

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 国松 昌幸

2. 養成カリキュラム名： **ダイレクトメタノール燃料電池の構成**

3. 養成カリキュラムの達成状況

新規構成法によるダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)の実現のための研究を行い、貴金属触媒量を大幅に増加させるための電極触媒の変更やホットプレスの導入などの作製工程改善により、通常の平板型DMFCと同レベルの出力まで性能を向上させることに成功した。これにより、本構成法の特徴を生かして燃料電池の小型化が実現できる見込みができた。当初予定としては、16年度終了までに実用化のための積層技術を完成して携帯機器用の1Wクラスのスタック開発が目標であった。本カリキュラムは15年度で終了となったが、次の展開への引継ぎとして十分な成果を上げることができた。なお、15年度に実施を予定していた電解質膜の設計技術の確立やシミュレーションによる燃料電池分極特性の解析については、重要課題であったDMFCの設計と触媒層の構成技術の確立を重点的に行ったため、実施することができなかった。しかし、本研究開発から派生した新たな技術開発も行って特許を出願したことなども含めて、本養成カリキュラムは、期待以上の成果があったものと考えられる。

4. 成果(A4版3枚程度)

固体高分子形燃料電池(石油代替エネルギー技術)に関連し、改質器を用いなくて直接燃料を利用できるダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)は、2次電池などに比較して電力密度や充電時間の点から大きなメリットを有するため、将来携帯機器向けなど小型電池としての応用が期待されている。本研究開発業務では、新概念に基づいた電池設計を含めたトータルなシステムとしてのDMFC技術の確立を通して、燃料供給系、触媒、電解質膜など関連する種々の要素技術の問題点を解決しながら総合的なアプローチを行うことを目的とした。

そこで、マイクロチューブ状の高分子電解質を用いる小型燃料電池の作製を通して、燃料電池の小型化に貢献できるシステムを実現するための研究開発を行った。チューブ状の電解質の内側に燃料極触媒を、外側に空気極触媒を配置することで単セルが構成されている。そして燃料をチューブの内側に供給して、外側を空気にさらすことで発電が可能となる。本燃料電池の特徴は電解質が自ら閉じた構造を持つことにあり、そのため燃料極における燃料のリーク、空気極との分離といった平行平板型にみられた問題からは解放される。その他に、一定体積中に設けることができる電極表面積が大きくとれ(高比表面積)、更に燃料供給のためのセパレータを必要としないことなど燃料電池の小型化に有利であり、将来の情報機器への応用を考えたときに優れた特徴を有しているといえることができる。

燃料電池は高分子電解質を隔て、一方に燃料極触媒、他方に空気極触媒を配置する必要があるため、チューブ状電解質内・外壁への触媒の固定化が非常に重要なポイントとなる。初期のモデルとして、チューブ状電解質(内径0.3mm、外径0.6mm)の内側にカーボン繊維に担持したPt-Ru燃料極触媒(20wt% Pt-Ru/C)、外側に化学メッキ法により析出したPt空気極触媒を用いて、マイクロチューブ型燃料電池を構成する方法が行われてきた。この構成のマイクロチューブ型燃料電池において、燃料極に3mol/lメタノールと1mol/l硫酸の混合溶液を充填して分極特性を測定した結果、1mW/cm²弱の出力が得られた。しかしながら、燃料として1mol/lメタノール水溶液を用いたときは出力密度が48μW/cm²と悪く、これは燃料極側におけるカーボン繊維とチューブ状電解質との接触が不良だったものと考えられる。

以上の点を考慮に入れ、燃料極および空気極ともに触媒担持カーボン粒子を用いた触媒構成法を新たに検討した。すなわち触媒層の導通を確保するためカーボン繊維にその役割を持たせ、触媒自体は高触媒担持カーボン粒子を用いて高分子電解質溶液を結合剤とすることでチューブ状電解質の内外に固定する方式で触媒担持と電氣的導通の改善を試みた。

燃料電池の作製は次のように行った。チューブ型高分子電解質の内側に電解質溶液を混合した45wt%のPt-Ru/C触媒を注入して燃料極とし、外側には同じく電解質溶液を混合した30wt%のPt/C触媒を塗布して空気

