである。水素生成前のアルミ微粒子は内部に多量に  $\text{AlH}_3$  を内包する金属アルミであり、反応後の微粒子はアルミナ酸化物に水酸化アルミを含んだ状態である。その形状は次第に崩れて、最終的に微粉体になる。

メカノケミカル反応とは通常、反応系に摩擦等の機械的なエネルギーが加えられ、化学反応が促進される効果を言う。従って、機械的運動を止めると化学反応が通常に戻る。しかし、我々の場合には初期の機械的エネルギーの注入は水の分解反応に最後まで効果を及ぼす。すなわち、反応の場であるアルミ結晶のマイクロクラックが機械的破壊により生成し、そこにおける水の分解反応は

(mechanochemical)



(a) before mechanochemical reactions



(b) after mechanochemical reactions

Fig. 1 SEM image of activated aluminum particles before and after mechanochemical reactions (x 3500)

のように進行する。亀裂内部の水分子の分解反応が表面反応(2)と異なる理由は、水分子の拡散が強く抑制されて、反応場における  $\text{H}_2\text{O}$  分子濃度が  $\text{Al}$  原子より少ないことによる。アルミ微粒子内の  $\text{AlH}_3$  は熱衝撃活性化処理、及びそれに続く低温 ( $5^\circ\text{C}$ ) アニール[6]によりナノクラックの成長が起こるにつれて、その濃度が上がる。これ等の熱処理により水素生成能が大幅に向上することが分かっているから、クラックの成長は機械的エネルギーの印加が無い状態で  $\text{AlH}_3$  等の体積膨張の力により自己増殖すると考えられる[6]。(3)と(1)を繋ぐ反応の詳細は分からないが、微粒子表面に近い亀裂部における特別なアルミナの生成反応



が重要な役割を果たすと考えられる。(4)の反応は、アルミ微粒子周辺に水分子が存在し水酸化物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が供給されてはじめて進行するという実験結果から類推されている。

アルミ水素化物  $\text{AlH}_3$  の存在は高湿度中におけるアルミ材の腐食の研究で70年代に見出されている[7]が、結晶全体に広がる安定相ではないので、その性質はこれまで十分に研究されなかった。我々の研究は  $\text{AlH}_3$  相をアルミ微粒子全体に分布させたことを実現したことにより意義があるであろう。微粒子化の方法は既に記述されている[3,6]からここでは述べないが、水中において硬い花崗岩の回転臼によってアルミ材を砕く方法を取っている。この方法は他の方法より目的に合い優れているが、大量生産に移行することが容易でない。

## 2.2 反応速度の制御と反応熱

式(1)の反応は約  $650 \text{ k cal/mol}$  の発熱反応である。活性化処理され、凍結乾燥法により水を除去されたアルミ微粒子に水を加えると常温で水素生成を開始する。反応速度は絶対反応速度論の表現のように温度の指数関数的に早まることが観測されるが、反応熱を除去しないと激しい爆発的な水素ガス発生に至る。すなわち水素生成速度の制御は反応熱の除去により実行できる。図2は4gの乾燥アルミ微粒子に水を加えて水素生成量を測定した例を示す。水素生成速度は反応器の初期設定温度に強く依存することが分かる。水素生成量は約  $0.91\text{g}$  である。

上記の凍結乾燥した活性アルミ微粒子を使用して携帯型の水素生成器の試作が進んでいる。その例を図

3に示す。携帯型水素生成器は小型、軽量、安価を目標としている。これまでの高分子材を使用した試作反応器では反応熱の除去（放熱）がうまく行かず、水素生成速度の1定化制御ができなかった。この理由でこの試作器では放熱特性を重視してアルミ材を使用し、内部面にニッケルメッキが施されている。この水素生成器は活性アルミ微粒子を50g入れて、水供給を2段階に分けて実行する。水素生成量は40-50リットルである。しかし、実用器としては重い（約1kg）為に改良が必要である。

