

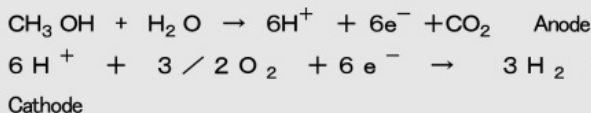
細孔フィリング重合法による燃料電池用電解質膜の開発

新製品開発研究所 平岡 秀樹 窪田 耕三

筆者らは東京大学の山口助教授が考案した細孔フィリング電解質膜の技術を用いて、燃料電池用電解質膜としての実用化を目指して研究している。細孔フィリング電解質膜はサブミクロンサイズの細孔を有する多孔質膜の孔内に電解質ポリマーを充填したユニークな構造の電解質膜である。モバイル機器への応用が期待されている直接メタノール形燃料電池(DMFC)においては、燃料であるメタノールが膜を透過してエネルギーロスとなるクロスオーバーの問題がクローズアップされている。細孔フィリング構造は、燃料電池用電解質膜として通常用いられているポリパーフルオロアルキルスルホン酸系の膜で問題とされていたメタノールのクロスオーバーを軽減することができる。実際、細孔フィリング電解質膜をDMFCに組み込むと高い性能が得られることを確かめ、膜の特性が燃料電池性能に与える影響を調べたので以下に報告する。

1 緒 言

直接メタノール形燃料電池(DMFC)は主に自動車や家庭用電源用途への応用が検討されている水素を燃料とするタイプとは異なり、メタノールを直接セル内に導入して燃料とする燃料電池である。式1にDMFCにおけるメタノールの反応を示した。このように反応には水が関与しているため、DMFCにおいては燃料となるメタノールを水溶液として供給する。DMFCは水素ポンプやガスの加湿器が不要なため小型化が容易で出力密度(取り出せる出力を電池システム全体の体積で割った値)が高く、さらに燃料を取り替える方式により充電から開放され利便性が増すため携帯機器用電源として期待されている。



従来DMFCにはデュボン社のNafion[®]に代表されるポリパーフルオロアルキルスルホン酸系電解質膜の検討例が多かったが、この膜はメタノールとの親和性が高くメタノールのクロスオーバーや膨潤による面積変化などの問題が指摘されている。このため燃料水溶液中のメタノール濃度を上げられず電池システム全体としては出力密度を下げる要因となっていた。また低コスト化という点から、構成材料として炭化水素系などの安価な材料が期待されている。

山口、宮田¹⁾⁵⁾は、サブミクロンサイズの細孔を有する多孔質膜に電解質ポリマーを充填した細孔フィリング電解質膜(以下細孔フィリング膜)がメタノールのクロスオーバーを抑制できることを見出した。それによると、多孔質膜基材により強度を保持し充填ポリマーによってイオン伝導性を発現させることができるため、基材やポリマーの

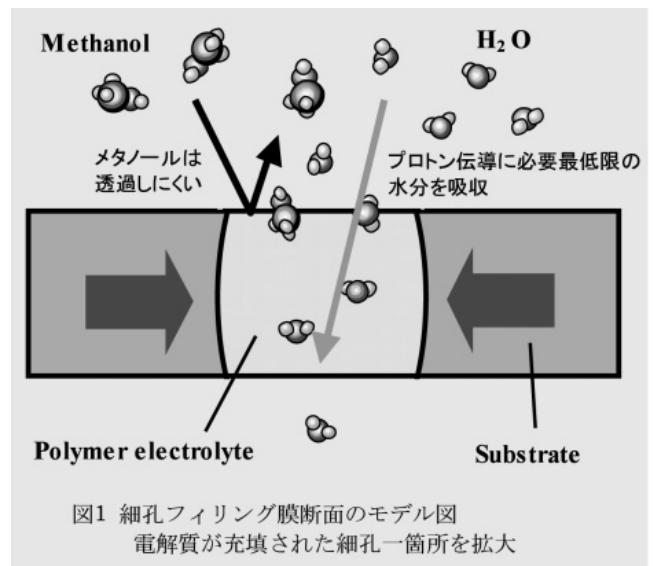


図1 細孔フィリング膜断面のモデル図
電解質が充填された細孔一箇所を拡大

分子設計によって膜特性の制御が可能である。燃料電池を使用する場合、利用する電流密度は使用状況により異なるため、このように設計の自由度が高い膜を適用することによりシステム全体としての最適設計をすることを提唱している。

