

平成21年 3月31日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750170
 研究課題名(和文)新規スルホン酸化ポリイミド電解質膜を用いた直接メタノール形燃料電池
 研究課題名(英文)Direct Methanol Fuel Cells Use for New Sulfonated Polyimide Electrolyte Membrane
 研究代表者
 樋口 栄次(HIGUCHI EIJI)
 大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：80402022

研究成果の概要：本研究結果より、アノードから約 50 μm まではメタノールが水とともに自由に浸透することを示している。膜厚増加によって期待されるほどメタノールのクロスオーバー量は、抑制されなことがわかった。架橋した c-SPI 膜においてバリア層を設けることにより、メタノールのクロスオーバーを効果的に抑制することに成功した。また、バリア層を用いることによって、85%を超えるような燃料利用効率になり、端子電圧はそれほど低下しないため、30%のエネルギー変換効率になり、非常に高く保つことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	600,000	3,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

(1) 直接メタノール形燃料電池(DMFC)は、システム全体の構成が単純で単位体積あたり多くのセルを搭載できる。また、保守管理が容易であるため、携帯用または移動用電源として注目されている。しかし、高いメタノール直接酸化速度を有するアノード触媒の開発と、メタノールの電解質膜中への浸透(クロスオーバー)抑制が重要課題である。DMFCの出力を上げるためには高温運転が有効である。しかし、従来のフッ素樹脂系電解質膜は、100°C以上の高温では高いプロトン

導電率を維持できず、温度が高いほどメタノール浸透量が増大して燃料浪費とケミカルショート反応によるカソード電位の低下をきたす。

(2) 山梨大学クリーンエネルギー研究センターでは、プロトン導電性と熱安定性が高く、メタノールのクロスオーバーが低い新型スルホン酸化ポリイミド系電解質(SPI)を合成し、その特性を明らかにしてきた。本研究では、架橋型SPI膜(b-1c(70-2))をDMFC用の電解質膜とし適用した。セル電圧やメタノールのクロスオーバー量、さらには、作動中

での電解質膜内の抵抗分布を直接測定することにより、メタノールのクロスオーバー抑制について詳細に検討した。

2. 研究の目的

(1) 山梨大学クリーンエネルギー研究センターでは、在来の Nafion 等の電解質膜に替わる改良型 SPI の合成に成功した。この電解質膜は、100°C以上での高いプロトン伝導度、耐熱性、加水分解耐性、酸化安定性、機械強度、低いメタノール浸透性を併せ持つ。本研究では、c-SPI を電解質膜として用いた電池を構築し、その電池性能やメタノール透過量を評価する。また、作動中での電解質膜中の水の分布を直接測定することにより、メタノール透過量の抑制についての詳細な指針を得ることができる。

(2) 膜中の水の分布の結果を基に、メタノール透過を効果的に抑制するために、バリア層を有するスルホン化ポリイミド電解質を提案したい。このバリア層を有する膜を用いることにより、メタノール透過を抑制しつつ、高い端子電圧を持つ DMFC の開発が出来る。これらの得られた知見により、DMFC に最適な電解質膜の開発指針および将来的には“オール炭化水素系 DMFC”の開発が可能になると期待できる。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、新規に作製したc-SPI電解質膜を用いる。c-SPIをDMFC用の電解質膜として用いた時の電池電圧やメタノール透過量を測定する。膜の構造解析のために走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察を行う。電解質膜には、種々の膜厚のc-SPI膜 (膜厚: 50 μm あるいは155 μm) あるいは比較対照としてのNafion膜 (膜厚: 50 μm あるいは180 μm) を用い、アノード触媒にはPt-Ru/CB (1 mg-Pt/cm²)、カソード触媒にはPt/CB (1 mg-Pt/cm²) をNafionイオノマーとともに用いる。オーム損は、カレントインタラプタ法を用いて除去する。アノードから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 $j[\text{CH}_3\text{OH}]$ に換算して評価する。また、電解質膜内のスルホン酸基を銀イオン交換し、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて観察することにより、膜中のクラスター分布の観察を行う。

(2) 電解質膜は、6 あるいは 7 枚の電解質膜の間に Pt プローブ (直径 15 μm) を挿入し、ホットプレスすることにより作製する。この膜の両端を電極で挟んで MEA とし、電池を構成する。両極に充分に加湿した水素を流した状態でカレントインタラプタ法により端子間の抵抗を測定し、端子間の距離を算出する。DMFC 作動中の各部分の面積抵抗値から、比抵

