

直接メタノール形燃料電池用電解質膜の紹介

新製品開発研究所 平岡 秀樹 林 桂三 佐藤 大悟

1 はじめに

当社では多孔質フィルムを基材として、その微細な空孔内へ電解質ポリマーを充填した、細孔ファイリング電解質膜を研究開発しており、当誌第7号¹⁾においてもその概要を紹介させていただいた。写真1にパイロット機で製造した膜を示す。この電解質膜はイオン伝導性を電解質ポリマーに、膜の強度を多孔質基材に、それぞれ分担させることができるので、電解質膜の設計を行ないやすい特長がある。また、電解質ポリマーが微細な空孔内に拘束された構造のため、電解質の膨潤を物理的に抑制し、この膜を直接メタノール形燃料電池(DMFC)に用いると、燃料が膜を透過し難くなり、燃料利用率の向上や高濃度燃料の使用ができるなど多くのメリットが得られる。これらの原理等については山口や筆者らの文献においても述べられているので、詳細についてはこれらの文献をご参照いただきたい^{1)~12)}。

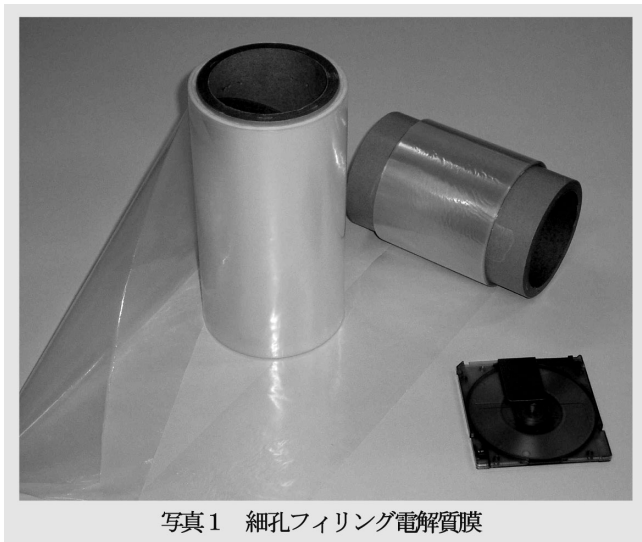


写真1 細孔ファイリング電解質膜

当社では細孔ファイリング電解質膜の特長を生かせる用途として、直接メタノール形燃料電池への応用を考えている。本報では細孔ファイリング電解質膜の性能と、DMFCに用いた場合のメリットについて紹介する。

2 DMFC用電解質膜の要求特性

DMFCはメタノール水溶液を燃料とした燃料電池であり、小型化が容易で利便性が増すために、携帯機器用電源として期待されている。その構造を図1に示す。高分子電解質膜を組み込み、水素を燃料とする燃料電池(PEFC)と基本的な構造は同じであ

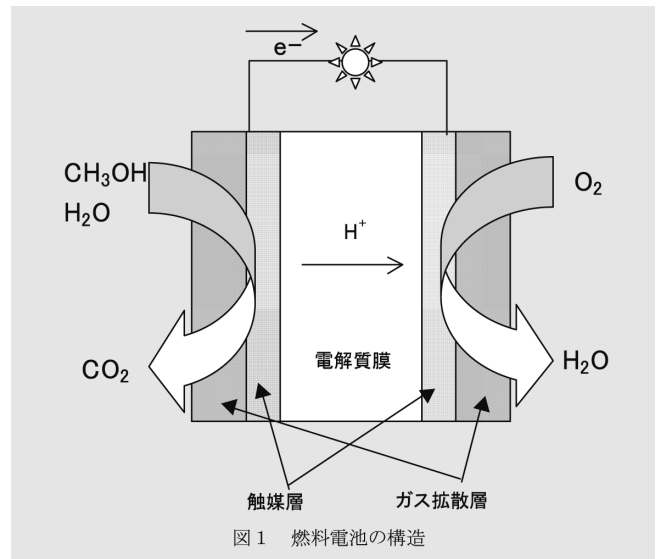


図1 燃料電池の構造

るが、燃料が水溶液である点が大きく異なる。DMFCにおいては液体燃料であるメタノールから直接水素イオンを取り出す反応を利用しているため、PEFCに比べて高圧ポンプあるいは水素を発生させるための改質器が不要となる。またPEFCでは電解質膜中のプロトン伝導度を高く保つために、通常、水素ガスと空気を加湿して用いるため加湿器も必要であるが、DMFCでは燃料にメタノール水溶液を使用するため、膜には常時水が接触しておりこれも不要である。このようにDMFCは極めてシンプルな構造で構成されることが大きな特長で、小型化が可能となる理由である。

