## 山梨大学

クリーンエネルギー研究センター教授

# 渡辺 政廣

「高温運転メタノール直接型

燃料電池の開発」

研究期間: 平成 11 年 11 月 1 日~平成 16 年 10 月 31 日

#### 1. 研究実施の概要

#### 1. 1 研究の背景

自動車排ガスによる地球環境汚染対 策として、電気自動車(EV)の早期開 発が強く望まれている。燃料電池電気 自動車(FCEV)は、従来のエンジン 自動車に比べ、高効率で完全無公害で ある。中でも液体メタノールを直接供 給して電気を得る高分子電解質型燃料 電池(DMFC,図1)は、改質ガス型 と異なり燃料改質器関連機器が一切不





要であるため、システム全体の構造が簡略化され、また、起動とメンテナンスが容易とな るため、小型移動(動力)電源、携帯機器用電源としても最適である。しかし現状では、 燃料を電気化学的酸化する反応が遅いため、改質ガス型に比べてアノード性能が著しく低 い。さらに、電解質膜を浸透したメタノールがカソードで非電気化学的に酸化される燃料 浪費と、それによるカソード性能の低下も大きな問題である。

1. 2 研究の目的

本研究では、高温作動(~150℃)可能な直接型燃料電池の実現に向けた基礎的研究を 実施する。このような高温運転によって、(1)電極反応(アノード及びカソード反応)速 度の促進による電池の高性能化、(2)高品位廃熱の利用拡大による電池の総合効率の向上、 (3)触媒量の低減、電池のコンパクト化、コストダウン等、極めて大きなメリットがも

(3) 加燥量の低減、電池のコンパク下化、コストラウン等、極めて入さなメラク下がもたらされる。

これを実現するために、本研究では(1)耐食性が優れ、かつ単独でもある程度の活性 を有する白金族金属と、単独では不活性で耐食性も無い卑金属とを合金化する事により、 その何れにも優る新触媒を設計し、高温運転条件下でも安定な新触媒をスクリーニングし、 最終的には実用触媒として評価する。また、(2)この条件下でも、導電性が高く、メタノ ール浸透が抑えられるハイブリッド膜やコンポジット膜を開発し、この膜中に更に微量、 超高分散した白金触媒でメタノールを酸化除去できる新しい電解質を開発する。

#### 1.3 研究の成果

- 1.3.1 高活性合金電極触媒の設計と評価
  - 加圧型薄層フローセルによる合金電極触媒固有活性評価法を開発し、Pt-Ru 合金の メタノール酸化 (MOR) 活性の温度依存性を初めて評価した。120℃で運転すると、
     0.5 Vの電流密度が 20℃の 13 倍、60℃の約 4 倍となり、高性能化と低コスト化への重要な指針が得られた。
  - 種々の Pt 合金の MOR 活性を上記フローセル法により評価した。40~60℃での Pt-Sn、Pt-Ti、Pt-Moの活性は、Pt 単味よりも約2桁高いが、高温域では急激に失 活することがわかった。80℃以上では Pt-Ru 以外に Pt-Ni の活性が高いことがわかった。
  - 3. Pt-Ru 合金における MOR や吸着 CO 酸化において、Ru サイトに吸着した水分子の 放電で生じた Ru-OH のような活性種が、隣接する Pt サイトに吸着した CO 分子を 酸化するという、いわゆる二元機能説をその場赤外分光法により初めて解明できた。
  - メタノール代替液体燃料の化学的安定性を評価した結果、ジメトキシメタン (DMM)水溶液は室温で安定に貯蔵できるが、高温では加水分解してメタノール とホルムアルデヒドに転換されることがわかった。DMM は直接酸化されず、加水 分解で生じたメタノールとホルムアルデヒドの酸化には Pt-Ru 合金電極が活性であ った。
  - 5. 室温から約 100℃の燃料電池実用温度範囲で、種々の電極材料の真の酸素還元反応 (ORR)活性と、副反応生成物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量を定量的に評価できるチャンネルフロ ー二重電極法ならびにその解析法を開発した。
  - 6. Pt 電極の ORR が 20~90℃の実用電位域で完全な4電子反応で進行すること、60℃ および 90℃ における見かけの速度定数 kapp は、20℃の 7.8 倍、23 倍にも達し、 O2 が十分に供給されるならば、燃料電池の高温運転により Pt 触媒使用量を著しく 低減できる可能性を明確に示した。
  - Pt-Fe、Pt-Co、P-Ni 合金が 50°C 以下の温度域では極めて高い ORR 活性を示すことを明らかにした。ORR 副生成物として、わずかな量(Pt-Fe で 1.2%, Pt-Co, Pt-Ni で 0.16%)ではあるが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が発生することがわかった。また、*k*<sub>app</sub>の活性化エネルギー自体は Pt 単味とほとんど同じであり、酸素吸着が促進されている可能性が示された。
  - 8. 高活性アノード触媒設計指針を得るため、Pt 合金の電気化学的安定化過程および CO吸着・酸化過程を、電気化学水晶振動子ナノバランス(EQCN)、電気化学走査 トンネル顕微鏡(EC-STM)および電気化学-光電子分光法測定装置(EC-XPS) で複合解析した。そして、合金表面に数原子層のPt皮膜が生成して内部を保護する

こと及び、その Pt 皮膜の d 電子欠損により CO の吸着性が弱められるという、新 規な作用機構を解明できた。

9. DMFC 高分子電解質膜に Pt 微粒子触媒を高分散し、カソードへのメタノール透過 を抑制し、カソード電位を高く保つことができた。また、種々の運転条件における 内部の水分分布を解析し、エネルギー変換効率を高く保つ指針が得られた。

#### 1.3.2 耐熱性/低メタノール透過電解質膜と新型 MEA の設計

- リン酸をドープした ab-PBI 膜は耐熱性電解質として利用可能であるが、リン酸形 燃料電池と同様に、電解質と電極触媒層内の適切なリン酸レベルの維持と、低温・ 高湿度域でリン酸の不可逆的脱ドープに十分注意する必要があることを明確に示した。
- 2. 高温でプロトン導電性が高く、メタノール浸透が抑えられるボロシロキサン (BSO) 系ハイブリッド電解質膜を開発できた。
- BSO 合成原料にビストリエトキシシリルオクタンを加えると、耐水性が向上し、製 膜性も良好な橋かけ BSO 電解質が得られた。さらに、ポリジメチルシロキサネー テルイミドとの複合化によって、柔軟で薄い膜を得ることもできた。メタノールの 吸収量を抑え、膨潤率を Nafion の約 1/9 に抑制できた。
- 4. BSO が電極触媒層のイオノマーとして十分に機能することが確認できた。BSO と カーボンブラックの重量比が 1.5 で、電極性能は総合的に最高に達した。
- 5. 側鎖を有するスルホン酸化ポリイミド(SPI)は、高温で高いイオン導電性と低い メタノール透過性を示し、高温作動 DMFC に有望な電解質であることがわかった。
- 6. SPI が電極触媒層のイオノマーとして十分に機能することが確認できた。水素酸素 燃料電池では、酸素ガスを加湿することにより触媒層内のイオン導電性が増加し、 カソード性能が顕著に向上することがわかった。
- 7. 耐熱性、耐加水分解性に優れ、高いプロトン導電性を有する新しいスルホン酸化ポ リイミド系電解質膜を用い、DMFCを運転できた。カソードへのメタノール透過が 従来の Nafion の約半分に抑えられ、カソード電位が 30~40 mV も高くなった。ま た、高温運転でもメタノール透過がほとんど増加せず、高効率運転が可能になった。
- 8. DMFCに必要な様々な要求性能を実現する細孔フィリング電解質膜を提案した。サ ブミクロン程度の細孔を持つ多孔性基材の細孔中に電解質ポリマーを充填した。機 械的強度、耐熱性、膨潤抑制は基材に、プロトン導電性、メタノール阻止性は他の 素材にと、複数の素材にそれぞれの役割を分担し、解決した。
- 9. 多孔基材の機械的強度を損なわない低エネルギーのプラズマで処理した後に、高分 子のグラフト重合を行い、従来不可能と思われていた細孔内部深くまでの充填に成

功した。特に、PTFE 基材など、化学的耐性の高い基材に対しても、表面から 100μm の深さの細孔まで、グラフト重合ポリマーで充填することに成功した。

- 10. 単一素材の膜では、ガラス転移点以上でクリープ変形し、電解質膜として機能できない。一方、細孔フィリング電解質膜では、耐熱性基材を用いることにより高温でもメタノール透過阻止性能を維持できることがわかった。ただし、燃料電池での長期耐性に関しては、充填した電解質の耐性をさらに改良する必要がある。
- 11. プラズマグラフト重合法と比較して、脱気や減圧が不要で大型化に有利なモノマー 充填重合法を用いて、細孔フィリング電解質膜を調製できた。
- 12. 細孔フィリング電解質膜を用いた MEA により、60℃、常圧で、水素-酸素燃料電池 において 1000 mW/cm<sup>2</sup> と高い性能を得ることに成功した。
- 13. 細孔フィリング電解質膜を用いた DMFC で、高メタノール濃度(10 M)燃料を用いて、高い出力性能を実現できた。これにより、リチウムイオン電池を大きく超えるエネルギー容量を持つ、従来にない DMFC 開発の可能性が示された。
- 14. 計算に基づいて細孔フィリング膜を設計する手法を検討した。まず、高分子素材の 溶解性、拡散性、基材による膨潤抑制効果をモデル化し、芳香族系の溶媒であれば 膜透過性能を計算だけから予測することに成功した。ただし、メタノール・水系は、 水素結合量に関する情報が不足しているため、今後の課題として残っている。
- 15. 触媒電極と細孔フィリング電解質膜を一体化した新しい燃料電池を開発した。多孔 性カーボン電極上に電子伝導性の低いセラミックス薄膜を形成し、その上に電極層 を積層した。その後に電解質ポリマーを充填し、電解質となるセラミックス薄膜細 孔中には密に、カーボン電極触媒層中には疎に充填し、一体型の細孔フィリング膜 電池を作製し、電池出力を確認することができた。マイクロ DMFC のような用途 には、有利になると考えている。

#### 2. 研究構想

#### 2. 1 当初の目標と計画

研究開始時に目指した大きな目標は次の3項目であった。

- (1) 高活性で高温運転条件下でも安定な新型電極触媒の探索と実用触媒としての評価。
- (2) 高温運転可能な、高導電性、低メタノール透過率の新型電解質膜の開発。
- (3) これらの材料を組み合わせた新型 MEA による DMFC 運転の実証。

これを実現するため、各研究グループで次のような研究計画を立案した。

#### 電池評価グループ:高温運転 DMFC 用電極触媒の開発と電池特性評価

1. 合金電極触媒の調製と活性評価

組成、結晶相および実作用面積が良く規定された合金電極を作製し、メタノール酸化(MOR)活性及び酸素還元(ORR)活性を回転電極法により評価・探索する。

2. 合金電極触媒機能の原子スケール解析

電気化学走査トンネル顕微鏡、電気化学水晶振動子ナノバランス法、ならびにフー リエ変換赤外分光法などのその場測定により反応機構を解析する。また、ex-situX線 光電子分光法ならびに真空紫外光電子分光法により表面電子構造、仕事関数を調べ、 高い電極触媒活性が発現する作用機構を明確にし、合金調製法にフィードバックする。

3. 新型合金電極触媒と耐熱性電解質膜を用いた DMFC の運転試験

DMFCでのメタノール浸透による電池性能低下を阻止するため、ポリベンゾイミダ ゾール(PBI)等の耐熱性高分子電解質膜にPt超微粒子を高分散担持し、その機能を 調べる。また、別グループで開発される新型電解質膜に、開発した合金電極触媒を接 合し、DMFCを作製、性能を評価する。

#### ハイブリッド電解質グループ:無機-有機ハイブリッド型高分子電解質材料の開発

高温運転 DMFC に用いる高分子電解質材料としては、耐熱性が良好でメタノール透 過性が低く、かつ水分保持が困難な高温においても高いプロトン導電率を有することが 必要である。このような特性を有することが期待される無機・有機ハイブリッド型高分子 を設計する。

1. ボロシロキサン電解質の設計と合成

耐熱性と高温での形状安定性を有するシロキサン骨格に酸性置換基を導入し、さら に酸の解離性を高めるためにLewis酸性の高いホウ素置換基を導入したボロシロキサ ン基本構造を持つ高分子の合成条件を検討し、製膜可能な高分子を得る。

2. さらに優れた無機・有機ハイブリッド型高分子材料の開発

高分子構造と広範囲の温度、湿度条件下でのプロトン導電率、熱安定性との関係を 基に、さらに優れた無機・有機ハイブリッド型高分子材料を開発し、その基礎物性およ び電池材料としての評価を行う。

### コンポジット電解質グループおよび基膜開発グループ:細孔充填タイプコンポジット電解 質膜の開発・設計および触媒電極、電解質薄膜一体型 DMFC システムの開発

細孔フィリング電解質膜は、多孔性基材および充填ポリマー電解質を選択することに より、様々な特徴・性能を制御できる特徴を持つ。電解質材料の探索、細孔充填タイプ 電解質膜の作製および解析、電解質電極一体型基膜の開発を並行して行う。これらの結 果を基に DMFC システムを開発し、その特性を解析し、結果をフィードバックするこ とにより最適なシステムの設計を行う。最終的な設計には、材料の環境負荷も考慮し、 電池性能だけではなく作製から廃棄までを含めたライフサイクルの検討より、真に環境 に負担をかけない技術としての最適化も行う。

#### 2. 2 その後の新展開から生まれた目標等

#### 電池評価グループ

合金電極の MOR および ORR 活性を評価するために当初計画していた回転電極法よ りも、格段に正確かつ簡便な評価が可能な加圧型薄層フローセル法とチャンネルフロー 二重電極法を開発することができた。そして、この方法で活性の温度依存性を初めて明 らかにすることができた。

合金電極触媒機能の原子スケール解析においては、当初計画になかった電気化学-光 電子分光法交互測定装置による複合解析が加わり、計画以上の成果が得られた。

耐熱性高分子電解質膜として当初期待されていた PBI 膜が、電解質と電極触媒層内の 適切なリン酸レベルを維持する必要性があるため実用性が低いことを明らかにした。そ の後の高分子設計・合成法の進歩により、当初の要求性能に加えて環境適合性も高い炭 化水素系高分子電解質膜を開発することができた。そして、これを用いた DMFC 試験 へと進展できた。

#### ハイブリッド電解質グループ

当初、合成した無機・有機ハイブリッド電解質材料は、耐水性が不充分であることがわ かった。しかし、系統的な研究により、耐水性と製膜性が向上した架橋型無機・有機ハイ ブリッド電解質、さらなる材料の複合化により柔軟で薄い膜を得ることができるように なった。

#### コンポジット電解質グループおよび基膜開発グループ

当初は、細孔フィリング電解質膜コンセプトの実証、および耐熱性基材を用いた高温 耐性膜の開発を中心に研究を進めた。そのコンセプトの実証に成功した後、応用用途ご とに適した膜の設計にも研究開発を展開した。本プロジェクト研究が開始された後、パ ソコンや携帯電話等のポータブル電源に DMFC を応用したいという期待が急速に高ま った。このような用途には、高温運転は必要なく、比較的低温でのメタノール透過阻止 性能が重要であることが、モデル及び実験より判明した。そこで、高温運転用の他に、 ポータブル用途へも研究を発展させた。

その結果、プロトン導電性を損なわずにメタノール透過阻止性能の高い膜の作製に成 功し、在来の電解質膜では不可能であった、高メタノール濃度燃料においても高い性能 を示す DMFC の運転を実証できた。また、一体型形状や計算による性能予測など、他 に類を見ない研究にも成功した。

これらにより、各種用途に適した電解質膜の設計を可能にする基盤が確立できた。

3. 研究成果

3. 1 高温運転 DMFC 用電極触媒と高分子電解質膜の設計・開発(電池評価グループ)

3.1.1 研究内容及び成果

A. 白金合金電極のメタノール酸化活性評価法の開発と活性の温度依存性の解析<sup>1)</sup> ①目的

DMFC のアノードでは、次式のメタノール酸化反応 (Methanol Oxidation Reaction: MOR) が進行する。

 $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$  (3-1-1)



図 3-1-1. 加圧型薄層フローセル(左)と加圧電解液フローシステム(右).

実用アノード触媒として Pt-Ru 合金が有望であ るが、MOR 活性の温度依存性に関する系統的な 研究例はほとんどなかった。また、通常の静止溶 液中の電位走査法では、反応種や反応中間体の被 覆率が電位に依存して変化するため、定常的な触 媒活性は評価できなかった。また、触媒活性増大 の観点からは、運転温度の高温化が重要であるが、 これまで100℃以上での触媒活性の確実な測定法 はなかった。本研究では、室温から 120℃の広い 実用的温度範囲で平板合金電極の MOR 活性を簡 便に評価できる新しい測定法-加圧型薄層フロー セル法を初めて開発した。



図 3-1-2. 種々の温度における Pt-Ru 合 金及び Pt 電極上での CH<sub>3</sub>OH 酸化の電 流一電位特性. 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 20 mV/s.

#### **②実験**

セルの構造と加圧電解液フローシステムを図 3-1-1 に示す。金基板上にスパッタ法により Pt 単味または Pt 合金試験電極を調製した。セル 本体は Kel-F 樹脂製であり、試験電極(直径 3 mm,幾何面積 0.071 cm<sup>2</sup>)と白金対極との間の 電解液フローチャンネルの厚さは 100  $\mu$ m で、 体積は 4  $\mu$ L である。参照電極にはセルと同じ 温度の可逆水素電極 [RHE(t)]を用いた。また、 [RHE(t)]の電位をチェックするために室温まで 冷却したポートに[RHE(20°C)]を挿入した。



図 3-1-3. Pt 単味と Pt-Ru 合金電極の *E*<sub>onset</sub>(1M CH<sub>3</sub>OH + 0.1 M HClO<sub>4</sub>中)なら びに熱力学的標準電位 *E*<sup>o</sup>[MOR] の温 度依存性.

#### ③結果と考察

1 M メタノールを含む 0.1 M HClO<sub>4</sub> 電解液を窒素ガスで 1.5 kg-G/cm<sup>2</sup>(絶対圧 2.5 atm) に加圧して送液し、約 200 μL/s 以上の流速とすると、ほぼ定常的な電流-電位特性(ボル タモグラム, CV) が得られるようになった。室温から 120°C の温度での Pt-Ru 合金およ び単味 Pt 電極の MOR 活性を図 3-1-2 に示す。両方の電極ともに、温度上昇によって酸化 電流の立ち上がり電位 *E*onsetの負方向へのシフトと、電流密度の顕著な増大が観測された。 例えば、Pt-Ru 合金の 0.5 V の電位では、120°C の電流密度は、20°C の 13 倍、60°C の 4.4 倍にも増加しており、DMFC の高温運転による高性能化あるいは貴金属触媒量の大幅 な低減の可能性が示された。

図 3-1-3 に *E*<sub>onset</sub> の温度依存性を示す。Pt 単味の *E*<sub>onset</sub> は 20~60°C で-0.9 mV/degree、60~120°C で -1.7 mV/degree の勾配で負電位側にシフトしている。 全ての温度域で Pt-Ru 合金の *E*<sub>onset</sub> は Pt 単味よりも 約 0.2 V も低く、その温度係数は-1.1 mV/degree で あった。Pt と Pt-Ru 合金での *E*<sub>onset</sub> の差は、主とし て CO のような反応中間体を酸化するために必要な Ru-OH (Pt-Ru) と Pt-OH (Pt 単味)の生成電位の 差に起因すると考えられる。

ここで、*E*onsetの温度変化について議論する。温度 上昇による反応促進には、熱力学的要因と速度論的 要因がある。まず、(3·1·1)式の反応の熱力学的標準 電位を計算すると、10~150°Cの温度範囲で次式で よく近似できることがわかった。



図 3-1-4. Pt-Ru 及び Pt 電極上での MOR 電流の Arrhenius プロット. 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

*E*<sup>P</sup>[MOR(*t*)] = 0.03334-0.00071 × *t* V vs. SHE(*t*) (3-1-2)
 他方、標準水素電極の電位 *E*(SHE)は全ての温度でゼロと定義されているので、本実験
 に用いた参照電極 RHE(*t*)の電位の温度依存性は以下のように表される。

*E*[RHE(*t*)] = (*RT*) *In* [*a*(H<sup>+</sup>)/*P*(H<sub>2</sub>)<sup>1/2</sup>] V vs. SHE (3-1-3) ここで、*a*(H<sup>+</sup>)と *P*(H<sub>2</sub>)はプロトンの活量(= 0.1, 0.1 M HClO<sub>4</sub>)と水素分圧(=2.5 atm) で ある。温度を変化させた際の RHE(*t*)の RHE(20°C)に対する電位は(3-1-3)式による計算値 と数 mV 以内でよく一致していた。よって、RHE(*t*)に対する *E*(MOR)の近似式は

 $E^{b}[MOR(t)] - E[RHE(t)]$ 

 $= 0.09830 - 0.00047 \times t \quad (V) \quad (3-1-4)$ 

と表される (図 3-1-3 の破線)。Pt-Ru 合金の 120℃ での *E*onset は 0.34 V であり、(3-1-4) 式から計算される *E*[MOR(120℃)] = 0.04 V よりもかなり大きな過電圧を要していること がわかる。Pt 単味や Pt-Ru 合金で観測された *E*onset の温度係数は、(3-1-4)式のそれ (-0.47 mV/degree) よりもかなり大きい。このことは温度上昇に伴う MOR 活性の向上には、速 度論的(活性化)要因の寄与が大きいことを明確に示している。

図 3-1-4 に MOR 電流の Arrhenius プロットを示す。図中の電位は 20°C での値である。  $D^{MOR}$ の温度依存性を考察し、20°C 以外の全ての温度でも過電圧が一定となるように 補正してある。電流密度の対数と絶対温度の逆数の間には良好な直線関係があり、この温 度範囲では各電位での反応機構が変化していないと判断される。Pt-Ru 合金電極での活性 化エネルギー $E_a$ は 0.45 V~0.55 V の間では電位に依存せず 16 kJ/mol であることがわか った。

Pt-Ru 合金は確かに高い MOR 活性を示すが、Ru 資源埋蔵量の限界などを考えると、 これに替わる Pt と他の金属との合金の触媒探索が重要な課題である。そこで、種々の Pt

合金をスパッタ法で調製し、加圧型薄層フ ローセル法で MOR 活性を測定した。図 3-1-5 に、種々の電極の MOR 電流の Arrhenius プロットを示す。Pt-Ru に勝る 電極触媒は現在まで見つかっていない。た だし、40~60℃でのPt-Sn、Pt-Ti、Pt-Mo の活性は、Pt 単味よりも約2桁高かった。 しかし、これらは高温域で急激に失活した。 80℃以上では PtRu 以外に Pt-Ni の活性が 高かった。

これまでに、Pt-Ru 以外の合金では表面 の第二成分の溶出に伴って数原子層の Pt



図 3-1-5. 種々の Pt 合金電極上での MOR 電流の Arrhenius プロット. 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.1 M HClO<sub>4</sub>, *E*= 0.55 V(20°C)を基準とし て過電圧一定.

皮膜が生成することがわかってきた<sup>2,3</sup>。Pt 皮膜の電子状態はその下地の合金の電子状態 の影響を受けて Pt 単味よりも高い原子価(5d 電子欠損)状態にあり、それが高い触媒活 性の発現に寄与していると考えられた(F 節参照)。ただし、80℃以上では第二成分の溶 出が激しくなり、表面 Pt 皮膜が厚くなったため活性が低下して Pt 単味とほぼ同じになっ たと考えられる。

#### B. その場赤外分光法による Pt-Ru 合金電極でのメタノール酸化機構の解明 46)

#### ①目的

高活性アノード触媒の設計指針を得るため、その場赤外分光法(in-situ FTIR)を用いて Pt 及び Pt-Ru 合金上の室温でのメタノール酸化反応(MOR)を研究した。

#### ②実験

スパッタ法を用いて Si 製半円柱状プリズム上に Pt-Ru 合金, Pt および Ru を調製し試 験電極(幾何面積 1.77 cm<sup>2</sup>)とした。ATR(Attenuated Total Reflection)光学配置を用

いて1 M CH<sub>3</sub>OH を含む 0.1 M HClO<sub>4</sub> 電解液中のボ ルタモグラム (CV, 掃引速度 20 mV/s) 取得と同時に 時間分解で FTIR 測定を行った。対極には Pt 網, 参 照極には可逆水素電極 RHE を用いた。図 3-1-6 に赤 外分光電気化学セルを示す。赤外光は試験電極背面か ら入射 (入射角 70°) し、電極面で全反射されて検出 器に達する。これにより電解液による妨害を受けるこ となく表面吸着種を高感度に検出できる。FTIR 測定 には狭帯域線形 MCT 検出器を備えた Bio-rad FTS-6000分光器を用い、分解能8 cm<sup>-1</sup>で2.5 秒ごと(50 mV 間隔) にスペクトルを取得した。以下の電位は全て RHE 基準で示す。



図 3-1-6. ATR-FTIR 電気化学セル.

#### ③結果と考察

<u>吸着 CO 酸化</u> 吸着 CO は MOR の重要な中間体であることが知られている。まず、試験 電極に予め飽和吸着させた CO<sub>ad</sub> の酸化過程の CV と FTIR を同時測定した。図 3-1-7 に示 すように、Pt 単味の CV では、約 0.5 V の小さなプレピークの後、0.7 V 付近に CO<sub>ad</sub> 酸 化の主ピークが観測された。他方、Pt-Ru 合金と Ru 単味では、約 0.4 V から酸化電流が 立ち上がり、CO<sub>ad</sub> 酸化に対する両電極の高い活性が確認された。CV と同時に取得した FTIR スペクトル (図 3-1-8) では、CO<sub>ad</sub> 酸化が開始されるまでの低い電位域で 2080~ 1800 cm<sup>-1</sup>に CO<sub>ad</sub> 種 (CO<sub>L</sub>: linear CO, CO<sub>B</sub>: bridge CO)の強い吸収バンドが観測された。 Pt-Ru 合金では 0.4 V 以下の低電位域で、吸着 H<sub>2</sub>O 分子 H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> 由来の  $\nu_{OH}$  (3600cm<sup>-1</sup>付近)



図 3-1-7. 予め飽和吸着させた CO 酸化(実線) とブランク溶液(0.1 M HClO<sub>4</sub>)中の CV(破線). 掃引速度=20 mV/s, 室温.

や $\delta_{HOH}$  (1600cm<sup>-1</sup>付近) が明確に初めて観 測された。同様な IR バンドは Ru 単味でも 観測されるが Pt 単味では見られないので、 H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> は Pt-Ru 合金の Ru サイトに吸着し ていると解釈できる。



(図 3-1-7 の実線と同時に取得). E<sub>ref</sub>=975 mV.

また、Pt-Ru 合金および Ru 単味ともに、表面に CO<sub>ad</sub> が吸着していないブランク溶液中 では、このような H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> バンドは全く観測されなかった。このことは、水分子同士の水素 結合が CO<sub>ad</sub> によって弱められた結果、単離されたモノマーのような H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> が生じたこと を強く示している。

図 3-1-8 における  $CO_{ad}[CO_L]$ と  $H_2O_{ad}[v(OH)]$ の IR シグナルの規格化強度の電位依存性 を CV とともに図 3-1-9 に示す。Pt-Ru 合金と Ru 単味では、 $CO_{ad}$ と  $H_2O_{ad}$ の IR シグナ ル強度が、酸化電流の立ち上がる約 0.4 V から急激に減少している。これらのことから、 Ru サイトに吸着した水分子が消費されながら  $CO_{ad}$  が酸化されることが明らかになった。



ただし、0.4 V 以下の低電位では水分子が吸着していても、CO<sub>ad</sub>酸化は起こっていない。 すなわち、約 0.4 V で吸着水 H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub>が放電して Ru-OH のような活性種が生成し、これが 隣接サイトの CO を酸化すると考えられる。

Ru-OH<sub>2</sub>→Ru-OH+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup> (3-1-5) Pt-CO + Ru-OH→

 $Pt + Ru + CO_2 + H^+ + e^-$  (3-1-6)

この実験結果は、渡辺らが約30年前にCOad酸化に対して提案した、いわゆる"二元機能 説"(bi-functional mechanism)を強く支持している <sup>7, 8)</sup>。

$\chi$ 5-1-1. 因 5-1-11 にわける IK ハントとての  府属.				
Assignment	Wavenumber / cm <sup>-1</sup>			
	Pt-Ru	Pt	Ru	
COL	2060-1950*	2075-2056	2010-1950	
COB	~ 1800	1880-1840	~ 1820	
$H_2O_{ad}$ , $\nu(OH)$	3620-3600	-	3630-3615	
$H_2O_{ad}, \delta(HOH)$	~ 1615	-	~ 1618	
ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	~1325	~1319	-	

表311 図3111 における IP バンドとその帰属

 $*CO_{L}-Pt(2060-2015 \text{ cm}^{-1}) \succeq CO_{L}-Ru(\sim 1950 \text{ cm}^{-1})$ 

<u>MORのFTIR 応答</u>1M CH<sub>3</sub>OH を含む 0.1 M HClO<sub>4</sub> 電解液中の Pt 単味、Ru 単味およ び Pt-Ru 合金電極における MOR のボルタモグラムを図 3-1-10 に示す。 MOR の開始電位 *E*onset は Pt-Ru 合金電極で約 0.4V、Pt 単味では約 0.6 V であった。このような MOR の  $E_{\text{onset}}$ は先に図 3-1-7 で示した  $CO_{\text{ad}}$ 酸化の  $E_{\text{onset}}$ とほぼ同じであった。すなわち、被毒中 間体 COadの酸化除去により MOR 電流が立ち上がることが明らかになった。他方、Ru 単 味電極は高い COad 酸化活性を示す(図 3-1-7)にもかかわらず、高電位域まで MOR 電流 はほとんど観測されなかった。

MORのCVと同時に取得したFTIRスペクトルを図3-1-11に示す。Pt単味およびPt-Ru 合金では 0.125 V という低電位でも、COad に帰属できる強い吸収バンドが 2080~1800 cm<sup>-1</sup>に観測された(表 3-1-1)。すなわち、メタノールが低電位域ですでに解離吸着(脱水 素)していることがわかった。他方、Ru 単味での COad のバンド強度は、予め飽和吸着さ せた場合(図 3-1-8)に比べて非常に弱く、Ru 単味電極での MOR では COad 被覆率が極 めて低いことがわかった。予め飽和吸着させた COad との共吸着が観測された H2Oad 種の バンドは、Pt-Ru 合金, Ru 単味での MOR でも観測された。Ru 単味電極上において MOR 活性が低いにもかかわらず表面に吸着水が観測されたことは、 Pt と比較して表面に水が 強く吸着しており、メタノールの吸着・脱水素が非常に遅いと考えられる。これは逆に Pt-Ru 合金上では Pt がメタノールの脱水素に活性なサイトであることを示している。

Pt-Ru および Pt 単味における 1320 cm<sup>-1</sup>付近の下向きの IR バンドは COO 基 (C を電 極側に向けて吸着)の OCO 対称伸縮に帰属できる。0.975 V を参照スペクトルとしてい るので、電位上昇に伴う下向きバンド高さの減少は、COO・種が高電位域で生成されている ことを意味している (図 3-1-12 参照)。高電位域の COO 基生成は COad 酸化の中間体とし て次のような反応の可能性が考えられる。

$Pt-CO + Ru-OH \rightarrow$	Pt-COO <sup>-</sup> + Ru +H <sup>+</sup>	(3-1-7)

 $Pt-COO^{-} \rightarrow Pt + CO_2 + e^{-}$ (3-1-8) Pt 単味で Pt-Ru よりも高電位で COO<sup>-</sup>基が観測され たのは、(3-1-7)式の Ru-OH を Pt-OH に、Ru を Pt で置き換えることにより容易に説明できる。最近、 Osawa らは電析した Pt 電極での MOR において、 ほぼ同じ波数域に IR バンドを観測し、吸着ギ酸

(HCOO<sup>-</sup>, 2 個の O を電極に向けて吸着)に帰属し ているが、その生成機構については言及していない <sup>9)</sup>。どちらが適切であるかの判断には、さらなる実 験が必要である。ただし、O を電極に向けた HCOO<sup>-</sup> は CO<sub>ad</sub> の直接酸化過程では生じ難いため、仮に存 在しても MOR の主な経路ではないと考えられる。

図 3-1-12 に Pt-Ru 合金および Pt 単味電極におけ る MOR での各吸着種の IR 吸収規格化強度の電位 依存性を示す。先に示した CO<sub>ad</sub> 酸化の場合と同様 に、Pt-Ru 合金では、CO<sub>L</sub> と H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub>[v(OH),  $\delta$ (HOH)] の IR シグナル強度が,酸化電流の立ち上がる約 0.4 V から急激に減少していることがわかった。これら のことから, MOR 中間体として Pt サイトに強く吸 着している CO (表面被毒種) の酸化除去に, Ru サ イトに吸着した水分子が重要な役割を演じているこ とが明らかになった。なお、MOR が進行しない 0.4 V 以下でも CO<sub>L</sub>の IR 強度が徐々に減少しているの は、スペクトルのバックグラウンド除去に伴う誤差 と考えられる。図 3-1-9 の CO<sub>ad</sub>酸化反応では参照電 位の 0.975 V で CO が完全に除去されていたのに対 し、MOR では CO<sub>L</sub>が依然として残存しているため



図 3-1-12. 図 3-1-11 における MOR で の吸着種の IR 吸収規格化強度およ び MOR 電流の電位依存性.



図 3-1-13. Pt-Ru 電極における MOR 機構.

である。最も重要なポイントは、Pt-Ru 合金での MOR と CO<sub>ad</sub>酸化の両方において、CO<sub>L</sub> と H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> が 0.4 V で急激に減少し始めることを初めて見出したことである。

最後に、これまでの in-situ FTIR 実験結果をもとに、Pt-Ru 合金電極でのメタノール酸 化反応機構を図 3-1-13 のように提案する。メタノールは 0.1 V 程度の低電位域でも、Pt サイトで解離吸着(脱水素)する。この脱水素反応は逐次的に起こると考えられるが、CO までの脱水素速度が非常に速いため、HCHO のような他の吸着種は IR ではほとんど観測 されない。

 $CH_{3}OH + Pt \rightarrow CO - Pt + 4H^{+} + 4e^{-} \qquad (3-1-9)$ 

同じ電位域で Ru サイトには、水分子が吸着している。

 $H_2O + Ru \rightarrow Ru - OH_2 \tag{3-1-10}$ 

約 0.4 V で吸着水が放電して Ru-OH のような活性種が生成し、これが隣接 Pt サイトの CO を 酸化すると考えられる。

 $\operatorname{Ru-OH}_2 \rightarrow \operatorname{Ru-OH} + \operatorname{H}^+ + e^-$  (3-1-5)

 $Pt-CO+Ru-OH \rightarrow Pt+Ru+CO_2+H^+ + e^-$  (3-1-6)

吸着 CO が取り除かれて空きサイトが生じると、CO や COO を経由して MOR が進行する ようになる。この反応機構は、渡辺らが 1975 年に提案した MOR に関する二元機能説と 同じである <sup>7,8,10</sup>。

本研究により Pt-Ru 合金上のメタノール酸化機構を初めて実験的に明らかにできた。

C. 直接酸化型燃料電池用メタノール代替液体燃料の安定性と電気化学酸化の評価<sup>11)</sup> ①目的

DMFC では、Nafion のような高分子電解質膜を浸透(クロスオーバー)したメタノー ルがカソードで非電気化学的に酸化される燃料浪費と、それによるカソード性能の低下が 大きな問題である。一般に、メタノールよりも分子サイズが大きくなればなるほど浸透速 度の軽減が期待できる。これまでに直接酸化型燃料電池(DOFC)のメタノール代替液体 燃料として、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールなどが 検討されてきた。しかし、これらのほとんどは電気化学的に酸化されにくく、CO<sub>2</sub>と水ま で完全酸化できる化合物はほとんど無かった。例えば、エタノールはバイオマスからの生 産が可能で毒性も低いが、ごくわずかに完全酸化されるのみで大部分はアセトアルデヒド

やシュウ酸までで反応が止まってしまうた め、実用的とは言い難い。最近、ジメトキ シメタン (DMM) とトリメトキシメタン (TMM) を用いた DOFC が DMFC より も優れた性能を示すことが報告された<sup>12-14)</sup>。 表 3-1-2 に示すように、これらの液体燃料 の理論エネルギー密度はメタノールよりも

表 3-1-2. 液体燃料のエネルギー密度.

Formula		Ah/mL	Ah/g	
MeOH	CH <sub>3</sub> OH	3.97	5.02	
DMM	$(CH_3O)_2CH_2$	4.89	5.62	
TMM	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> CH	4.90	5.05	

高い。しかし、これらの燃料の化学的および電気化学的性質は不明な点が多い。

そこで、本研究では 17~120°C の広い温度範囲で DMM と TMM の化学的安定性を調べた。そして、本研究プロジェクトで先に開発した加圧型薄層フローセル法 <sup>1)</sup>を用いて、 Pt および Pt-Ru 合金における電気化学酸化を系

統的に調べた。

#### ②結果と考察

<u>DMM の安定性</u>まず、DMM 水溶液の化学的安定 性を調べた。(3·1·1)式のようにメタノール1分子を 完全酸化する反応電子数は 6 個であるのに対し、 DMM1分子を完全酸化すると、反応電子数は16 個 となる。

 $(CH_{3}O)_{2}CH_{2}+4H_{2}O \rightarrow 3CO_{2}+16H^{+}+16e^{-}(3-1-11)$ 

そこで、単位体積あたりの出力電気量が1M メ タノールの場合と同じになるようにDMM 水溶液 濃度を 0.37 M (=6/16 M) とした。0.37 M DMM 水溶液及び 0.37 M DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub>溶液を 室温で放置することにより DMM の安定性を試験



図 3-1-14. DMM 水溶液および DMM + HClO<sub>4</sub> 水溶液中の DMM, CH<sub>3</sub>OH, HCHO の濃度変化(室温).

した。濃度変化は高速液体クロマトグラフで定量 した。結果を図 3-1-14 に示す。0.37 M DMM 水 溶液では240 時間後でも DMM 濃度に変化は観察 されなかったが、0.37 M DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液では DMM 濃度の減少とメタノール及びホル ムアルデヒドの生成が観察された。生成物の濃度 比は、次の加水分解反応式によく一致していた。 (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→ 2CH<sub>3</sub>OH + HCHO (3-1-12)

室温での酸触媒による加水分解速度は DMM 濃 度に関して一次反応速度式に従い、半減期は約 11 日であった。また、白金触媒が共存しても加水分解 は促進されなかった。以上のことから、DMM 水溶 液を室温で保存する限り安定であるが、Nafion 電解 質膜のような強酸が共存すると緩やかに加水分解 することがわかった。

DOFC は高温で運転されることもあるので、 DMM の安定性を 20~120℃で調べた。先に述べ たように DMM 水溶液は室温では安定であったが、 120℃ では 6 時間後に約 1/3 が加水分解して濃度 が 0.25 M まで減少した。0.37 M DMM + 0.1 M HClO₄溶液では、120℃ で 6 時間後には完全に加 水分解して、0.74 M CH<sub>3</sub>OH + 0.37 M HCHO 溶 液に変成した。

<u>*TMM の安定性*</u> 次に TMM の安定性を調べた。 TMM1 分子を完全酸化すると反応電子数は 20 個と なるため、同じ体積の 1 M メタノールの完全酸化の 電気量と同じになるように TMM 溶液濃度を 0.30 M (=6/20 M) に設定した。

 $(CH_3O)_3CH+5H_2O \rightarrow 4CO_2+20H^++20e^-(3-1-13)$ 

図 3-1-15 に示すように、調製直後の TMM 水溶



図 3-1-15. 調製直後の TMM 水溶液, CH<sub>3</sub>OH, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOONa の赤外 スペクトル.



