

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」  
平成11年度採択研究代表者

渡辺 政廣

(山梨大学工学部 教授)

## 「高温運転メタノール直接型燃料電池の開発」

### 1. 研究実施の概要

燃料電池電気自動車 (FCEV) は、従来のエンジン自動車に比べ、高効率で完全無公害である。中でも液体メタノールを直接供給して電気を得る高分子電解質型燃料電池 (DMFC) は、改質ガス型と異なり燃料改質器関連機器が一切不要であるため、システム全体の構造が簡略化され、また、起動とメンテナンスが容易となるため、EV用はもとより携帯機器用電源としても最適である。しかし現状では、燃料をアノードで電気化学的酸化する反応が遅いため、改質ガス型に比べてアノード性能が著しく低い。さらに、電解質膜を浸透したメタノールがカソードで非電気化学的に酸化される燃料浪費と、それによるカソード性能の低下も大きな問題である。

本研究では、高温作動 ( ~ 150 ) 可能な直接型燃料電池の実現に向けた基礎的研究を実施する。このような高温運転によって、(1)電極反応、とりわけアノード反応速度の促進による電池の高性能化、(2)高品位廃熱の利用拡大による電池の総合効率の向上、(3)触媒量の低減、電池のコンパクト化、コストダウン等、極めて大きなメリットがもたらされる。

これを実現するために、本研究では(1)耐食性が優れ、かつ単独でもある程度の活性を有する白金族金属と、単独では不活性で耐食性も無い卑金属とを合金化する事により、その何れにも優る新触媒を設計し、高温運転条件下でも安定な新触媒をスクリーニングし、最終的には実用触媒として評価する。また、(2)この条件下でも、導電性が高く、メタノール浸透が抑えられるハイブリッド膜、コンポジット膜、イミダゾール膜を開発し、この膜中に更に微量、超高分散した白金触媒でメタノールを酸化除去できる新しい電解質を開発する。

### 2. 研究実施内容

#### 電池評価グループ

##### 1. メタノール酸化合金電極触媒の調製と機能解析

【目的】メタノール直接型燃料電池DMFCの高性能化には、高いメタノール酸化活性を有するアノード触媒開発が必要不可欠である。最近、我々はPt-Fe合金がFe 40 atom%付近でPt単味よりもかなり高いCH<sub>3</sub>OH酸化活性を示すこと

を見出した。本研究では、さらに高活性な電極触媒設計指針を得るため、これら合金電極のCH<sub>3</sub>OH酸化活性を回転電極法、in-situ FTIR、XPSなどを用いて複合的かつ系統的に検討することを目的とする。

【方法】ガラス円盤上にPt-FeまたはPt-Ru固溶合金作用極をスパッタ法で調製した。対極にはPt線、参照極にはRHEを用いた。0.1 M HClO<sub>4</sub>電解液中で電位走査して表面を安定化処理後、CH<sub>3</sub>OHを1 Mとなるように添加して室温で活性を測定した。

【結果】 Fig. 1に電極回転数2000 rpmでのCH<sub>3</sub>OH酸化のボルタモグラムの一例を示す。0.3 V以下の低電位では、Pt単味上の電流は極めて低い。in-situ FTIR測定により、0.05 Vで既にCH<sub>3</sub>OHが酸化されてlinear COとbridged COが表面に吸着していることが観測された。よって、吸着COがPt反応サイトを強固にブロックして0.5 V以上の電位に達するまで酸化は進まない。これに対し、Pt-FeやPt-Ru合金では低電位域

から酸化電流が顕著に増加している。電気化学的安定化処理後のXPS測定により、Pt-Fe表面は約10%のPt皮膜で覆われていることがわかった。しかし、ボルタモグラムにより、Feの溶解後Pt皮膜は再配列して表面のラフネス因子は処理前後でほとんど変化していないこともわかった。他方、Pt-Ruの場合は表面組成にほとんど変化がなく、表面にRuサイトが残っている。そこで、合金のXPSに注目すると、Pt-Fe及びPt-RuともにPt 4f電子ピークがPt単味のそれよりも約0.2~0.5 eV正方向にシフトしていることがわかった。このシフトはPt皮膜下地のPt-Fe合金または隣接Ru原子の影響で表面Ptのフェルミレベル $E_F$ が下がったこと(5d電子欠損)を示唆している。

