

ダイレクトエタノール燃料電池の開発

Elemental Technology Development of Direct Ethanol Fuel Cell

田中 正治^{*}
Shohji TANAKA

木村 興利^{**}
Okitoshi KIMURA

臼井 祐馬^{***}
Yuuma USUI

阿部 俊一^{***}
Shunichi ABE

伊藤 雄二^{****}
Yuuji ITOH

要 旨

地球規模の深刻な気候変動、資源・エネルギー問題を背景に水素エネルギー、再生可能エネルギーへの期待が急速に高まってきている。小型高性能二次電池の代替が可能でアルコールをそのまま燃料として用いる燃料電池（DAFC）に対する期待は大きい。DAFCにおいてエタノールが燃料として利用できると利点は多いものの、その実現には本質的なブレークスルーが必要である。

本報告では上記燃料電池デバイス実現の観点からプロトタイピング研究、応用開発（燃料電池で駆動するプリンター）を端緒に、並行して材料・デバイス開発へと進んだ開発方法とその結果をレビューする。エタノールの直接酸化に必須となる高活性電極触媒を中心にダイレクトエタノール燃料電池（DEFC）の実現に向けた基幹材料の開発と課題について報告する。

ABSTRACT

In an environment marked by global serious climate change and energy problem, expectation to the hydrogen energy or the renewable energy rises rapidly. At a point having the potential that it can replace a small high-performance secondary battery, a direct alcohol fuel cell (DAFC) attracts interesting attention and expectation as a portable power supply. From the perspective of the energy density and availability of bio-fuel, ethanol is more preferable to the other alcohol as fuel. Despite all the advantages, an essential breakthrough is necessary for the realization when we can use ethanol as fuel.

In this report, the development approach and its result that went ahead through a study on prototyping of the fuel cell and its application (prototype printer operated by fuel cell power system) in parallel with materials and the device development are reviewed. Focusing on the high active electrocatalyst which becomes indispensable to the direct oxidation of ethanol, the development result, remaining problems, and the future prospects of basic materials for the realization of a direct ethanol fuel cell (DEFC) are reported.

* グループ技術開発本部 グループ技術企画室

Corporate Technology Planning Center, Corporate Technology Development Group

** 研究開発本部 先端技術研究センター

Advanced Technology R&D Center, Research and Development Group

*** グループ技術開発本部 プリンティング技術開発センター

Printing Technology Development Center, Corporate Technology Development Group

**** 生産事業本部 生産技術センター

Production Engineering Center, Production Business Group

1. はじめに

1-1 背景・目的

深刻な地球規模の気候変動、温暖化問題や資源・エネルギー問題を背景に水素エネルギーや再生可能エネルギーへの期待が急速に高まっている。燃料電池はこれらの問題に対処できる有力な手段の一つとされ研究、実用化開発が進展している。ダイレクトアルコール形燃料電池（DAFC）はエネルギー密度が大きいアルコールを直接に燃料として利用できるデバイスであり、特に小型、携帯型燃料電池として期待が大きい。最近は原油価格の高騰、二酸化炭素排出削減、エネルギー戦略の面からバイオエタノールが注目されている。食料資源との競合など現時点ではバイオエタノール普及の課題はあるものの、エタノールは燃料としてのエネルギー密度がメタノールよりさらに大きく、水素、メタノールやその他の有機液体燃料と比較して低毒性、安全性、ポータビリティの利点から注目されている。

ダイレクトエタノール形燃料電池（DEFC）の実現を目指し10数年前からエタノール電極酸化の基礎研究が活発化し、近年多くの研究例が報告されている。DEFCのうち、カチオン交換膜を電解質膜とするタイプの燃料電池（PEMFC）は、燃料を供給する燃料極においてエタノールの酸化反応が進みにくく実用的なセル発電特性を得ることが困難であった。この問題に対処するためにPt（白金）をベースとした合金触媒についてLamy¹⁾、Zhou²⁾らの研究報告があり、最近ではAntoliniらによるレビューがある³⁾。国内でも数例の基礎研究が見られる。本開発では世界に先駆けてDEFCの実現を図るために、エタノール電極酸化に有効な高性能電極触媒並びに電解質膜を主課題として実施した。

1-2 アプローチ方法

未だ実現されていないDEFCタイプの燃料電池デバイスの開発を目指して燃料電池のプロトタイピング研究、応用研究を端緒に、これと材料研究を同時並行で開発を進めた。

1) プロトタイピング研究と応用開発

ダイレクトメタノール形燃料電池（DMFC）はDAFCの一つの実施形態であり、メタノールを直接に燃料として用い実用的な出力が得られつつある。したがってDAFCのアプリケーションを具現化するプロトタイピング研究に適しており、特に発電モジュールの制御、出力制御に力点を置き、DMFCの応用開発例としてリコー製プリンター（GELJET IPSiO G505）を完全なワイヤレスで駆動するための要素技術を開発した。最終の開発目標とするDEFCはDMFCと要素技術が共通であり、エタノール燃料への早期代替を目指す手段として開発を位置付けた。

2) 高活性電極触媒の開発

メタノールと異なり、C-C結合をもつエタノールは電極を用いた直接酸化（エタノール電極酸化）により効率よく出力を得ることが困難である。その理由の一つは、燃料極における酸化反応の活性化過電圧（=一定の酸化電流を得るために反応を活性化するのに必要なエネルギーに関係する電極電位の分極）が大きいことである。この活性化過電圧を低減するためにスパッタ法という当該分野では比較的新しい手法を用いてPtをベースとする多元合金系、Ptと金属酸化物の複合化など新規なアノード（燃料極）酸化用触媒材料を開発した。加えてエタノール電極酸化では反応の進行に伴い生成し、エタノールの完全な酸化への障害となる酢酸の酸化に注目し、半電池（ハーフセル）および燃料電池単セル（シングルセル）を用いて触媒活性の評価と反応生成物の分析を実施した。