図 3-1-16. 調製直後および完全加水分 解後の 0.37 M DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub>水 溶液中における Ptおよび Pt-Ru 電極の CV (17°C). 掃引速度 20 mV.

液にはすでにメタノールとギ酸メチルが含まれており、水を加えただけで TMM が室温で 加水分解することがわかった。しかし、80~150℃の高温での実験<sup>12,14)</sup>で報告されている ようなギ酸は検出されなかった。これらのことから、TMM の加水分解は次の2段階反応 で進行していると考えられる。

## $(CH_{3}O)_{3}CH+H_{2}O\rightarrow 2CH_{3}OH+HCOOCH_{3}(3-1-14)$ HCOOCH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ CH<sub>3</sub>OH+ HCOOH (3-1-15)

室温では(3-1-14)式が容易に進行するが、 (3-1-15)式のギ酸メチルの加水分解はほとんど起 こらないと考えられる。いずれにしても、TMM 水溶液は室温でも貯蔵できず、結局メタノールと ギ酸メチル(あるいは高温でギ酸)の混合溶液に 変わってしまう。よって、TMM の電気化学的反 応性についてはこれ以上調べないことにした。 DMM の電気化学的酸化 室温で安定に保存でき る DMM 溶液の電気化学的酸化を加圧型薄層フロ ーセル法で調べた。まず、DMM 自体の直接酸化 を調べるため、調製直後の 0.37 M DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub>溶液中でPtおよびPt-Ru合金電極でのCV を測定した。図 3-1-16 に示すように、高電位域ま でごくわずかな電流しか観測されず、DMM 自体 はほとんど電気化学的に酸化されないことが判明 した。そこで、同じ電解液を 120°C まで昇温し、 室温まで冷却した後、CV を測定した。先に述べ たように、この処理により DMM は完全に加水分 解されて 0.74 M CH<sub>3</sub>OH + 0.37 M HCHO+ 0.1 MHClO4溶液となっていた。この電解液中では酸 化電流が劇的に増加した。すなわち DMM それ自 身は電気化学的活性に乏しく、加水分解して生成 したメタノールおよびホルムアルデヒドが電極酸 化されていることが初めて明らかになった。

フローセルに完全に加水分解させた 0.37 M



図 3-1-17. 完全加水分解後の 0.37 M DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub> (実線) および1 M CH<sub>3</sub>OH+0.1 M HClO<sub>4</sub> (破線) にお ける Pt および Pt-Ru 電極の CV. 掃引 速度 20 mV.



図 3-1-18. 完全加水分解後の 0.37 M DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub> (実線) および 1 M CH<sub>3</sub>OH+0.1 M HClO<sub>4</sub> (破線) にお ける Pt-Ru 電極での電流密度の Arrhenius プロット.

DMM + 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液を供給し、Pt および Pt-Ru 合金電極での酸化電流の温度依存性 を調べた。結果を図 3-1-17 に示す。酸化開始電位  $E_{onset}$  (室温で約 0.4 V) やボルタモグ ラムの形は、先に報告したメタノール水溶液の場合(破線)とよく一致した。0.6 V での Pt<sub>58</sub>Ru<sub>42</sub> 合金電極での酸化電流を Pt 単味電極のそれと比べると、17℃で 11 倍、120℃で 4.4 倍であった。これは、先に明らかにしたように、Pt-Ru 合金の高いメタノール酸化活 性に由来している。Pt-Ru 合金における加水分解した DMM 酸化電流およびメタノール酸 化電流の Arrhenius プロットを図 3-1-18 に示す。0.45 V での低温域と 0.60 V での高温域 で加水分解した DMM の方がわずかに高い電流密度であったが、それ以外は両者はほとん ど一致している。 $60^{\circ}$ C 以上の温度域で電流密度の対数と絶対温度の逆数の間に直線関係が 見られた。 $60^{\circ}$ C 以上での DMM 酸化電流の見かけの活性化エネルギーは 0.45 V で 40 kJ/mol、0.60 V で 28 kJ/mol であり、同じ実験条件でプロットしたメタノール酸化 (MOR) に対する値 (0.45 V で 39 kJ/mol, 0.60 V で 23 kJ/mol) とほぼ同じであった。MOR の活 性化エネルギーが先に述べた A 節の値 (0.45 V~0.55 V の間では電位に依存せず 16 kJ/mol) とは異なる。この不一致は、温度変化に対する過電圧補正の有無によるものであ る。A 節では各温度での過電圧が一定になるように補正していたが、図 3-1-18 では DMM 溶液 (CH<sub>3</sub>OH + HCHO 混合溶液) に対する補正が困難なため行っていない。そのため高 温ほど過電圧が高くなる傾向があり、見かけの活性化エネルギーが大きくなっている。

以上の結果より、DMM が加水分解して生じたメタノールとホルムアルデヒドを酸化する電極触媒には Pt-Ru 合金が使用できることがわかった。ただし、燃料として使用するには、加水分解で生成するホルムアルデヒドが電池外へ排出されないように留意する必要がある。

# D. 酸素還元特性評価法の開発: 白金電極特性の温度依存性の解析<sup>15)</sup> ①目的

DMFC や PEFC の実用化には、高活性なカソード触媒の開発が重要課題である。電極 活性スクリーニングでは、実作動表面積、電極表面/バルク組成や結晶構造などの特性・ 物性が良く規定された平板電極を用い、酸性水溶液電解液中で試験されることが多い。酸 性水溶液電解液中の酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)は、水が生成す る4電子還元と、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成する2電子還元反応が知られている。

$O_2 + 4 H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	(3-1-16)
$O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	(3-1-17)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は酸化力が強く、高分子電解質膜を分解する可能性があるため、副反応生成物として は好ましくない。真の ORR 活性と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量を定量的に評価するために、回転リングデ ィスク電極(RRDE)法が採用されているが、開放系であるため試験温度が室温から 50°C 付近に限定される。触媒活性を増大させる観点から、燃料電池の高温作動(>80°C)が有 効であるが、そのような高温まで ORR 特性を定量的に評価する方法はなかった。

本研究では、広い温度範囲で、種々の電極材料の真の ORR 活性と、副反応生成物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量を定量的に評価するためにチャンネルフロー二重電極(Channel Flow Double Electrode: CFDE)を用いた。まず、20~90°C の範囲で白金の ORR に対する触媒活性と 反応機構について検討した。

#### ②実験

CFDE セルの構造を図 3-1-19 に示す。セルの本体は高温で耐薬品性の Kel-F 樹脂を機 械加工した。厚さ 0.5 mm のテフロンシートを 2 つのセルブロック間に挟み込んで電解液 流路(チャンネル)を形成した。作用極及び検出極には、金基板(溶液の流れ方向 1 mm × 幅 4 mm)上にスパッタした白金を用いた。1 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用い て実験的に求めた検出極の捕捉率は 0.28 であり、電極の幾何因子からの計算値とほぼ一致 した。対極及び参照極にはそれぞれ白金線と RHE(*t*)を用いた。対流ボルタンメトリーで



図 3-1-19. チャンネルフロー二重電極セル.

は酸素飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液を 10~50 cm/s の 流速で流し、作用極の電位を 0.5 mV/s で掃引した。 同時に検出極の電位を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が拡散支配で酸化され るように 1.2 V に設定した。

#### ③結果と考察

<u>ORR 対流ボルタモグラム</u> 図 3-1-20 に白金作用極 上の ORR の対流ボルタモグラムと同時に取得した 検出極上の電流を示す。室温での ORR 反応開始電 位 *E*onset は約 0.9 V であり、約 0.5 V で限界電流に 達している。検出極上では全ての温度において有意 な電流は観察されなかった。検出極電流の検出限界

(<5 nA)と捕捉率0.28から、限界電流域でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 収率は 0.05%以下である。このことから 20~90°C の範囲で 0.3 V以上の電位域では白金上で O<sub>2</sub>はほ とんど完全に H<sub>2</sub>O まで4電子還元[(3-1-16)式]され ていることがわかった。

温度上昇に伴って  $E_{\text{onset}}$  は正方向にシフトし活 性向上が見られるが、限界電流  $\dot{\mathbf{n}}$  は逆に低下して いる。これは電解液中への酸素溶解度が低下した ためである。一定温度における拡散限界電流  $\dot{\mathbf{n}}$  は 酸素濃度と溶液流速の関数として次式で表される。  $\dot{\mathbf{n}} = 1.165 nF[O_2] w(U_m D^2 x_1^2/h)^{1/3}$  (3-1-18)

ここでnは反応電子数、FはFaraday 定数、 $[O_2]$ は $O_2$ の溶液バルク濃度、wは作用極の幅(4 mm)、



図 3-1-20. O<sub>2</sub>飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水 溶液中の Pt 作用極の対流ボルタモグ ラムと検出極(設定電位 1.2 V)の応答. 掃引速度 0.5 mV/s, 溶液の平均流速= 50 cm/s, (A) P<sub>total</sub> = 1.0 atm, (B) P<sub>total</sub> = 1.5 atm.

表3-1-3. 酸素濃度 $[O_2]$ と拡散定数Dの 計算値.  $P_{total} = 1.0$  atm (20-60°C), 1.5 atm (70-90°C).

<i>t</i> / °C	$\left[O_2\right]/mM$	$D / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
20	1.384	1.67
30	1.146	2.17
40	0.947	2.74
50	0.773	3.37
60	0.615	4.08
70	0.801	4.85
80	0.612	5.68
90	0.427	6.58

 $U_{\rm m}$ は電解液の平均流速、Dは溶液中の $O_2$ の拡散定数、 $x_{\rm n}$ は作用極の長さ (1 mm)、h は チャンネル高さの半分の値 (0.25 mm) である。 $[O_2]$ とDの値は、それぞれ Henry の法 則と Stokes-Einstein 式から計算できる。本実験条件について計算した値を表 3-1-3 に示 す。観察された  $\dot{n}$ は、表 3-1-3 の $[O_2]$ とDから(3-1-16)式で計算した値と 4%以内の誤差で よく一致していた。すなわち、CFDE 法が 90°C 程度の高温までよく規定された酸素濃度 のもとで速度論的評価ができる優れた方法であることが初めてわかった。

<u>Tafel プロット</u> ORR 反応機構に関する情報を得るため、対流ボルタモグラムのデータを Tafel プロット (*Evs.* log{*i*/(*i*<sub>L</sub> – *i*)}) した。図 3-1-21 に示すように、20~80°C の範囲で明 確な 2 つの Tafel 勾配が見られた。20°C、高電位域での-74 mV/decade と低電位域の-121 mV/decade の勾配は、最初の 1 電子移動を律速段階とする文献値とよく一致している<sup>16</sup>。 Tafel 勾配 *b* と律速段階での移動電子数  $n_{rds}=1$  か ら、移動係数 $\alpha$ [=-2.303*RT* /(*bn\_{rds}F*)]を計算した。 両方の電位域の $\alpha$ は温度とともに直線的に減少し、 その温度係数は  $1.4 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>であった。このような 小さな温度係数は、律速段階にH<sup>+</sup>イオン移動を含む 反応に対して理論的に予測されている<sup>17,18</sup>)。そこで、 Pt 電極における ORR 律速段階として次の2つの反 応の可能性を考えた。



 $H^+ + O_2 + m Pt + e^- \rightarrow H^-O_2^-Pt_m (3-1-19)$  $H^+ + O_2^-Pt_m + e^- \rightarrow H^-O_2^-Pt_m (3-1-19)$ 

図 3-1-21. 図 3-1-20 の Tafel プロット.

ここでmは吸着O<sub>2</sub>分子1個が占有するPtサイト数である。(3-1-19)式では、O<sub>2</sub>吸着と同時にH<sup>+</sup>イオンと電子の移動が起こり、(3-1-19)式では、先に吸着しているO<sub>2</sub>分子(O<sub>2</sub>-Pt<sub>m</sub>)にH<sup>+</sup>イオンと電子の移動が起こる。次節でこれらのモデルに基づいて速度定数を導出する。 <u>速度定数と活性化エネルギー</u>一定電位 Eにおける活性化支配電流 ix は次式で表される。 ix = - io exp[- $\alpha$  nrds F(E - Eeq)/RT](3-1-20)

ここで in は交換電流、*E*eq は ORR 平衡電位である。先に述べたように、温度上昇とともに 電解液の酸素濃度が低下するため、ORR の限界電流 in は低下した。それゆえ、ix よりも 速度定数 *k*orr の方が各温度での ORR 活性の尺度として適切である。in は ORR の標準電 位 *D* での標準反応速度定数 *k* と次式の関係がある。

*i*<sub>0</sub>=*nFAf*(*c*)*k*<sup>o</sup>exp[-*αn*<sub>rds</sub>*F*(*E*<sub>eq</sub>-*E*)/*RT*] (3-1-21) ここで *A* は実作用面積、*f*(*c*)は反応種濃度 *g*の関数 である。これらより次式が導かれる。

$$i_{\rm K} = -n FA f(c_{\rm J}) k_{\rm ORR}$$

(3-1-22)

 $k_{\text{ORR}} = k^{\circ} \exp \left[-\alpha n_{\text{rds}} F(E - E^{\circ})/RT\right].$ (3-1-23)

ある一定電位における  $\dot{\mathbf{k}}$ は、CFDE 対流ボルタモグ ラムの電流の逆数 (1/*i*) を  $U_{\mathbf{m}}^{-1/3}$ に対してプロット し、流速  $U_{\mathbf{m}}$  を無限大 ( $U_{\mathbf{m}}^{-1/3}=0$ ) に外挿すること により求められる。

 $\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\rm K}} + \frac{1}{i_{\rm L}} = \frac{1}{i_{\rm K}} + \frac{1}{i_{\rm K}} + \frac{1}{i_{\rm K}} + \frac{1}{i_{\rm K}} = \frac{1}{i_{\rm K}} + \frac{$ 

図 3-1-22 にプロットの一例を示す。先に A 節で 述べた MOR と同様に、ORR の *E*と *E*[RHE(*t*)]は



⊠ 3-1-22. 1/i vs.  $U_{\rm m}^{-1/3}$   $\mathcal{T}$   $\square \lor \vdash$ .  $E-E^{\rm b} = -0.525$  V, (A)  $P_{\rm total} = 1.0$  atm, (B)  $P_{\rm total} = 1.5$  atm.

温度とともに負電位側にシフトする。そこで、過 電圧(E – E)を一定に保つように各温度で電位を 補正してある。E-E<sup>b</sup> = -0.525 Vは 30°C での 0.76 Vvs. RHE に対応する。全ての温度で良好な直線 関係が見られ、同じ全圧 Ptotal で測定しても高温 ほど[O<sub>2</sub>]が減少するため(表 3-1-3 参照)、直線の 勾配が大きくなっている。勾配から求めた反応電 子数 nは全ての温度で 4.0±0.3 であり、図 3-1-20 で検出極で H2O2 が検出されなかった実験結果と よく一致している。切片から求めた ixは20~60°C では温度上昇とともに増大しているが、70~90°C ではほとんど一定になっている。これは、温度上 昇に伴う ORR 触媒活性の向上が[O2]の急激な減 少によって打ち消されているためである。例えば、 表 3-1-3 に示すように、90°C の[O<sub>2</sub>] は 70°C の値 の約1/2にも減少している。

(3-1-17)と(3-1-17)式の反応に対する *i*k と *k*orr の関係式はそれぞれ次のようになる。

$$i_{\rm K} / 4FA = -(1 - \theta)^{\rm m} k_{\rm ORR} [O_2][{\rm H}^+]$$
  
(3-1-25)  
 $i_{\rm K} / 4FA = -\theta_0 k_{\rm ORR} [{\rm H}^+]$   
(3-1-25')

ここで[H<sup>+</sup>]はバルク H<sup>+</sup>濃度で、本実験では 0.1 M である。 なお、(3-1-25) 式の(1 – のは、表面 酸化物や吸着アニオンがない ORR に利用できる フリーサイト分率であり、(3-1-25')式の60は表面



図 3-1-23. Pt 電極での ORR の  $k_{app}$ の Arrhenius プロット.図中の電圧値は  $E - E^{o}$ .



図 3-1-24. O<sub>2</sub>飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水 溶液中の Pt 作用極の複素インピーダ ンスプロット. (•)30°C, (▲)60°C, (◆) 90°C. 溶液の平均流速 U<sub>m</sub> = 50 cm s<sup>1</sup>.

酸素被覆率である。 k の[O₂]への依存性を 20℃ で実験的に求めたところ、原点を通る直線 関係が見出された。よって、実験式は

 $i_{\rm K} / 4FA = -\text{const.} \times k_{\rm ORR} [O_2] [H^+] (3-1-26)$ 

となる。(3-1-25)式で(1 –  $\theta^{m}$ が[O<sub>2</sub>]に依らず一定であれば、近似的に(3-1-26)式の関係が 観測される。他方、(3-1-25')式で、O<sub>2</sub>の Langmuir 型吸着  $\theta_{0} = K[O_{2}]/(1 + K[O_{2}])$ を考え、  $K[O_{2}] << 1$ であれば $\theta_{0} \approx K[O_{2}]$ となり、やはり近似的に(3-1-26)式の関係が観測される。そ れゆえ現段階では、(3-1-19)と(3-1-19')式のどちらが律速段階であるのか判別はできない。 また、(1 –  $\theta^{m}$ や Kの実際の値がわからないので、 $k_{ORR}$ を直接的に求めることはできない。 そこで、次式のようにして、見かけの速度定数 kapp を求めた。

 $i_{\rm K}/4FA = -k_{\rm app}[O_2][{\rm H}^+]$ 

#### $= -\operatorname{const.} \times k_{\mathrm{ORR}}[\mathrm{O}_2][\mathrm{H}^+] \qquad (3-1-27)$

図 3-1-23 に  $k_{app}$  の Arrhenius プロットを示す。log  $k_{app}$  と 1/*T*の間には良好な直線関係 が見られ、この温度範囲では反応機構は変化していない。E-E=-0.525 V での見かけの活 性化エネルギーは 38 kJ/mol であった。60°C および 90°C における  $k_{app}$  は、20°C の 7.8 倍、23 倍にも達し、O<sub>2</sub>が十分に供給されるならば PEFC の高温運転により Pt カソード触 媒を著しく低減できる可能性がはっきりと示された。

<u>ORR のインピーダンス応答</u>反応機構に関してさらなる知見を得るため、交流インピーダンス測定を行った。振幅 10 mV、周波数 10 kHz~0.1 Hz の交流信号を直流電圧に重畳した。図 3-1-24 に示すように、いずれの電位、温度においても、ORR のインピーダンスの 複素平面プロットでは一つの容量性の半円が観測された。吸着反応中間体(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の存在 を示すような二つの容量性の半円や誘導性の円弧<sup>19</sup>は見られなかった。このことから酸性 溶液中、白金上の ORR は直接4電子還元反応とみなせることがわかった。

以上のように、PEFC の実用的温度範囲で電極材料の真の ORR 活性と、副反応生成物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量を定量的に評価するチャンネルフロー二重電極法ならびにその解析法を確立 できた。また、Pt 電極の ORR が 20~90°C の実用電位域で完全な 4 電子反応で進行する こと、および真の ORR 活性の温度依存性を初めて明らかにできた。

#### E. 白金合金電極の酸素還元活性の温度依存性<sup>20)</sup>

#### ①目的

我々は先に、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni 合金が最適組成では、室温で単味 Pt の 10~20 倍も 高い酸素還元活性を示すことを見出した<sup>21-23)</sup>。これらの合金電極表面から Fe などの第二 成分が溶解して数原子層(1~2 nm)の Pt 皮膜が生成していること、ならびに Pt 皮膜の電 子状態がその下地の合金の電子状態の影響を受けて Pt 単味よりも高い原子価(5d 電子欠 損)状態にあることがわかってきた。

本研究では、Pt-Fe, Pt-Co, Pt-Ni 合金の真の酸 素還元反応 (ORR) 活性と、副反応生成物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の 生成量を、チャンネルフロー二重電極 (CFDE) 法を用いて 20~90°C の温度範囲で定量的に評価 した。

#### ②実験

CFDE セルの構造は前節と同じである。金基板 (1 mm × 4 mm) 上に、Pt と Fe, Co, Ni ターゲ ットから同時スパッタして調製した厚さ約 0.1 μm の合金薄膜を作用極に用いた。合金組成は前 報の室温での ORR 最適組成 <sup>23)</sup>に近くなるように 設定した。蛍光 X 線(島津 EDX-800) により分 析した組成は Pt<sub>54</sub>Fe<sub>46</sub>、Pt<sub>68</sub>Co<sub>32</sub>、Pt<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>(原子 比)であった。薄膜 X 線回折により、いずれの試 料も面心立方晶の固溶体が生成していることが確 認できた。

#### ③結果と考察

<u>Pt 合金電極の電気化学的安定化処理</u> ORR 測定 の前に、脱気した 0.1 M HClO4 電解液中で 0.05-1.00 V vs. RHE の電位範囲を繰り返し掃引し、定 常的な CV が得られるようになるまで電気化学的 に安定化させた。後の節に詳しく述べるように、 この処理により表面から Fe などの第二成分が溶 解して数 nm の Pt 皮膜が生成し、室温ではそれ以 上腐食しなくなる。安定化した合金の CV は多結 晶 Pt と同様の形を示したので、平滑多結晶 Pt の



図 3-1-25. Pt 合金電極のラフネス因子 R<sub>f</sub>の温度変化.



図 3-1-26. O<sub>2</sub>飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub> 中 の Pt 合金および Pt 単味作用極の対流 ボルタモグラムと検出極(設定電位 1.2 V)の応答. 掃引速度 0.5 mV/s, 溶 液の平均流速= 50 cm/s, 20℃.

水素吸着・脱離波の電気量 $\Delta Q_{\rm H^0} = 0.21 \text{ mC/cm}^2 を基準として、ラフネス因子 <math>R_f$  (=実作

用面積/幾何面積)を求めた。20°C での *Rr*は、そ れぞれ 9.2 (Pt<sub>54</sub>Fe<sub>46</sub>)、14 (Pt<sub>68</sub>Co<sub>32</sub>)、7.3 (Pt<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>) であった。O<sub>2</sub>飽和した溶液中で 90°C まで 10°C ご とに ORR 対流ボルタモグラムを測定後、ORR の影 響を受けにくい高速掃引(5 V/s)CV で *Rr*の変化 をチェックした。図 3-1-25 に示すように、Pt<sub>54</sub>Fe<sub>46</sub> 合金の *R*<sub>f</sub>は 50~70°C で急激に減少し、90°C の *R*<sub>f</sub> は 20°C の約 2/3 になった。Pt<sub>68</sub>Co<sub>32</sub>合金では同じ 温度域でさらに顕著に*R*<sub>6</sub>が減少した。他方、Pt<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>

合金では減少の度合いが比較的少なかった。 <u>ORR 対流ボルタモグラム</u>図 3-1-26 に 20℃にお ける Pt 単味および Pt 合金作用極の ORR の対流ボ ルタモグラムと同時に取得された検出極の電流を 示す。前節で述べたように、Pt 単味の ORR 反応開 始電位  $E_{onset}$  は約 0.9 V であり、全ての電位域で  $H_2O_2 \pm 成は検出限界以下であった。Pt-Ni < Pt-Co$  $< Pt-Fe 合金の順に <math>E_{onset}$ が正側にシフトしており、 ORR 活性が高いことが確認できた。特に Pt-Fe の  $E_{onset}$  は Pt 単味よりも 0.1 V 以上も正側にシフト している。しかし、合金電極では同時に  $H_2O_2$  生成 が認められた。図 3-1-27 に示すように、その ORR 電流に対する割合 ( $H_2O_2$  収率) は、Pt<sub>54</sub>Fe<sub>46</sub> で 1.2 %

(20~50°C)、Pt<sub>68</sub>Co<sub>32</sub>と Pt<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub> で 0.16% (20~ 60°C) であり、0.3~0.8 V の間では電位によらずほ ぼ一定であった。どの合金電極でも 80°C 以上では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成は観測されなくなり、その後室温に戻し ても H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成は全く検出されなくなった。

<u>Tafel プロット</u> ORR 反応機構に関する情報を得る ため、対流ボルタモグラムのデータを Tafel プロッ ト(*Evs.* log{*i*/(*i*<sub>L</sub> - *i*)})した。図 3-1-27 に示すよう に、合金電極の Tafel 線は Pt 単味とほぼ同じ勾配(低 電流域で -75 mV/decade、高電流域で -120



図 3-1-27. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率の温度依存性. *E* = 0.76 V vs. RHE(*t*).







 $\square \ \gamma \ \vdash . E - E^{\circ} = 0.525 \text{ V}.$ 

mV/decade)のまま高い電位側にシフトししている。このことは、合金表面の Pt 皮膜層の ORR 活性は高いが、反応の律速段階自体はバルク Pt と変わっていないことを示してい

る。

<u>ORR 速度定数の温度変化</u>前節の Pt 単味電極と同様にして、対流ボルタモグラムの電流の逆数(1/*i*)を $U_m^{-1/3}$ に対してプロットし、流速 $U_m$ を無限大( $U_m^{-1/3}=0$ )に外挿することにより活性化支配電流 $i_k$ を求めた。そして、(3-1-27)式により見かけの速度定数 $k_{app}$ を計算した。図 3-1-29 に $k_{app}$ のArrhenius プロットを示す。約 50°C 以下の低温域では、log  $k_{app}$ と 1/Tの間には良好な直線関係 [Arrhenius 式: (3-1-28)式]が見られた。

 $k_{\rm app} = Z \exp(-\varepsilon_{\rm a}/RT) \qquad (3-1-28)$ 

3種の合金の見かけの活性化エネルギー $e_a$ は41 kJ/molであり、前節のPt単味の38 kJ/mol とほとんど同じであった。この温度域での合金の $k_{app}$ は、Pt単味に比べて、Pt<sub>54</sub>Fe<sub>46</sub>で4.0 倍、Pt<sub>68</sub>Co<sub>32</sub>で3.1倍、Pt<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>で2.4倍高かった。しかし、60°C以上で $k_{app}$ は急激に減 少し、Pt単味と同じ活性になった。この劣化した活性は低温に戻しても、回復しなかった。 ORR 活性が急激に低下する温度 60°C は、図 3-1-25 でラフネス因子  $R_i$ が急に低下する温 度ならびに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成しなくなる温度(図 3-1-27)とよく一致している。これらの結果 は、合金表面の Pt 皮膜が低温域では安定であるが、それ以上の温度で腐食が激しくなっ てバルク(単味)Ptとほとんど同じ性質を持った厚いPt層が生成したことを示している。  $Pt 合金の ORR 活性化と H_2O_2 生成機構$  Pt 合金と Pt 単味の ORR の律速段階は同じであ り、活性化エネルギーもほぼ同じであった。これらのことから、Pt 合金では(3-1-28)式の 頻度因子 Zが増加していると考えられる。前節の(3-1-19)または(3-1-19)式のような律速段 階での頻度因子の増加として、吸着 O<sub>2</sub>の被覆率の増加が考えられる。Pt 皮膜の電子状態 はバルク Pt とは異なるため、O<sub>2</sub>分子の吸着が促進される可能性がある。

ORR 反応機構に関するもう一つの手がかりは  $H_2O_2$  生成である。活性な Pt 合金ではわ ずかではあるが  $H_2O_2$  が生成している。他方、再生電解液中の清浄な Pt 単味電極では  $H_2O_2$ が生成しないが、Cl<sup>,24,25</sup> Br<sup>-26</sup>や UPD 水素(< 0.3 V)<sup>27</sup>が表面に強く吸着した場合には  $H_2O_2$  が生成する。これらのことを考え合わせ、図 3-1-30 のような反応機構を提案する。

A Four-electron reduciton path

**B** Two-electron reduciton path

図 3-1-30. (A)4 電子還元と(B)2 電子還元反応機構. As:強い吸着物, Aw: 弱い吸着物.

(A)のように、1 個の  $O_2$ 分子が 2 個の Pt サイトを占有するような side-on 吸着では 4 電子 還元(水が生成)が起こり、(B)のように 1 個の  $O_2$ 分子が 1 個の Pt サイトを占有するよ うな end-on 吸着では 2 電子還元( $H_2O_2$ 生成)が起こると考えた。side-on 吸着は、水や  $ClO_4$ イオンのような弱い吸着物が存在するような場合に起こりやすく、もし、吸着性の強 いハロゲン化物イオン等がサイトをブロックしていれば end-on 吸着の確率が増える。最 近の理論的計算 <sup>27,28</sup>は、我々の仮説を支持している <sup>28,29</sup>。5 d 電子が欠損している Pt 皮膜 で頻度因子 Z すなわち  $O_2$ 被覆率が増加すると、end-on 吸着の確率や  $O_2$ 分子の吸着力が 増加すると考えられる。最も ORR 活性が高い Pt<sub>54</sub>Fe<sub>46</sub>合金で最も  $H_2O_2$ 収率が高いこと は、この機構の妥当性を支持している。

以上のように、Pt-Fe、Pt-Co、P-Ni 合金が 50°C 以下の温度域では極めて高い酸素還元 活性を示すことを明らかにできた。わずかな量ではあるが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の高分子電解質の安定性 への影響も今後検討する必要がある。

#### F. Pt 合金の耐 CO 被毒作用のナノスケール多角的解析 30-32)

#### ①目的

Pt 単味電極でのメタノール酸化初期過程では、反応中間体の CO が表面に強く吸着し、 それ以降の反応を阻害するため 0.6 V 以上の電位にならないと実用的な電流が得られない <sup>4-6</sup>。これに対し、従来の Pt-Ru に加え Pt-Fe、Pt-Ni、Pt-Co、Pt-Mo の合金では CO 存在 下でも高い水素酸化活性が維持できることを見出した<sup>2,3</sup>。これらの合金の耐 CO 被毒性 は組成にあまり依存せず、θco が低く抑えられて水素を酸化する空きサイトが充分に確保 されていることがわかった<sup>3</sup>。高活性アノード触媒の設計指針を得るため、Pt 合金の電気 化学的安定化過程ならびに CO 吸着と酸化過程を、電気化学水晶振動子ナノバランス

(EQCN)、電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)および電気化学-光電子分光法交 互測定装置(EC-XPS)で解析した。

#### ②実験

<u>EQCN</u> 基本振動数 10 MHz の水晶振動子(直径 1.4 cm)にスパッタ法により Pt-Fe 合金および参照用に用いる Pt 単味作用極(幾何面積 0.20 cm<sup>2</sup>,厚さ約 200 nm)を調製した。合金組成は、蛍光 X 線(島津 EDX-800)により分析した。薄膜 X 線回折により、いずれの試料も面心立方晶の固溶体が生成していることが確認できた。対極には Pt 黒付き Pt 網、参照極には RHE を用いた。電解液は精製した 0.1 M HClO<sub>4</sub> を用いた。測定には EQCN-701 (Elchema)を用い、信号平均化等の処理なしで±0.1 Hz (±0.443 ng cm<sup>-2</sup>)の測定精度であった。

<u>EC-STM</u> Pyrex ガラス基板上に、まず付着性を向上させるためにチタン層を、次に Pt 合金層との付着性を向上させるために金をスパッタした。その後、Pt-Fe 合金薄膜(厚さ 約 60 nm)をスパッタ法で調製した。蛍光 X線(島津 EDX-800)により分析した組成は Pt<sub>64</sub>Fe<sub>36</sub>であった。対極には Pt 線、参照極には RHE を用いた。電解液には精製した 0.1 M HClO<sub>4</sub>を用いた。EC-STM 測定には、タングステンチップを用い、Nanoscope III(Digital Instruments)で制御した。

<u>EC-XPS</u>作用極として、金ディスク基板 (直径 9.8 mm)上にスパッタ法で作製した Pt-Fe 合金および Pt 単味電極 (幾何面積 0.55 cm<sup>2</sup>)を用いた。電気化学セルはテフロン製であ り、対極には Pt 箔、参照極には RHE を用いた。電解液には精製した 0.1 M HClO<sub>4</sub>を用 いた。実験は全て EC-XPS 装置 (ULVAC Phi, ESCA5800 特型)内でおこなった。電気化 学(EC)測定は超高純度窒素ガス (99.9999%のものをさらに精製)雰囲気で行った。作用 極を外気に曝すことなく溶液から引き上げ、EC チャンバーを高速 (5 分以内)に 10<sup>-6</sup> Torr 台まで超高真空排気した後、XPS-UPS 分析室に搬送した。分析室は通常 10<sup>-10</sup> Torr 台の超 高真空に保った。XPS 測定には単色化された Al Ka<sub>1</sub>(1486.6eV)を用い、UPS 測定では紫 外光源に He I(21.21eV)を用いた。高分解能 XPS 測定において、Pass energy は 23.50eV、 サンプリング間隔(エネルギー分解能)は 0.050 eV/step であった。また UPS 測定ではそれぞれ 5.85 eV、0.025eV/step であった。XPS 測定で得られたス ペクトル位置の補正は、実験前後に測定した Au4f<sub>7/2</sub>(84.00eV),Ag3d<sub>5/2</sub>(368.27eV),Cu2p<sub>3/2</sub>(932.67 eV)及び Pt4f<sub>7/2</sub>(71.12eV)を用いて行った。

#### ③結果と考察

<u>Pt-Fe合金電極の電気化学的安定化処理のEQCN応</u>

<u>答</u> EQCN 測定開始までの Fe の溶解を抑制するため、Pt-Fe 合金作用極の電位を 50 mV に保ちながら、水素飽和した 0.1 M HClO4 溶液をセルに導入した。 次に、電位を保持したまま高純度 He ガスで 30 分間 脱気した後、バブリングをやめて溶液上部を He ガ スをゆるやかに流しながら電位掃引を繰り返した。



図 3-1-31. 0.1 M HClO<sub>4</sub>中での繰り返 し電位掃引時の Pt<sub>65</sub>Fe<sub>35</sub> 合金-EQCN の応答. 掃引速度= 20 mV/s. 挿入 図:合金表面への Pt 皮膜生成.

0.1 M HClO<sub>4</sub>溶液中での Pt-Fe 合金のサイクリックボルタモグラム(CV) と同時に測定 した質量応答をそれぞれ図 3-1-31(A)、(B)に示す。電位走査時に Fe が電極表面から溶出 することにより、質量減少が観察された。水素吸脱着電気量は掃引回数が増すにつれて徐々 に減少した。すなわち、第二成分が溶出してもラフネス因子はむしろ減少している。この ことは、挿入図のように表面 Pt 原子が再配列していることを示している。電位掃引初期 に質量減少が大きく、その後一定値に収束している。8回の掃引で質量はほぼ一定になり、 表面が安定化されて、それ以上は腐食が起こっていない。

電極の質量減少と溶液中のイオン濃度(ICP により定量)を表 3-1-4 に示す。ICP により定量した Fe<sup>2+</sup>イオン量  $w_{Fe}$ は、EQCN で観測された質量減少– $\Delta W$ よりも数倍多かった。 このことは、EQCN 測定を開始する前にかなりの量の Fe が電解液中に化学的に溶解していることを示している。Fe の溶解の標準電位は–0.38 V(vs. RHE)であり、測定開始前に水素飽和した電解液で合金の電位を 50 mV に保持しても腐食を抑制できないことがわかった。他方、Pt<sup>2+</sup>イオン量  $w_{Pt}$ は、 $w_{Fe}$ に比べて非常に少ないことがわかった。すなわち、いったん溶解した Pt<sup>2+</sup>イオンの大部分は、電位掃引中に再析出して皮膜を形成すると考えられる。そこで、ICP 定量値から次式により Pt 皮膜の厚さ  $L_{Pt}$ を算出した。

$$L_{\rm Pt} = \left(\frac{w_{\rm Fe}(100 - x)M_{\rm Pt}}{xM_{\rm Fe}} - w_{\rm Pt}\right) \times \frac{1}{d_{\rm Pt}R_{\rm f}}$$
(3-1-29)

ここで、MPt, MFe, dPt と Rf は、それぞれ、Pt の原子量(195.1)、Fe の原子量(55.8)、Pt の

密度(21.4 g/cm<sup>3</sup>)およびラフネス因子である。このようにして計算した *L*<sub>Pt</sub> は、Pt<sub>65</sub>Fe<sub>35</sub> で 1.0 nm、Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> で 2.7 nm であった。Pt 皮膜が(111)面方向に高配向していると仮定する と、これらの値はそれぞれ 4 および 11 単原子層に相当する。なお、安定化された電極で、 正電位掃引での質量増加と負電位掃引での可逆的な質量減少は、ClO<sub>4</sub>・アニオン吸着による ものと解釈できる。

表 3-1-4. 電極の質量減少と溶液中のイオン濃度ならびにそれらから算出した Pt 皮膜の厚さ.

Bulk composition	$-\Delta W^{a} (\mu g \text{ cm}^{-2})$	Ions in the solution <sup>b</sup> ( $\mu g \text{ cm}^{-2}$ )		$R_{\rm f}$ <sup>c</sup>	$L_{\rm Pt} \stackrel{\rm d}{} ({\rm nm})$
		w <sub>Fe</sub>	WPt		
Pt <sub>65</sub> Fe <sub>35</sub> °	0.885	3.19	0.32	8.9	1.0
$Pt_{70}Fe_{30}$	1.250	6.10	0.48	8.5	2.7

a: EQCN で検出された質量減少. b: ICP で定量したイオン濃度(電極の幾何面積あたり). c: ラフネス因子(水素吸着・脱離電気量から算出).

d: (3-1-29)式から算出した Pt 皮膜の厚さ.

e: 作用極を 5 MHz EQCN(幾何面積 1.42 cm<sup>2</sup>)上に調製.

<u>Pt-Fe 合金電極の電気化学的安定化処理の EC-STM 観察</u>スパッタ法で調製直後の Pt-Fe 合金を電気化学実験を行う前に、窒素雰囲気中で STM 観察した。図 3-1-32(A)にその画像 を示す。50~100 nm のよく結晶化した粒子が見られた。

作用極の電位を 0.5 V に保ちながらセルに 0.1 M HClO<sub>4</sub> 電解液を注入すると、表面構造 が(B)のように劇的に変化した。先に EQCN で明らかにしたように、合金表面が化学的に



図 3-1-32. Pt-Fe 膜の STM 観察画像(A) 調製直後(N<sub>2</sub>中), (B) 0.1 M HClO<sub>4</sub>注入直後, 0.5 V, (C) 電 位掃引 0.05 ↔ 0.95 V, 20 mV/s, 10 回後 0.5 V で観察, (D) C から 40 分後, (E) D から 8 分後, (F) E のテラスでの高分解能画像 3 nm × 3 nm. A~D は 300 nm × 300 nm, E は 68 nm × 68 nm.