我々は先にPt-Fe合金電極が100 ppm CO共存下でも高い水素酸化活性を発現する要因をFTIRで解析し、 $E_F$ の低下によって平衡CO被覆率が低く抑えられ、また吸着COと金属間の結合が弱くなる(COが移動しやすい)ことを明らかにしている。すなわち、いわゆる"Bi-functional"機構による酸化の他に、電子状態変化によってCH<sub>3</sub>OH酸化を被毒するCOの吸着力が弱められ、空サイトにCH<sub>3</sub>OHや水分子が供給されて高活性を示すようになる機構の可能性が示された。実際、Pt-Fe合金電極表面のin-situ FTIR測定により、吸着COと

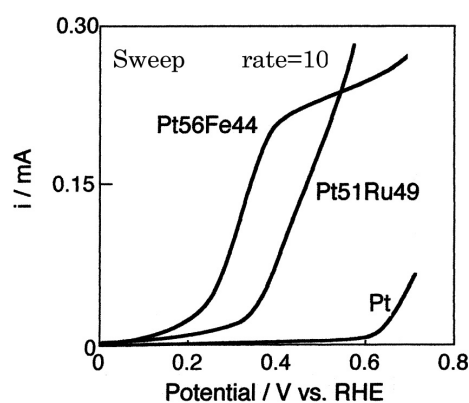


Fig. 1. Pt-Fe, Pt-Ru 及び Pt 電極での CH<sub>3</sub>OH酸化のボルタモグラム

水のシフト反応によってギ酸がPt単味よりもかなり低い電位で生成することがわかった。このことも上の新しい機構の可能性を支持している。

## 2. 耐熱性電解質膜を用いたDMFCの基礎研究

【目的】DMFCでのメタノール浸透による電池性能低下を阻止するため、耐熱性高分子電解質膜にPt超微粒子を高分散担持し、その機能を調べることを目的とする。

【結果】Case Western Reserve UniversityのSavinell教授およびLitt教授らと共同で、Poly(2,5-benzimidazole), AB-PBIのモノマーの精製、ポリマーへの重合、重合したポリマーの洗浄と粉末化、キャスト膜用溶液などの各段階における問題点と改良方法を明確にできた。また、AB-PBI膜へリン酸をドーブし、膜の導電率を測定した。そして、試験燃料電池を組み立て、水素と酸素ガスを流して150 で特性試験を行い、安定な作動を確認できた。

### ハイブリッド電解質グループ

【目的】高温運転メタノール直接型燃料電池に用いる高分子電解質材料として、耐熱性が良好でメタノール透過性が低く、かつ水分保持が困難な高温においても高いプロトン導電率を示す材料を開発することを目的とする。

【方法】高いプロトン導電率を有する無機-有機ハイブリッド型プロトン伝導性高分子設計の一環として、2種の金属アルコキシドの加水分解縮合反応とスルホン酸基の導入による基本骨格の構築方法を検討した。さらに、その構造とイオン導電率の湿度依存性、温度依存性との関係を調べ、プロトン伝導体としての基礎的評価を行った。

【結果】2種の金属アルコキシドを出発原料とする酸触媒加水分解縮合反応とスルホン酸基導入の反応条件を確立し、膜形成可能な無機-有機ハイブリッド型高分子電解質を得た。2種の金属アルコキシドの使用量を変えて得られたハイブリッド型電解質A,B,C,Dのプロトン導電率にはかなり差異があった (Fig. 2)。室温でのプロトン導電率は相対湿度95%で

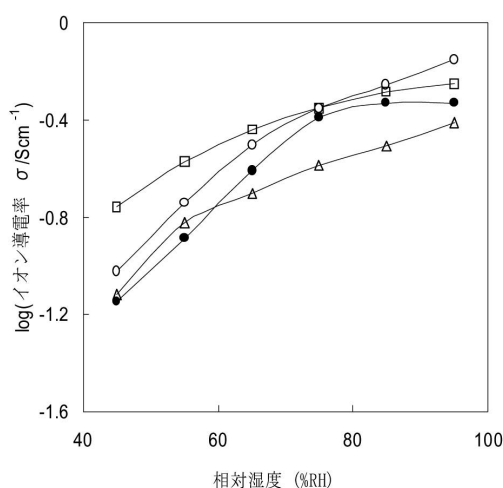


Fig. 2. 無機-有機ハイブリッド型高分子電解質の室温でのイオン導電率と相対湿度との関係。  
A ( □ ) B ( ○ ) C ( ● ) D ( △ )

