

「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

(山梨大学クリーンエネルギー研究センター・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

【目的】メタノール直接型燃料電池DMFCの高性能化には、高活性アノード触媒開発とメタノールの電解質膜 (PEM) 中への浸透 (クロスオーバー) に伴うカソード電位低下の抑制が重要課題である。本年度は、1) in-situ FTIR法によるメタノール酸化機構の解明、2) 高活性アノード触媒設計指針を得るためのin-

situ STM法によるスパッタPt電極表面構造の原子スケール観察、3) カソード電位低下を抑制するPt高分散PEM(Pt-PEMと略す)の機能解析について検討し、それぞれの結果を論文発表した。ここでは、3)の結果について報告する。

【方法】Pt-PEMはNafion112(膜厚50 μm)をPtイオン交換した後、ヒドラジンで還元してPt微粒子(1~2 nm)を高分散担持(Pt担持量0.1mg/cm²)した。4枚のPt-PEMの間に3本のPt細線を挿入してホットプレスし、DMFC運転中の膜内抵抗分布を測定した。

【結果】電流密度66mA/cm²で運転中のPt-PEM内の抵抗分布をFig.1に示す。酸素を常温及び50℃で加湿した場合、膜の中央付近の比抵抗が最も高くなる傾向が見られた。アノード側は供給水溶液により、カソード側は放電反応で生成した水により含水率が高く比抵抗が低くなる。これに対し、中央部はプロトンに同伴して水がカソード側へ移動するため含水率が下がり、結果として、抵抗分布の偏りが大きくなることがわかった。しかし、酸素の加湿温度を上げることにより膜内の抵抗分布を均一にすることができた。

Fig.2にアノード及びカソード(ともに単味Pt触媒担持2.2mg/cm²)の分極曲線を示す。酸素中の水分量を増やすことにより、触媒利用率が上がり、カソード電位が上昇した。また、セル温度を90℃に上げることにより、アノード特性が顕著に改善されている。アノード触媒にPt-Ru合金を用いることにより、さらに出力特性が向上し、0.2A/cm²で0.38V(IR込み)の端子電圧が得られた。

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】数種の金属アルコキシドの同時加水分解縮合反応に続くスルホン酸基の導入によって有機・無機ハイブリッド型プロトン導電体を合成し、プロトン導

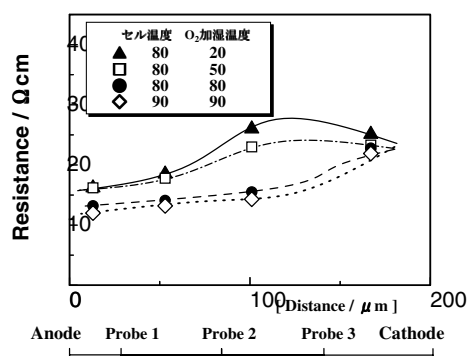


Fig.1. Pt-PEM内の抵抗分布.

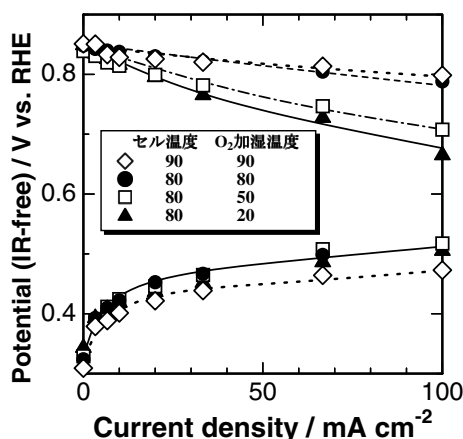
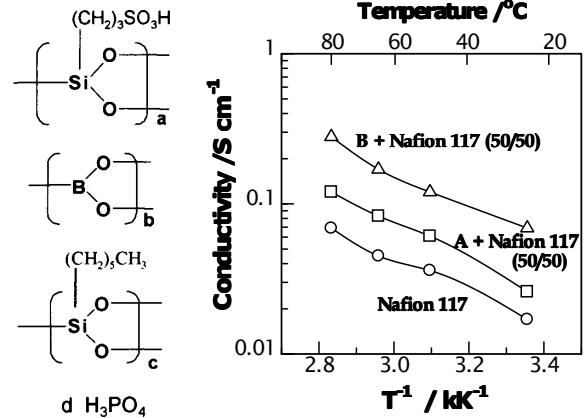


Fig.2. Pt-PEM-DMFCの分極特性.