溶解して表面が粗くなっている。STM 観察中も表面構造は変化し、不安定であった。電位 掃引を 10 回繰り返して電気化学安定化処理を行い、その後 0.5 V に電位保持すると表面 が徐々に平滑に変化していく様子が同じ観察倍率ではっきりと観察された(C, D, E)。画 像 C 中の矢印で示した表面のラインが結晶ステップに成長し、画像 D ではいくつかの平 滑なテラスが観察された。画像 D を取得した 8 分後に、より倍率を上げると画像 E が得 られた。ステップラインは、(111)配向特有の 60°や 120°で交わり、数 nm から 10nm 以上 の幅のテラスも見られた。

このように安定化された Pt-Fe 合金表面には、画像 F のような格子構造が観測された。 原子間距離は  $0.28 \pm 0.02$  nm であり、Pt(111)とよく一致した。すなわち、Pt 皮膜表面が 再配列して、原子的に平滑な Pt(111) –(1 × 1)構造が形成されることを初めて直接的に観察 できた。EQCN 解析で明らかにしたように、この皮膜が形成されれば、合金内部は腐食か ら保護される。

Pt 合金から酸性溶液中に卑金属成分が溶解するが、自己修復的に Pt 保護皮膜が形成す る現象は、本研究で初めて見出したものである。これにより、PEFC や DMFC 用合金電 極触媒探索ばかりでなく、表面科学に新しい視点が拓かれた。

<u>Pt-Fe 合金の電子状態の XPS 解析</u> Pt-Fe 合金調製直後の XPS (X線光電子分光,内殻 電子構造)、UPS (真空紫外光電子分光,価電子状態)の結果を Pt 単味と比較して図 3-1-33 に示す。Pt4f7/2 の XPS では、合金化により Pt のピークが高エネルギー側に 0.35 eV シ フトしている。他方、Pt 単味の UPS では 0~3eV 付近の Fermi 端近傍の状態密度が高い のに対し、Pt-Fe 合金では状態密度が減少している。これらの結果は、電子密度の低い Fe と合金化することで Pt から Fe への電子供与が起こったことを示している。XPS では内殻 の Pt4f 軌道における電子密度の減少しか観測できないが、価電子帯の Pt5d 軌道でも電子 欠損が生じていることは容易に類推できる。すなわち、Pt-Fe 合金は単味 Pt と明らかに異 なる電子状態を持つことが確認できた。



図 3-1-33. 調製直後の Pt<sub>58</sub>Fe<sub>42</sub> 合金の(A) Pt4f<sub>7/2</sub>の XPS と(B)UPS.

次に、サンプルを EC チャンバーに搬送し、電解液に浸漬して電気化学的安定化処理を 行った。安定化処理は以下のようにして行った。まず作用極の電位を 75 mV に制御しな がら 0.1 M HClO4電解液にメニスカス浸漬して、10 分間この電位で保持した。その後、 75 mV から 1000 mV の範囲で定常状態になるまで電位掃引を繰り返した。75 mV にて 30 分間保持した後、電位制御のまま電解液から引き上げた。約 5 分で高速排気を行い、分析 室に搬送して XPS を測定した。



図 3-1-34. 電気化学安定化処理(EC)前後の Pt<sub>58</sub>Fe<sub>42</sub>合金の XPS: (A) Fe2p, (B)Pt4f<sub>7/2</sub>. 電位掃引 75 mV↔1000 mV, 100 mV/s で定常状態になるまで繰り返し.

図 3-1-34(A)の Fe2p の信号強度は、電気化学処理によって著しく減少している。定量分 析では、電気化学処理前は Pt<sub>58</sub>Fe<sub>42</sub>、処理後では Pt<sub>85</sub>Fe<sub>15</sub> となり、表面層からの Fe の溶 出が確認できた。電気化学処理後の Pt4f7/2 のスペクトルは、Fe の溶出にともなって低エ ネルギー側に約 0.1 eV にシフトしている。しかし、Pt 単味と比較すると、依然として 0.25 eV も高エネルギー側にシフトしており、Pt-Fe 合金の Pt 皮膜上でも d 電子欠損が生じて いることがわかった。このような測定結果は我々の先の報告と同じ傾向であった<sup>3)</sup>。ただ し、従来は電気化学安定化処理を行った後、いったん大気に曝し、それから XPS 装置に 導入していたため、炭素や酸素による汚染の影響が懸念された。本研究の電気化学-光電 子分光法交互測定装置により、清浄雰囲気で Pt 皮膜の特異な d 電子欠損状態を正確に測 定できた。

<u>Pt-Fe 合金での吸着 CO 酸化の EQCN 解析</u> CO をあらかじめ飽和吸着(@co=1)させた Pt-Fe 合金及び単味 Pt の EQCN 応答(CO を含まない電解液中で測定)を図 3-1-35 に示 す。アノード掃引時の CV では、両方の電極ともに、水素脱離波が消え 0.4 V 付近にプレ ピーク(P)が、0.7 V 付近に CO 酸化ピーク(P2)が観測された。Pt-Fe 合金の方が P がブロ ードに広がっており、P の酸化電気量も多い。

質量変化と電気量の関係を解析し、吸脱着種の当量質量(*M/n*)を求めた。単味 Pt 電極の *P* で脱離する化学種は *M/n*=50 g であることから、ギ酸種 COOH (*M*= 45)の1 電子酸化脱 離4と考えられる。他方、Pt-Fe 合金電極の *P* では *M/n*=12 g となり、吸着力の弱い CO(*M*= 28)が2電子酸化されていると考えられる。

P. では、CO の酸化脱離反応が起こるにもかかわ らず、両電極ともに質量が増加した。これは CO が 酸化脱離して出来た空きサイトに水和した過塩素酸 アニオンが吸着するためと考えられる。

Pt-Fe 合金への CO 吸着の EC-XPS 解析 電気化学 的安定化処理を行い XPS 測定を行った電極を再び EC チャンバーに搬送した。この電極の電位を 75 mVに保持しながら CO を飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub>溶 液中に 10 分間浸漬し、CO を飽和吸着させた。飽和 被覆率であることを確認するために、CO が酸化さ れない電位範囲(Pt 単味で 75~400mV、Pts5Fe15 合 金で 75~200mV) で掃引を行い、水素脱離波が消失 していることを確認した。次いで CO が酸化されな いように 75 mV に保持したまま、注意深く電解液か ら引き上げ、電気化学セルに CO を含まない清浄な 電解液を満たした。COを吸着させた電極を再び75 mVの電位制御下で浸漬させ、電位掃引(COストリ ッピング)を行った。このときの CV を図 3-1-36 に 赤いラインで示す。図 3-1-35 の EQCN 測定とは掃 引速度が異なるための電位域はやや異なっているが、 Pt 単味でのコブのようなプレピーク P<sub>1</sub>、Pt-Fe 合金 でのブロードな Piが見られる。また、CO酸化主ピ ーク P2も同様な特徴を示している。CO 被覆率はと もに100%であった。







図 3-1-36.  $\theta_{CO}=1$ の単味 Pt および P<sub>85</sub>Fe<sub>15</sub> 電極の XPS 測定前後の CV. 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 100 mV/s.

再び同じ方法で CO を飽和吸着させ、これを XPS 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 100 mV/s. 分析室に搬送した。XPS と UPS 測定後、CO 吸着量を CV で確認した(図 3-1-36 の青い ライン)。CO 被覆率は、Pt 単味で 90%、Pt-Fe で 85%に減少していた。また、プレピー クが両電極ともほとんど消失していた。これは真空排気時に吸着力の弱い CO 種が脱離し たと考えられる。その結果、Pt 単味では 0.7 V 以上でしか酸化されない強い吸着力の CO のみが残っていた。しかし、Pt-Fe 合金では約 0.4 V 付近から酸化されるような比較的吸 着力の弱い CO が観察されている。これにより、超高真空中に搬送しても電極表面にはそ れぞれ特徴的な CO が吸着していることが確認された。

そこで、単味 Pt 電極と Pt-Fe 合金電極の CO 吸着性の違いを両電極の電子状態から検
討した。図 3-1-37 に CO 吸着前後における単味 Pt と PtFe 合金電極の UP スペクトルを 示す。Pt 単味電極では、CO 吸着により、7~10 eV にブロードなピークの増加並びにフェ ルミ端の減少が観察された。これらはそれぞれ、吸着 CO から Pt への donation と Pt か ら吸着 CO への back-donation に帰属できた。一方、Pt-Fe 合金電極では、吸着 CO 分子 からの donation は観察されたものの、CO 吸着によるフェルミ端近傍の状態密度の減少は ほとんど見られなかった。このことから、PtFe 合金では単味 Pt に比べ back-donation に 由来する CO 吸着の減少が示唆され、先の CV の結果とよく対応している。

以上の結果により、PtFe 合金の耐 CO 被毒性は Fe との合金化に伴う電子状態の変化に 起因していることが明確に示された。これは Pt-Ru 合金での MOR における二元機能説と は全く異なる新規な機構である。



図 3-1-37. Pt 単味および Pt-Fe 合金の CO 吸着前後の UP スペクトル. 右図は CO 吸着状態を模式的に示す.

# G. 白金高分散電解質膜によるメタノールのク ロスオーバー抑制<sup>33,34)</sup>

### ①目的

図 3-1-38(a)に示すように、DMFC ではメタ ノールが浸透してカソードで燃焼する、いわゆ る化学ショート反応が起こる。これにより、カ ソード電位が顕著に低下するだけでなく、燃料 効率の低下(発電に寄与しないメタノール浪 費)が起こる。また、量は少ないが、カソード からアノードに向かって酸素ガスが拡散して、 アノード上でもメタノールが浪費される。在来 の Nafion 等の電解質膜(PEM)ではメタノー ル浸透速度が高いことが大きな問題となって いる。

最近、我々は水素を燃料とする PEFC 用に、 ナノメータサイズの Pt、または Pt と酸化物超





図 3-1-38. (a) 通常膜と(b)白金分散膜 (Pt-PEM)を用いた DMFC の概念.

微粒子を高分散した新しい自己加湿型 PEM を開発した<sup>35·37)</sup>。PEM 内をクロスオーバー してくる H<sub>2</sub>と O<sub>2</sub>を逆用して Pt 触媒上で水を生成させ、その生成水を酸化物超微粒子に 吸着保水させることによって膜を内部から加湿して含水率を高く保つものである。

この自金分散膜 Pt-PEM を DMFC に用いると、図 3-1-38 (b)に示すように、アノードか ら浸透してくるメタノールとカソードから拡散してくる酸素を PEM 内の Pt 触媒上で反応 させることができる。すなわち、カソードへのメタノールの浸透量を抑制できるため、カ ソード性能の向上が期待できる。また、アノードへの酸素の到達量の低下により、燃料効 率の上昇も期待できる。本研究では、まず、Pt-PEM のクロスオーバー抑制効果を調べた。 また、種々の運転条件での Pt-PEM 内の抵抗分布を直接測定し、クロスオーバー量とセル 特性についても検討した。

### ②実験

Pt-PEM は Nafion117(膜厚 180 μm)を Pt イオン交換した後、ヒドラジンで還元して Pt 微粒子(1~2nm)を 高分散担持(Pt 担持量 0.1mg/cm<sup>2</sup>)した。通常膜 (normal-PEM, Nafion 117)と Pt-PEM を用いて DMFC を組み立てた。ガス拡散電極の幾何面積は 3 cm<sup>2</sup> である。 アノードから浸透してきたメタノールはカソード触媒上で酸化され CO<sub>2</sub> となる。そこで、 カソード排ガス中の CO<sub>2</sub>をガスクロマトグラフで定量して、カソードへのメタノール透過 速度を求めた。以後、到達したメタノールの酸化に等価な電流密度 *f*(CH<sub>3</sub>OH)で到達速度 を表すことにする。なお、Pt-PEM 内で生成した CO<sub>2</sub>の一部はカソードから排出されるの で、実際の *f*(CH<sub>3</sub>OH)はこの測定値よりも低いこ とになる。

### ③結果と考察

<u>Pt-PEM のメタノールクロスオーバー抑制効果</u> セル温度 80 °C での ƒ(CH<sub>3</sub>OH)の出力電流密度依 存性と同時に測定したカソード電位 *E*<sub>cathode</sub> の変 化を図 3-1-39 に示す。通常膜に比べて Pt-PEM の ƒ(CH<sub>3</sub>OH)が顕著に抑制され、その結果、*E*<sub>cathode</sub> が高く保たれていることがわかる。例えば、1M CH<sub>3</sub>OH 供給速度 0.11 mL/min、電流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> (利用率 2.8 %に相当する流量) で、 Pt-PEM の ƒ(CH<sub>3</sub>OH)は通常膜の約 2/3 に抑えら れ、カソード電位は 50 mV も高い。すなわち、 PEM 内に高分散した Pt 触媒によるカソードへの メタノールの到達抑制が DMFC 性能向上に大き な効果を示すことがわかった。



図 3-1-39. 通常膜と Pt-PEM を用いた DMFC での(a) カソードへのメタノール 浸透速度 *j*(CH<sub>3</sub>OH)と出力電流密度との 関係,(b) カソード電位 *E*<sub>cathode</sub> (定常値, オーム損除去,可逆水素電極 RHE 基準) と出力電流密度の関係. セル温度 80°C, 常圧,燃料=1 M CH<sub>3</sub>OH 水溶液,酸化 剤=乾燥酸素ガス(流速 20 mL/min), Pt 電極触媒(2.0 mg/cm<sup>2</sup>)を両極に使用.

通常膜、Pt-PEM ともに、f(CH<sub>3</sub>OH)は電流密 度の増加および供給速度の減少とともに、減少し

ている。メタノールクロスオーバーは、拡散(濃度勾配による移動)と電気浸透(水和プロトンに同伴する移動)の両方によって起こるが、メタノール濃度が1M以下では拡散因子が支配的である<sup>380</sup>。本実験結果は、アノードでメタノールが消費されてアノード/膜界面でのメタノール濃度が低下し、カソードへの拡散速度が減少したためと解釈できる。メタノール供給速度が 0.21 mL/min に高くなると、Pt 分散による *f*(CH<sub>3</sub>OH)の抑制とカソード電位向上効果が小さくなっている。これは、メタノール透過速度が高くなり、Pt 触媒での酸化速度を上回ったためと考えられる。

アノード/膜界面でメタノール濃度が低くなるように、溶液濃度、供給速度、アノード 触媒層の厚さ、流路構造等を設計・制御することにより、Pt 触媒によるクロスオーバー抑 制・カソード特性向上効果がさらに大きくなる可能性がある。Pt-Ru 合金アノード活性は 高メタノール濃度では、濃度にほとんど依存しないが、メタノールが不足してくると濃度 分極が増大するので、最適条件に制御する必要がある。

<u>Pt-PEM の機能解析</u> Pt-PEM を用いた DMFC をさらに高性能化する条件を明確にする ために、種々の運転条件下の直接測定による膜内の抵抗分布<sup>34,37)</sup>、及びクロスオーバー量 とセル特性の関係について検討した。

出力電流密度 66 mA/cm<sup>2</sup> で運転中の Pt 分散膜内の抵抗分布を図 3-1-40 に示す。酸素を

20°C 及び 50°C で加湿した場合、膜の中央付近の 比抵抗が最も高くなる傾向が見られた。アノード 側は供給水溶液により、カソード側は放電反応で 生成した水により含水率が高いため比抵抗が低く なっている。これに対し、中央部はプロトンに同 伴して水がカソード側へ移動するため含水率が下 がり、結果として、抵抗分布の偏りが大きくなる ことがわかった。しかし、酸素の加湿温度を上げ ることにより膜内の抵抗分布を均一にすることが できた。



図 3-1-40. セル温度と酸素の加湿温度に よる白金分散膜内の比抵抗分布の変化 (出力電流密度=66 mA/cm<sup>2</sup>).1 M CH<sub>3</sub>OH 水溶液供給速度=0.11 mL/min, その他の運転条件は図 3-1-39 と同じ.

図 3-1-41 にアノード及びカソード(ともに単味 その他の運転条件は図 3-1-39 と同じ. Pt 触媒担持 2.0 mg/cm<sup>2</sup>)の分極曲線を示す。酸素中の水分量を増やすことにより触媒利 用率が上がり、カソード性能が顕著に向上した。ただし、セル温度 90°C(90°C 加湿)と、 セル温度 80°C(80°C 加湿)の 100 mA/cm<sup>2</sup> での電位の差は 10 mV 程度で小さかった。 この原因は温度上昇によるカソード触媒特性向上が、メタノール透過速度の増加(後述) により相殺されるためと考えられる。他方、セル温度 80°C でのアノード特性は、酸素ガ ス加湿温度の影響を受けなかった。しかしセル温度を 90°C にすると、アノード触媒活性 が顕著に向上し、100 mA/cm<sup>2</sup> で 50 mV も過電圧が低くなった。

表 3-1-5 に、アノード、カソードともに白金触媒を用いた DMFC の運転条件にともなう 諸特性の変化をまとめて示す。酸素加湿温度を上げるとクロスオーバー量  $f(CH_3OH)$ が増 加した。これは膜内の水分分布が均一になり(図 3-1-40)、メタノールがより拡散しやす くなったためである。セル温度 90 °C では  $f(CH_3OH)$ が顕著に増加しており、温度上昇に よる拡散定数の増加が極めて大きいことがわかる。このような  $f(CH_3OH)$ の増加は燃料効 率 ( $\epsilon_{\rm F}$ ) を低下させる。しかし、先に示したように、

酸素の加湿とセル温度の上昇により端子電圧(電圧 効率 $\epsilon_v$ )は顕著に向上する。 $\epsilon_F \ge \epsilon_V$ の積で与えられる エネルギー変換効率(*eff*)は、加湿温度とセル温度 の上昇にともなって増加した。これは、 $\epsilon_F$ の低下より も $\epsilon_V$ のゲインが勝っているためである。

アノードをPtよりも高活性なPt-Ru合金触媒に置 き換えると、表 3-1-5の最終行に示したように、100 mA/cm<sup>2</sup>で約 0.18 V も端子電圧が高くなり、エネル ギー変換効率が約 1.5 倍に向上した。200 mA/cm<sup>2</sup>の 電流密度では 0.41 V (オーム損を除去した電圧、オ





ーム損込みでは 0.36 V) の高い出力を得ることができた。

この Pt 高分散電解質膜の概念は、Nafion 以外の新型 PEM にも容易に適用できるため、 電気自動車用や携帯機器用 DMFC 実用化の重要課題に大きく貢献すると思われる。

表 3-1-5. 白金分散膜 DMFC のセル温度  $T_{cell}$ と酸素加湿温度  $T_{H}(O_2)$ に伴う諸特性の変化 (出力電 流密度  $j_F = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,図 3-1-40,41 と同じセル).

$T_{cell} / {}^{o}C$	$T_{H}(O_{2})  /  ^{o}\!C$	$j(CH_3OH)^{a)} / mA cm^{-2}$	$E_{\rm cell}$ <sup>b)</sup> / V	$\epsilon_{F}^{\ c)}$	$\epsilon_V^{\ d)}$	<i>eff</i> <sup>e)</sup>	
80	20	11.1	0.159	0.900	0.127	0.114	
80	50	11.1	0.187	0.900	0.149	0.134	
80	80	15.9	0.268	0.863	0.214	0.184	
90	90	21.6	0.323	0.822	0.257	0.212	
90 <sup>f)</sup>	90	21.6	0.508	0.822	0.405	0.333	

a) カソードに浸透したメタノールの酸化速度に等価な電流密度(浸透速度).

b) 端子電圧 (オーム損除去).

c) 燃料効率 $\varepsilon_F = j_F / [j_F + j(CH_3OH)], j_F : 出力電流(ファラデー電流) 密度.$ 

d) 高品位熱量(HHV: $\Delta H^{\circ} = -726.5 \text{ kJ/mol}, 25^{\circ}\text{C}$ )を基準とした電圧効率:  $\varepsilon_{V} = -6FE_{cell}/\Delta H^{\circ}$ e) eff =  $\varepsilon_{F} \times \varepsilon_{V}$ 

f) Pt-Ru アノード触媒(1:1 原子比, 2.6 mg/cm<sup>2</sup>)使用

H. 高温燃料電池用 ab-PBI 電解質膜の特性 <sup>39)</sup> ①目的

高温 PEFC・DMFC 用電解質膜として Savinell ら によってリン酸をドープしたポリベンズイミダゾー ル(PBI)が提案された(図 3-1-42(A))<sup>40-42)</sup>。しかし PBI は合成が困難で、コストが高い。ごく最近 Litt らによって、3,4-ジアミノ安息香酸の縮重合で得られ る ab-PBI が提案された(図 3-1-42(B))<sup>43)</sup>。しかし ab-PBI の物性はほとんどわかっていない。

本研究では、ab-PBI 膜の基礎物性として、リン酸 ドープ量と導電率を測定した。また、リン酸をドー プした ab-PBI 膜を電解質に用いた電池特性も試験 した。



図 3-1-42. リン酸をドープした (A)PBIと(B)ab-PBI.

### ②実験

3,4-ジアミノ安息香酸を 160~200°C で縮重合させた ab-PBI (分子量 約 70,000)  $^{43}$ を リキャストした膜を常温でリン酸(1.5 M~6.0 M)に 24 時間浸すことによってリン酸をド ープした。表面に付着した余分なリン酸水溶液を拭き取った後、120°C で 12 時間真空乾 燥した。 EPMA を用いて ab-PBI unit あたりのリン酸ドープ量を求めた。リン酸と炭素 の比 (C/P) を求めるため、[(HO)<sub>2</sub>POCH<sub>2</sub>COOH、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS およびその混合物を用いて 検量線を作製した。

リン酸ドープ ab-PBI 膜の導電率は、試料をステンレス製密閉チャンバにセットし、4 端子交流インピーダンス法により Solartron 1280 で測定した。加湿度は常に100%とした。

リン酸ドープ ab-PBI 電解質(厚さ 30 μm)とリン酸を含浸したガス拡散電極(幾何面 積 1 cm<sup>2</sup>, 1.0 mg-Pt/cm<sup>2</sup>, 18 wt% PTFE)をホットプレスし(150°C, 10 kg/cm<sup>2</sup>, 20 秒)、 PEFC を組み立てた。燃料に(200 mL/min)、酸化剤に酸素(100 mL/min)を用いた。 カレントインタラプタ法を用いてオーム損を除去した。

#### ③結果と考察

<u>ab-PBIへのリン酸ドープと導電率</u>図 3-1-43 に ab-PBI 繰り返し unit あたりのリン酸ド ープ量を浸漬するリン酸濃度の関数として示す。リン酸濃度を高くするに従ってほぼ直線 的にドープ量が増加した。3 M リン酸に浸漬すると unit あたり約 1 個のリン酸分子が、6 M リン酸では約 2 個のリン酸分子がドープできた。リン酸は PBI の N 原子に配位するた め、これがほぼ限界値であると考えられる。

図 3-1-44 にリン酸ドープ ab-PBI 膜の導電率を示す。140℃ 以上の温度域では、導電率はほとんど温度に依存せず、ドープ量が高いほど高い導電率(1.4 個リン酸/unit で

0.025 S/cm)を示した。この温度域では、無水リ ン酸を経る Grotthuss 伝導が支配的であり、高 温・低湿運転でも比較的高い導電率が保たれるこ とが示唆された。他方、140°C 以下の温度では導 電率が急激に立ち上がり、120℃で約 0.1 S/cm の 高い値となった。これはドープされているリン酸 が水を吸収し、リン酸水溶液と同様のプロトン伝 導が起こったものと考えられる。低温域で導電率 とリン酸ドープ量との間に相関性が見られない のは、含水率の増加によってリン酸保持力の低下

(脱ドープ)が起こっている可能性がある。

150°C 以上で脱水された ab-PBI の導電率は、 在来型の PBI に同じ割合のリン酸をドープした 場合の文献値 <sup>40, 43)</sup>とほとんど同じであった。よ って、リン酸をドープした ab-PBI や PBI は 150°C 以上の高温で乾燥した反応ガスに接して も、燃料電池作動に十分な導電率(0.025 S/cm) を示すことがわかった。ただし、反応ガスが乾 燥していても電池反応では水(水蒸気)が生成 する。よって、低温・高湿度域でリン酸の不可 逆的脱ドープには十分注意する必要がある。

### <u>H₂/O₂燃料電池の特性</u>

リン酸ドープ ab-PBI 膜を電解質に用いた PEFC の特性を図 3-1-45 に示す。 $H_2 \ge O_2$  は室 温で加湿し、セル温度は  $120^{\circ}$ C である。出力性 能は満足できるものではないが、電池は在来の フッ素樹脂系膜では作動できない高温で安定に 作動した。電流値は電極触媒層へのリン酸含浸 量  $X_P$ の増加とともに増加した。これは触媒層内 のイオンネットワークの広がりにより Pt 電極 触媒の利用率が増加するためである。 $X_P$ が5お



図 3-1-45. ab-PBI(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1.0)電解質を用 いた H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>燃料電池(120°C)の特性.

よび 21 mg/cm<sup>2</sup>では、セルのオーム抵抗(膜抵抗)は先に求めた導電率からの計算値(点 線)よりもかなり大きかった。XPが低い(5 mg/cm<sup>2</sup>)場合には、ab-PBI に予めドープさ れたリン酸が触媒層に吸い込まれたためと考えられる。XPが 21 mg/cm<sup>2</sup>のセルでは開回路 電圧が低く、この ab-PBI 膜を H<sub>2</sub>と O<sub>2</sub>がクロスオーバーしている可能性が高い。この場 合、触媒利用率が高くても、化学燃焼によって生じた水によりセル部材間のリン酸分布が アンバランスになったものと考えられる。

このように、リン酸形燃料電池と同様に、電解質と電極触媒層内の適切なリン酸レベル の維持が必要である。在来型の PBI を用いたセルでもそのような注意が払われている<sup>42</sup>。 ただし、PBI とリン酸の間の化学的相互作用が想定されていたほど強くないので、長期間 にわたって全てのセル部材のリン酸レベルを適切に保つことは困難であろう。例えば、運 転を停止するときには、結露を防ぐために電池を乾燥ガスで十分パージする必要がある。 PBI 系電解質膜は高温で運転できるため非常に魅力的な材料であるが、残念ながら、この ような操作の必要性は維持管理や運転が容易であるという PEFC の本質的特徴を損なう ものである。

### I. 耐熱性炭化水素系電解質膜の合成とキャラクタリゼーション 44, 45, 46)

## ①目的

高いプロトン導電性、低メタノール透過性、そして 100~120℃の高温での優れた耐水 性・耐久性を有し、かつ環境適合性に優れ製造コストの安いポリイミド系高分子電解質膜 を開発することを目的とする。

# ②実験

スルホン化ジアミンとして、 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビ フェニル・3,3'-ジスルホン酸 (BAPBDS)、2,2'-ビス(3-スルホプ ロポキシ)ベンジジン(2,2'-BSPB)、 そして 3,3'-ビス(3-スルホプロポ キシ)ベンジジン(3,3'-BSPB)を前 報に従い合成した <sup>47,48)</sup>。1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二 無水物(NTDA)、4,4'-ビス(4-アミ ノフェノキシ)ビフェニル (BAPBDS)は、市販品を昇華精製 して用いた。1,3,5-トリス(4-アミ ノフェノキシ)ベンゼン(TAPB)は

1,3,5-トリヒドロキシベンゼンと p-フルオ ロニトロベンゼンを反応させ次いで還元 して合成した。スルホン化共重合ポリイミ ド(co-SPI)は、前報と記載の方法で合成し た<sup>47 48)</sup>。

分岐架橋 SPI 膜は、以下のようにして合成した<sup>44)</sup>。スルホン化ジアミンに対して NTDA を過剰に(例えばモル比で 5/4)用いて m-クレゾール中で縮重合し、酸無水物末端の SPI オリゴーマーを調整し、これに三官能の TAPB を加えて高分子量の分

Linear SPI: Branched/ Crosslinked SPI: <u>Side-chain-type</u> Main-chain-type **R**<sub>1</sub>: SO<sub>3</sub>H `SO<sub>3</sub>H SO<sub>2</sub>H HO<sub>3</sub>S O HO<sub>3</sub>S HO<sub>2</sub>S BAPBDS 3,3'-BSPB 2,2'-BSPB CF<sub>3</sub> **R**<sub>2</sub>: BAPB m-PDA ĊF₃ BAHF ODA BAPS

図 3-1-46. SPI の化学構造.

BAPF



TAPB

図 3-1-47.分岐架橋 SPI の化学構造の模式図.

岐架橋ポリアミド酸溶液を得た。これをガラス板上にキャスト製膜し、真空下 200℃で 10 時間、熱イミド化し、次いでメタノール浸漬そしてプロトン交換して溶媒不溶の分岐架橋 SPI 膜を作製した。SPI の化学構造を図 3-1-46 に示す。また、分岐架橋 SPI の化学構造 の模式図を図 3-1-47 に示す。

膜を室温の水に浸漬したときの水収着量(Water uptake, WU)と膜の厚さ方向と面方向 のサイズ変化(それぞれ、 $\Delta t_c \ge \Delta k$ )は常法により測定した<sup>47,48</sup>。膜面方向のプロトン 導電率  $\sigma \varepsilon$ 、二端子交流インピーダンス法により測定した<sup>47,48</sup>。メタノール透過係数  $P_M$ は液液透過法で、透過側のメタノール濃度をガスクロ分析して測定した<sup>45</sup>。

Pt/C 燃料電極の活性表面にナフィオン溶液を塗布し、1.0 mg/cm<sup>2</sup> 含浸させた後、膜を 挟んで 60kg/cm<sup>2</sup>、135<sup>°</sup>Cで 10 分間ホットプレスすることにより、膜電極接合体 MEA を 作製した。電極の有効面積は 5cm<sup>2</sup> であった。MEA を組み込んだ単セルを燃料電池性能評 価装置(NF model As-510)を用い加湿した H<sub>2</sub>と O<sub>2</sub>ガスを供給して発電性能を測定した <sup>46</sup>。 **③結果と考察** 

<u>
膜のキャラクタリーゼーションと高温耐水性</u> 代表的な SPI 膜の基礎物性を表 3-1-6 に示 す。SPI 膜(Ag+塩)の透過型電子顕微鏡写真の例を図 3-1-48 に示す。BSPB 系の側鎖型 ホモ SPI 膜では、親水性のスルホアルコキシ基が疎水性のポリイミド主鎖部からミクロ相 分離し、5 nm 程度の大きさのドメイン(図の暗い部分)を形成し、そのドメインが繋が って親水性の道筋(パス)を形成していた。共重合体膜では、ミクロ相分離は同様にはっ きりしているが、ドメインの繋がりは悪くなっていることが分かった。一方、主鎖型の NTDA-BAPBDS 膜では、ミクロ相分離に伴うドメイン構造は見られるものの、側鎖型 SPI 膜に比べてミクロ相分離が不完全であることが分かった。

SDIe	IEC <sup>a</sup>	WU	Size change <sup>b</sup>		$\sigma$ °	$P_{\rm M}{}^{\rm d}$	$\phi^{e}$
51 15	[meq/g]	[wt%]	$\Delta t_c$	$\Delta l_c$	[S/cm]		
NTDA-BAPBDS/BAPB(2/1)-No.7	1.89	77	0.33	0.098	0.124	1.66	7.5
-No.18	1.89	45	0.16	0.072	0.102	1.31	7.8
NTDA-BAPBDS/BAPPS(2/1)	1.83	53	0.13	0.076	0.108	1.62	6.7
NTDA-BAPBDS/BAPPS(3/2)	1.66	48	0.16	0.048	0.079	1.02	7.8
NTDA-BAPBDS/BAHF(5/4)	1.65	54	0.16	0.04	0.083	1.46	5.7
NTDA-2,2'-BSPB/BAPB(2/1)-No.0	2.02	44	0.14	0.031	0.063	0.51	12
-No.1	2.02	61	0.20	0.020	0.107	_	_
-No.2	2.02	76	0.49	0.047	0.138	_	_
NTDA-2,2'-BSPB/BAPPS(2/1) NTDA-2,2'-BSPB/PDA(2/1)	1.95 2.32	39 55	0.11 0.25	0.023 0.028	0.054 0.153	0.47 1.19	11 13
NTDA-3,3'-BSPB/BAPB(2/1)	2.02	64	0.39	0.034	0.118	1.04	11
NTDA-3,3'-BSPB/ODA(2/1)	2.23	73	0.36	0.026	0.160	1.62	9.9

表 3-1-6. NTDA 系 SPI 膜の物性.

NTDA-3,3'-BSPB/BAPS(2/1)	2.17	68	0.40	0.079	0.149	1.56	9.6
NTDA-3,3'-BSPB/BAPF(2/1)	2.04	58	0.32	0.050	0.115	0.87	13
NTDA-3,3'-BSPB/BAPPS(2/1)	1.95	49	0.11	0.015	0.088	1.00	8.8
NTDA-BAPBDS/TAPB(5/4)	2.29	65	0.23	0.08	0.150	1.67	9.0
NTDA-BAPBDS/BAHF(3/1)/TAPB(5/4)	1.83	71	0.22	0.005	0.095	1.50	5.6
NTDA-3,3'-BSPB/TAPB(5/4)	2.49	114	0.68	0.02	0.178	-	-
NTDA-3,3'-BSPB/BAHF(3/1)/TAPB(5/4)	1.95	43	0.20	0.004	0.066	0.98	6.7
Nafion 112	0.91	30	_	_	0.130	3.8	3.4

<sup>a</sup>イオン交換容量 IEC(計算値),<sup>b</sup>室温の水中で測定した寸法変化率,

°50℃の水中で測定したプロトン導電率.

<sup>d</sup>メタノール濃度 x<sub>M</sub> = 10 wt%, 50℃ で測定した透過速度,単位[10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s]:低いほど良好.

。導電率・メタノール透過抑制の性能指数  $\phi = \sigma / P_M$ , 単位[10<sup>4</sup> Scm<sup>-3</sup>s]: 高いほど良好.

co-SPI 膜及び分岐架橋 SPI 膜は、水中で膜厚方向に大きく膨潤し、膜面方向にはあま り膨潤しない大きな異方性の膜膨潤を示した。特に、BSPB 系の側鎖型 SPI 膜で異方性が 大きかった。ポリイミド高分子鎖が膜面方向に配向した異方性の強いモルホロジー(微細 構造)をとっていることが示唆される。

高温水浸漬による SPI 膜の機械的強度の変化を表 3-1-7 に示す。NTDA-BAPBDS 膜は 100℃,10 時間の浸漬により、膜強度がかなり低下した。NTDA-BAPBDS/BAPB(2/1)膜は 130℃加圧水に 24 時間浸漬すると、弾性率は 2/3 に、破断応力は 44%に低下したが、96 時間浸漬しても強度は少し低下するだけであった。

これらの膜を 100℃水に浸漬したときの極限粘度[ŋ]の変化を図 3·1·49 に示す。ホモポ リマー膜では、[ŋ]は 24 時間後に 1/3 に低下し、48 時間以降はほぼ一定であった。共重 合体膜では、初期の[ŋ]の低下は小さく、その後変化しなかった。これらの結果から、線

状の主鎖型 SPI 膜の耐水性について次 のように考えられる。ホモポリマー膜 では、IEC が大きく WU が大きいので、 100℃水浸漬の比較的初期段階で高分 子鎖の切断が起こり分子量は低下し、 機械的強度は低下する。しかし、それ 以降、分子量はほとんど低下せず、膜 形状は長期間保持される。高分子鎖の 切断は、イミド環の加水分解によると 考えられるが、分解の起こりやすい箇 所が初期に分解した後は、その他のイ ミド環そして高分子鎖は加水分解に対 して安定であることが示唆された。非 スルホン酸ジアミンとの共重合により、 IEC を下げ、WU を下げた共重合体膜 では、分子量低下を抑制でき、機械的 強度をある程度保持できた。一方、分 枝架橋型 SPI 膜は、線状型 SPI 膜に比 べて、高温耐水性に優れ、130℃加圧水



図 3-1-48. SPI 膜(Ag<sup>+</sup>型)断面の TEM 写真.

に96~196時間浸浸後でも、 十分な機械的強度を保持し た。

膜を 100℃または 130℃ の水に浸漬し、浸漬水中の SをICP 分析してS溶出率 を求め、また膜のプロトン 導電率σの変化からスルホ ン酸基およびスルホアルコ キシ基の高温水溶液中での 脱離について調べた。結果 を表 3-1-8 に示す。主鎖型

SPIs	Soaking <sup>a</sup>	Y.M. <sup>b</sup>	M.S. <sup>c</sup>	Elong. <sup>d</sup>
	time [h]	[GPa]	[MPa]	[%]
NTDA-BAPBDS/BAPB(2/1)	0	1.22	104	126
	24	0.80	44	5.9
	48	0.81	40	5.6
	96	0.61	34	6.2
NTDA-BAPBDS/TAPB(5/4)	0	1.22	98	78
	48	0.90	55	10
	96	0.83	57	15
NTDA-BAPBDS/TAPB(5/4)	0	0.97	97	127
(chemically imidized)	48	0.91	50	13
	96	0.89	49	15
	192	0.91	48	14
NTDA-3,3'-BSPB/TAPB(5/4)	0	2.30	1.30	18
	48	2.00	120	16
	96	1.90	110	17
	100	2 00	00	10

表 3-1-7. 高温水浸漬による SPI 膜の機械的強度の変化.

<sup>a</sup> 130°C 加圧水浸漬時間.<sup>b</sup>Young's modulus (弾性率). <sup>c</sup>Maximum stress (最大張力). <sup>d</sup>Elongation at break (破断時の伸び).

SPI 膜では、S 溶出率は 8%以下であり、 $\sigma$ の低下は見られなかった。また、浸漬水の イオンクロマト分析から、SO4<sup>-</sup>イオン量は ICP分析からの全S量より著しく小さいこ と、及び浸漬処理による膜の重量減が数% であることから、水溶性のオリゴーマー成 分として溶出していると考えられる。よっ てスルホン酸基の脱離は起こりにくいこ とが分かった。一方、側鎖型 SPI 膜では、 20%程度の大きな S 溶出率と低湿度での 大きな $\sigma$ の低下を示す膜と、

数%以下の S 溶出率でσに変 化が見られない膜とが存在し た。側鎖型 SPI の場合、イオ ンクロマト分析からスルホプ ロポキシ基の脱離が起こって いることが分かった。このよ うに、側鎖型 SPI 膜の化学的 耐水性は膜のモルホロジーな どに大きく依存することが分 かった。今後の詳細な検討が 必要である。



図 3-1-49. 100℃ 水に浸漬したときの SPI 膜の極限粘度[η]の時間変化.



<u>プロトン導電性</u> 50°C での プロトン導電率σの相対湿度

図 3-1-50.50℃ でのプロトン導電率の相対湿度 RH 依存性.