抗を計算する。

$$L = (r / R) \times t \quad (1)$$

$$\rho [\Omega \text{ cm}] = r' / L \quad (2)$$

ここで、 r はプローブ挿入部分の抵抗、 R は全オーム抵抗、 t は電解質膜の全膜厚である。膜内部の水の分布をこの比抵抗から検討し、メタノール透過を抑制するための指針を得る。また、運転条件を変えたときの水の分布も調査し、メタノール透過を効果的に抑制可能な膜の開発に繋げる。その一つとして、同一種類の電解質でイオン交換容量 (IEC) の違う膜を組み合わせて用いる。IEC を低くした膜をメタノールのバリア層として用いたマルチレイヤー膜について電池性能およびメタノール透過量を検討する。このマルチレイヤー膜を用いることにより、メタノール透過量を著しく減少させ、高い端子電圧を持つ DMFC の開発が可能となると推測される。

4. 研究成果

(1) Table 1 に種々の厚さの b-1c(70-2) および Nafion 膜を用いて DMFC 運転を行った際の放電電流 0.2 A/cm²における $j(\text{CH}_3\text{OH})$ の変化を示す。b-1c(70-2) および Nafion の両方の膜において、膜厚を約 3 倍にしても $j(\text{CH}_3\text{OH})$ は約 1/2 にしか低下しなかった。また、いずれの場合も電流密度が増えると界面でのメタノール濃度が減るために、メタノールのクロスオーバー量が減少する傾向にある。この2つの電解質膜のメタノールの抑制の差というのは、TEM 観察の結果から、Nafion はイオンクラスターが非常に繋がった構造をとっているが、架橋型 SPI の場合は、小さなイオンクラスターが離れたところにある。これがメタノールのクロスオーバー抑制に非常に大きな役割を果たしていると思われる。さらに、この原因を詳細に調べるために、膜内の水分分布を抵抗分布測定により調べた。その結果を次項に示す。

Table 1 Changes in $j(\text{CH}_3\text{OH})$ at 0.2 A/cm² with the membrane thickness.

Membrane	Thickness / μm	$j(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{A cm}^{-2}$
b-1c(70-2)	50	42
b-1c(70-2)	155	26
Nafion112	50	69
Nafion117	180	32

(2) Fig. 1 に式(1)から算出したプローブ間およびプローブと電極間の距離を示す。全膜厚は $180 \mu\text{m}$ であった。プローブの位置は、約 $30 \mu\text{m}$ 間隔であった。以後、カソードに最も近いプローブを P1、アノードに最も近いそれを P5 と呼ぶことにする。各端子間での抵抗の結果については、(3)で述べる。

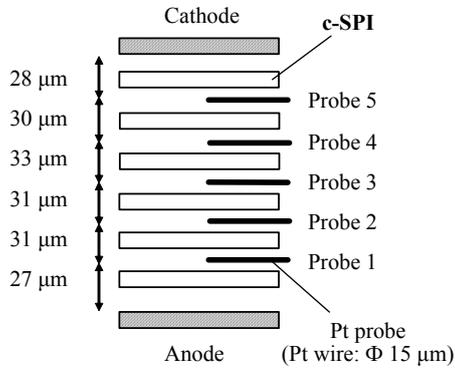


Fig. 1 A diagram of a b-1c(70-2) membrane equipped with five potential probes.

(3) b-1c(70-2)膜内の各部分の比抵抗 ρ の変化を放電電流密度の関数として Fig. 2 (A) に示す。カソード側に近い部分では ρ が高く、アノード側に近づくにつれて ρ は減少している。特に、P3-P4、P4-P5、P5-A の ρ はほとんど同じ小さな値を示した。

Fig. 2(B)に種々の放電電流密度での膜厚方向の ρ 分布を示す。アノード側から約 $50 \mu\text{m}$ までの ρ はほぼ同じ値で、低く保たれている。アノードからの距離が約 $100 \mu\text{m}$ 以上からカソード方向に向かって ρ が直線的に増加している。カソード側は比較的乾燥した酸化剤ガスに触れて膜が乾燥するために、 ρ が高くなっている。放電電流密度が増加すると ρ が減少しているのは、カソード生成水の逆拡散によるものと考えられる。他方、アノード側にはメタノール水溶液が供給されているため、十分に膜が加湿されて ρ が小さくなったものと考えられる。本実験結果は、アノードから約 $50 \mu\text{m}$ まではメタノールが水とともに自由に浸透することを示している。Table 1 に示したように、膜厚増加によって期待されるほど $j(\text{CH}_3\text{OH})$ が抑制されなかったのは、このようなメタノール浸透によるものと理解できた。そこで、メタノールのクロスオーバーを抑制するために、アノード側にバリアー層を積層させたMEAを作製し、実験を行った。バリアー層を有する膜のメタノールクロスオーバー量は、電流密度 0.1 A/cm^2 で、Nafion膜を用いた時よりも約70%減少し、c-SPI膜よりも約40%減少した。オーム抵抗は、c-SPIよりわずかに小さくなった。また、