細孔フィリング膜のメタノールクロスオーバー抑制機構のモデルを図1に示す。細孔中のポリマー電解質内ではスルホン酸基などの極性基と水が会合した直径が数nm程度のクラスターが存在し、この中をプロトンが通ると考えられている。このような親水部分は水を吸収しやすいため、膨潤すればするほどメタノールも水に伴って膜を透過してしまう燃料クロスオーバーの問題が発生する。細孔フィリング膜の構造では膨潤による体積変化を抑えることができるので、メタノール透過量を低減することが可能となる。本報ではポリオレフィン系多孔質基材に2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸(ATBS)系のポリマーを充填した膜の特性、およびこれをDMFCに応用した場合の結果について報告する。

2 実験

2.1 電解質膜の調製

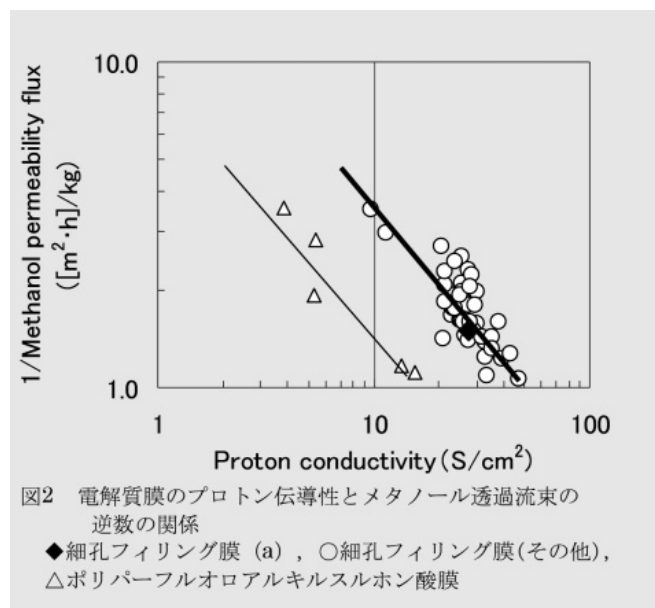
2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸(東亜合成(株)製(ATBS))、架橋剤、および紫外線ラジカル重合開始剤を蒸留水に溶解したモノマー溶液中に、架橋ポリエチレン(CLPE)製多孔質膜基材を浸漬し、基材の細孔にモノマー溶液を充填した。次にその膜をガラス板に挟み、高圧水銀ランプを用いた紫外線照射により重合させ電解質膜を得た。この膜を1N塩酸および蒸留水で洗浄した後、各種測定を行なった。

2.2 膜特性の測定

得られた電解質膜のプロトン伝導度は膜を蒸留水で膨潤させた状態で25℃におけるインピーダンスを測定して求めた。メタノール透過性については、10%メタノール水溶液を入れた容器と蒸留水を入れた容器の間に予め水で膨潤させておいた膜を挟み、一定時間後に蒸留水側に透過したメタノール量をガスクロマトグラフにより求める透析法によってメタノールの膜透過性の指標となる透過流量を算出した。膜の膨潤による面積変化率については、乾燥した膜を濃度の異なる25℃のメタノール水溶液に1時間浸漬し、浸漬前後の膜面積変化により算出した。