RH 依存性を図 3-1-50 に示す。100%RH でのσ値は水中での測定値である。相対湿度の増加と共に、σは著しく増加している。ナフィオン膜に比べて、SPI 膜のσの湿度依存性は大きく、80%程度以上の高湿度域では、ナフィオンと同等またはそれ以上の高い導電率を示した。

主鎖型と側鎖型の共重合体膜では、主鎖型の方が、側鎖型よりかなり高いσを有し、そ の差は低湿度程大きかった。また、主鎖型膜のσがWUの大きさや膜微細構造の影響を比 較的受けにくいのに対して、側鎖型共重合体膜では微細構造に大きく依存した。主鎖型共 重合体では、親水性相のミクロ相分離が不完全であり、親水性のイオン導電パスがそれな りに形成されていると考えられる。一方、側鎖型共重合体膜では、親水性相のミクロ相分 離が完全であるだけに、親水性のドメインの繋がりがプロトン導電性を強く支配する結果、

SDIc	Soaking	[S] loss	Weight	Conductivity (50°C,10 <sup>-2</sup> S/cm)			<sup>2</sup> S/cm)
5115	conditions	[mol%]	loss[%]	100%	90%	70%	50%RH
NTDA-BAPBDS/	No treatment	_	—	14.0	8.9	2.8	0.25
BAPB(2/1)-No.8	100°C, 192h	1.7		13.1	9.1	2.8	0.28
$[\eta] = 0.77$	100°C, 300h	2.9		_	_	_	_
NTDA-BAPBDS/	No treatment	—		11.7	9.4	1.8	0.23
APB(2/1)-No.14	130°C, 48h	5.0	7.6(0.6)	9.1	8.6	1.6	0.21
$[\eta] = 2.71$	130°C, 96h	6.5	7.4(0.9)	10.7	8.7	2.1	0.24
	No treatment	—		12.0	8.4	1.7	0.41
$\mathbf{N} \mathbf{I} \mathbf{D} \mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{D} \mathbf{S} / \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{D} \mathbf{D} \mathbf{S} / \mathbf{D} \mathbf{D} $	130°C, 48h	4.8	3.7(0.85)	12.0	8.3	1.7	0.39
IAPD(3/4) (chomically imidized)	130°C, 96h	6.2	8.2(1.1)	11.3	8.2	1.9	0.38
(chemically initialized)	130°C, 192h	7.2	9.4(1.3)	11.4	8.8	1.8	0.40
NTDA-2,2'-BSPB/	No treatment	—	—	4.67	1.78	0.39	0.004
BAPPS(2/1)	100°C, 300h	6.3		4.57	2.86	0.26	0.005
NTDA-2,2'-BSPB/	No treatment	—	—	11.3	10.1	0.80	0.085
BAPB(2/1)-s	100°C, 300h	3.5		9.3	9.02	1.06	0.10
NTDA-3,3'-BSPB/	No treatment	—	—	12.1	11.6	2.30	0.23
BAPB(2/1)-No.0	100°C, 300h	9.9		11.8	10.9	0.91	0.12
NTDA-2,2'-BSPB/	No treatment	—	_	13.8	9.9	0.91	0.10
BAPB(2/1)-No.2	100°C, 300h	15.7	_	11.3	9.3	0.14	0.005
NTDA 22' DODD/	No treatment	—	_	14.6	12.8	1.10	0.31
TAPR(6/5)	130°C, 48h	22	11.2(7.7)	10.0	12.5	0.60	0.044
$\operatorname{IAFB}(0/3)$	130°C, 96h	22	10.3(7.7)	9.10	10.9	0.60	0.034
NTDA-3,3'-BSPB/BAHF	No treatment	_	—	6.65	5.53	0.93	0.037
(3/1)/TAPB(5/4)	130°C, 48h	8.5	10.5(1.3)	4.11	3.70	0.38	0.0084

表 3-1-8.100℃または 130℃の水に浸漬後の、S 溶出率, 重量減少, プロトン導電率σ.

σが微細構造に強く依存すると考えられる。

プロトン導電率 $\sigma$ の温度依存性を図 3-1-51 に示す。水中での $\sigma$ の活性化エネルギー $\Delta E_a$ は、いずれの SPI 膜においても、6~10 kJ/mol であり、ナフィオン膜やスルホン化ポリスルホン膜などの $\Delta E_a$ とほぼ同じであった。湿度が 80%RH に低下すると、 $\Delta E_a$ は 9~15 kJ/mol と少し増加し、50%RH では、40 kJ/mol 程度に大きくなった。多くの SPI 膜が 100℃

で 80%RH 程度の加湿状態で、0.05~0.1 S/cm<sup>2</sup> の高い $\sigma$ を有しており、PEFC 用の 電解質膜として有望であることが分かった。 <u>メタノール透過性</u> メタノール透過係数  $P_M$ 及び $\sigma$ と  $P_M$ の比 $\phi$  (= $\sigma$ / $P_M$ )を表 3·1·6 に示す。また、ナフィオン膜の $\sigma$ と  $P_M$  で 規格化した SPI 膜の $\sigma$ と  $P_M$ のプロットを図 3·1·52 に示す。SPI 膜の  $P_M$ 値はナフィオ ン膜の半分以下と小さく、その結果として、  $\phi$ は、ナフィオンより 2~4 倍大きい。す なわち、SPI 膜は DMFC 用の電解質膜と してきわめて有望である。



図 3-1-51. プロトン導電率σの温度依存性.

<u>水素/酸素型燃料電池 (PEFC) 発電特性</u> 触媒電極(Vulcan XC-72, E-TEK Inc., 30wt%Pt-C, 0.5 mg-Pt/cm<sup>2</sup>)にナフィオンを含浸させて、SPI 膜とホットプレス (150 ℃、 20 kg/cm<sup>2</sup>, 5 min) することにより、膜電極接合体(MEA)(有効電極面積:5 cm<sup>2</sup>)を作製

した。MEA の作製法
を検討した結果、図
3·1-53 に示すように、
ナフィオン 112 膜と同
等の発電性能が得られ
た。図の操作条件で
300 時間の耐久性は確
認できた。また、膜抵
抗を測定し、膜厚方向の伝導度を評価し、
SPI 膜は、プロトン導
電に関しては等方的であることが分かった。



図 3-1-52.ナフィオン 112 膜のσと P<sub>M</sub> で規格化した SPI 膜の性能.



図 3-1-53. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEFC の性能. セル温度 90°C, 圧力 0.3 MPa. ガス流量: H<sub>2</sub> 150 mL/min (88°C 加湿), O<sub>2</sub> 100 mL/min (85°C 加湿), ①Nafion 112,②NTDA-BAPBDS/BAPB(2/1), ③NTDA-BAPBDS/TAPB(5/4). 電極の幾何面積: 5 cm<sup>2</sup>, Pt 触媒量: 0.5 mg/cm<sup>2</sup>

直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 発電特性

触媒電極(アノード: Pt/Ru-C 2.2 mg/cm<sup>2</sup>; カソード: Pt-C, 1.7 mg-Pt/cm<sup>2</sup>)にイオノマ ーとしてナフィオンを含浸させた。アノードとカソードを SPI 膜 (NTDA-BAPBDS/BAPPS (3/2)-s) とホットプレス (150 °C、20 kg/cm<sup>2</sup>, 3 min) することにより、DMFC 用の膜 電極接合体 (MEA) を作製した。図 3-1-54 に示すように、セル温度が高いほど触媒活性 が高く、高い発電性能を示した。スルホン化ポリイミド膜セルは 80°C で 120 mW/ cm<sup>2</sup> の 出力を示し、ナフィオン 115 膜セルより高い発電性能を示した。



図 3-1-54. DMFC の性能, 5 wt% メタノール水溶液 1.0 mL/min, 酸化剤:空気 30 mL/min. 常圧.

J. スルホン酸化ポリイミド系イオノマーを用いたガス拡散電極の設計

### ①目的

前節で述べたように、高温型 DMFC に用いる高分子電解質材料としてプロトン導電性 および熱安定性の高いスルホン酸化ポリイミド(SPI)系電解質が有望である<sup>47,48)</sup>。その

特性を引き出すためには、それに適したガス拡散 電極を設計する必要がある。本報告では、本グル ープの岡本ら(山口大学)により新たに開発され た SPI を触媒層用イオノマーに用い、電極触媒層 構造と特性の関係を検討した。

#### **②実験**

電極触媒には、Pt を 46.3 wt.%担持したケッチ エンブラック (Pt-CB) を用いた。イオノマー溶液 として 3 wt% SPI[NTDA-3,3'-BSPB/BAPB (2/1), 図 3-1-55 挿入図]を含む DMF 溶液を用いた。これ に所定量の Pt-CB を加えてボールミルでよく混合 した。撥水化処理を施してガス拡散層を塗布した カーボンペーパー上にこのペーストを塗布して乾 燥し、ガス拡散電極 (幾何面積 3.14 cm<sup>2</sup>) とした。 Pt 担持量は全て 0.5 mg/cm<sup>2</sup> となるように調製し た。

電解質には従来の Nafion 112 (厚さ 50 μm) を 用いた。2 枚のガス拡散電極の間に Nafion 112 膜 を挟み、120°C、1.0 MPa で 10 秒間ホットプレス して MEA を作製した。この手法により、SPI イオ ノマーの電極触媒層材料としての特性や最適量を、 電解質膜自体や MEA 組み立て方法の検討とは分 離して評価できる。

セルの温度は 80°C とし、燃料に 90°C で加湿し た水素、酸化剤に乾燥および加湿(50,70°C)した 酸素を用いた。カレントインタラプタ法を用いてオ ーム損と分極を分離して測定した。

### ③結果と考察

SPI/CB=0.5 重量比の SPI イオノマーを用いて 作製した電極の分極特性ならびにセルのオーム抵



図 3-1-55. SPI/CB=0.5 の電極特性に及 ぼす O<sub>2</sub> 加湿の影響. 触媒量 0.5 mg-Pt/cm<sup>2</sup>, T<sub>cell</sub>= 80°C, H<sub>2</sub>: 200 mL/min (90°C 加湿), O<sub>2</sub>: 100 mL/min.



図 3-1-56. カソード特性の加湿度依存 性(図 3-1-55 と同じ運転条件).

抗を図 3-1-55 に示す。約1 A/cm<sup>2</sup>の電流密度までアノード分極ロスは、ほとんど無視でき ることがわかった。乾燥酸素を用いた時のカソード特性は 0.2 A/cm<sup>2</sup>で 0.63 V とまずまず の性能を示した。この時の抵抗は、Nafion 112 自体の抵抗(0.05 Ω cm<sup>2</sup>)よりも高い値で あった。そこで、酸素を加湿(50°C、70°C)したところ、オーム抵抗は Nafion 112 自体 の抵抗に近い値まで減少した。また、加湿酸素を用いることでカソード特性が著しく向上 した。

図 3-1-56 に、触媒利用率(Mass activity=0.9 V での電流値/触媒重量)、反応種(イ オンと  $O_2 J \pi$ )の供給度の目安としての Tafel 勾配、ならびにガス拡散性の尺度としての 0.7 V での電流密度を示す。50°C で加湿( $P[H_2O] = 0.012$  MPa)することにより、触媒利 用率が約 2 倍の約 15 A g<sup>-1</sup> に向上している。これは、触媒層中の SPI イオノマーのプロト ン導電率が向上したためである。また、加湿に伴い Tafel 勾配は-80 mV/decade まで減少 した。この勾配は、80°C における電荷移動律速の理論値-70 mV/decade よりもやや大き いが、少なくとも利用されている Pt 触媒まではイオンと  $O_2$ が十分供給されていると考え られる。70°C 加湿( $P[H_2O] = 0.030$  MPa)における 0.7 V の電流密度は、無加湿の場合 の約 4 倍の 0.4 A/cm<sup>2</sup>にまで向上した。しかし、70°C 加湿時のカソード電位は 0.5 A/cm<sup>2</sup> 以上の高電流密度域で急激に低下し、50°C 加湿の方が電位が高くなった。これは、水分が 過剰になって flooding が起こり、Pt 触媒へ  $O_2$ が供給速度が低下したためと考えられる。

このように SPI は触媒層のイオノマーとして十分に機能することが確認できた。イオノ マー/カーボン比と電極触媒層構造の最適化が今後の課題である。 **K. BSO** 系イオノマーを用いたガス拡散電極の設計 <sup>49)</sup> ①目的

3-2 章で詳しく述べられるように、本プロジ ェクトのハイブリッド電解質グループ(静岡 大学)は、高温運転 DMFC に用いる電解質材 料として、耐熱性、機械的強度が良好でメタ ノール透過性が低く、かつ水分保持が困難な 高温においても高いプロトン導電率を有する ボロシロキサン(BSO)有機-無機ハイブリ ッド電解質材料を設計した <sup>50</sup>。

本研究では、BSO 電解質の特性を引き出す ために、それに適したガス拡散電極を設計し た。BSO 量と電極触媒層構造の関係を調べる とともにその電極特性を評価した。

#### ②実験

BSOイオノマーは既報<sup>50)</sup>と同じ手順で調製 した。3 種類の金属アルコキシド、



図 3-1-57. 種々の BSO/CB 比での電極 特性. BSO/CB = 1.0 (○), 1.5 (■), 2.0 (Δ). 触媒量 0.43 mg-Pt/cm<sup>2</sup>, T<sub>cell</sub> = 80°C, H<sub>2</sub>: 200 mL/min (90°C 加湿), O<sub>2</sub>: 100 mL/min (dry).

B[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>、HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を 2-プロパノール中に等モ ル比で混合し、HCl を触媒としてゾルゲル反応した。溶媒を除去した後に得られた透明な ゲルの Si-SH 末端を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で酸化して Si-SO<sub>3</sub>H 基に変換した。残留する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HCl、低 分子量生成物を注意深く除去し、生成物を DMF 溶媒で 10 wt%に希釈して BSO 溶液を得 た。

アノードおよびカソード触媒として、Ptを46.3 wt%担持したケッチェンブラックPt-CB を用いた。触媒粒子とBSO 溶液をボールミルで混合し、これを撥水化処理を施してガス 拡散層を塗布したカーボンペーパー上に塗布、乾燥して電極とした。BSO と触媒の混合比 重量比の異なる電極(幾何面積 3.14 cm<sup>2</sup>)を作製した。Pt 担持量は全て 0.43 mg/cm<sup>2</sup>とな るように調製した。同じ組成の 2 枚の電極の間に Nafion 112 電解質膜を挟み、120°C、1.0 MPa で 10 秒間ホットプレスすることにより膜/電極接合体(MEA)を作製した。この手法 により、BSO イオノマーの電極触媒層材料としての特性や最適量を、電解質膜自体や MEA 組み立て方法の検討とは分離して評価できる。

セルの温度は80°Cとし、燃料に90°Cで加湿した水素、酸化剤に乾燥酸素を用いた。カレントインタラプタ法を用いてオーム損と分極を分離して測定した。

#### ③結果と考察

<u>電極性能に対する BSO 添加量の効果</u> BSO とカーボンの混合重量比(BSO/CB)を変え

たときの分極曲線とオーム抵抗値を図 3-1-57 に示す。セルのオーム抵抗は充分低く、電極 は電解質膜に良好に接合できていた。どの組成比でも、1 A/cm<sup>2</sup> の電流密度までアノード 分極ロスは、ほとんど無視できることがわかった。また、全ての組成で、オーム抵抗は Nafion 112 自体の抵抗に近い値であった。従来のフッ素樹脂系イオノマーを用いた電極と 同様に、BSO イオノマーの場合でも、カソード分極が顕著に見られる。そこで、カソード 性能と BSO イオノマー量との関係を詳しく調べた。

図 3-1-58 に、触媒利用率 (Mass activity=0.9 V での電流値/触媒重量)、反応種 (イ オンと  $O_2$  ガス) の供給度の目安としての Tafel 勾配、ならびにガス拡散性の尺度としての 0.7 V での電流密度を示す。Mass activity は、BSO/CB 比の増加とともに 4.5 から 5.1 Ag<sup>-1</sup> にわずかに増大する傾向にあった。これはイオノマーと接触する Pt 触媒クラスター表面 積の増加によるものである。

全ての組成で Tafel 勾配は約-80 mV/decade であった。この勾配は、80°C における電荷移動律速の理論値-70 mV/decade よりもやや大きいが、少なくとも利用されている Pt 触 媒まではイオンと  $O_2$ が十分供給されていると考えられる。

 $O_2$  ガスの拡散性 (0.7 V での電流密度) は BSO/CB = 1.5 で極大値 0.18 A/cm<sup>2</sup> となり、 BSO/CB = 2.0 では 0.1 A/cm<sup>2</sup> まで減少した。この ことは、イオノマー量の増加により触媒利用率が 増加する反面、 $O_2$  ガスの拡散速度(限界電流密度) が低下したことを示している。

<u>電極微細構造の解析</u> 図 3-1-59 に水銀ポロシメー タで測定した触媒層内の細孔体積(CB 重量あた り)の積分曲線を示す。BSO 添加量の増加ととも に、細孔体積が減少していることがわかる。全て の触媒層で、約 0.1  $\mu$ m 以下の細孔径  $d_{prim}$ の一次 孔と、それよりも大きな径  $d_{see}$ の二次孔が存在し ていた。一次孔は Pt-CB 粒子凝集体内、二次孔は 凝集体間の細孔に対応すると考えられた 51)。





図 3-1-58. カソード性能能 BSO/CB 比 依存性 (運転条件は図 3-1-56 と同じ).

気孔率は BSO 未添加で 76.7 %であったが、BSO/CB の増加とともに減少し、BSO/CB = 2.0 で 61.1 %となった。その内訳を見ると、 $V_{sec}$ の減少が顕著であり、BSO/CB = 1.0 では 初期値の約半分になっている。BSO/CB > 1.0 では、 $V_{sec}$ はあまり減少せず、 $V_{prim}$ が徐々 に減少している。BSO/CB = 1.5 で 0.7 V の電流密度は極大値に達し総合的に最高性能を 示したが、その組成での一次孔へのイオノマー充填率はわずか5%にすぎなかった。現在 の調製法でBSO/CB>2に上げると、凝集体外部に入るため触媒層の厚さが増加しガス拡 散性が低下することがわかった。電極触媒の90%以上は一次孔内に存在するので、充填率 を高める工夫が必要である。

このように BSO は触媒層のイオノマーとして十分に機能することが確認できた。ただ し、現在の電極性能は在来のフッ素樹脂系を用いたものよりも低い。在来のものとは異な り、高温運転できるポテンシャルを引き出すため、電極調製法を改良し、電極触媒利用率 を高めることが今後の課題である。



図 3-1-59. 触媒層の細孔体積の積分曲 線. BSO/CB 重量比 = 0 (■, BSO なし), 0.1 (Δ), 1.0 (□), 1.5 (○), 2.0 (●).



図 3-1-60. 触媒層の見かけの気孔率 (■), 一次孔体積(V<sub>prim</sub>)と二次孔体積(V<sub>sec</sub>)の変 化.

L. 新規スルホン酸化ポリイミド系電解質を用いた DMFC 運転試験

# ①目的

最近、我々は耐熱性、耐加水分解性に優れ、 高いプロトン導電性を有する新しいスルホン 酸化ポリイミド系電解質膜(SPI-5,図 3-1-61 挿入図)の合成に成功した。そこで、SPI-5の DMFC 電解質としての性能を試験した。

### ②実験

SPI-5 と比較対照する目的で、Nafion112 (共 に厚さ 50 µm) の電解質膜特性も併せて検討し た。アノード触媒には Pt-Ru (1 mg-Pt/cm<sup>2</sup>)、 カソード触媒には Pt (1 mg-Pt/cm<sup>2</sup>) を Nafion イオノマーとペースト化し、撥水化カーボンペ ーパー上に塗布して触媒層とした。この電極 (幾何面積 3.14 cm<sup>2</sup>)で前記二種類の電解質を 挟持して、その特性を評価した。カソードへの メタノール透過量は、 カソード出口の CO<sub>2</sub> を ガスクロマトグラフにより定量し、電流密度 *j*[CH<sub>3</sub>OH] に換算した。

## ③結果と考察

図 3-1-61 に、DMFC の電流-電圧特性と *f*[CH<sub>3</sub>OH]を示す。Nafion112 セルでは、100 mA/cm<sup>2</sup> の出力電流密度に対して 130 mA/cm<sup>2</sup> もの*f*[CH<sub>3</sub>OH] (燃料浪費) が見られのに対し、 SPI-5 セルの*f*[CH<sub>3</sub>OH]は、Nafion112 の約半分 に抑えられている。単にこのメタノール浪費が 抑制されるだけでなく、カソードでのメタノー ル/酸素の化学短絡反応が抑制されるため、カ ソード電位が 30~40 mV も高くなることで電 池電圧の向上がもたらされた。

SPI-5 電解質の優れた特性は高温ほど顕著に なった。図 3-1-62 に示すように Nafion 電解質 セルの運転温度を 80℃から 100℃に上げると、 *j*[CH<sub>3</sub>OH]は 2 倍以上になり、燃料効率が低く



図 3-1-61. SPI-5 と Nafion112 を用いた DMFC の特性. T<sub>cell</sub>=80°C, 1 M CH<sub>3</sub>OH 水溶液 (1 mL/min), 常圧 Dry O<sub>2</sub> (20 mL/min).



図 3-1-62. SPI-5 と Nafion112 を用いた DMFC の特性. 100 mA/cm<sup>2</sup>, T<sub>cell</sub>以外 は図 3-1-61 と同じ.

(1/3以下)実用に耐えない。これに対し、SPI-5 セルの *f*[CH<sub>3</sub>OH]は、温度を上げてもご くわずかに増加するだけであった。その結果、作動温度の上昇による触媒活性の向上が高 出力、高効率な運転を可能とした。

現在、電極触媒層のイオノマー材料にも SPI-5 を用いる"オール炭化水素系 DMFC"の検討を進めている。

### 3.1.2 研究成果の今後期待される効果

高温運転 DMFC の本格的研究は本プロジェクトが最初である。本グループでこれまで に得られた知見の発信は、例えば英国化学会速報誌の「注目論文」に2度も選定されてい るように、基礎科学及びその応用研究の発展に大きく寄与している。個々の成果の展開や 波及効果に関して簡単に説明する。

本グループで開発した加圧型薄層フローセル法は、室温から100°C以上の高温のメタノ ール酸化(MOR)触媒活性を正確に評価できる初めての方法である。また、酸素還元反応

(ORR)活性と、副反応生成物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量を定量的に評価できるチャンネルフロー二重 電極法は、先に東京理科大・板垣らによって、室温付近でのアルカリ電解液での Ag や Pt 電極で基礎的検討が行われていた。我々は、その有用性に着目し、室温から約 100°C の燃 料電池実用温度範囲で、種々の電極材料の試験に使用できること、また、その際の理論的 解析法を明確に提案できた。これら 2 つの試験・解析法は、その詳細を全て論文に公開し たので、標準的試験法として広く利用されるであろう。

系統的かつ複合的な解析法により、合金電極における MOR および ORR の新しい反応 機構を提案できた。これは、電極触媒開発に大きな指針を与えるものである。

耐熱性炭化水素電解質膜の開発にも、本プロジェクトが大いに寄与した。分岐架橋型の スルホン化ポリイミド膜は、130℃での長時間の加圧水浸漬に対して機械的強度を保持で き、膜の耐水性に優れることが分かった。高温水中での安定性に関しては、主鎖型スルホ ン化ポリイミドのスルホン酸基は脱離しにくいが、側鎖型のスルホアルコキシ基は、膜の モルホロジーなどに大きく依存し、脱離し易い場合があることが分かった。Fang らは、 スルホフェノキシ基を側鎖にもつスルホン化ポリイミドを開発し、高温での安定性を向上 させている。今後、スルホン酸ジアミンと非スルホン酸ジアミンの化学構造を含めて、ス ルホン化ポリイミドの一次及び高次構造を最適化することにより、120℃で長期耐久性を 有する DMFC 用のスルホン化ポリイミド膜の開発が可能になると考えられる。また、こ のような分岐架橋型スルホン化ポリイミドを電解質膜に用いた DMFC が運転温度 80℃で、 ナフィオン膜を用いたセル以上の高い発電性能を示すことがわかった。

国内外で、種々の新型電解質膜を用いた電池試験も報告されるようになってきた。しか し、ほとんどの研究では、電極触媒層のイオン導電ネットワーク形成(イオノマー)に在 来のナフィオンなどを用いているため、新型膜の特性を十分に発揮できない。本グループ では、プロジェクトチーム内で開発されたボロシロキサン系やスルホン化ポリイミド系電 解質を用いて触媒層を調製し、試験・解析する標準的な方法を提案できた。試験・解析法 は全て論文に公開したので、標準的試験法として広く利用されるであろう。また、この成 果はプロジェクト研究特有の相乗的成果の一つである。 最後に、新型スルホン化ポリイミド電解質膜を用いて実際に高温で DMFC を高効率に 運転できることを示すことができた。電極触媒層のイオノマー材料にも同じポリイミドを 用いた"オール炭化水素系" DMFC も現在検討中であり、その実現は世界の研究者に大き なインパクトを与えると考えている。

- 3.1.3 参考文献(\*印は本研究プロジェクトの成果. それ以外の文献は出典のみ示す)
- 1\*."Temperature-Dependence of Methanol Oxidation Rates at PtRu and Pt Electrodes", Noriaki Wakabayashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (No. 11), E62-E65 (2002).
- 2. M. Watanabe, H. Igarashi and T. Fujino, *Electrochemistry*, 67, 1194 (1999).
- 3. H. Igarashi, T. Fujino, Y. Zhu, H. Uchida and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 306 (2001).
- 4\*. "Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Study of Methanol Oxidation on Sputtered Pt Film Electrode", Yimin Zhu, Hiroyuki Uchida, Takahiro Yajima, and Masahiro Watanabe, *Langmuir*, **17** (No.1), 146-154 (2001).
- 5\*. "Adsorbed Water for the Electro-oxidation of Methanol at Pt-Ru Alloy", Takahiro Yajima, Noriaki Wakabayashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *Chem. Commun.*, 2003 (No.7), 828-829 (2003).
- 6\*. "In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt-Ru Alloy", Takahiro Yajima, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108** (No.8), 2654 2659 (2004).
- 7. M. Watanabe and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 60, 275 (1975).
- 8. M. Watanabe and S. Motoo, *Denki Kagaku*, **41**, 190 (1973).
- 9. Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, and M. Osawa, J. Am. Chem. Soc., 125, 3680 (2003).
- 10. M. Watanabe and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 60, 267 (1975).
- 11\*. "Characterization of Methoxy Fuels for Direct Oxidation Type Fuel Cell", Noriaki Wakabayashi, Kaori Takeuchi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, J. Electrochem. Soc., 151 (No.10), A1636-A1640 (2004).
- S. R. Narayanan, E. Vamos, S. Surampudi, H. Frank, G. Halpert, G. K. Surya Prakash, M. C. Smart, R. Kineler, G. A. Olah, J. Kosek, and C. Cropley, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 4195 (1997).
- 13. Y. Tsutsumi, Y. Nakano, S. Kajitani, and S. Yamasita, *Electrochemistry*, 70, 984 (2002).
- 14. J. T. Wang, W. F. Lin, M. Weber, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *Electrochim. Acta*, **43**, 3821 (1998).
- 15\*. "Temperature-Dependence of Oxygen Reduction Activity at a Platinum Electrode in an Acidic Electrolyte Solution Investigated with a Channel Flow Double Electrode", Noriaki Wakabayashi, Masayuki Takeichi, Masayuki Itagaki, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **574** (No.2), 339-346 (2005).
- 16. E. Yeager, M. Razaq, D. Gervasio, A. Razaq, and D. Tryk, in: D. Scherson et al. (Eds), *Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry*, **PV 92-11**, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, p. 440 (1992).
- 17. B. E. Conway, D. F. Tessier, and D. P. Wilkinson, J. Electrochem. Soc. 136, 2487 (1989).
- 18. B. E. Conway, D. F. Tessier, and D. P. Wilkinson, J. Electroanal. Chem. 199, 249 (1986).
- 19. M. Itagaki, H. Hasegawa, K. Watanabe, and T. Hachiya, J. Electroanal. Chem. 557, 59 (2003).
- 20\*. "Temperature-Dependence of Oxygen Reduction Activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloy Electrodes", Noriaki Wakabayashi, Masayuki Takeichi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, 投稿中.
- 21. T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, J. Electrochem. Soc., 145, 4185 (1998).
- 22. T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, J. Electroanal. Chem., 460, 258 (1999).
- 23. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 146, 3750 (1999).
- 24. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 41 (2001).

- 25. V. Stamenkovic, M. N. Markovic, and P. N. Ross, Jr., J. Electroanal. Chem., 500, 44 (2001).
- 26. M. N. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, and P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **467** 157 (1999).
- 27. V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, M. N. Markovic, and P. N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem. B*, 106, 11970 (2002).
- 28. R. A. Sidik and A. B. Anderson, J. Electroanal. Chem., 528, 69, (2002).
- 29. A. B. Anderson and T. Albu, J. Electrochem. Soc., 147, 4229 (2000).
- 30\*. "In situ STM Imaging of Surface Dissolution and Rearrangement of a PtFe Alloy Electrocatalyst in Electrolyte Solution", Li-Jun Wan, Takahiko Moriyama, Megumi Ito, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *Chem. Commun.*, **2002** (No.1), 58-59 (2002).
- 31\*. "In situ STM Observation with Atomic Resolution on Platinum Film Electrodes Formed by a Sputtering Method", Shueh-Lin Yau, Takahiko Moriyama, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *Chem. Commun.*, **2000** (No.22), 2279-2280 (2000).
- 32\*. "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Analysis of CO-Tolerance at Pt-Fe Alloy Electrodes", Hiroyuki Uchida, Hitomi Ozuka, and Masahiro Watanabe, *Electrochim. Acta*, 47 (No.22-23), 3629-3636 (2002).
- 33\*. "Suppression of Methanol Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells", Hiroyuki Uchida, Yohsuke Mizuno, and Masahiro Watanabe, *Chem. Lett.*, No.11, 1268-1269 (2000).
- 34\*. "Suppression of Methanol Crossover and Distribution of Ohmic Resistance in Pt-Dispersed PEMs under DMFC Operation Experimental Analyses", Hiroyuki Uchida, Yohsuke Mizuno, and Masahiro Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (No.6), A682-A687 (2002).
- 35. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, and P. Stonehart, J. Electrochem. Soc., 143, 3847 (1996).
- 36. M. Watanabe, H. Uchida, and M. Emori, J. Electrochem. Soc., 145, 1137 (1998)
- 37. M. Watanabe, H. Uchida, and M. Emori, J. Phys. Chem. B, 102, 3129 (1998).
- S. R. Narayanan, H. Frank, B. Jerffries-Nakamura, M. Smart, W. Chun, G. Halpert, J. Kosek, and C. Cropley, in *"Proton conducting Membrane Fuel Cells 1"*, ed by S. Gottesfeld, G. Halpert, and A. Langrebe, The Electrochemical Society, NJ, USA, **PV95-23**, p. 278 (1995).
- 39\*. "Properties of ab-PBI Membranes for Fuel Cells", Hiroyuki Uchida, Yoshifumi Yamada, Naoki Asano, Masahiro Watanabe, and Morton Litt, *Electrochimistry*, **70** (No.12), 943-945 (2002).
- 40. J. S. Wainright, J-T. Wang, R. F. Savinell, and M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995).
- 41. D. Wang, J. S. Wainright, U. Landau, and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1260 (1996).
- 42. J-T. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, and H. Yu, *Electrochim. Acta*, **41**, 193 (1996).
- 43. M. H. Litt, R. Ameri, Y. Wang, R. F. Savinell, and J. Wainright, *MRS Sympo. Proc.*, **548**, 313 (1998).
- 44\*. "Branched/Crosslinked Sulfonated Polyimide Membranes for a Polymer Electrolyte Fuel Cell", Yan Yin, Otoo Yamada, Shunsuke Hayashi, Hidetoshi Kita and Ken-ichi Okamoto, Adv. Mater. 投稿中.
- 45\*. "Methanol Permeability and Proton Conductivity of Sulfonated Co-Polyimide Membranes", Ken-ichi Okamoto, Yan Yin, Otoo Yamada, Tatsuaki Honda, Takeshi Mishima, Y. Suto, Kazuhiro Tanaka, and Hidetoshi Kita, J. Membr. Sci.投稿中.
- 46\*. "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Based on Main-Chain-Type Sulfonated Polyimides", Otoo Yamada, Yan Yin, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi

Okamoto, Electrochim. Acta, 印刷中.

- 47. T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, J. Membr. Sci., 230, 111 (2004).
- 48. Y. Yin, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Mater. Chem.* **14**, 1062 (2004).
- 49\*. "Gas Diffusion Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Borosiloxane Electrolytes", Eiji Higuchi, Hiroyuki Uchida, Tatsuo Fujinami, and Masahiro Watanabe, *Solid State Ionics*, **171** (No.1-2), 45-49 (2004).
- 50. H. Suzuki, Y. Yoshida, M. A. Mehta, M. Watanabe, and T. Fujinami, *Fuel Cells*, **2**, 46 (2002).
- 51. M. Watanabe, M. Tomikawa, and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 195, 81 (1985).

3.2 プロトン導電性無機・有機ハイブリッド電解質材料の開発(ハイブリッド電解質 グループ)

#### 3.2.1 研究内容及び成果

### A. ボロシロキサン電解質の調製と特性1-2)

### ①目的

固体高分子形燃料電池の電解質に用いられているパーフルオロスルホン酸膜は、機械的 特性及び化学的安定性に優れ、加湿下で高いプロトン導電率を示すが、高コストである。 高温運転メタノール直接型燃料電池に用いるためには、高温でのイオン導電率の低下、メ タノールのクロスオーバー等の問題がある。これらの課題を克服するため、パーフルオロ スルホン酸膜の改質、種々の芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入した電解質膜や無機プ ロトン導電体と高分子との複合膜等、種々の工夫等、プロトン導電膜の改良が研究されて きている<sup>3)</sup>。これらの問題解決と同時に低湿度下での性能向上等これまでにない特性を持 つ新規な電解質開発への期待も大きい。また、無機・有機ハイブリッド材料とは、無機部分と有 機部分とが共有結合や水素結合によって分子レベルで結合した材料であり、無機骨格の化学的 及び熱的安定性と有機部分の柔軟性、加工性を合わせ持つことが可能であるだけでなく、大幅 な機械的強度の向上や優れた特性が生まれる可能性があり、電解質材料への応用が注目され はじめた<sup>48)</sup>。

本研究では、高温運転メタノール直接型燃料電池用の 新しいタイプの電解質膜を開発することを目的として、 ボロシロキサン構造を有する新規な有機・無機ハイブリ ッド電解質材料の分子設計、調製および特性評価を行い さらに製膜性を高めるためポリマーとの複合化ついて 検討した。

#### ②材料設計

燃料電池用電解質膜の特性としてまず必要とされる 特性は高いプロトン導電率であり、そのために、新規 な無機・有機ハイブリッド電解質を分子設計し、図 3-2-1に示すボロシロキサン構造を持つ電解質を提案した。



図 3-2-1. ボロシロキサン電解質.

熱的に安定な無機ボロシロキサン骨格の Si 上にプロトン源となるスルホン酸含有置換 基を導入した。ホウ素は Lewis 酸としてスルホン酸アニオンと相互作用することによって 解離を促進しプロトン伝導性を高める働きを有する。また、ヘキシル基はハイブリッド電 解質の潮解性を抑制し、製膜性を高める役割を有する。必要に応じ、多官能性ケイ素置換 基を加えて橋かけ構造を導入し、耐水性や水、メタノールによる膨潤抑制を付与すること もできる。

a HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + b B[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> + c CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

### ③実験

ヘキシルトリメトキシシ ラン、3・メルカプトプロピ ルトリメトキシシラン及び ホウ酸トリイソプロピルを 出発原料として、加水分解 縮合反応の後、メルカプト 基を過酸化水素で酸化する ことによってボロシロキサ ン電解質を合成した(図 3・2・2)。過剰の過酸化水素



図 3-2-2. ボロシロキサン電解質の合成.

は白金網を浸すことによって分解し、ボロシロキサン溶液または乾燥して固体として得た。 ④結果と考察

ボロシロキサン電解質のプロトン導電率(図 3-2-3)は、組成によって大きく変わり、スル ホン酸含有量が多い場合にはナフィオン膜と同等の高いプロトン導電率を示す。しかし、 高温多湿下で潮解する傾向があるため、ヘキシルシリル基を増やして適当な含有量とする ことが好ましい。



図 3-2-3. ボロシロキサン電解質のプロトン導電率.

水分吸着量はヘキシルシリル基 (c の含有量) が少ないほど、スルホン酸含有量が多く、 吸水量は増大してプロトン導電率が高くなる傾向となった(図 3-2-4)。

ボロシロキサン電解質は製膜性に乏しいが、溶液を用いて電極表面を修飾し、電解質膜 と電極触媒との接合体を作製する材料として使用することも可能である。



図 3-2-4. ボロシロキサン電解質の吸水率.

ボロシロキサン電解質のみでは製膜性に乏しく膜強度が得られないため、適当なポリマーと 複合化することが必要である。ナフィオンとの複合化によって、高いプロトン導電率を示す膜 が得られた。しかし、ナフィオンの持つメタノールクロスオーバーの欠点は残る。柔軟性に富 むスチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合ゴム(SEBS)ポリマーと複合化することに よって、柔軟な膜を得ることができた。SEBS ポリマーはそれ自身プロトン導電性がないため に、添加量が多いとプロトン導電率はかなり低下したが、30wt%の添加量では、膜強度をある 程度保つことができ、高いプロトン導電率を保持できることがわかった。



また、膜を加湿下で加熱後、室温まで冷却すると、室温でのプロトン導電率が大幅に向

上した(図 3-2-5)。これは、 小さな粒子として SEBS 中に分散していたボロシ ロキサン電解質が、高温 高湿下で柔軟になり電解 質の粒子同士が融着して プロトン伝導に必要な連 続相が増えたためである。

高温でのプロトン導電 率を改善するため、テト ラエトキシシラン

(TEOS)の加水分解縮

合反応による SiO<sub>2</sub> 膜で





複合膜表面を修飾した。このシリカ表面処理を行うことによって、一定の水分を含む空気中(100%RH at 100℃)で、100℃以上の高温におけるプロトン導電率の低下をかなり抑制することができることがわかった(図 3-2-6)。一方、シリカ表面処理してない複合膜は、100℃を超えるとプロトン導電率の急激な低下が認められた。

以上の結果より、ボロシロキサン電解質とホストポリマーとの複合化によって、高いプ ロトン導電率を維持したまま良好な膜が得られることがわかった。ただし、フェニル置換 ポリオレフィン構造を持つ SEBS 等のゴムは、フェントン試薬に弱く耐酸化性に乏しい。 フェニル基を水素化した耐酸化性のあるゴム状ポリマーでは、ホストポリマーとしては疎 水的すぎてボロシロキサンとの複合化が困難であった。部分的に親水性のある安定なホス トポリマーであれば、良好な電解質膜を得ることが可能である。

ポリエーテルスルホンはエンジニアリングプラスチックとして優れた耐熱性、化学安定 性、機械的強度を有する。しかし、疎水的で剛直なポリマーであるため、ボロシロキサン と複合化できない。そこで、親水基としてスルホン酸基をポリエーテルスルホンに導入し ボロシロキサンとの複合化を行った。硫酸による6時間のスルホン化反応により部分スル ホン化したポリエーテルスルホン(SPES)(IEC = 0.015 meq/g)を用いることにより複合 膜を得ることができ、良好なプロトン導電率が得られた(図 3-2-7)。

### B. 橋かけボロシロキサン電解質の調製とプロトン導電性5

### ①目的

酸化安定性のある部分スルホン化ポリエーテルスルホンとの複合膜は良好なプロトン導 電率を示したが、ポリエーテルスルホンの剛直な構造のため、膜の柔軟性が乏しく亀裂が 入りやすく、50 µm 程度の薄膜の作製は困難であった。また、複合膜として用いるには、 ボロシロキサン電解質が高いプロトン導電率を有する必要があり、その場合、ボロシロキ サン電解質の耐水性に問題が生じた。そこで、耐水性を改善すると同時に製膜性も付与す るよう、ボロシロキサンの合成原料に橋かけ構造を導入した図 3-2-8 のハイブリッド電解 質を設計した。

### ②実験

図 3-2-9 により橋かけボロ シロキサンを調製した。生成 物からキャスト法で膜を作製 する場合、溶媒に DMF ある いは 1-ブタノールを用いる ことで、亀裂のない透明均一 な電解質膜が得られることが わかった。反応後の溶液から キャスト法によって製膜する には、注意深い操作が必要で ある。窒素気流下で温度を 50 ~80℃にゆっくりと上げ4日 間かけて熟成させ湿潤ゲル膜 を得た(図 3-2-9)。次いで、湿 潤ゲル膜中の残留溶媒を取り



図3-2-8. 橋かけ構造を導入したボロシロキサン電解質.

