

目的別テーマ：ソフトエネルギーデバイスの開発

研究テーマ

16-4-9：パッシブ型ダイレクトメタノール燃料電池の開発

ABSTRACT

Sulfonated phenol resin membranes were prepared from novel propylsulfonated phenylphenol resin (SPPR) and tested the direct methanol fuel cell (DMFC) properties. The membranes have been characterized by ion-exchange capacity, methanol crossover, and proton conductivity. In the SPPR membrane the maximum power density reached $53\text{mW}/\text{cm}^2$ with 1.5M methanol solution at 60°C .

研究目的

高プロトン伝導性と同時に低メタノール透過性を両立するダイレクトメタノール燃料電池 (DMFC) 電解質膜を目指し、架橋型スルホン化フェニルフェノール系ポリマー電解質膜を作製し、その膜透過性能と DMFC 特性について検討を行った。架橋により膨潤を抑制することで、スルホン酸基の高密度化、およびメタノール透過の抑制を図り、Nafion117 を上回る DMFC 特性を目指した。

<実験>

Fig. 2 に示すスルホン化フェニルフェノール系ポリマー電解質 SPPR1, 2 を合成した。これに架橋補助剤として水溶性レゾール 10wt% を添加して、オムニポアメンブレンフィルター (MILLIPOORE) の孔径 $1\mu\text{m}$ の細孔に充填し、 150°C で加熱後、酸処理によって電解質膜を作製した。そして、プロトン伝

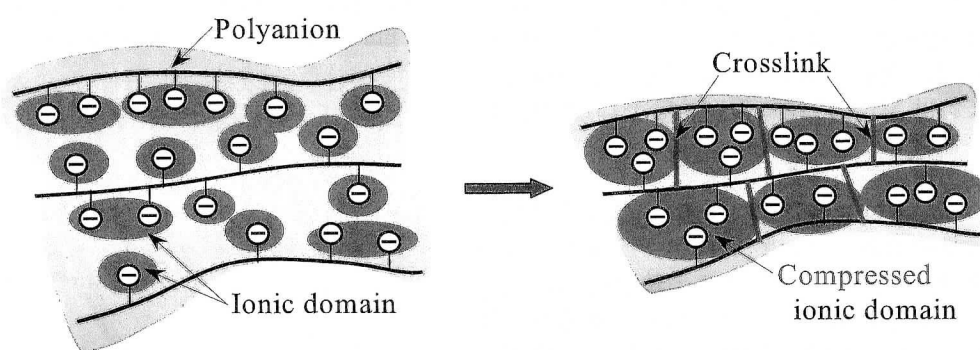


Fig. 1. Compressed ionic domain model for DMFC electrolyte membrane

導度(G_{film})とメタノール透過速度(MCO), イオン交換容量(IEC)を測定した。また、電解質膜-触媒電極接合体 (MEA, 触媒 (田中貴金属工業) PtRu/C Pt $0.56\text{mg}/\text{cm}^2$, Ru $0.44\text{mg}/\text{cm}^2$; Pt/C Pt $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$) を形成し DMFC 特性を評価した (at 60°C , Air $0.5\text{L}/\text{min}$, 1.5M -Methanol $2.8\text{mL}/\text{min}$)。

5 年間の研究内容と成果

Table 1 より, IEC はほぼ Nafion117 と同程度の値を示したが, G_{film} は Nafion117 と比較して, SPPR1 で 30%, SPPR2 では 54% 下回った。Nafion のようなイオンチャネル構造をとらない炭化水素系ポリマー膜においては, IEC が Nafion117 と同程度では膜のプロトン電導度は下回ることが容易に推測される。MCO は膨潤率と G_{film} が低いにもかかわらず, それほど抑制されていない。Table 1 の膜特性では, G_{film} は Nafion117 より 30% 低く, MCO はほぼ同等だったにもかかわらず, Fig. 3 に示すように DMFC 特性は SPPR1 を用いたときの最大出力密度は, Nafion117 より 13% 上回る $53\text{mW}/\text{cm}^2$ という値を示した。

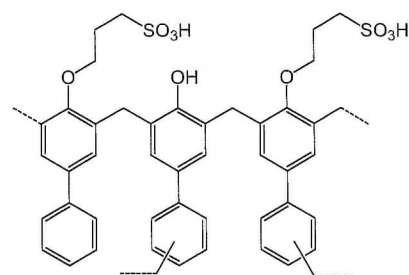


Fig. 2. Propylsulfonated phenylphenol formaldehyde resin (SPPR)

Table 1. Properties of SPPR electrolyte membranes

Sample	G_{film} (Scm^{-2})	MCO ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)	IEC (mmol g^{-1})	Thickness (dry) (μm)	Swelling ratio (%)
SPPR2	1.67	23	1.3	104	108
SPPR1	2.5	33.5	0.6~1.3	94	112
N-PSPPR21R10 ¹⁾	5.3	34.1	2	104	135
Nafion 117	3.6	31.3	0.91	180	116

