

スルホン化ポリイミド膜を用いる直接メタノール型

燃料電池の発電特性

(山口大工、山口大 VBL*) 小郷雄太、山田 音夫、尹 燕*、
田中 一宏、喜多 英敏、岡本 健一

ABSTRACT: Performance and methanol crossover of direct methanol fuel cells (DMFCs) with naphthalene-based sulfonated polyimide (SPI) membranes were investigated in comparison with Nafion membranes. The water and methanol crossover through SPI membranes under the DMFC operation conditions was not controlled by electro-osmosis due to proton transport but by diffusion due to activity difference. This was quite different from the case of perfluorosulfonated membranes such as Nafion and resulted in the advantageous effects on fuel cell performance. SPI membranes displayed higher performances in DMFC systems with higher methanol concentration (20–50 wt%), which is superior to Nafion and have high potential for DMFC applications at mediate temperatures (40–80 °C).

1. 緒言

スルホン化ポリイミド(SPI)は高分子電解質形燃料電池(PEFC)用の高分子電解質膜(PEM)として有望な材料の一つである。我々はこれまでに高温耐水性に優れる SPI を合成し、その諸物性と化学構造の関係を調べてきた。¹⁻⁵⁾ ナフィオン膜やスルホン化ポリアリルエーテル、スルホン化ポリエーテルエテルケトン膜と異なり、SPI 膜はメタノール中でも膨潤せず、高濃度のメタノール溶液でも低いメタノール透過性を保持できる。⁶⁾ この利点を活かして、直接メタノール型燃料電池 (DMFC) への応用が期待できる。

2. 実験

Fig. 1 に用いた SPI の化学構造を示す。酸二無水物として NTDA、スルホン化ジアミンとして BAPBDS、非スルホン酸ジアミンとして BAPB 及び BAPBz を用い、溶液縮重合して共重合 SPI を合成した。²⁾ また、酸無水物末端の SPI オリゴマーにトリアミン TAPB を加えて、分岐架橋型 SPI、NTDA-BAPBDS/TAPB(6/1) を合成した。⁴⁾ ⁵⁾ アノード電極 (Pt-Ru 2.2 mg/cm²) とカソード電極 (Pt, 1.8 mg/cm²) で SPI 膜

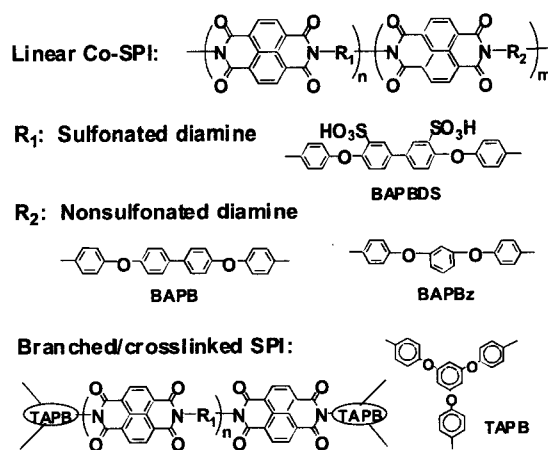


Fig. 1 Chemical structure of SPIs.

