

「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°C) 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

### 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、高活性触媒開発が重要課題である。本年度は、1) 高温加圧フローセル法による合金電極触媒活性の評価、2) 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、3) *in-situ* STMによるPt合金表面構造の原子スケール観察、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) ポロシロキサン系電解質膜を用いたDMFC用電極触媒層構造、6) *in-situ* FTIR法によるPt-Ru合金電極でのメタノール酸化機構 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)と2)の結果について報告する。

### 1) 高温加圧フローセル法による合金電極のメタノール酸化活性の評価

本研究では、室温から120 °Cの広い実用的温度範囲で平板合金電極のメタノール酸化触媒活性を簡便に評価できる加圧型薄層フローセル法を初めて開発した。試験電極と白金対極との間の電解液フローチャンネルの厚さは100  $\mu\text{m}$ で、体積は 4  $\mu\text{L}$ である。

1 Mメタノールを含む0.1 M  $\text{HClO}_4$ 電解液を窒素ガスで1.5 kg-G/cm<sup>2</sup>に加圧して送液し、約200  $\mu\text{L/s}$ 以上の流速とすると、ほぼ定常的な電流-電位特性(ボルタモグラム, CV) が得られるようになった。

室温から120°Cの温度でのPt-Ru合金および単味Pt電極のメタノール酸化活性を図1に示す。両方の電極ともに、温度上昇によって酸化電流の立ち上がり電位の負方向へのシフトと、電流密度の顕著な増大が観測された。例えば、Pt-Ru合金の0.5 V の電位では、120°Cの電流密度は、20°Cの13倍、60°Cの4.4倍にも増加しており、DMFCの高温運転による高性能化あるいは貴金属触媒量の大幅な低減の可能性が示された。全ての温度域でPt-Ru合金ではPt単味よりも約0.2 V も低い電位で酸化反応が始まっており、Pt-Ru合金の高いメタノール酸化活性が確認できた。

### 2) 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

電気化学的に安定化したPt-Fe合金電極と単味Pt電極に、メタノール酸化の中間被毒種であるCOを飽和吸着させ、その電気化学的酸化過程をEQCN解析した。図2に示すように、アノード掃引時のCVでは、両方の電極ともに、水素脱離波が消え0.40 V付近にプレピーク ( $P_1$ ) が、0.70 V付近に主酸化ピーク ( $P_2$ ) が観測された。質量変化と電気量の関係を解析し、単味Pt電極の $P_1$ ではCOOH種が1電子酸化脱離し、Pt-Fe合金電極の $P_1$ では吸着力の弱いCOが酸化されている事を

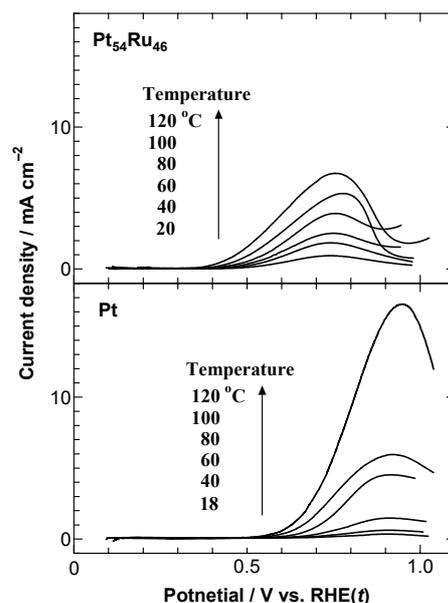


図1. 種々の温度におけるPt-Ru合金及びPt電極上での $\text{CH}_3\text{OH}$ 酸化の電流-電位特性. 1M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , 20 mV/s.

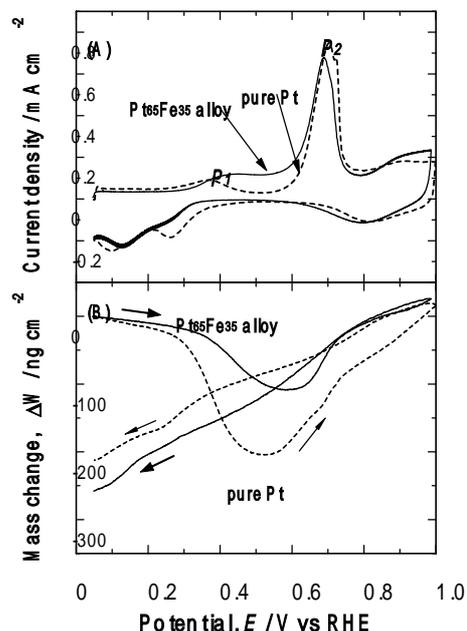


図2. CO吸着させた ( $\theta_{\text{CO}} = 1$ ) Pt単味とPt<sub>65</sub>Fe<sub>35</sub>-EQCNの(A)CV, (B)質量変化. 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . 掃引速度 = 20 mV/s.

