

令和元年6月17日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06056

研究課題名(和文) ナノ積層法による固体高分子形燃料電池の広温低加湿化

研究課題名(英文) Nano-assembly method of the electrocatalyst for widening of operation condition of polymer electrolyte fuel cell

研究代表者

藤ヶ谷 剛彦 (FUJIGAYA, Tsuyohiko)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30444863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：高分子形燃料電池開発は現行の80℃加湿下発電から、加湿器が不要で高活性化が期待できる「高温・低加湿下」発電を目指した研究をおこなった。本研究ではまず、100℃以上のより高温かつより低加湿でプロトン伝導を示す新規電解質の開発を行った。その結果、ポリベンズイミダゾール骨格をベースとし、酸基をグラフトするアプローチにおいて、酸基の間隔を短くすることでプロトン伝導が向上する新たな知見を見出した。さらにその開発した新規電解質を燃料電池触媒層にも導入したところ、カーボン表面が酸基で覆われる新たな炭素担体表面構造を構築することに成功し、白金担持を行った新規電極触媒の作製を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池車の市販も開始され、固体高分子形燃料電池の重要性が高まっている。現在、普及に向けてさらなる「低コスト化」と「高活性化」が急務とされ、そのために、加湿器が不要となる「低湿度運転」と高活性化が見込める「高温化」が求められている。しかし、現行の高分子電解質は高温・低加湿での伝導度低下が大きいために、代替材料が求められていた。さらに現行炭素担体も高温での劣化が大きいことが知られているために、この両者を解決する必要があった。本研究では、高温で伝導度の高いプロトン電解質を開発し、炭素担体もカーボンナノチューブの使用を可能にし、材料側から次世代燃料電池の実現を可能にした点において意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Development of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) operative under wider temperature as well as the lower humidity condition was carried out. In this project, new polymer electrolyte membrane based on polybenzimidazole (PBI) was developed. The PBI was grafted with the sulfonic acid side chains. We found that the increase of the graft distance increase the proton conductivity due to the effective hopping of the proton, which is promising for the high temperature and low humidity operation. The polymer was introduced into the electrocatalyst by taking advantage of the strong adsorption onto the carbon surface. The PBI grafted with sulfonic acid was coated onto the carbon black to offer the proton-conductive carbon black, which was new concept. After loading Pt on the new proton-conductive carbon black, we successfully fabricated the all-PBI based single cell. We found the cell was promising for the next generation operation.

研究分野：ナノカーボン

キーワード：固体高分子型燃料電池 電極触媒 プロトン伝導体 白金 ポリベンズイミダゾール 高分子電解質
表面改質 カーボン担体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

燃料電池車の市販も開始され、定置用途と合わせて固体高分子形燃料電池（以降 Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC）の重要性が高まっている。現在、普及に向けてさらなる「低コスト化」と「高活性化」が急務とされ、そのために、加湿器が不要となる「低湿度運転」と高活性化が見込める「高温化」が求められている（NEDO ロードマップ 2013）。そこで、電解質として用いられるパーフルオロスルホン酸系高分子（代表例：Nafion）に替えて高温無加湿でも高いプロトン伝導性を示すリン酸含浸ポリベンズイミダゾール（PBI）を用いた高温・無加湿の研究が行われているが、リン酸 PBI 系は 100 以下においてプロトン伝導が小さく、100 以上加熱が必須となり、発電温度の「拡大」にはなっていない。従って、実際に目指すべきは低加湿度「高温化」ではなく低加湿度「広温化」なのである。広温低加湿で高いプロトン伝導性を示すには高密度で酸基が連続する化学構造が有望とされるが、そのような構造では高い水溶性を示すため、膜やアイオノマーとして用いるのが困難であった。

2. 研究の目的

上記課題を克服し広温低加湿型 PEFC を実現するのが本研究の目的である。高分子形燃料電池開発は現行の「80 加湿下」発電から、加湿器が不要で高活性化が期待できる「高温・低加湿下」発電を目指している。現在、リン酸含浸高分子系で「120・無加湿」が実現しており、申請者も高耐久化の点で世界をリードしている。しかしリン酸含浸系は低加湿 100 以下での伝導度が小さく、新たな課題として「広温化(30-120)」を突きつけられている。そこで、本研究では「広温」低加湿プロトン伝導を示す新規電解質を開発し、申請者独自の触媒作製技術と融合することで、次世代のその先に来るべき「広温・低湿度下発電」を実現することを目的とした（図 1）。

