

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420724

研究課題名(和文)新規PVA系ブロックポリマーを用いた直接メタノール形アルカリ燃料電池セルの開発

研究課題名(英文) Direct methanol alkaline fuel cells using novel poly(vinylalcohol)-based block copolymer

研究代表者

遠藤 宣隆 (ENDO, Nobutaka)

山口大学・創成科学研究科・講師

研究者番号：40314819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：直接メタノール形アルカリ燃料電池(DMAFC)は非貴金属触媒が使用できるため期待されているが、直接メタノール型燃料電池と同様、メタノールクロスオーバーによる燃料の損失と出力性能の低下が問題とされている。本研究ではポリビニルアルコール(PVA)を基盤材料とした電解質膜(PEM)およびバインダー材料の開発を行い、DMAFCへの応用を検討した。PVA系PEMは10wt%メタノール溶液において69.0mW/cm²の最大出力密度を示し、高いメタノールバリア性により市販膜より高い最大出力密度と低いメタノール流束を示した。PVA系イオノマーによる電極も、既存の電極より高いメタノールバリア性を示した。

研究成果の概要(英文)：Direct methanol alkaline fuel cells (DMAFC) can pave the way for the use of non-noble catalysts, such as silver and nickel. The high methanol crossover rate have resulted in fuel loss and reduced cell voltage. In this work, we attempted to prepare the polymer electrolyte membrane (PEM), the ionomer and the binder from the block copolymer consisting of poly(vinylalcohol) (PVA) and anion exchange chains, due to the excellent methanol barrier properties of PVA matrix. A test cell for DMFCs constructed using the PVA-based PEMs delivered 69.0 mW/cm² of maximum power density (P_{max}) at 10wt% methanol solution. P_{max} and methanol flux during DMFC operations are also higher performances than that of other commercially available membranes in high concentration methanol fuel. Electrodes using PVA-based ionomer also indicate high methanol barrier properties than that using Nafion ionomer.

研究分野：高分子化学、電気化学

キーワード：燃料電池 高分子電解質膜 ポリビニルアルコール ブロックポリマー メタノールバリア性

1. 研究開始当初の背景

直接メタノール形燃料電池(DMFC)は熱機関よりも高い電気エネルギー変換が期待できるため、発電機に代わる小型の可搬型電源として注目されている。普及の障害として、高価な白金系触媒を電極材料として必要とする点が挙げられ、代替材料の研究が進められており、近年では高価な白金系電極の代替材料として遷移金属を使用できるアルカリ型DMFC(DMAFC)が注目されている。

DMAFC用高分子電解質膜(PEM)の研究では、高濃度の塩基を含浸させた非荷電膜の研究が多く、これは伝導イオンの流出を防ぐため燃料溶液に高濃度の塩基を添加する必要がある。これは燃料溶液の危険性を高めるため、陰イオン型高分子電解質膜の開発と、電極および膜電極接合体(MEA)を作製するための荷電ポリマー接着剤(イオノマー、バインダー)の開発が不可欠であるが、その研究はまだまだ発展途上の段階にある。

加えて、DMFC全体の欠点として、高いエネルギー密度を達成するために不可欠な高濃度の燃料溶液を使用した場合、メタノールクロスオーバーにより燃料が空気極側に移動することで出力の低下および燃料の損失が大きくなることが挙げられる。そのため、メタノールクロスオーバーを低減した PEM および膜電極接合体(MEA)の作製が求められている。

2. 研究の目的

本研究ではメタノールが貧溶媒のため、高いメタノールバリア性を示すポリビニルアルコール(PVA)をベースに陰イオン交換基を導入した PVA 系イオン性高分子(図1)を設計し、DMAFC用高分子電解質膜(PEM)および電極・膜電極接合体にもちいるイオン性接着剤(イオノマー・バインダー)を合成した。さらにこれらを用いて、メタノールクロスオーバーによる性能低下を回避し、遷移金属系触媒を使用できる、全 PVA 系 DMAFC 用燃料電池セルの構築を目指し、下記の項目について検討を行った。

