

電解質膜における水素の量子トンネル効果検証

Verification of the Quantum Tunneling Effect of Hydrogen in Electrolyte Membranes

(電気化学会推薦)

代表研究者 京都大学

小川 敬也

Kyoto University

Takaya OGAWA

This study aims to verify the quantum tunneling effect of proton conduction in various electrolyte membranes, including Nafion. To investigate the quantum tunneling effect of hydrogen in various electrolyte membranes, permeation experiments using mixed hydrogen–deuterium gas were conducted with aluminum bags. The time-dependent changes in the H_2/D_2 ratio were analyzed by gas chromatography. The results showed that, in the outlet-side samples, the experimentally obtained H_2/D_2 ratio was higher than the theoretical value calculated under the assumption of an ideal gas. From this result, it is inferred that, although slight, the quantum tunneling effect of hydrogen is likely to be occurring. Based on the current values measured during the reaction, the theoretical gas mixing ratio (H_2/D_2) was calculated under the assumption of an ideal gas, taking into account the difference in reaction rates arising from the mass difference of the ions. When the theoretical values were compared with the experimental results, the experimentally obtained H_2/D_2 ratio was found to be slightly higher than the theoretical value. This suggests that, although small, the quantum tunneling effect of hydrogen is likely to be occurring.

研究目的

本研究は、ナフィオンをはじめとする各種電解質膜における水素の量子トンネル効果を検証することを目的としている。

実験には、ナフィオン等の電解質膜を用いた電気化学デバイス（電解セル）を用い、水素・重水素混合ガスの電気化学反応によりガス透過性について検証した。

電解セルの陽極、陰極間に電圧を加えると、陽極に供給される混合ガス中の水素、重水素がイオン化し、電解質膜を透過し、陰極で再度、水素、重水素ガスとして放出される。水素は重水素に比べて質量が半分であることから、量子効果が起こりやすいことが知られている。この膜を透過する過程において、量子トンネル効果により、水素イオンが選択的に通り抜けるかどうかについて、陰極から放出されるガス混合比の推移を調べることで評価することが可能である。

本実験においては、水素用アルミバッグを用いた

比較的簡易な手法により、混合ガスの供給、捕集を行い、水素同位体ガスの分析には、重水素定量カラムを用いたガスクロマトグラフィーにより定量評価を行った。まず、ナフィオン膜、両電極に白金を用いた膜電極接合体(MEA)を作成し、電解セルの組み立てを行った。このデバイスにアルミバッグを装着し、電圧を印加し、入口側（陽極）及び出口側（陰極）それぞれのガス混合比(H_2/D_2)の推移を調べ、ガスの透過を確認した。また、流れた電流値からイオンの質量差に起因する速度差を考慮したガス混合比(H_2/D_2)の理論値を算出し、実験値との比較を行うことで、水素の量子トンネル効果がみられるかについて検証した。

研究経過

(1) 重水素分析用カラムによる水素・重水素同位体サンプルのガスクロ分析について

JS (ジェイ・サイエンス) 製ガスクロ「CGC-001T」に、信和化工製、重水素分析用カラム「Shinwa OGO-

SP」を取り付け、動作確認、分析条件の設定を行った。

GC 分析条件

Carrier Gas : He 0.08MPa

Detector : TCD (180mA)

Oven : 50°C、INJ : 50°C、DET : 100°C

Column temp.: -196°C (liquid nitrogen cooling)

Sample Volume : 1.0 mL

水素、重水素ガスはそれぞれガスボンベから配管を通してシリンジで採取し、本カラムでの分離確認を行ったところ、カラムは正常であり同位体ピークが分離可能であることをまず確認した。

続いて、具体的なピーク保持時間等の分析条件設定のため、サンプル量、ガス混合比などを変えて分析を繰り返し、サンプリングの際のシリンジによる測定誤差がガスクロ面積比で1%以下程度まで抑える条件を設定した後、種々の比率の混合ガスサンプルにより検量線の作成を行い、おおむね定量条件を設定した。

途中 TCD 検出器の不具合等が発生したため、検出器及びカラムの調整をメーカー側と相談しながら行うなどした。

(2) 膜電極接合体(MEA)の作成

電解質膜における量子トンネル効果検証実験で必須となる膜電極接合体(MEA)の作成及び、電解質セルの組み立てについて検討した。

所定の手順により、両電極に Pt-GDL を用いたナフィオン膜の MEA(Pt/C-Nafion-Pt/C)を複数作成し、それぞれ導通確認などを行った。いずれの MEA も数 MΩ の抵抗値であり、MEA 作成に伴うホットプレス条件で、電気的な導通はせず、プロトンのみが伝導することは確認した。

