

「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やコンポジット膜を開発し、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

(1) 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が重要課題である。本年度は、1) in-situ FTIR 法による Pt-Ru 合金電極でのメタノール酸化機構の解明、2) in-situ STM による Pt-Fe 合金表面構造の原子スケール観察、3) 電気化学水晶振動子ナノバランス(EQCN)法による合金触媒作用の解析、4)光電子分光法(XPS, UPS)による燃料電池用合金触媒作用の解析、5)合金電極触媒活性評価用高温加圧フローセル法の開発について検討し、それぞれの

結果を学会発表、論文投稿した。ここでは、1)~3)の結果について報告する。

【方法】

Kretschmann 配置の ATR 法を用いてボルタモグラム(CV)の取得と同時に時間分解で FTIR 測定を行った。シリコン半円柱状プリズムにスパッタ法により Pt-Ru 合金を調製し作用極とした。対極には Pt 網、参照極には RHE を用いた。以下の電位は全て RHE 基準で示す。

【結果】

図 1-1 に 0.1M 過塩素酸中での 1M メタノール酸化の CV を、図 1-2 に同時に取得した IR スペクトルを示す。CV から、酸化電流の立ち上がりは約 350mV で Pt 上での立ち上がり(約 500mV)と比較して約 150mV 低く Pt-Ru 合金の高い活性が確認できた。300mV 以下の低電位ではブランクの過塩素酸溶液中で観測されるような水素吸脱着波はほとんど観測されず、初期電位で既にメタノールの解離吸着が起こっている。これは IR スペクトルにおいてこのような低電位から CO_{ad} 種 (2060cm^{-1} : $\text{CO}_{\text{L}}\text{-Pt}$; $2000\text{-}1800\text{cm}^{-1}$: $\text{CO}_{\text{ad}}\text{-Ru}$ 及び $\text{CO}_{\text{B}}\text{-Pt}$) が観測されることから明確に示された。ただし、 $\text{CO}_{\text{ad}}\text{-Ru}$ に関するシグナルは小さかった。一方、Pt ではほとんど観測されなかった H_2O 由来の ν_{OH} (3600cm^{-1} 付近)や δ_{HOH} (1600cm^{-1} 付近)が Pt-Ru 合金上では低電位域で明確に観測された。これは CO が吸着していない Ru 空きサイトに H_2O 分子が吸着したものと考えられる。酸化電流の立ち上がり後、IR スペクトルでは CO 種、 H_2O ともに急激な減少が観測され、低電位域での Pt-Ru 合金の高い活性の要因としていわゆる bifunctional mechanism を支持する結果が実験的に観測できた。より高い電位域においては電位が正になるにつれて COOH に帰属できるバンド (1315cm^{-1})の増加が観測された。このような高い電位では COOH が反応中間体の1つとなるような反応経路でメタノールが酸化されると考えられる。

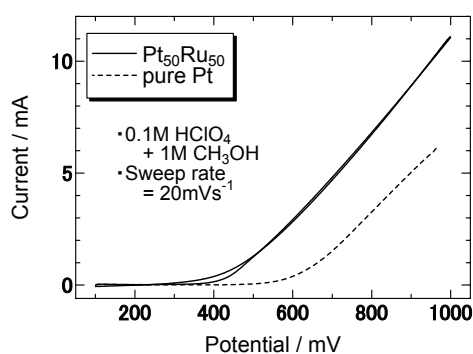


図 1-1. Pt₅₀Ru₅₀ 合金電極上での CH₃OH 酸化のボルタモグラム

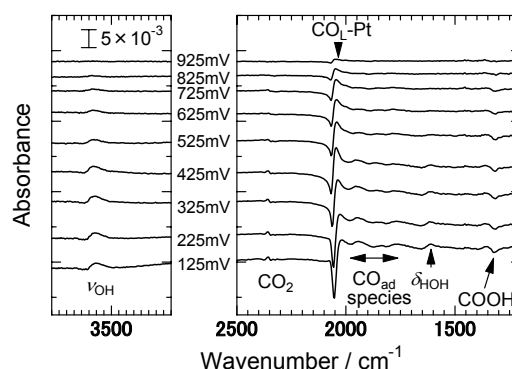


図 1-2. Pt₅₀Ru₅₀ 電極上での ATR-FTIR スペクトル ($E_{\text{ref}}=975\text{mV}$, 図 1-1 の正掃引時)