- (1) DMAFC に最適化した PVA 系 PEM 開発
- (2) DMAFC 用電極の作製に最適化した PVA 系陰イオン交換ポリマーのイオノマー開発
- (3) 電極と PVA 系 PEM を接合する PVA 系陰イオン交換ポリマーのバインダー開発
- (4) DMAFC 用セルの開発および運転条件の検討

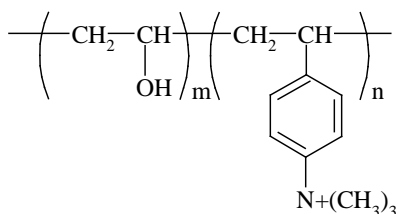


図1 ポリカチオンの構造例

3. 研究の方法

PVA は熱水に可溶なため、水系かつ温和な条件で官能基の導入や製膜ができる。そこで PVA 主鎖に四級アミンを持つモノマーを PVA 鎖内に導入し、PVA 系ポリカチオンを合成した。その後、種々の条件により熱処理による物理的架橋と、グルタルアルデヒドによる化学的架橋を行い、機械的強度を付与するとともに内部に相分離構造を形成させ(図2)、PEM を調製した。また、同ポリマーをイオノマー・バインダー用イオン性接着剤として電極を作製、膜と接合して MEA を作製した。

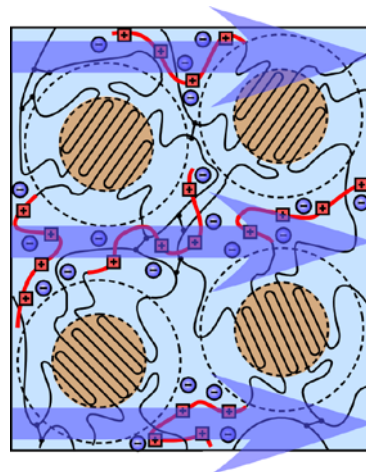


図2 不均一架橋構造を有する高分子電解質膜の構造と水酸化物イオン輸送チャンネルの模式図

比較対象として市販のイオン交換膜から陽イオン交換膜の Nafion 膜および陰イオン交換膜の Neosepta AMX (アストム社製)、Fumasep FAS-30 (Fumatec 社製) を使用した。触媒電極には田中貴金属製の TEC10E70TPM (Pt/C) および TEC62E58 (Pt,Ru/C) を使用して作製した電極および Johnson Matthey 社製の市販電極を使用した。発電特性評価は自作のパッシブ型セル(図3)および市販のアクティブ型セルを使用して行った。燃料にはメタノールおよびバイオ由来のアルコール燃料を想定したエタノールを用い、種々の条件(セル温度・燃料濃度・流量など)において評価を行った。また、フローセルを用いた評価においては、発電中のアルコールクロスオーバーや水輸送についても自作の装置(図4)を用いて測定し、MEA 内部の物質輸送と発電特性について検討した。これらの結果を通して DMAFC における PEM および電極・バインダーに求められる性能について検討し、この結果をフィードバックすることで DMAFC に最適化した DMFC セルの開発を行った。

