

[研究論文] エタノール燃料電池用電極ペースト材料へのメ
タノール溶媒の混合効果 ——分析電子顕微鏡システム利用
研究成果、その XXIV (3)——

丹羽紘一¹・田中利明¹・伊熊泰郎¹

1 応用化学科

Effect of methanol addition to mixture of electrode paste on the performance of
direct ethanol fuel cells ——Research works accomplished by using Electron
Microscope System: XXIV(3)——

Koichi NIWA¹, Toshiaki TANAKA¹, Yasuro IKUMA¹

Abstract

To mix Pt powder, carbon powder and SiO₂ powder is an important step to create efficient electrode paste for direct ethanol fuel cells (DEFC). In this study, electrode paste for DEFC was prepared with/without methanol addition. Then the current and the power density of the cells were measured to find the optimum amount of methanol for the mixing process. The microstructures of mixed pastes were also observed by scanning electron microscope and transmission electron microscope. It was found that addition of 45 % methanol into the paste components yielded the best power density and current. The good performance was due to the fact that SiO₂ was evenly distributed in the paste when 45 % methanol was mixed. The reason behind this result was discussed.

Keywords: SiO₂ powder mixing, power density of fuel cells, addition of methanol

1. 背景・目的

近年、気候変動、資源・エネルギー問題が顕在化し、水素エネルギーや再生可能エネルギーへの期待が急速に高まっている。燃料電池はこれらの問題に対処できる有力なデバイスの一つとされ、研究、実用化開発が進んでいる。アルコールを直接、燃料として用いるダイレクトアルコール形燃料電池はエネルギー密度が大きいアルコールを直接に燃料として利用できるデバイスであり、特に小型、携帯型燃料電池として期待が大きい。バイオエタノールは燃料としてのエネルギー密度がメタノールより大きく、水素、メタノールやその他の有機液体燃料と比較して低毒性、安全性、ポータビリティの利点から注目されている。バイオエタノールを燃料とするダイレクトエタノール形燃料電池 (DEFC) の実現を目指し 10 数年前からエタノール電極酸化の基礎研究が活発化し[1]、近年多くの研究例が報告[2, 3]されている。DEFC において、固体高分子膜を電解質膜とするタイプの燃料電池 (PEMFC) は、燃料を供給する燃料極におけるエタノールの酸化反応が進みにくく、

アセトアルデヒド等の中間体の存在が、電池の特性に強い影響を与えていることが明らかになりつつある[4, 5]。この問題に対処するために、酸化促進の活発化を目的に、ナノサイズの酸化粒子表面に存在する水酸基を利用することが提言され、酸化ケイ素ナノ粒子等の添加が、電池性能改善に好結果をもたらすことが明らかにされた。しかしながら、ナノ粒子を、Pt (白金) をベースとした合金触媒において均一に分散させることが求められるにもかかわらず、これに関する報告は皆無である。本開発では DEFC の実現を図るため、エタノール電極酸化に有効なナノ粒子の均一分散について研究を実施した。

2. 実験準備

ナノレベルの酸化粒子粉末として酸化ケイ素 (SiO₂、日本エアロジル、AEROSIL300CF) を用いた。粉末の大きさは、平均粒径が約 7 nm で、Pt-Ru/C 触媒に対して重量比で 10 % 添加した。分散改善のために、ボールミルの溶剤の量を増量し均一分散を図った。混合の後に余分な溶剤を