2.3 DMFCの運転

カーボンペーパー上に触媒インキを印刷して触媒付き電極を作成し、触媒層を膜側として2枚の電極で電解質膜を挟み、加熱プレスして膜電極接合体(MEA)を作成した。アノード側触媒にはPt-Ru/C(Pt+Ru量3mg/cm²、田中貴金属工業(株)製)、カソード側触媒にはPt/C(Pt量1mg/cm²、田中貴金属工業(株)製)を用いた。MEAを単セルにセットし、電流-電圧(I-V)特性を測定し、さらに連続運転による経時変化を追跡した。燃料には1~3mol/lのメタノール水溶液を、酸化剤としては純酸素を用い、何れも常圧で使用した。

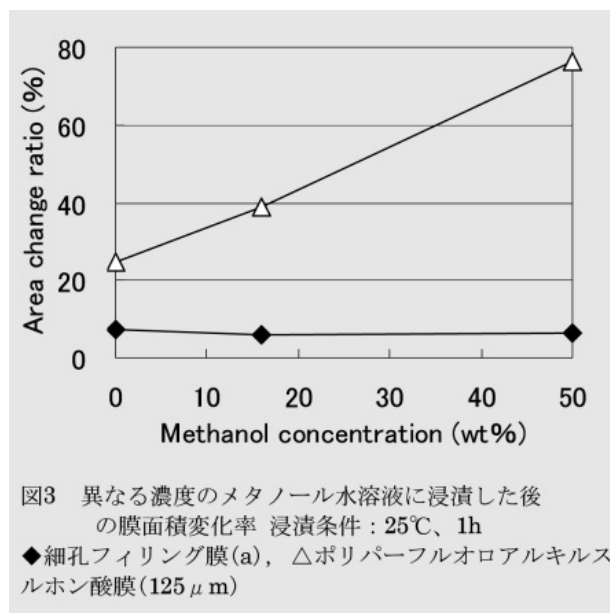


3 結果と考察

3.1 膜特性

プロトン伝導性およびメタノール透過性を評価した結果を図2に示した。このグラフの縦軸ではメタノール透過流量の逆数をプロットしているため、グラフの右上にいくほどプロトン伝導性が高く、メタノールクロスオーバーが抑制された特性バランスの良い膜であることになる。多孔質基材の厚さや空孔率およびポリマー充填量を変化させてこれらの数値を測定したところ、これらはほぼ直線関係となった。プロトン透過性とメタノール透過防止性は材質が同じであればトレードオフの関係にあり、前出の山口らの結果⁴⁾とよく一致した。今回得られた直線(トレードオフライン)は、比較に用いたポリパーフルオロアルキルスルホン酸系電解質膜の線より右上にあり、より特性バランスが良好な電解質膜が得られることを示している。以降の説明では図2にプロットした膜の中で比較的高いプロトン伝導性の膜である[細孔フィリング膜(a)]を用いて各種評価を行った結果を示す。細孔フィリング膜(a)の膜厚は約20μmである。

図3にはメタノール水溶液に浸したときの膜の面積変化率とメタノール濃度との関係を示した。ポリパーフルオロアルキルスルホン酸系の膜ではメタノール濃度の増加に伴って膜面積が著しく増加するが、細孔フィリング電解質膜では面積増加量そのものが少なく、濃度変化と面積変化量はほとんど無関係であることが判った。これらのことからDMFCの燃料として高い濃度のメタノールが使用できると予想される。



3.2 DMFCとしての性能評価

細孔フィリング電解質膜を用いたDMFCの電流-電圧特性を図4に示した。使用した燃料のメタノール濃度は80%においては2mol/lを用い、60%以下においては3mol/lとした。この電流-電圧特性から出力を換算すると、細孔フィリング膜(a)を使用した場合40%、50%、60%および80%におけるMEA有効面積あたりで換算した最高出力はそれぞれ0.07、0.10、0.13および0.17W/cm²であり、低