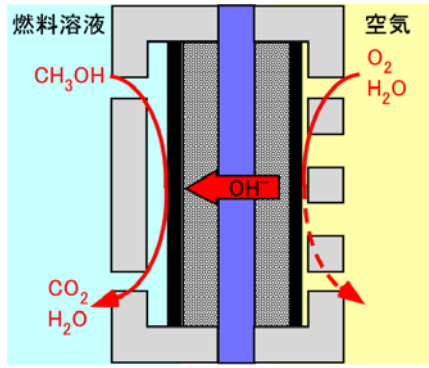


図3 パッシブ型 DMAFC セルの模式図

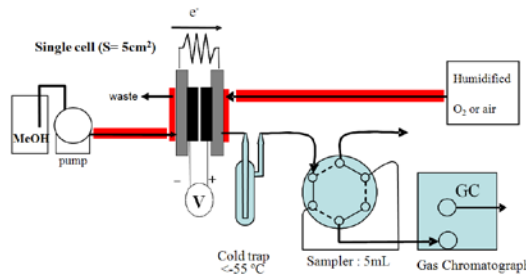


図4 フロー型 DMAFC セルのガス流路図

4. 研究成果

表1に作製した膜および市販膜の基礎特性を示す。作製したPVA系PEM(S-1, S-2)のイオン交換容量はDMFCにおいて基準膜とされるNafion(N)とほぼ同程度の値を示した。しかしPVA系PEMのイオン電導度はNafionの15%程度と低い。Nafion膜は相分離構造によりイオンパスを形成し、イオン交換基の荷電密度が高いことで高い電導度を得ているとされる。本研究で作製したPVA系PEMは熱処理による物理的架橋とグルタルアルデヒドによる化学的架橋により不均一架橋構造を形成する(図2)。これによりイオン交換基はPVAの非結晶領域に集中し、高い荷電密度を持つイオンパスを形成し、均一架橋構造を持つ膜と比較して高いイオン電導度を示す。しかし同程度のイオン交換容

表1 PVA系PEMおよび市販膜のイオン交換容量(IEC, 含水率(H), イオン伝導度(σ), メタノール透過流束(P), イオン選択透過性(ϕ))

	IEC	H	σ	P	ϕ
	[meq/g]	[-]	[mS/cm]	[$10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}$]	[10^3 S/cm^2]
S-1	1.08	0.68	16.8	11.2	1.5
S-2	1.17	0.62	12.4	7.1	1.8
A	1.4	0.24	-	9.1	-
F	1.12	0.08	1.03*	-	-
N	0.91	0.42	95	29	33

S-1: 0.01 vol% GA crosslinked PVA-based membrane
 S-2: 0.02 vol% GA crosslinked PVA-based membrane
 A: Neosepta AMX
 F: Fumasep FAS-30 (*: NaCl form)
 N: Nafion117

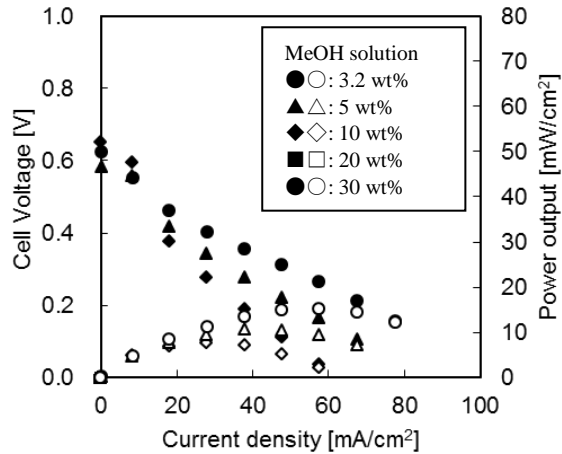
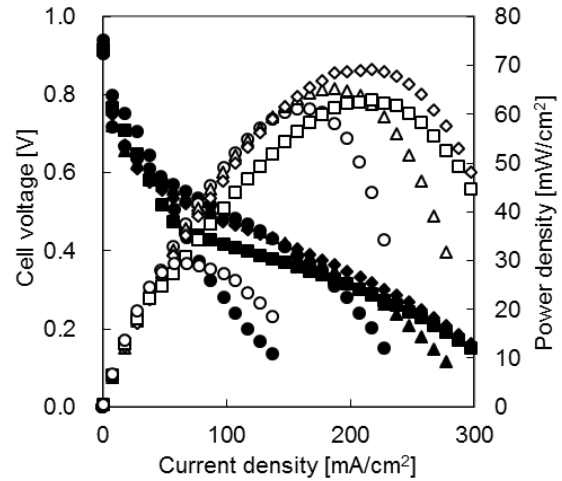


図5 供給燃料中のメタノール濃度によるDMFC発電特性への影響。(上図: PVA系PEM, 下図: Neosepta AMX, カソードガス: 150 Ncm³/min 乾燥酸素, セル温度: 60°C)

量を持つにもかかわらず、PVA系PEMはNafionより低い電導度を示した。これは親水性マトリクスを持つPVA系PEM膜は含水率が高く、Nafion膜ほど明確に相分離したイオンパスを形成していないため、Nafionほど高い膜荷電密度を持つイオンパスが形成されていないことが一因と考えられる。これに対し、PVA系PEM膜のメタノール透過係数はNafionの25~30%程度と、優れたメタノールバリア性を示した。これはメタノールがPVAの貧溶媒であるため、メタノール燃料の空気極側への透過を抑制し、出力の低下や燃料損失の低減により、エネルギー変換効率および出力密度の向上が期待できる。