取り除くのに減圧蒸留を採用した。分散改善のための溶剤として低沸点で易蒸発性の溶剤が好ましいが、引火等の危険性を考慮して、今回はメタノールを用いることにした。Table 1 は燃料極のペースト組成を示している。混合には、アルミナ (HD ボール、 $\phi 10\text{ mm}$) を用いて 24 時間ボールミルを行った。今回のメタノール添加量は、酸化シリコンナノ粒子を含めたペースト材料組成に対して重量比で 0, 35, 45, 55% とし、これらを用いて作製した燃料電池の特性から、添加したナノ粒子の分散状態を推測した。また、SEM—EDX および透過電子顕微鏡による分散状態の観察も行い、メタノールの最適な量を推察した。混合後のメタノールの除去には減圧蒸留装置を用いた。メスシリンダー (200 ml) とデューワー瓶 (300 ml) を組み合わせた溶剤トラップを 2 セット連結し、これを真空ポンプ (ULVAC G-50DA、排気速度 50 L/min) と真空ゴムホースで接続して使用した。デューワー瓶の冷却にはドライアイスを使用した。作製した燃料電池の性能評価は外部負荷抵抗による電流・電圧測定によって行い上記の分散状態と対比させた。

Table 1. The materials used for anode electrode

Materials	Amount used (g)
Pt-Ru catalyst	1.00
Water	3.49
Nafion solution	2.15
1-propanol	3.01
2-propanol	3.02
SiO ₂ particles (7 nm)	0.10

ペースト材料の混合状態を SEM と TEM で観察した。SEM として、走査型電子顕微鏡 (Shimadzu, SSX-550) を用い、加速電圧 15 kV で観察した。TEM として、日本電子製の JEM-2000EX を用い、加速電圧 100 kV で観察した。

3. 実験結果

メタノール量を変化させて作製した燃料電池の電力密度の時間変化を、外部負荷抵抗が $20\ \Omega$ のときの電力密度変化を Fig. 1 に示す。この図からメタノール添加量が 45% のとき電力密度が最も高い値を示し、これに次いで 35% が高い値を示すことが分かる。試作燃料電池の稼働時間を 60 分一定として、外部負荷抵抗が $20\ \Omega$ のときの発生電流とメタノール量の間を Fig. 2 に示す。メタノール量が増加すると出力電流が増大し、メタノール量 45% を頂点としてこれ以降は減少する結果を得た。最大を示した電流値を MEA の面積である 6.25 cm^2 から単位面積当たりの電流値に換算し、 3.78 mA/cm^2 が得られた。メタノール無添加の電池に比べ 1.3 倍ほど改善されている。

つぎに SEM-EDX の観察結果を SEM 画像と EDX 像を対比して Fig. 3 に示す。いずれの観察結果も MEA 作製時のカー

ボンペーパー上の燃料極ペーストを観察したものである。メタノール量が 0% の EDX 像からは画像の上方に Si の濃度が高い部分が存在していて、濃淡が見られるが、その一方でメタノール 35% の試料からは、Si の濃度は僅かに薄いものの濃淡は、はっきりと観察されないことから、Si 分散は改善されているように見える。メタノール量が 45% の試料は他の試料に比べて、最も分散性が改善された様子を示した。55% の画像では下方に薄い部分の存在が見られ、Si の分散が悪くなったことが分かる。

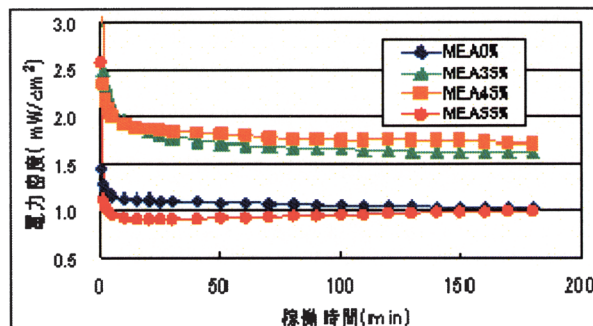


Fig.1 Power density change due to the paste added several amount of methanol.