3) 高機能電解質膜の開発

DAFCの単セルを構成する膜・電極接合体（MEA）の中心に位置する電解質膜は燃料を供給する燃料極と酸素還元を行う酸素極（空気極ともいう）に挟持されており、アルコール燃料が電解質膜を透過して酸素極に浸透するアルコールクロスオーバー（ACO）が燃料電池の出力低下の大きな要因となっていた。電解質膜のイオン伝導性とACO特性の両者を改善するため含フッ素ポリマーを基材とし、ホスフォン酸基含有モノマー、スルフォン酸基含有モノマーをブレンドして塗布形成するポリマーブレンド法を用いて新規電解質膜

およびその高機能化技術を開発した。

2. 技術

2-1 DAFCの動作原理と構成

2-1-1 原理

Fig.1に示されるように燃料電池の電極反応は燃料極（負極となる）における酸化反応と酸素極（正極となる）における還元反応からなる。燃料極（アノード）に供給されたアルコール燃料はアノード触媒（Anode catalyst）によって直接酸化される。電極を用いた直接酸化によって生じたプロトンは電解質膜（Polymer electrolyte membrane）を伝導し、カソード触媒（Cathode catalyst）を有する酸素極（カソード）において酸素と、燃料極で生じて外部回路を伝導した電子とで還元反応を行う。

燃料としてメタノールを供給した場合、燃料極では、
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{CO}_2$

酸素極では、

$3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

の電極反応が起こる。

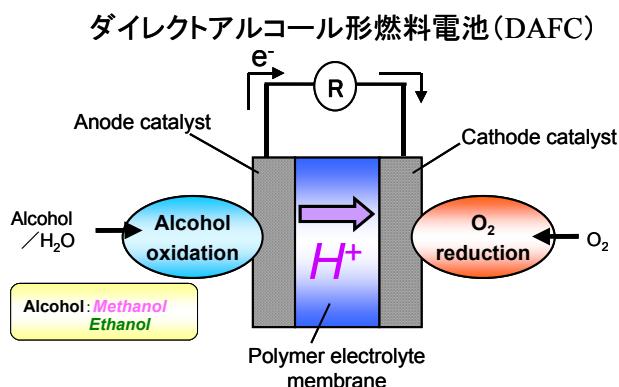
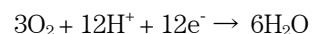


Fig.1 Principle of DAFC operation.

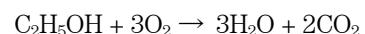
一方、燃料としてエタノールを供給した場合、燃料極では、

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 2\text{CO}_2$

酸素極では、



したがってエタノールでは全反応は次のようになる。



上記の電極反応によって得られる理論上の起電力はエタノール燃料の場合、約1.145Vである。燃料極の反応をみると、メタノールの場合6電子反応であるがエタノールの場合は12電子反応であり、燃料が持つエネルギー密度は理論上エタノールが有利であることが分かる。

2-1-2 構成

Fig.2にDAFCの構成要素となるMEA（膜・電極接合体）の外観を示す。一般的なカチオン交換膜を電解質膜とするタイプの燃料電池と同様に、このMEAが単位となり燃料となるアルコール水溶液、酸化剤となる空気（酸素）の供給チャネルをもつセパレーターを介してこのMEAとセパレーターを交互に積層してスタックを構成する。これにより所定の出力が得られるような燃料電池スタックとなる。燃料電池スタックは発電制御を行うためのBOP（Balance of Plant）と呼ばれる補機アセンブリを加えて発電モジュールに、さらに外部の負荷装置を稼動させるための出力制御器などを備えて電源システムとなる。補機としては燃料、空気（酸化剤）を供給するためのポンプ、プロア、気化した液体から水を回収する凝縮器、送風ファン、各種センサーなどがある。



Fig.2 External appearance of MEA.

燃料電池の出力は直流電圧で得られるため外部の電子負荷を接続して利用するには、DC-DCコンバータなどの電圧調整器を用いて出力調整を行っている。

2-2 応用開発

2-2-1 燃料電池駆動プリンタの開発課題

現状では応用開発に適したDAFCはメタノール燃料を用いたDMFCが最適である。自社のプリンターを完全なワイヤレスで稼動するためのシステム技術を獲得し、要素技術としてDMFC発電モジュールの発電性能、ポータビリティを確保するために以下の主課題を抽出し開発した。

- 1) DMFC出力の安定制御
- 2) 高効率燃料消費制御
- 3) 生成水処理
- 4) システムの小型化

システムの系全体の制御、バックアップ機能として二次電池を併用したDMFCハイブリッド電源システムとした。

2-2-2 プロトタイプ開発結果

プロトタイプ開発は二期にわたり第一期では上の課題のうち、1) DMFC出力の安定制御、2) 高効率燃料消費制御に注力した。第一期ではDMFCを用いたハイブリッド電源システムの目標仕様を設定し試作1号機（プロトタイプ1）としてプリンターを完全ワイヤレスで駆動するコンセプトモデルを完成し対外的な公表を行った。

