

「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、小型移動 (動力) 電源、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 ($\sim 150^{\circ}\text{C}$) 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 (アノード及びカソード反応) 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) 白金系合金電極のメタノール酸化および酸素還元活性評価法の開発と温度依存性の解析、2) in-situ STM、電気化学水晶振動子ナノバランス (EQCN)、

電気化学-光電子分光複合法 (EC-XPS) 法を組み合わせた合金触媒作用のナノスケール複合解析、3) メタノール代替液体燃料の安定性と電気化学酸化の評価、4) 導電性が高く、メタノール浸透が抑えられる新型炭化水素系電解質膜を用いたDMFCの運転試験、5) 耐熱性ポリイミド系電解質膜の合成とキャラクタリゼーション、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)、4)と5)の結果について報告する。

1) Pt及びPt-Fe合金の酸素還元活性の温度依存性

我々は先に、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni合金が最適組成では、室温で単味Ptの10倍以上も高い酸素還元活性を示すことを見出した。本研究では、広い温度範囲での種々の電極材料の真の酸素還元反応 (ORR) 活性と、副反応生成物 H_2O_2 の生成量を、チャンネルフロー二重電極 (CFDE) を用いて定量的に評価した。まず、20~90°Cの範囲で白金およびPt-Fe合金の活性と反応機構について検討した。

図1に20°CにおけるPt単味およびPt₅₄Fe₄₆合金作用極のORRの対流ボルタモグラムと同時に取得された検出極の電流を示す。Pt単味のORR反応開始電位 E_{onset} は約0.9 Vであり、全ての電位域で H_2O_2 生成は検出限界以下であった。Pt-Fe合金では、 E_{onset} がPt単味よりも0.1 V以上正側にシフトしており、ORR活性が高いことが確認できた。しかし、同時に H_2O_2 生成が認められた。そのORR電流に対する割合は約1%程度で、電位によらずほぼ一定であった。生成するこの過酸化水素の電解質の安定性への影響も、今後検討する必要がある。過電圧一定の条件で求めたORRの反応速度定数 k_{ORR} を図2に示す。Pt-Fe合金上の k_{ORR} のアレニウスプロットは20~50°Cの範囲で良い直線関係を示し、この範囲ではPtと比べ約4倍の触媒活性の増大が見られた。Pt₅₄Fe₄₆上の k_{ORR} の見かけの活性化エネルギーは0.76 V vs. RHE (30°C) のとき、約40 kJ/molであり、Pt上で得られた活性化エネルギーとほぼ一致した。このことより、両電極触媒上でのORRの反応律速素過程は同一であると考えられる。したがって、Pt-Fe合金が単味Ptあるいは厚いPt表面層に比べて高い酸素還元活性を発現する原因は、アレニウス式に於

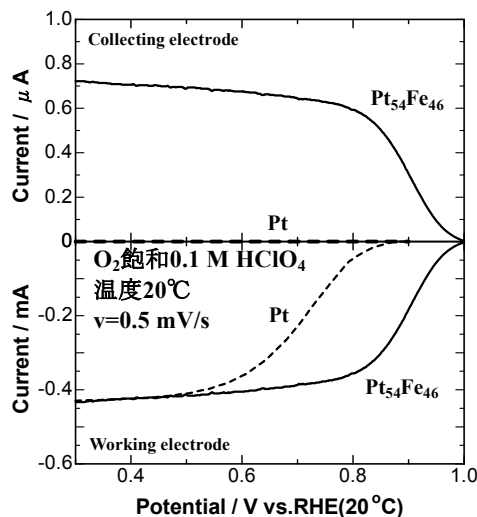


図1. PtおよびPt-Fe合金電極のORR対流ボルタモグラム (上が検出極, 下が作用極の応答). 平均流速50 cm s⁻¹

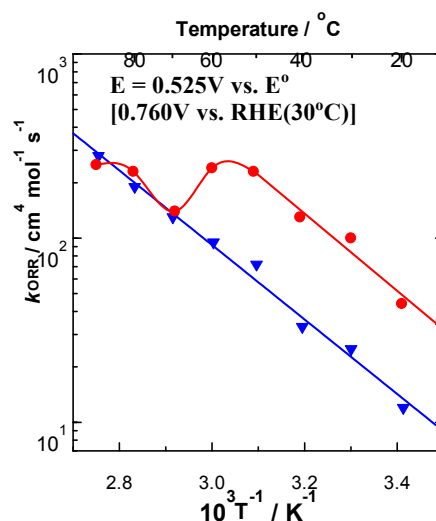


図2. PtおよびPt-Fe合金電極のORR速度定数 k_{ORR} のアレニウスプロット.