DMFCに用いる電解質膜に対する主な要求特性としては、高いプロトン伝導性とメタノールの透過防止性がある。この内、プロトン伝導性は燃料電池の内部抵抗に及ぼす影響が大きく、伝導性が良いものほど内部抵抗が下がって高性能となる。メタノール透過防止性に関しては、電解質膜を透過して空気極に燃料が透過すると、燃料が無駄になるだけでなく、空気極で直接酸化される反応により電池性能が低下するため、メタノール透過を極力抑える必要がある。実際にはこれらの2つの性質は原理的にトレードオフの関係にある。プロトン伝導はいくつかの機構が存在することが知られているが、最も効率の良い機構は水分子とプロトンが結びついたオキソニウムイオンによるものであるため、同種の成分から成り立っていれば水分を含みやすい膜ほどプロトン伝導性が高くなる。一方、水とメタノールは任意の割合で混ざり合う性質があるため、水を多く含む膜はプロトン伝導性が高い代償としてメタノールも透過しやすいという関係となってしまふ。このような関係を何らかの原理でずらし、よりバランスの良い性質を持った電解質膜を見つけることがDMFC用電解質膜研究の最大の課題となっている。

表1. 細孔ファイリング電解質膜の物性

	TSF-1101	TSF-1102	TSF-1103	フッ素系(比較)
膜厚 [μm]	30	30	30	175
メタノール透過流束 [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	0.31	0.14	0.09	0.28
プロトン伝導度 [S/cm^2]	13	6.7	3.9	3.8
位置付け	プロトン 伝導性重視	標準品性能 バランス良	メタノール 透過防止性重視	

また、メタノール水溶液は高濃度であるほど、燃料体積あたりの取り出せるエネルギーが増えるので、持続時間を増やしたり、機器を小型化する面で有利となるが、高濃度メタノールに対して電解質膜の強度や膨潤性など物理的な特性も変化しないことが好ましい。

3 電解質膜の性能

当社の電解質膜の代表3グレードについて、電解質膜の代表的性質であるメタノール透過流束とプロトン伝導度を表1にまとめた。比較のため市販されているポリパーフルオロアルキルスルホン酸系電解質膜(フッ素系電解質膜)のデータもあわせて記載した。

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。また、メタノール透過流束測定は透析法によって行い、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膜を挟み、蒸留水側に透過したメタノールをガスクロマトグラフにより測定し、メタノール透過流束を算出した。メタノール透過流束が少ないほどメタノール透過が少ない膜であり、燃料のロスが少なくなる。

これらの2つの性質は一般にトレードオフの関係にあるが、先に述べたようにこれらの物性を共に向上させることが重要なポイントとなっている。当社の細孔ファイリング電解質膜は、いずれも比較に用いたフッ素系電解質膜よりもバランスは良好であり、例えばTSF-1103におけるプロトン伝導度はフッ素系電解質膜と同等で、メタノール透過性は1/3以下である。

次に、電解質膜の状態を変えて引っ張り強度を測定し、フッ素系電解質膜と比較した結果を図2に示した。細孔ファイリング電解質

膜の引っ張り強度は通常の状態でもフッ素系電解質膜より十分強いので、膜厚が薄くても強度が確保できる。また、電解質膜を水やメタノールに浸漬し、取り出した直後に引っ張り強度を測定すると、フッ素系電解質膜では強度が大きく低下する一方、細孔ファイリング電解質膜は強度低下が全く無いことがわかる。その他、筆者らによる報告¹⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾にあるように、細孔ファイリング電解質膜はメタノール水溶液中での面積変化が少なく、メタノール濃度依存性もほとんどない。このような結果を総合的に見て、当社の細孔ファイリング電解質膜は各種物性値のメタノール濃度依存性が極めて少なく、高濃度メタノールを燃料として使用できる可能性を示していると考えている。

4 DMFCへの応用結果

細孔ファイリング電解質膜を用いて膜・電極接合体(MEA)を作成し、DMFCの発電特性を調べた。アノード側触媒にはPt-Ru/C、カソード側触媒にはPt/Cを用い、単セルによる評価を実施した。燃料にはメタノール水溶液を、酸化剤には空気を用いた。