Fig. 3 に示した SPPR1 の J-V 曲線の傾きは、Nafion117 の J-V 曲線の傾きと同じであることがわかる。Table 1 の膜特性では、 G_{film} は Nafion117 より 30%低かったため、そのイオン伝導度のままでは同等の傾きであることが説明できない。また、Fig. 3 において SPPR1 を用いたときの OCV が Nafion117 より高い値を示している。膜抵抗が Nafion117 と同等となったため OCV が高い分だけ、出力密度が増大する結果となった。そこで、MEA 状態での MCO を測定した。燃料極は Fig. 3 の条件のままで空気極に加湿窒素ガスを通して、空気極の I-V 特性を測定し、その結果を Fig. 4 に示した。限界電流値は膜を透過してくるメタノールの透過速度を反映するためこの値より MCO を見積もった。その結果、SPPR1 と Nafion117 の MCO はそれぞれ、5.4, 11.8 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ であった。MEA 状態では SPPR1 は Nafion117 より 50%低い値で、メタノールの透過が抑えられていることが確認された。これは MEA 形成時の加熱により SPPR1 膜の架橋が進行し、膨潤がさらに抑えられ、イオンドメインが圧縮されたためと考えられる。

Fig. 5 には、SPPR を用いてセル温度 30℃で燃料と空気の供給装置を用いない自然供給条件下（パッシブ駆動）で発電させたときの結果を示した。最大出力密度が 10mW cm^{-2} を上回り、補器を必要としないパッシブ駆動の DMFC の可能性を確認することができた。今後、パッシブ駆動に適した触媒構造や拡散層の追究が課題となる。

Reference

1) 品川真澄, 城崎丈雄, 小山俊樹, 市川 結, 谷口彬雄, 高分子学会予稿集, 2005, 54, 1754.

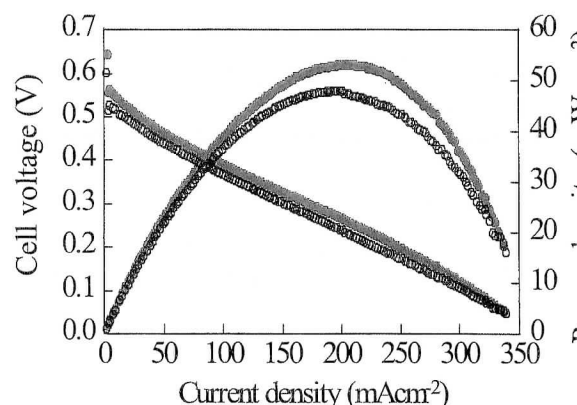


Fig. 3. DMFC performance of SPPR1 membrane at 60°C. Pt-loadings were 0.5 mg cm^{-2} (anode) and 1.0 mg cm^{-2} (cathode). Flow rates of 1.5 M methanol solution and cathode air were 2.8 ml min^{-1} and 500 ml min^{-1} . ● SPPR1, ○ Nafion 117.

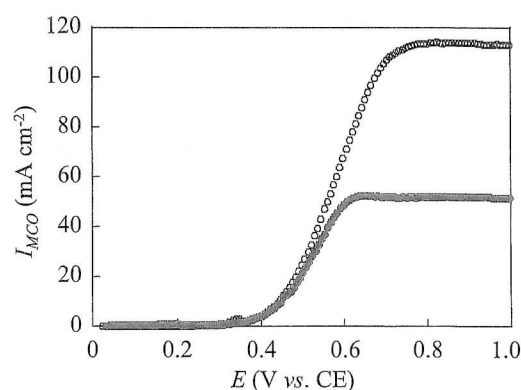


Fig. 4. Limiting currents for oxidation of methanol which permeate membranes of SPPR1 (●) and Nafion 117 (○) at 60°C.

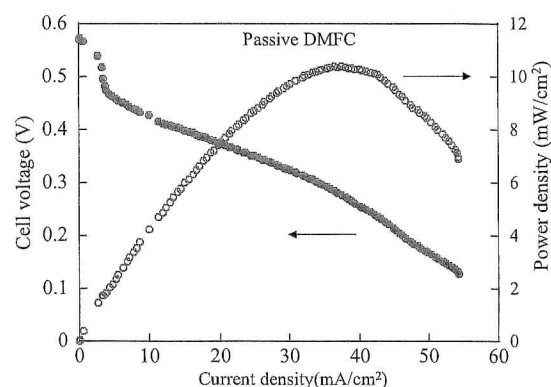


Fig. 5. Passive DMFC performance of SPPR3 membrane at 30°C. Pt-loadings were 0.5 mg cm^{-2} (anode) and 1.0 mg cm^{-2} (cathode). Using 3.0 M methanol solution.