

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 9月 10日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21360327

研究課題名（和文） アルカリ形燃料電池用新規電解質の開発と燃料電池特性の評価

研究課題名（英文） Fabrication of alkaline type membrane for fuel cells and Evaluation of fuel cell properties

研究代表者

永井 正幸 (NAGAI MASAYUKI)

東京都市大学・総合研究所・教授

研究者番号：80112481

研究成果の概要（和文）：

電解質膜のうち、高いイオン伝導率を示したのはトリメチルアミンを用いて作製した試料膜で、60℃、相対湿度 80 %の条件化において 0.9 mS/cm の導電率が得られた。構造と特性の相関関係を調べた結果、膜の均一性がイオン伝導に重要であり、その制御を出発物質の選択により行うことが可能であることがわかった。AMFC 単セルを作製し、水素・酸素供給下にて出力特性を評価したところ、最大出力密度は 0.16 mW/cm<sup>2</sup>であり、最大電流密度は 0.8 mA/cm<sup>2</sup>であった。単セルを交流インピーダンス測定により発電中に評価したところ、高周波側より 10 Hz までの周波数領域に抵抗が観察された。この抵抗の主な要因は周波数が低い領域に観察されたことから触媒粒子近傍のイオン伝導および物質拡散と推定される。本研究では、AMFC 用電解質膜および電極用の材料と作製手法の開発を行い、AMFC セルを作製して機能を実証することができた。

研究成果の概要（英文）：

The sample which showed the highest conductivity value was a film prepared using tri-methylamine and the value was 0.9mS/cm at 60℃ under 80% relative humidity. From the relationship between structure and properties, it was found that the homogeneity of the film was largely important for the ionic conductivity and it was possible to control the conductivity by choosing the starting materials. The single fuel cell performance was measured under the flow of hydrogen and oxygen. The highest power density of the cell was 0.16mW/cm<sup>2</sup> and the highest current density was 0.8mA/cm<sup>2</sup>. The complex impedance measurement during the cell performance indicated that a resistance was observed in the frequency range between the high frequency part and 10Hz. It may be due to small ionic conduction and poor diffusion near the catalyst particles. In this study, development of novel solid electrolytes and electrodes for AMFC was conducted and its cell performance was demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 6,700,000  | 2,010,000 | 8,710,000  |
| 2010年度 | 3,800,000  | 1,140,000 | 4,940,000  |
| 2011年度 | 2,100,000  | 630,000   | 2,730,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 12,600,000 | 3,780,000 | 16,380,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：燃料電池、新エネルギー、化学プロセス、電極触媒、材料評価  
アルカリ形、無機有機コンポジット、電解質膜

1. 研究開始当初の背景

近年普及が進みつつある各種燃料電池の中に、家庭用分散電源、電気自動車用電源、可搬型電子機器用電源として期待される固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC)がある。PEFCの普及を妨げる要因の中にはコスト問題があり、電極部分で触媒として用いられる白金もその一因である。触媒に白金が用いられる理由としては、高い触媒特性と耐蝕性が必要で代替材料の開発が困難なことにある。この問題を解決する方策として、アルカリ形燃料電池(AFC)の再評価が行われている。AFCでは、資源として豊富で安価なニッケルや銀を触媒に用いた実績がある。また、電極部分も塩基性であるため、電気化学反応が高速に進行するためPEFCに比べて電極過電圧の抑制が可能な利点もある。AFCの普及を妨げた問題点は、空気中の二酸化炭素とアルカリ電解質が反応することにあつた。1990年ごろより、陰イオン交換樹脂膜を電解質に用いたアルカリ膜形燃料電池(Alkaline Membrane Fuel Cell; AMFC)もしくはアニオン交換膜形燃料電池(Anion-exchange Membrane Fuel Cell; AMFC)と呼ばれる燃料電池が、PEFCの取扱いやすさにAFCの利点を併せ持つ燃