Table 1にDMFC発電モジュールを用いた応用シス

ムであるハイブリッド電源システムの開発目標と結果を示す。目標仕様として設定したプロトタイプ1は要素技術の設計を通じて課題解決をはかった結果、発電モジュールとしては概ね目標仕様を達成した。この発電モジュールを用いプロトタイプ1で開発したハイブリッド電源システムは、燃料供給方式のカートリッジ化を除き目標とする仕様を達成した。上述の1) DMFC出力の安定制御に対しては、DMFCの発電動作時のモジュール表面温度変動幅を5°C以内に制御するため多値燃料給液制御方式を採用し、表面温度に応じた多値燃料給液制御によって出力変動幅を従来の2値制御方式に比べ温度変動幅を1/2に抑えることができ安定した出力が得られた。この結果燃料電池の出力は化学反応に由来し、温度に応じた制御が有効であることが検証できた。DMFCの発電方法は高濃度メタノール水溶液燃料に対し生成水を含む水を液送ポンプ用いて供給し、希釈循環させる方式である。上述の2) 高効率燃料消費制御に対しては、燃料消費を可能な限り抑えるためにプリンターの待機と連続プリントモードの二つモードに着目した。制御方法は負荷のこの二つのモード対し発電制御パターンを設けモードに応じた発電制御を行う方式とした。プリンター待機時には制御系に必要な電力分だけ発電し、連続プリントモード時には駆動系と制御系に必要な電力を発電、供給することで負荷モードに応じた発電制御と多値燃料給液制御を併用し、この方式を取らない場合と比較して燃料消費を半減することができた。Fig.3にプロトタイプ1のコンセプトモ

Table 1 Specifications of DMFC module and its application system.

	発電モジュール		ハイブリッド電源システム	
	目標仕様 (プロトタイプ1)	改良仕様 (プロトタイプ2)	目標仕様 (プロトタイプ1)	改良仕様 (プロトタイプ2)
出力電圧	定格20V	定格14V	2系統:5.1V,37V	2系統:5.1V,37V
定格出力	定格20W	定格20W	定格36W (最大42W)	定格36W (最大42W)
使用燃料	54wt%以上のメタノール 水溶液	54wt%メタノール 水溶液	54wt%以上のメタノール 水溶液	54wt%メタノール 水溶液
燃料供給方式	—	—	カートリッジ 燃料希釈強制循環方式	簡易カートリッジ 燃料希釈強制循環方式
容積	W200×D240×H55 (mm)	W67×D64×H115 (mm)	6.0L 以下	3.55L
重量	4.5kg	2.2kg	12.0 kg 以下	3.6kg
起動時間	定格出力まで20分以内	10分	瞬時起動 (二次電池併用)	瞬時起動 (二次電池併用)
表面温度	70°C (起動時80°C) 以下	67°C (起動時74°C)	ケース上下面55°C 以下	53.6°C

デルを示す。プリンター製品のベースユニットとしてDMFCハイブリッド電源システムを設置し、商用電源を用いずにプリントデータを無線で受け取り印刷を可能とした完全なワイヤレス動作が実現できた。

プロトタイプ開発の第二期は、電源システムとしての利便性を意図した仕様として主にプロトタイプ1の小型軽量化に注力した。改良仕様として達成したプロトタイプ2の仕様を同じくTable 1に示す。プロトタイプ2の開発ではDMFC発電モジュールの出力電圧、定格出力をプロトタイプ1と同一としたまま、モジュールサイズを可能な限り小さくすることに努めた。



Fig.3 External appearance of applied system of DMFC (Prototype 1).

Fig.3に示されるプロトタイプ1で開発したDMFCハイブリッド電源システムは、DMFC発電モジュールのスタック容積が800ccであったが、プロトタイプ2では出力を維持したまま約300ccと半分以下に抑えることができた。これはセパレーターなど構成部品の形状の見直しによる効果が大きい。小型化の手段としてはその他に、

- ・ ワンチップマイコン、FPGAを利用した制御回路の集積や小型DC-DCコンバーター使用による制御基板の集約
 - ・ 送液ポンプ、空気プロア仕様見直しによる小型化、静音化
 - ・ 凝縮器（ラジエーター）効率向上による小型化
 - ・ 各構成部品の形状見直し、ユニットの再配置などデッドスペース低減による小型化
- などを推し進めた。

プロトタイプ1では発電制御の都合上余分な生成水が生じることで、排水用タンクを設けて余分となった生成水を排水しており、電源システムとしての利便性とシステム全体の小型化の障害となっていた。この課題に対処する方法として余分な生成水を作らない制御方法を検討した。具体的には発電モジュールの反応によって生成した水を回収する水タンクと希釀循環用タンクには新たに開発した水位センサーを配置し、水位に応じて凝縮器に送風する冷却送風ファンの回転数を制御し生成水の生成量と蒸散量のコントロールを行った。

この凝縮器に送風する冷却送風ファンの制御により、プロトタイプ1において必要としていた約200ccの排水タンクがプロトタイプ2では不要となっている。前述の生成水の処理に関するDMFC発電モジュールの制御方法の概念図をFig.4に示す。

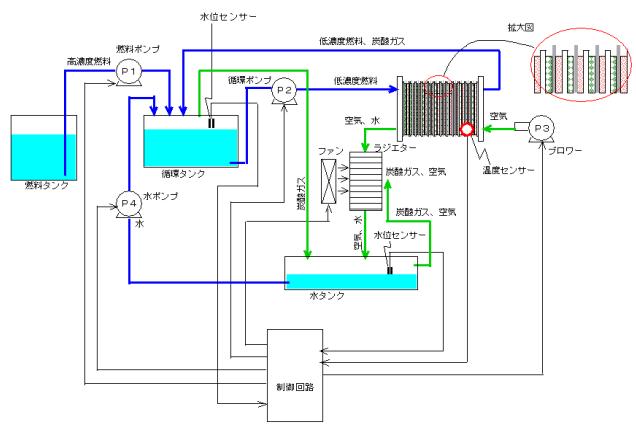


Fig.4 Block diagram of the BOP control system for DMFC module (Prototype 2).

