

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420805

研究課題名(和文) 超臨界流体含浸法によるパラジウム-高分子電解質複合膜の製作とその評価

研究課題名(英文) Evaluation of palladium-polymer electrolyte composite membranes synthesized by supercritical impregnation method

研究代表者

岩井 芳夫 (Iwai, Yoshio)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80176528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：直接メタノール燃料電池のメタノールクロスオーバーを減少させるため、超臨界流体含浸法によりパラジウム-ナフィオン複合膜を作製した。全てのPd-ナフィオン複合膜においてメタノール浸透率はナフィオンより小さくなった。Pd粒子が大きい場合にはプロトンの移動は阻害されるが、小さなPd粒子が分散している場合はプロトンの伝導性を高めることが分かった。Pd-ナフィオン複合膜の選択率はナフィオンより大きくなり、膜表面のPd濃度が約3 wt%の時に最大となった。Pd-ナフィオン複合膜の電池特性はナフィオンより向上した。選択率の上昇に伴い、電池の最大出力も上がった。

研究成果の概要(英文)：Palladium-Nafion composite membranes were synthesized by supercritical CO₂ impregnation method to reduce methanol crossover in direct methanol fuel cells. The methanol permeabilities in all the Pd-Nafion membranes were smaller than that in Nafion membrane. When Pd particles were large, Pd particles acted as proton barriers. When Pd particles were small and dispersive, the proton conductivities increased, because Pd particles acted as proton conductors. The selectivities of Pd-Nafion membranes were higher than that of Nafion membrane. The selectivities had a maximum value when the Pd content at the surface was about 3 wt%. The Pd-Nafion membranes exhibited better cell performance than Nafion membrane. The maximum powers of cell performance had a trend to increase with increasing the selectivities.

研究分野：超臨界流体物性

 キーワード：直接メタノール燃料電池 ナフィオン複合膜 パラジウム錯体 超臨界流体含浸法 メタノール浸透率
 プロトン伝導率 選択率 電池特性

1. 研究開始当初の背景

(1) 直接メタノール燃料電池(DMFC)は、液体燃料を改質器無しで用いる簡単な構造の燃料電池として注目されている。また、メタノールは常温常圧で液体であり、携帯することが容易なため、DMFCは携帯電話やタブレットなどのポータブル機器用電源として期待されている。DMFCでは、アノード電極で生成されたプロトンは電解質膜中を移動し、カソード電極に達するが、問題点として、燃料となるメタノールがアノード電極で反応せずに電解質膜を透過するクロスオーバー現象が起こる。これにより、カソード電極でメタノール酸化が生じ、メタノールが発電に利用されず無駄に消費され、燃料電池の出力低下を招く原因となる。そのため、DMFCの実用化に向けて「メタノール透過を抑制する電解質膜の開発」が重要となっている。

(2) 上記の問題解決に向けて、電解質膜にPdを添加する技術が提案されている[1]。Pdの添加にはメタノール透過の抑制効果に加え、アノード電極で生成されたプロトンの移動を促進する効果もあると報告されている[2]。従来、高分子材料へ金属粒子等をコーティングする方法として、無電解めっき法やスパッタリングなどが主流であったが、密着性が低く、金属薄膜にピンホールやクラッキング等の欠陥が生じていた。

(3) 一方、金属-高分子複合体の合成法として、超臨界流体含浸法が挙げられる。この手法では、金属錯体を超臨界二酸化炭素に溶解させ、高分子内に金属錯体を注入する。超臨界二酸化炭素は高拡散性および低粘度を持つ高密度流体であり、高分子材料に対して膨潤・可塑化する効果を有している。これにより、高分子内での物質移動特性が著しく向上するため、密着強度、均一性の高い複合化が可能である。超臨界流体含浸法により、金属分散高分子複合体の製作が大いに期待できる。

2. 研究の目的

(1) 超臨界流体含浸法によりPd-高分子電解質複合膜を製作する。その際、含浸工程における操作条件やPd錯体の配位子の種類、Pd錯体の配位子の導入量を系統的に変化させる。そして、複合膜の構造解析、形態観察、電解質膜中のPdの含有量およびPd微粒子の分散状態、さらに、メタノール浸透率、プロトン伝導率、および選択率を測定して複合膜の特性を明らかにする。

