エレクトロテキスタイルの燃料電池への応用に関する研究

Application of Electro-textile for Fuel Cells

小 山 俊 樹

1. はじめに

ユビキタス・エレクトロニクス技術の発展により、モバイルからウェアラブルへとより人体に密接なデバイス形態へ進化を遂げようとしている。エレクトロ・テキスタイルは、電気電子工学機能を付与した布地材料で、ウェアラブル・エレクトロニクスに欠かせない部材である。テキスタイル材料へのエレクトロニクス技術の集積化により、ユビキタス情報環境はもちろん、健康状態など生理的情報の遠隔あるいは自律管理も可能になると期待されている。そして、このようなウェアラブル・エレクトロニクスへの電力供給もやはりウェアラブル電源でなされる必要がある。

ウェアラブル電源として有望な高分子電解質膜燃料電池(PEMFC)は、常温でも高いイオン伝導性が得られる水素イオン伝導性高分子電解質膜を用いるのが特徴である。水素を燃料とする PEMFC が自動車用や家庭用燃料電池として実用化されており、一般に、PEMFC といえば水素を燃料とする PEMFC を指す。一方、ノートパソコンなどの小型電子機器用の PEMFC としては、液体燃料であるメタノールを直接燃料として供給するダイレクトメタノール燃料電池(DMFC、特にアクティブ型 DMFC)が有力候補である。さらに軽量小型化が要求される携帯電話などのモバイル電子機器用には、燃料や空気を供給するポンプやファンを用いず自然供給のみで駆動させる自己呼吸型(パッシブ型)DMFC が有力で、携帯電話メーカーにおいては試作段階にある。今後、安全で軽量な水素貯蔵器が開発されれば、パッシブ型 PEMFC がモバイル燃料電池として最有力になる可能性もある。メタノールの安全性が検討され、2007 年 1 月 1 日から航空機内へメタノール燃料電池搭載のデジタル機器を持ち込んで使用できることが国際民間航空機関(ICAO)で認可されたことから、モバイル燃料電池として DMFC の開発はさらに加速が期待される。Fig. 1 に DMFC の電極反応を示した。メタノールを改質器で高温の水蒸気

と反応させて水素を得て PEMFC に供給する改質型メタノール燃料電池と比較して、より小型で常温での駆動できる発電装置である。Fig. 2 は DMFC における理論電圧と燃料電池における電圧降下について示してある。これによるとメタノールの酸化反応で得られる燃焼エネルギーの内最大 96.7% を電気エネルギーに変えられ、そのときの理論電圧は 1.21 V に達する。しかし、実際には、メタノールと酸素がもつ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である燃料電池において種々の抵抗により 0.3 ~ 0.6 V 程度の電圧しか取り出せていない。特にアノードでのメタノールの酸化反応の触媒活性が低いこと、メタノールが電解質膜を透過して電圧を下げてしまうことなどが実用化開発研究の主要な課題となっている。

パッシブ型 DMFC においては、燃料・ガスの拡散供給・排出、触媒反応、水素イオン伝導、電子伝導などのプロセスが外部からの補助駆動装置なしに常温で進行している。したがって、DMFC の各反応プロセスにおける構成材料やそれらの構造をナノレベルで設計・構築すれば、効率よく燃料から電力を得ることが可能となり、理論効率に向けて性能の向上を図れると期待できる。

本研究では、DMFC のそれぞれの部材における課題の解決を図るため、カーボンナノチューブやカーボンファイバーファブリックなどのエレクトロテキスタイルにおける構造の効果を検討した。

2. 触媒担体

燃料電池の触媒活性を向上させるには、触媒自身の活性を向上させるよう改良することと、触媒の反応場の最適化を図る方法がある。理想的な触媒の反応場は三相界面である。反応物質、電子、水素イオンの三者は異なる媒体を伝わって触媒反応に関わる。反応物質は空隙、電子は炭素材料、水素イオンはイオン伝導性高分子を移動媒体とするため、触媒はこれら 3 つの媒体の界面(三相界面)に存在する必要がある。装填した触媒金属粒子がすべて三相界面に位置するために触媒担体のサイズや形状が検討されている。一般には触媒担体は多孔質炭素微粒子が用いられている。これに対し、カップスタック型のカーボンナノチューブ(CS-CNT, GSI クレオス)の側面はグラファイトシートの端面が露出しており、60 wt%の白金粒子を担持することも可能である。Fig. 3 に、繊維径 50~200nm、最大長さ 100 μ m