上述のように、DMFC発電モジュール出力の安定制御、効率の良い燃料消費と生成水の処理方式に工夫を加えたことによる排水タンクの不使用、補機類の小型化により、ハイブリッド電源システムはTable 1に見られるように改良型のプロトタイプ2はプロトタイプ1と比べて容積、重量共に大幅に削減することができた。実用化に備えた更なる課題としては、長時間の発電持続性のためさらに高濃度のメタノール水溶液燃料を用いた希釀循環制御方法の検討、ポータブル化への対応

として傾斜した状態でも給液や循環が可能となる機構を設けた電源システムの開発、交換容易な燃料カートリッジの開発などが今後の課題として残されている。

2-3 高活性電極触媒の開発

2-3-1 電極触媒の開発課題

一般にDAFCの起電力はカソード分極電位とアノード分極電位の差となる。電流を得ない状態での理論的な起電力(EMF)は前述のようにエタノールの場合は1.145Vとなるが、燃料極における酸化反応を進めて大きな電流を得ようすると従来の触媒Pt, Pt-Ru (Ruはルテニウム)ではアノード過電圧(Anode Overvoltage)が急激に大きくなり、Fig.5に示されるようにPtやPt-Ruより過電圧の小さい触媒Pt-Ru-X(Xは第三元素)など高活性な新規触媒が求められる。

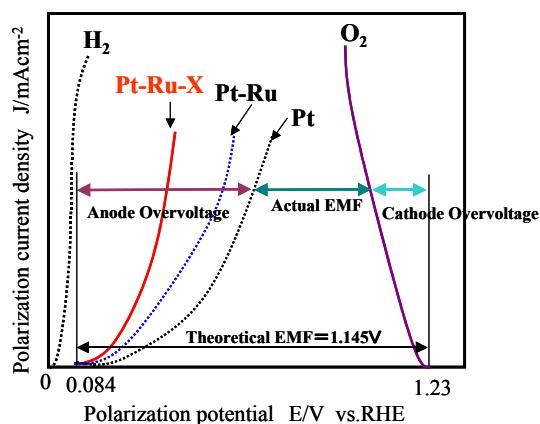


Fig.5 Conceptual polarization diagram of DEFC.

2-3-2 開発方法

(1) スパッタ法による触媒材料の作製

Au(金)やSi(シリコン)など電気化学的に安定な材料を基板として多元同時スパッタ法を用いてPtおよび第二、第三元素を含む合金薄膜を形成した。二元～四元系および反応性スパッタによる触媒薄膜形成にはロードロック式スパッタ装置(ULVAC, CS-200S)を用いた。

(2) アルコール電極酸化の測定

上記(1)で得た電極を作用極として、三電極式セルを用いて主にCV(Cyclic Voltammetry)法によるアルコールの電極酸化特性を測定した。参照極にはAg/AgCl(sat.KCl)を、対極には白金線を用いCV測定を1.0 mol dm⁻³のアルコール水溶液と0.5 mol dm⁻³硫酸水溶液を混合した電解液中で主に常温で行った。また、質量分析装置(HIDEN ANALYTICAL, HPR-40)を用い定電解法(Stationary potential electrolysis)による電極酸化の反応生成物分析を実施した。

(3) 単セル発電特性の評価

上記(2)で得られた電極酸化特性をもとに、いくつかの触媒材料を用いてMEAを作製した。一部はスパッタ法を用いてMEAの触媒層を形成した。これらのMEAを用いてメタノールまたはエタノール水溶液を燃料として燃料極に供給し、カソードには加湿空気を供給して単セルの発電試験を実施した。

(4) 高温下におけるアルコール、酢酸の電極酸化とその反応生成物の分析

上記(2)で得られた電極酸化反応生成物の分析、(3)で得られた単セル発電I-V特性などの結果から、反応過程に大きく影響していると注目したエタノール電極酸化の反応生成物である酢酸に対して温度範囲を250°Cまで拡大して電極酸化特性をCV法により測定した。作用極として、(1)のスパッタ法を用いて合金薄膜や、Ptと金属酸化物の複合系薄膜を形成した電極を用いた。電極酸化の測定方法は(2)と同様であるが、高温下でCV測定を行うためオートクレーブ並びに基準電極として圧力平衡型外部参照電極を備えた三電極式測定セルを用いた。加えて高温下の電極酸化反応による反応生成物の分析を実施した。

2-3-3 開発結果

1) 二元、三元合金系触媒の電極酸化特性

Au, Si, およびGC(ガラス状炭素)基板上にスパッタした二元系触媒、三元系触媒ではAuを基板としたものが最も良いメタノール、エタノール電極酸化特性を示した。Sn(スズ)を含有する合金系はSnの組成比率やスパッタ時の基板加熱温度に影響を大きく受け、Pt

とSnとの合金化や固溶体形成など特性に影響する状態が変わることが分かった。エタノールの電極酸化はPt-RuよりもSn, W(タンゲステン)元素を含有する合金系の特性が良好でFig.6に示されるように、Pt-Ru-Wの三元系触媒はエタノール酸化の立ち上がりを示すオンセット電位が低く、大きい酸化電流値が得られた。定電解法によって0.5V(vs. Ag/AgCl)に保持した酸化特性も良好な特性を示した^{4),5)}。

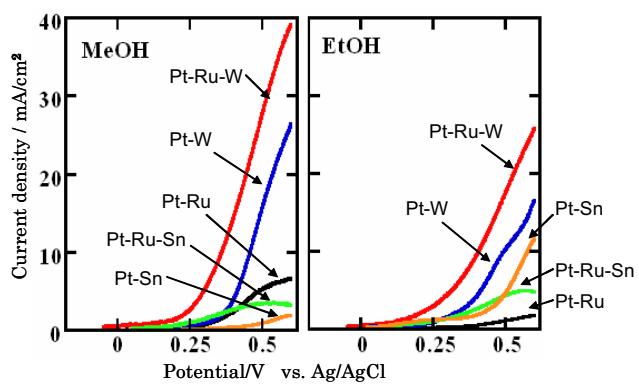


Fig.6 Voltammograms of Pt-Metal alloy electrodes in 0.5M H₂SO₄ + 1M methanol or ethanol solution compared to Pt-Ru. Substrate; Au, Heating temperature; 300 °C, Scan rate; 10mV/s.