(2) 作製したPd-高分子電解質複合膜を用いてDMFC単セル電池を作製し、複合膜の特性が電池性能にどのように影響するかを明らかにし、Pd-高分子電解質複合膜の設計技術を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Pd-Nafion複合膜の作製:基盤となる電解質膜としてNafion117を使用した。Nafionの前処理として、側鎖スルホン酸基の不純物を取り除くため、3wt% H₂O₂、脱イオン水、10wt% H₂SO₄、脱イオン水の順に各々80において1時間ずつ浸した。次に、内容積80cm³の高圧セル中にNafion、Pd錯体、攪拌子を仕込み、60、20MPaの条件で4時間攪拌しながら超臨界流体含浸処理を実施した。Pd錯体にはパラジウムアセチルアセトナト(Pd(acac)₂)、パラジウムヘキサフルオロアセチルアセトナト(Pd(hfa)₂)およびパラジウムテトラメチルヘプタンジオナト(Pd(thd)₂)の3種類を使用した。また、それぞれの錯体の高圧セルに対する導入量として0.010、0.030、0.050gの3種類で行った。超臨界流体含浸処理後にPd-Nafion複合膜を高圧セルから取り出し、50の0.5mM NaBH₄に2時間浸すことで還元処理を行い、Pd-Nafion複合膜中に金属Pdを析出させた。

(2) Pd-Nafion複合膜の評価: Pd-Nafion複合膜はX線回折(XRD)により結晶化度を測定し、透過型電子顕微鏡(TEM)により形状観察を行い、エネルギー分散型X線分析(EDX)によりPdの濃度測定を行った。作製した膜の物性評価として、水平型拡散セルを用いて40におけるメタノール浸透率を測定した。さらに4端子直流法によって40、相対湿度100%におけるプロトン伝導率の測定を行った。

(3) Pd-Nafion複合膜の電池特性の測定:作製したPd-Nafion複合膜をPt/Ru触媒(3.0mg/cm²)とPt触媒(1.0mg/cm²)の間に挟み、温度140、圧力14.7MPaの条件で5分間ホットプレスすることで膜-電極接合体(MEA)を作製した。MEAをパッシブ型DMFC単セルに組み込み、3wt%メタノール水溶液を注入し、40における電池特性を測定した。

(4) 長時間使用による劣化の有無の検討:高圧セルに対する錯体導入量0.05g、超臨界流体処理温度60、圧力20MPaの条件でPd(thd)₂-Nafion複合膜を作製した。その複合膜を用い、MEAを作製した。MEAをパッシブ型DMFC単セルに組み込み、DMFC単セルをマブチモーター(株)製ソーラーモーター(RF-500TB)に接続し、室温下で電池として作動させた。モーター電圧はおよそ500mVであった。燃料として3wt%メタノール水溶液を用い、8時間おきに燃料を入れ替え、合計50時間作動させた。電池の使用前と50時間使用後における電池特性の測定を40で行った。また、使用前と50時間の使用後のPd(thd)₂-Nafion複合膜の断面のTEM像を比較した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に高圧セルに対する Pd 錯体導入量における Pd(thd)₂-Nafion 複合膜の XRD パターンを示す。2θ=40.1°および 46.7°のピークは金属 Pd の回折線であり、錯体導入量を増加させるにつれて金属 Pd に起因するピークが強く現れた。また、2θ=12~22°におけるピークは Nafion の非晶質(2θ=16.5°)および結晶質(2θ=17°)に起因するピークである。Pd(thd)₂-Nafion 複合膜の回折線では 2θ=17°近傍のピークが鋭くなっており、超臨界二酸化炭素によって Nafion の絡み合いが緩和され、Nafion のガラス転移温度が低下し、Nafion の結晶化が促進されたと考えられる。