除くために 120℃で 12 時間減圧乾燥させ少し黄色味がかった透明で柔軟性のあるフィルム(図 3-2-10)を得た。橋かけ構造の導入により、電解質の耐水性は大幅に改善された。

# a (HO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H + b (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> + c (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + d B[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> BTSEO

Hydrolysis / Polycondensation

H<sub>2</sub>O in 1-BuOH

#### Sol solution



Aging

50~80°C under N<sub>2</sub> flow

#### Gel membrane



図 3-2-9. 橋かけボロシロキサンの合成.



図 3-2-10. 橋かけボロシロキサン電解質膜.

## ③結果と考察

橋かけボロシロキサン電解質膜のプ ロトン導電率を図 3-2-11 に示す。これ らのハイブリッド電解質膜は、同じ酸 含有量(IEC)でありながら異なるプロ トン導電率を示した。ヘキシル基の割 合が減り、橋かけ構造が増える

(BTESO 量の増量) につれて膜はか なり硬くなり、プロトン導電率が大幅 に低下し、温度依存性も大きくなった。 膜の柔軟性が低下するとプロトンの移 動度が低下した。

橋かけボロシロキサン電解質膜の耐



図 3-2-11. 橋かけボロシロキサン電解質膜(IEC = 1.51meq/g)の95%RHにおけるプロトン導電率σ.



- 449 -

水性を 80℃の水への浸漬前後のプロトン導電率の変化によって評価した(表 3-2-1)。組成 によって耐水性は異なり、導電率がかなり低下する電解質もあれば、10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>オーダー の導電率を維持する電解質もあった。ある程度の強度と柔軟性を有する電解質膜が良好な 耐水性を示すことがわかった。なお耐水性の低い電解質は均一組成ではなく、IEC 値の高 い成分が含まれており、その部分が水に溶け出すことも確かめられた。調製時の加水分解 縮合反応の条件によっても耐水性は変わるので、縮合反応を十分進行させることが必要で ある。

調製した橋かけボロシロキサン電解質膜の熱的安定性を TGA 測定によって調べたとこ ろ、40~120℃の範囲に吸着水の脱離による重量減少、240℃付近からスルホン酸基の脱離 と見られる重量減少が見られた。また、300℃付近から橋かけボロシロキサンの熱分解反 応であると思われる重量減少が観測され、熱的にはかなり安定であることが示された。

表 3-2-1 ボロシロキサン電解質膜の 80℃ 温水処理前後のプロトン導電率(95% RH, 80℃).

Composition	Proton conductivity (Scm <sup>-1</sup> )				
	Before treatment	After treatment			
a:b:c:d=1:0.25:1.5:0.96	$9.1 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-4}$			
a:b:c:d=1:0.25:1.5:0.55	$2.1 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-3}$			
a:b:c:d=1:0.25:1.5:0.34	$2.7 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-3}$			
a:b:c:d=1:1:2:0	$8.8 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-3}$			
a:b:c:d=1:0:1.5:0.34	$4.2 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$			
a:b:c:d=1:0.25:1.5:0.34	$2.7 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$			
a:b:c:d=1:0.5:1.5:0.34	$3.3 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$			



図 3-2-12 ボロシロキサンと PDSEI との相互作用

橋かけボロシロキサン膜の機械的強度をさらに向上させるため、ポリイミドとの複合化 を行った。通常のポリイミドは溶媒に溶けにくく硬い膜となるため、可溶性で柔軟性に富 むポリイミドとポリシロキサンとの共重合体であるポリ(ジメチルシロキサン)エーテル イミド(PDSEI)をホストポリマーとして用いた。ポリイミドの塩基性窒素原子および酸素



b B[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> + d (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in PDSEI DMAc solution

図 3-2-13. 橋かけボロシロキサンと PDSEI との複合膜の調製.



図 3-2-14. 橋かけボロシロキサンと PDSEI との複合膜.

原子が橋かけボロシロキサンのスルホン酸基およびシラノール基と相互作用することによって、均一に分散した複合膜が得られると考えられる(図 3-2-12)。

複合膜の調製法を図 3・2・13 に示す。ポリ(ジメチルシロキサン)エーテルイミド(PDSEI) を約 3wt%になるようにジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解させた後、この溶液にビ ストリエトキシシリルオクタン、ホウ酸イソプロピルを任意の割合で加え、3・(トリヒドロ キシル)・1・プロパンスルホン酸水溶液を DMAc5ml と混ぜ、超音波をかけながらこの溶液 にゆっくりと加えて室温で 20 時間攪拌させ加水分解・縮合反応を進行せた。これらのゾ ル溶液をテフロンシャーレ上にキャストし、窒素気流下で温度を 60℃に保ったまま約 3~ 5 日間かけて湿潤ゲル膜を得た。さらにこの膜を 100℃で 6 時間熱処理を行った。

湿潤ゲル膜中の残留溶媒を取り除くために 120℃で 12 時間減圧乾燥させ少し黄色味が かった透明で柔軟性のあるフィルムを得た。また、トリメトキシへキシルシランを添加し て柔軟性を高めた橋かけボロシロキサンと PDSEI との複合膜を得ることもできる。

得られた橋かけボロシロキサン電解質-PDESI 複合膜の写真を図 3-2-14 に示す。約 60-110 μm の厚さの柔軟性に富む膜を作製できた。プロトン導電率を図 3-2-15 に示す。
また、橋かけボロシロキサン生成における縮合反応を完結させる方向で水の除去を行う と、耐水性のよい膜が得られた。なお、フェントン試薬に対しても安定で、耐酸化性も有 している。PDSEIを50wt%含む複合膜を30℃のメタノールに24時間浸漬させた後、メ タノールによる質量増加及び膜厚変化を調べ Nafion-117 膜と比較した。橋かけボロシロ キサンと PDSEI 複合膜は、メタノールによる質量増は11%で膜厚は4%増にとどまった。 一方、Nafion-117は58%のメタノールを吸収し、膜厚は35%増大し、かなりの体積膨張が 起こった。これらのことから、複合膜がメタノール直接型燃料電池にとって好ましい性質 を有することがわかった。

以上、新規な無機・有機ハイブリッド電解質及びポリマーとの複合膜の開発を行ない、 基礎的特性を明確にした。多くの課題を克服しながら改良を進めてきたが、構造及び複合 化の多様性から、さらに性能向上の余地の多い材料であり、高温運転メタノール直接型燃 料電池用の新しい電解質材料として今後さらに発展できると期待される。



図 3-2-15. 橋かけボロシロキサンと PDSEI との複合膜のプロトン導電率.



## 3.2.2 研究成果の今後期待される効果

高いプロトン導電率はもとより,熱的及び化学的安定性を持たせる目的で、有機ポリマーと無機物とをコンポジット化あるいはハイブリッド化した電解質の開発研究が最近増えつつある。プロトン導電性無機・有機ハイブリッド電解質の報告はまだそれほど多くはないが、100℃より高い温度における高いプロトン導電率や低メタノール透過性を有する新しい非フッ素系電解質として期待されはじめている。

本研究の成果は、新規電解質の創製とその基礎的特性を明確にした点で、今後燃料電池 用新規電解質材料として展開する上で有用である。材料の分子構造、調製法、複合化にお いて、発展的要素が多く、より高い性能へと進展できると考えている。現在のフッ素系材 料に比べ安価で、電解質材料の構造を多様に変えることができるため、燃料電池の種々の 作動条件に対応可能な電解質材料として発展できる可能性を持っている。将来は種々のタ イプの燃料電池の普及を促進させる上で重要な役割を持つことが期待される。

3.2.3 参考文献(\*印は本研究プロジェクトの成果. それ以外の文献は出典のみ示す)

- "Proton Conducting Borosiloxane Solid Electrolytes and Their Composites with Nafion", H. Suzuki, Y. Yoshida, M. A. Mehta, M. Watanabe, T. Fujinami, *Fuel Cells*, 2 (No. 1), 46 (2002).
- 2\*. "Proton Conducting Borosiloxane-Poly(ether-sulfone) Composite Electrolyte", T. Fujinami,
  D. Miyano, T. Okamoto, M. Ozawa, and A. Konno, *Electrochim. Acta*, **50** (No. 2-3), 624 (2004).
- 3. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, Chem. Mater., 15, 4896(2003).
- 4. L. Depre, J. Kappel, and M. Popall, *Electrochim. Acta*, 43, 1301(1998).
- 5. S. Li and M. Liu, *Electrochimica*. Acta, 48, 4271(2003).
- 6. H. G. Herz, K. D. Kreuer, J. Maiser, G. Scharfenberger, M, F. H. Shuzter, and W. H. Meyer, *Electrochim. Acta*, **48**, 2165(2003).
- 7. S. Jacob, S. Cochet, C. Poinsignon, and M. Popall, *Electrochim. Acta*, 48, 2181 (2003).
- I. Honma, H. Nakajima, O. Nishikawa, T. Sugimoto, and S. Nomura, J. Electrochem. Soc., 150, 5 (2003)
- 9\*. "有機・無機ハイブリッドボロシロキサン電解質の調製とプロトン導電性", 藤波達 雄, 燃料電池, 4(No. 1), 30(2004).

## 3.3 細孔フィリングプロトン伝導膜の開発とDMFC設計(コンポジット電解質グループ)

#### 3.3.1 研究内容及び成果

DMFCの用途としては、自動車などの移動用電源および家庭用の定置型電源だけでなく、 コンピュータや携帯電話などのリチウムイオン電池に替わるポータブル電源として特に期 待されている。メタノールを直接、アノードに導入しプロトンに変換するため、メタノー ルを水素に変換する改質器は必要なく、システムは単純となり小型化が実現できる。しか し、現状の電解質膜や電極触媒の性能が低いため、未だに水素型のような実用的出力性能 が実現されていない。

DMFC の電解質膜に要求される特性として、以下の項目が挙げられる。①燃料メタノー ルそのものが電解質膜中を透過し (メタノールクロスオーバー)、燃料の利用効率を下げる だけでなくカソードの過電圧 (ロス)を極端に大きくする。メタノールクロスオーバーを 抑制する必要がある。 ②起動・終了に伴う膜の膨潤・収縮による面積変化が大きいと、膜 /電極接合体(MEA)の膜と電極層との剥がれが生じ電池サイクル特性を極端に落としてし まう。面積変化率を下げる必要がある。③薄膜化、プロトン伝導率の増加による膜抵抗の 低減が必要である。さらに、④ノートパソコンなどポータブル使用では低い温度 (50℃以 下)での運転となり、アノードにおけるメタノールの電気化学酸化反応に伴う過電圧が大 きい。一方で、自動車など高出力密度を得たい場合には百数十℃の高温運転が必要となる。 ⑤化学的耐性、⑥低コスト生産性も必要である。

される電解質膜と共通している。現 状の電解質膜では、メタノールクロ スオーバー速度が大きすぎるため、 高メタノール濃度水溶液を燃料と して用いることができない。そのた め、現状のリチウムイオン電池の容 量を超えることは困難である。これ らの目的のために様々な膜が開発 されているが、未だに十分な性能を 有する膜は開発されていない<sup>1-10)</sup>。 例えば、水素を燃料とする PEFC で は、高分子電解質膜として Nafion やフレミオンに代表される高分子 骨格がパーフルオロカーボン



図 3-3-1. 細孔フィリング電解質膜のコンセプト.

①のメタノールクロスオーバーの抑制を除けば、必要性能として水素燃料 PEFC に要求

(-CF<sub>2</sub>-)でできたスルホン酸系の膜が使用される<sup>1)</sup>。このタイプの膜を DMFC に用いると、 電解質膜に対してアルコールは良溶媒であるため、アルコールが膜を大量に透過する。ま た、リサイクルの観点からも、フッ素を高分子骨格に大量に含む構造は環境負荷が高く、 炭化水素(-CH<sub>2</sub>-)系の電解質膜に変更することが環境的にも、製造コスト的にも将来的には 有利になると考えられる。ここでは、主に炭化水素系電解質膜の開発を目指す。

上記のように、高性能な DMFC を実現するための電解質膜に要求される性能は多数存在 する。単一の素材でこれらの性能を同時に実現することは極めて困難であり、機械的強度、 耐熱性、膨潤抑制はある素材に、プロトン導電性、メタノール阻止性は他の素材にと、複 数の素材にそれぞれの役割を分担すれば解決すると考えた。電解質膜自体をシステムとし て考え、設計するアプローチである。具体的には細孔フィリング膜というコンセプトを持 ち込み、炭化水素系素材によって上記の性能を同時に実現するとともに、ポータブルや自 動車、家庭用など様々な応用用途に適した膜を設計する。

細孔フィリング膜とは、1989年に山口・中尾により提案・開発され<sup>11,12</sup>、その後、分離 膜の分野では、米国、カナダ、ヨーロッパ各国、韓国、中国など世界中で高く評価され、 同様のコンセプトで分離膜が開発されている。今回は、細孔中に電解質ポリマーを充填す ることにより、細孔フィリング膜コンセプトを燃料電池の分野に初めて応用し、さらにコ ンセプトの有効性を証明し、高い性能の燃料電池を開発する。具体的には、耐熱性・耐化 学薬品性の高い数十〜数百 nm の細孔を有する多孔性基材の細孔中に別のポリマーを充填 した膜である。多孔基材マトリックスの束縛により充填ポリマーの膨潤が抑制され、含水 率を維持した状態でも、メタノールのクロスオーバーを抑制できる。また、耐熱性基材の 細孔中にポリマーを埋め込めば、高温下でも基材骨格が膜の構造を維持し充填ポリマーの 性能を発揮するはずである。さらに、膜面積変化も基材マトリックスにより抑制する。細 孔フィリング型電解質膜の概念を図 3-3-1 に示す。

本プロジェクトでは、燃料電池用細孔フィリング電解質膜の開発および細孔フィリング 膜を用いた MEA による電池性能の向上および制御を目的とする。

それぞれの成果に関して以下に記述する。



図 3-3-2. 2 種類の細孔フィリング膜作製法.

## A. プラズマグラフト重合法による細孔フィリング電解質膜の開発<sup>13,14)</sup> ①目的

上記の細孔フィリング電解質膜の作製法としてプラズマ照射グラフト重合法および細孔 内にモノマーを含浸した後にラジカル重合を行う充填重合法の2種類を用いた。それぞれ のスキームを図 3-3-2 に示す。低エネルギーのプラズマは、基材の機械的強度などバルク の性質を変化させない特徴がある。無孔性フィルムに対する電子線グラフト重合法と比較 すると、細孔フィリング膜では電解質の連続相が予め確保されており、また基材の機械的 強度を維持したまま複合化できる点が特徴である。

ここではパーフルオロ基で構成されるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を基材の一つ として選択した。PTFE は耐熱性が 300℃と高いため、細孔フィリング膜コンセプトの一つ である耐熱性を証明することが可能となる。低エネルギーのプラズマは表面処理法として 知られていたが、多孔基材の細孔深く改質することは不可能だと考えられていた。我々は、 条件を選べば多孔基材自身には影響を与えず、細孔内部にグラフト重合体を充填すること が可能であることを発見した<sup>12,15,16</sup>。ポリエチレン多孔基材を用いた場合、数十ナノメー トルから数百ナノメートルの細孔径で、数十µm から数百µm の深さまで、均一にグラフト 重合相を形成することに成功している。その後も多くの研究がなされているが、プラズマ を用いた PTFE 基材へのグラフト重合という観点からは、基材細孔内を充填するような高 いグラフト率を得られた報告はない<sup>17)</sup>。PTFE は耐化学薬品性、耐熱性に優れた特殊なポ リマーであるため、今回の手法の確立は他の用途へも展開が可能である。

#### ②実験

<u>素材およびプラズマグラフト重合</u>基材として多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜 (PTFE:膜厚 70 μm、細孔径 50 nm;日東電工製)または耐熱性架橋型ポリエチレン基材 (CLPE:膜厚 25 μm、細孔径 100 nm;日東電工社製)とした。重合モノマーとして、アク リル酸(AA)またはグリシジルメタクリレート(GMA)を用いた。

多孔性基材に低温プラズマを照射し活性点を生成させ、その後、モノマー溶液と液相で 接触させ重合反応を行った。既往の我々の研究結果より、プラズマ照射条件は、Ar 雰囲気 下 10Pa の圧力で、照射時間 60 秒、照射電力 10~30W とした。モノマー溶媒には水を用い、 所定のモノマー濃度とした。モノマー溶液から凍結脱気法により溶存酸素を除いた後、プ ラズマ処理を行った基材と接触させた。グラフト重合反応は、重合温度 30℃、重合時間 1 ~24 時間とした。プラズマグラフト重合実験装置を図 3-3-3 に示す。

GMA をモノマーとして重合したときには、引き続きエポキシ基の開環反応によるスル ホン化を行った。既往の研究を参考にし<sup>18</sup>、エポキシ基のスルホン化率は、60mol%一定、 膜厚方向に均一となる条件を探索した。

細孔充填率 $\phi_{f}$ は、以下の式により定義した。

$$\phi_f = \frac{\left(w_{mem}^d - w_{sub}^d\right)}{w_{sub}^d} \times 100$$

 $w_{mem}^{d}$ : 乾燥膜重量,  $w_{sub}^{d}$ : 乾燥基材重量 <u>構造解析</u> マッピング FT-IR 法を用い、膜断面方向のグラ フト重合相分布を測定した。 アパーチャーサイズを 10 x 50 µm<sup>2</sup>とし、数十 µm の間隔 で膜断面方向を分析した。 透過性能評価 メタノール透 過性を調べるために浸透気化 実験(25℃)、及び蒸気透過 実験(80-180 ℃)を行った。 供給蒸気または液は水/メタ ノール=90/10 wt%の 25 ℃で の飽和蒸気または液とし、測 定は透過流束が定常になるま で連続した。

<u>プロトン伝導性測定</u>作製し た膜を常温の水中で膨潤させ た後、白金箔電極に挟み、イ ンピーダンス測定を行った。測定 は25℃、水活量1の条件で行った。 値が安定するまで測定を繰り返し た。

## ③結果と考察

<u>プラズマグラフト重合法による細</u> <u>孔フィリング型電解質膜の作製</u> 重合時間に従ってグラフト重合量 は増加し、グラフト重合反応時間 とモノマー濃度を制御することに より、グラフト重合量は 60%まで の範囲で制御が可能であった。

グラフト重合膜の断面方向の重



図 3-3-3. プラズマグラフト重合装置図. A:真空ポンプ, B: 圧力調整バルブ, C:真空度計, D:モノマー溶液, E:高周波電 源, F:コイル, G:恒温漕.



図 3-3-4. PTFE-g-AA 重合膜の膜断面方向組成分布.

(3-3-1)

合相分布を顕微 FT-IR マッピング法を用い評価した。基材は PTFE 多孔膜、グラフトモノ マーはアクリル酸である。電解質膜として使用するには表面近傍だけでなく内部にまでポ リマーが均一に充填している必要がある。プラズマ出力を変化させて重合した膜における 膜断面方向グラフト重合相分布を図 3-3-4 に示す。縦軸はグラフト重合相であるアクリル 酸および基材である PTFE それぞれに由来する FT-IR スペクトルのピークの比であり、グ ラフト重合量を表す。プラズマ出力が 10W のときには、平均重合量は 60%と大きいにも かかわらず、膜内部でのグラフト重合相の形成は確認されず、図には示されていないがポ リマーの重合は基材表面近傍のみ

であった。プラズマ照射電力を 30Wにすると、重合量は43%と低 いにもかかわらず、約150 μmの 膜厚にわたって基材内部まで均一 に重合したことが確認できた。プ ラズマ出力を上昇させることで電 子が強く加速され細孔内部でも気 体粒子が励起されたため、細孔内 にも活性点が生成し、重合が膜厚 方向に均一になったと考えている。 実際、ポリエチレン基材の場合で も、同様の照射電力依存性を確認 している<sup>16</sup>。

<u>メタノール透過阻止性能</u> PTFE 基材にアクリル酸 (AA) をグラフ ト重合した細孔フィリング電解質 膜を用い、メタノール透過性を評 価した。重合量 25%の PTFE-g-AA 膜を用いて浸透気化及び蒸気透過 実験を行った結果を図 3-3-5 に示 す。浸透気化法では、メタノール の透過流束は 0.042 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>であ った。膜厚 170 µm (乾燥状態) で ある Nafion117 膜の透過流束と比 較したところ、行った実験温度範 囲にわたって本重合膜は膜厚が薄



図 3-3-5. PTFE-g-AA 細孔フィリング膜と Nafion117 膜におけるメタノール透過性の温度依存性.



図 3-3-6. CLPE-g-GMA におけるグラフト重合時間 と充填率の関係(重合温度 30℃).

いにもかかわらず優れたメタノール 透過阻止性能を示した。また Nafion 膜は130℃において実験後に変色して おり、膜構造も変形していた。単一素 材膜ではガラス転移点以上ではクリ ープし、電解質膜として機能すること ができない。一方、細孔フィリング型 電解質膜では130℃以上の高温におい ても透過流束が増加することはなく、 180℃までメタノール透過阻止性能を 維持することが分かった。また、透過 試験後の膜を観察したが、変形・変色 は見られず視覚的にも試験前と変わ



図 3-3-7. CLPE-g-sGMS 充填率とプロトン導電率の 関係(25℃、湿潤状態での評価).

らない状態であった。コンセプト通り、耐熱性基材を用いることにより、耐熱性の高い電 解質膜を作製できることを証明できた。

<u>プロトン導電性</u>作製した PTFE-g-AA 重合膜のプロトン導電率は、約 10<sup>-3</sup> S/cm であった。 アクリル酸は弱酸であるため、強酸基を持つ Nafion (8 x 10<sup>-2</sup> S/cm, 25℃)等の電解質と比較 し、低いプロトン導電率を示した。

次に、充填ポリマーのモノマーユニット中に強酸基のスルホン酸基を 60 mol%持つ CLPE-g-sGMA 膜に関して考察した。グラフト重合時間と充填率の関係を図 3-3-6 に示す。 重合時間が長くなるに従い、充填率が高くなり、充填率の制御が 140%まで可能であった。

充填率とプロトン導電率の結果を図 3-3-7 に示す。強酸であるスルホン酸基を導入する ことにより、プロトン導電率が2桁程度向上していることが分かる。基材細孔中を十分に 充填した充填率 100%以上の膜では、Nafion よりプロトン導電率が高くなり、25℃で 0.1 S/cm を超える導電率を示した。しかも、基材マトリックスによりポリマーの膨潤を抑制し ているため、メタノールが膜中に分配されず、同条件で測定した Nafion117 膜よりも 10 倍 程度低いメタノール透過性を示した。細孔フィリング膜のコンセプトに従って、プラズマ グラフト重合法により高性能な電解質膜を開発することに成功した。

#### B. 充填重合法による細孔フィリング電解質膜の開発<sup>20,21)</sup>

① 目的

モノマー充填重合法は、プラズマグラフト重合法と比較して、脱気や減圧が不要なため、 操作が簡単であり、大型プロセスを考えたときに有利となる。ここでは、充填重合法を用 い、提案している細孔フィリング電解質膜のコンセプトを実証するとともに、さらに開発・ 設計を深めることを目的とする。

#### ②実験

<u>充填重合法による細孔フィリング型電解質膜の作製</u>強酸基であるスルホン酸基を有する モノマーの導入を行った。基材として前記の CLPE 基材、多孔性ポリイミド(PI: 膜厚 30 µm、 細孔径 300 nm; 宇部興産社製)基材の2種類を用いた。充填する電解質ポリマーとして、 上記のアクリル酸とビニルスルホン酸の共重合体 (AAVS: 共重合体中ポリビニルスルホン 酸組成5 mol%、スルホン酸基濃度 0.7 mmol/g-dry polym.)および2-アクリルアミド-2-メチ ルプロパンスルホン酸 (ATBS: スルホン酸基濃度 4.5 mmol/g-dry polym.)、GMA を重合し た後にスルホン化を行う方法を用いた。GMA 充填重合の場合(sGMA: スルホン酸基濃度 3.0 mmol/g-dry polym.)は、上記と同様に 60 mol%のモノマーユニットがスルホン化される よう制御した。

充填重合法では、アクリル酸、強酸基含有モノマー、架橋剤および水溶性アゾ系開始剤 を所定割合混合したものを、基材細孔内に含浸した。その後、光照射または熱重合反応を 細孔内部で行い、重合反応を完了した。

作製した膜はそれぞれ洗浄し、イオン交換を行い、再度洗浄した後に、性能評価を行った。充填率は 3-3-1 式と同様の定義である。

<u>
膜面積変化率</u> 電解質膜の膨潤・収縮時に寸法(膜面積)が変化すると、燃料電池試験時 に膜が触媒層から剥がれ、性能が極端に低下する。従って、膨潤・収縮時の寸法安定性は 重要な要求項目である。膜面積変化率は以下の式で定義した。

$$\phi_{S} = \frac{S_{swollen} - S_{dry}}{S_{dry}} \times 100 \tag{3-3-2}$$

S<sub>swollen</sub> = 膨潤時の膜面積, S<sub>dry</sub> = 乾燥時の膜面積

<u>透過性能評価</u>メタノール透過性を調べるために浸透気化実験(50℃)、または透析実験 (25℃)を行った。メタノール濃度を変化させ、透過流束が定常になるまで測定を続けた。

<u>プロトン導電率測定</u>作製した膜を常温の水中で膨潤させた後、白金箔電極に挟み、イン ピーダンス測定を行った。測定は 25℃、水活量 1 の条件で行った。値が安定するまで測定 を繰り返した。

#### ③結果と考察

プラズマグラフト重合法と充填重合法の比較 同一の素材を用いて2種類の細孔フィリン グ重合法により作製した膜性能の違いを考察した。図 3-3-8 にそれぞれの重合法により作 製した細孔フィリング膜の充填率とプロトン導電率の関係を示す。どちらの手法も、基材 として CLPE を、充填モノマーとしてスルホン化した GMA を用いた。充填重合とプラズ マグラフト重合の違いは、グラフト重合では基材壁と化学結合したグラフト鎖が成長して 細孔を充填しているため、すべてのポリマー鎖が基材細孔壁と結合しているのに対し、充 填重合では、すべてのポリマー鎖が基材壁と必ずしも結合してはいない点である。図から 明らかなように、我々の作製した細孔フィリング膜は、充填重合法でもグラフト重合膜と 同様な結果を示すことが分かる。また、メタノール透過性もほぼ同様な結果を示した。充 填重合法によっても、基材細孔壁界面でのリークを抑え、均一に重合できることが証明さ れた。また、充填重合法では、充填ポリマーを架橋するが、一般に架橋法もポリマーの膨 潤抑制に効果的と考えられている。しかしながら、従来のポリマー鎖の架橋法と比較して、 基材マトリックスによる細孔内ポリマーの膨潤抑制効果の方が圧倒的に高いことを、すで にモデル計算<sup>19)</sup>ならびに実験<sup>20)</sup>からも証明している。今回の結果からも、充填ポリマーに 対する架橋の影響は膜性能にそれほど反映されないことも確認できた。充填重合法でも、 膜膨潤を抑制し、性能の高い細孔フィリング膜が作製できることが証明できた。 *膜面積変化率* 25℃の水中におけるプロトン導電率および面積変化率の充填率依存性を、

それぞれ図 3-3-9、図 3-3-10 に示す。充填ポリマーとして各モノマーユニットに 1 個のス ルホン酸基を有する ATBS を用い

ている。強酸基を含む電解質ポリマ ーの基材細孔中での充填率が増え ると、プロトン導電率は増加する。 この関係は、基材とはあまり関係な く、充填ポリマー量によって支配さ れることが分かる。ここでも、25 $^{\circ}$ において、Nafion 膜の 0.08 S/cm<sup>2</sup> 以上の高いプロトン導電率を得る ことに成功した。通常は、プロトン 導電率を高くするために膜中強酸 基濃度を高くすると、膜が膨潤し、 面積変化率は大きくなる。 Nafion117 膜では、25%の面積変化 率を示す。しかし、図 3-3-9 と図



図 3-3-8. 充填率とプロトン伝導性の比較: CLPE 基 材および sGMA フィリングポリマーに関して、グラ フト重合法と充填重合法により作製した膜の比較.

3-3-10 から明らかなように、多孔基材マトリックスにより膨潤を抑制する細孔フィリング 膜では、プロトン導電率が高い膜でも面積変化率を抑制することが可能である。PI や CLPE のように機械的に強い基材を用いた場合、膨潤をより強く抑制できるため、面積変化率は Nafion など通常の膜と比較して極端に低くなる。特に PI 基材の場合には、面積変化は実験 的に確認できない程度であった。CLPE 基材に関しては、ポリマーを細孔中に充填すると 基材自身が収縮するため、複雑な挙動を示している。しかしながら、この基材でもプロト ン導電率の高い領域では、面積変化率は数%であり、Nafion117 膜よりも寸法安定性に極め て優れていた。

<u>メタノール透過性とプロトン導電性のトレードオフ</u> 膜分離の分野では透過性と選択性は トレードオフの関係にあることが知られている。膜が膨潤した状態では選択透過物質のフ ラックスは高いが、非選択透過物質のフラックスも高く、低い選択性となる。膜の膨潤を 抑制すると、選択性は高くなるが、フラックスは低下する。高分子電解質中のプロトン導 電は水を介して行われる。つまり、ある程度水を多く含む膜の方が、高いプロトン導電率 を示す。他方、水を多く含む膨潤した膜では、メタノール透過も大きくなる。このように、 プロトン導電性とメタノール透過阻止性にもトレードオフの関係が成り立つと考えられる。



図 3-3-9. 充填率とプロトン導電率の関係 (25℃、常圧).



図 3-3-10. 充填率と膜面積変化率の関係 (25℃、常圧).

それぞれの膜における 25℃湿潤時のプロトン導電率とメタノール透過性(浸透気化法に より測定)の逆数の関係を図 3-3-11 に示す。右上にプロットされるほど DMFC に適した電 解質膜である。浸透気化実験では 50 ℃の 10 wt%メタノール水溶液を膜に供給した。予想 通り、同一の充填ポリマーを用いた場合には、トレードオフラインに乗ることが分かる。 各基材で機械的強度が異なるため、強度の高い CLPE 基材や PI 基材を用いたときに、膜の

膨潤が抑制され、メタノール透 過性を抑制できる。 充填ポリマ ーとして、弱酸のアクリル酸、 強酸であるスルホン酸基を含 有する AAVS、さらに高濃度に スルホン酸基を含有する ATBS の順に、高いプロトン導電率を 示し、トレードオフラインも右 にシフトしている。スルホン酸 基を高濃度に含有するポリマ ーを充填した場合には、基材に より膨潤を強く抑制しても、プ ロトン導電率をそれほど損な わずにメタノール透過性を抑 制できる。在来の Nafion117 や 112は、膜厚が異なるだけで導



図 3-3-11. 各種細孔フィリング膜のプロトン導電率とメタ ノール透過阻止性能(メタノール透過性の逆数)の関係 (25°C).

電率そのものは同じある。厚い膜(Nafion117)はメタノールが透過しにくい反面、抵抗が高い(導電性が低い)ので、いわゆるトレードオフ関係は点線のように表される。ほとんどの 細孔フィリング膜の性能はこのラインよりも上にあり、高いプロトン導電率を維持しなが ら高いメタノール透過阻止性能を有することがわかる。

実際の燃料電池の作動状態運転では、電流密度の高い領域や低い領域など、用途によっ

て主に使われる電流密度は異なる事 が予想される。膜抵抗よりもメタノー ルクロスオーバーによるカソード過 電圧を抑えたい場合や、クロスオーバ ーよりも膜抵抗を抑えたい場合が考 えられる。また、自動車に積むような 高温耐性の要求される場合や、ポータ ブルのように常温で動作する場合も 想定される。それぞれの用途に合わせ た電解質膜が必要となるが、細孔フィ リング法によりそれぞれの用途に適 した電解質膜の設計が可能である。具 体的には、基材の膜厚、空孔率、充填



図 3-3-12. メタノール濃度とメタノール透過係 数の関係:細孔フィリング膜と Nafion 膜の比較.

ポリマーを変更することにより、膜性能が制御可能となる。

<u>
膜性能のメタノール濃度依存性</u> 透析法により測定した膜のメタノール透過性と供給側メ タノール濃度との関係を図 3-3-12 に示す。透過側に純水を導入し膜厚を基準化し、縦軸は メタノール透過性としてある。Nafion117 膜ではメタノール濃度が増加するに従い急激にメ タノール透過性が増加している。これに対して、細孔フィリング膜ではメタノール濃度差 による駆動力に従って透過性が高くなるが、その変化は直線的でメタノール濃度による膨 潤の影響を殆ど受けないことが分かる。つまり、膨潤抑制により、高メタノール濃度領域 でメタノール透過を顕著に抑制できることが証明された。このことは、高メタノール濃度 燃料を用いた DMFC 運転の可能性を強く示唆している。

#### C. 細孔フィリング電解質膜を用いた燃料電池性能

① 目的

小型化が求められる DMFC では、エネルギー密度を向上させるために供給メタノール濃 度を増加させることが必要不可欠となっている。しかし、従来のパーフルオロ樹脂系高分 子膜では、メタノールクロスオーバーが大きくなるため、高濃度領域での使用には耐えら れない。本プロジェクトで開発した細孔フィリング膜は、メタノールクロスオーバーを抑 制するだけでなく、面積変化やプロトン伝導など、様々な要求性能をクリアしている。こ こでは、細孔フィリング電解質膜を用いた膜/電極接合体(MEA)を作製し、その燃料電池 性能を評価・解析し、膜の優秀性を確認するとともに、今後の改良指針を見出すことを目 的とする。

#### 2 実験

<u>細孔フィリング膜 MEA の作製</u> Nafion117 膜(乾燥膜厚 約 170µm)及び 2 種類の CLPE-ATBS 細孔フィリング電解質膜(膜厚 25 µm および 86 µm)を用いて膜-電極接合体

 (MEA)を作製した。電極の触媒には、アノードに白金-ルテニウムを約 1~2 mg/cm<sup>2</sup>、カ ソードに白金を約 1 mg/cm<sup>2</sup>それぞれ用いた。すべての電極の幾何面積は 5 cm<sup>2</sup>である。
 <u>燃料電池評価試験</u> アノードへの供給メタノール水溶液濃度を 2.5 M (8wt%)~10 M
 (32wt%)の範囲で変化させ、50℃、常圧で DMFC 試験を行った。メタノール水溶液流量は 10 mL/min、カソード側の酸素ガス流量は 500 または 1000 mL/min に固定した。膜性能の評 価のため、メタノールも酸素も、発電に必要な量に対して過剰量供給している。

また、運転中のメタノールクロスオーバー量の測定を行った。装置を図 3-3-13 に示す。 セル温度は 50℃に設定した。アノードからカソードに透過したメタノールは、その大部分 がカソード内で化学

的に酸化されて CO<sub>2</sub> となるが、一部は酸 化されずにメタノー ルのまま排出される。 そこで、カソードの 出口をドライアイス -アセトンで-70℃に 冷却したトラップに 接続してメタノール と水を凝縮させ、さ らにその先をガスク ロマトグラフィー



図 3-3-13. 燃料電池試験およびメタノールクロスオーバー量測定装置の 概念図.

(GC)に接続し、酸素と二酸化炭素を分離して定量した。また、凝縮させたメタノールと 水も GC で分離し定量した。

<u>過電圧分離試験</u> DMFC の過電圧は、アノード過電圧、カソード過電圧、電解質膜のオー ム損の3つの成分に分離でき、端子電圧は次式で表せる。

 $E = E_0 - \eta_{anode} - \eta_{cathode} - \eta_{IR}$ 

(3-3-3)

( $E_0$ :理論起電力、 $\eta_{anode}$ :アノード過電圧、 $\eta_{cathode}$ カソード過電圧、 $\eta_{IR}$ :オーム損) オーム損はカレントインタラプシ

ョン法により測定した。また、アノ ードにメタノール水溶液、カソード に水素を供給して I-V 特性、オーム 損を測定し、それらの差をとること でアノード過電圧を求めた。これは 水素の電気化学的還元反応の過電 圧が小さく無視できることを利用 している。カソード過電圧は、測定 した起電力、アノード過電圧、オー ム損を上式に代入することで求め た。

#### 3 結果と考察

# <u>細孔フィリング膜を用いた MEA に</u> <u>よる水素-酸素型燃料電池性能</u>

図 3-3-14 に水素-酸素による燃料 電池性能を示す。60℃、常圧での試 験であり、水素、酸素は、過剰に供 給している。細孔フィリング膜では 基材を使用しているため、触媒層と の界面抵抗の増大が心配されたが、 60℃で1000 mW/cm<sup>2</sup>と極めて高い性 能を示した<sup>22)</sup>。カレントインターラ プション法により膜抵抗を測定した ところ、従来の Nafion 膜と比較して 膜抵抗が低いことが分かった。これ は高いプロトン導電率を有し、25 μm と薄い膜を使用したためである。作



図 3-3-14. CLPE-ATBS 細孔フィリング膜を用いた水素 酸素型燃料電池性能(60°C、常圧) Anode: 0.12 mg-Pt/cm<sup>2</sup>, Cathode: 0.38 mg-Pt/cm<sup>2</sup>. H<sub>2</sub> 57°C 加湿, O<sub>2</sub> 40°C 加湿.



図 3-3-15. 25µm 膜厚の CLPE-ATBS 細孔フィリング膜 を用いた DMFC 性能(50℃,常圧,アノード PtRu 触媒 量:2 mg/cm<sup>2</sup>,カソード Pt 触媒量:1 mg/cm<sup>2</sup>,アノード 流量:10 mL/min.、カソード dry O<sub>2</sub>流量:500 mL/min.).

製した膜においては、基材表面部にも電解質ポリマーが存在するため、膜・触媒層の界面 抵抗は、あまり問題とはならない。また、開放起電力が1V以上と高く、水素クロスオー バーが抑制されていると考えられる。

<u>細孔フィリング膜を用いた MEA による DMFC 性能</u>膜厚 25 µm の CLPE-ATBS 細孔フィ リング膜を用いた MEA による DMFC 試験結果を図 3-3-15 に示す。この試験ではアノード 側 Pt-Ru 触媒量を 2 mg/cm<sup>2</sup> とした。在来の DMFC では、メタノール透過を抑制するため乾 燥膜厚が約 170 µm の厚い Nafion117 膜が用いられる。今回用いた細孔フィリング膜は 25 µm と薄いにもかかわらず、供給メタノール濃度 16 wt%で 70 mW/cm<sup>2</sup>、32 wt%で 50 mW/cm<sup>2</sup> とメタノール高濃度領域でも極めて高い電池性能を発現した。

さらにメタノール透過を低減させるため、より厚い 86 µm 膜厚の CLPE 基材を用いて細 孔フィリング膜を作製し、DMFC 試験を行った。細孔フィリング膜を用いた場合の DMFC 試験結果を図 3-3-16 に示す。同条件で測定した Nafion117 膜を用いた DMFC 試験結果を図 3-3-17 に併せて示す。これらの試験ではアノード側 Pt-Ru 触媒量を 1 mg/cm<sup>2</sup> とした。 Nafion117 膜を用いた DMFC では、供給メタノール濃度が 16wt%以上になると急激に性能 が低下し、32 wt%以上では膜膨潤のため安定した結果を得ることが困難であった。これは、 膜のメタノール透過性が高すぎるためである。一方、細孔フィリング膜を用いた DMFC で は、2.5 M(8wt%) ~ 10 M(32wt%)までメタノール濃度を高くしても、性能の低下はほとんど 確認されなかった。コンセプト通りにメタノールクロスオーバーを抑制しているためと考 えられる。以下の章で、確認を行う。



図 3-3-16. 86µm 膜厚の CLPE-ATBS 細孔フ ィリング膜を用いた直接メタノール燃料電 池性能 (50℃,常圧,アノード PtRu 触媒量: 1 mg/cm<sup>2</sup>,カソード Pt 触媒量:1 mg/cm<sup>2</sup>,ア ノード流量:10 mL/min.、カソード dry O<sub>2</sub> 流量:500 mL/min.).