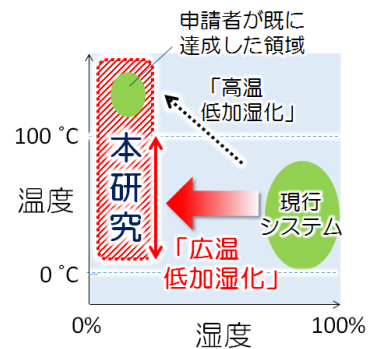


図 1. PEFC 開発のトレンド

3. 研究の方法

本申請研究においては、高い酸基密度を持つ（あ）高分子膜および（い）アイオノマーを持つ燃料電池セルを新規に開発する。低加湿度（RH=20%）30～120 における発電で、RH=100%加湿下と同等の活性を実現する（具体的には $0.8V@0.2A_{cm-2}@30\sim 120$ ）のが目標であった。本申請者は、高密度酸基を持つポリビニルホスホン酸をアイオノマーとする研究において、120 無加湿でアイオノマーの漏出抑制の成功に由来する高耐久性を実現したものの、白金被毒により酸素還元過電圧が大きくなる問題を見出している。リン酸系でも同様の問題が指摘されていることから、高密度酸基アイオノマーでは、白金被毒は克服すべき課題である。そこで、ポリビニルスルホン酸等、様々な高密度酸ポリマーをアイオノマーとして酸素還元過電圧を最小限に抑制できるアイオノマーを探索する。最も酸素還元過電圧が低い酸基を見出し、アイオノマー化には独自手法を適用し、電解質膜としてはグラフトにより PBI 膜に導入して用いる。これらを組み合わせた燃料電池セルにおいて上記の目標を目指す。

（平成 28 年度）

（1）高密度酸基を持つポリマーの合成

広温・低湿度下で高いプロトン伝導を示すためには、酸基を高密度に繰り返すか、相分離構造等を駆使して酸基が高密度に連続相で局在化させる必要がある。しかし、含水状態で高温まで相分離構造を安定化させるのは難しい。そこで、図 2 に挙げたような酸基を高分子中に高密度に導入する化学構造を設計・合成する。酸基を近距離で繰り返せるビニル系ポリマー構造としてポリビニルスルホン酸（ $pK_a=-1.9$ ）、ポリビニルアミドスルホン酸（ $pK_a=-0.48$ ）、ポリスチレンスルホン酸（ $pK_a=1.7$ ）等のスルホン酸系や汎用の Nafion（ $pK_a=-6.0$ ）と合わせてポリビニルホスホン酸（ $pK_a=2.3\sim 2.6$ ）、ポリスチレンホスホン酸（ $pK_a=1.7$ ）等のホスホン酸系、アクリル酸（ $pK_a=4.3$ ）のカルボン酸系をスクリーニングに用いる。

（2）アイオノマーとする電極触媒の作製

本申請者が開発した「ナノ積層法」により PBI を被覆した炭素担持体（CB と CNT）に Pt を担持し、合成したアイオノマーを被覆した電極触媒を作製する。

（3）電解質膜作製

最適化したポリマー構造は水溶性のため、そのまま電解質膜として製膜して用いることはできない。そこで、アイオノマー構造との類似性も考慮し、難溶性で架橋による不溶化も容易な PBI に側鎖として導入し、電解質膜として用いる。ここでは PBI 構造として、修飾する酸基の密度が高まるように、一般的な PBI の代わりに自己縮合型 PBI（ABPBI, 図 2）を用いるのが独自の工夫点である。PBI と ABPBI に酸基を修飾し、プロトン伝導測定で伝導度の比較を行い、ABPBI の優位性も明らかにする。