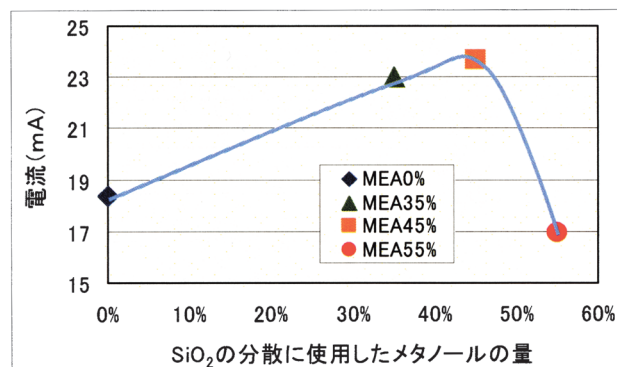


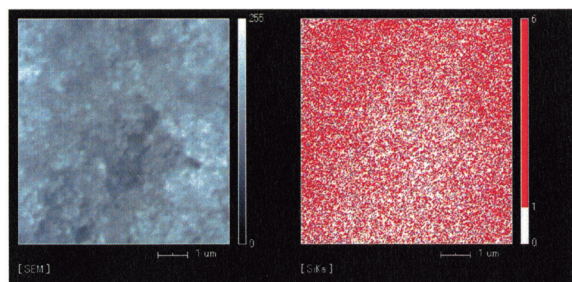
Fig.2 Current output change due to the amount of added methanol for electrode paste.

さらに、SiO₂を含むペーストの分散状態を SEM-EDX 同様にメタノール量が異なる試料を用いて、TEM にて観察した。その結果を Fig. 4 に示す。ペーストは減圧蒸留後の試料を蒸留水に分散させた状態で観察した。メタノール無添加の試料および 55% 添加の試料では、比較的大きな黒い塊が観察された。その一方で 35% および 55% の試料では比較的小さい粒子が観察され分散が改善されていることを示した。

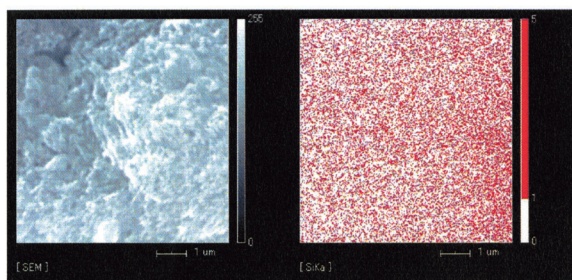
4. 考察

今回の実験結果から SiO₂ の添加効果が効果的に現れたのがメタノール量 45% を加えたペーストを適用した燃

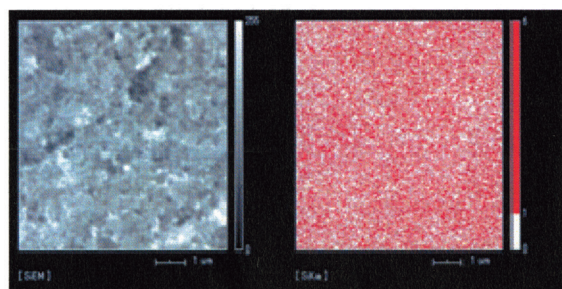
料電池であった。メタノール量35%がこれに次いで大きな出力電力値を示した。SEM-EDX および TEM 像の観察からはこれらの結果を裏付ける分散状態が観察された。すなわ



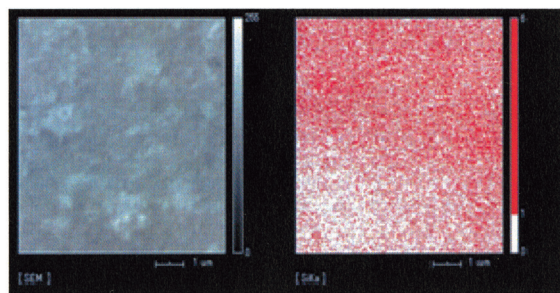
(a)



(b)