い温度でも比較的高い出力が得られることが判った。

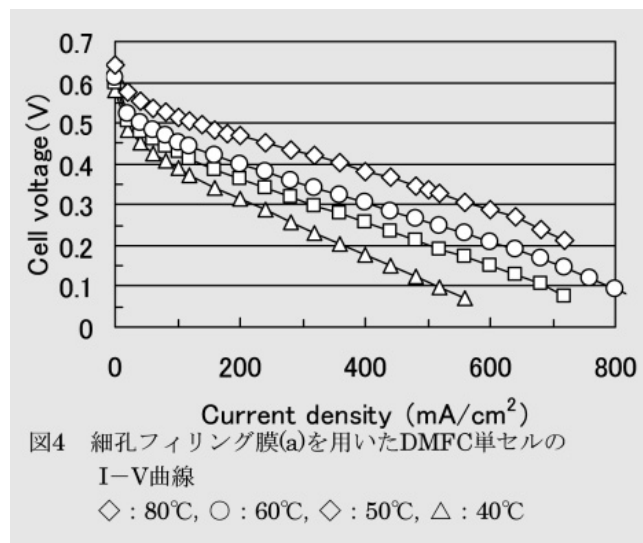


図4 細孔ファイリング膜(a)を用いたDMFC単セルのI-V曲線
◇ : 80°C, ○ : 60°C, □ : 50°C, △ : 40°C

最後に細孔ファイリング膜(a)と同じ組成で作成した膜を使ったDMFCについて1日約10時間の断続運転を行ない、一回毎の運転開始後から2時間後の電圧をプロットした結果を図5に示した。運転開始から200時間前後の初期に出力低下が認められるものの運転時間の合計で700時間、on-off回数70回以上(電池に組み込んでから5ヶ月以上経過)の運転を続けることができた。この結果は初期の電圧低下がまだ大きく、実用化のためには耐久性をさらに改良する必要があることを示している。

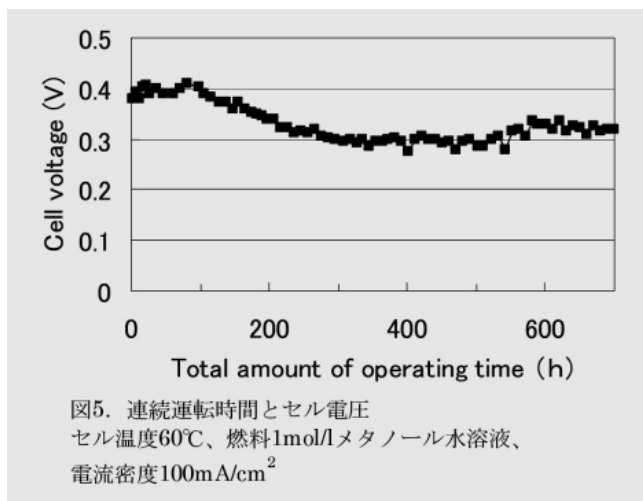


図5. 連続運転時間とセル電圧
セル温度60°C、燃料1mol/lメタノール水溶液、
電流密度100mA/cm²

4 まとめ

細孔ファイリング電解質膜は材料の選択により膜特性をコントロールできるという特長がある。本研究において多孔質基材にATBS由来の電解質ポリマーを充填した膜を作成しその性質を評価した結果、高いプロトン伝導性とメタノール透過防止性を示しDMFCに適した性能であることが判った。さらにこの膜をDMFCに組み込んで運転したところ良好な電池性能が得られた。現在、より耐久性を高めるべく研究中である。

謝 辞

最後に本研究にあたり、御協力いただきました大学関係者の方々、基材を提供していただいたメーカーの方々に感謝いたします。

引用文献

- 1) T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *J. Membrane Sci.*, 214, 283-292 (2003).
- 2) T. Yamaguchi, H. Hayashi, S. Kasahara, S. Nakao, *Electrochemistry*, 70, 950-952 (2002).
- 3) T. Yamaguchi, M. Ibe, B.N. Nair, S. Nakao, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 1448-1453 (2002).
- 4) 山口猛央, *電気化学*, 70, 644-648 (2002).
- 5) T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *Advanced Materials*, submitted, 15(14), 1198-1201 (2003).
- 6) 平岡秀樹, 窪田耕三, 山口猛央, 第10回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 2003, 288-291.