2) エタノール燃料を用いた単セル発電試験と電極酸化反応生成物

Pt-Ru/C(カーボン微粒子Cに担持されたPt-Ru触媒材料)を用いて作製したMEAを比較対象として、種々の触媒材料を用いてMEAを作製し有効面積5cm²の単セル発電試験をメタノールおよびエタノールを用いて実施した。Ptの使用量はすべて1mg/cm²となるように調製した。MEAの電極層はスプレー法で作製するか、またはこの電極層にさらにスパッタ法を用いて付加的に触媒を付加したものを評価した。その結果、Fig.7に示されるようにアノード触媒としてPt-Sn(Pt:Sn=2:1)/C触媒層にPt, Ruを二元同時スパッタ法により形成したMEAを用いた単セルが最も良好な発電特性を示した。エタノール発電では100mA/cm²の電流負荷に対して43mW/cm²、最大電力密度46mW/cm²が得られたが電流負荷をさらに増大すると急速にI-V特性が変化した。こ

れは反応生成物の増大によって濃度分極の影響が大きくなったものと推測した。Stimmingらの研究報告⁶⁾を参考にエタノール電極酸化反応における生成物を確認した。Fig.8はその結果であり縦軸は反応系内の各物質の濃度変化、横軸は電極反応に要した電気量であり反応の進行度を示す。触媒材料Pt-Ru/Cを用いたFig.8のエタノール電極酸化は反応を進めるにつれてアセトアルデヒドから酢酸への逐次的反応によって生成物ができ、大半は酢酸の酸化が進まないまま試験セルのような閉鎖系ではその濃度が次第に増加することが分かった。Pt-Sn/Cを用いても同様の結果となった。単セル内の電極反応でも同様な反応生成物の影響が考えられる。

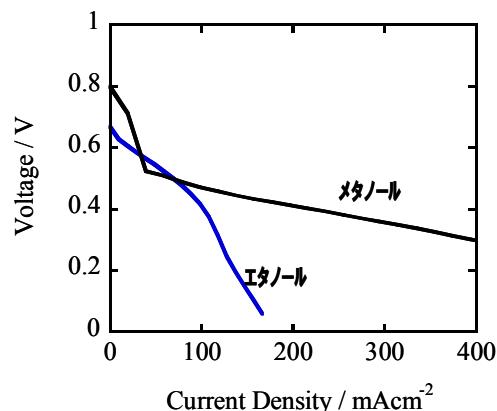


Fig.7 Single cell I-V characteristics of the direct alcohol fuel cell at cell temperature of 80°C.

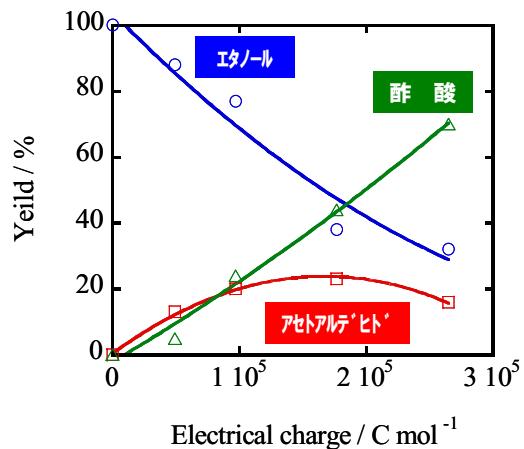


Fig.8 Analytical study on electro-oxidation reaction of ethanol. Stationary electrolysis of ethanol electro-oxidation at 0.5V vs. Ag/AgCl and 23°C.

3) 高温下における電極酸化

電極酸化による酢酸の反応挙動を調べるために、加えてアルコールの電極酸化による温度依存性を見るためにオートクレーブを用意し数種類の触媒材料の電極酸化特性を調べた。オートクレーブは250°Cまで温度が制御できるものを使用し、ここでは圧力平衡型外部参照電極と電解セル間の熱拡散電位等の補正を行い基準電位とした⁷⁾。触媒材料はいずれも金(Au)基板にスパッタ法により形成した薄膜を使用した。Pt-Ru, Pt-Wは二元同時スパッタ、Pt-W+O₂はPtとWの同時スパッタにおいて酸素ガスを添加して作製した。

Fig.9に250°Cまでの高温下においてCV法により測定した結果を示す。この結果より酢酸の電極酸化を行うと、Pt-W+O₂の触媒材料がより低温で大きい酸化電流が得られることが分かる。メタノール、エタノールの電極酸化についても250°Cまでの温度で実施した結果、Pt-W+O₂や、PtとSnO₂(Sbドープ酸化スズ)を同時スパッタしたもの、すなわちPtと金属酸化物の複合体がより高活性を示す結果となった。

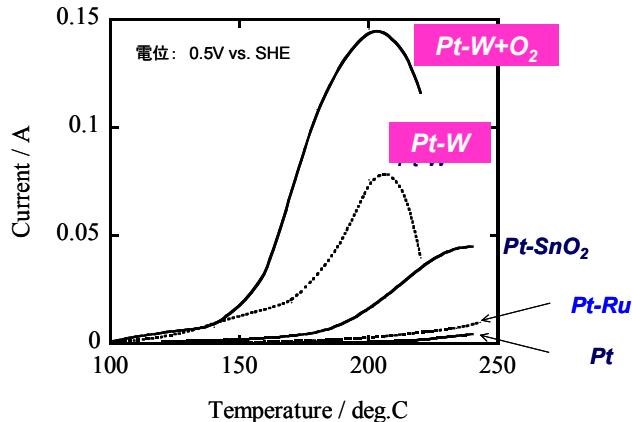


Fig.9 The result of temperature dependence of the electro-oxidation of acetic acid at 0.5V vs. SHE for various catalytic thin films.