図5にPVA系PEMおよび市販膜Neosepta AMXを用いて作製したMEAの発電特性を示す。PVA系PEMは10 wt%メタノール溶液において、最大69.0 mW/cm²の出力密度を示した。Neosepta AMXは3.2 wt%メタノール溶液において最大15.2 mW/cm²、10 wt%において7.7 mW/cm²であった。低い出力密度はNeosepta AMX膜が支持体を持つ膜であり、表面が完全に平坦ではないため、電極と膜の間に接触抵抗が生じ、出力が低下したことが

考えられる。また、同条件で Nafion 膜を用いて作製した MEA による DMFC 測定における最大出力密度は 3.2 wt% において 26.2 mW/cm²、10 wt% で 19.2 mW/cm² であった。このとき、燃料中のメタノール濃度の増加は、燃料濃度の増加による出力の増加と、空気極側へのメタノールの透過量の増大による出力は低下が生じる。PVA 系 PEM は高いメタノールバリア性により、メタノール透過による出力の低下を抑制し、他の膜と比べて高濃度のメタノール溶液において最大出力を示したと考えられる。PVA 系 PEM は膜自体の電導度は低いものの、発電特性試験においては高い出力密度を示しており、高いメタノールバリア性により、より高濃度のメタノール溶液を燃料とした DMAFC において有望であると考えられる。

比較のため、S-1, S-2, Fumasep FAS-30 (F) の三種の PEM における燃料中のメタノール濃度と最大出力密度の関係を図 6 に示す。メタノール濃度の増加とともに最大出力密度はいずれも低下したが、PVA 系 PEM である S-1 はその低下が緩やかであり、10wt% 以上の濃度において市販膜より高い最大出力密度を示した。発電中のメタノール透過量より算出したメタノール透過流束を比較すると、市販

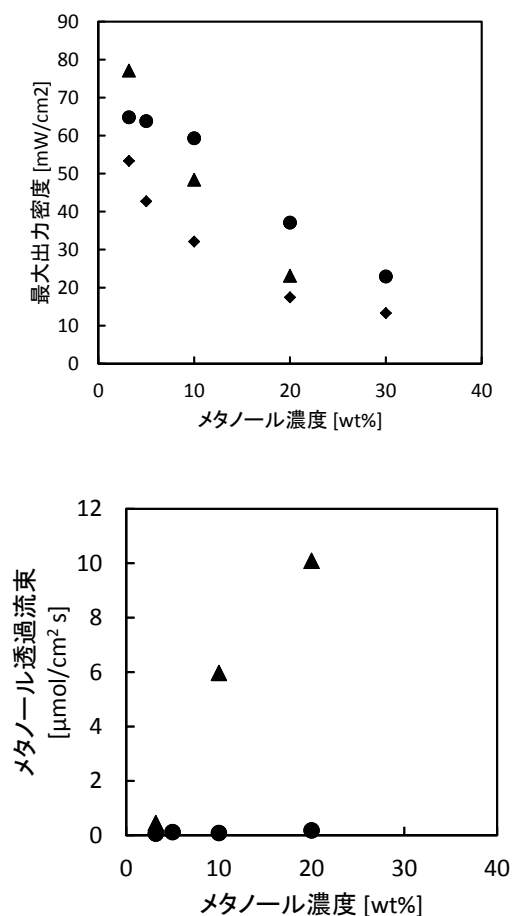


図 6 種々の PEM を使用した際の、燃料中のメタノール濃度と DMFC の最大出力密度 (上図) およびメタノール透過流束 (下図) との関係 (●: S-1 膜、▲: Fumasep FAS-30、◆: S-2 膜)