$7.1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  (試料A)、45%で $1.7 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  (試料C)と低湿度でも高い値を示した。

相対湿度95%におけるプロトン導電率は室温から85℃まで $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高い値を示した。高温では膜強度がかなり低下してしまうが、他の有機高分子とのハイブリッド化によって改善できることもわかった。耐熱性改善およびメタノール透過性制御を目的として無機骨格に橋かけ構造を導入しても、プロトン導電率はやや低下するにとどまった。低湿度下でのプロトン伝導経路を構成するモデル実験として、ポリエチレンオキシドとの混合フィルムを調製したところ、低湿度下でのプロトン導電率が改善された。

以上より、混合金属アルコキシドを出発原料として得られた無機-有機ハイブリッド型固体高分子電解質は広い湿度範囲で高プロトン導電率を有することがわかったため、今後さらに高温で使用可能な高分子電解材料となるよう構造の改良を進める。

#### コンポジット電解質グループ及び基膜開発グループ

【目的】無機または耐熱性多孔基膜の細孔表面より直鎖状の電解質ポリマーを成長させ細孔を充填したタイプのDMFC用電解質膜を開発する。また、触媒電極と電解質膜を一体にして薄膜化する。本年度の開発目標は細孔フィリング型電解質膜に関するコンセプトの確認・実証、電解質膜設計のための基礎検討、および触媒電極・電解質薄膜一体型基膜作製のための基礎検討であった。

【方法】プラズマグラフト重合法を用い、多孔性テフロン基材の細孔中に電解質グラフト鎖（アクリル酸またはアクリル酸とアリルスルホン酸の共重合体）を固定した膜の作製を検討した。構造評価も並行して行い、グラフト重合相形成部の制御を試みた。また、作製した電解質膜のメタノール透過性、プロトン伝導性、耐熱性の評価を行った。さらに物性推算による膜の溶媒透過性予測も検討し、コンピューター上での素材選択の可能性を検討した。また、触媒電極・電解質薄膜一体型基膜の作製のために、カーボン素材として選択し、ホットプレス法により気孔率、細孔径の異なる基膜の作製を行った。得られた基膜の気孔率、細孔径、導電性、空気透過性を評価した。

【結果】作成した電解質膜は200℃までの高温において在来のNafion膜に比べて優れたメタノール透過阻止性能を示した（Fig. 3）。メタノール透過量は少なくとも1日間は経時的に安定していた。また、グラフト重合相の構造制御法も確立した。さらに、計算だけから各種素材からなる膜の溶媒透過性を予測する手法も提案した。

触媒電極・電解質薄膜一体型基膜に関しては、ある程度高い気孔率、細孔径、導電性を有するカーボン基膜の開発に成功した。

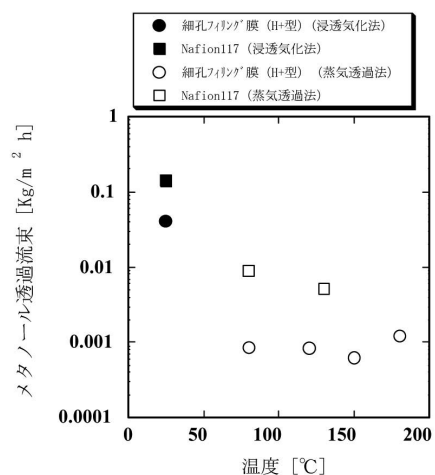


Fig. 3. アクリル酸グラフト重合・細孔フィリング膜（膜厚80 $\mu$ m）と Nafion117 のメタノール透過性。25 で10wt%CH<sub>3</sub>OH 水溶液

### 3 . 主な研究成果の発表（論文発表）

Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao

"Effect of molecular association on solubility, diffusion and permeability in polymeric membranes"

*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 38, 171-181 (2000).*

Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao

"Solvent diffusion in amorphous glassy polymers"

*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 38, 846-856 (2000).*