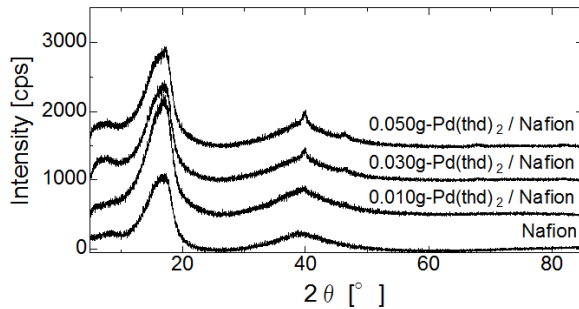


図 1 Pd(thd)₂-Nafion 複合膜の XRD パターン

(2) 図 2 に各 Pd 錯体における高圧セルに対する錯体導入量 0.050g の時の Pd-Nafion 複合膜の TEM 像を示す。Pd(acac)₂-Nafion 複合膜では図 2(a) に示すように粒子径 50-100nm の Pd 粒子が分散しており、Pd 凝集体も見られた。さらに、膜表面には 0.1 μm 程度の Pd 層が形成されていた。ただし、この Pd 層と Nafion の間には密着した界面が形成されており、剥離などの欠陥は見られなかった。Pd(hfa)₂-Nafion 複合膜および Pd(thd)₂-Nafion 複合膜では、図 2(b)および図 2(c)に示すように Pd 層が確認されず、特に Pd(thd)₂-Nafion 複合膜では Pd 粒子径が数 nm-30nm であり、他の複合膜と比較して粒径が最も小さく、粒子数も少なかった。

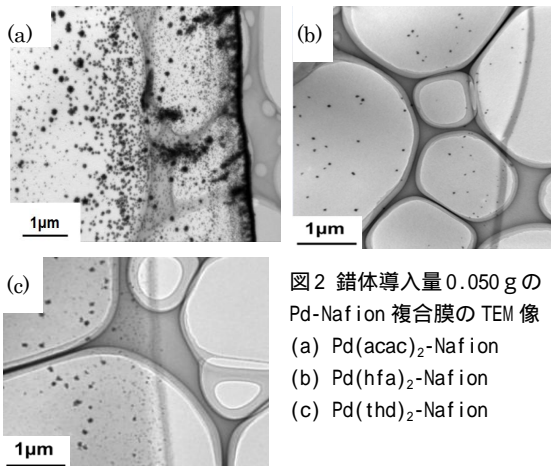


図 2 錯体導入量 0.050 g の Pd-Nafion 複合膜の TEM 像
(a) Pd(acac)₂-Nafion
(b) Pd(hfa)₂-Nafion
(c) Pd(thd)₂-Nafion

(3) 表 1 に EDX による Pd 濃度の測定結果を示す。膜表面の Pd 濃度の傾向は TEM 観察結果と一致した。Pd(hfa)₂-Nafion 複合膜に

おいては、表面の Pd 濃度は低かったが、膜断面中央部の Pd 濃度は他の複合膜と同程度だった。これは Nafion 主鎖におけるフッ素と Pd(hfa)₂ 配位子のフッ素が親和性を持つため、他の Pd 錯体よりも内部にまで拡散されやすくなったためと考えられる。また高圧セルに対する錯体導入量を変えても膜内部の Pd 濃度はほとんど変わらなかった。これは、NaBH₄ 水溶液を用いた還元処理中に Nafion が膨潤し、Pd 錯体が親水基クラスターを經由して移動したためと考えられる。

表 1 EDX による Pd 濃度の測定結果

Complex	Loading amount of complex[g]	Pd content at surface[wt%]	Pd content at center of cross-section[wt%]
Pd(acac) ₂	0.010	25.34	1.74
	0.030	57.47	1.59
	0.050	81.44	1.75
Pd(hfa) ₂	0.010	0.45	0.22
	0.030	1.44	1.12
	0.050	2.35	1.54
Pd(thd) ₂	0.010	1.83	1.03
	0.030	4.02	0.69
	0.050	10.77	0.78

(4) 図 3 に各複合膜の膜表面の Pd 濃度に対する、40 °におけるメタノール浸透率、プロトン伝導率、および選択率 (=プロトン伝導率/メタノール浸透率)の結果を示す。全ての複合膜において、メタノール浸透率は減少し、