ける頻度因子項（例えば、活性種となる吸着酸素の被覆率）の増大によってもたらされるものと考えられる。しかし、60°C以上ではこの直線から外れて反応速度は低下し、Ptの値とほぼ同じになった。同時に、H₂O₂も検出されなくなった。この温度域では、電極触媒から卑金属のFeの溶出が進行し、合金表面のPt皮膜層の厚みが著しく増大 (>4nm) し、下地合金層の電子構造の影響（表面Ptのd電子欠損の増大効果）が及ばなくなったためであると考えられる。

2) スルホン酸化ポリイミド系電解質を用いたDMFC運転試験

最近、我々は耐熱性、耐加水分解性に優れ、高いプロトン導電性を有する新しいスルホン酸化ポリイミド系電解質膜（SPI-5、図3挿入図）の合成に成功した。そこで、SPI-5のDMFC電解質としての性能を試験した。

SPI-5と比較対照する目的で、Nafion112（共に厚さ50 μm）の電解質膜特性の併せて検討した。アノード触媒にはPt-Ru（1 mg-Pt/cm²）、カソード触媒にはPt（1 mg-Pt/cm²）をNafionイオノマーとペースト化し、撥水化カーボンペーパー上に塗布して触媒層とした。この電極で前記二種類の電解質を挟持して、その特性を評価した。カソードへのメタノール透過量は、カソード出口のCO₂をガスクロマトグラフにより定量し、電流密度 $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ に換算した。

図3に、DMFCの電流－電圧特性と $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ を示す。SPI-5電解質のセルは、Nafion112セルに比べ測定した全電流密度領域で30～40 mV高い電圧が得られた。

Nafion112セルでは、100 mA/cm²の出力電流密度に対して130 mA/cm²もの $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ （燃料浪費）が見られのに対し、SPI-5セルの $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ は、Nafion112の約半分に抑えられている。単にこのメタノール浪費が抑制されるだけでなく、カソードでのメタノール/酸素の化学短絡反応の抑制され、カソード電位が30～40 mVも高くなることで電池電圧の向上がもたらされた。SPI-5電解質の優れた特性は高温ほど顕著になった。Nafion電解質セルの運転温度を80°Cから100°Cに上げると、 $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ は2倍以上になり、燃料効率が低く（1/3以下）実用に耐えない。これに対し、SPI-5セルの $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ は、温度を上げてても極わずかに増加するだけであった。その結果、作動温度の上昇による触媒活性の向上が高出力、高効率な運転を可能とした。

現在、電極触媒層のイオノマー材料にもSPI-5を用いる“オール炭化水素系DMFC”の検

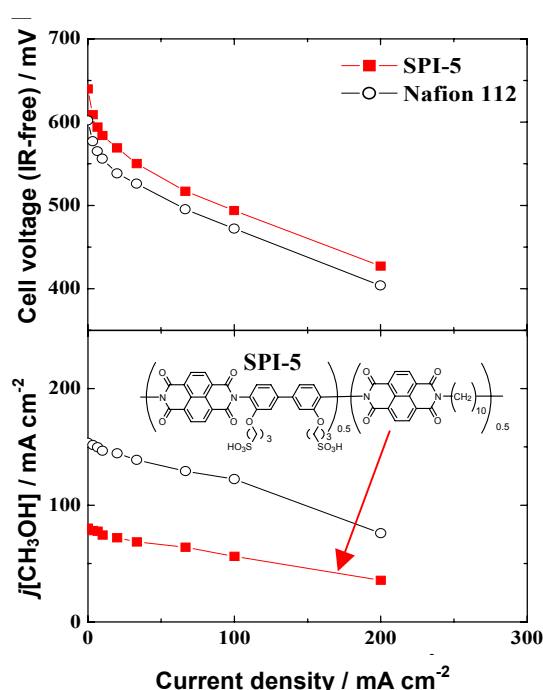


図3. SPI-5とNafion112を用いたDMFCの特性. $T_{\text{cell}}=80^\circ\text{C}$, 1 M CH₃OH水溶液 (1 mL/min), 常圧Dry O₂ (20 mL/min).