酢酸の電極酸化反応による生成物を調べるために200°Cに保持したまま定電解法によって電極酸化し、オートクレーブからのガス成分に対し窒素ガスをキャリアガスとして質量分析装置に導入して分析した。その結果、対極で発生した水素、並びに酢酸の酸化反応によるメタン、二酸化炭素が検出された。Fig.10に分析の結果を示す。Fig.10で上図は酢酸を含まない電解液(バックグラウンド測定)と酢酸を含む電解液によるそれぞれの電極酸化で発生したガス分析の質量スペクトルを重畠したもの、下図は上図の質量スペクトル強度(分圧を示すスペクトル値を分圧値:Torrで表示)からバックグラウンド測定分を差し引いたものである。

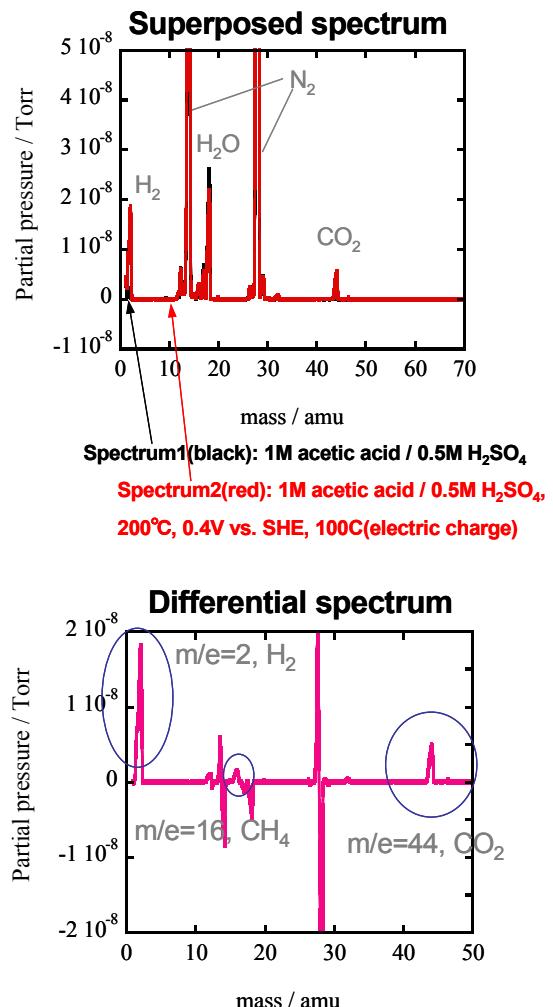


Fig.10 The analytical measurement of the gaseous products derived from electro-oxidation reaction of acetic acid at high temperature.

2-4 高機能電解質膜の開発

2-4-1 電解質膜の開発課題

一般的な固体高分子形燃料電池用電解質膜としてDuPont社のNafion膜に代表されるパーカルオロスルホン酸(PFSA)系の膜が用いられている。この材料は複雑な合成工程を経て作製されており低コスト化が難しいとされている。成膜性が良好なグラフト型フッ素樹脂とプロトン伝導性を有するモノマーを混合して作製できるポリマーブレンド膜製法は材料の選択性が広く、かつ作製工程を簡便にすることができる低コスト化に有効と考えられる。我々はこのポリマーブレンド法による電解質膜の作製を検討し^{8,9)}、グラフト型フッ素樹脂中でプロトン酸基を含有するモノマーを架橋させ高いプロトン伝導度をもちメタノール透過性が小さい電解質膜を作製することを目的とした。作製した電解質膜は初めにDMFCへの適用を検討し評価を行った上、将来的にはDEFCへの適用を目指した展開を意図して開発した。

2-4-2 開発方法

グラフト型フッ素樹脂の溶液に対してホスフォン酸基含有モノマー(アシッドホスホキシエチルメタクリレート)、スルfonyl酸基含有モノマー(p-スチレンスルfonyl酸ナトリウム)、架橋剤および開始剤を溶媒であるN,N-ジメチルホルムアミドに混合した。これを重合することによりポリマーブレンド電解質液を得た。電解質膜は調製したポリマーブレンド電解質液をキャスト成膜して100°Cで1時間、大気圧下で乾燥することにより得た。この膜をメタノール中で加温洗浄し、0.5M H₂SO₄水溶液中で1時間イオン交換した後に熱水中で洗浄した。

得られた電解質膜のプロトン伝導度は交流インピーダンス測定(印加電圧2mV、周波数範囲1M~100Hz)にて評価した。後述のようにアルコール透過性やプロトン伝導特性に關係する膜の膨潤度合いを膨潤度と定義し、25°C水中での円形膜の直径を膜乾燥時の直径で割ることにより算出した。メタノール透過性は5Mのメ