これまでに、Pt-Ru 以外に、Pt-Fe、Pt-Ni、Pt-Co、Pt-Mo など数種類の合金が耐 CO 被毒アノード特性を示すことを見出しており、メタノール酸化アノードへの応用が充分期待できる。電気化学測定後のこれら合金電極表面電子状態を XPS で調べた。表面の第二成分 (Ru 以外) は溶出しており、それに伴って数原子層の Pt 皮膜が生成していることがわかった。その電子状態は、下地合

金の電子状態の影響を受けて Pt 単味のそれよりも d 電子欠損が増加していた。

0.1 M HClO₄ 溶液中での Pt-Fe 合金の EQCN 応答を図 1-3 に示す。電位走査時に Fe が電極表面から溶出することにより、質量減少が観察された。水素吸脱着電気量は掃引回数が増すにつれて徐々に減少した。このことは、表面 Pt 原子が再配列していることを示している。電位掃引初期に質量減少が大きく、その後一定値に収束している。8 回の掃引で質量はほぼ一定になり、表面が安定化された。電極の質量減少と溶液中のイオン濃度から算出した Pt 皮膜の厚さは 10~20 Å であった。安定化された Pt-Fe 合金表面には、原子的に平滑な Pt(111)-(1 × 1)構造が形成されることを、図 1-4 に示すような高解像度 STM 像によって初めて明らかにした。

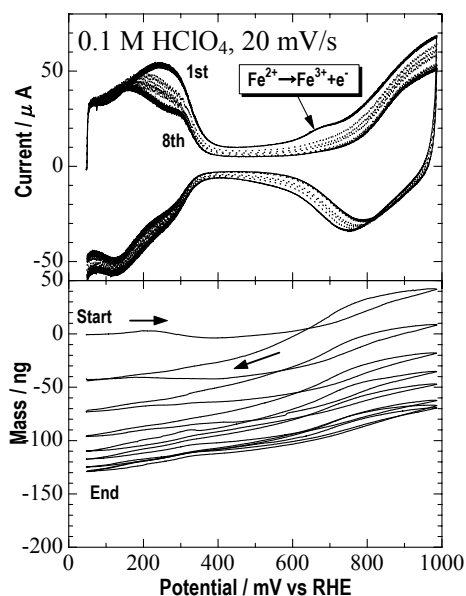


図 1-3. P₁₆₅Fe₃₅ 電極からの Fe の溶出過程の CV と質量変化。

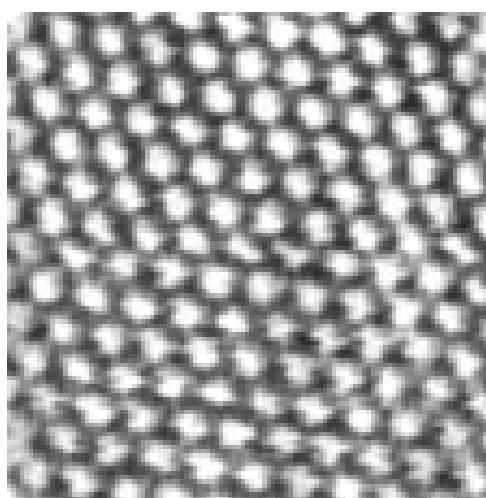


図 1-4. 再配列後の Pt 皮膜の STM 像, 3 nm × 3 nm (E=0.5 V).

