

直接型燃料電池用の分離膜の開発

Development of separation membranes for direct-type chemical fuel cell

筑波大学 数理物質系 伊藤良一

【研究の目的】

直接型燃料電池は化学物質（メタノールやギ酸）を燃料として発電する次世代燃料電池である。水素型燃料電池と較べて燃料となる分子が液体で運搬しやすくエネルギー密度が高いことが利点である。しかし燃料分子は燃料極から空気極へ移動（クロスオーバー）して副反応を起こし、発電効率を著しく下げることが問題視されている。これはプロトン交換膜がプロトンと燃料分子の分離膜として機能していないためである。直接型燃料電池の発電効率向上には、空気極へ送るプロトンの導電性を保持したまま燃料分子の空気極へクロスオーバーの抑制が重要となる。そこで本研究は分離機能を付与したグラフェン膜を用いて分離性能を向上させ、直接型燃料電池の発電効率を改善したい。

【研究の内容・成果】

本研究は、燃料電池が十分に機能を発揮できるプロトン伝導度を維持したまま燃料分子のクロスオーバー量を99%以上抑制可能なプロトン交換膜を開発することを最終目的とし、既存のプロトン交換膜に分離機能を持たせるための分離膜について基礎的研究を行った。以下、検討したことをまとめて報告する。

実験項

(1) 膜の作製方法

グラフェン (GL) の合成は銅箔（純度

99.8 %, 25 μm 厚, Alfa Aesar) 上に炭素源としてメタンを用いた化学的気相成長法 (CVD 法) を用いて行った。銅箔をセラミックプレート上へのせ $\phi 50 \times 1000$ mm の石英管中央に設置した。石英管内部に水素 (150 sccm, 99.99%) とアルゴン (300 sccm, 99.995%) を流し、電気炉を用いて 1000 度で 1 時間加熱した。その後、追加でメタン (20 sccm, 99.995%) を前駆体として 30 分間導入した。メタンを止めたのち、ファンを用いて石英管を室温まで冷やした。

穴の空いたグラフェンの合成は、CVD 法を行う前の銅箔上に直径 18-27 nm となるシリカナノ粒子分散液 (ST-50, 48 wt%, 日産化学) を滴下し乾燥させたものを基板として用いた。シリカナノ粒子濃度が 10^{-4} wt % となるように純水で希釈し、2 プロパノールと体積比 1 : 1 になるように調整した溶液に銅箔を浸したのちすくいあげ、乾燥させた。乾燥した銅箔を石英管内に導入し、単層グラフェンと同様の CVD 法により穴あきグラフェンを合成した。さらに、穴の空いたグラフェンに対してスルファニル酸による官能基修飾を行うことでスルファニル官能基修飾穴あきグラフェンを合成した。

グラフェンの単離のために銅箔の裏側にあるグラフェンを酸素プラズマリアクター処理により除去した。グラフェンが残っている銅箔表面に対して、補強のための 5 wt% ナフィオン溶液を 1000 rpm でスピンドットしたのち乾燥させた。その後、0.25 M の硝酸鉄溶液上に銅箔を浮かべ 12 時間かけて

銅箔を溶解させ除去した。硝酸鉄溶液を除去し水に置換し、その後 1 M 塩酸溶液に置換したのち 60 度で 1 時間かけて不純物イオンを除去した。最後は純水で 5 回溶液入れ替えを行い純水上にグラフェン試料を浮かべたまま保管した。

複層のグラフェン膜を作製する際にはプラズマ処理により裏面のグラフェンを除去した銅箔で水上に浮かべてあるナフィオンで補強されたグラフェン膜をすくいあげた。そして、先述の硝酸鉄と塩酸を用いた銅箔エッチング処理を行う。任意の回数この操作を繰り返すことで、任意の層数を持つグラフェン膜を作製した。

(2) 構造同定

グラフェンは走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、ラマン分光法、X 線光電子分光測定 (XPS)、フーリエ変換型赤外分光測定 (FT-IR) により同定を行った。

(3) 電気化学測定

図 1 に示したように、電気化学試験のためにグラフェン膜を $20 \times 20 \mu\text{m}$ のウィンドウ領域を持つ窒化シリコンチップ ($\phi 3 \text{ mm}$, SiN) 上に固定した。補強のため、5 wt% ナフィオン溶液を銅箔上に 1000 rpm でスピンドットしたのち銅箔を酸で除去することでナフィオン膜を得た。SiN チップ上にナフィオン膜を乗せ、大気雰囲気中で 130 度で 2 時間加熱し固定した。その後、ナフィオンで補強されたグラフェン膜をすくいあげた後、130 度で 2 時間に加熱することで SiN チップ上に Nafion/Graphene/Nafion 膜を固定した。

電気化学試験の隔膜として用いるために $3 \times 3 \text{ cm}$ の PET シート中央に $\phi 2 \text{ mm}$ の穴をあけた後、SiN チップを中央に配置させ液状ガスケットで固定化した。この SiN チップ