タノール水溶液とイオン交換水を電解質膜で隔離しイオン交換水側に染み出てくるメタノール量をガスクロマトグラフで定量することにより評価した。燃料電池特性はポリマーブレンド電解質とガラスファイバーを複合したコンポジット電解質膜と、燃料極にはPt-Ru触媒、酸素極にはPt系触媒を塗布した膜・電極接合体(MEA)を作製し燃料極に3wt%メタノール水溶液、酸素極には空気を供給し、温度80°Cで単セルの電流電圧特性を評価した。

2-4-3 開発結果

Fig.11に作製したポリマーブレンド電解質液および塗布膜の外観を示す。電解質液は乳白色の均一な状態であり沈降物は見られない。塗布により得られる膜は成膜性が良好なものであった。Fig.12に、ホスフォン酸基含有モノマー、スルfonyl酸基含有モノマーおよび架橋剤の組成を変化させたときのそれぞれのプロトン伝導度(ドット下の数値、単位:10²S/cm)を示す。ホスフォン酸とスルfonyl酸の酸解離定数はスルfonyl酸の方が大きいため、スルfonyl酸基含有モノマーの増加によりプロトン伝導性も向上すると予測されたが、一方のみの添加量増加によりプロトン伝導度が向上することはなく混合比によってプロトン伝導度が決定付けられた。また、架橋剤が少ない方がプロトン伝導性は良い傾向にある。対してメタノール透過性は、ホスフォン酸基含有モノマーや架橋剤が増加すると低下する傾向にあった。これらの特性は作製した膜の水(またはアルコール水溶液)中の膨潤度と密接な関係にある。一般的にブレンステッド酸基を多く有する材料は水やアルコールと親和性がよいため、吸水して膨潤する。酸成分を多く含むものはプロトン伝導度も高い傾向にあるがアルコール水溶液も多く含む傾向にがあるので耐メタノール透過性に劣るものとなる。また、成膜時(乾燥時)の体積あたりの水素数が同数であっても、膨潤度が大きいものは水素イオンが動き易くなるためプロトン伝導性が高くなる傾向にある。

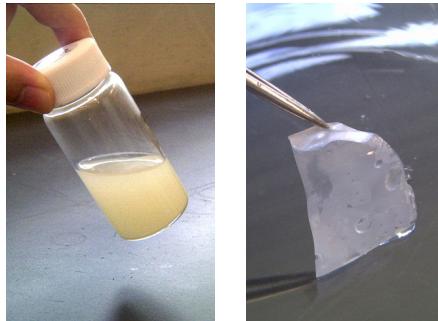


Fig.11 Polymer blended electrolyte solution and the membrane.

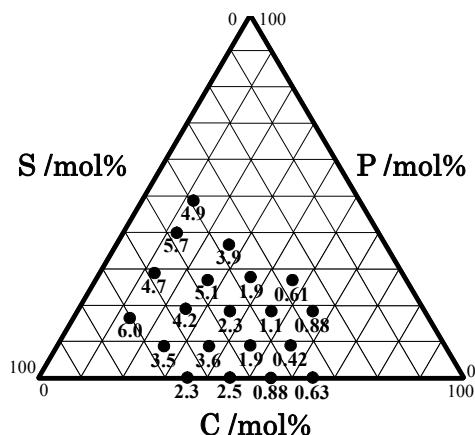


Fig.12 Proton conductivity (indicated value with dots; unit $\times 10^{-2} \text{ S/cm}$) vs. content ratio (mol%) of phosphonic acid group containing monomer (P), sulfo group containing monomer (S) and crosslinking agent (C).

ダイレクトアルコール形燃料電池における固体高分子電解質膜の開発ではプロトン伝導性を大きく、一方では膨潤度を小さく（アルコール透過性を小さく）することが要求される。得られたポリマーブレンド膜で最もプロトン伝導性の良い値は0.06 S/cmであったが、水中での膨潤度は190 %となった。Du Pont社のNafion117ではプロトン伝導度0.08 S/cm、膨潤度113%であり、この点では更なる改善が必要である。

我々は高機能化、改善の手法としてポリマーブレンド電解質液の容易な塗布性、塗布後の容易な成形性を利用してガラスファイバーシートと電解質材料を複合化することを試みた。ガラスファイバーシートにポリマーブレンド電解質液を塗布し大気圧下120°Cで乾燥、

イオン交換、洗浄、さらに加熱加圧成形（ホットプレス）することによりFig.13に示されるように、複合化されたコンポジット電解質膜を得た。塗布領域では不透明だった膜がホットプレスした部分（複合部分）では透明に変化している。これはポリマーブレンド電解質がガラスファイバーシート中に十分充填されていることを示している。

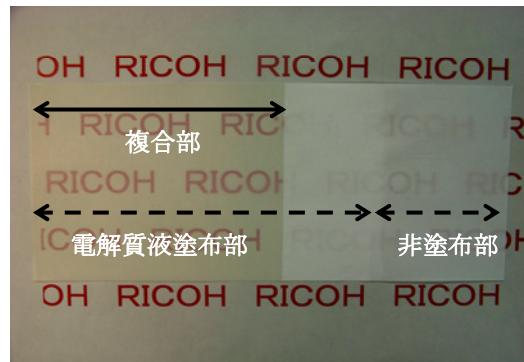


Fig.13 Polymer electrolyte membrane composite.

Table 2 に、作製したコンポジット電解質膜のメタノール透過係数およびメタノール透過速度を示す。透過係数は膜厚に依存しない特性であり、透過速度は透過係数を膜厚で割った値である。複合化にともないプロトン伝導度は若干低下したが膨潤は大幅に抑えることが可能になった。また、ポリマーブレンド電解質のメタノール透過係数は $2.95 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であったのに対し、コンポジット膜は $0.285 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ および $0.231 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。値は十分の一以下となりガラスファイバーシートを複合することによりメタノール透過が大幅に抑制できたことがわかる。メタノール透過速度については作製したコンポジット電解質膜が薄いためNafion117より若干悪い値となった。

Table 2 Material characteristics of newly-developed membrane.