料電池として研究が行われるようになった。AMFCはPEFCに比べて現時点でも黎明期にあり、電解質膜、電極、セル作製方法、劣化特性等、あらゆる要素の開発が必要とされている。先行研究では、特殊な機材を必要とする放射線ラジカル重合や有害性の高いアルキル化剤を用いた事例が多い。安価な機材を用い、温和な条件下で合成できるアルカリ膜材料の開発が期待されている。

2. 研究の目的

私たちは、無機・有機ハイブリッド構造を有すると考えられるシラン系ポリマーをマトリックスに用いて、局所構造の修飾・固体酸の導入と固定化・化学結合を介したハイブリッド化による耐久性の向上等を行い、現状で実用に供されているナフィオンに近いプロトン伝導度と燃料電池性能が得られることを明らかにした。その研究成果を基にして、アルカリ性を呈する官能基をもつアミノシラン系ポリマーをマトリックスとして、水酸化物イオン伝導性を有する無機-有機ハイブリッドを作製し、その局所構造・電気伝導性・機械的強度・化学的耐久性を計測評価すると同時に、最終的には、その電氣的・機械的・化学的特性及び耐久性を、大きく向上さ

せて燃料電池に組み込み、室温付近で動作可能な実用に応えうる固体アルカリ形燃料電池を作製することを本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では電解質膜を開発し、その前駆体溶液を電極用触媒結着剤に展開する形で開発を行った。電解質膜の合成は室温から100°C以下の低温で、常圧から簡易な器具で達成できる密閉条件で、有害性の高い薬剤を使用しない合成方法の開発を目指した。側鎖エポキシ変性シリコンオイルを出発物質として定法により、側鎖末端部分を4級アンモニウム塩化した。4級アンモニウム塩化に用いる3級アミンにはトリメチルアミンをはじめとする数種類のアミンを調査し、溶媒には2-プロパノールやアセトン等を用いた。得られた溶液に架橋剤として両末端アミノ変性シリコンオイルを添加し、熱処理を加えて固化させた。

電極は、電荷質膜と同じ素材で作製することで作業性、出力特性が向上するとPEFCの知見を反映し、既存のPEFCの電極作製方法に近く、電解質膜前駆体溶液を用いた電極作製手法の開発を行った。

PEFC用に市販されている炭素担持白金ルテニウム触媒を電解質膜前駆体溶液と混合し、触媒インクを作製した。作製したインクを用いて複数の手法で電極を作製し、電解質膜と接合して電解質膜・電極複合体 (Membrane Electrode Assembly; MEA) の作製方法を開発した。一つの方法としては、ガス拡散層を兼ねる炭素繊維板(カーボンペーパー)上に触媒インクを塗布し、電解質膜と共に燃料電池測定ジグ内に固定した。

燃料電池としての評価は、水素・酸素ガス供給下における燃料電池出力特性を測定し評価した。電解質膜のイオン伝導性は交流イ

ンピーダンス測定により、イオン交換容量は逆滴定法にて測定した。試料膜中の分子構造はフーリエ変換赤外吸光分光法により観察した。電解質膜の物理的強度は引っ張り強度をJIS法に基づき、卓上万能強度試験機を用いて測定した。電極の微細構造は走査型電子顕微鏡および付属のエネルギー分散型X線分光器を用いて観察した。

### 4. 研究成果

得られた電解質膜は0.63 mmol/gのイオン交換容量をもち、PEFC用に普及しているパーフルオロスルホン酸系高分子膜の60%のイオン交換容量が得られた。引っ張り試験により求められた強度は0.13 N/mm<sup>2</sup>(0.13 MPa)であった。得られた電解質膜のうち、高いイオン伝導率が得られた試料はトリメチルアミンを用いて作製した試料膜で、60°C、相対湿度80%の条件化において0.9 mS/cmの導電率が得られた。トリエタノールアミンを用いて作製した電解質膜はより高いイオン交換容量が得られるものの、合成中に比重の違いに従って膜の厚さ方向に成分が分離したと見られる組成の傾斜が赤外吸光分光法を用いた観察で確認された。これらの結果より、試料膜内部の均一性がイオン伝導に重要であり、その制御を出発物質の選択により行うことが可能であることがわかった。