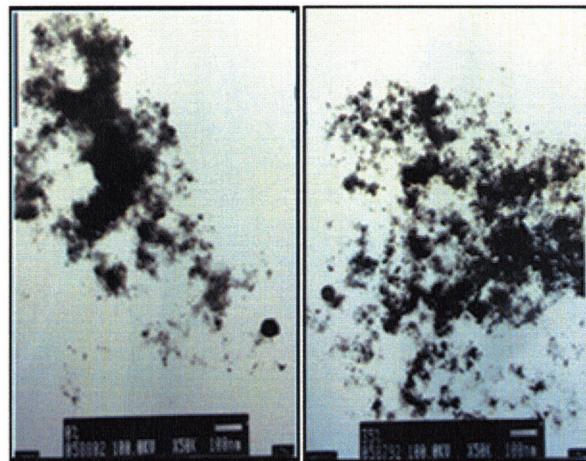
(c)



(d)

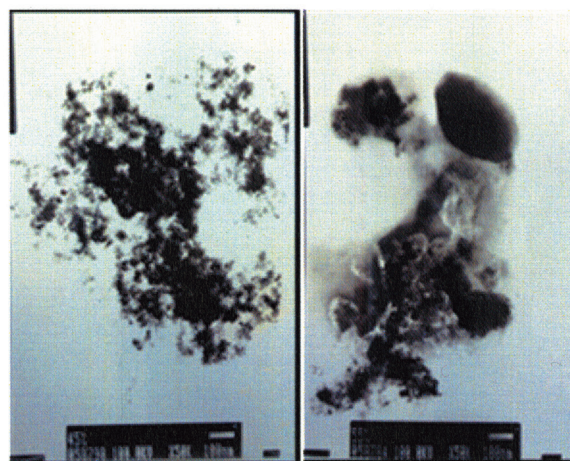
Fig.3 SEM-EDX results for the pastes which were ball milled with excessive amounts of methanol, (a) without methanol addition, (b) 35% of methanol addition, (c) 45% of methanol addition, and (d) 55% of methanol addition. Left: SEM, and right: EDX.

ち分散状態の良いペーストは燃料電池として大きな出力電力が得られることが確認できた。しかしながら、余剰のメタノール量に上限があるような結果は、予測はしていなかった。ボールミル等の作業性を阻害しない限りより多くの溶剤を添加すればそれだけ分散性は向上し燃料電池の性能もこれに比例すると考えた。しかし、今回の結果からは、メタノール量45%のとき電力密度は最大値を示し55%では低下した。



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 4 TEM of ball milled pastes (a) without methanol addition, (b) 35% of methanol addition, (c) 45% of methanol addition, and (d) 55% of methanol addition.

上記の結果から現在の製法では添加するメタノール量に上限があることになる。この原因は、更なる検討に委ねられることになるが、減圧蒸留の過程で、あるいは分散性を阻害するような働きがあるのかもしれないことが考えられる。

5. まとめ

SiO₂ ナノ粒子を混合した Pt 電極の作製時に各種割合の

メタノールを添加して混合した。その電極を用いたエタノール燃料電池に一定の外部負荷抵抗を掛け、発生する電流と電力密度を調べた。その結果 45%メタノールを添加して混合したものが一番高い電流と電力密度を示した。その理由は SiO_2 の混合状態が良いからであった。

参考文献

- [1] 内田裕之、池田宏之助、岩倉千秋、高須芳雄、「*固体高分子形燃料電池のすべて*」、エヌ・ティー・エス (2003).
- [2] E. Higuchi, K. Miyata, H. Inoue, *Electrochemistry*, 78 [6] 526-528 (2010).
- [3] R. F. B. De Souza, L. S. Parreira, J. C. M. Silva, F. C. Simoes, M. L. Calegari, M. J. Giz, G. A. Camara, A. O. Neto, M. C. Santos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 11519-11527 (2011).
- [4] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou and Q. Xin, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8774-8778 (2005).
- [5] 内田誠、柿沼克良、渡辺政廣、*粉砕*, 56, 1-11 (2013).