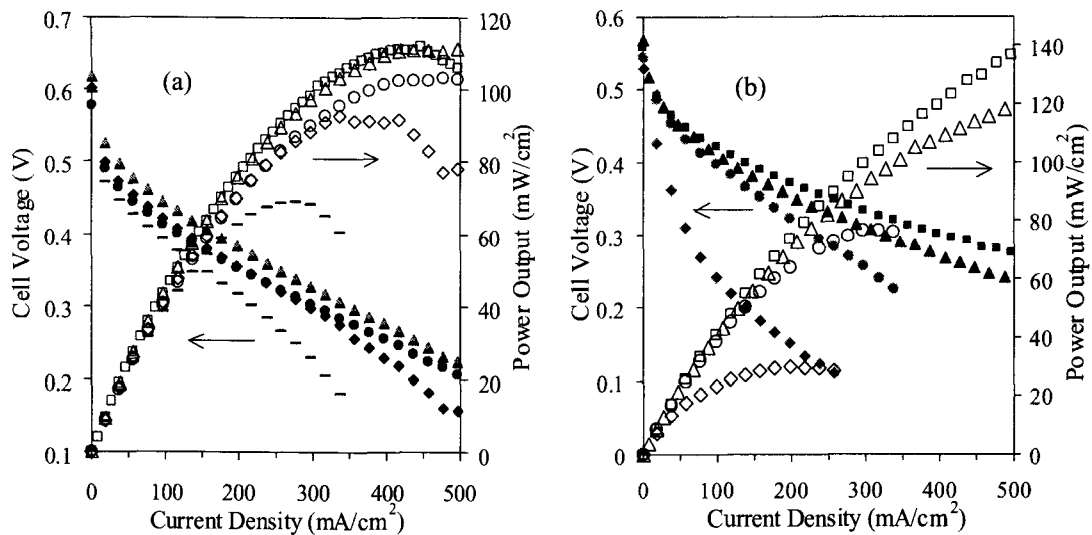


Fig. 2 Effects of MeOH concentration on DMFC performance for (a) NTDA-BAPBDS/TAPB (6/1) ($45\mu\text{m}$) and (b) Nafion 112. (effective electrode area: 5cm^2 ; $2.2\text{mg}/\text{cm}^2$ Pt-Ru for anode and $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ Pt for cathode); (\square ■: 5%, \triangle ▲: 10%, \circ ●: 20%, \diamond ◆: 30%, -: 50 wt%); MeOH: $1\text{ml}/\text{min}$, O_2 : $150\text{ml}/\text{min}$; 60°C ; atmospheric pressure.

を挟みホットプレスして、膜/電極接合体 (MEA) を作製し、単セルを組み、DMFC 発電性能を評価した。DMFC 発電時にカソード排出ガスをドライアイス温度で凝集して液成分 (水とメタノール) を捕集し、ガス成分中の炭酸ガスをガスクロ分析し、クロスオーバーを求めた。

3. 結果と考察

SPI 膜の DMFC 発電特性の一例をナフィオン 112 膜と比較して Fig.2 に示す。5 wt% の低メタノール濃度では、ナフィオン膜は SPI 膜より 20% 高い $140\text{mW}/\text{cm}^2$ の最大出力を示した。しかし、メタノール濃度の増加と共に、ナフィオン膜の性能は SPI 膜に比べて大きく低下するので、30 wt% では、SPI 膜はナフィオン膜の 3 倍高い最大出力を示した。ナフィオン膜では発電できない 50wt%メタノールでも SPI 膜は、最大出力 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ を示した。

Fig. 3 に SPI 膜の DMFC 性能に対するカソードガスとその流量の影響を示す。酸素供給では、DMFC 性能は $30\text{ml}/\text{min}$ 以上の流速では変化しなかった。一方、

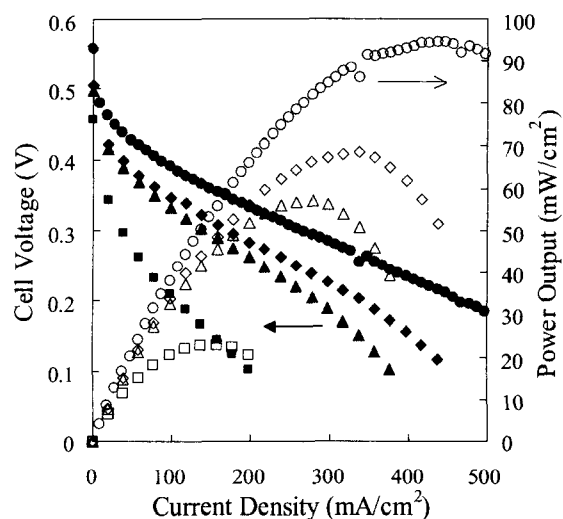


Fig. 3 Effects of cathode gas and its flow rate on DMFC performance for NTDA-BAPBDS/BAPB (2/1) ($38\mu\text{m}$) at 60°C . (30 wt% MeOH, \circ ●: O_2 : $150\text{ml}/\text{min}$, \diamond ◆: air: $750\text{ml}/\text{min}$, \triangle ▲: air: $450\text{ml}/\text{min}$, \square ■: air: $150\text{ml}/\text{min}$)