	プロトン伝導度 Scm ⁻¹	膨潤度 %	膜厚 μm	メタノール透過係数 mmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹	メタノール透過速度 mmol·m ⁻² ·s ⁻¹
ポリマーブレンド電解質膜	0.060	191	559	2.95×10^{-3}	5.28
コンポジット電解質膜	0.051	105	40	0.285×10^{-3}	7.13
コンポジット電解質膜	0.051	105	26	0.231×10^{-3}	9.08
Nafion117	0.080	113	230	1.20×10^{-3}	5.22

Fig.14には作製したコンポジット電解質膜および比較のためのNafion117を使用した単セルの電流電圧特性を示す。Nafion117の最大出力密度は110mW/cm²、対してコンポジット電解質膜は122mW/cm²となり最大出力でNafion117を上回る特性を出すことができた。

開発したコンポジット電解質膜は出力特性では満足できるものの、メタノール遮断性が十分であるとはいえない。ポリマーブレンド製法は材料の選択性が広くかつ作製工程も簡便であるため、この利点を生かしイオノマー材料や複合材を今後検討することにより更なる高性能化を図っていく。

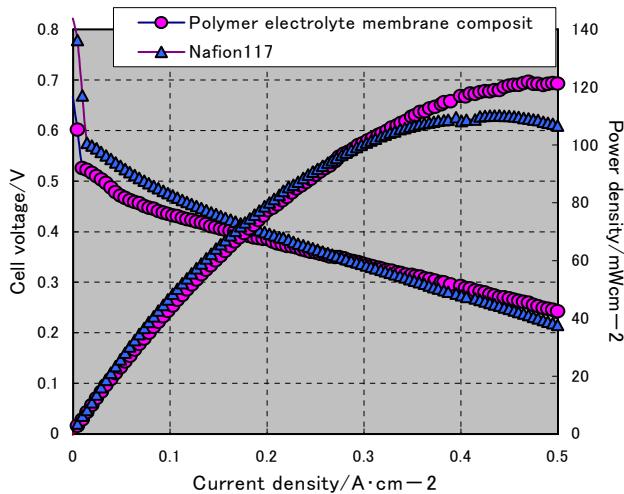


Fig.14 I-V characteristics of DMFC operation by use of self-made MEA composed of the polymer electrolyte membrane composite compared to Nafion117. Anode;3wt% methanol solution, Cathode; air, Cell temperature;80°C.

3. 成果

環境・エネルギー技術の一つとして将来有望な燃料電池の材料・デバイス技術並びにその応用技術を短期間で開発した。

- 直接アルコール形燃料電池としてメタノール燃料を用いた発電モジュールを効率よく制御し適正な出力に維持するための制御技術を獲得した。
- 上記の燃料電池を用いた電源システムを試作し独自の制御技術を適用することで小型プリンターを事例として、商用電源に依存することなく適正な稼動を実証することができた。
- エタノールの直接酸化に有効な高活性電極触媒材料を開発した。しかしエタノール酸化では反応が複雑であり実用的な出力を得るために、エタノール酸化の反応生成物である酢酸の酸化をより低温下で実現できるように触媒の改良が必要である。
- 上記の方法論としてPtをベースとし金属酸化物を複合化した触媒材料を開発し、200°C程度の反応温度で下式に示される酢酸の電極酸化反応による分解（二酸化炭素の生成）を確認した。

$$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$$
- ポリマーブレンド法を用いて直接アルコール形燃料電池に向けた生産性の高い高機能電解質膜を開発した。
- アルコールを直接燃料とする場合のプロトン伝導性、低燃料クロスオーバーという相反する特性を解決する手段として、基材と電解質成分を複合化したコンポジット膜構成が有効であることが示された。

4. 今後の展開

バイオエタノールは炭素の由来が主に植物でありダイレクトエタノール形燃料電池が実用的水準になった場合の社会インフラやビジネスに与えるインパクトが大きい。将来的には最先端のリチウムイオン電池を代替できるポテンシャルがあり、電子機器や移動体の電源として早期の実現が望まれる。そのために、エタノールの完全な酸化をより低温で進行できる新触媒、低コスト可能な高機能電解質膜の探索がさらに必要である。

5. 謝辞

本研究開発の一部は、文部科学省 産学官連携イノベーション創出事業費補助金（独創的革新技術開発研究）の助成を受け、国立大学法人 東北大学、長岡技術科学大学との共同研究により実施しました。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) C.Lammy et al. : Journal of Power Sources, 105, (2002), pp.283-296.
- 2) W.J. Zhou et al. : Journal of Power Sources, 131, (2004), pp.217-223.
- 3) E. Antolini : Journal of Power Sources, 170, 1 (2007), pp.1-12.
- 4) S.Tanaka et al. : Journal of Power Sources, 152, (2005), pp.34-39.
- 5) 特開 2004-152748.
- 6) N.Fujiwara et al. : Journal of Electroanalytical Chemistry, 472, (1999), pp.120-125.
- 7) D.D. Macdonald : J. Electrochem. Soc., 126, (1979), pp.908.
- 8) 野口 他 : 第 45 回電池討論会要旨 3E04, (2004), p.664.
- 9) 木村 他 : 電気化学会第 72 回大会要旨 2G03, (2005), p.216.

注) ULVAC, CS-200S は株式会社アルバックの商標製品です。

HIDEN, HPR-40 は Hiden Analytical Ltd.の商標製品です。

Nafion, Nafion117 はデュポン株式会社および米国デュポン社 (E. I. du Pont de Nemours & Company Inc.) の商標、製品です。