付き PET シートを H 型セルの隔膜として設置した。電気化学試験は白金メッシュ電極を両極に用いた 2 電極測定法を用いた。プロトン伝導度試験は、0.05 M 硫酸溶液をアノード・カソード室の電解液としてそれぞれ 20 mL ずつ用いた。バイアス電圧 -0.2 V から $+0.2 \text{ V}$ の範囲で IV 曲線を取得した。面的プロトン伝導度 (Areal proton conductivity, σ) は $\sigma = S/A$ から計算した。S はプロトン伝導度、A はプロトン交換面積であり、SiN チップのウィンドウ面積を用いた。プロトン伝導度は IV 曲線から $S = I/V$ より求めた。

メタノールやギ酸クロスオーバー測定では体積濃度が 30 % となるように 0.05 M 硫酸溶液に加えたものをカソード室電解液として使用し、アノードには 0.05 M 硫酸溶液を用いた。セル電圧を 1.6 V に固定し 5 時間の定電圧測定を行ったのち、アノード室の電解液を採取した。採取した溶液を、核磁気共鳴法 (NMR) およびガスクロマトグラフィー法 (GC) による分析を行うことでカソードからアノードへクロスオーバーしたギ酸の定量測定を行った。

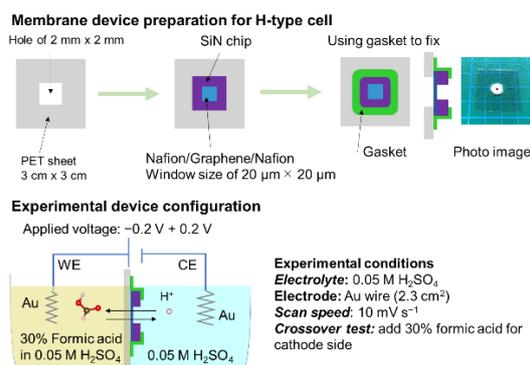


図 1. 窒化シリコンチップ上にグラフェンに乗せた分離膜の準備方法とクロスオーバー定量試験の実験セットアップ。

結果と考察

作製したグラフェンの構造同定を電子顕微鏡とラマン顕微鏡によって行った。まず、図 2 に穴の空いたグラフェン TEM 像を示したが、ナノサイズのシリカ粒子を用いることで 5–10 nm 程度の大きさを空けることに成功した。

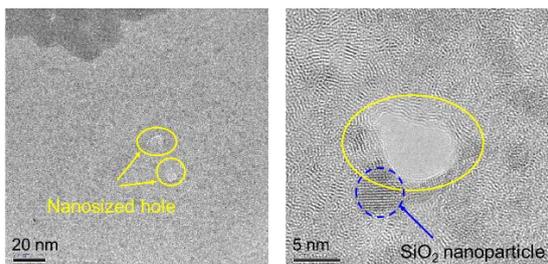


図 2. 5–10 nm の穴の空いたグラフェン膜の電子顕微鏡像。

次に、穴の空いていないグラフェンと図 2 の穴の空いたグラフェンを 20 μm 四方の窓を持つ窒化シリコンチップ上に張り付け、ラマン分光法を用いてグラフェンの欠陥について定量評価を行った。欠陥に由来する D バンドと層数情報を持つ 2D バンドについてそれぞれ G バンドとの強度比を取り、ラマンマッピングを行った結果を図 3 に示す。1 層の穴の空いていないグラフェン膜は D/G 強度が低く（欠陥構造がない）、1 層のナノサイズの穴を空けたグラフェン膜は D/G 強度が全体的に大きく出ていることを確認した。これはナノサイズの穴由来の D バンド（構造欠陥）の増大であると考えられる。また、1 層のグラフェンを 3 枚積層させたグラフェン膜を計測したところ、3 層のグラフェンが示すラマンスペクトルであることを確認した。

グラフェン、穴グラフェン、スルファニル穴グラフェンをナフィオン膜で挟みこみプ

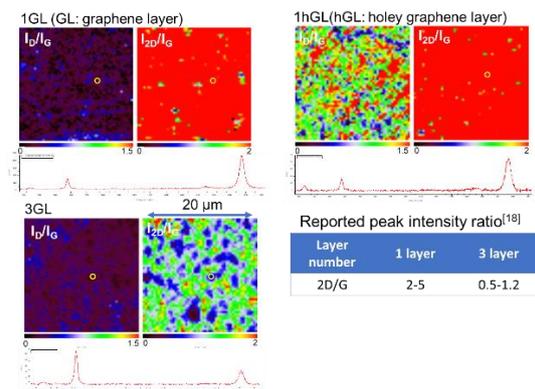


図 3. グラフェン膜と 5–10 nm の穴の空いたグラフェン膜のラマン分光法測定結果。

ロトン伝導度の評価を行った。白金メッシュ電極を作用極、対極として用い、イオン交換膜で仕切られた両極室には 0.05 M の硫酸水溶液を電解液として用いた。−200 mV から +200 mV の電圧領域で IV 特性を取得した結果を図 4 に示す。プロトン伝導度は、スルファニル穴グラフェン、穴グラフェン、グラフェンという順に減少していくことが明らかとなった。特に、スルファニル穴グラフェン膜を用いた際のプロトン伝導度はナフィオン膜に匹敵するプロトン伝導度（プロットの傾き）を示した。また、それぞれのグラフェン膜の層数を増やしていくとプロトン伝導度が減少することも確認した。