燃料電池をくみ上げる際には電極が必要であり、AMFCにおいては電極は未だ開発途上である。特に、電解質膜と同じ組成を持つイオノマーを用いて電極を作製した事例が少なく、PEFCにおいて電解質膜と電極を同種材料で作製すべきとの指針が示されていることから、AMFCにおいても電解質膜材料を用いて電極を形成する手法の開発が必要とされてきた。本研究において開発された電解質膜はアルコール、またはアセトン溶液と

してえられるため、電解質膜前駆体溶液はパーフルオロスルホン酸系 PEFC で電極作製に用いられるイオノマー溶液と同様の取り扱いが可能である。本研究で合成した電解質膜前駆体溶液に炭素担持触媒を加えて攪拌し、触媒インクを作製した。作製した触媒インクはガス拡散層への塗布や電解質膜への直接塗布、プラスチックフィルムに塗布した後の電解質膜への転写など、多様な手法で電極を作製することが可能であった。面積あたりの触媒量も触媒インク作製時に調整可能であった。

AMFC 単セルを作製し、水素・酸素供給下にて出力特性を評価したところ、最大出力密度は  $0.16 \text{ mW/cm}^2$  であり、最大電流密度は  $0.8 \text{ mA/cm}^2$  であった。単セルを交流インピーダンス測定により発電中に評価したところ、高周波側より  $10 \text{ Hz}$  までの周波数領域に抵抗が観察された。この抵抗の主な要因は周波数が低い領域に観察されたことから触媒粒子近傍のイオン伝導および物質拡散と見られる。電極の微細構造を電子顕微鏡により観察し、その箇所の触媒中の元素(白金)、イオノマー中の元素(ケイ素)の分布を観察したところ、イオノマーは触媒粒子を取り込んで塊状になり、パーフルオロスルホン酸系イオノマーに比べて導電性炭素繊維表面を薄く被覆できていないことが観察された。ガスに接することがない触媒が発生し、ガス拡散層内部で三相界面を十分に構築できていないことが考えられ、この問題を解決することが AMFC の出力向上に重要であると考えられる。手法としては、触媒インクの溶媒やガス拡散層の前処理によりイオノマーと炭素繊維の親和性を向上させ、均一に伸ばすことで三相界面を形成させる方法が考えられる。

本研究では AMFC 用電解質膜および電極用の材料と作製手法の開発を行い、AMFC セ

ルを作製して機能を実証することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) Agglomeration behavior of nickel particles on YSZ and  $\text{TiO}_2$ -doped YSZ electrolytes、H.Kishimoto,A.Suzuki,T.Shimonosonoa,M.E.Brito,K.Yamaji,T.Horita,F.Munakata,H.Yokokawa、査読有、Journal of Power Sources, Vol. 199, pp. 174-178 (2012).
- 2) Intermediate Temperature Fuel Cell Using Gypsum Based Electrolyte And Electrodes, Satoshi Suzuki, Yuji Katagiri and Masayuki Nagai, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 査読有、8 (12), 122008 pp.1-4, (2011).
- 3) Modification of Nafion Using 3-mercaptopropyl Trimethoxysilane、H. Lee, S.B. Park, M-Hoon, K. Cho, Y-I. Park, S. Suzuki, M. Nagai, and F.B. Prinz, J. of Korean Pys. Soc. 査読有、56, pp.1215-1222 (2010)..
- 4) Electrophoretic Deposition of LDC/LSGM/LDC Tri-layers on NiO-YSZ for anode-supported SOFC, Harue T. SUZUKI, Tetsuo UCHIKOSHI, Kiyoshi KOBAYASHI, Tohru S. SUZUKI, Tatsuo SUGIYAMA, Kenji FURUYA, Motohide MATSUDA, Yoshio SAKKA and Fumio MUNAKATA, J. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有、3, pp.51-55 (2010)
- 5) Silicone based alkaline electrolyte membrane for fuel cell, S.Suzuki and M.Nagai, Mat. Sci. and Eng. B, 査読有、161, pp.138-141 (2009).
- 6) アルカリ燃料電池用新規電解質膜、鈴木智史、永井正幸、セラミックデータブック、審査無、36, pp.71-75 (2009) ..
- 7) Fabrication of GDC/LSGM/GDC Tri-layers on Polypyrrole-coated NiO-YSZ by Electrophoretic Deposition for Anode-supported SOFC, Harue T. SUZUKI, Tetsuo UCHIKOSHI, Kiyoshi KOBAYASHI, Tohru S. SUZUKI, Tatsuo SUGIYAMA, Kenji FURUYA, Motohide MATSUDA, Yoshio SAKKA and Fumio MUNAKATA, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有、117, pp.1246-1248 (2009)
- 8) Study of the nanoscopic deformation of an annealed nafion film by using atomic force microscopy and a patterned substrate , Y.Maeda, Y-F.Gao, M.Nagai, Y.Nakayama, T.Ichinose, R.Kuroda, and K.Umemura、Ultramicroscopy, 査読有、08, pp.529-535 (2008)