討を進めている。

3) 耐熱性ポリイミド系電解質膜の合成とキャラクタリゼーション (山口大学分担)

A. スルホン化ポリイミド(SPI)膜の高温耐水性

図4に化学構造を示すSPI膜を130℃の加圧水に48, 96 時間浸漬し、その前後で、プロトン導電率と機械的強度を、また浸漬水中へのS分の溶出率を測定した。表1に示すように、分岐架橋型膜の96 h浸漬でのS溶出率は、側鎖型で22%、主鎖型SPIで8%であった。側鎖型では、浸漬水のイオンクロマト分析から、アルコキシ基の脱離が起こっていることがわかった。主鎖型では、スルホン酸基の脱離の他にイミド環の加水分解により低分子のSPIとして溶出したと考えられる。プロトン導電率は側鎖型では低湿度で大きく減少したが、主鎖型では、ほとんど変化しなかった。分岐架橋型SPI膜は96 h後でも優れた機械的強度を保持することがわかった。

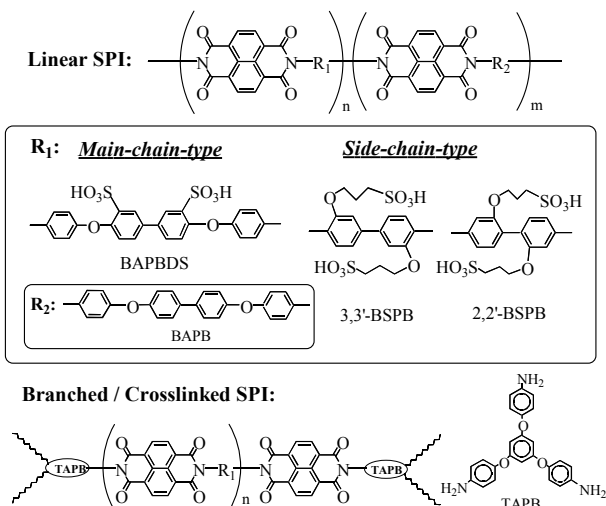


図4 スルホン化ポリイミド(SPI)の化学構造.

表1 130℃の加圧水への浸漬前後のSPIの導電率と機械的性質.

SPIs	Soaking time (h)	Weight loss (%) ^a	Sulfur loss (mol%)	Conductivity (10 ⁻² Scm ⁻¹)			Young's modulus (GPa)	Maximum stress (MPa)	Elongation at break (%)
				95%	73%	50%			
NTDA-3,3'-BSPB /TAPB(6/5)	0	-	-	12.8	1.1	0.11	2.3	130	18
	48	11.2(7.7)	22	12.5	0.61	0.044	2.0	120	16
	96	10.3(7.7)	22	10.9	0.61	0.034	1.9	110	17
NTDA-BAPBDS /TAPB(5/4)	0	-	-	8.4	1.6	0.27	1.22	98	78
	48	6.6(0.7)	5.7	7.6	1.7	0.24	0.90	55	10
	96	8.3(1.0)	8.0	9.4	2.2	0.32	0.83	57	15

^aThe data in parenthesis are calculated values from sulfur loss.

B. 水素／酸素型燃料電池 (PEFC) 発電特性

ナフィオンを触媒電極に含浸させて、SPI膜とホットプレスすることにより、膜電極接合体(MEA)を作製した。MEAの作製法を検討した結果、表2と図5に示すように、ナフィオン112膜以上の発電性能が得られた。

表2 H₂/O₂燃料電池 (図5) の性能比較.

PEMs	IEC	thickness [μm]	OCV [V]	V ₁ [V]
NTDA-BAPBDS	2.63	42	1.01	0.69
NTDA-BAPBDS/BAPB(2/1)	1.89	26	0.97	0.67
NTDA-3,3'-BSPB/BAPB(2/1)	2.02	19	0.94	0.59
NTDA-3,3'-BSPB/TAPB(5/4)	2.49	25	0.98	0.69
Nafion112	0.90	55	0.96	0.64

V₁: cell voltage at current load of 1.0 A/cm².