TOSHIKI KOYAMA

信州大学繊維学部機能高分子学科高分子
電子化学講座 助教授 博士(工学)
〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1
信州大学繊維学部

Tel: 0268-21-5497 Fax: 0268-21-5497

E-mail: toshiki@shinshu-u.ac.jp

〈専門〉高分子電子化学

〈趣味〉山歩き

Fig. 1 ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)。

Fig. 2 DMFC の理論電圧と電圧降下。

Fig. 3 CS-CNTをカソード触媒担体に用いたDMFCの発電特性。

電解質膜: Nafion 112、白金コート密度: Anode 1.0 mg cm^{-2} 、Cathode 1.0 mg cm^{-2} 、セル温度: 60°C 、メタノール水溶液 (1.5M) 流速: 2.8 mL min^{-1} 、空気 (60°C 加湿) 流速: 500 mL min^{-1}

以下のCS-CNTを担体として白金粒子を50 wt%担持したカソード触媒を用いたDMFC(電解質膜: Nafion 112)における発電特性を、一般的な炭素微粒子担体と同条件で比較して示した。炭素微粒子担体では電流密度 250 mA cm^{-2} 以上で急激にセル電圧が降下しているのに対し、CS-CNTでは最大出力密度 73 mW cm^{-2} に達している。これは、CS-

CNT担体使用時の拡散過電圧が抑えられていることから、生成水の排気が滞りなく行われていることが明らかである。しかしながら、最大長さ $50 \mu\text{m}$ 以下のCS-CNT担体を用いた場合は、逆に、 66 mW cm^{-2} と低下し、最大長さ $10 \mu\text{m}$ 以下に至っては僅か 4 mW cm^{-2} で発電不能となった。各触媒担体を用いたMEAの断面SEM像を観察したところ、

白金担持量および触媒塗布密度をそれぞれ 50wt%と 1.0 mg cm⁻² 前後に揃えてあっても、触媒層の厚さに違いがあることが認められた。各触媒担体(炭素微粒子担体、CS-CNT 担体<100 μm、<50 μm、<10 μm)における触媒層の平均厚さはそれぞれ 30、40、25、10 μm であった。短い CS-CNT だけからなる担体では、触媒層中の空隙がなく空気の供給ができないことが発電不能となった原因と判断される。CS-CNT を触媒担体に用いる場合、そのファイバー長によって触媒層構造が大きく変わり、発電特性に顕著に影響を与えることが明らかとなった。

3. 拡散電極

DMFC の開発で取り組まれている課題の一つにフラッディング現象の抑制がある。フラッディング現象は空気極で発生する水蒸気が拡散電極内で液化することで、酸素の供給を阻害して発電特性を低下させてしまう現象である。水蒸気の拡散排気の上を上げるには拡散電極の空隙を多くすればよいが、電極としての集電性が低下したり、触媒粒子を保持できず脱離させてしまうなどの別の課題が発生し、空隙の大きさには制限がある。また、燃料極においてもメタノールの酸化で発生する CO₂ の気泡が拡散電極を通過するためメタノールの拡散が阻害される現象も解決が必要である。一般に拡散電極は炭素繊維不織布やカーボンクロスとよばれる炭素繊維布が用いられている。炭素繊維不織布は炭素繊維による紙状のものであり、カーボンクロスは炭素繊維織布である。これらは炭素繊維を用いることで拡散性、集電性、低コスト化を実現している。しかしながら、上述のフラッディング現象の解決には至っていない。炭素繊維からなる「布」という観点で拡散電極を考えた場合、もっと様々なテクスチャー(織り構造)が考えられ、そのような炭素繊維布の中から拡散性と集電性を両立できる拡散電極を探索することが可能である。拡散電極にリブ構造をもたせることで実質的な拡散層の薄層化と拡散性、集電性の両立がある程度図れる。このような特異な炭素繊維布の集合構造は、炭素繊維の編布によって得ることができる。