電率の温度および湿度依存性と組成との関係、熱安定性等について調べた。また、製膜性向上のため、他のポリマーとのブレンド系についても検討した。

【結果】2種または3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によって、ポロシロキサン骨格を有する無機-有機ハイブリッド型高分子電解質を得た。一部のケイ素上にアルキル基を導入したハイブリッド電解質膜Aは製膜性と高温、高湿度下での耐潮解性が良好であった。金属アルコキシドにリン酸を添加して加水分解縮合させた電解質膜Bは、80℃、相対湿度95%で $1.3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ の高いプロトン導電率を示した。Aまたは



はBとNafion 117とのブレンド膜は、機械的強度が十分に高く、Fig 3に示すように相対湿度95%でのプロトン導電率はNafion単独膜に比べ高くなった。特にリン酸添加系Bは空气中100%以上で高いプロトン導電率を保持した。次に、熱重量分析によりこれらの電解質膜の熱的安定性を調べた。Aは50 - 120℃で吸着水の脱離が起こった後290℃付近まで熱的に安定であることがわかった。リン酸添加系Bは150℃付近まで吸着水の脱離が続き、高温での保水性が高いことがわかった。なお、解離基を含まないポリマーであるスチレン-イソプレン共重合体とのブレンド膜についても検討し、比較的良好なプロトン導電率を示すことも見出した。

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。本年度の目標は、1) 細孔充填ポリマー選択のための物性予測・評価、2) 多孔性PTFE基材による細孔フィリング膜および電解質膜・電極一体型構造の実現・評価であった。

【方法】1) ポリビニルスルホン酸(PVS)またはポリビニルホスホン酸(PVP)水溶液のプロトン導電率、耐熱性試験を行った。含水率および温度を変化させ、電解質ポリマーの物性値を測定した。2) 1)で選択したPVSおよび昨年まで用いたポリアクリル酸(PAA)の共重合体を多孔性PTFE基材細孔内に充填した

膜を作成した。基膜開発グループで、多孔性カーボン基膜の上に厚さ10 μm のシリカ層を形成した基膜を開発した。この基膜細孔内にPVS-PAA共重合体を充填した一体型膜を作成し、その構造及び性能を検討した。

【結果】1) 多孔体細孔中に充填したポリマーは、基材マトリックスにより膨潤を抑制される以外は純ポリマーと同等の物性を示すことを確認している。強酸基を高濃度に有するPVSは、PVPよりも高い0.1~0.8 S cm⁻¹のプロトン導電率を示した。両者の導電率は、含水率約50wt %で最大値となった。PVSおよびPVPはそれぞれ150 および200 まで安定であった。

2) 作成したPTFE - PVS - PAA膜は、基材の機械的強さにより膜膨潤が抑制され、表1に示すような低いメタノール透過性と良好なプロトン導電率を両立していた。カーボン基材上に均一な10 μm のシリカ層を形成し、PVS-PAAポリマーを細孔中に均一に充填することに成功した。触媒層では細孔を維持したままポリマーを物理的に固定し、シリカ細孔中ではほぼ完全に充填した構造を達成した。このSilica-PAA-PVS膜により、メタノール透過を在来のNafion 117膜の1/50以下に抑えながら、導電率低下は1/10にとどめることができた。導電率がやや低いのは 充填したポリマー中のPVS濃度が5 mol %と低いためであり、強酸基濃度を上げるによりPVS純ポリマーと同等の値まで向上すると期待できる。いずれの重合膜も150 においても安定であり、高温運転DMFCに適した新しい電解質膜であると考えている。

表 . 1 . 細孔フィリング膜とNafion膜の性能比較 (結果は膜厚換算している)

Membrane	Thickness [μm]	Conductivity at 25 with 100%humidity [S cm ⁻¹]	Methanol permeability [kg μm^2 /m ² h]
PTFE-PAA-PVS	70	1.0 x 10 ²	23 *
Silica-PAA-PVS	10	3.6 x 10 ³	2.6 **
Nafion117	180	3.6 x 10 ²	230 * 140 **

*: 膜温度50 において50 10wt%メタノール水溶液を供給したときの浸透気化性能

** : 膜温度85 において20wt%メタノールの80 飽和蒸気を供給した蒸気透過性能

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Hiroyuki Uchida, Yohsuke Mizuno, and Masahiro Watanabe, "Suppression of Methanol Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membrane for Direct

Methanol Fuel Cells" *Chem. Lett.*, No.11, 1268-1269(2000)

"In situ STM Observation with Atomic Resolution on Platinum Film Electrodes Formed by a Sputtering Method" Shueh-Lin Yau, Takahiko Moriyama, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *Chem. Comm.*, 2000, No.22, 2279-2280(2000)

"Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Study of Methanol Oxidation on Sputtered Pt Film Electrode" Yimin Zhu, Hiroyuki Uchida, Takahiro Yajima, and Masahiro Watanabe, *Langmuir*, 17, No.1, 146-154(2000)

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

"Prediction of Solvent Solubility, Diffusivity and Permeability in Glassy Polymeric Membranes" *Polymer*, 42, No. 12, 5225-5232(2000)

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

"Prediction of the Solubility of Chloroform in Acrylate Polymer Mixtures with Inclusion of the Hydrogen-Bonding Effect" *J. Phys. Chem. B*, 105, no. 15, 3143-3149(2000)