

# 燃料電池用無機-有機ハイブリッド型電解質膜の開発

梅田隼史\*<sup>1</sup>、鈴木正史\*<sup>2</sup>

## Development of Proton Conducting Inorganic-Organic Hybrid Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell

Junji UMEDA\*<sup>1</sup> and Masashi SUZUKI\*<sup>2</sup>

Seto Ceramic Research Center, AITEC\*<sup>1</sup>, Industrial Technology Division, AITEC\*<sup>2</sup>

ガラスペーパーと複合化させることで補強した無機-有機ハイブリッド型電解質膜を作製した。得られた電解質膜をホットプレスにより触媒層と接合し、燃料電池性能評価のための膜電極接合体(MEA)を作製した。作製したMEAを単セルとして発電試験を行った結果、80~140°Cの温度域で燃料電池として発電させることに成功した。また、電解質膜作製の際に複合化するガラスペーパーの選択により、電解質膜の厚みを低減することが可能であり、70 $\mu$ mの電解質膜を用いたときに、最大出力密度53mW/cm<sup>2</sup>を得た。

### 1. はじめに

現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)に電解質として主に用いられているパーフルオロスルホン酸系膜は80°C以下の低温域においては優れた性能を示すが、100°C以上の温度域では性能が低下するため、PEFCの作動温度は80°C程度に制限されている。しかし、PEFCの作動温度を100°C以上に引き上げることで現在のPEFCが抱える課題点の多くが解決できるとされており、そのために100°C以上の中温域においても高い性能を示し、かつ安価な電解質膜の開発が強く求められている。

既報<sup>1)</sup>で開発した無機-有機ハイブリッド型電解質膜は、耐熱性に優れた良好なプロトン伝導性を有するものの、強度が低く、燃料電池に適用するための触媒層接合が難しいという問題点があった。

そこで本研究では、ガラスペーパーとの複合化により改良した無機-有機ハイブリッド型電解質膜を合成し、触媒層を接合して燃料電池としての発電試験により特性評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 膜の合成

出発原料として、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)、トリエトキシフェニルシラン(PhTES)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDPA)を用いた。これらの原料を2-メトキシエタノール中で混合し、蒸留水を加えて80°Cで24h加熱反応させることで無色透明な無機-有機ハイブリッド膜前駆体溶液を得た。組成は、HEDPA/GPTMS/PhTES=1/1.6/0.4

(モル比)とした。次に、ガラスペーパー(厚さ100および50 $\mu$ m)に無機-有機ハイブリッド膜前駆体溶液を含浸させ、室温から140°Cまで段階的に加熱処理することで無機-有機ハイブリッド電解質とガラスペーパーとの複合膜(以下、ハイブリッド膜と記載)を作製した。

#### 2.2 膜電極接合体(MEA)の作製

触媒分散液には、Pt/C触媒粉末、蒸留水、5%Nafion分散液、無機-有機ハイブリッド膜前駆体溶液、メタノールを混合し、超音波分散させたものを用いた。この触媒分散液をテフロンシート上に塗布し、乾燥させた。Pt量は0.5mg/cm<sup>2</sup>とした。この触媒層担持シートを所定の大きさにカットし、ハイブリッド膜に触媒層が接するように上下から挟み、130°Cで3分間ホットプレスした。その後、テフロンシートのみをゆっくりとはがすことで触媒層をハイブリッド膜に転写した。最後に、カーボンペーパーで挟みMEAを作製した。

#### 2.3 電池特性の評価

2.2節で作製したMEAをセルに組み込み、アノードに水素、カソードに酸素を供給することで燃料電池としての性能評価を行った(Solartron, SI 1287)。セル温度は80°C~140°Cとし、供給ガスの湿度調整は、所定の温度(80°C、100°C)に保った水へのガスバブリングにより行った(ガス供給装置: Round Science, RMG-1000NY)。

### 3. 実験結果及び考察

厚さ100 $\mu$ mのガラスペーパーを用いて作製したハイブリッド膜の外観を図1に示す。図1のように柔軟、透明な膜を得ることができた。図2に、ハイブリッド膜の

\*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室(現工業技術部 自動車・機械技術室) \*2 工業技術部 機械電子室(現自動車・機械技術室)