明らかにできた。また、両方の電極の $P_2$ では、COの酸化脱離にもかかわらず、質量が増加している。解析の結果、空きサイトの一部に水和した過塩素酸アニオンが吸着していることがわかった。

### 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、耐水性、機械的強度が良好でメタノール透過性が低く、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】** 高いプロトン導電性を有するボロシロキサン有機-無機ハイブリッド電解質電解質を加水分解縮合反応で調製後、スルホン酸基導入反応に用いた過酸化水素の電気分解による安全な除去方法を確立した。耐酸化性を有する部分スルホン化ポリエーテルスルホンとのブレンド膜を作製し、そのプロトン導電率を調べた。また膜のシリカ処理による耐水性の改善方法について検討した。

**【結果】** ボロシロキサン有機-無機ハイブリッド電解質調製の際に用いる過酸化水素を電気分解法によって除去でき、その後の使用を安全に行うことが可能となり燃料電池試験用試料として提供可能となった。しかしボロシロキサン電解質は製膜性に乏しいため耐酸化性のポリエーテルスルホン (PES) とのコンポジット膜を調製した。ボロシロキサン電解質はPESとの親和性に乏しく均質な膜が得られないため、PESを硫酸によって60℃、6時間部分スルホン化したところ、かなり均質な膜が得られた。スルホン化時間を長くすると膜強度が低下した。部分スルホン化PES含有量が30%のブレンド膜のプロトン導電率は、相対湿度95%、40℃以上で $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ オーダーとなった。このブレンド膜のプロトン導電率は、80℃の水で処理すると低下したが、膜をテトラエトキシシランの加水分解法を用いたシロキサンコートによって耐水性が改善できることがわかった。

### 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) プラズマグラフト重合法によりグラフト鎖を用いた細孔フィリング膜を高スルホン酸基濃度の膜を開発する。2) 細孔フィリング膜を用いたMEAを開発し、燃料電池性能を確認する。

**【方法】** 1) 多孔基材として耐熱架橋型ポリエチレン (CLPE) 基材を用いた。プラズマグラフト重合法により充填する電解質ポリマーとして、グリシジルメタクリレートを用いた。その後、エポキシ基をスルホン化した。エポキシ基に対するスルホン化度は60%である。2) 従来の充填重合法により2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (PATBS) をCLPE基材に重合した細孔フィリング膜を用い、水素—酸素、および直接メタノール燃料電池の性能評価を行った。

**【結論】** 1) 作成したプラズマグラフト重合膜は優れた性能を示し、Nafion117膜よりも若干高いプロトン伝導性、20分の1程度のメタノール透過性を示した。2) CLPE-ATBS細孔フィリング膜を用いたMEAの燃料電池性能を図3に示す。図3a)は水素酸素型、b)は直接メタノール型の燃料電池性能である。常圧で運転し、燃料は反応に対して過剰に供給してい

る。a)では60℃、b)では50℃での性能である。水素酸素型では1000 mW/cm<sup>2</sup>程度、直接メタノール型でも80 mW/cm<sup>2</sup>程度と高い電池性能を発現することを確認した。

### 基膜開発グループ

**【目的】** 細孔充填型燃料電池用基材として、PtRu触媒担持カーボン膜をカーボン基材上に製膜する。

**【方法】** 導電性多孔質電極（カーボン基材）+カーボン膜内担持Pt触媒層+ゾルゲル層（SiO<sub>2</sub>層）基膜の性能をさらに向上させるため、スラリー濃度およびディップ回数の検討を行った。

**【結論】** Pt/Ru触媒を担持したカーボン原料を用いてカーボン基材上に触媒担持カーボン膜をディップコートで製膜することで、厚さ10 μm、触媒担持量0.46 mg・cm<sup>-2</sup>、細孔径0.07μmであり、通常膜分離で用いる1 μmアルミナ支持体の2倍程度のガス透過性能をもつカーボン膜を製膜することに成功した。カーボン膜表面のクラックはなく、表面への触媒選択担持もできており当面の目標をクリアした触媒担持カーボン膜を製膜できた。

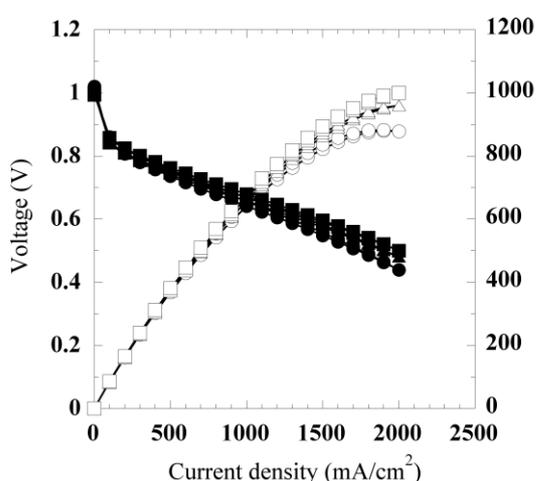


図3 a). 細孔フィリング膜を用いた水素酸素型燃料電池性能（常圧）Pt loading: Anode: 0.12 mg/cm<sup>2</sup>, Cathode: 0.38 mg/cm<sup>2</sup>