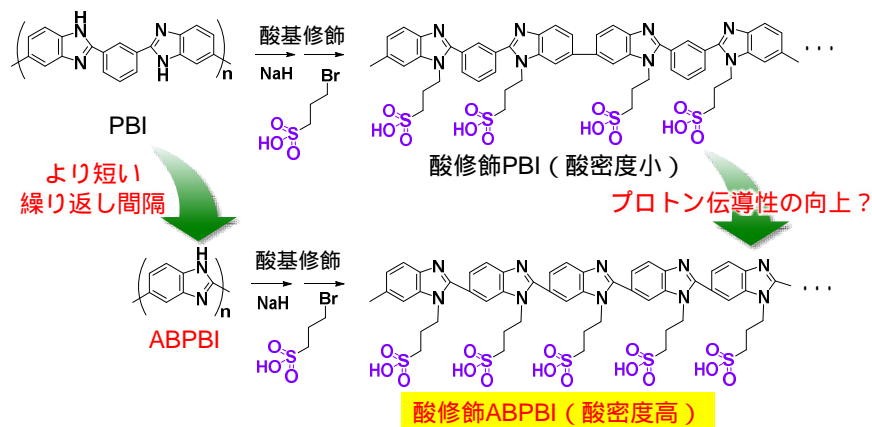


図2 . PBIへの酸基導入による電解質膜材料合成の例 (スルホン酸の場合)

(平成29年度)

(4) 単セル測定

合成した酸基を修飾した ABPBI を電解質膜とし、作製した各種電極触媒を導入した単セルを作製し、低加湿度で発電実験を行う。30~120 の広温領域運転において 0.8V@0.2 Acm⁻² を目標とする。実現できなかった場合、インピーダンス解析により過電圧成分の特定を行い、電解質膜厚、触媒粒子サイズ、白金担持量、アイオノマー量、セル作製法等を制御し目標を達成させる。ハーフセル測定 (理想系) とセル測定 (現実系) との結果の比較からも過電圧をもたらす電極構造について知見が得られるはずである。

(5) グラフトによるアイオノマー固定化

「ナノ積層法」によるアイオノマー固定化法では、酸塩基反応を利用するため、酸成分が中和されプロトン伝導抵抗が高い可能性もある。インピーダンス解析で高い抵抗が明らかとなった場合、PBI 層への酸基グラフトも検討する。

4. 研究成果

(1) 高密度酸基を持つポリマーの合成

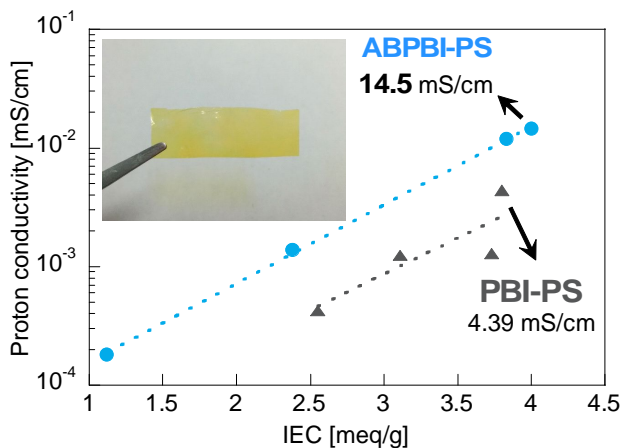


図3 . ABPBI-PS (青線) と PBI-PS (黒線) のプロトン伝導度 : (inset) ABPBI-PS 膜の写真

できた (論文投稿中)。

ABPBI に対してプロパンスルホン酸の修飾を行った。修飾は NMR や FT-IR により確認した。H-NMR のプロトン比から修飾率を計算した。さらに得られたポリマーをキャストし膜を作製したところ、透明な自立膜が得られた (図3)。膜を用いてプロトン伝導度の測定を行ったところ、修飾率が増加するほどプロトン伝導度が高くなることが明らかとなった。修飾率が 98% においてはプロトン伝導度が 14.5 mS/cm に達した。興味深いことに、PBI にプロパンスルホン酸をグラフトした際よりも大きなプロトン伝導度を得られ、修飾距離を短くすることによるプロトン伝導度向上という新たなコンセプトの原理確認が