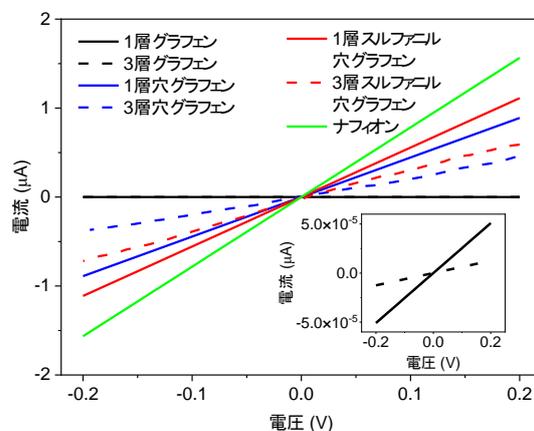


図4. 異なるグラフェン膜の電流電圧特性。プロットの傾きの大きさがプロトン伝導度に対応。

プロトン伝導度の測定後、燃料分子クロスオーバーの定量測定を行った。作用極側(カソード側)にメタノールもしくはギ酸を添加し、定電圧測定を行った後、対極側(アノード側)の電解液を採取して定量分析を行った。プロトン伝導度と、燃料分子のクロスオーバー量についてまとめた結果を図5に示した。ナフィオン膜のみの場合は、最も高いプロトン伝導度を示したが、同時に最も大きなクロスオーバー率を示した。これに対して、欠陥のないグラフェンの場合は、燃料分子のクロスオーバーが抑制されている一方で、プロトン伝導度が非常に低かった。穴グラフェンの場合は、複数層重ねてもプロトン伝導度が維持できかつ欠陥のないグラフェン膜と同程度までクロスオーバー率まで抑制できた。さらに、スルファニル穴グラフェンの場合、3層重ねた膜はナフィオン膜に匹敵するプロトン伝導度を持ちかつ欠陥のないグラフェンを複数層重ねた膜と同程度クロスオーバーを抑制することがわかった。つまり、スルファニル官能基修飾を施すことで、従来のナフィオン膜の電導度を持ちつつクロスオーバー量を20%以下にまで抑制することに成功した。

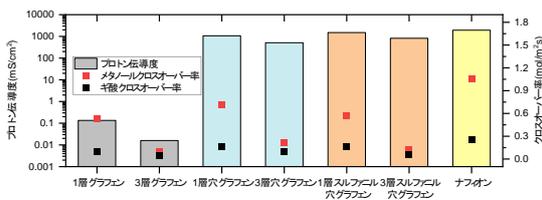


図5. 異なるグラフェン膜を用いた際のプロトン伝導度、メタノールクロスオーバー

率、およびギ酸クロスオーバー率のまとめ。

上記を検討するために計算化学的に燃料分子とプロトンの透過メカニズムの理論解析を行った(図6)。シミュレーション結果によると①メタノールやギ酸分子はスルファニル官能基によって移動が阻害され、移動する際には官能基をなぎ倒しながら移動すること、②プロトンはスルファニル官能基に存在するスルホ基をホッピングして移動すること、が明らかとなった。

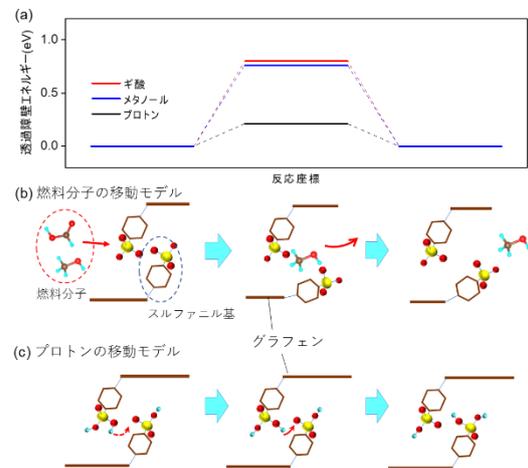


図6. プロトン、メタノールおよびギ酸の透過理論モデル(a)膜透過に必要な障壁エネルギープロファイル。(b)スルファニル官能基を透過する移動モデル。(c)プロトンがスルファニル官能基を透過する移動モデル。

結論

本研究では、スルファニル官能基で修飾した穴の空いたグラフェンを分離膜として用いることで、高プロトン伝導度とクロスオーバー抑制が同時に実現するメカニズムを見出した。

【成果の発表、論文等】

現在、論文投稿に向けて準備中。執筆がほぼ終わっているので投稿する予定である。