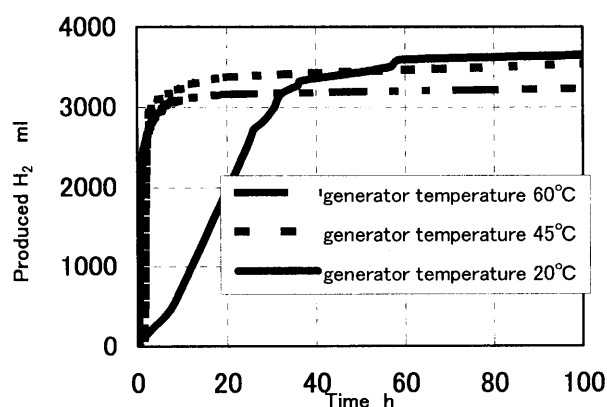


Fig.2 Hydrogen generation curves depending on temperature

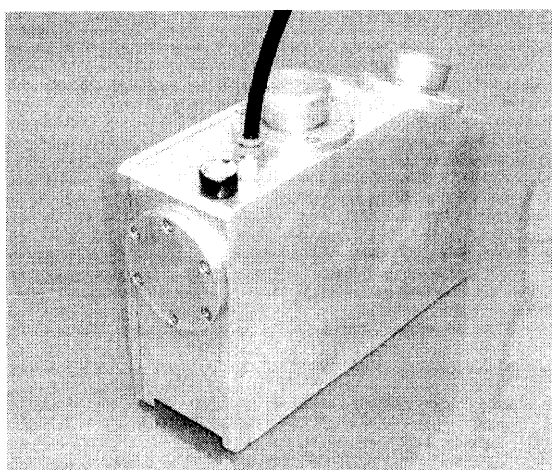


Fig.3 Prototype of a hydrogen generator by using activated aluminum particle (120 × 80 × 60mm) which generates about 45 liters of pure hydrogen.

### 3 ゲル電解質燃料電池

ゲル電解質 AMPS を使用した燃料電池の研究が金村を中心に進められている[4]。我々は燃料電池のスタック構造を作る方法等、実用の研究を進めてきた。固体高分子電解質膜中の水クラスターサイズは nafion 膜で 6nm 程度であるのに対し、AMPS では約 10nm である。膜中のスルホン酸濃度はほぼ同じで、プロトン伝導に対する活性化エネルギーは 0.21eV で nafion の 0.23eV より小さいから、常温でも良いプロトン伝導性を発現する。ゲル電解質は膨潤性が大きく、破れやすいなどの弱点があるから、その克服が実用への道である。ゲル化した AMPS の構造のイメージを図 4 に示す。直線部分は高分子化した  $-C-C-$  分子鎖の繋がりを示し、多数の丸は 10nm の水クラスターを示す。高分子鎖の末端に存在するスルホン酸は水クラスター内に侵入しており、電解して  $SO_3^-$  とプロトンを生成する。固体電解質はクラスター水を内部に閉じ込めた固体と言える。

燃料電池はガス流路を確保するスタック構造を構築する為に多数のセパレーター (bipolar plate と呼ばれることも多い) を使用する。電解質は強い酸であるか