端子電圧は、 0.2 A/cm^2 まではメタノールバリアー層を用いた方が高くなった。従って、架橋したc-SPI膜においてバリアー層を設けることにより、メタノールのクロスオーバーを効果的に抑制することに成功した。電流密度 0.1 A/cm^2 において、端子電圧を比較すると、オーム抵抗が小さい分だけ $50 \mu\text{m}$ の Nafion膜を用いた場合が最も高くなったが、燃料利用効率が非常に低いため、エネルギー変換効率としては低くなり、結果的に燃料をたくさん消費してしまう。この点から約 $180 \mu\text{m}$ の膜厚と比較すると、c-SPIでは、燃料利用効率が約79%と高く保つことができ、その結果、エネルギー変換効率が向上した。さらに、バリアー層を用いることによって、85%を超えるような燃料利用効率になり、端子電圧はそれほど低下しないため、結果的には30%のエネルギー変換効率になり、非常に高く保つことができた。

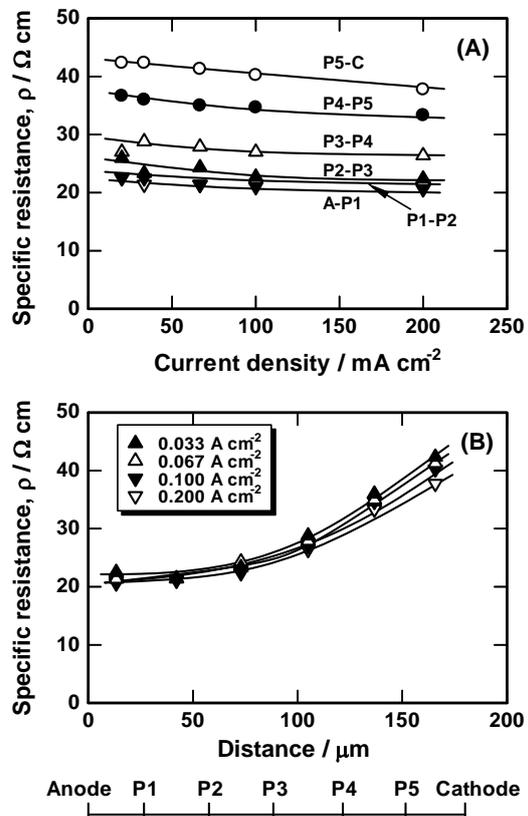


Fig. 2 (A) Specific resistance of different portions in b-1c(70-2) ($180 \mu\text{m}$) as a function of current densities. (B) Distribution profiles of specific resistance at various current densities in b-1c(70-2). $T_{\text{Cell}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{CH}} = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 1 \text{ M}$.

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① E. Higuchi, N. Asano, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe, "Distribution Profile of Water and Suppression of Methanol Crossover in Sulfonated Polyimide Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells", *Electrochim. Acta*, **52**, 5272-5280 (2007). 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

- ① Eiji Higuchi, Kazumasa Miyata, Shinji Nohara, Hiroshi Inoue, "Alcohol Oxidation Activity of Pt/SnO₂ Nanoparticles-Modified Electrodes for Direct Alcohol Fuel Cells", 第 49 回電池討論会, 堺, 講演要旨集, p. 412 (1G14), 2008 年 11 月 5 日.
- ② 樋口栄次, 宮田和昌, 野原慎士, 井上博史, 「Pt修飾SnO₂ナノ粒子触媒のキャラクタリゼーションとアルコール酸化活性の評価」, 第 32 回電解技術討論会—ソーダ工業討論会—, 上田, 講演要旨集, pp. 5-8, 2008 年 10 月 30 日.
- ③ Eiji Higuchi, Kazumasa Miyata, Shinji Nohara, Hiroshi Inoue, "Preparation of New Pt-SnO₂ Nanoparticles-Modified Electrodes and Their Electrocatalysis for Alcohol Oxidation", PRiME 2008: Joint International Meeting, Honolulu, Abstract, (#2663), October 16, 2008.
- ④ Eiji Higuchi, Kazumasa Miyata, Shinji Nohara, Hiroshi Inoue, "Preparation of Pt/SnO₂/CB Catalysts and Their Activity for Alcohol Oxidation Reactions", 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Seville, Abstract, s08-p-035, September 10-12, 2008.
- ⑤ 井上博史, 宮田和昌, 野原慎士, 樋口栄次, 「直接形エタノール燃料電池用新規アノード触媒の開発とそのキャラクタリゼーション」, 粉体粉末冶金協会 第春季大会 (第 101 回講演大会), 東京, 講演要旨集, p. 202 (2-56A), 2008 年 5 月 29 日.
- ⑥ 樋口栄次, 浅野直紀, 宮武健治, 内田裕之, 渡辺政廣, 「直接メタノール形燃料電池における電解質膜内の抵抗分布」, 第

47 回電池討論会, 東京, 講演要旨集, pp. 126-127 (1B15), 2006 年 11 月 20 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 栄次 (HIGUCHI EIJI)

大阪府立大学大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80402022