(2) アイオノマーとする電極触媒の作製

白金の触媒活性を最大化するためには、律速反応の場であるカソードの白金表面にプロトン、酸素、電子がスムーズに輸送される必要がある。カソードは通常、白金担持カーボンブラック (CB/Pt) とプロトン伝導性高分子 Nafion を混合することによって作成される。このとき、Nafion の添加量や分布は PEFC の性能を大きく左右することが知られている。Nafion の量が少ないとプロトン伝導度が低下し、Nafion の量が多いと酸素の拡散抵抗が増加するため、いずれの場合も白金の触媒活性が低下する。このため Nafion 添加量を最適化する研究が盛んに行われているが、そもそも CB と Nafion はともに負電荷を帯びているために均一に被覆するこ

とが難しいと考えられる。また、触媒層中の Nafion の膜厚は添加量が多くても 10 nm 以下であり、このような薄膜ではプロトン伝導性発現に必要な相分離構造を持っていないためプロトン伝導度が膜と比べてかなり低いことが分かっている。また Nafion の SO_3^- 基が白金表面に強く吸着し触媒サイトを減少させる問題 (被毒) も知られている。

そこで、得られた ABPBI-PS を「ナノ積層法」に応用し、電極触媒の作製を行った。これによりカーボン担体表面を直接プロトン伝導化し、その担体上に Pt を担持することで被毒を防げると考えた。すなわちカーボン担体に ABPBI-PS を被覆し、白金担持を行った。まず CNT に ABPBI-PS 被覆する操作を行ったところ、ABPBI-PS 溶液中で CNT が分散できることが確認され、被覆が実現できていることが明らかとなった。分散溶液から得られた固体に対してポリオール法による白金担持を行った。その結果、図 4 に示したように白金の担持は不均一であった。この原因として ABPBI-PS 被覆 CNT の表面はスルホン酸で修飾されており、スルホン酸による白金担持力が弱かったことが考えられる。

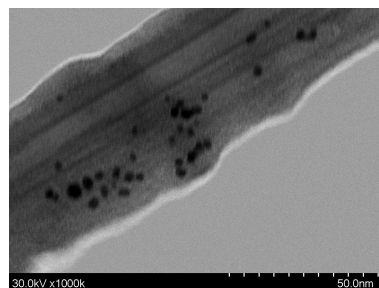


図 4 .白金担持 ABPBI-PS 被覆 CNT の TEM 写真

(3) 電解質膜作製

上述のように電解質膜の作製には成功したものの、そのプロトン伝導度は Nafion 膜 (100 mS/cm) には及ばなかった。そこで、側鎖をスルホン酸から、より pKa の小さいスルホン酸イミドとした新たな高分子 (ABPBI-SPI) を合成し、電解質膜の作製を行った。修飾および修飾率は H-NMR から同定、算出した。電解質膜のプロトン伝導度は 87mS/cm と、同等のグラフト率である ABPBI-PS よりもさらにプロトン伝導度が向上していることが明らかとなった。これはスルホン酸より酸解離定数が大きいことに由来すると帰属できる。

(4) 単セル測定、(5) グラフトによるアイオノマー固定化

CB 表面への高密度な酸基の化学修飾によるプロトン伝導層の形成により酸基の間でプロトンのホッピング伝導が生じることにより、低加湿においても高いプロトン伝導性を示すことが期待できる。また、白金を Nafion で覆わないので酸素拡散性の向上や被毒の回避も期待できる。(2) で記述したように、ABPBI-PS 修飾によるカーボン担体プロトン伝導化する試みにおいては Pt の均一担持が問題であった。第 2 の酸基の修飾方法として、ベンゼンジアゾニウムスルホン酸によるラジカル付加反応を利用した。既報を参考に、CB (Vulcan XC 72) に対して重量比 23.2 倍の sulfanilic acid を用い修飾を行った。Ethylene glycol を還元剤とし $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を白金塩として SO_3^- 基修飾 CB への白金担持 (21 wt%) を行った。