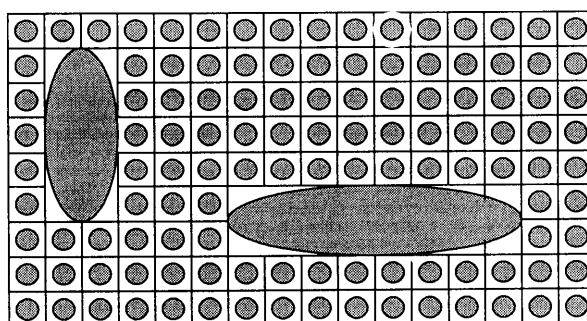


Fig.4 Microscopic model of organic gel polymer electrolyte

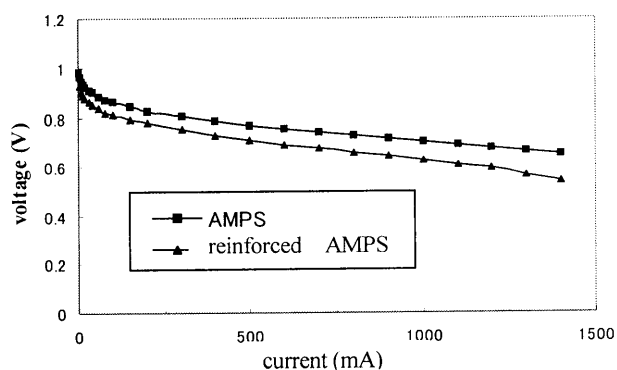


Fig.5 V-I curves of reinforced organic gel polymer electrolyte

らそれに耐えるセパレーター材質は限られていて、特殊な合金、又は炭素材が使われる。これが主な原因で燃料電池は重くなり、高価になる。我々は軽量、安価な携帯型燃料電池の開発でセパレーターを使用しない燃料電池スタック構造を模索してきた。その構造の特徴は電解質を挟む水素電極、酸素電極を炭素繊維で構成し、そこがガス流路となる構造である。この構造では電解質への水素、酸素ガスの供給は完全な乱流になり、又ガスの流れは炭素繊維電極の1方向からではなく3方向から供給することが可能である(特許申請中)。アモルファス炭素材に担持された白金触媒は炭素繊維の上に塗られる。スタック構造を作るために燃料電池単セルは薄いステンレス板(集電体、放熱板)を介して積み重ねられる。このような燃料電池の試作品を図6に示す。図5に示した燃料電池特性はこの試作品により得られた結果である。この燃料電池は常温動作であり、通常のセパレーターを使用していないから軽量、安価である。我々の携帯型燃料電池の開発が常温動作の水素生成器を伴い、次第に完成に近づいている。

#### 4 マイクロ燃料電池の開発

局所から局所へ臨機応変に必要な情報を発信/交換するユビキタス通信の為に端末デバイスである高周波IC、ICカード(非接触スマートカード(SC))、RFタグ、応答器、マイクロアンテナ等の開発が急ピッチで進んでいる[8,9]。その中でICカード、RFタグ等に内蔵される高周波ICへどのように電力を供給するかが技術課題である。電池を内蔵させる方法、近傍接触における電磁誘導による電力供給、高周波をアンテナで受信し、それを整流してDC電圧を得る方法が開発されつつある。ICカード、RFタグ等が情報内容を刷新し、

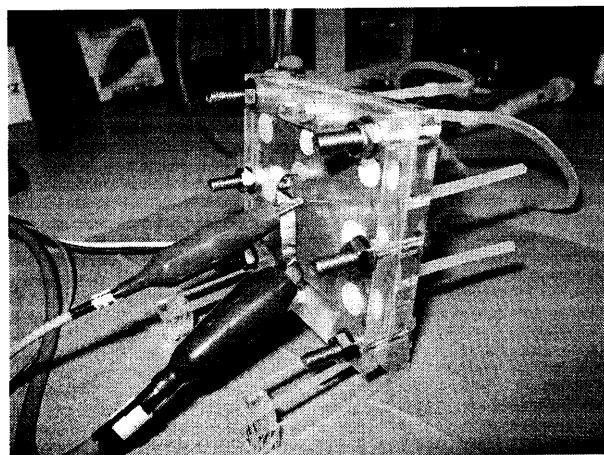
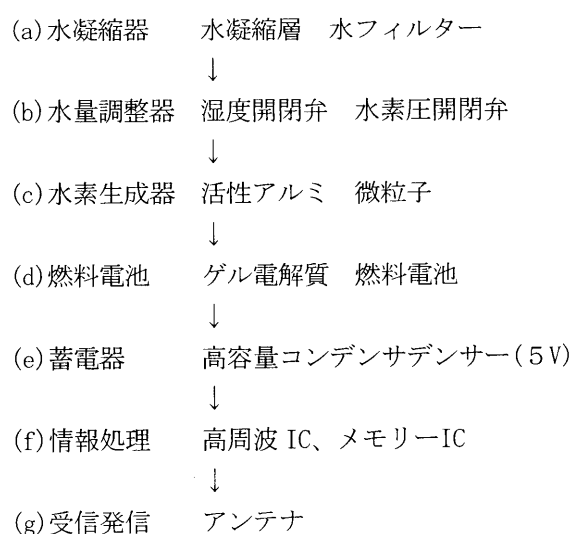


Fig.6 Prototype of fuel cells with using carbon fiber electrodes

能動的に情報を発信するには電池を内蔵させることが必要である。RFタグ等は安価、大量に生産、消費されるであろうから、従来の電池を入れることは高価の原因となり、更にそれ等を廃棄する時に深刻な環境汚染の問題となる。

我々は今後開発されるICカード、RFタグ等にマイクロ燃料電池(FC)を内蔵させることにより電力を長期間自給する方法を開発目標として準備を進めている。この時にも製造価格、環境汚染に対する考慮が大切である。我々が開発するマイクロFCを含むICカード、タグの技術概念は以下のようである。