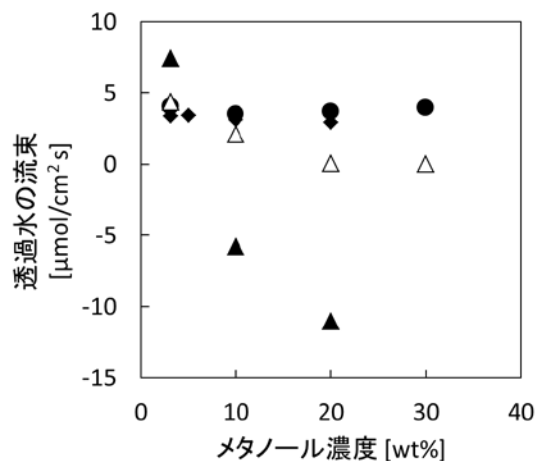


図 7 種々の PEM における発電時の透過水の流束と燃料中のメタノール濃度との関係 (●: S-1 膜、◆: S-2 膜、▲: Fumasep FAS-30、△: Nafion117)

膜のメタノール透過流束が急速に増加しているのに対して、S-1 は高いメタノールバリア性を示し、低い流速を保っていることが示された。メタノールクロスオーバーが非常に低いにもかかわらず、最大出力密度が低下していることから、貧溶媒であるメタノールの影響により、膜中の PVA マトリクスが凝集、緻密化したためにイオン伝導度が低下したことが考えられる。この時の透過水の流束を比較すると (図 7)、PVA 系 PEM は約 $4 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ を保っているのに対し、市販膜は急速に低下しており、特に FAS-30 は負の値を示した。これは DMAFC では酸素極側から燃料極側に水酸化物イオンが移動するのに伴って生じる電気浸透流による水輸送よりも、濃度勾配による燃料極から酸素極への水井道より大きいことを示しており、疎水性マトリクスを持つ FAS-30 はメタノールクロスオーバーにより水透過が大きく減少していることを示している。PVA 系 PEM は親水性マトリクスを持つため、水透過は大きく減少していないことを示している。前述の結果とあわせると、膜の緻密化により水およびメタノールの両方の透過が抑制されていることが推測される。膜の緻密化はイオン性官能基の膜中密度の増加による伝導度の増大も期待できるため、架橋条件の最適化はイオンの輸送は妨げず、メタノールの輸送を抑制するために、DMFC で使用するメタノール濃度を加味して最適化を行う必要があると考えられる。

また、PVA 系ポリマーをバインダーとして使用した電極を用いて作製した MEA では、Nafion バインダーを使用して作製したものと比較して、メタノール透過流束は減少することが確認された。これはバインダー材料として使用した場合も電極中の PVA マトリクスによりメタノール透過量を抑制することを示している。しかし発電性能は Nafion バイン

ダーの MEA の方が高く、MEA 全体として高出力を得るには電極作製条件やポリマーの組成のさらなる最適化が必要であると考えられる。

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 3 件)

- ① Nobutaka Endo, Yoshiaki Ogawa, Kohei Ukai, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, DMFC Performance of Polymer Electrolyte Membranes Prepared from a Graft-Copolymer Consisting of a Polysulfone Main Chain and Styrene Sulfonic Acid Side Chains, *Energies*, 9, 658 (2016), 査読有, DOI:10.3390/en9080658
- ② Mitsuru Higa, Shiyang Feng, Nobutaka Endo, Yuriko Kakihana, Characteristics and direct methanol fuel cell performance of polymer electrolyte membranes prepared from poly(vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid), *Electrochimica Acta*, 153, 83-89 (2015), 査読有, DOI:10.1016/j.electacta.2014.11.155
- ③ Ryouzuke Hara, Nobutaka Endo, Mitsuru Higa, Ken-ichi Okamoto, Xuan Zhang, Huiping Bi, Shanshan Chen, Zhaoxia Hu and Shouwen Chen, Polymer electrolyte fuel cell performance of poly(arylene ether ketone)-graft-crosslinked-poly(sulfonated arylene ether sulfone), *J. Power Sources*, 247(1), 932-938 (2014), 査読有, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.121

[学会発表] (計 14 件)

