

技術ノート

水溶性アニオン交換樹脂を用いた燃料電池用正極の試作

上野博志*¹⁾ 武藤保*²⁾

A cathode for a fuel cell with a water soluble anion-exchange resin

Hiroshi UENO and Tamotsu MUTO

1. はじめに

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、水素と酸素を原料として、二酸化炭素を排出しないエネルギー源であり、低温で駆動し、小型軽量化できるため、自動車用、家庭電力供給用及び携帯機器用などに開発が進められている。燃料電池の発電部分である膜/電極接合体(MEA)は固体電解質である陽イオン交換樹脂を白金担持したカーボン電極で挟んだ構造となっている。

MEAのカソード側では、酸素分子が還元されて水素イオンと反応し水が生成している。その途中段階で白金粒子表面に水酸化物イオンが吸着されている過程がある¹⁾。武藤らは、この水酸化物イオンを白金粒子表面から脱離過程を容易にさせるために、アニオン交換樹脂が有効と考え、カソードにアニオン交換樹脂を混合したMEAを作製して発電効率を上げた²⁾。彼らは、市販のアニオン交換樹脂を細かく粉碎して触媒粒子と混合しているが、触媒粒子とアニオン交換樹脂が有効に接触しているとは考えにくい。そこで、触媒粒子にアニオン交換樹脂を被覆するために、水及び有機溶媒に可溶なアニオン交換樹脂を合成し、それを用いてMEAを作製し、燃料電池の発電性能を測定した。

2. 実験方法

2.1 アニオン交換樹脂の合成

2.1.1 試薬

アニオン交換樹脂原料は、アルドリッチ社のポリビニルベンジルクロライドをそのまま用いた。トリメチルアミンは和光純薬製の30%水溶液をそのまま用いた。テトラヒドロフラン(THF)は和光純薬製で特級安定剤不含のものをそのまま用いた。

2.1.2 分析

アニオン交換樹脂の同定には日本分光社製赤外分光分析装置 JIR-Diamond 20 を用いた。

2.2 MEAの作製

電解質膜はナフィオン 115 を、電解質溶液はアルドリッチ社のナフィオン溶液を用いた。白金触媒はジョンソンマッセイ社製白金含有率 20%のものを、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)水懸濁溶液を用いた。カーボンペーパーは東レ製 TGPH-090 を用いた。

MEAの表面観察には走査電子顕微鏡(SEM) (日立製作所製 S-2400) を用いた。

2.3 MEAの評価

MEAの性能評価はエレクトロケム社製燃料電池(単セル, 5 cm², 参照電極付き)に組み込んで、評価装置から得られる電流電圧曲線から電池の性能を評価した。

評価装置は、将来の拡張を視野に入れ自作した。自作した燃料電池評価装置を図1に示す。配管には耐食性のある SUS 316L を用いた。測定温度はナフィオンが最も高い導電性を示す 80℃とした。水素ガスの供給は水素ポンペを、



図1 自作した燃料電池評価装置

*¹⁾ 材料技術グループ *²⁾ (有) パラマウントエナジー研究所

酸素ガスの供給は空気ポンプを用い、それぞれの供給圧力はほぼ常圧とした。水素ガス利用率 70%、酸素ガス利用率 30%の条件設定で測定を行い、それぞれのガスの加温は 80℃の水にバブリングすることにより行った。

3. 結果及び考察

3.1 アニオン交換樹脂の合成

市販のアニオン交換樹脂はジビニルベンゼンで架橋されているため、水及び有機溶剤には溶けない。原料のポリビニルベンジルクロライドにおいてもジビニルベンゼンで架橋したものが多く、THF に溶けるアルドリッチ社製のものを用いることにより、溶剤に可溶性アニオン交換樹脂の合成が可能になった。反応式を図 2 に示す。