極を構成した。その結果、1 mol/l純メタノール水溶液を燃料としたときの出力密度が 1 mW/cm^2 に改善された。さらに、貴金属密度の高い触媒担持カーボンや、カーボンを使用しない貴金属ブラック触媒を使用することによって、触媒活性の向上させることを試みた。そして空気極触媒に貴金属密度の高い触媒を使用することで、一回の塗布条件で多量の触媒が担持可能であり出力密度が増加した。特に燃料極触媒にPt-Ruブラック触媒を使用することで最も高い 2 mW/cm^2 の出力密度が得られただけでなく、低電流密度域において電池電圧が大幅に増加することが分かった。この電池の3時間の連続運転では、電池電圧が0.2 Vの動作で 1.3 mW/cm^2 の出力密度を維持できた。また、0.5 Vにおいても 0.4 mW/cm^2 の出力密度を維持できることが分かった。

一方、高分子電解質膜を用いた平板型の燃料電池においては、ホットプレスによる電極触媒と電解質膜の接合が高性能な電池を得るためには必要である。しかし中空系形状の電解質膜を使用するマイクロチューブ型DMFCでは、通常ホットプレスのように平行平板で挟む場合、電池は一方方向に潰れてしまい燃料であるメタノールの供給通路が確保できなくなることが問題となっていた。そこで縦横の両方向からプレスすることによりチューブ内部の閉塞を防ぐことを目的として、溝を持つ板を用いてホットプレスを行った。なお、プレス条件はプレス板の溝幅を0.5, 0.6, 0.7 mmと変えることで調整し、主に溝幅0.6 mm, 温度135 °Cの条件で行った。

常温・空気自然供給の条件で発電試験を行った結果、ホットプレスをすることによってしない場合の約6倍に出力密度が向上し、 12 mW/cm^2 が得られた。そして、交流インピーダンス測定により、ホットプレスを行ったものは 2.2 cm^2 、行わなかったものは 4.9 cm^2 の高周波抵抗が得られた。このことから、ホットプレスを行うことにより、電極と電解質の接合状態が改善されて出力密度の向上に繋がったことが分かった。

このチューブ型DMFCの3時間の連続発電試験を行った結果、 12 mW/cm^2 の出力密度は維持できず、試験開始後すぐに 3 mW/cm^2 にまで低下した。この原因としてアノードで生成された CO_2 がチューブ内部に滞留して燃料の供給を妨げていることが明らかに確認できた。そこで、燃料ポンプを使用して、1 mol/lのメタノール水溶液を1 ml/hourの速度で供給して電池を駆動させたところ、出力密度は 20 mW/cm^2 に達した。また、電池電圧を0.25 Vに保持したときの3時間の連続発電試験では、約 20 mW/cm^2 の出力密度を維持することができた。この結果、当初の目標としていた出力性能を達成することができた。今後目標としている補機を使用しない条件で同様の出力密度を得るためには、アノードで生成される CO_2 を速やかに外部に排出するような構造・仕組みを検討する必要がある。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

2002.9 ケミカルエンジニアリング, マイクロチューブ型燃料電池, 岡田達弘, 国松昌幸
M. Kunimatsu and T. Okada, Performance of Micro Tubular Direct Methanol Fuel Cells,
Electrochem. Solid-State Letters, accepted.

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

- 2002.9.12 電気化学秋季大会, マイクロチューブ型ダイレクトメタノール燃料電池の製作と性能評価, 国松昌幸, 岡田達弘
- 2002.11.12 International Workshop on Power MEMS, Micro-tubular Direct Methanol Fuel Cells for Portable Applications, Tatsuhiro Okada, Masayuki Kunimatsu
- 2003.4.2 電気化学春季大会, マイクロチューブ型ダイレクトメタノール燃料電池の性能向上, 国松昌幸, 岡田達弘
- 2003.9.11 電気化学秋季大会, 化学メッキ法によるマイクロチューブ型DMFC構成法の研究, 喬 歆, 国松昌幸, 藤原直子, 岡田達弘
- 2003.11.6 第44回電池討論会, マイクロチューブ型ダイレクトメタノール燃料電池の構成法と性能向上, 国松昌幸, 喬 歆, 岡田達弘
- 2004.3.24 電気化学春季大会, メッキ法によるマイクロチューブ型DMFCの構成法および性能評価, 喬 歆, 国松昌幸, 藤原直子, 岡田達弘
- 2004.3.24 電気化学春季大会, チューブ状電解質を用いた水素電極の作製と評価, 国松昌幸, 喬 歆, 岡田達弘

(3) 特許等

1件