3.1 カーボンニット拡散電極を用いた DMFC の特性評価

Fig. 4 は、編み構造の炭素繊維布(カーボンニット)で表裏が異なる繊維集合体構造をしている。畝(リブ)と溝で構成される側は繊維密度が低いいため高い拡散性を期待でき、その裏面は繊維密度が高く良好な集電性を期待できる¹⁾。またこのカーボンニットはニット構造特有の伸縮性を有し、炭素繊維不織布のような折れ破壊を起こさない。よって厚さも 200 μm 以下に薄くできる。さらに、188 μm の厚さカーボンニットにおいては繊維密度の高い部分の厚さは約半分の 90 μm と 100 μm 以下である。拡散電極薄層化も、拡散性と集電性を両立させる一つの方法である。

Fig. 5 に、カーボンニット(シナノケンシ)を拡散電極として用いたときの DMFC 特性を示した。ここで用いている拡散電極はフッ素系ポリマーで疎水処理(17.6 wt%)され、触媒インク(カソード触媒 Pt/C(金属担持量 50 wt%)、アノード触媒 PtRu/C(金属担持量 50 wt%)にそれぞれ Nafion 溶液とイソプロピルアルコールを混合したもの)を塗布してある。白金触媒コート量はアノード 0.89 mg cm⁻²、カソード 1.09 mg cm⁻² であり、電解質膜には Nafion 117 を使用している。DMFC 特性は、セル温度を 60℃ とし、アノードに 1.5 M メタノール水溶液を 2.8 ml min⁻¹ の流速で、カソードに 60℃ で加湿した空気を 500 ml min⁻¹ の流速で供給して測定した。Fig. 5 の電流密度に対するセル電圧および出力密度の測定結果より、最大出力密度 70 mW cm⁻²、閉回路電流密度 507 mA cm⁻² という値が示された。同条件での炭素繊維不織布拡散電極の最大出力密度、閉回路電流密度は 64 mW cm⁻²、374 mA cm⁻² であることから、閉回路電流密度に関しては 36% 高い値が得られた^{2,3)}。その要因は炭素繊維不織布拡散電極では Fig. 5 の 200 mA cm⁻² 付近から電圧降下が始まっているのに対し、カーボンニット拡散電極では 400 mA cm⁻² 以上でも電圧降下が現れてないことにある。これはカーボンニット拡散電極では高電流密度領域においても空気の拡散性が高く、拡散過電圧による電圧降下を抑制していることを示している。つまり炭素繊維不織布拡散電極では、カソードで生成した水蒸気の排気が遅く、水蒸気の液化による酸素供給速度が低

Fig. 4 カーボンニット拡散電極の拡大像。(a)空気供給面、(b)触媒塗布面。

Fig. 5 カーボンニット(■)および炭素繊維不織布(●)を拡散電極に用いた DMFC の発電特性。

電解質膜：Nafion117、白金装填量：Anode 0.98 mg cm^{-2} 、Cathode 1.0 mg cm^{-2} 、セル温度： 60°C 、メタノール水溶液(1.5M)流速： 2.8 mL min^{-1} 、空気(60°C 加湿)流速： 500 mL min^{-1}

Fig. 6 (a) カーボンナノファブリックの電子顕微鏡像。
(b) カーボンナノファブリックを組み込んだ MEA の断面電子顕微鏡像。

下するフラッディング現象により拡散過電圧の発生が引き起こされている。これに対し、カーボンニット拡散電極では水蒸気と酸素の交換性能が高くフラッディングを抑制していることがわかる。