- ① Nobutaka Endo, Taiko Mizuno, Marika Anno, Mitsuru Higa, Poly(vinyl alcohol)-based Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Alkaline Fuel Cells, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society(AMS10), 2016 年 7 月 28 日, 奈良春日野国際フォーラム (奈良県奈良市)
- ② 遠藤宣隆, 水野泰子, 阿武真梨香, 比嘉充, ポリビニルアルコール系ブロック共重合体高分子電解質を用いた DMAFC 発電特性評価、膜シンポジウム 2015、2015 年 11 月 25 日、神戸大学百年記念会館(兵庫県神戸市)
- ③ Nobutaka Endo, Siyan Feng, Taiko Mizuno, Mitsuru Higa, Performance of polymer electrolyte membrane prepared from poly(vinyl alcohol)-based polycation for direct methanol fuel cell., The 9th

Conference of Aseanian Membrane Society(AMS9), 2015 年 7 月 21 日, Howard Civil Service International House (台北、台湾)

- ④ 鶴飼晃平, 垣花百合子, 遠藤宣隆, 比嘉充, 原子移動ラジカル重合法を用いたポリスルホン系グラフト重合膜の作製とその DMFC 発電特性の評価、日本膜学会第 37 年会、2015 年 5 月 14 日、早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区)
- ⑤ 陳涵・水野泰子・阿武真梨香・遠藤宣隆・比嘉充、PVA 系高分子荷電膜のイオン選択透過性と膜構造との関係、膜シンポジウム 2014～膜科学と膜工学の現在・過去・未来～、2014 年 11 月 26 日、神戸大学百年記念会館 (兵庫県神戸市)
- ⑥ 遠藤宣隆、陳涵、水野泰子、阿武真梨香、比嘉充、PVA を主構造とした高分子電解質膜の DMFC 発電特性、膜シンポジウム 2014～膜科学と膜工学の現在・過去・未来～、2014 年 11 月 27 日、神戸大学百年記念会館 (兵庫県神戸市)
- ⑦ 比嘉充, 馮世演, 遠藤宣隆, ポリビニルアルコール系ブロック共重合体から作製した電解質膜の DMAFC 発電特性、第 55 回電池討論会、平成 26 年 11 月 19 日、国立京都国際会館 (京都府京都市)
- ⑧ 水野泰子・阿武真梨香・鶴飼晃平・遠藤宣隆・比嘉充、新規 PVA 系ブロック共重合体を用いた燃料電池用高分子電解質膜の作製と膜特性評価、第 29 回中国四国地区高分子若手研究会、平成 26 年 10 月 31 日、サンポートホール高松 (香川県高松市)
- ⑨ Nobutaka Endo, Shiyang Feng, Mitsuru Higa, Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014 (ISF2014), 2014 年 9 月 28 日-10 月 1 日, 東京ビックサイト (東京都江東区)
- ⑩ Mitsuru Higa, Shiyang Feng, Nobutaka Endo, High performance of direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using a kind of cross-linking membranes, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014 (ISF2014), 2014 年 9 月 28 日-10 月 1 日, 東京ビックサイト (東京都江東区)
- ⑪ Shiyang Feng, Nobutaka Endo, Mitsuru Higa, Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol

alkaline fuel cells, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014年8月24-31日, 福岡大学 (福岡県福岡市)

なし

- ⑫ Nobutaka Endo, Shiyan Feng, Mitsuru Higa, Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014年8月24-31日, 福岡大学 (福岡県福岡市)
- ⑬ Shiyan Feng, Nobutaka Endo, Chen Han, Mitsuru Higa, Characteristics and DMAFC(direct methanol alkali fuel cells) performance of polymer electrolyte membranes prepared from poly (vinyl alcohol) based poly-cation, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2014), 2014年7月24日, Suzhou Taihu International Conference Center (Suzhou, China)
- ⑭ Shiyan Feng, Nobutaka Endo, Chen Han, Mitsuru Higa, Characteristics and DMFC(direct methanol fuel cells) performance of polymer electrolyte membranes prepared from poly (vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid), The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2014), 2014年7月22日, Suzhou Taihu International Conference Center (Suzhou, China)

〔図書〕 (計 件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

遠藤 宣隆 (ENDO, Nobutaka)

山口大学・大学院創成科学研究科・講師

研究者番号：40314819

(2)研究分担者

比嘉 充 (HIGA, Mitsuru)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：30241251

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者