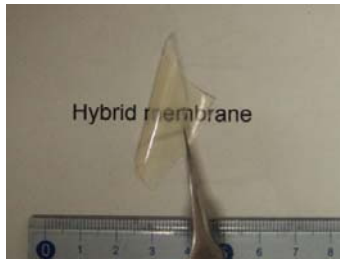


図1 ハイブリッド膜の外観

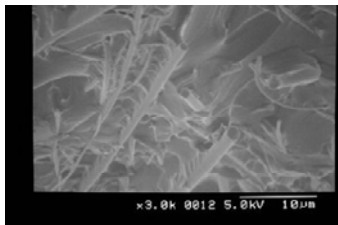


図2 ハイブリッド膜の破断面 SEM 写真

破断面 SEM 写真を示す。この破断面 SEM 写真から、ハイブリッドゾルから形成されたハイブリッド電解質部分とガラスペーパーのガラス繊維が良好な界面を形成しており、緻密となっていることがわかる。

2.2 節の手順で作製した MEA を組み込んだ各セルの電流電圧(I-V)特性を評価した。100  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$  厚のガラスペーパーを用いることでそれぞれ 198  $\mu\text{m}$ 、70  $\mu\text{m}$  のハイブリッド膜が得られ、それらから作製した MEA の電池特性を比較した。図3は、セル温度 140°C/バブラー温度 80°C という中温・低加湿の条件下におけるセルの電池特性を示す。図3の結果から、ハイブリッド膜を電解質膜として用いたセルが燃料電池として発電を確認することができた。また、ハイブリッド膜の膜厚を 198  $\mu\text{m}$  から 70  $\mu\text{m}$  へと低減することで性能を向上させることができた。

次に、より良好な性能が得られた 70  $\mu\text{m}$  厚のハイブリッド膜を用いた MEA についてセル温度 80°C/バブラー温度 80°C およびセル温度 100°C/バブラー温度 100°C という飽和加湿条件下における電池特性を評価した。図4に、その評価結果を示す。電池特性は温度に依存し、より高い性能を示した 100°C においては、最大電力密度 53  $\text{mW}/\text{cm}^2$  が得られた。これは、従来膜による 80°C 以下のセル特性には及ばないが、ハイブリッド膜によるセルは 100°C でも性能低下が見られないことから、中温作動 PEFC 用電解質膜として期待できる。図3と図4を比較して、図3の条件で電池性能が低いのは、低加湿下で電解質膜のプロトン導電率が低下するためである。ハイブリッド膜は他の多くの膜と同様に湿度低下と共に導電率が低下するが、膜構造自体は高い耐熱性を有するため、低加湿下における導電率の向上が今後の課題である。

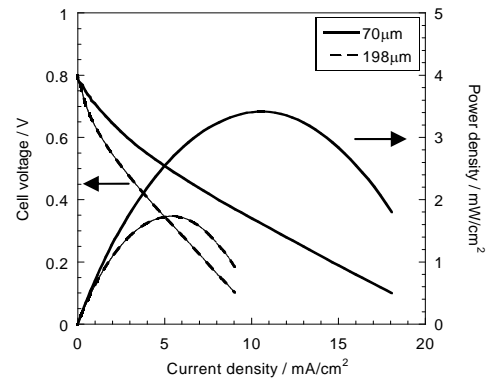


図3 ハイブリッド膜厚さによる電池特性の変化 (セル温度 140°C/バブラー温度 80°C)

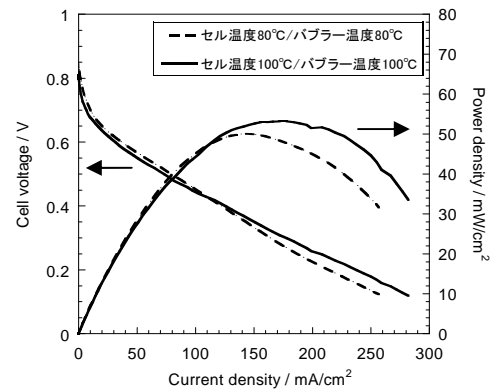


図4 セルおよび供給ガス温度による電池特性の変化 (電解質膜厚 70  $\mu\text{m}$ )

## 4. 結び

ガラスペーパーと複合化して作製したハイブリッド膜が燃料電池用電解質膜として機能することを確認した。ハイブリッド膜は耐熱性に優れるため、中温域においても発電可能であったが、低加湿下においてはプロトン導電率が低下するために電池性能は低下した。中温作動固体高分子形燃料電池用電解質膜として使用するためには、低加湿下における伝導度の改善が課題である。

## 付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の研究成果最適展開支援事業フイージビリティスタディ【FS】ステージの一環として行った。

## 謝辞

本研究で用いたガラスペーパーは日本板硝子(株)より提供していただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

## 文献

- 1) J. Umeda, M. Moriya, W. Sakamoto and T. Yogo : *J. Membr. Sci.*, 326, 701 (2009)