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】 ボロシロキサン電解質に、橋かけ構造と柔軟性を与えるため、従来のボロシロキサン電解質の合成原料に、ビス（トリエトキシシリル）オクタンを加え、加水分解、重縮合反応の後、生成物を熟成させて電解質膜を得た（Scheme 1）。

【結果】 ボロシロキサン電解質の組成改良および作製した湿潤ゲル膜を熟成させることによって、透明均一で柔軟性のある有機・無機ハイブリッド電解質膜を調製できた。キャストして得られるハイブリッド電解質膜の柔軟性は、原料の組成割合により変化した。また、耐水性も改善でき、耐水性試験後も80℃、95% RHで $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの比較的高いプロトン導電率を得ることができた。

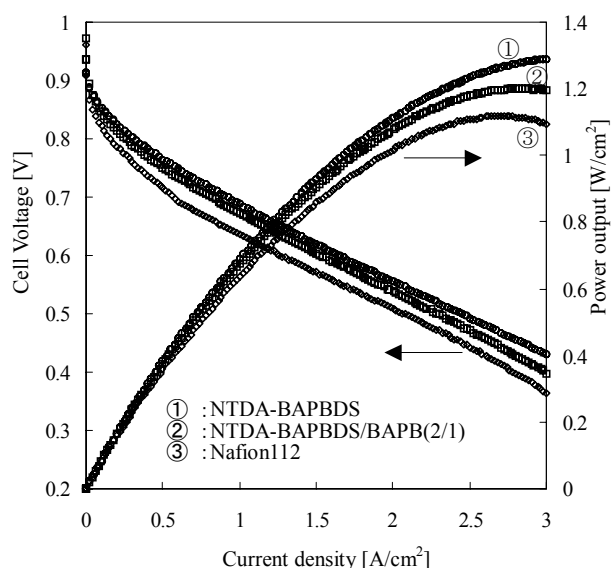
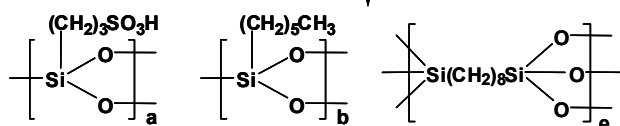


図5 SPIを用いた H_2/O_2 燃料電池の性能. セル温度90℃, 0.3 MPa, 加湿: アノード88℃, カソード85℃



Sol-Gel reaction $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ in 2-PrOH

r. t. 12h, 60°C 20h



Scheme 1

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) 開発した細孔フィリング膜が、高いメタノール濃度においてもメタノールクロスオーバーを抑制することを証明する。2) 高いメタノール濃度においても、開発した細孔フィリング膜MEAは、高い燃料電池性能を発現することを確認する。燃料中のメタノール濃度を高くできれば、電池としてのエネルギー密度を高くできる。

【方法】 1) 多孔基材として耐熱架橋型ポリエチレン (CLPE) 基材およびポリイミド基

材を用いた。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) を基材に重合した。2) 細孔フィリング膜を用い、直接メタノール燃料電池の性能評価を行った。

【結果】 図6に示すように、細孔フィリング重合膜は、従来のNafion膜と異なり、高いメタノール濃度においても優れたメタノール阻止性能を示した。また、膜面積変化率もメタノール濃度にかかわらず、2%以下となった。

CLPE-ATBS細孔フィリング膜を用いたMEAのDMFC性能を図7に示す。カソードには乾燥酸素を用いている。供給するメタノール水溶液濃度を8 wt%~32 wt%まで変化させた。Nafion膜では、メタノール濃度10 wt%以上では電池性能が極端に低く、また、膜膨潤度が大きすぎて電池性能も安定しなかった。他方、本研究で開発した細孔フィリング膜MEAは、32wt%のメタノール燃料濃度においても、50℃で50 mW/cm² の高い電池性能を示した。細孔フィリング膜を用いれば、高メタノール濃度領域でも高い電池性能を発現できることを確認した。今回、電池試験に用いた細孔フィリング膜は25 μmと薄いですが、基材の膜厚、空孔率などを変化させた実験も進行中である。現在進行中の燃料電池モデル計算を利用し、膜を最適化することにより、さらに高い燃料電池性能を得ることを目指している。

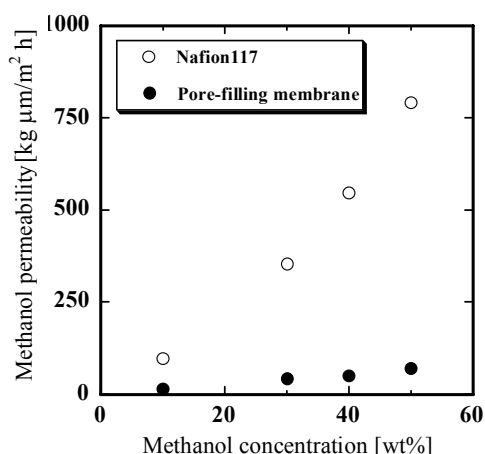


図 6 25℃におけるメタノール透過性のメタノール濃度依存性 (透析法、膜厚換算済み)