(2) 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、機械的強度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有する有機-無機ハイブリッド電解質材料を開発することを目的とする。

【方法】

3 種類の金属アルコキシド、B[OCH(CH₃)₂]₃、HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、H₃C(CH₂)₅Si(OCH₃)₃ を加水分解縮合し、ついで-SH 基の酸化によるスルホン酸基への変換の二段階の反応について、安定で高いスルホン酸基含有率を有する有機-無機ハイブリッド電解質を得るための条件を検討した。膜の機械的強度向上のため、成形性に優れた高分子とのブレンド膜を作製し、そのプロトン導電率及び熱安定性を調べた。また、高温における膜のプロトン導電率の改善のため膜の表面処理について検討した。

【結果】

3種類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の反応条件と-SH基からスルホン酸基への変換条件を検討した結果、より安定でスルホン酸基含有率の高いボロシロキサン有機-無機ハイブリッド電解質を得ることができた。このボロシロキサン有機-無機ハイブリッド電解質は、80°C、相対湿度95%の条件下で 0.19 Scm^{-1} の高いプロトン導電率を示した。この電解質とスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SEBS)とのブレンド膜をキャスト法により作成したところ、 $50 \mu\text{m}$ 程の膜厚のフィルムを得ることができた。30wt%のSEBS含有ブレンド膜はもとのハイブリッド電解質とほぼ同程度のプロトン導電率(0.15 Scm^{-1} , 80°C、相対湿度95%)を示した。

図2-1に示すように、このブレンド膜の加湿下のプロトン導電率は100°C以上の高温では低下した。そこで、この膜をテトラエトキシシラン・エタノール溶液に浸漬した後、加水分解することによってシロキサンコートした膜を調製した。その結果、100°C以上、加湿条件下におけるプロトン導電率の低下が抑制されることが判明した。熱重量分析によると、この膜の100°C以上での保水性が向上し、300°C付近まで熱的に安定であることがわかった。すなわち、シロキサンコートはボロシロキサンハイブリッド電解質の高温でのプロトン導電率の向上に有効である。

(3) コンポジット電解質グループ

【目的】

耐熱性多孔基膜の細孔内部に電解質ポリマーゲルを充填したDMFC用電解質膜を開発する。本年度の目標は、1) 種々の多孔基材細孔中に高プロトン伝導性ポリマーを充填し、基材、充填ポリマーの物性から膜性能を制御する。2) 構造および物性を独立に表現する新たな燃料電池全体モデルを開発する。開発したモデルを用い、DMFC性能を最大とする電解質膜性能を予測し、実験的に確認する。

【方法】

多孔基材として2種類のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)基材、耐熱架橋型ポリエチレン(CLPE)基材、ポリイミド(PI)基材の4種類を用いた。充填する電解質ポリマーとして、ポリアクリル酸(PAA)、ビニルスルホン酸とPAAの共重合体(PAAVS:スルホン酸基濃度 $0.7 \text{ mmol/g-dry polym.}$)および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(PATBS:スルホン酸基濃度 $4.5 \text{ mmol/g-dry polym.}$)を用いた。重合方法は昨年度までと同様である。

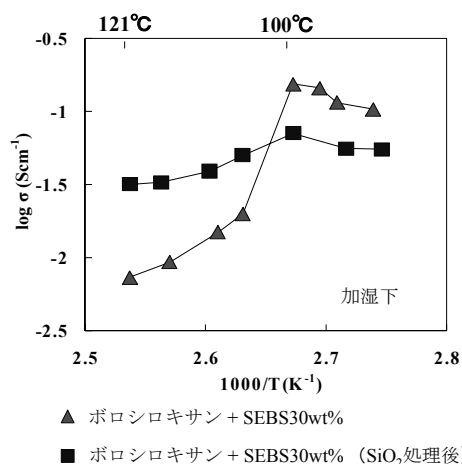


図2-1. ボロシロキサン電解質とSEBSとのブレンド膜のプロトン導電率。

【結論】

Nafion117 膜の膜面積変化率は約 20 %である。細孔フィリング膜で、基材として CLPE や PI を用いた場合、マトリックスが膨潤を抑制する効果が高いため、膜面積変化率を低く抑えることができる。特に PI 基材を用いたときには、面積変化率は測定できない程小さかった。膨潤抑制制度が高いため、膜-電極接合体(MEA)とした場合の膜・電極間剥離の抑制が期待できる。