〔学会発表〕(計 12 件)

- 1) 日本セラミックス協会第 50 回セラミックス基礎科学討論会 寺崎雄亮、鈴木智史、永井正幸 リン酸処理石膏複合化電解質膜の作製と評価、東京 2012 年 1 月 13 日
- 2) 日本セラミックス協会第 50 回セラミックス基礎科学討論会 高津聡、鈴木智史、永井正幸、中温動作燃料電池用酸/イミダゾール系電解質膜の作製と評価、東京 2012 年 1 月 13 日.
- 3) 日本セラミックス協会セラミックス基礎科学討論会 五十嵐友、鈴木智史、永井正幸 シリコンオイルを用いた非フッ素樹脂系アルカリ膜の作製、東京 2012 年 1 月 13 日.
- 4) 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Anion Exchange Membrane Fuel Cell Using Silicone Based Electrolyte Membrane, Satoshi Suzuki and Masayuki Nagai 新潟 2011 年 9 月.11 日.
- 5) 電気化学会第 78 回大会, シリコン系アニオン交換膜形燃料電池用電解質膜, 鈴木智史、永井正幸, 横浜 2011 年 3 月.29 日
- 6) 電気化学会第 77 回大会, 鈴木智史, 永井正幸, アニオン交換膜形燃料電池用電解質膜の開発と評価, 富山 2010 年 3 月 29 日
- 7) 日本セラミックス協会 2010 年年会, 鈴木智史, 猪野寿一, 永井正幸, 中温動作型燃料電池電極用複合体の開発, 東京、2010 年 3 月 23 日
- 8) 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム 鈴木智史, 山腰千巳, 寺崎雄亮, 猪野寿一, 永井正幸, セッコウ系プロトン伝導ハイブリッド電解質膜, 愛媛, 2009 年 9 月 16 日.
- 9) 日本セラミックス協会 2009 年年会 鈴木智史, 山腰千巳, 寺崎雄亮, 猪野寿一, 永井正幸, 石膏系プロトン伝導ハイブリッド電解質膜, 野田, 2009 年 3 月 16 日
- 10) The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, S.Suzuki and M.Nagai, Development of Electrolyte and Electrode for alkaline membrane fuel cell, Kyoto, 2008 年 9 月.8 日
- 11) 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム 鈴木智史, 永井正幸, シリコン系燃料電池用電解質膜の合成と特性評価, 福岡, 2008 年 9 月 17 日
- 12) Joint Conference of the 2nd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and the 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface, S. Suzuki and M. Nagai, Silicone based alkaline electrolyte membrane for

fuel cell, Chiba, 2008 年 6 月 1 日.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永井 正幸 (NAGAI MASAYUKI)  
東京都市大学・総合研究所・教授  
研究者番号：80112481

### (2) 研究分担者

宗像 文男 (MUNAKATA FUMIO)  
東京都市大学・工学部・教授  
研究者番号：50386356