空気供給では、DMFC 性能は低く、空気流速と共に、大きく増加した。750ml/min で、30 wt%メタノールでの最大出力は68 mW/cm²であった。これは、酸素の時に比べて30%小さかった。空気供給での DMFC 性能の低下は、SPI 膜よりナフィオン膜で、特に高濃度メタノールで、大きかった。

Fig. 4 に SPI 膜の DMFC 性能の温度依存性を示す。20 wt%メタノールで、開回路起電力 OCV と最大出力共に、80℃まで温度の上昇と共に大きく増加した。これは、SPI を用いる DMFC の場合、ナフィオン膜の場合と異なり、電極反応に対する高い温度のプラスの効果、メタノールクロスオーバーに対する負の効果より大きいことを意味する。

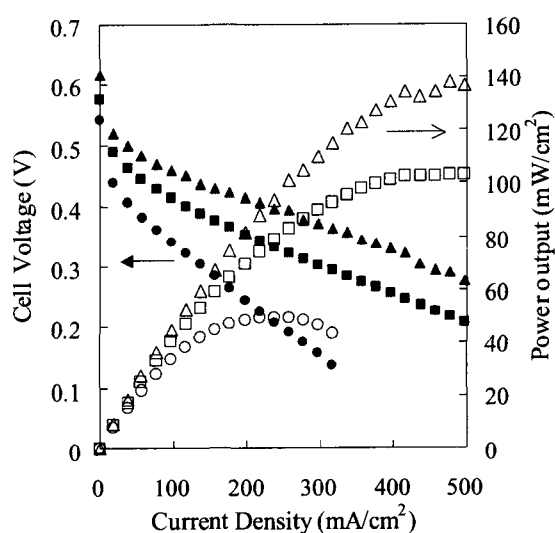


Fig. 4 Temperature dependence of DMFC performance for NTDA-BAPBDS/TAPB (6/1) (45 μm). 20 wt% MeOH, O₂: 150 ml/min. (○●: 40 °C, □■: 60 °C, △▲: 80 °C)

Fig. 5 に DMFC 発電中の Nafion 115 および SPI 膜を通過するメタノール及び水のクロスオーバーを示す。Fig.5(a)において、水透過流束 q_w は、負荷電流の増加と共に、Nafion 膜の場合著しく増加するが、SPI 膜の場合わずかに減少した。Fig.5(b)において、一定の負荷電流においてメタノール濃度を増加させると、 q_w は、ナフィオン膜の場合ほとんど変化しないが、SPI 膜の場合減少した。これは、ナフィオン膜での水の透過は