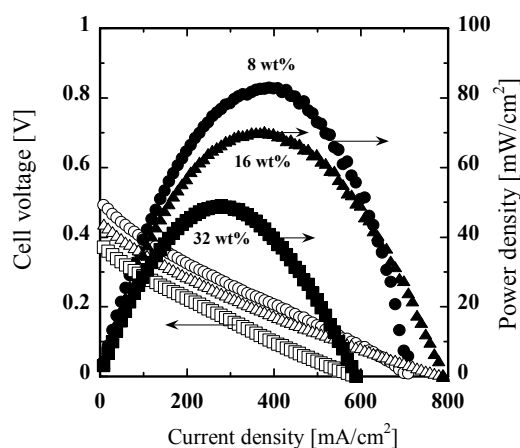


図 7 細孔フィリング膜を用いた直接メタノール燃料電池性能 (50℃, 常圧, Anode: PtRu loading 2.0 mg/cm², Cathode: Pt loading, 1 mg/cm², MeOH 水溶液流量: 10 mL/min, O₂ 流量: 500 mL/min)

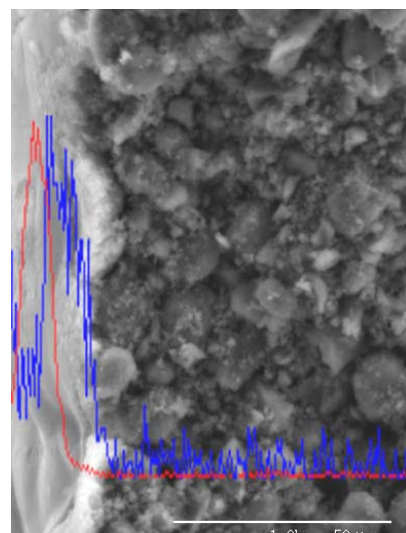
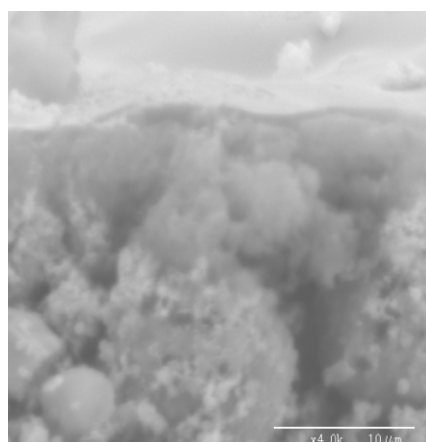
基膜開発グループ

【目的】 細孔充填型燃料電池用基材として、カーボン基材上に製膜したPtRu触媒担持カーボン膜上にシリカ膜を製膜する。

【方法】 触媒担持カーボン膜をSEMで観察し、欠陥のないものを用いた。H₃PO₄とシリカを超音波洗浄機を用いて攪拌した後、静置し大きな粒子を沈降させた。スラリーを表面に塗布し乾燥させた。デジタルマルチメーターを用い、電極をランダムに接触させて導通チェックを行い、導通がないことを確認した。スラリーを用いてディップコートを行い乾燥、

N₂雰囲気中で焼成した。膜評価についてはSEM/EDXで行った。

【結果】 触媒担持カーボン膜上に製膜したシリカ膜の断面のSEM像を図8に示す。また、断面の深さ方向のEDX測定結果を図9に示す。多孔質カーボン基材上にPt触媒層が製膜され、さらにその表面に細孔充填用多孔質無機膜としてのシリカ膜が製膜できていることを確認できた。



10 μm 50 μm Pt Si

図8 触媒担持カーボン膜上に製膜したシリカ膜断面のSEM. 図9 触媒担持カーボン膜上シリカ膜断面のEDX分析.

現在このシリカ膜の細孔内にプロトン伝導物質充填し、発電試験を検討中である。

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

○ Takahiro Yajima, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe,

“In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt-Ru Alloy”

J. Phys. Chem. B. 108 (No. 8), 2654 - 2659 (2004).

コンポジット電解質グループ

○ Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, and Shin-ichi Nakao,

“Polymer Electrolyte Membranes with Pore-Filling Structure for a Direct Methanol Fuel Cell” *Advanced Materials*, **15** (No. 14), 1198-1201 (2003).

○ T. Yamaguchi, B.-G. Wang, E. Matsuda, S. Suzuki, and S. Nakao,

“Prediction and Estimation of Solvent Diffusivity in Poly(acrylate) or Poly(methacrylate)s”

J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **41** (No. 12), 1393-1400 (2003).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0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）