細孔フィリング膜のメタノール透過係数の逆数(メタノール透過阻止性)をプロトン伝導率の関数として図 3-1 に示す。DMFC 用膜としては、プロトン伝導性とメタノール透過阻止性の両方が高い、図の右上に行くほど好ましい。同一の充填ポリマーを用いた膜では、膜厚を厚くする(あるいは開口率を低くする)とメタノール透過阻止性は向上するがプロトン伝導性は減少するトレードオフの関係が成立し、図のような直線関係が見られる。それぞれの線を比較すると、PAA(弱酸のみ)、PAAVS、PATBS と強酸基であるスルホン酸基濃度が高くなる順に、線が右上へと移動した。スルホン酸基濃度が高く、高い膨潤抑制力を示す基材の組み合わせで、良好な膜性能が得られた。比較として在来の Nafion117 膜のプロトン伝導性およびメタノール透過性のデータ点から勾配=1 で実線を引いた。ほとんどの膜がこの線よりも右上に存在し、高い性能を示すことがわかった。これらの膜の耐熱性は、PATBS で 100℃、PAAVS で 130℃までである。さらなる耐熱性付与が今後の課題である。

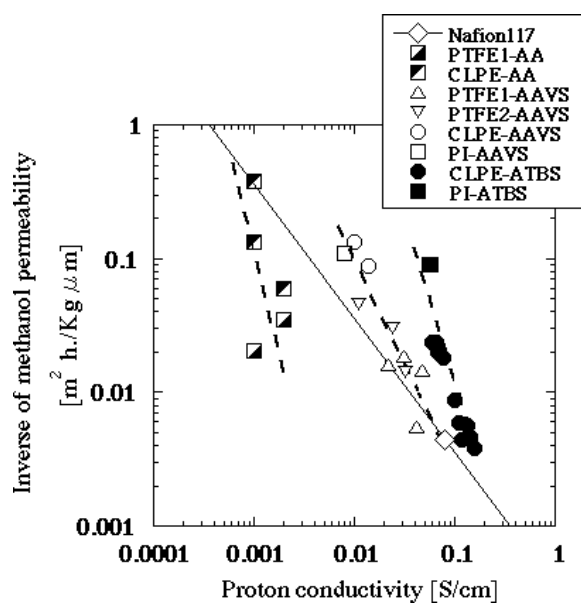


図 3-1. プロトン伝導性とメタノール透過阻止性能の関係(プロトン伝導性:25℃含水時、メタノール透過性:50℃、10 wt%メタノール水溶液による浸透気化実験結果、実線は Nafion 膜に関してプロトン伝導性とメタノール透過阻止性を同じ割合で変更した場合の結果である。)

構造および物性を分離した触媒層、電解質膜のモデルを作成して繋げた。モデルの妥当性を Nafion117 膜を用いて確認した後、Nafion117 膜および PAAVS を充填した細孔ファイリング膜を用い、指針を確認した。このモデル計算より、膜性能がトレードオフ線上を移動したとしても、各出力電流において電池性能を最大とする膜性能が存在し、特に電流密度の低い領域ではメタノールクロスオーバーの抑制が重要であることがわかった。実際に PAAVS 膜を用いた DMFC において、低電流密度域では、モデル計算通りにプロトン伝導性を犠牲にしてもメタノール透過性を抑制した膜の方が高い性能を示すことが確認できた。他方、高電流密度域では、プロトン伝導性とメタノール透過阻止性ともに高いことが必要となった。このようなモデル計算および細孔ファイリング膜を用い、ポータブル用や自動車用など用途によって異なる燃料電池要求性能に適した電解質膜を設計できることを示した。