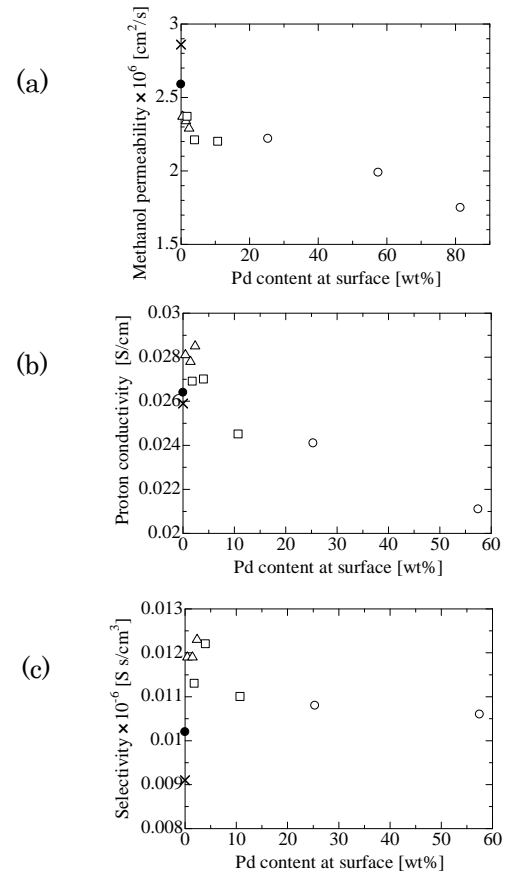


図 3 膜表面の Pd 濃度に対する、40 °におけるメタノール浸透率、プロトン伝導率、および選択率。(x) Nafion; (●) 超臨界二酸化炭素処理 Nafion; (○) Pd(acac)₂-Nafion; (Δ) Pd(hfa)₂-Nafion; (□)Pd(thd)₂-Nafion

Pd はメタノールブロック効果を示した。プロトン伝導率は膜表面の Pd 濃度が 3wt% の所でピークとなった。この濃度では Pd の粒径が小さく、小さい粒径の Pd はプロトン伝導を促進する効果があるものと思われる。膜表面の Pd 濃度が極端に高くなるとプロトン伝導率は低下した。膜表面の Pd 濃度が極端に高くなる状態では Pd は凝集しており、凝集した Pd はプロトン伝導を阻害することが分かった。高圧セルに対する錯体導入量 0.050g の時の Pd(acac)₂-Nafion 複合膜以外の全ての複合膜において、選択率は Nafion より高くなった。特に、膜表面の Pd 濃度が 3wt% の所でピークとなった。

(5) 図 4 に、40 における DMFC 単セルの電池特性結果を示す。ほとんどの複合膜で Nafion 膜よりも優れた性能となった。特に、高圧セルに対する錯体量 0.030g の時の

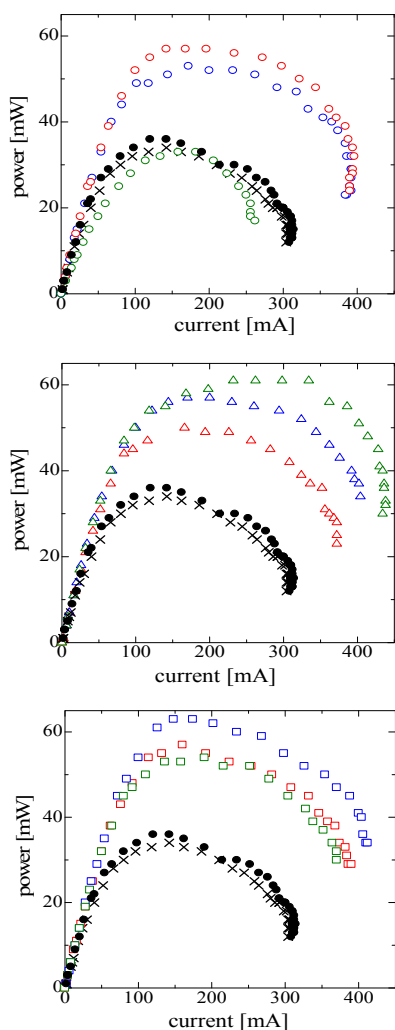


図 4 直接メタノール燃料電池の 40 における電池特性。(x) Nafion; (●) 超臨界二酸化炭素処理 Nafion; (○, ○) 0.010, 0.030, 0.050g Pd(acac)₂-Nafion; (Δ, Δ, Δ) 0.010, 0.030, 0.050g Pd(hfa)₂-Nafion; (□, □, □) 0.010, 0.030, 0.050g Pd(thd)₂-Nafion.