MEA : Pt-GDL / Nafion / Pt-GDL

(GDL : GDL-28BC)

※ナフィオン処理 : 1mol/L 硝酸溶液に浸して攪拌 (90°C, 1 時間) 後、90°C、一晚真空乾燥

※ホットプレス条件 : 124°C、240N、15 秒

(※MEA の作成については、ナフィオンの他に細孔フィリング膜の種々の膜、アノード電極には白金やニッケル電極等を検討している。それら接合のためのホットプレス条件 (温度、圧力) の最適化についても並行して行った。)

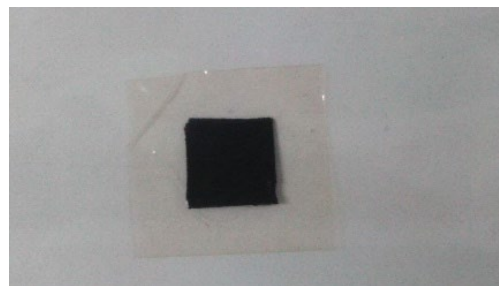


Fig.1. Photograph of MEA (Pt-GDL / Nafion / Pt-GDL).

(3) Pt-GDL 電極を用いたナフィオン膜の MEA による水素・重水素混合ガス透過実験

所定の手法により調整した MEA を組み込んだ電界セルの両端に水素用アルミバッグを装着し、水素・重水素混合ガス透過実験を以下の手順で行った。

【アルミバッグを用いたガス透過実験手順】

アルミバッグ (100mL) :

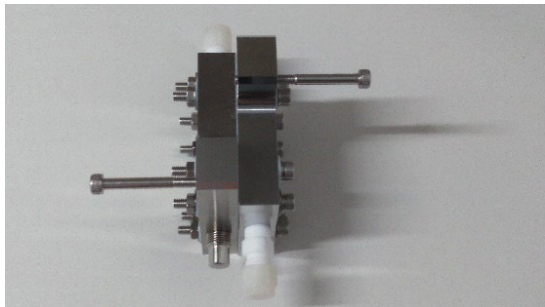
GL Science 製 ALLUMINIUM BAG CEK-0.1

1. アルミバッグ(100mL)に、H₂、D₂ガス、それぞれ50mLずつガスボンベから充填し、混合ガス100mL(H₂:D₂=1:1)を充填する。⇒ GCにて入口ガス組成分析
2. 電解セルの両側にそれぞれのアルミバッグを取り付ける。
供給側 : 混合ガス充填バッグ、出口側 : 空のバッグ (100mLサイズ、真空ポンプで減圧)
3. ポテンショスタットで所定の電圧値に固定し、混合ガス供給用バッグのcockをopenしてガス透過実験開始 ⇒ 出口側バッグに適量捕集 ⇒ ガスクロにて出口ガス組成分析
※電流値の経時変化は、データロガー (MCR-4V) にて測定

(a)



(b-1)



(b-2)



Fig.2. Photograph of (a) Aluminum Bag and (b-1,2) Stainless Electrolytic Cell.

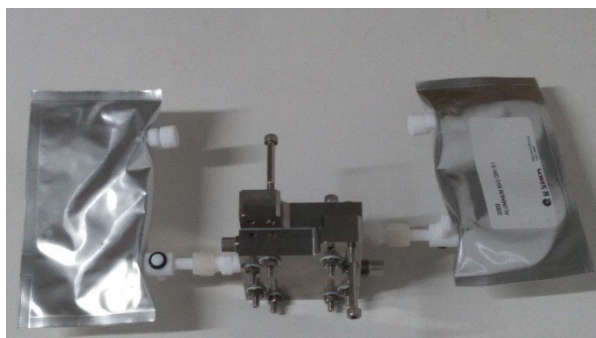


Fig.3. Photograph of the experimental setup.

上記の手順のように、アルミバッグには圧をかけず、常圧でガス透過実験を行ったところ、常圧下においては、数時間程度では出口側にはごく微量しかガスが生成せず、ガスクロによる分析が難しい結果となった。出口側に透過した混合ガス組成をガスクロで定量分析するには、かなり反応時間をかけるか、

あるいは反応のスケールアップをするかなどが考えられるが、一晩かけて透過させた場合、アルミバッグ自体に 24h の耐久性がないなどの問題もあり（アルミバッグのブランク実験などにより確認）、出口側アルミバッグにもあらかじめ組成のわかった混合ガスを一定量封入しておくことにより、 H_2/D_2 比の経時変化を同時に分析することとした。

入口側（供給側）ガスについてはサンプリングし、ガスクロ分析で経時変化をみたところ、時間とともに水素の割合が減り、重水素の割合が高くなる傾向がみられ、明らかに水素が選択的に反応していることが確認された。