このような物質/エネルギーの流れ 水→水素→電子→電波 により能動的(電力内蔵)ICカードが動作することを想定している。我々が考える技術内容は以下のようである。

- (1) 水素ガス生成に必要な水は空気中の水蒸気を集め、凝集させる方法により獲得する。
- (2) 水素ガスは活性アルミ微粒子による水分子の分解方法により生成する。
- (3) 必要な電力はmW以下であるので、活性アルミ微粒子への水の供給は微量、長時間の制御方法が重要である。
- (4) 燃料電池(FC)の電解質は安価、自然分解する材料である強化ゲル電解質AMPSを使用する。
- (5) FCは3-5Vの発電電圧を発生させる必要があるから、FC構造は炭素繊維材の電極を採用し、我々が開発したセパレーターの無い構造を取る。
- (6) 発電電力は積層セラミック蓄電器に貯められ、高周波ICは所定の電圧(5V)になると活動を開始する。

ユビキタス通信デバイスの特性[8]によると、通信1回当たりの高周波ICの必要電力は0.1mW程度、また、交信時間は通常0.1sec程度であるから、従って1回の交信エネルギーは $10\mu\text{J}$ 程度である。RFタグ等には充電用、電圧保持(5V程度)用のコンデンサー(容量0.2-1.0 $\mu\text{F}$ )が内蔵され、そこに蓄えられるエネルギーは12-60 $\mu\text{J}$ 程度となる。このような小電力を供給するマイクロ燃料電池( $\mu\text{FC}$ )の電解質膜の面積は数 $\text{mm}^2$ 平方で、積層(スタック)数は10層で良い。燃料電池は微小電力を2年程度継続して発電するから、水供給器の制御と、水素生成器はいかに微量に、長期間、安定に水素製造を続けるかが課題である。上の電力の為には1分間に0.1mlの水素を供給すれば充分である。

## 5 結語

有機ゲル電解質膜を使用した常温動作の燃料電池、常温で水素ガスの製造を可能にする活性アルミ微粒子を使用した水分子分解法、そしてユビキタス通信デバイス用のマイクロ燃料電池の開発状況を概観した。以下に要点をまとめる。

- (1) 常温における水分子の分解と水素の製造は微粒子内部に水素化物を多量に含んだ活性アルミ微粒子を使用することにより達成される。
- (2) 実用的な小型、携帯型の水素生成器の開発、製造は可能である。水分子と活性アルミ微粒子との反応が発熱反応である為、熱の放出の構造、又は燃料電池等への利用が大切である。
- (3) 有機ゲル電解質の実用的な燃料電池への搭載は強化ゲル電解質の開発により可能になった。この燃料電池は常温動作であるが、大電流を取る強電の燃料電池には適切でなく、携帯型などの弱電燃料電池に向いていると考えられる。

能動的ICカード、RFタグの実用化のために我々の開発した常温動作の燃料電池、空気中の水蒸気を使用するマイクロ燃料電池が役立つと考えられる。

## 参考文献

- [1] K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, and S. Takenaka, J. Power Sources, Vol. 5473, pp.1-11, 2003.
- [2] 勝田 正文, 上杉 浩之, グリーン水素社会を目指して、早稲田大学環境技術ライブラリ(早稲田大学HP)。
- [3] X. Jiang, M. Watanabe, H. Onishi and R. Saito, Applications of Recycled Materials to Fuel Cells and related Technologies, Trans. Mat. Re. Soc. Japan, Vol.29, pp. 2507-2510, 2004.
- [4] 金村聖志, 三次元規則配列多孔体へのプロトン伝導性付与の研究、“燃料電池”, Vol. 4, No.1, pp.17-19, 2004.
- [5] M. Watanabe, X. Jiang and R. Saito, Hydrogen Generation by Mechanochemical Reactions of Aluminum Particles with Water Molecules, Proc. 15<sup>th</sup> Annual US Hydrogen Con., Los Angeles, 2004 (CD-ROM).
- [6] 渡辺正夫, 松山春男, 関千草, 高原健司, 常温動作の携帯型燃料電池の開発、“燃料電池”, Vol.4, No. 2, pp.28-32, 2004.
- [7] C. W. Ciaraldi, Hydrogen Effects in Metals, I. M. Bernstein, Ed., p.437, 1980.
- [8] 植竹光夫, 長井英一, 笛木俊介, FUJITSU. Vol. 55, No.4, pp.347-352, 2004.
- [9] 根日屋英之, 小川真紀, ユビキタス無線デバイス, 東京電機大学出版, 2005.