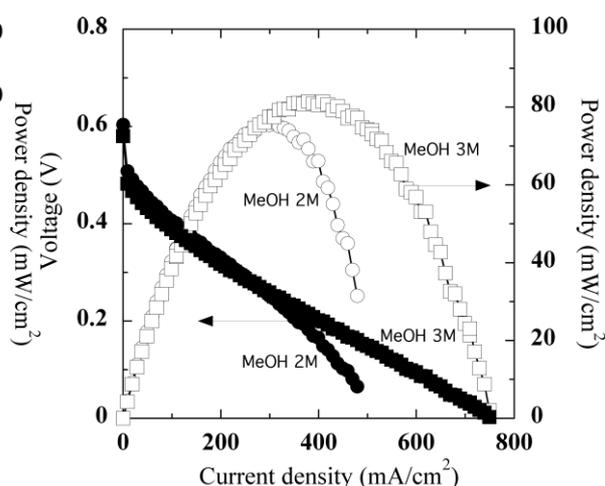


図3 b). 細孔フィリング膜を用いた直接メタノール燃料電池性能（50℃、常圧、カソード：酸素）Anode: PtRu loading 2.0 mg/cm<sup>2</sup>, Cathode: Pt loading, 0.84 mg/cm<sup>2</sup>

### 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. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

電池評価グループ

- Hiroyuki Uchida, Yosuke Mizuno, and Masahiro Watanabe,  
“Suppression of Methanol Crossover and Distribution of Ohmic Resistance in Pt-Dispersed PEMs under DMFC Operation - Experimental Analyses”,  
*J. Electrochem. Soc.*, **149** (No. 6), A682-A687 (2002).
- Noriaki Wakabayashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe,  
“Temperature-Dependence of Methanol Oxidation Rates at PtRu and Pt Electrodes”  
*Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (No. 11), E62-E65 (2002).
- Hiroyuki Uchida, Hitomi Ozuka, and Masahiro Watanabe  
“Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Analysis of CO-Tolerance at Pt-Fe Alloy Electrodes”  
*Electrochim. Acta*, **47** (No. 22-23), 3629-3636 (2002).
- Hiroyuki Uchida, Yoshifumi Yamada, Naoki Asano, Masahiro Watanabe, and Morton Litt  
“Properties of ab-PBI Membranes for Fuel Cells”  
*Electrochemistry*, **70** (No. 12), 943-945 (2002).
- Takahiro Yajima, Noriaki Wakabayashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe,  
“Adsorbed Water for the Electro-oxidation of Methanol at Pt-Ru Alloy”  
*Chem. Commun.*, **2003** (No. 7), 828-829 (2003).

ハイブリッド電解質グループ

- Hiroshi Suzuki, Yasuaki Yoshida, Mary Ann Mehta, Masahiro Watanabe, and Tatsuo Fujinami  
“Proton Conducting Borosiloxane Solid Electrolytes and Their Composites with Nafion”,  
*Fuel Cells*, **2** (No. 1), 46-51 (2002).

### コンポジット電解質グループ

- 山口猛央、笠原清司、中尾真一,  
「プラズマグラフト重合法によるPTFE多孔基材を用いた細孔フィリング電解質膜の開発」  
化学工学論文集, **29** (No. 2), 159-163 (2003).
- Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair, Shin-ichi Nakao,  
“Pore-Filling Electrolyte Membrane-Electrode Integrated System for Direct Methanol Fuel Cell Application”  
*J. Electrochem. Soc.*, **149** (No.11), 1448-1453 (2002).
- Takeo Yamaguchi, Hideki Hayashi, Seiji Kasahara, Shin-ichi Nakao,  
“Plasma-graft Pore-filling Electrolyte Membranes Using a Porous Poly(tetrafluoroethylene) Substrate”  
*Electrochemistry*, **70** (No.12), 950-952 (2002).
- Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Shin-ichi Nakao,  
“Pore-Filling Type Polymer Electrolyte Membranes for a Direct Methanol Fuel Cell”  
*J. Membrane Sci.*, **214** (No. 2), 283-292 (2003).

#### (2) 特許出願

H14年度特許出願件数：4件（研究期間累積件数：10件，H12年度3件，H13年度3件，H14年度4件）