Pd(thd)₂-Nafion 複合膜が優れた性能を示し、最大出力は 63mW となった。しかし、高圧セルに対する錯体導入量 0.050g の時の Pd(acac)₂-Nafion 複合膜は、Nafion よりも低い性能となった。原因として膜表面の過剰な Pd 層により、触媒、カーボン拡散層、電解質の密着した界面が形成されなかったことが考えられる。過剰のパラジウム付着は MEA の形成に悪影響を与える可能性が示唆された。

(6) 図 5 に各複合膜の選択率と最大出力の関係を示す。選択率と最大出力には、ほぼ線形の関係があることが分かった。

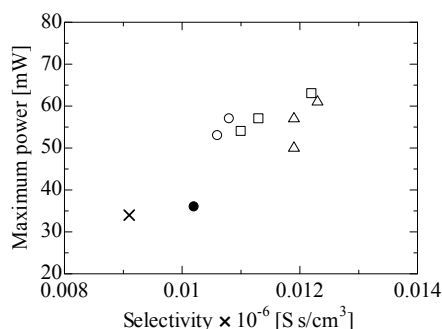


図 5 選択率と電池の最大出力の関係。(x) Nafion; (●) 超臨界二酸化炭素処理 Nafion; (○) Pd(acac)₂-Nafion; (Δ) Pd(hfa)₂-Nafion; (□) Pd(thd)₂-Nafion

(7) 長時間使用による劣化の有無の検討では、DMFC 単セルは 50 時間使用後でも最大出力と起電力ともに使用前からの変化は見られなかった。それにより、50 時間の使用では Pd(thd)₂-Nafion 複合膜は劣化しないことが分かった。使用前と 50 時間の使用後の Pd(thd)₂-Nafion 複合膜の断面の TEM 像を比較した所、使用前後で大きな違いは見られなかった。しかし、使用前には存在していた粒子径数 nm の Pd 粒子が使用後では確認できなかったため、クラスターサイズより小さい Pd 粒子は電池として使用中に膜中を移動し、凝集したと考えられる。

< 引用文献 >

- [1] Kim, D. et al., Solid State Ionics, 178 (2007) 865-870
- [2] Jiang, R. et al., Electro. Solid-State Lett., 8 (2005) A611-A615

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yoshio IWAI, Shun IKEMOTO, Kosuke HARAMAKI, Ryuhei HATTARI, Setsuko YONEZAWA, Influence of ligands of palladium complexes on palladium/Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells by supercritical CO₂ impregnation method, The Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol. 94, 2014, 48-58

Ryuhei Hattori, Setsuko Yonezawa, Yoshio Iwai, Analysis of Nafion membranes for direct methanol fuel cells treated with supercritical CO₂, 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'15), 2015年8月6日, Fukuoka Univ. (福岡市)

Yasuo Hirayama, Setsuko Yonezawa, Yoshio Iwai, Measurement of diffusion coefficients for Pb(acac)₂ in Nafion under supercritical carbon dioxide, 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'15), 2015年8月6日, Fukuoka Univ. (福岡市)

服部隆平, 米澤節子, 岩井芳夫, 直接メタノール燃料電池のための Nafion 膜の超臨界二酸化炭素による改質, 化学工学会第47回秋季大会, 2015年9月9日, 北海道大学札幌キャンパス(札幌市)

Yasuo Hirayama, Setsuko Yonezawa, Yoshio Iwai, Measurement of diffusion coefficients and solubilities for Pb(acac)₂ in Nafion under supercritical carbon dioxide, The 28th International Symposium on Chemical Engineering (the 28th ISChE), 2015年12月5日, Jeju (Korea)

Ryuhei Hattori, Setsuko Yonezawa, Yoshio Iwai, Analysis of Nafion / Palladium composite membranes using supercritical CO₂ impregnation method, The 3rd Joint Symposium of Kyushu Univ.-Shanghai Univ.-Yeungnam Univ. on Chemical Eng. (SKY Symposium), Jan. 2016年1月29日, Kyushu Univ. (福岡市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岩井 芳夫 (IWAI, Yoshio)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80176528

(2)研究分担者

米澤 節子 (YONEZAWA, Setsuko)
九州大学・大学院工学研究院・准助教
研究者番号：50294898