一方、出口側についても、あらかじめ同量(100 mL)の混合ガスを充填し、ガスクロにより詳細な経時変化を調べたところ、反応に伴い、入口側の H_2/D_2 比が減少すると共に、出口側では H_2/D_2 比は増加することが確認された (Fig.4)。

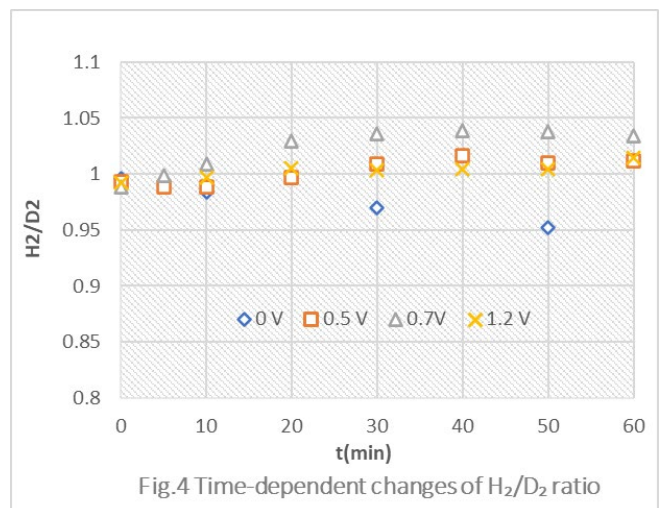
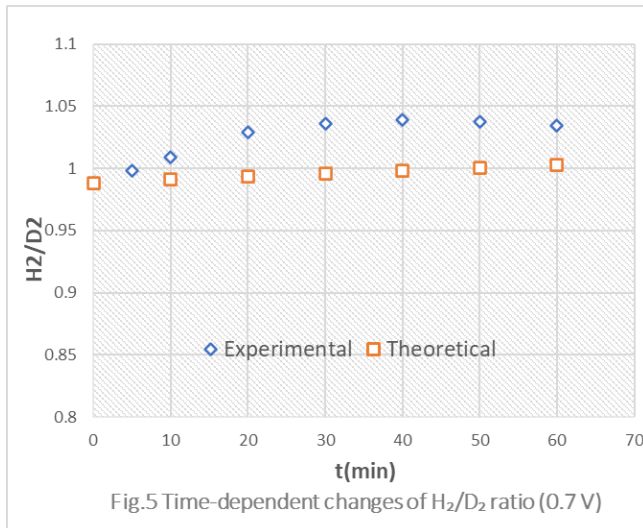


Fig.4 Time-dependent changes of H_2/D_2 ratio

理論上、水素は重水素に比べて質的に 1.414 倍、速く動く可能性が高いため、仮に理想気体とした場合の H_2/D_2 比を算出した。

具体的には、実験で得られた電流値から流れた電子数を基に移動した H_2 と D_2 の総量を計算、その総数の H_2/D_2 の比が 1.414 だと仮定し、これが理論値であるとしてアルミバッグ内の H_2/D_2 の値を算出した。

電圧 0.7V での実験値と理論値の比較について Fig.5 に示す。なお、データロガー測定から得られた電流の平均値は 10mA であった。



このように、実験値の方が水素、重水素の質量差に起因する速度差を考慮した理論値（Theoretical. H₂/D₂=1.414 を仮定した値）よりも、H₂/D₂比が高い結果となった。その他の電圧下でもおおむね同様の結果が得られている。

考察

ナフィオンをはじめとする各種電解質膜における水素の量子トンネル効果を検証するために、アルミ

バッグを用いた水素・重水素混合ガスの透過実験を行い、ガスクロにて生成した混合ガスの H₂/D₂ 比の経時変化を分析したところ、時間とともに H₂/D₂ 比が増加していくことから、質量差に起因して、水素が重水素に比べ、選択的に反応していることが確認された。

反応中に計測した電流値を元に、イオンの質量差に起因する速度差を考慮し、理想気体と仮定してガス混合比 (H₂/D₂) の理論値を算出し、実験値との比較を行ったところ、理論値に比べ、実験値の方が H₂/D₂ 比が若干高くなっていることから、わずかではあるが水素の量子トンネル効果が生じている可能性が高いと推察される。

本手法は、比較的容易に、電解質膜における水素、重水素の透過性を感度よく検知できることから、さまざまな電解質膜の評価への応用が期待される。

ここまで、主にナフィオン膜についての検証を行ってきたが、引き続き当研究室で開発を進めているその他の各種電解質膜を用いた MEA についても検証を進めていく予定である。

研究の発表

該当無し