細孔ファイリング電解質膜を用いたDMFCの電池性能が良好であることはすでに報告している⁶⁾⁷⁾⁸⁾。ここでは電池性能のメタノール濃度依存性について述べる。メタノール濃度を変えてDMFCの性能を評価したところ、メタノール濃度依存性はフッ素系電解質膜 > TSF-1101 > TSF-1102 > TSF-1103の順となり、メタノール透過を抑制した膜ほど濃度依存性が少ないことがわかった。図3は、電解質膜をDMFCに組み込んで評価し、最高出力のメタノール濃度依存性をTSF-1102とフッ素系電解質膜について比較したものであるが、

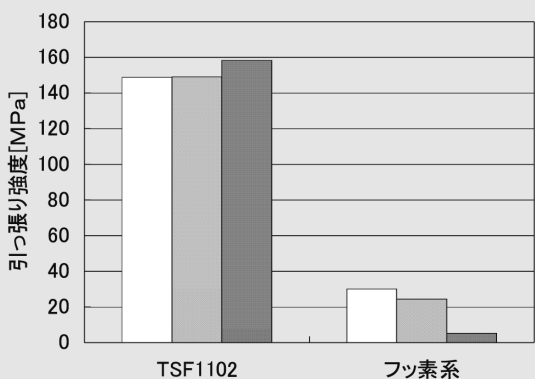


図2 電解質膜の引っ張り強度比較

□ 浸漬なし □ 純水に1h浸漬 ■ 純メタノールに1h浸漬

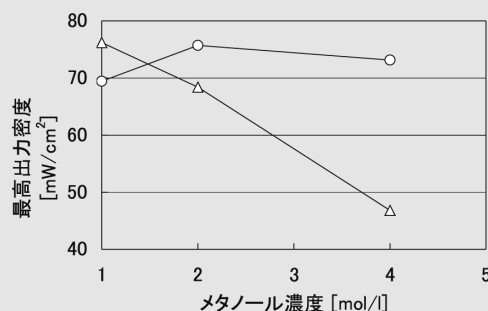


図3 TSF-1102とフッ素系電解質膜の出力密度の燃料濃度依存性比較

○— TSF-1102
△— ポリパーフルオロアルキルスルホン酸膜

TSF-1102の方がメタノール濃度依存性は少ないことが判る。

また、結果は載せていないが、メタノール透過性においてフッ素系電解質と同等のTSF-1101でも、2M以上のメタノール濃度ではフッ素系電解質膜よりも高い出力を得ることができる。これは、前述のように、フッ素系電解質膜ではメタノールの透過性以外に様々な物性値のメタノール濃度依存性が大きいのに対し、細孔フィンギング電解質膜ではメタノール濃度依存性が小さいことに起因すると思われる。

5 おわりに

当社の細孔フィンギング電解質膜は高濃度メタノール水溶液の応用可能性が期待でき、濃度依存性が少ないことも特長である。高濃度メタノールの利用は一定燃料体積あたりのエネルギー密度が増加し、DMFCシステムの小型軽量化に寄与すると思われる。今回紹介した電解質膜はこのような性質を有するものであるが、今後はこれらの性質を更に伸ばし、特長を強化したものに仕上げていく必要がある。現在DMFCはその他の燃料電池と比べると利便性という点が強調されているが、環境適合性という点では燃料の利用率や炭酸ガスの排出量という点でその他の燃料電池には劣っている。今後細孔フィンギング電解質膜の特長を強化することにより、燃料利用効率を高め、環境適合性という面でも優れたものにできるようにしていきたいと考えている。

引用文献

- 1) 平岡秀樹, 窪田耕三, 東亜合成技術年報「TREND」,7,34-36 (2004)。
- 2) T. Yamaguchi, F. Miyata and S. Nakao, *J. Membrane Sci.*, 214, 283-292(2003)。
- 3) T. Yamaguchi, H. Hayashi, S. Kasahara and S. Nakao, *Electrochemistry*, 70, 950-952(2002)。
- 4) T. Yamaguchi, M. Ibe, B. N. Nair, S. Nakao, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 1448-1453(2002)。
- 5) 山口猛央, 電気化学, 70, 644-648(2002)。
- 6) T. Yamaguchi, F. Miyata and S. Nakao, *Advanced Materials*,15(14),1198-1201(2003)。
- 7) 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。
- 8) 平岡秀樹, 窪田耕三, 山口猛央, 第44回電池討論会要旨集, 2003,264-265。
- 9) 平岡秀樹, 山口猛央, 第11回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 2004, 208-210。
- 10) 平岡秀樹, 燃料電池, 4(1), 39-42(2004)。
- 11) 平岡秀樹, 科学と工業, 78(11),564-569(2004)。
- 12) H. Hiraoka, K. Hayashi, D. Sato and Y. Yamada,

Proceedings of International Fuel Cell Workshop
2005,2005,340.