3.2 カーボンナノファブリック拡散電極を用いた DMFC の特性評価

燃料電池の触媒は三相界面というナノ反応場にあり、拡散電極にもナノ構造機能が要求される。触媒粒子は数 nm であるのに対し、拡散電極の炭素繊維径は通常数 μm である。ナノオーダーの繊維径を有する拡散電極により触媒と電極の電気的接触の向上や拡散性の向上などが期待できる。繊維径がナノオーダーの電導性繊維不織布(カーボンナノファブリック)の作製には2つの方法が考えられる。一つは気相成長法にて生成されたカーボンナノファイバーを不織布化する方法と、電界紡糸法によりポリアクリロニトリルなどのナノファイバー不織布を調製し、焼成にて炭化する

方法である。前者は高い電導性が期待できる反面、ナノファブリックの厚さの制御およびその均一性の確保に難点がある。一方、後者の方法は比較的広い面積のナノファブリックの厚さを制御することが可能である。ただし、電界紡糸により得られたナノファイバーは適切な延伸処理がなく、従ってこれによるカーボンナノファブリックの高い電導性は期待できない。しかし、ナノファブリックの厚さは $10 \mu\text{m}$ 程度と考えられることから、厚さ方向の抵抗は押さえられると判断され、ナノ拡散層としては電界紡糸法を用いたカーボンナノファブリックを作製した。

Fig. 6(a)は、ポリアクリロニトリルの電界紡糸によりナノファイバーファブリックを作製後、焼成することで得られた繊維径約 130 nm のカーボンナノファブリックの SEM 像である。Fig. 6(b)は、転写法で電解質膜に形成した触媒層と通常のカソード拡散電極との間にカーボンナノファブリックを組み込んだ MEA の断面 SEM 像である。この画像よりカーボンナノファイバーが拡散電極の炭素繊維

Fig. 7 カーボンナノファイブリック拡散電極を用いた MEA の DMFC 発電特性。測定条件は、Fig. 3 と同じ。

維に絡み付いて接触しており、炭素繊維と触媒層とのサイズギャップを緩和している様子が認められる。この MEA の DMFC 発電特性を Fig. 7 に示した。カーボンナノファイブリックを用いてない通常の MEA と比較して、顕著に出力が向上した。電流密度－セル電圧曲線より、内部抵抗の低減が認められ、触媒と拡散電極の接触の改善に有効であることが実証された。

5. まとめ

以上のように、DMFC の主要部材である触媒担体と拡散電極における課題の解決を図るため、カーボンファイブリックなどのエレクトロテキスタイル構造の効果を検討した。ナノファイバー特有の構造効果、さらにはナノテキスタイル化によるナノサイズ効果により、優れた性能を発揮できることが明らかとなった。ウエアラブル燃料電池の目指すところは、穏和な条件で効率よく燃料から電力を得るまさにソフトエネルギーデバイスである。今後、各反応プロセスに関わる構成材料やそれらの構造をナノレベルで設計・構築することで、理論効率に迫る性能が実現されることを期待する。

参考文献

- 1) 小山俊樹、清水 誠、岩崎知哉、特願 2005-100082, PTC /JP2006/305680.
- 2) Toshiki KOYAMA, Shuhei YOKOYAMA, Takeo KIZAKI, Musubu Ichikawa, Yoshio Taniguchi, *206th Meeting of The Electrochemical Society*, 1955, (2004).
- 3) 小山俊樹、城崎丈雄、市川 結、谷口彬雄、繊維学会予稿集、**60**、51、(2005).
- 4) 小山俊樹、宮下正光、松井淑孝、特願 2006-095993.
- 5) 小山俊樹、カーボンファイバーファイブリックをカソード拡散電極に用いた DMFC の特性評価；電池革新が拓く次世代電源、381-387、エヌ・ティー・エス、(2006).
- 6) 小山俊樹、DMFC 用拡散電極の現状と課題；第 2 章、第 3 節、78-90；現場から見た燃料電池の展望と有機材料の役割；有機エレクトロニクス研究会編集、ぶんしん出版、(2006).
- 7) 小山俊樹、ウエアラブル燃料電池；第 5 編、第 2 章、第 1 節、846-854、“ファイバー”スーパーバイオメティックス～近未来の新技术創成～、本宮達也監修、エヌ・ティー・エス、(2006).