(4) 基膜開発グループ

【目的】

高耐熱性、メタノールクロスオーバー抑止効果が見込まれる細孔充填型電解質膜の製膜膜用基材の作製を目的とする。

【方法】

昨年度までに、導電性多孔質電極+カーボン膜内担持 Pt 触媒層+ゾルゲル層(SiO₂層)の製膜が完了している。しかし、ゾルゲル層製膜時に加熱(600°C)するため、Pt 触媒粒径が大きくなり触媒効果が低下することがわかった。そのためには、Pt 担持カーボン層を焼成なしに作製すること、およびゾルゲル層(東大製膜)の低温(~300°C)製膜が必要である。そこで、レゾール系樹脂を用いて、基材となる非焼成カーボン膜の作製を試みた。目標性能は、細孔径 100~200nm、気孔率 30~40%、膜厚 50~100 μm(1.5 μm 基材上に製膜)である。

【結論】

東大で調製した N990(サーマルブラック)+Pt カーボンと樹脂を用い、焼成なしにカーボン基材上にカーボン膜(細孔径 190nm、気孔率 37%、膜厚 50 μm)を製膜することに成功した。今後は実用的なレベルの触媒(PtRu 複合型)でカーボン膜を製膜し、その上に SiO₂ 層を製膜していく予定である。

3. 研究実施体制

(1) 電池評価グループ

グループ長 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
研究項目 高温運転メタノール直接型燃料電池用電極触媒の開発と電池特性評価

(2) ハイブリッド電解質グループ

グループ長 藤波 達雄 静岡大学工学部 教授
研究項目 新しい無機-有機ハイブリッド型プロトン伝導性高分子材料の開発

(3) コンポジット電解質グループ

グループ長 中尾 真一 東京大学 教授

研究項目 細孔フィリング電解質膜および電解質・触媒一体型燃料電池の設計・開発

(4) 基膜開発グループ

グループ長 田口 久富 ノリタケ(株) グループリーダー

研究項目 電解質膜・電極一体型燃料電池用基膜の開発

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

電池評価グループ

- Li-Jun Wan, Takahiko Moriyama, Megumi Ito, Hiroyuki Uchida and Masahiro Watanabe
“In situ STM Imaging of Surface Dissolution and Rearrangement of a PtFe Alloy Electrocatalyst in Electrolyte Solution”
Chem. Comm., **2002**, No.1, 58-59 (2002).
- 渡辺政廣
「燃料電池新技術へのチャレンジ」
電池技術, **13**, 89-96 (2001).
- 内田裕之、渡辺政廣
「燃料電池開発の現状と課題」
塑性と加工(日本塑性加工学会誌), **42**, No.481, 7-11 (2001).
- 渡辺政廣、内田裕之
「改質ガスおよびメタノール直接型固体高分子形燃料電池の特徴と構成」
季刊化学総説「新型電池の材料化学」, No.49, 167-171 (2001).

コンポジット電解質グループ

- 山口猛央
「ナノ・マクロ空間を生かした機能性高分子材料のシステム設計」
ケミカルエンジニアリング, **47**(3), 202-207 (2002)
- 山口猛央
「機能性膜材料のシステム化および設計」
分離技術, **31**(4), (2001)
- T. Yamaguchi, M. Ibe, F. Miyata, B.N. Nair, S. Nakao,
“Pore-Filling Electrolyte Membrane and Membrane-Electrode Integrated System for Direct Methanol Fuel Cell Application”
Proceeding of AIChE Annual Meeting, (2001).

(2) 特許出願