図 3-3-17. Nafion117 膜を用いた直接メタノ ール燃料電池性能(全ての運転測定条件は、 図 3-3-16 と同じ).

<u>細孔フィリング膜を用いた MEA によ</u> <u>る DMFC 性能の解析</u> 乾燥膜厚が約 170 µm Nafion117 膜または 86 µm 膜厚 の CLPE-ATBS 細孔フィリング膜を用 いた DMFC 試験中のメタノール透過量 を測定した結果を図 3-3-18 に示す。カ ソード出口で検出した未反応メタノー ル及び二酸化炭素の総和をプロットし ている。メタノール濃度が高くなるに 従い、Nafion117 膜では極端に透過量が 高くなるが、細孔フィリング膜ではメ タノール透過を顕著に抑制している。 特にメタノール濃度の高い 32 wt% (10 M)では、Nafion117 膜の場合、メタノ



図 3-3-18. Nafion117 膜と細孔フィリング膜の比較: DMFC 試験装置におけるメタノール透過量の供給メ タノール濃度依存性(50℃,常圧,アノード流量:10 mL/min., カソード dry O<sub>2</sub>酸素流量:500 mL/min.).

ール以外の凝縮成分もカソードで検出され、クロスオーバーの全量はプロットよりも高く なっている。また、未反応メタノールも多く検出されている。他方、細孔フィリング膜の 場合には、検出されたのはほとんど二酸化炭素のみであった。

次に、86 μm 膜厚の CLPE-ATBS 細孔フィリング膜および Nafion117 膜を用いた場合の DMFC 性能を解析した。アノード側 Pt-Ru 触媒量は 1 mg/cm<sup>2</sup> とした。3-3-3 式より求めた カソード過電圧(絶対値)を図 3-3-19 および図 3-3-20 にそれぞれ示す。Nafion117 膜の場



図 3-3-19. 細孔フィリング膜を用いた MEA に よる DMFC のカソード過電圧 (50℃,常圧,ア ノード PtRu 触媒量:1 mg/cm<sup>2</sup>,カソード Pt 触 媒量:1 mg/cm<sup>2</sup>,アノード流量:10 mL/min.、 カソード dry O<sub>2</sub>流量:500 mL/min.).



図 3-3-20. Nafion117 膜を用いた MEA による DMFC のカソード過電圧(全ての運転条件は 図 3-3-19 と同じ).

合、メタノール濃度が高くなるに従いカソード過電圧が大きくなり、メタノール 32 wt%で は、熱力学的な理論起電力 1.2V のうちの 0.6 V 以上もの電圧をカソードだけでロスするこ とが分かる。これに対して、細孔フィリング膜を用いた場合には、メタノール供給濃度に よってカソードの過電圧はほとんど変化せず、0.3~0.4 V 程度であった。これは、細孔フ ィリング膜がコンセプト通りにメタノール透過を抑制しているため、カソード電位が高く 保たれたことを示している。小型電子機器用の DMFC では、エネルギー密度を向上させる ために供給メタノール濃度を増加させることが必要不可欠となっており、本研究の細孔フ ィリング膜はこの要求に応えるものである。

ただし、細孔フィリング膜でも10M(32wt%)以上の高濃度メタノールでは、透過量が 無視できない。約200mA/cm<sup>2</sup>で比較すれば、実際に発電で消費しているメタノールとほぼ 同量のメタノールがカソードで非電気化学的に酸化浪費されていることになる。コンセプ ト自体は証明されたので、さらにメタノールクロスオーバー量を低減させる膜の開発を進 めている。

#### D. 計算モデルによる細孔フィリング膜透過性の予測

#### ① 目的

細孔フィリング膜の特徴は、性能が高いことだけでなく、基材とフィリング電解質ポリ マーを任意に選べば、用途に合わせた膜性能を設計・制御できることである。もし、計算 により各種細孔フィリング膜のメタノール透過阻止性能などの特性値を予測できれば、実 験することなく、コンピュータ上でスクリーニングできる。

計算により膜材料と構造を設計する場合、フィッティングパラメーターを一切含まない 計算モデルが必要である。現実的には大まかな計算精度で構わないから、多くの素材、素 材同士の組み合わせ、様々な構造から最適な機能材料を探し出す必要がある。候補がある 程度絞られたならば、実験により最適解を検討することも困難ではない。ここではフィッ ティングパラメーターを含まずに細孔フィリング膜透過性能を予測する手法を検討した。 膜性能は、メタノール等の溶媒の溶解性、拡散性、膨潤抑制効果により決まるが、それぞ れの物性値を計算より予測し、その結果を組み合わせることにより機能材料としての性能 を予測する。これより膜開発を計算からのスクリーニング試験により行うことが可能とな りつつあり、計算から最適な膜材料および構造を選択することも夢ではなくなってきた。

## ② モデルおよび実験

ここで提案している推算法は単一素材の物性値を推算し、複数の素材性能を組み合わせ ることにより透過性能など機能材料の性能を予測する方法である。多くの素材を一度にテ ストするために計算時間があまりかからないモデルが望ましい。現状のコンピュータ性能 を考え、原子団寄与法を対象とした。通常のガス透過膜性能の推算モデルでも原子団寄与 法を用いたものもあるが、この原子団は膜透過実験値に直接フィットするように決められ ているため物理化学的な意味は希薄である<sup>23)</sup>。ここでは溶解性、拡散性、膨潤抑制効果と いう物性値をそれぞれ推算し、その結果を組み合わせて膜透過性能を予測する。この単一 素材の物性値の積み上げ法であれば他の材料設計へと展開することも可能であろう。細孔 中のグラフトポリマーへの溶媒の溶解性と拡散性は、単純な直鎖状アモルファスポリマー の理論で表現できると仮定した。違いは基材による膨潤抑制効果だけである。基材の膨潤 抑制効果と組み合わせて、実験からのパラメーター無しに膜透過性を予測する。

## 3 結果と考察

<u>ポリマー・溶媒間における溶解性の推算</u> GCLF-EOS (原子団寄与-状態方程式) モデル<sup>24</sup> は原子団寄与法によりポリマー溶解性を推算するモデルであり、モノマー単位および溶媒 の構造式だけから計算できる。ポリマーとしては各種アクリレートおよびメタクリレート 類を、溶媒としては各種芳香族を用い、純ポリマーに対する溶解性を石英スプリング法に より測定した。ゴム状のアクリレート類に関してベンゼンの溶解性試験結果と GCLF-EOS 法による予測値との比較を図 3-3-21 に示す。GCLF-EOS 法を用いればゴム状ポリマーの溶 解性を原子団より予測することが可 能である。この他に UNIFAC-FV モデ ル<sup>25)</sup>が原子団寄与法として用いるこ とができる。

図 3-3-22 にガラス状のポリメチル メタクリレート(PMMA)に対するト ルエンの溶解性を示す。ガラス状ポリ マーも溶媒により膨潤すると、可塑化 効果により定温でゴム状態へと転移 する。この現象は定温ガラス転移と呼 ばれる<sup>26)</sup>。グラフ中にその組成 W<sub>gm</sub> を書き入れた。ガラス状ポリマーは本 来非平衡状態であり、ポリマー鎖の濃 度が希薄な部分が存在する。乾燥した ガラス状ポリマーの場合、希薄な部分 に Langmuir 的な収着が起こり、通常 の溶解である Henry 型収着と併せ溶 媒活量の低い部分で溶解性が急激に 増加する。これを二重収着現象と呼ぶ <sup>27)</sup>。しかしながら、図 3-3-22 に示すよ うに膨潤した系では、ガラス状態であ るにもかかわらず、溶媒の低活量領域 で急激な溶解性の増加は観察されず、 溶解性はゴム状のポリマーに適用さ れる GCLF-EOS モデルの予測値と一 致している<sup>28)</sup>。ガラス状ポリマーで あっても溶媒によってある程度膨潤 すれば、ゴム状と同様に均一な溶液と して扱えるため Langmuir 的な吸着は 無視でき、GCLF-EOS 法により溶解性 が推算できる。この考え方は高分子が



図 3-3-21. 25℃におけるアクリレートポリマーに 対するベンゼンの溶解性および GCLF-EOS model による推算結果の比較(PMA: ポリメチルアクリ レート、PBA: ポリブチルアクリレート、PLA: ポ リラウリルアクリレート).



図 3-3-22. 25℃におけるポリメチルメタクリレート に対するトルエンの溶解性および GCLF-EOS model による推算結果の比較.

ある程度膨潤したときには適用できるが、ガス分離膜のように乾燥したガラス状ポリマーの場合には適用できず、現在のところガス収着においてフィッティングパラメーター無し に推算を行う方法は報告されていない。 <u>ポリマー中での溶媒拡散性の推算</u>充填ポリマーを直鎖状アモルファスポリマーと仮定し ているので、溶媒拡散性は自由体積理論<sup>29,30</sup>より計算できる。この理論ではポリマー体積 を絶対0度における体積であるコア体積、主鎖および側鎖の熱振動に起因する自由体積お よび主鎖のダイナミックな運動に起因するホール自由体積の3つに分ける。溶媒は系のホ ール自由体積中を拡散すると考えるため、溶媒・ポリマー混合系のホール自由体積が求ま れば拡散性が推算できる。溶媒およびポリマーそれぞれの自由体積の和が溶媒・高分子混 合系での自由体積となる。したがって混合系に対するパラメーターは無く、それぞれ純成 分の時湯体積より溶媒の高分子中での拡散性が求められる。

これらのパラメーターの中で原子団寄与法により推算できないのはポリマーの自由体



図 3-3-23. 25℃におけるベンゼンのアクリレートポリ マー中での相互拡散係数の実測値と自由体積理論によ る推算結果

積だけであるが、それは各純ポリマー の動的粘弾性測定より得られる。すで に 30 種類以上のポリマーについて求 められており、これを用いて多くの溶 媒の拡散性を推算できる。

図 3-3-23 にゴム状の各種アクリレ ートポリマー中におけるベンゼンの 相互拡散係数を示す。PMA, PBA, PLA はそれぞれポリメチルアクリレ ート、ポリブチルアクリレート、ポリ ラウリルアクリレートであり、線は自 由体積モデルによる推算結果である。 いずれのポリマー中でのベンゼンの 拡散係数も、自由体積モデルによって

良好に再現できた<sup>31)</sup>。

本来、自由体積理論はゴム状ポリマーにしか適用できなかったが、ガラス状ポリマーへ 拡張する試みもなされている<sup>32)</sup>。しかし、これまでのどのモデルも実験値に適合しなかっ たため、新たなモデルを検討した。先に説明したように、ある程度膨潤しているガラス状 ポリマーは均一系として扱えるが、この状態でもゴム状ポリマーと比較してポリマー鎖の 運動性は極端に抑制されている。つまり自由体積の温度依存性はほとんど熱振動による変 化であり、ポリマー鎖の Dynamic な運動に起因する自由体積の温度変化は無視できるほど 小さいと考えた。この仮定に基づき、自由体積モデルをガラス状ポリマーに適用した。ま た、ガラス転移点としては純ポリマーの値の代わりにポリマーと溶媒の混合物の転移点を 用いた。この値も推算が可能である<sup>33)</sup>。その他の考え方およびパラメーターは自由体積理 論と同一であり、新たなパラメーターは導入していない<sup>34)</sup>。 図 3-3-24 にガラス状ポリマーである PMMA 中でのベンゼンの拡散係数の濃度依存性を それぞれ示す。オリジナルの自由体積モデルではガラス転移点以下におけるガラス状態で の拡散性を予測できないが、我々が提案している Modified model によるガラス状態での予 測値は実験値と良好に一致している。ポリスチレン、PEMA およびトルエン、メチルアセ テートなどの系についても予測値と実験値が一致することを確認している。ただしこのモ デルは、ガスの拡散など乾燥状態にあるガラス状ポリマー中での推算には適さず、ガス分 離についてはさらに検討が必要である。

<u>*膜透過性予測*</u>上記のアモルファスポリマーの理論がそのまま細孔フィリング膜に適用で きると仮定して計算を行った。実験には、基材として多孔性高密度ポリエチレン膜(東燃 化学社製、細孔径 0.02 µm、膜厚 5µm)を、グラフトモノマーとして様々なアクリレート およびメタクリレートを用い、プラズマグラフトフィリング重合法により膜を作製した。

細孔フィリング膜では基材の束縛性により充填ポリマーの膨潤を抑える。今回用いている基材素材は結晶性の高い高密度ポリエチレンであり、結晶間を結ぶタイセグメントの弾性力により細孔に充填したポリマーの膨潤を抑制する。この考え方に基づいて膨潤抑制モデルを構築し適用した<sup>19)</sup>。パラメーターはタイセグメントの濃度だけであるが、同一の基材を用いれば常に同じ値を用いることができるはずである。細孔充填膜を用いた収着実験より今回用いる多孔性基材のf値を求め、常に同じ値を用いられることを膨潤試験から確認した。これらの推算結果を基に、Fickの式に従って膜透過性を計算した<sup>28,35,36)</sup>。

3 種類の芳香族系溶媒を用いた場合のゴム状のアクリレートを重合した膜の透過性に関 して、実験値と計算値の比較を図 3-3-25 に示す。計算にはフィッティングパラメーターが 入っていないにもかかわらず、実験値をほぼ正確に予測できていることが分かる。これら



図 3-3-24. 25℃におけるトルエンのガラス状 PMMA 中での拡散係数の実測値と修正自由体積理論による 推算結果.

の系に関して、ポリマーおよび溶媒の 化学式さえ分かれば、それぞれのポリ マーを用いた細孔フィリング膜の透 過性が計算だけから予測できること になる。

さらに、メタノールのように水素結 合のある溶媒に関しても、同様の検討 を進めている。現状では、水素結合の 数を NMR のピークシフトなどの方法 で求める必要があるため、完全なスク リーニング法にまでは至っていない <sup>37,38)</sup>。DMFC に有効に生かせるよう、 メタノール、水などの水素結合系およ びプロトン導電に関してのメカニズム解明に即したモデル構築を進める必要がある。また、 ここでは紹介しなかったが、膜モデルだけでなく、触媒層もモデル化している。膜性能を 決めれば、燃料電池性能が求められるモデル開発には既に成功している。今後は、ポリマ 一物性、触媒反応性、膜及び触媒層構造などから燃料電池全体の最適解を求める手法の確 立も進めている。



図 3-3-25. モデルによる膜透過性の計算結果および実験結果の比較.

E. マイクロ燃料電池に向けての電解質膜・電極一体型システム<sup>39)</sup>

① 目的

触媒電極と細孔フィリング電解 質膜を一体型構造とすることで、1 段階でプロトン導電性ポリマーを 電極と電解質部分それぞれの基材 細孔に充填または固定する新しい 電池を提案している<sup>39)</sup>。マイクロ DMFClのように電池自身を小型化 する用途には、有利になると考えて いる。概念を図 3-3-26 に示す。燃料 極触媒層では、触媒上で燃料から生 成したプロトンを電解質膜に導く ためのプロトン導電性ポリマーを



図 3-3-26. 細孔フィリング膜・電極層一体型システム の概念図

触媒表面にも固定している。このプロトンネットワークのほかに、メタノールが供給され る細孔を確保する必要がある。多孔性カーボン電極上に電子導電性の低いセラミックス薄 膜を形成し、さらにその上に電極触媒層を積層する。その後に電解質ポリマーを充填し、 セラミックス薄膜細孔中には密に、カーボン中には疎に充填し、一体型の細孔フィリング 膜電池の開発を目指した。無機セラミックス薄膜層と電極を一体型とするために、任意の 形状を用いることが可能となり、薄膜化が可能であり、高い寸法安定性が実現できる。ま た、膜/電極界面でのプロトン導電抵抗を非常に低くできる。

#### 2 実験

<u>電解質膜・電極一体型システムの作製</u>ノリタケ社より供給されたカーボン基材の上に非 導電性のセラミックゾルゲル薄膜を形成した。厚さ 2.5 mm、細孔径 450 nm、空孔率 34 % の多孔性カーボン基膜(電極)に粒径 100 nm のシリカゾルを塗布、乾燥後、600℃で焼成 した。シリカゾル塗布方法としては、スピンコーティングを行った。

さらに、作製した電解質基膜・電極一体型構造の細孔中に、ラジカル開始による細孔内 充填重合を用いて、上記のアクリル酸-ビニルスルホン酸共重合体(AAVS)プロトン導電性 ポリマーを充填、固定した。

<u>性能評価</u> 電解質膜のプロトン導電率は水活量1の条件で交流インピーダンス法二より測定した。メタノール透過性は蒸気透過法(Vapor Permeation)により評価を行った。20%メタノール水溶液の80℃飽和蒸気を供給し、膜モジュールを85℃に保った時のメタノール透過を調べた。Nafion117 膜に関しても、同様の試験を行い、比較した。

## 3 結果と考察

サンプルの断面を SEM-EDX により解析した結果を図 3-3-27 に示す。シリカの 10µm 厚 さの薄膜層がカーボン基材上に均一に形成したことが分かる。ポリビニルスルホン酸の S 原子分布はポリマー分布と一致する。カーボン基材上に 10µm の厚みで載っているシリカ 層の内部に S 原子が集中的に存在する。また、カーボン多孔体内部にも若干量のポリマー 分布が確認でき、シリカ層の細孔を充填するとともにカーボン表面にも連続的にポリマー が分布している。三相界面からのプロトンチャネルが膜まで形成されていることが考えら れる。



図 3-3-27. カーボン・シリカ基膜へ電解質ポリマーを充填した膜断面の SEM-EDX 観察 (a): 膜断面の SEM; (b): Si の膜断面方向の元素分布; (c):S の膜断面方向の元素分布(充填 ポリマーに対応する); (d):C の膜断面方向の元素分布.

スルホン酸基濃度の低い AAVS を充填したため、プロトン導電率は低かった。しかし、 剛直な無機細孔内に AAVS が充填されたため、膨潤抑制力は高くメタノール透過性は Nafion 117 膜の 60 分の1 であった。膜のプロトン導電率の温度依存性を図 3-3-28 に示す。 実験した期間では、130℃までの高温においても性能は安定しており、繰り返しても同様な 結果が得られた。未だデモンスト レーションの段階であるが、今後 も超小型電池として期待している。

## 3.3.2 研究成果の今後期待される 効果

細孔フィリング膜のコンセプト は、1989年に我々が提案して以来、 分離膜の分野で世界中に広がって いる。さらに、燃料電池の分野で も、本プロジェクトで我々がその 有効性を証明して以来、同様のコ ンセプトに従って研究を行うグル ープが増えてきた。日本発/本プ



図 3-3-28. 細孔フィリング膜・電極層一体型システムにおけるプロトン伝導性の温度変化.

ロジェクト発の技術として、世界に認知されている。このプロジェクトでは、細孔フィリ ング電解質膜のコンセプトを証明するにとどまらず、世界最高レベルの膜性能を示すこと ができた。また、細孔フィリング電解質膜を用いた DMFC で、高メタノール濃度(10 M) 燃料を用いて、高い出力性能を実現できたことは、リチウムイオン電池を大きく超えるエ ネルギー容量を持つ、従来にない DMFC 開発の可能性を拓くものである。

すでに、企業において細孔フィリング膜を用いた DMFC の耐久試験も行われ、60℃で長 期の安定性も確認されている。ノートパソコンなどのポータブル用途としては、実用に近 い段階にある。また、細孔フィリング膜のコンセプトに従えば、さらに高い性能(メタノ ールクロスオーバーを抑制し、耐久性、耐熱性に優れる)の膜開発も可能であり、現在も 進行中である。ポータブル用だけでなく、家庭用、自動車用の電解質膜も、細孔フィリン グ膜のコンセプトを用い、それぞれの用途に適した膜の設計・開発を実験及び計算モデリ ングの両面から続けている。近い将来、このコンセプトを基本として各種用途への設計が 実用的なレベルで可能となるだろう。

また、電解質膜だけを最適化しても電池性能の向上につながらないことは容易に予想で きる。膜に限らず、それぞれの電極においても細孔フィリング膜のような機能分担は可能 であり、電池性能全体を最適化した構造が必要である。膜・電極一体型構造も含め、各種 用途・条件に最適化した燃料電池の設計論の確立も目指している。

- 3.3.3 参考文献 (\*印は本研究プロジェクトの成果. それ以外の文献は出典のみ示す)
- 1. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld, *Solid State Ionics*, **60**, 199 (1993).
- 2. B. Baradie, J. P. Dodelet and D. Guay, J. Electroanal. Chem., 489, 101 (2000).
- 3. C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico, P. Creti, V. Baglio and V. Antonucci, *Solid State Lett.*, **4**, A31 (2001).
- 4. N. Miyake, J. S. Wainright and R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc., 148, A905 (2001).
- 5. T. Lehtinen, G. Sundholm, S. Holmberg, F. Sundholm, P. Bjornbom and M. Bursell, *Electrochim. Acta*, **43**, 1881 (1998).
- 6. K. Scott, W. M. Taama and P. Argyropoulos, J. Membrane Sci., 171, 119 (2000).
- 7. I. Honma, Y. Takeda, and J. M. Bae, *Solid State Ionics*, **120**, 255 (1999).
- 8. M. Rikukawa and K. Sanui, Prog. Polym. Sci., 25, 1463 (2000).
- 9. L. Depre, M. Ingram, C. Poinsignon and M. Popall, *Electrochimica Acta*, 45, 1377 (2000).
- 10. Y.-I. Park, M. Nagai, J. Electrochem. Soc., 148, A616 (2001).
- 11. 山口猛央、都留稔了、中尾真一、木村尚史、特許第2835342 号
- 12. T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, Macromolecules, 24, 5522 (1991).
- 13\*. "Plasma-graft Pore-filling Electrolyte Membranes Using a Porous Poly(tetrafluoroethylene). Substrate", Takeo Yamaguchi, Hideki Hayashi, Seiji Kasahara and Shin-ichi Nakao, *Electrochemistry*, **70** (No. 12), 950-952 (2002).
- 14\*. 「プラズマグラフト重合法による PTFE 多孔基材を用いた細孔フィリング電解質膜の開発」山口猛央, 笠原清司, 中尾真一, 化学工学論文集, 29 (No.2), 159-163 (2003).
- 15. T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 34, 1203 (1996).
- Y.-J. Choi, S.H. Moon, T. Yamaguchi, S. Nakao, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 41, 1216 (2003).
- 17. I. Inagaki, S. Tasaka and Y. Goto; J. Appl. Polym. Sci., 66, 77 (1997).
- 18. S. Tsuneda, H. Shinano, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, *Biotechnology Progress*, **10**, 76 (1994).
- 19. Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **35**, 469 (1997).
- 20\*. "Pore-Filling Type Polymer Electrolyte Membranes for a Direct Methanol Fuel Cell", Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata and Shin-ichi Nakao, J. Membrane Sci., 214 (No. 2), 283-292 (2003).
- 21\*. "Polymer electrolyte membranes with pore-filling structure for a direct methanol fuel cell", Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata and Shin-ichi Nakao, *Advanced Materials*, 15 (No.14), 1198-1201 (2003).
- 22\*. "Performance of a pore-filling electrolyte membrane in hydrogen-oxygen polymer electrolyte fuel cell", Hironori Nishimura and Takeo Yamaguchi, , *Electrochemical and Solid-State Letters*, in press (2004).
- 23. J.Y. Park, D.R. Paul, J. Membrane Sci., 125, 23 (1997).
- 24. B.C. Lee, R.P. Danner, AIChE J., 42, 837 (1996).
- 25. T. Oishi, J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 333 (1978).
- 26. P.R. Couchman, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978).

- 27. W.R. Vieth, J.M. Howell, J.H. Hsieh, J. Membrane Sci., 1, 177 (1976).
- 28\*. "Prediction of solvent solubility, diffusivity and permeability in glassy polymeric membranes", Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, and Shin-ichi Nakao, *Polymer*, 42 (No.12), 5225-5232 (2001).
- 29. .S. Vrentas, J.L. Duda, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 403 (1977).
- 30. J.M. Zielinski and J.L. Duda, AIChE J., 38, 405 (1992).
- 31\*. "Prediction and estimation of solvent diffusivities in polyacrylate and polymethacrylates", T. Yamaguchi, B.-G. Wang, E. Matsuda, S. Suzuki and S. Nakao, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **41** (No.12), 1393-1400 (2003).
- 32. J.S. Vrentas, C.M. Vrentas, *Macromolecules*, 27, 5570 (1994).
- 33. P.R. Couchman, F.E. Karasz, *Macromolecules*, **11**, 117 (1978).
- 34\* ."Solvent diffusion in amorphous glassy polymers", Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi. and Shin-ichi Nakao, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **38** (No. 6), 846-856 (2000).
- 35. T. Yamaguchi, Y. Miyazaki, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 177 (1998).
- 36. B.-G. Wang, Y. Miyazaki, T. Yamaguchi, S. Nakao, J. Membrane Sci., 164, 25 (2000).
- 37\*. "Prediction of the solubility of chloroform in acrylate polymer mixtures with inclusion of the hydrogen-bonding effect", Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, and Shin-ichi Nakao, J. Phys. Chem. B, 105 (No. 15), 3143-3149 (2001).
- 38\*. "Effect of molecular association on solubility, diffusion and permeability in polymeric membranes", Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, and Shin-ichi Nakao, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 38 (No. 6), 171-181 (2000).
- 39\*. "Pore-filling electrolyte membrane-electrode integrated system for Direct Methanol Fuel Cell application", Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair and Shin-ichi Nakao, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (No. 11), A1448-A1453 (2002).

## 3. 4 電解質膜-触媒層-体型基膜の開発(基膜開発グループ)

3.4.1 研究内容及び成果

#### A. 一体型電解質層製膜用多孔質電極基膜の開発

①目的

DMFC 用電解質膜-触媒層一体型構造 <sup>1-6)</sup>のための電極基膜として、導電性多孔質材料 を開発することが目的である。材料および方法としては、カーボン粒子+バインダー、有 機樹脂の炭化、自己焼結性カーボン原料の焼成を検討した結果、自己焼結性カーボン原料 の焼成が適切であることを見出した。この自己焼結性カーボン原料を用い、成型圧の違い による焼成品の性能(目標値:細孔径 1 µ m以上、気孔率 30%以上)を見ることで、プレ ス成型条件および焼成方法を確立することを目的とする。

## ②実験

試験の手順としては、粒径 10 μm の自己焼結性カーボン粒子を、カーボンまたはステン レス製型に入れ、1分間加圧した後、圧を開放したまま Ar 雰囲気で焼成した。その際の 焼成スケジュールを以下に示す。

100℃→2℃/min→1000℃→2時間保持→放冷 水銀圧入法にて細孔径と気孔率を、SEMにより微細構造を観察した。

## ③結果と考察

焼成後のカーボン基材の SEM 写真を図 3-4-1 に示す。



図 3-4-1. 焼成後のカーボン基材 SEM 観察結果.

プレス成型時のプレス圧と、焼成後の細孔径、気孔率との関係を図 3-4-2 にそれぞれ示す。



図 3-4-2. プレス成型圧と細孔径(左)と、気孔率(右)との関係.

表面、断面形状の SEM 観察から、焼成後のカーボン基材は多孔質になっていることが 確認できた。

水銀圧入法による測定結果から、成型圧を高くしていくと、平均細孔径、気孔率ともに 小さくなっていることがわかった。目標とする細孔径、気孔率を得るためには成型圧は65 kg/cm<sup>2</sup>必要であるが、プレス圧によって焼成後の電極細孔径や気孔率を制御出来ること が確認できた。

この基材比抵抗は、1.0×10<sup>-2</sup> Q·m であり、DMFC 用電極として有望であることが確認 できた。また、この基材の3点曲げ強度は 20MPa 程度あり、電池としての使用やハンド リングにおいても扱いやすい材料であることがわかった。

## B. 触媒担持カーボン膜の開発

①目的

前節で得られた多孔質カーボン基材上に、触媒層として触媒担持カーボン粒子による多 孔質膜を製膜することを試みた。

#### ②実験

触媒担持カーボンスラリー作製

カーボン基材として、A節で作製したカーボン基材(細孔径 1.5 μm、気孔率 35%)を 使用した。

予備試験として行ったカーボン膜スラリー調合(レゾール系樹脂を結着剤として使用したもの)を参考にして、スラリーの調合を行った。最適なスラリー濃度がわかっていないため、スラリー濃度の薄いものを使用し、予備試験としてスラリー濃度およびディップ回数の検討を行った。今回行ったスラリーの調合を表 3-4-1 に示す。

触媒担持カーボン粒子は、市販の PtRu 触媒(Pt30%、Ru23%) 担持カーボンブラック を使用し、ポリ容器にアルミナ玉石と水、可塑剤、分散剤、触媒を加え、30 分間混合しス ラリーを作製した。

	₹ J- <del>+</del> -1	加州国内人口、小学人人	ノールリロ・	
触媒担持カーボン 原料濃度 /wt%	蒸留水 /g	触媒担持カーボン 原料 /g	可塑剤 /g	分散剤 /g
5	95	1.2	1.8	2.4
2.5	97.3	0.6	0.9	1.2
1. 25	98.6	0.3	0. 45	0.6
0.5	99.4	0.12	0. 18	0. 24

表 3-4-1 触媒担持カーボンスラリー調合.

触媒担持カーボン製膜

カーボン基材は紙やすり(SiC #1000)で研磨し、超音波洗浄後、80℃で2時間乾燥を行ったものを用いた。スラリー濃度を変えてディップコートを数回行い、80℃で3時間乾燥後、N2雰囲気で焼成した。その際の焼成スケジュールを以下に示す。

20℃→1℃/min→520℃→1時間保持→520℃→放冷 計約 15 時間

#### 評価

膜の細孔分布、気孔率(水銀圧入法)、および SEM/EDX 観察により物性等を評価した。 また、同時にガス透過性能(パームポロメータ)、面粗度の測定も行った。

## ③結果と考察

<u>
膜状態</u>スラリー濃度について検討を行った。スラリー濃度と触媒担持量と焼成後の膜の 状態を表 3-4-2 に示す。

	スラリー濃度 /wt%			カーボン膜表面		触媒担持	
1 層目	2 層目	3 層目	4 層目	5 層目	状態	傾向	/mg·cm <sup>-2</sup>
0.5	-	-	-	-	×	悪化	0. 11
1.25	-	-	-	-	×	$\wedge$	0. 22
2.5	-	-	-	-	×		0.33
5.0	-	-	-	-	×		0.44
1.25	1.25	-	-	-	×		0.33
5.0	5.0	-	-	-	×		0. 77
2.5	0.5	-	-	-	$\bigtriangleup$		0.44
2.5	1.25	-	-	-	$\bigtriangleup$		0.44
2.5	1.25	0.5	-	-	$\bigtriangleup$		0.55
2.5	1.25	1.25	-	-	$\bigtriangleup$		0. 62
2.5	2.5	-	-	-	$\bigtriangleup$		0.55
5.0	2.5	-	-	-	$\bigtriangleup$		0.67
2.5	2.5	1.25	-	-	$\bigtriangleup$		0. 61
2.5	2.5	2.5	-	-	$\bigtriangleup$		0. 27
2.5	2.5	2.5	2.5	-	$\bigtriangleup$	$\vee$	0.33
2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0	良化	0.46
(0.0.4)					5 H - H - 1	V.044 5 -	5 + 10 \

表 3-4-2. 触媒担持カーボン製膜結果.

(○:3 枚中全数クラックなし、△:3 枚中1 枚以上クラックなし、×:3 枚クラックあり)

- 1 層コートではすべての膜の表面に SEM でクラックが確認された。0.5 および 1.25 wt%のスラリーを用いてディップコートした膜は、基材の凹凸が減少していなかった。
   2.5 および 5.0 wt%のスラリーを用いてディップコートした膜は薄い濃度のものに比べると基材の凹凸が減少していた。
- 同じ濃度のスラリーを用いた2層コートでは2.5 wt%のスラリーを用いた膜が最も表面状態がよくなっていた。スラリー濃度1.25 wt%のものを用いた膜は、基材の凹凸を減少させることができずクラックを埋めることができなかった。スラリー濃度5.0 wt%のものを用いた膜は、カーボン膜(触媒なし)の膜厚が厚すぎるときと同様の表面状



図 3-4-3. カーボン膜表面(左)と断面(右)の SEM 写真

態をしており、クラックが確認 された。

 スラリー濃度 2.5 wt%のものを 用いてディップ回数を増やした 膜の表面状態は良好になってい った。

2.5 wt%のスラリーを用いて5回ディ ップした膜は良好な性状を示した。

<u>SEM/EDX 結果</u> 2.5 wt%スラリーを 用いて 5 回ディップした触媒担持カ ーボン膜の断面及び表面の SEM 像を 図 3-4-3 に示す。また、断面の深さ方 向の EDX 測定結果を図 3-4-4 に示す。



図 3-4-4. カーボン膜の断面深さ方向の EDX

- ・膜厚 10 µm 程度で表面にクラックのない触媒担持カーボン膜ができた。
- ・Pt/Ru 触媒の表面への選択担持ができた。

<u>
膜性能:カーボン基材の細孔分布と気孔率および面粗度の評価</u> 2.5 wt%スラリーを用い て作製したバルク体の細孔分布と気孔率、2.5 wt%スラリーを用いて5回ディップした触 媒担持カーボン膜の面粗度の評価を行った結果を表 3-4-3 に示す。カーボン基材及び 2.5 wt%スラリーを用いて5回ディップした触媒担持カーボン膜のガス透過を図3-4-5に示す。 比較のために細孔径1µmのアルミナ支持体のデータを同時に示した。

表 3-4-3. カーボン膜性能.

	細孔径 /μ <b>m</b>	気孔率 /%	面粗度 /μ <b>m</b>
カーボン基材	1. 51	34.9	2.04
触媒担持カーボン膜	0.07	57.2	1. 18



図 3-4-5. パームポロメータによるガス透過性能比較.

- カーボン基材と比較して、触媒担持カーボン膜を製膜することで面粗度は 2.04 µm から 1.18 µm まで向上した。
- ・ 触媒担持カーボン膜はガス分離膜製膜用アルミナ製支持体の2倍程度のガス透過性能 を示した。

考察 今回得られた結果についての考察を以下にまとめる。

- スラリー濃度 2.5 wt%のものを5回ディップコートすることで面粗度が 2.04 µm から 1.18 µm まで向上した。また、複数回ディップする場合に同濃度のスラリーが残った 欠陥を埋めるのに適していると考えられるが、今回はサンプルを作製して提供するこ とを目標としたため最適化は行っていない。最適化するには 1.25 wt%のように薄いス ラリーを複数回ディップコートすることや、2.5 wt%付近で細かく濃度を変えること、 一層目を5 wt%のように濃いスラリーを用い二層目以降を 2.5 wt%で複数回ディップ コートを行うことが必要になると考えられる。
- スラリー濃度 2.5 wt%で 5 回ディップコートすれば触媒担持カーボン膜は製膜できる という方向性が示された。ただし、カーボン膜上に無機多孔膜+電解質ポリマー層を製 膜した場合に、一層目の膜クラック等が問題となって剥離や割れが起こる可能性もあ る。その際の触媒担持カーボン膜改良において今回のデータは参考になると考えられ る。
- SEM 写真から、欠陥のない触媒担持カーボン膜を製膜でき、膜厚は 10 µm 程度であった。目標値である 10~20 µm をほぼ満たしていた。
- ・ EDX の結果から、あらかじめ触媒を担持したカーボン膜を導入することにより Pt/Ru 触媒の表面への選択担持が確認できた。DMFC では使用 Pt 量の減少という面からも この方法は非常に有効であると考えられる。
- ガス透過性能は細孔径1µmのアルミナ支持体より高く、十分であると考えられる。今後、電解質ポリマーとあわせて最適化することでマイクロからミリサイズの燃料電池 セル材料として有望であると考えられる。

#### C. 電解質充填用多孔質無機膜の開発

#### ①目的

B節までで製膜した触媒担持カーボン層上にプロトン導電性ポリマーを充填するための シリカ層およびアルミナ層を合成することを試みる。また、製膜した無機膜細孔内に電解 質成分を導入し、電池の出力測定を行う。

#### ②実験

<u>シリカ層</u>触媒担持カーボン膜を SEM で観察し、欠陥のないものを用いた。蒸留水に調 製した H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> とシリカを加えて超音波洗浄機を用いて攪拌した後、静置して大きな粒子を 沈降させた。スラリーの上澄み液をペーパーによって表面に塗布し、80℃で乾燥させた。 デジタルマルチメーター(カスタム製)を用い、電極をランダムに 5 箇所接触させて導通チ ェックを行い、導通がないこと(抵抗が 50 Ω以上)を確認した。上澄みのスラリーを用い てディップコートを行い 80℃で乾燥、N2 雰囲気で焼成した。その際の焼成スケジュール を以下に示す。

20℃→1℃/min→500℃→1 時間保持→500℃→放冷 計約 14 時間

<u>アルミナ層</u>カーボン基材の表面を研磨して製膜用として用いた。アルミナ粉末とアルコ ール、バインダーをボールミルで24時間混合、分散した後、真空脱泡を行いアルミナペ ーストを得た。このアルミナペーストをカーボン基材表面上にディップコートし、80℃で 乾燥後 N<sub>2</sub> 雰囲気で焼成を行った。デジタルマルチメーターを用い、電極をランダムに接 触させて導通チェックを行い、導通がないことを確認した。

得られた多孔質無機膜細孔内に Nafion 溶液を導入し、触媒として PtRu を 1mg/cm<sup>2</sup>導入して無機細孔充填型電解質 MEA を得た。膜の微細構造と元素分布には SEM/EDX を用いた。また、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>燃料電池での電流-電圧特性の測定を行った。

#### ③結果と考察

<u>製膜(シリカ)</u> 表面にシリカを塗布して乾燥する作業を1回行うことで、大部分の膜で 表面の導通がなくなった。一部導通のある膜と導通のない膜の表面にシリカを塗布して乾 燥する作業を再度行った。その結果、全ての膜表面で導通がなくなったので、シリカディ ップコートを行い製膜した。SEM により評価した結果、1回塗布した膜の8割にひび割れ のないシリカ膜が製膜できた。1回塗布した膜の一部および2回塗布した膜全てにひび割 れが観察された。

シリカを1回塗布することで、触媒担持カーボン膜上にひび割れのないシリカ膜を 合成することができ、膜厚は1µm であった。理論的には膜厚は薄い方が透過速度の 向上があると考えられており、目標値の10µm 以下を満たしていた。

シリカを2回塗布した膜は表面にひび割れが生じていた。シリカ膜にポリマーを担 持する場合、シリカ膜にひび割れが生じているとシリカ層の剥離が起こることがわか っている。ひび割れの生じる原因としては膜厚が4µm程度と厚くなってしまったた めであると考えられ、シリカは1回塗布が望ましいと思われる。

<u>SEM/EDX 結果(シリカ)</u> 触媒担持カーボン膜上に製膜したシリカ膜の断面及び表面の SEM 像を図 3-4-6 に示す。また、断面の深さ方向の EDX 測定結果を図 3-4-7 に示す。


図 3-4-6. 触媒担持カーボン膜上に製膜したシリカ膜の表面(左)および断面(右)の SEM 写真



図 3-4-7. 触媒担持カーボン膜上シリカ膜の断面深さ方向の EDX.