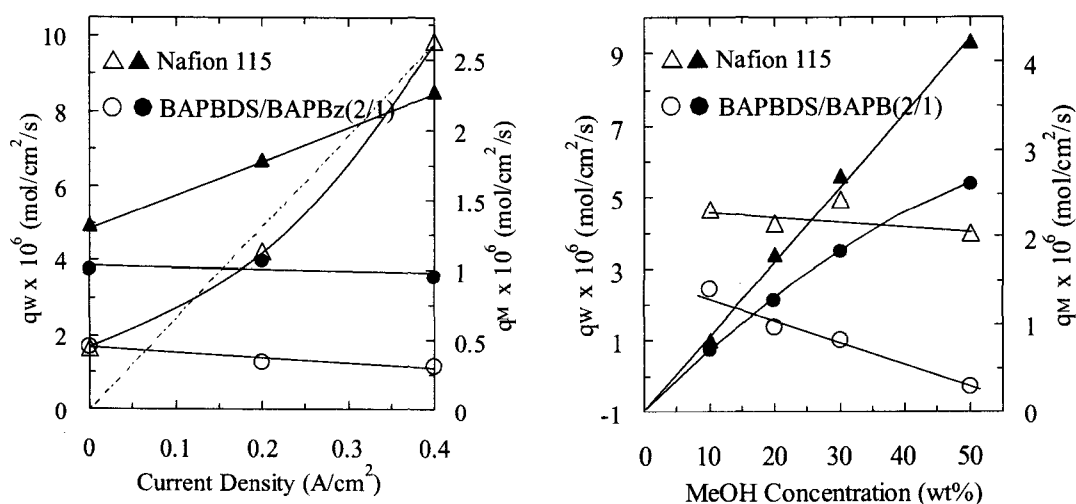


Fig. 5 Water flux (Δ ○) and methanol crossover (\blacktriangle ●) for DMFCs with Nafion 115 and NTDA-BAPBDS/BAPBz (2/1) (50 μm) membranes at 60 °C with O₂ of 150 ml/min humidified at 25 °C. (a) effect of current density at 20 wt% MeOH. (b) effect of methanol concentration at a current density of 200 mA/cm².

electro-osmotic drag に支配されているのに対して、SPI 膜での水透過は、electro-osmotic drag によるのではなく、活量の差に基づく拡散によることを示す。また、メタノール透過流束 q_M は、負荷電流の増加と共に、Nafion 膜の場合大きく増加するが、SPI 膜の場合変化しなかった。

これらのことから、ナフィオン膜においてメタノール供給濃度の増加と共に、また酸素から空気に替えることにより、DMFC 発電性能が大きく低下する理由は、次のように考えられる。カソード側触媒層でクロスオーバーしてきたメタノールの酸素による直接酸化反応と、プロトンと電子と酸素との本来の電池反応が同時に進行する。ナフィオン膜の場合、水も大量にカソード側に透過して来る（負荷電流を大きくすると特に）ので、カソードガス拡散層から触媒層への酸素分子の供給が律速過程になりやすい。高いメタノール濃度の場合、メタノールクロスオーバー量が増し、触媒層に拡散してきた酸素分子が主にメタノールの酸化に消費され、本来のプロトンとの反応が阻害され、反応抵抗が増加するため、発電性能が低下する。SPI 膜の場合、負荷電流を大きくしても水のカソード側への透過はそれほど大きくないので、触媒層への酸素分子の供給不足による反応抵抗の増加は起こりにくいため、発電性能の低下は小さい。このように、水とメタノールのクロスオーバーの挙動がナフィオン膜と SPI 膜とで大きく異なることが、DMFC 性能に違いを生じていることが明らかになった。

SPI 膜での水透過が、electro-osmotic drag によらないことは、ナフィオン膜に比べて、SPI 膜の優れた特徴である。

4. 結論

燃料電池の操作条件下で SPI 膜を通過の水およびメタノールのクロスオーバーが electro-osmotic drag によらず、拡散支配である。これは、ナフィオン膜のようなパーフルオロスルホン酸系膜と異なる点であり、燃料電池性能に有利に作用する。このため、SPI 膜を用いる DMFC は、20–50 wt% の高いメタノール濃度でも、40–80 °C で高い発電性能を示した。

5. 文献

- 1) J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 6707 and 9022 (2002).
- 2) T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004).
- 3) Y. Yin, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1062 (2004).
- 4) Y. Yin, O. Yamada, H. Kita and K. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 696 (2005).
- 5) Y. Yin, Y. Suto, T. Sakabe, S. Chen, S. Hayashi, T. Mishima, O. Yamada, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *Macromolecules*, in press.
- 6) K. Okamoto, Y. Yin, O. Yamada, M. N. Islam, T. Honda, T. Mishima, Y. Suto, K. Tanaka and H. Kita, *J. Membr. Sci.*, **258**, 115 (2005).