CB の SO_3^- 基修飾を X 線光電子分光 (XPS) により評価したところ、S 2p ピークが 168.1 eV に観測され、 SO_3^- 基の存在が示唆された。 SO_3^- 基修飾 CB (SCB) の熱重量分析 (TGA) において、熱分解温度が修飾前の 580 °C から 450 °C に低下した。これは修飾により CB の欠陥が増加したためと考えられる。SCB/Pt の電子顕微鏡観察では Pt 粒子の凝集が見られ、粒径も約 3.8 nm と大きいことが明らかとなった。これは ABPBI-PS 修飾 CNT と同様の結果であった。得られた触媒を Nafion 212 膜の両面にスプレー塗布し、ガス拡散層とのホットプレスにより膜電極複合体 (MEA) を作製した (0.10 mg Pt/cm^2)。その結果、100 %RH では比較サンプルの CB/Pt よりも活性が低く、白金凝集の影響が大きいと考えられる。一方 30 %RH では、低電流密度側では活性が CB/Pt より低かったものの、高電流密度側においては CB/Pt よりも高い活性を示した (図 5)。CB 表面の高い SO_3^- 基密度により、低加湿でのプロトン伝導度が Nafion より高かったためと考えられる。

白金担持時の凝集の問題を解決することでさらに本概念を明確に検証できると考えられる。

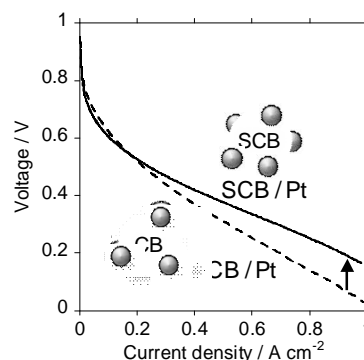


図 5 . CB/Pt (破線) と SCB/Pt (実線) を触媒とする MEA の I-V 曲線 (80 °C, 30%RH.)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件) 全て査読有

1. T. Fujigaya, R. Kanamori, S. Hirata, J. Morita, M. Matsumoto, M. Eguchi, I-C. Jang, T. Ishihara, N. Nakashima “Effect of Nitrogen-containing Polymer Wrapped on Carbon Nanotubes for Li-O2 Battery Cathode” *Polym. J.* in press, 2019
2. K. Ghuman, T. Fujigaya, “Electronic Structure of Polybenzimidazole-Wrapped Single-Wall Carbon Nanotube” *J. Phys. Chem.* 122, 15979-15985 (2018). 10.1021/acs.jpcc.8b00247
3. T. Fujigaya, C. Saito, Z. Han, N. Nakashima “Ionomer Grafting to Polymer-wrapped Carbon Nanotubes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalyst” *Chem. Lett.*, 46, 1660-1663 (2017). doi.org/10.1246/cl.170744
4. T. Fujigaya, Y. Shi, J. Yang, H. Li, K. Ito, N. Nakashima “Highly-Efficient and Durable Carbon Nanotube-based Anode Electrocatalyst for Water Electrolyzer” *J. Mater. Chem. A*, 5, 10584 – 10590 (2017). 10.1039/C7TA01318C
5. T. Fujigaya, S. Hirata, M. R. Berber, N. Nakashima “Improved Durability of Electrocatalyst Based on Coating of Carbon Black with Polybenzimidazole and their Application in Polymer Electrolyte Fuel Cells” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 14494-14502 (2016). 10.1021/acsami.6b01316

〔学会発表〕(計 6 6 件)

1. 藤ヶ谷剛彦「Molecular Requirement for the Formation of Cross-linked Polymer on Single-walled Carbon Nanotubes using interior of surfactant micelle」第 65 回高分子学会年次大会、2016/5/25-5/27
2. 藤ヶ谷剛彦「Developments of air-stable n-type thermoelectric materials based on SWCNT」7th A3 Symposium on Emerging Materials :Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment、2016/10/30-11/3
3. 藤ヶ谷剛彦「カーボンブラックに対する高分子被覆の触媒活性および耐久性に対する効果」2018 年電気化学会秋季大会、2018/9/25-9/26

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：該当なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：該当なし

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。