EDX の結果から、シリカ膜はカーボン膜内部に浸透せず、表面に製膜できていることが 確かめられた。

このシリカ膜細孔内にポリマー充填(Nafion等)を試みた。しかし、ポリマー導入時に 膜剥離や膜破損が起こり、燃料電池の出力測定はできなかった。より強固に結合する無機 材料および導入方法の検討が必要であると考えられる。 <u>製膜(アルミナ)</u> 触媒担持カーボン膜上に製膜したアルミナ膜の断面及び表面の SEM 像を図 3-4-8 に示す。



表面

断面

図 3-4-8. 触媒担持カーボン膜上に製膜したアルミナ膜の断面及び表面の SEM 写真.

クラックや剥離が無く、多孔質なアルミナ膜が製膜出来ていることが確認できた。シリ カよりもアルミナを用いた方がカーボン膜との整合性が良く、より強固な膜が形成できる ことがわかった。

<u>SEM/EDX 結果(アルミナ)</u> アルミナカーボン基材上に製膜したアルミナ多孔膜/Nafiom 充填電解質膜断面の SEM 像、および断面の深さ方向の EDX 測定結果を図 3-4-9 に示す。



図 3-4-9. カーボン基材上に製膜したアルミナ-Nafion 充填膜膜の断面 EDX (F,AI).

断面 SEM および断面深さ方向 EDX より、多孔質カーボン基材上にアルミナ多孔質膜 が製膜され、さらにその細孔内に電解質成分である Nafion が充填されていることが確認 できた。

今回は適性構造の確認のため、市販のパーフルオロスルホン酸系ポリマーNaifon を使用 したが、本来は炭化水素系ポリマーを充填するためのものである。ただ、アルミナ膜を使 用した場合、シリカ膜と違いポリマー導入時にクラックや剥離等が見られないほど強固で あるため、充填ポリマーを炭化水素系にしても同様に充填できると考えられる。

<u>出力測定</u>上記のように作製した細孔充填電解質膜を用い、カーボン基材側をカソードとし、カーボンペーパー上に塗布した PtRu 触媒層をアノードとして、MEA を作製した。この模式図を図 3-4-10 に示す。水素酸素燃料電池の出力特性を図 3-4-11 に、DMFC の出力特性を図 3-4-12 に示す。



図 3-4-10. 細孔充填電解質膜-触媒層一体型 MEA の模式図



図 3-4-11. 新型 MEA を用いた H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>燃料電池の出力特性. 実効電極幾何面積=4.9 cm<sup>2</sup>(直径 2.5 cm), Pt 触媒担持量=0.8 mg/cm<sup>2</sup>(アノード, カソードとも), セル温度=ガス加湿器温度 =80℃, H<sub>2</sub>流量 500 mL/min, O<sub>2</sub>流量 1500 mL/min.

.



図 3-4-12. 新型 MEA を用いた DMFC の出力特性. 実効電極幾何面積=4.9 cm<sup>2</sup>(直径 2.5 cm), Pt 触媒担持量=0.8 mg/cm<sup>2</sup>(アノード, カソードとも), セル温度=酸素ガス加湿器温度=80℃, 1 M CH<sub>3</sub>OH 3 mL/min, O<sub>2</sub>流量 1500 mL/min.

新型 MEA を用いた H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>燃料電池は約 0.95 V の開回路電圧を示し、数十 mA/cm<sup>2</sup>のオ ーダーではあるが、出力を確認できた。DMFC においては、約 0.78 V の開回路電圧を示 し、10 mA/cm<sup>2</sup>程度ではあるが、出力を確認できた。従来の平板タイプ電池と比較すると 出力特性は低いが、本プロジェクトの目標である、無機膜細孔充填型電解質膜という新規 構造において発電を行うことができたというのは大きな成果である。今後、触媒導入法、 燃料の流れ等の改良により高出力を見込むことができる。

#### 3.4.2 研究成果の今後期待される効果

今回開発を行った電解質-触媒層一体型構造を用いて実際に発電が確認できたことは、 非常に画期的なものである。本構造は将来特にマイクロタイプの燃料電池への応用が期待 できる。

3.4.3 参考文献(\*印は本研究プロジェクトの成果. それ以外の文献は出典のみ示す)

- 1. I. Honma, S. Nomura, and H. Nakajima, J. Membr. Sci., 185, 83 (2001).
- D. H. Jung, Y. B. Myoung, S. Y. Cho, D. R. Shin and D. H. Peck, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 26, 1263 (2001).
- 3. E. Peled, T. Duvdevani, and A. Melman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 210 (1998).
- 4. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources.*, **103**, 1 (2001).
- 5. D. J. Jones and J. Rozière, J. Membr. Sci., 185, 41 (2001).
- 6. Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair, Shin-ichi Nakao (コンポジット電解質グ ループ), "Pore-Filling Electrolyte Membrane-Electrode Integrated System for Direct Methanol Fuel Cell Application", *J. Electrochem. Soc.*, **149** (No.11), A1448-1453 (2002).

## 4. 研究実施体制

(1)体制



触媒電解質一体型基膜の開発を担

●研究開発課題と研究グループとの相関

	研究開発課題		研究グループ:プロジェクト研究独特の 全体目標設定,情報共有,相乗効果
0	耐食性・高性能電極触媒		電池評価グループ(山梨大) ^、、
0	触媒機構の解明 → 設計		イト (山口大, H15年度より) フィート <sup>*</sup> ハ <sup>*</sup> ック
0	耐熱性電解質膜	$\square$	∨ ハイブリッド電解質グループ(静岡大)
0	低クロスオーバー電解質膜	4	コンポジット電解質グループ(東京大)
0	新型膜電極接合体	$\leq$	J フィート・ハック
			~ 基膜開発グループ(ノリタケ)

# (2) メンバー表

①電池評価グループ

	1	1		
氏 名	所 属	役職	研究項目	参加時期
渡辺 政廣	山梨大学	教授	研究統括	平成11年11月~
	クリーンエネルギー研究		合金電極触媒活性と	平成16年10月
	センター		DMFC 性能の総合的評価	
内田 裕之	山梨大学	教授	合金電極触媒の原子ス	平成11年11月~
	大学院医学工学		ケール解析	平成16年10月
	総合研究部			
宮武 健治	山梨大学	助教授	耐熱性電解質膜の合成	平成 13 年 7 月~
	クリーンエネルギー研究		とキャラクタリセ、ーション	平成 16 年 10 月
	センター			
五十嵐 寛	山梨大学工学部	助手	合金触媒の調製・キャラクタリ	平成 11 年 11 月~
			t <sup>゙</sup> ーションとDMFC運転試験	平成 13 年 2月
林豊美	山梨大学クリーンエネ	研究補助	研究チーム事務	平成 11 年 11~
	ルギー研究センター	員		平成 16 年 10 月
鈴木 章泰	山梨大学工学部	教授	高分子電解質膜の機械	平成 12 年 4 月~
			的強度の解析	平成 15 年 3 月
奥崎 秀典	山梨大学工学部	助手	耐熱性高分子電解質膜	平成 12 年 4 月~
			の特性解析	平成 15 年 3 月
Yongchun	中国Shenyang	教授	合金電極触媒のメタノ	平成 12 年 5 月~
Zhu	Medical		ール酸化活性評価	平成 13 年 4 月
	College			
若林 宣彰	山梨大学クリーンエネ	CREST	合金電極触媒のスクリ	平成 13 年 4 月~
	ルギー研究センター	研究員	ーニング試験	平成 16 年 10 月
樋口 栄次	山梨大学クリーンエネ	CREST	DMFC 膜電極接合体の作	平成14年4月~
	ルギー研究センター	研究員	製と試験	平成16年10月
魚崎 浩平	北海道大学大学	教授	SHG 法による合金電極表	平成 12 年 4 月~
	院理学研究科		面電子状態解析	平成 15 年 3 月
八木 一三	北海道大学大学	講師	SHG 法による CO-合金表	平成 12 年 4 月~
	院理学研究科		面電子相互作用解析	平成 15 年 3 月
Li-Jun Wan	中国科学院	教授	DMFC 合金触媒解析	平成 13 年 7 月~平成
	化学研究所			13 年 9 月,平成 13 年
				11月,平成15年8月
Ulrich	ドイツ・ミュンヘン	教授	DMFC 用 MEA の機能解析	平成 13 年 11 月
Stimming	工科大学			
Shaojun Dong	中国長春科学研	教授	高分子電解質の設計	平成 13 年 11 月
	究センター			
Shueh-Lin	台湾National	助教授	合金電極表面の電気化	平成 12 年 7 月~
Yau	Central		学 STM 観察	平成 12 年 8月
	University			

Tobias Beck	ドイツ・ミュンヘン	大学院生	合金触媒表面解析	平成 12 年 7 月~
	工科大学			平成 12 年 8月
Morton Litt	米国Case	教授	耐熱性高分子電解質の	平成 12 年 10 月
	Western		合成	
	Reserve			
	University			

Elkang	中国長春科学研	教授	メタノール酸化電極触	平成 12 年 11 月
Wang	究センター		媒の設計	
伊藤哲男	山梨大学	学生	合金電極触媒作用の解	平成 11 年 11 月~
			析	平成 12 年 3 月
小塚ひとみ	山梨大学	学生	EQCN による電極触媒	平成 11 年 11 月~
			作用の解析	平成 13 年 3 月
守谷憲造	山梨大学	学生	ガス拡散電極の設計	平成 11 年 11 月~
				平成 13 年 3 月
矢島孝博	山梨大学	学生	赤外分光法による電極	平成 11 年 11 月~
			反応機構の解析	平成 16 年 10 月
森山隆彦	山梨大学	学生	合金電極表面の電気化	平成 11 年 11 月~
			学STM観察	平成 14 年 3 月
田中 守	山梨大学	学生	酸素還元合金触媒の探	平成 11 年 11 月~
			索	平成 14 年 3 月
松浦勇希	山梨大学	学生	XPS-UPS による合金の	平成 12 年 4 月~
			電子状態解析	平成 14 年 3 月
山田佳史	山梨大学	学生	耐熱性 ab-PBI 電解質	平成 12 年 4 月~
			の機能解析	平成 14 年 3 月
浅野直紀	山梨大学	学生	耐熱性炭化水素電解質	平成 12 年 4 月~
			の合成	平成 16 年 10 月
萩原裕記	山梨大学	学生	白金高分散電解質の調	平成 12 年 4 月~
			製と評価	平成 16 年 10 月
伊藤 恵	山梨大学	学生	合金電極表面の電気化	平成 13 年 4 月~
			学STM観察	平成 16 年 3 月
榎本 晋	山梨大学	学生	酸素還元合金触媒の設	平成 13 年 4 月~
			計	平成 16 年 3 月
川島桂	山梨大学	学生	EC-XPS による合金の	平成 13 年 4 月~
			電子状態解析	平成 16 年 3 月
大神田貴治	山梨大学	学生	合金電極に吸着した CO	平成 14 年 4 月~
			の電気化学 STM 観察	平成 16 年 10 月
竹内かほり	山梨大学	学生	メタノール酸化合金触	平成 14 年 4 月~
			媒の探索	平成 16 年 10 月
能見佳武	山梨大学	学生	EQCN による電極触媒	平成 14 年 4 月~
			作用の解析	平成 16 年 10 月
広瀬義和	山梨大学	学生	EC-XPS による合金の	平成 14 年 4 月~
			電子状態解析	平成 16 年 10 月
武市真之	山梨大学	学生	CFDE 法による酸素還	平成 15 年 4 月~

			元活性の評価	平成 16 年 10 月
Jung Min	山梨大学	学生	DMFC 用新型 MEA の設計	平成 15 年 4 月~
Song				平成 16 年 10 月
岡本健一	山口大学工学部	教授	耐熱性炭化水素系電解	平成 15 年 4 月~
			質膜の開発	平成 16 年 10 月
田中一宏	山口大学工学部	助教授	膜のモルホロジーの解	平成 16 年 4 月~
			析	平成 16 年 10 月
山田音夫	山口大学 VBL	博士	MEAの作製とDMFC 発電	平成 16 年 4 月~
		研究員	特性	平成 16 年 10 月
尹燕	山口大学 VBL	博士	スルホン化ポリイミド	平成 16 年 4 月~
		研究員	の合成とキャラクタリ	平成 16 年 10 月
			ゼーション	

②ハイブリッド電解質グループ					
氏名	所属	役職	研究項目	参加時期	
藤波達雄	静岡大学工学部	教授	サブグループの統括	平成11年11月~	
				平成16年10月	
Mary Anne	静岡大学工学部	助教授	電解質の評価	平成11年11月~	
Mehta				平成13年7月	
昆野昭則	静岡大学工学部	助教授	電解質の評価	平成15年4月~	
				平成16年10月	
楊 云松	静岡大学工学部	CREST 研	電解質の合成	平成12年7月~	
		究員		平成13年6月	
鈴木浩司	静岡大学工学部	CREST 研	電解質の合成と評価	平成13年10月~	
		究員		平成14年7月	
Gamaralalage	静岡大学工学部	CREST 研	電解質の合成	平成15年10月~	
Rajanya Asoka		究員		平成16年3月	
Kumara					
吉田泰章	静岡大学大学院	学生	電解質の合成	平成11年11月~	
	理工学研究科			平成13年3月	
伊藤智紀	同上	学生	電解質膜の調製	平成12年4月~	
				平成14年3月	
宮野大助	同上	学生	電解質膜の調製	平成13年4月~	
				平成15年3月	
岡本忠明	同上	学生	電解質膜の調製	平成14年4月~	
				平成16年3月	
小澤正彦	同上	学生	電解質膜の調製	平成15年4月~	
				平成16年10月	
永橋邦彦	同上	学生	電解質膜の調製	平成15年4月~	
				平成16年10月	

③コンポジット電解質グループ

氏 名	所 属	役職	担当する研究項目	参加時期
中尾 真一	東京大学	教授	メタノール透過・プロト	平成 11 年 11 月~
			ン伝導特性の解析	平成 16 年 10 月
山口 猛央	東京大学	助教授	細孔充填型電解質膜の開	平成 11 年 11 月~
			発・試験、燃料電池全体	平成 16 年 10 月
			の開発・試験、物性推算	
			法による電解質設計	
高羽 洋充	東京大学	助手	計算によるプロトン伝導	平成 11 年 11 月~
			特性の解析	平成 15 年 3 月
鈴木 貴登	東京大学	大学院生	電池性能予測モデルの開	平成 12 年 4 月~
			発、電池構造評価	平成14年3月
水畑 広隆	東京大学	大学院生	電極構造最適化技術の検	平成 13 年 4 月~
			討	平成 15 年 3 月
西山 陽介	東京大学	大学院生	電極性能予測モデルの開	平成 14 年 4 月~
			発と最適構造の検討	平成16年3月
山内 亮子	東京大学	大学院生	電池性能予測モデルの開	平成 15 年 4 月~
			発と最適化構造の提案	平成 16 年 10 月
李 柱明	東京大学	大学院生	MEA 作製と電池性能評	平成 15 年 4 月~
			価	平成 16 年 10 月
Jimmy	東京大学	大学院生	新規耐熱性電解質ポリマ	平成15年4月~
			ーの提案	平成 16 年 10 月
Balagopal N.	東京大学	研究員	触媒電解質一体型電池用	平成 12 年 4 月~
Nair			シリカ層の開発	平成 13 年 3 月
川勝 孝弘	東京大学	研究員	電池内物質移動解析、評	平成 12 年 12 月~
			価	平成14年3月
西村 浩宣	東京大学	CREST 研	燃料電池性能評価·	平成 13 年 4 月~
		究員	電池構造最適化	平成15年5月
宮田 房枝	東京大学	CREST 技	電解質膜作製	平成 12 年 4 月~
		術員		平成 16 年 10 月
井原 佳織	東京大学	研究補助	重合実験補助	平成 12 年 4 月~
		員		平成 16 年 10 月
王 暁琳	清華大学	教授	ポリマー中のプロトン伝	平成 13 年 4 月~
			導機構の解析	平成 16 年 3 月
王 保国	清華大学	助教授	物性推算法によるポリマ	平成 13 年 4 月~
			一物性の予測および物性	平成 16 年 3 月
			測定	
Sreekumar	東京大学	CREST 研	細孔フィリング膜 MEA	平成 15 年 4 月~
Kurungot		究員	の開発・評価	平成 15 年 6 月
周華	東京大学	CREST 研	新規細孔フィリング膜の	平成 15 年 10 月~
		究員	開発・評価	平成16年9月

④基膜開発グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
田口久富	ノリタケカンハ゜ニーリミテト゛ 研究開発センター	グループ リーダー	触媒電解質一体 型基膜の開発	平成 11 年 11 月~ 平成 16 年 9 月
Balagopal N. Nair	ノリタケカンハ゜ニーリミテト゛ 研究開発センター	研究員	触媒電解質一体 型基膜の開発	平成 11 年 11 月~ 平成 16 年 9 月
安藤泰典	ノリタケカンハ゜ニーリミテト゛ 研究開発センター	研究員	触媒電解質一体 型基膜の開発	平成 11 年 11 月~ 平成 12 年 9 月
間瀬茂和	ノリタケカンハ゜ニーリミテト゛ 研究開発センター	研究員	触媒電解質一体 型基膜の開発	平成 11 年 11 月~ 平成 12 年 9 月
吉川大士	ノリタケカンハ゜ニーリミテト゛ 研究開発センター	研究員	触媒電解質一体 型基膜の開発	平成 11 年 11 月~ 平成 16 年 9 月

# 5. 研究期間中の主な活動

(1)	ワー	・クシ	ノヨッ	ップ・	シン	ィポジウ	ノム等

年月日	名称	場所	参加 人数	概要
◎国際ワーク	ンョップ			
平成 13 年 11 月 12 日~ 13 日	国際燃料電池ワーク ショップ 2001	甲府富士屋ホ テル	200	研究代表者による表記ワークシ ョップの主催と各グループの研 究成果のポスター発表と研究打 ち合わせを行った。
◎研究チーム会	全体会議			•
平成 12 年 10 月 6 日	研究チーム会議	山梨大学地域 共同開発研究 センター	27	これまでの各研究チーム研究成 果の報告を行った。また、この 分野で著名な米国の研究者 Litt 教授を招聘し、高温運転メタノ ール直接型燃料電池の重要な要 素技術である高分子電解質膜に 関して議論した。
平成15年 12月13日	研究チーム会議	山梨大学クリーンェ ネルギー研究センター	14	これまでの各研究チーム研究成 果の報告を行った。
◎研究グルーこ	」 プ間の研究打ち合わせ会	└		
平成 11 年 11 月 17 日	コンホ°ジ゙ット電解質ゲルー フ°と基膜開発ゲルーフ° の研究打ち合わせ	東京大学	5	細孔充填電解質に関する研究方 針の打ち合わせ
平成 12 年 4 月 12 日	同上	東京大学	5	細孔充填電解質に関する研究進 捗状況の確認と研究方針の打ち 合わせ
平成 13 年 3 月 23 日	同上	東京大学	4	細孔充填電解質に関する研究進 捗状況の確認と研究方針の打ち 合わせ
平成 14 年 3 月 20 日	同上	東京大学	8	細孔充填電解質に関する研究進 捗状況の確認と研究方針の打ち 合わせ
平成14年 6月19日	電池評価グループとハイ ブリッド電解質グループ の研究打ち合わせ	山梨大学クリーンェ ネルギー研究センター	7	DMFC 用新型 MEA の開発につ いて研究打ち合わせを行った。
平成 14 年 11 月 18 日	コンポジット電解質グル- プと基膜開発グループ の研究打ち合わせ	東京大学	5	カーボン基膜開発に関する研究 進捗状況の確認と研究方針の打 ち合わせ
平成 15 年 10 月 10 日	同上	東京大学	5	カーボン基膜開発に関する研究 進捗状況の確認と研究方針の打 ち合わせ

平成 16 年 6 月 18 日	同上	東京大学	4	カーボン基膜開発に関する研究 進捗状況の確認と研究方針の打 ち合わせ
平成 16 年 8 月 18 日	同上	東京大学	4	カーボン基膜開発に関する研究 進捗状況の確認と研究方針の打 ち合わせ

# (2)招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Shueh-Lin Yau(台湾National	合金電極表面の電	山梨大学	平成 12 年 7 月 1 日
Central University, 助教授)	気化学 STM 観察		~8月31日
Tobias Beck(ドイツ・ミュンヘン工科大	合金触媒表面解析	山梨大学	平成12年7月1日
学大学院生)			~8月30日
Morton Litt (米国 Case Western	耐熱性高分子電解	山梨大学	平成 12 年 10 月 2
Reserve University. 教授)	質の合成		日~10月14日
Elkang Wang(中国長春科学研究	電極触媒の設計	山梨大学	平成 12 年 11 月 22
センター,教授)			日~11月30日
Li-Jun Wan(中国科学院化学研究	DMFC 合金触棋解析	山梨大学	平成 13 年 7 月 1 日
所. 教授)			~8月24日平成13
			年 11 月 10 日~11
			月24日 平成15年
			8月1日~8月22日
Ulrich Stimming (ドイツ・ミュンヘン	DMFC 用 MEA の機能解	山梨大学	平成13年11月8日
工科大学. 教授)	析		~11月21日
Shaojun Dong(中国長春科学研究	高分子電解質の設	山梨大学	平成 13 年 11 月 9 日
センター, 教授)	計		~11月23日
土 保国(中国精華大字化字上字科	細化フィリング電		平成 14 年 7 月 29 日
助教授)	解質膜設計の際必		~8月11日
	要となる充填ポリ	東京大学	
	マーについての研		
	究・実験		
王 暁淋(中国精華大学化学工学科	Aseanian Membrane	東京大学	平成 14 年 5 月 14 日
教授)	Society 第 1 回大会		~21 日
	にて成果発表及び		
	東大にて電解質ポ		
	リマー物性を中心		
	とする研究打ち合		
	わせ		

王 暁淋(中国精華大学化学工学科	PEM 燃料電池開発	東京大学	平成 13 年 7 月 6 日
教授)	のための電池モデ		~9月9日
	ル開発		
王 保国(中国精華大学化学工学科	PEM 燃料電池開発	東京大学	平成 13 年 7 月 6 日
助教授)	のための物性評価		~9月9日まで

## 6. 主な研究成果物、発表等

### (1)審査付き原著論文 (プロジェクト全体: 国内 4件、海外 27件)

電池評価グループ

- Hiroyuki Uchida, Yohsuke Mizuno, and Masahiro Watanabe, "Suppression of Methanol Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells" *Chem. Lett.*, No.11, 1268-1269 (2000).
- Shueh-Lin Yau, Takahiko Moriyama, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, "In situ STM Observation with Atomic Resolution on Platinum Film Electrodes Formed by a Sputtering Method"

*Chem. Comm.*, **2000**, No.22, 2279-2280 (2000).

- Yimin Zhu, Hiroyuki Uchida, Takahiro Yajima, and Masahiro Watanabe, "Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Study of Methanol Oxidation on Sputtered Pt Film Electrode" *Langmuir*, 17, No.1, 146-154 (2001).
- Li-Jun Wan, Takahiko Moriyama, Megumi Ito, Hiroyuki Uchida and Masahiro Watanabe, "In situ STM Imaging of Surface Dissolution and Rearrangement of a PtFe Alloy Electrocatalyst in Electrolyte Solution" *Chem. Comm.*, 2002, No.1, 58-59 (2002).
- Hiroyuki Uchida, Yosuke Mizuno, and Masahiro Watanabe, "Suppression of Methanol Crossover and Distribution of Ohmic Resistance in Pt-Dispersed PEMs under DMFC Operation - Experimental Analyses" *J. Electrochem. Soc.*, 149 (No.6), A682-A687 (2002).
- Noriaki Wakabayashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, "Temperature-Dependence of Methanol Oxidation Rates at PtRu and Pt Electrodes" *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (No. 11), E62-E65 (2002).
- Hiroyuki Uchida, Hitomi Ozuka, and Masahiro Watanabe, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Analysis of CO-Tolerance at Pt-Fe Alloy Electrodes"
  - Electrochim. Acta, 47 (No.22-23), 3629-3636 (2002).
- Hiroyuki Uchida, Yoshifumi Yamada, Naoki Asano, Masahiro Watanabe, and Morton Litt, "Properties of ab-PBI Membranes for Fuel Cells" *Electrochemistry*, **70** (No.12), 943-945 (2002).
- Takahiro Yajima, Noriaki Wakabayashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, "Adsorbed Water for the Electro-oxidation of Methanol at Pt-Ru Alloy" *Chem. Commun.*, 2003 (No.7), 828-829 (2003).
- Takahiro Yajima, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe,
   "In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt-Ru Alloy"
   J. Phys. Chem. B. 108 (No.8), 2654 2659 (2004).
- Eiji Higuchi, Hiroyuki Uchida, Tatsuo Fujinami, and Masahiro Watanabe,
   "Gas Diffusion Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Borosiloxane Electrolytes"

Solid State Ionics, 171 (No.1-2), 45-49 (2004).

12. Noriaki Wakabayashi, Kaori Takeuchi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, "Characterization of Methoxy Fuels for Direct Oxidation-Type Fuel Cell" J. Electrochem. Soc., 171 (No.10), A1636-A1640 (2004).

13. Noriaki Wakabayashi, Masayuki Takeichi, Masayuki Itagaki, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe,

"Temperature-Dependence of Oxygen Reduction Activity at a Platinum Electrode in an Acidic Electrolyte Solution Investigated with a Channel Flow Double Electrode" *J. Electroanal. Chem.*, **574** (No.2), 339-346 (2005).

 Noriaki Wakabayashi, Masayuki Takeichi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, "Temperature-Dependence of Oxygen Reduction Activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloy Electrodes"

J. Phys. Chem. B, 投稿中.

- 15. Yan Yin, Otoo Yamada, Shunsuke Hayashi, Hidetoshi Kita and Ken-ichi Okamoto (山口大), "Branched/Crosslinked Sulfonated Polyimide Membranes for a Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Adv. Mater.* 投稿中.
- Ken-ichi Okamoto, Yan Yin, Otoo Yamada, Tatsuaki Honda, Takeshi Mishima, Y. Suto, Kazuhiro Tanaka, and Hidetoshi Kita (山口大),
   "Methanol Permeability and Proton Conductivity of Sulfonated Co-Polyimide Membranes", *Adv. Mater.* 投稿中.
- 17. Otoo Yamada, Yan Yin, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi Okamoto,en-ichi Okamoto (山口大), "Balwaran Elastralata Marzhrana Eval Calla Baard an Main Chain Tuna Sulfaretad

"Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Based on Main-Chain-Type Sulfonated Polyimides",

Electrochim. Acta 印刷中.

ハイブリッド電解質グループ

- 1. Hiroshi Suzuki, Yasuaki Yoshida, Mary Ann Mehta, Masahiro Watanabe, and Tatsuo Fujinami "Proton Conducting Borosiloxane Solid Electrolytes and Their Composites with Nafion", *Fuel Cells*, **2** (No.1), 46-51 (2002).
- Tatsuo Fujinami, Daisuke Miyano, Tadaaki Okamoto, Masahiko Ozawa, and Akinori Konno, "Proton Conducting Borosiloxane-Ploy(ether-sulfone) Composite Electrolyte", *Electrochim. Acta*, **50** (No. 2-3), 624-628 (2004).

コンポジット電解質グループ 1. Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao "Effect of Molecular Association on Solubility, Diffusion and Permeability in Polymeric Membranes", J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 38, 171-181 (2000). 2. Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao "Solvent Diffusion in Amorphous Glassy Polymers" J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 38, 846-856 (2000). 3. Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao " Prediction of the Solubility of Chloroform in Acrylate Polymer Mixtures with Inclusion of the Hydrogen-Bonding Effect", J. Phys. Chem. B, 105 (No. 15), 3143-3149 (2001). 4. Bao-Guo Wang, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao "Prediction of Solvent Solubility, Diffusivity and Permeability in Glassy Polymeric Membranes", Polymer, 42 (No.12), 5225-5232 (2001). 5. Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair and Shin-ichi Nakao, "Pore-Filling Electrolyte Membrane-Electrode Integrated System for Direct Methanol Fuel Cell Application", J. Electrochem. Soc., 149 (No.11), A1448-A1453 (2002). 6. Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair and Shin-ichi Nakao, "Plasma-graft Pore-filling Electrolyte Membranes Using a Porous Poly(Tetrafluoroethylene) Substrate". Electrochemistry, 70 (No. 12), 950-952 (2002). 7. Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, and Shin-ichi Nakao, "Pore-Filling Type Polymer Electrolyte Membranes for a Direct Methanol Fuel Cell", J. Membrane Sci., 214 (No. 2), 283-292 (2003). 8. 山口猛央, 笠原清司, 中尾真一, 「プラズマグラフト重合法による PTFE 多孔基材を用いた細孔フィリング電解質膜 の開発」 化学工学論文集, 29 (No.2), 159-163 (2003). 9. Takeo Yamaguchi, Bao-Guo Wang, Eriya Matsuda, Shigejiro Suzuki, and Shin-ichi Nakao, "Prediction and Estimation of Solvent Diffusivities in Polyacrylate and Polymethacrylates", J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 41 (No.12), 1393-1400 (2003). 10. Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, and Shin-ichi Nakao, "Polymer Electrolyte Membranes with Pore-Filling Structure for a Direct Methanol Fuel Cell", Advanced Materials, 15 (No.14), 1198-1201 (2003). 11. Hironori Nishimura and Takeo Yamaguchi, "Performance of a Pore-Filling Electrolyte Membrane in Hydrogen-Oxygen Polymer Electrolyte Fuel Cell",

Electrochem. Solid-State Lett., 7 (No.11), A385-A388 (2004).

基膜開発グループ

Daishi Yoshikawa, Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Balagopal N.Nair, and Hisatomi Taguchi "Organic-Inorganic Composite Membranes for DMFC: Theory and Processing" Proc. 2nd European PEFC Forum, 2, 585-590 (2003).

(2)学会発表(\*印は招待講演)

電池評価グループ

①国際会議(口頭発表) 30件 うち招待講演23件

1\*. M. Watanabe

"Contribution of Fundamental Chemistry to the Development of High Performance Fuel Cells"

Bunsentagung 2000 (Würzburg, Germany) 2000.6.1.

2\*. M. Watanabe

"Effect of Composition and Electronic Structure of Pt Skin-Layer on the Alloy Catalysts upon Anodic and Cathodic Reactions in Fuel Cells"

International Symposium on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEM Fuel Cells); Electrocatalysis, Modeling and Applications, p. 2-3 (Sendai, Japan) 2000.8.23.

- 3\*. M. Watanabe
   "In-situ Spectroscopic Studies on the Anode Catalysts for CO Tolerant H<sub>2</sub> Oxidation and High Performance Methanol Oxidation"
   1st Meeting JGMEC in 51st ISE Meeting, (Warsaw, Poland) 2000.9.2.
- 4\*. M. Watanabe, H. Uchida, and T. Yajima
  "The Mechanism of Direct Methanol Oxidation on Pt and Pt Alloys"
  International Symposium on Electrochemistry of Ordered Interfaces, I35, p.100 (Sapporo, Japan) 2000.8.25.
- 5\*. M. Watanabe, H. Igarashi, H. Uchida, and Y. Zhu
  "Electrocatalyses of Pt Skin Formed on Alloy Surfaces of Pt-Transition Metals for the Anode and Cathode Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells" International Conference on Colloid and Surface Science, EI-112, p.222 (Tokyo, Japan) 2000.11.5.
- 6\*. M. Watanabe, H. Uchida, T. Yajima, and H. Igarashi, "Effects of the Electronic Structure of Alloy Anode Catalysts on the CO-Tolerance and Direct Methanol Oxidation" International Symposium on Fuel Cells for Vehicles (1A13) p.26-27 (Nagoya, Japan) 第 41 回電池討論会国際シンポジウム 2000.11.20.
- 7\*. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Zhu, and H. Igarashi
  "Mechanistic Study of Methanol Oxidation at Pt and Pt Alloy Anodes with in Situ Electrochemical FTIR and Ex Situ XPS(UPS)"
  The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, p.131 (Honolulu, USA) 2000.12.15.
- 8\*. M. Watanabe
   "Challenges to the Development of New Catalysts for "Green System" Fuel Cells"
   International Union of Pure and Applied Chemistry International Council for Science, (Coimbra Portugal) 2001.4.6-7.
- 9\*. M. Watanabe

"The role of electronic structure of surfaces at alloy electrocatalysts to anodic and cathodic fuel cell reactions"

International Conference on Electrified Interfaces, (Wolfville, Canada) 2001.7.10-14.

10\*. M. Watanabe

"Similarity in Pt-Alloy Catalysis for CO Tolerance in Fuel Cell Anodes and for Preferencial Oxidation of CO in Reformed Gas"

Second German-Japanese Meeting of Electrochemists (San Francisco, USA) 2001.9.1-2.

- 11\*. M. Watanabe, K. Miyatake, and H. Uchida
  "PEM Fuel Cell R&D in Japan"
  8th International Symposium on Polymer Electrolytes (Santa Fe, U.S.A.) 2002.5.19-24.
- 12\*. M. Watanabe, H. Uchida, T. Moriyama, M. Ito, Y. Matsuura, and K. Kawashima "Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells and the Chemistry" Asian Conference on Electrochemistry 2002 and The 5<sup>th</sup> Korea-Japan Joint Seminar on Electrochemistry, C-4-4, pp.178-179 (Jeju Island, Korea) 2002.5.22-25.
- 13\*. M. Watanabe
  "Design of Alloy Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells and the Catalyses"
  Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT4), IL-A3, p.125 (Tokyo, Japan) 2002.7.14-19.
- 14\*. M. Watanabe, H. Uchida, L-J. Wan, T. Moriyama, M. Ito, Y. Matsuura, and K. Kawashima "Role of the Morphological and Electronic Structure Changes in an Atomic Scale on Pt-Alloy Electrocatalyst Surfaces to the Activities for Fuel Cell Reactions" 53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, p.17 (Düsseldorf, Germany) 2002.9.15-20.
- 15\*. M. Watanabe, H. Uchida, and T. Yajima
  "In situ FTIR Analysis of the Enhancement of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation on Pt-Ru alloys"

53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, p.267 (Düsseldorf, Germany) 2002.9.15-20.

16\*. M. Watanabe, H. Uchida, and Y. Matsuura
"Experimental Analysis: The Role of the Electronic Structure Change by Pt-Alloying in the Fuel Cell Reactions"
4<sup>th</sup> Internetional Conference on Electronetalasis in 21 (Comp. Male) 2002 0 22 25

4<sup>th</sup> International Conference on Electrocatalysis, p.21 (Como, Italy) 2002.9.23-25

- M. Watanabe
   "Enhancement Mechanism of CO and CH<sub>3</sub>OH oxidation on Pt, Pt-Ru, and Pt-Fe Electrodes"
   MRS 2002 Fall Meeting, p.698 (Boston, USA) 2002.12.2-4
- 18. M. Watanabe, H. Uchida, K. Miyatake, L-J. Wan, T. Moriyama, M. Ito, Y. Matsuura, and K. Kawashima

"Design of Pt-Alloy Catalysts for Fuel Cells and the Catalyses"

UK-Japan International Workshop Hydrogen and Fuel Cells, pp. 33-34 (Tokyo, Japan) 2003.1.20-21.

19\*. M. Watanabe

"From Fundamental to Practical Design of Electrocatalysts for Fuel Cells"

1<sup>st</sup> Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, p.21 (Alicante, Spain) 2003.3.2-6.

- 20\*. H. Uchida, T. Yajima, N. Wakabayashi, and M. Watanabe
  "Alloy Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells"
  Japan-France 2<sup>nd</sup> Workshop on Polymer Electrolyte Fuel Cells, A18, pp.51-59
  (Paris, France) 2003.4.24-25.
- 21\*. M. Watanabe, H. Uchida, and T. Yajima
   "Mechanistic Study of Electrocatalyses at Fuel Cell Reactions by In-Situ Analysis Techniques"
   1<sup>st</sup> International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, INV-26 (Jeju Island, Korea) 2003.6.1-6.
- 22\*. Masahiro Watanabe "What is the Essential Factor Controlling Each Electrocatalytic Activity of CO Tolerant

Anode and High Performance Cathode at Fuel Cell Reactions?"

Workshop on Theory and Surface Measurement of Fuel Cell Catalysis, p.4 (Copenhagen, Denmark) 2003.6.16-18.

- 23\*. M. Watanabe, H. Uchida, L.J. Wan, M. Ito, and K. Kawashima
  "CO Tolerant Pt-Alloy Catalysts for PEFCs and DMFCs"
  54<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 432, p.110 (Sao Pedro, Brazil) 2003.8.31-9.5.
- 24\*. M. Watanabe, H. Uchida, and T. Yajima
   "Mechanistic Study of Anodic Reactions in Fuel Cell with in-situ ATR-FTIR Analysis"
   The 9<sup>th</sup> International Seminar on Electroanalytical Chemistry, I-21, pp.52-54 (Changchun, China) 2003.10.10-12.
- 25\*. M. Watanabe, H. Uchida, N. Wakabayashi, and T. Yajima
  "CO Tolerant Alloy Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells"
  10<sup>th</sup> Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, F107-108 (Beijing, China)
  2003.10.13-16.
- 26. N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, and M. Watanabe
  "Temperature-Dependence of Oxygen Reduction Reaction Activity at Platinum Alloy Electrocatalysts"
  2004 Joint International Meeting of Electrochemical Society, No.1856 (Honolulu, USA) 2004.10.4.
- J. M. Song, N. Asano, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe "Investigation of Sulfonated Polyimide Membranes for Direct Methanol Fuel Cells" 2004 Joint International Meeting of Electrochemical Society, No.1474 (Honolulu, USA) 2004.10.6.
- 28. M. Yoshino, T. Honda, Y. Yin, T. Mishima, O. Yamada, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto (山口大)

"Methanol Permeability and Proton Conductivity of Sulfonated Polyimide Membranes" 15<sup>th</sup> Annual Meeting of North American Membrane Society, Fuel Cell Membranes II-4, pp. 108 (Honolulu, USA) 2004. 6.29.

- 29. O. Yamada, Y. Yin, M. Yoshino, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto (山口大)
  "Permeation of MEAs and Fuel Cell Performances for Novel Sulfonated Polyimides"
  15<sup>th</sup> Annual Meeting of North American Membrane Society, Fuel Cell Membranes II-4, pp. 109 (Honolulu, USA) 2004. 6.29.
- 30. O. Yamada, Y. Yin, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto (山口大)
  "Performance of PEMFC based on Sulfonated Polyimide"
  2004 Joint International Meeting of Electrochemical Society, No. 499 (Honolulu, USA)
  2004.10.5.

②国内学会(口頭発表)39件 うち招待講演8件

1. 横森 孝徳、五十嵐 寛、内田 裕之、渡辺 政廣 「メタノール直接酸化用白金合金触媒の設計」

電気化学会第 67 回大会 (3J21) p.249,名古屋大学東山キャンパス,2000.4.6.