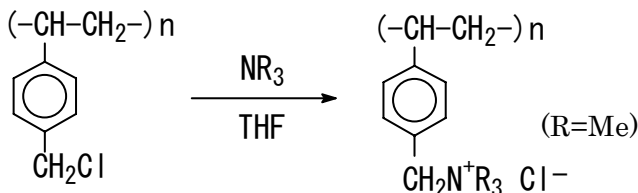


図 2 アニオン交換樹脂の合成反応式

ジムロート冷却管を取り付けた 100ml 三口フラスコに THF30ml に溶かしたポリビニルベンジルクロライド 1.162g を入れ、氷冷下で攪拌しながら、滴下ロートを用いてトリメチルアミン水溶液 1.74ml に THF20ml を加えた溶液を 30 分間かけて滴下した。滴下後、室温にて一夜攪拌し、THF50ml を加えて静置させ、上澄み液を取り除き、残った溶液を加熱乾燥させて薄白色のアニオン交換樹脂 1.56g を得た (収率 97%)。得られたアニオン交換樹脂に水を加えると溶解した。化合物の同定は赤外分光分析を行い、677cm⁻¹における C-Cl 結合に起因すると考えられる吸収の消失により、反応の進行を確認した。

3.2 MEA の作製

カソードは白金触媒、水に溶かしたアニオン交換樹脂及びバインダーを混合して、カーボンペーパーに塗りつけ、乾燥させ、第 1 層を形成させた後、白金触媒、ナフィオン溶液及びバインダーの混合溶液に浸漬させて作製した。アノードは白金触媒、ナフィオン溶液及びバインダーの混合溶液に浸漬させて作製した。カソードとアノードでナフィオン膜を挟むように加熱加圧成形して、アニオン交換樹脂を含む MEA を作製した。作製した MEA を図 3 に示す。

アニオン交換樹脂を含むカソード第 1 層及びアニオン交換樹脂を含まないカソード第 1 層の表面 SEM 写真を図 4 に示す。

表面 SEM 写真からアニオン交換樹脂を含まないカソード第 1 層は、細かい白金触媒の粒子が認められるのに対し、アニオン交換樹脂を含むカソード第 1 層は、白金触媒の粒

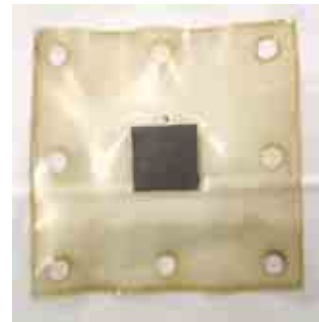


図 3 作製した MEA

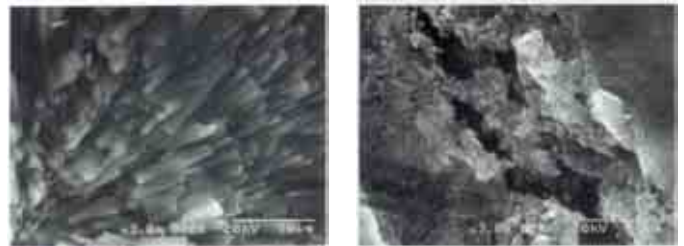


図 4 カソード第 1 層の表面 SEM 写真

子は認められず、白金触媒はアニオン交換樹脂で全体を被覆され、柱状物質になったものと考えられる。

3.3 MEA の性能

作製した MEA の電流電圧曲線を図 5 に示す。測定は電圧が 0.4V になるまで行った。

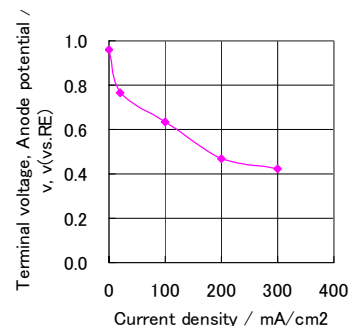


図 5 MEA の電流電圧曲線

図 5 から、白金触媒粒子全体をアニオン交換樹脂で被覆しても、発電は認められた。しかし、アニオン交換樹脂を被覆することにより、水素イオンの供給が困難になると考えられるので、出力効能のためには、今後、一部被覆された電極などを検討する必要がある。

参考文献

- 1) T.Toda, H.Igarashi, H.Udhida and M.Watanabe : J. Electrochem. Soc.,146,3750(1999).
- 2) 武藤保, 木下信一 : 特開 2002-203568.

(原稿受付 平成 17 年 8 月 9 日)