- 2. 伊藤哲男、五十嵐 寛、渡辺政廣 「高分子電解質型燃料電池用カソード合金触媒に関する研究」 電気化学会第 67 回大会 (3J28) p.252,名古屋大学東山キャンパス,2000.4.6.
- Y. Zhu、内田裕之、矢島孝博、渡辺政廣
   「メタノール直接型燃料電池 In-situ ATR-FTIR による Pt アノードでのメタノー ル酸化反応の解析」

電気化学会第 67 回大会 (3N06) p.356, 名古屋大学東山キャンパス, 2000.4.6. 矢島孝博、Y. Zhu、内田裕之、渡辺政廣 4. 「メタノール直接型燃料電池 – In-situ ATR-FTIR による合金アノードでのメタノ ール酸化反応の解析」 電気化学会第 67 回大会 (3N07) p.357, 名古屋大学東山キャンパス, 2000.4.6. 5\*. 内田裕之、渡辺政廣 「PEFC用合金電極触媒の設計」 21世紀の燃料電池技術, p.17, 産業技術総合研究所, つくば, 2001.3.6. 守谷憲造、内田裕之、渡辺政廣 6. 「高分子電解質型燃料電池用カソードの高性能化—触媒層へのナフィオン添加法 の影響| 電気化学会第68回大会, 1R30, p.377, 神戸大学, 2001.4.1. 7\*. 渡辺政廣 「燃料電池用高活性アノード合金触媒の設計とその触媒作用」 電気化学会第68回大会,特2O10, p.302,神戸大学, 2001.4.2. 森山隆彦、Shueh-Lin Yau、内田裕之、渡辺政廣 8. 「電気化学 STM によるスパッタ薄膜電極表面構造の原子レベルの観察」 電気化学会第68回大会, 3011, p.310, 神戸大学, 2001.4.3. 小塚ひとみ、内田裕之、渡辺政廣 9. 「電気化学水晶振動子ナノバランス法による Pt-Fe 合金電極の耐 CO 被毒作用の解 析⊥ 電気化学会第68回大会, 3012, p.310, 神戸大学, 2001.4.3. 10. 松浦勇希,内田裕之,渡辺政廣 「XPSおよびUPSによる燃料電池用合金触媒作用の解析(1)CO吸着に伴うPt, PtFe の電子状態変化」 2001年電気化学秋季大会 (1B-04) p.27, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 2001.9. 20. 11. 矢島孝博,若林宣彰,内田裕之,渡辺政廣 「In-situ ATR-FTIRを用いたメタノール直接型燃料電池用Pt-Ruアノード触媒上での メタノール酸化反応の研究 2001年電気化学秋季大会 (1B-05) p.28,東京理科大学神楽坂キャンパス, 2001.9.20. 12\*. 渡辺政廣 「燃料電池用アノード及びカソード触媒の設計」 第88回触媒討論会 (3B10) 特別講演 別府B-Con Plaza, 2001.10.11. 13\*. 渡辺政廣, 矢島孝博, 若林宣彰, 内田裕之 「メタノール燃料電池の触媒表面における反応」 第21回表面科学講演大会 招待講演 早稲田大学, 2001.11.28. 14. 萩原裕記, 内田裕之, 馬 樹華, 渡辺政廣 「PEFC用自己加湿電解質膜の高分散担持Pt量の最適化」 第42回電池討論会 (2D13) pp.546-547, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2001.11.22. 15. 田中 守, 榎本 晋, 内田裕之, 渡辺政廣 「PEFCにおけるカソード電極材料としてのPt合金触媒の評価」 第42回電池討論会 (3D04) pp.568-569, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2001.11.23. 16\*. 渡辺政廣 「高分子形燃料電池の材料開発と化学」 日本化学会第81春期年会 (1S9-03) 特別講演 早稲田大学, 2002.3.26. 17. 矢島博孝,若林宣彰、内田裕之,渡辺政廣

「In-situ ATR-FTIRSによる電極反応解析-Pt-Ru合金上でのメタノール直接酸化」

電気化学会第69回大会 (2G08) p.188, 東北大学川内北キャンパス, 2002.4.2. 18. 松浦勇希,川島 桂,内田裕之,渡辺政廣 「XPS及びUPSによる燃料電池用合金触媒作用の解析(2)-CO吸着に伴うPt及びPt合金の 電子状態変化| 電気化学会第69回大会 (2G09) p.188, 東北大学川内北キャンパス, 2002.4.2. 19. 山田佳史,内田裕之、渡辺政廣, M. Litt 「ab-PBI膜を用いた高温運転PEFCの基礎研究」 電気化学会第69回大会 (3C21) p.93,東北大学川内北キャンパス, 2002.4.3. 20. 伊藤 恵, 内田裕之, 渡辺政廣 「電気化学 STM による Pt 及び Pt-Fe 合金電極上の CO 吸着構造の解析」 2002 年電気化学秋季大会(2M27), p.290., 東京工芸大学厚木キャンパス, 2002.9.13. 21. 若林宣彰, 内田裕之, 渡辺政廣 「白金および白金合金のメタノール直接酸化活性の温度依存性」 2002 年電気化学秋季大会 (2M28), p.290, 東京工芸大学厚木キャンパス, 2002.9.13. 22. 内田裕之,矢島孝博,渡辺政廣,宮武健治 「PEFC 及び DMFC 用アノード触媒の設計,その触媒機構」 第91回触媒討論会, (1A03), 横浜国立大学, 2003.3.26. 23. 樋口栄次,藤波達雄,内田裕之,渡辺政廣, 「ポロシロキサン系電解質膜を用いた高温作動 DMFC-(1)電極触媒層構造へのポロ シロキサンの影響 電気化学会創立 70 周年記念大会 (1N07) p.292, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2003.4.1. 24. 竹内かほり、若林宣彰、内田裕之、渡辺政廣 「PtFe および PtCo のメタノール直接酸化活性の温度依存性」 電気化学会創立 70 周年記念大会 (1N23) p.298,東京工業大学大岡山キャンパス, 2003.4.1. 25. 若林宣彰, 竹内かほり, 内田裕之, 渡辺政廣 「Pt 及び PtRu におけるジメトキシメタンの酸化活性の温度依存性」 電気化学会創立 70 周年記念大会 (1N33) p.303, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2003.4.1. 26. 能見佳武,内田裕之,渡辺政廣 「電気化学水晶振動子ナノバランスによるPt-Co合金アノードの耐CO被毒作用の解析」 2003年電気化学秋季大会 (1008) p.331 北海道大学, 2003.9.11. 27. 大神田貴治, 内田裕之, 渡辺政廣 「電気化学STMによるPt-Co合金電極上の吸着COの観察」 2003年電気化学秋季大会 (1009) p.332 北海道大学, 2003.9.11. 28\*. 渡辺政廣 「燃料電池実用化に向けての技術課題と基礎研究動向」 化学工学会第36回秋季大会 (B2P04) 東北大学川内北キャンパス, 2003.9.13. 29\*. 内田裕之,渡辺政廣 「燃料電池用電極触媒の設計と機能解析」 第92回触媒討論会 (4I14) 徳島大学, 2003.9.21. 30. 榎本 晋, 内田裕之, 渡辺政廣 「白金合金電極触媒の電子状態の酸素還元特性に及ぼす影響」 第44回電池討論会(2B12) pp.198-199,リーガロイヤルホテル堺, 2003.11.5. 31. 樋口栄次, 宮武健治, 内田裕之, 渡辺政廣 「白金高分散触媒の回転電極法による評価」

第44回電池討論会(2B13) pp.200-201,リーガロイヤルホテル堺, 2003.11.5.

- 32. 樋口栄次,宮武健治,内田裕之,岡本健一,渡辺政廣 「ポリイミド系電解質膜を用いた高温作動DMFC(1)電極触媒層構造へのポリ イミドの影響」
   第44回電池討論会(3B15) pp.248-249,リーガロイヤルホテル堺, 2003.11.6.
- 33. 竹内かほり,若林宣彰,内田裕之,渡辺政廣 「種々の白金合金電極のメタノール直接酸化活性の温度依存性」 電気化学会第71回大会 (1N13) p.334 慶應義塾大学矢上台キャンパス,2004.3.24.
- 34. 若林宣彰,武市真之,板垣昌幸,内田裕之,渡辺政廣 「酸素還元触媒活性のチャンネルフロー二重電極法による評価」 電気化学会第71回大会 (3007) p.383 慶應義塾大学矢上台キャンパス,2004.3.26.
- 35. 武市真之,若林宣彰,内田裕之,渡辺政廣
   「Pt-Fe 合金の酸素還元活性の温度依存性」
   電気化学会第 71 回大会 (3008) p.384 慶應義塾大学矢上台キャンパス(横浜),2004.3.26.
- 36. 広瀬義和,川島 桂,脇坂 暢,内田裕之,渡辺政廣 「電気化学-光電子分光複合装置による白金合金触媒への CO 吸着の解析」 電気化学会第 71 回大会 (1P27) p.399,慶應義塾大学矢上台キャンパス,2004.3.24.
- 37\*. 渡辺政廣
   「電極触媒の進展:新触媒の設計と実用性評価」
   日本化学会第 84 回春季年会 学術研究活性化委員会企画シンポジウム (3S2-07)
   p.667 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2004.3.28.
- 38. 岡本健一, 尹 燕, 林 俊介, 須藤芳樹, 山田音夫, 吉野 真, 田中一宏, 喜多英 敏 (山口大)
   「分岐架橋型スルホン化ポリイミド電解質膜の合成と物性」電気化学会第71回大会 (3024) p.388, 慶應義塾大学矢上台キャンパス(横浜) 2004.3.26.
- 39. 山田音夫,福田竜也,尹 燕,吉野 真,田中一宏,喜多英敏,岡本健一 (山口大) 「新規なスルホン化ポリイミドを用いた MEA の作製と燃料電池発電特性」 電気化学会第71回大会 (3025) p.389,慶應義塾大学矢上台キャンパス,2004.3.26.

③ポスター発表 国際会議4件

 L-J. Wan, T. Moriyama, M. Ito, H. Uchida and M. Watanabe (山梨大) "In Situ STM Observation of Surface Dissolution and Reconstruction on Pt-Fe Alloy Electrocatalyst in Electrolyte Solution"
 Intermetional Evel Cell Workshop 2001 (Kefn Japan) 2001 11 12

International Fuel Cell Workshop 2001 (Kofu, Japan) 2001.11.12.

- T. Yajima, N. Wakabayashi, H. Uchida, and M. Watanabe (山梨大)
   "In Situ ATR-FTIRS Study of Methanol Oxidation on Pt-Ru Alloy Electrode" International Fuel Cell Workshop 2001 (Kofu, Japan) 2001.11.12.
- T. Yajima, H. Uchida, and M. Watanabe (山梨大)
   "Electrocatalysis of Pt-Ru Alloy for Methanol Oxidation Reaction Studied by In Situ FTIR" 54<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 069, p.18 (Sao Pedro, Brazil) 2003.8.31-9.5.
- 4. Y. Yin, S. Hayashi, Y. Suto, O. Yamada, M. Yoshino, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto (山口大)
  "Synthesis and Proton Conductivity of Branched/Crosslinked Sulfonated Polyimide Membranes"
  NAMS 2004, Poster Session 69, pp.288 (Honolulu, USA) 2004.6.26.

ハイブリッド電解質グループ

①国際会議(口頭発表) 1件 うち招待講演1件

T. Fujinami

"Proton Conducting Organic-Inorganic Hybrid Electrolyte Membranes" 第2回日-台電池材料研究会,台湾,2004.12.10-11

②国内学会(口頭発表)6件

- 伊東智紀,吉田泰章,メータ メアリ アン,藤波達雄 「プロトン導電性ボロシロキサンを含むポリマー電解質」
   第27回固体イオニクス討論会,一橋記念講堂(東京) 2001.11.14.
- 鈴木浩司,伊東智紀,藤波達雄
   「プロトン導電性ボロシロキサンブレンドポリマー電解質」
   日本化学会第81春季年会,早稲田大学(東京)2002.3.27.
- 岡本忠明,伊藤智紀,宮野大助,藤波達雄
   「プロトン導電性ボロシロキサンコンポジットポリマー電解質」
   東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会,津,2002.12.12.
- 岡本忠明,宮野大助,藤波達雄
   「プロトン導電性ボロシロキサンポリマーコンポジット電解質」
   第 52 回高分子討論会(3S04), p.3343,山口大学吉田キャンパス,2003.9.26.
- 小澤正彦,岡本忠明, G.R.A. Kumara,藤波達雄 「有機・無機ハイブリッドボロシロキサン電解質膜の調製とプロトン導電性」 電気化学会第71回大会(PS31)p.18,慶應義塾大学矢上台キャンパス(横浜)2004.3.24.
- 小澤正彦,岡本忠明,G.R.A. Kumara,昆野昭則,藤波達雄
   「有機・無機ハイブリッドボロシロキサン電解質膜の調製とプロトン導電性」
   第11回燃料電池シンポジウム(B30),タワーホール船越(東京)2004.5.19.

③ポスター発表 国際会議5件

- R. Harada, Y. Yoshida, M. A. Mehta, Y. Yang, and T. Fujinami "Proton Conducting Organic-Inorganic Hybrid Borosiloxane Networks" The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, USA) 2000.12.17.
- Y. Yoshida, M. Nakamichi, M. A. Mehta, and T. Fujinami "Preparation and Proton Conductivity of Organic-Inorganic Hybrid-Polyelectrolyte Systems" The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(Honolulu, USA) 2000.12.17.
- T. Fujinami, M. A. Mehta, T. Itoh, and Y. Yoshida
   "Preparation and properties of proton conducting borosiloxane polymer electrolytes" International Fuel Cell Workshop 2001, (Kofu, Japan) 2001.11.12.
- 4. H. Suzuki, D. Miyano, T. Okamoto, and T. Fujinami
  "Proton Conducting Borosiloxane-SEBS Composite Electrolytes"
  202nd Electrochemical Society Meeting (Salt Lake, U.S.A.) 2002.10.22.
- T. Fujinami, D. Mitano, T. Okamoto, M. Ozawa, and A. Konno "Proton Conducting Borosiloxane-Poly(ethersulfone) Composite Electrolytes" 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, (TH022), 韓国済州島, 2003.6.5.

コンポジット電解質グループ

①国際会議(口頭発表) 7件 うち招待講演1件

B.-G. Wang, T. Yamaguchi and S. Nakao 1. "A Model of Solvent Diffusion in Amorphous Glassy Polymers" AIChE 1999 Annual Conference Dallas, (TX, USA), 1999. 11.2 T. Yamaguchi, T. Kato, T. Chiba, B.N. Nair, T. Kai, S. Nakao 2. "Development of Pore Filling Type Organic-Inorganic Composite Membranes by Plasma-Graft Filling Polymerization" North American Membrane Society Annual Meeting, Boulder, (CO, USA) 2000.5.26. T. Yamaguchi, M. Ibe, F. Miyata, B.N. Nair, S. Nakao 3. "Pore-filling electrolyte membrane and membrane-electrode integrated system for Direct Methanol Fuel Cell application" AIChE Annual Meeting (Reno, USA) 2001.11.6 T. Yamaguchi, M. Ibe, F. Miyata, B.N. Nair, S. Nakao 4. "Pore-filling electrolyte membrane and electrode integrated system for Direct Methanol Fuel Cell application" International Conference of Membranes and Membrane Processes 266O40 (Toulouse, France) 2002.7.10. 5. T. Yamaguchi, H. Mizuhata, A. Yamauchi, F. Miyata, and H. Nishimura "Pore-filling electrolyte membranes for DMFC application and their fuel cell performances"

North American Membrane Society Annual Meeting, Fuel Cell/Solid Polymer Electrolyte Membranes Session (6) (Jackson Hole, Wyoming, USA) 2003.5.18-21.

- 6\*. Takeo Yamaguchi
  "Systematic Membrane Design ~From Polymer Electrolyte Fuel Cell to Biomimetic Membranes~"
  IUMRS-ICAM 2003 (International Union of Materials Research Societies) (Yokohama) 2003.10.12.
- T. Yamaguchi, F. Miyata, H. Kuroki, A. Yamauchi, and H. Nishimura "DMFC Performances of MEAs Using the Pore-Filling Electrolyte Membranes for Portable Usage"

205th Electrochemical Society Meeting Abs#308 (San Antonio, USA) 2004,5,10

②国内学会(口頭発表) 46件 うち招待講演17件

- 笠原清司,井部将也,山口猛央,中尾真一 「DMFC 用ポアフィリング型電解質膜の開発」
   第 22 回日本膜学会年会,(A-2-5) p.47,日本薬学会長井記念館(渋谷),2000.5.12
- 井部将也, B.N. Nair,山口猛央,中尾真一
   「DMFC 用電極電解質膜一体型燃料電池の開発」
   化学工学会第 33 回秋季大会,山形大学,2000.9.17.
- 3. 宮田房枝, 笠原清司, 山口猛央, 中尾真一 「細孔フィリング型プロトン伝導膜の開発」 高分子学会第49回高分子討論会, 東北大学, 2000.9.27.
- 4\*. 山口猛央
   「DMFC 用電解質膜の設計指針」
   電気化学会第 30 回電気化学講習会, p.78, 神戸大学, 2000.11.14.
- 5. 山口猛央, 井部将也, 宮田房枝, B.N. Nair, 中尾真一

「DMFC 用細孔フィリング型電解質膜の開発」 第12回日本 MRS 学術シンポジウム.かながわサイエンスパーク.2000.12.8. 山口猛央,王 保国,中尾真一 6. 「物性推算法を利用した分離膜のシステム設計」 高分子学会高分子計算機研究会シンポジウム,(17A)p.33,東京工業大学,2001.3.2. 7\*. 山口猛央 「DMFC 用細孔フィリング型電解質膜の開発」 石油学会 JS 関東地区セミナー,東京大学,2001.3.14 金子裕之, 宫田房枝, 山口猛央, 中尾真一 8. 「DMFC 用電解質選択のための物性評価」 2001年電気化学秋季大会 (2I34) p.193, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 2001.9.21. 井部将也, B.N. Nair, 山口猛央, 中尾真一 9. 「DMFC 用電極・電解質膜一体型細孔フィリング膜の開発」 2001年電気化学秋季大会 (2I33)p.193, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 2001.9.21. 10. 鈴木貴登,山口猛央,中尾真一 「DMFC アノード電極のモデル化及び構造制御」 化学工学会第34回秋季大会,2001.9.30. 11. 鈴木貴登,山口猛央,中尾真一 「物性からの固体高分子燃料電池設計」 化学工学会・物性推算による材料設計工学研究会: 材料設計工学シンポジウム、2001.10.15. 12\*. 山口猛央 「ダイレクトメタノール燃料電池用細孔フィリング電解質膜の開発」 高分子学会 SST 研究会シンポジウム, 2001.11.1. 13\*. 山口猛央 「DMFC 用細孔フィリング電解質膜の開発・設計」 ニューメンブレン・テクノロジー・シンポジウム、(8-2) p.8-2-1, 三田 NN ビル, 2002.3.8. 14\*. 山口猛央 「機能性高分子材料のシステム化および設計」 化学工学会第 67 回年会 (N108), 2002.3.27. 15. 宫田房枝,山口猛央,中尾真一 「細孔フィリング重合による燃料電池用高分子電解質膜の開発と性能評価」 化学工学会第 67 回年会 (N103) 2002.3.27. 16. 丸山正嗣, 宮田房枝, 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史 「プラズマグラフトフィリング重合法による DMFC 用高分子電解質膜の開発」 電気化学会第 69 回大会 (1C12) p.72, 仙台, 2002.4.1. 17\*. 山口猛央 「高分子電解質膜設計のためのシステム的アプローチ」 第 24 回日本膜学会年会, p.19, 日本科学未来館(東京), 2002, 5,17. 18. 宫田房枝, 丸山正嗣, 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史 「低温プラズマを用いた細孔フィリング型高分子電解質膜の開発」 平成 14 年度繊維学会年次大会-膜シンポジウム, (2ES06) 東京, 2002.5.23. 19\*. 山口猛央 「直接メタノール燃料電池および構成材料のシステム化と設計」 触媒学会第23回夏の学校、河口湖セミナープラザロイヤルフジ、2002.8.9. 20. 西村浩宣, 鈴木貴登, 山口猛央, 中尾真一 「細孔フィリング型電解質を用いた直接メタノール型燃料電池の性能評価」

化学工学会第 35 回秋季大会 (208), 神戸大学, 2002.9.20.

- 21. 西村浩宣, 鈴木貴登, 山口猛央, 中尾真一 「細孔フィリング型高分子電解質膜の燃料電池性能」 第14回日本 MRS 学術シンポジウム,東京工業大学,2002.12.20. 22. 西村浩宣,水畑宏隆,宮田房枝,山口猛央 「細孔フィリング電解質膜 MEA の固体高分子燃料電池性能」 化学工学会第 68 年会 (K124), p.404, 東京, 2003.3.24. 23. 宫田房枝, 中尾真一, 山口猛央 「細孔フィリング型高分子電解質膜における充填ポリマーの架橋剤濃度の影響」 化学工学会第 68 年会 (K119) p.399, 東京, 2003.3.24. 24. 原田浩志,大矢修生,八尾滋,山口猛央 「多孔質ポリイミド膜を基材に用いた細孔フィリング電解質膜の開発」 電気化学会創立 70 周年記念大会(1N04), p.290, 東京工業大学, 2003.4.1. 25. 西村浩宣, 水畑宏隆, 宮田房枝, 山口猛央 「細孔フィリング電解質膜 MEA の固体高分子燃料電池性能」 電気化学会創立 70 周年記念大会 (3N07), p.313, 東京工業大学, 2003.4.3 26\*. 山口猛央 「細孔フィリング膜の燃料電池への応用」 電気化学会燃料電池研究会, 東京, 2003.4.17. 27\*. 山口猛央 「高分子電解質形燃料電池のシステム設計と電解質膜」 日本膜学会第25回年会, p.7, 日本科学未来館(東京), 2003.5.8 28. 宫田房枝,山口猛央 「細孔フィリング型高分子電解質膜における物性と性能評価」 繊維学会膜シンポジウム、(3E07)、p.57、京都リサーチパーク、2003.6.13. 29. 山口猛央,西村浩宣,宮田房枝 「細孔フィリング膜を用いた MEA の燃料電池性能」 2003年化学工学会群馬大会, (SA107), p.8, 水上温泉ホテル聚楽, 2003.7.14. 30\*. 山口猛央 「固体高分子形燃料電池のシステム設計」 化学工学会第36回秋季大会(L1A01), p.561, 東北大学, 2003.9.12. 31. 山内亮子,山口猛央 「携帯機器用直接メタノール燃料電池の開発と運転条件の最適化」 化学工学会第 36 回秋季大会 (B2P01), p.75, 東北大学, 2003.9.13. 32. 西山陽介,山口猛央 「固体高分子形燃料電池設計のためのモデルリング」 化学工学会第 36 回秋季大会 (B3P05), p.93, 東北大学, 2003.9.14. 33. 原田浩志,大矢修生,八尾滋,山口猛央 「ポリイミド多孔質膜を用いた細孔フィリング電解質膜の作製とその評価」 高分子討論会, (IIIS08), 山口大学, 2003.9.26. 34. 宫田房枝,山口猛央 「細孔フィリング型プロトン伝導性膜の構造制御と物性」 高分子討論会, (IIIS07), 山口大学, 2003.9.26 35. 西山陽介,山口猛央 「固体高分子形燃料電池のモデリング及び設計」 第44回電池討論会, (2B18), p.210, リーガロイヤルホテル堺, 2003.11.5. 36. 平岡秀樹, 窪田耕三, 山口猛央
  - 「細孔フィリング電解質膜の物性とDMFC発電特性」

第44回電池討論会, (2B23), p.264, リーガロイヤルホテル堺, 2003.11.6.

37\*. 山口猛央

「燃料電池開発での物性問題」

化学工学会:化学工学物性定数の最近の動向,東京,2004.3.23.

38. 山口猛央, 宮田房枝, 黒木秀記, 山内亮子, 西村浩宣 「細孔フィリング電解質膜のメタノール濃度依存性と高メタノール濃度における DMFC 発電性能」

電気化学会第71回大会 (1N10), p.333, 慶應義塾大学, 2004.3.24.

- 39\*. 山口猛央 「溶媒分離膜および燃料電池用電解質膜としての細孔フィリング膜の開発・設計」 日本膜学会第 26 年会,(受賞講演) p.27 日本科学未来館(東京) 2004.5.21.
- 山口猛央,宮田房枝,西村浩宣,黒木秀記,山内亮子 「細孔フィリング電解質膜の燃料電池特性」 分離技術会年会,(S7-05), p.221,東京, 2004.6.5.
- 41\*. 山口猛央 「燃料電池用膜の開発-システム的膜の設計法と細孔フィリング」 食品膜技術懇談会春期研究例会, 全林野会館(東京),2004.6.11.
- 42. 宮田房枝,山口猛央,山本一成,江守秀之 「高メタノール濃度 DMFC 発電を目指した細孔フィリング電解質膜の多孔基材によ る構造制御」

第 53 回高分子討論会 (IS05) p.4749 北海道大学, 2004.9.15.

43\*. 山口猛央

「固体高分子形燃料電池用細孔フィリング膜および触媒層のシステム設計」 第94回触媒討論会(4I-17),東北大学(仙台),2004.9.30.

44\*. 山口猛央

「プラズマグラフト重合法による機能膜のシステム設計」

学術振興会 153, 第68回研究会, 岐阜ルネッサンスホテル, 2004.10.14.

45\*. 山口猛央

「細孔フィリング膜を用いた固体高分子形燃料電池のシステム設計」

- 日本化学会科学電池材料研究会講演会, 東京理科大学森戸記念館, 2004.10.22.
- 46\*. 山口猛央

「細孔フィリング電解質膜のシステム設計および DMFC 性能」

2004 年度燃料電池材料研究会講座,高分子学会燃料電池材料研究会,タワーホール 船堀(東京),2004.10.25.

③ポスター発表 2件(国際会議1件,国内学会1件)

- T. Yamaguchi, T. Suzuki, F. Miyata, M. Ibe, B.N. Nair, S. Nakao "Pore-Filling Electrolyte Membrane and Membrane-Electrode Integrated System for Direct Methanol Fuel Cell" International Fuel Cell Workshop 2001 (Kofu, Japan) 2001.11.12.
- 2. 宮田房枝、山口猛央 「細孔フィリング電解質膜の構造制御と性能評価」 分離技術会年会 (PS7-18)、東京、2004.6.5.

④プレス発表

燃料電池ビジネス(月刊ニューメディア社)創刊準備号 2003.9.16.

基膜開発グループ

①国際会議(口頭発表) 該当なし

②国内学会(口頭発表)2件

- 吉川大士, Balagopal N.Nair, 田口久富, 井部将也,山口猛央,中尾真一 「DMFC用細孔充填型電解質膜基材の開発」
   2002 年電気化学秋季大会 (1D18) p.89 東京工芸大学厚木キャンパス, 2002.9.12.
- 2. 吉川大士, Balagopal N.Nair, 田口久富、宮田房枝、山口猛央 「セラミックスを用いた次世代エネルギー変換材料としての燃料電池電解質開発」 2004年日本セラミックス協会第17回シンポジウム(2N04)北陸先端科学技術大学院 大学.2004.9.17.

③ポスター発表 国際会議3件

- D. Yoshikawa, T. Yamaguchi, F. Miyata, B. N.Nair, and H. Taguchi "Organic-Inorganic Composite Membranes for DMFC: Theory and Processing" 2nd European PEFC Forum, Proceedings–Volume 2 p.585, (Lucerne Switzerland) 2003.6.30-7.4
- D. Yoshikawa, T. Yamaguchi, F. Miyata, B. N.Nair, and H. Taguchi "Organic-Inorganic Composite Membranes for DMFC: Theory and Processing" The 5th International Membrane Science & Technology Conference, Paper ID imstec039, (Sydney Australia)2003.11.10-11.14
- D. Yoshikawa and Takeo Yamaguchi "Structure and properties of novel electrolyte membranes with low methanol permeability" North American Membrane Society 15th Annual Meeting, Program book p.327, (Honolulu Hawaii USA) 2004.6.26-6.30

#### プロジェクト全体の累計

学会発表

- ①海外 38件 うち招待講演 25件
- ②国内 93件 うち招待講演 25件
- ③ポスター発表 国際会議 13件, 国内学会 1件
- プレス発表 1件

(3)特許出願(国内 7件、海外 0件)

1. 発明者:藤波達雄、メアリ・アン・メーータ、楊云松、渡辺政廣 発明の名称:プロトン導電性物質 出願人:科学技術振興事業団 出願番号: 特願 2000-376772 出願日:2000年12月12日 2. 発明者:山口猛央、中尾真一 発明の名称: 電解質膜及びその製造方法、並びに燃料電池及びその製造方法 出願人:科学技術振興事業団、山口猛央、中尾真一 出願番号:特願 2000-272203 出願日:2000年9月7日 公開特許公報(A) 特開 2002-83612 3. 発明者:吉川大士 発明の名称:「導雷性カーボン多孔体の作製方法およびその方法で作製した導雷性カー ボン多孔体 出願人:科学技術振興事業団、(株)ノリタケカンパニーリミテド 出願番号:特願 2000-306734 出願日:2000年10月5日 4. 発明者:山口猛央、山本一成、中尾真一 発明の名称:電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池 出願人:科学技術振興事業団、日東電工株式会社 出願番号:特願2002-60916 出願日:2002年3月7日 5. 発明者:山口猛央、大矢修生、中尾真一 発明の名称:電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池 出願人:科学技術振興事業団、宇部興産株式会社 出願番号: 特願2002-60917 出願日:2002年3月7日 6. 発明者:山口猛央、平岡秀樹、中尾真一 発明の名称:電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池 出願人:科学技術振興事業団、東亜合成株式会社 出願番号: 特願2002-60918 出願日:2002年3月7日 7. 発明者:渡辺政廣、宮武健治、内田裕之 発明の名称:スルホン酸化ポリイミド樹脂、製造方法及び電解質膜 出願人:科学技術振興事業団 出願番号:特願 2002-285898 特開 2004-123794 出願日:2002年10月5日

### (4)新聞報道等

#### 主な受賞

- 渡辺政廣(研究代表者,電池評価グループ,山梨大学) 山梨科学アカデミー賞「燃料電池の基礎および応用研究」
   2001 年 5 月 28 日
- 2. 内田裕之(電池評価グループ,山梨大学)

電気化学会学術賞「低温作動固体酸化物型燃料電池用高性能電極に関する研究」 2003年4月2日

- 3. 宮武健治(電池評価グループ,山梨大学) 高分子学会高分子研究奨励賞「芳香族高分子電解質膜の合成とプロトン伝導特性に 関する研究」2003 年 5 月 29 日
- 4. 山口猛央(コンポジット電解質グループ,東京大学)
   日本膜学会膜学研究奨励賞「溶媒分離膜および燃料電池用電解質膜としての細孔フィリング膜の開発・設計」2004 年 5 月 21 日

その他(解説・総説等)

電池評価グループ

- 1. 渡辺政廣 「燃料電池新技術へのチャレンジ」 電池技術, **13**, 89-96 (2001).
- 内田裕之、渡辺政廣 「燃料電池開発の現状と課題」 塑性と加工(日本塑性加工学会誌), 42, No.481, 7-11 (2001).
- 3. 渡辺政廣、内田裕之 「改質ガスおよびメタノール直接型固体高分子形燃料電池の特徴と構成」 季刊化学総説「新型電池の材料化学」, No.49, 167-171 (2001).
- 4. 渡辺政廣, 「電池用電極触媒の設計」 触媒, **44** (No.3), 182-188 (2002).
- 5. 内田裕之,渡辺政廣, 「高分子型燃料電池の実用化に向けての基礎的検討」 第 33 回高分子錯体研究会講座,12-15 (2002).
- 渡辺政廣,内田裕之 携帯機用燃料電池の実用化「第2章 第1節 メタノールのクロスオーバーを制御する白 金高分散電解質膜」 技術情報協会,pp.25-31 (2002.10.30).
- 内田裕之,渡辺政廣, 「固体高分子形燃料電池の概要」 膜,28 (No. 1),2-7 (2003).
- 8. 内田裕之, 矢島孝博, 渡辺政廣, 宮武健治 「PEFC 及び DMFC 用アノード触媒の設計, その触媒機構」 触媒, **45** (No.2), 71-73 (2003).

 渡辺政廣 先端化学シリーズⅡ 電気化学/光化学/無機固体/環境ケミカルサイエンス「固体 高分子形燃料電池の材料開発と化学」 丸善株式会社, pp.10-24 (2003.3.20).

- 10. 渡辺政廣 Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, "Design of Electrocatalysts for Fuel Cells"
  - Marcel Dekker, Inc., pp.827-845 (2003).
- 11. 渡辺政廣

Handbook of Fuel Cells, Part 4, "Chapter 28 New CO-tolerant catalyst concepts" John Wiley & Sons, Inc., pp.408-415 (2003). 12. 渡辺政廣 「燃料電池-山梨大学における研究開発」 工業教育資料, 第289号, 7-10 (2003.5.10). 13. 渡辺政廣 「高分子学会燃料電池材料研究会設立に向けて燃料電池高性能化の鍵を握る高分子 材料| Polyfile (ポリファイル) 2003. Vol.40, No.472, 33-37 (2003.6.10). 14. 宮武健治 「芳香族高分子電解質の合成とプロトン伝導特性」 第27回高分子錯体若手懇談会 <次世代の高分子の材料> 招待講演1(2003.7.12-14). 15. 内田裕之,渡辺政廣 「PEFC および SOFC 用電極触媒の設計と機能解析」 燃料電池·水素基盤技術懇談会第16回定例懇談会,招待講演資料 No.16-2 (2003.10.28). 16. 渡辺政庸 「燃料電池の実用化に向けて:産学研究・開発者による材料問題の共通認識と解決へ の協力」 2003 年度燃料電池材料研究会講座, pp.1-8 (2003.12.2-3). 17. 宮武健治 「高効率燃料電池のための新しい高分子電解質膜の開発」 第13回テレビ山梨サイエンス振興基金研究報告書 pp.27-30 (2003.12.5) 18. 内田裕之,渡辺政廣 「固体高分子形燃料電池用電極触媒の設計と機能解析」 表面科学, Vol.25, No.5, 279-284 (2004.1). 19. 渡辺政廣, 宮武健治, 「中低温型燃料電池用電解質膜開発の動向」 燃料電池, 4(No. 1), 4-7(2004).

20. 岡本健一(山口大) 「新規なスルホン化ポリイミド電解質膜の開発」 燃料電池, 4(No. 1), 43-49(2004).

ハイブリッド電解質グループ

藤波達雄

「有機・無機ハイブリッドボロシロキサン電解質の調製とプロトン導電性」 燃料電池, 4(No. 1), 30-33 (2004).

コンポジット電解質グループ

- 山口猛央 「機能性膜材料のシステム化および設計」 分離技術, **31** (No. 4), 214-221 (2001).
- 山口猛央 「直接メタノール燃料電池用電解質膜の現状と新展開」 膜, 27 (No. 2), 124-130 (2002).

#### 3. 山口猛央

「ナノ・マクロ空間を生かした機能性高分子材料のシステム設計」ケミカルエンジ ニアリング, **47** (No. 3), 202-207 (2002).

4. 山口猛央

「ダイレクトメタノール燃料電池用電解質膜のシステム設計」 電気化学, **70** (No. 8), 644-648 (2002).

- 5. 西村浩宣,山口猛央 「高分子電解質膜設計のためのシステム的アプローチ」 膜, 28 (No.1), 21-28 (2003).
- 6. 山口猛央

「溶媒分離膜および燃料電池用電解質膜としての細孔フィリング膜の開発・設計」 膜, 29 (No.4), 221-226 (2004).

#### 7. 結び

本研究「高温運転メタノール直接型燃料電池の開発」は、少なくとも応募以前において、 国内外でほとんど類を見ない極めて挑戦的な取り組みであった。この研究が、水素や改質 燃料を用いる電気自動車や家庭用の燃料電池の高温作動化にも適用可能な新材料、新技術、 あるいは設計に関する新概念を必ず創出するとの信念の下に提案した。この様な展開は、 燃料電池の広範な実用化に最も重要な視点であり、昨今は、本研究外としてきた研究・開 発が世界的潮流となっている。

現段階では、未だ誰も高温運転燃料電池の開発に成功していない。本プロジェクト研究 においても、高温運転の燃料電池の実用性を実証をするまでに至っていない。しかし、世 界的現状において、本研究プロジェクトにおいては、上述のように電極触媒の設計・機構 研究および実用性の評価、及び高温運転のための炭化水素系新電解質の開発、最高フィリ ング膜電解質の設計および開発において、世界の先導的研究成果を挙げてきたと自負して いる。報告書中にも示した多数の国際会議での招待講演は、研究成果に対する一つの客観 的評価と考える。また、経済活性化に寄与する科学振興のための国家的リーディングプロ ジェクト「次世代燃料電池の研究」(H15-19 年度)に採択された事も、本プロジェクト研 究が評価され、さらにこれを発展させるために委託されたものである。

燃料電池の高温作動化は、近年、特に自動車、定置用燃料電池の次世代技術課題として、 最重要視され、世界的関心を集めるに至っており、その意味でも先駆的研究である。

個々の成果の詳細は、前述の通りであり、当初の目標に照らして評価し、また研究の進行に伴って変更した研究計画の成果を自己評価すると、合格点中でも更に高い評価をして 頂けるものと期待している。

今後、本 CREST 研究成果をリーディングプロジェクトに発展的に取り込み、企業等と の連携の下に、車椅子など介護用、レジャー用等高温作動、高性能メタノール電池の実用 化を目指す。併せて、併せてそこで得られた基礎研究成果や材料を応用したり更に発展さ せ、高温作動、高性能自動車、定置用、及び携帯機器用の燃料電池を実現させる。特に基 礎と応用を結びつける研究拠点、又若手研究者、企業技術者の当該分野の人材育成拠点と して、燃料電池の早期実用化、広範な普及に向けた役割の一端を担いたいと強く望んでい る。

チーム内で、二つの基本コンセプトを中心に大きく2グループに分かれ、それぞれは得意の分野を担当しつつ、情報、試料の提供評価を実施するなどの形で研究を推進してきた。 また、全体会議、グループ会議以外に、JST 主催の会議や報告書の取りまとめなどの各機 会を通じ、十分な情報交換を図るとともに、多くの学会参加の機会に、情報交換、研究打ち合わせを実施してきた。その結果、共同研究組織体として、良く連携も取れたと判断している。

本 CREST 研究は、領域代表のプロジェクト推進思想に依存するところが特に大きく、 研究リーダー、サブリーダーの主体性を大きく認めてもらえた。その結果、研究進行に伴 う、目標見直し、それに伴う研究設備導入計画変更など適切に実施できた。本研究プロジ ェクトが上述のように予期以上の成果が得られたところも、これに負うところが大きいと 考える。

本プロジェクトでは、若手研究員、研究支援員の採用枠に大きな自由度を持たせてもら った。その結果、多くの研究成果を挙げる事ができた。さらに、それらの若手研究者が当 該分野に就職し、活躍し始めていている。特に、プロジェクト開始後、それまでのポスド ク給与体系を大幅に改善して頂いた。また、その個人評価を研究リーダー、サブリーダー に大きく委ねて頂いた事は、同じ組織体に属するプロジェクト内外で採用された研究員等 の公平な業績評価を可能とし、内部での良い意味の切磋琢磨が促進されて、極めて良い制 度になったことを感謝している。
電池評価グループ(山梨大学クリーンエネルギー研究センター)







電池評価グループ(山口大学工学部)



ハイブリッド電解質グループ(静岡大学工学部)



## コンポジット電解質グループ(東京大学)





基膜開発グループ (ノリタケカンパニーリミテド)

