

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360286

研究課題名(和文)無機固体酸ナノ複合体と芳香族ポリマーをベースとする中温作動燃料電池電解質膜の創製

研究課題名(英文) Fabrication of Electrolyte Membranes Based on Inorganic Solid Acid Nanocomposite and Aromatic Polymer for Intermediate Temperature Fuel Cells

研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA, Atsunori)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70295723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、メカノケミカル法を用いて、中温無加湿で高いプロトン伝導性を示す無機固体酸ナノ複合体粒子を合成し、これに耐久性の優れた芳香族ポリマーを融合させた新しい中温作動燃料電池用電解質膜を開発し、燃料電池の中温無加湿発電試験を行った。

硫酸塩-ヘテロポリ酸系無機固体酸ナノ複合体粒子をポリベンズイミダゾールに添加し、リン酸をドーブしたコンポジット電解質膜が、150℃以上の中温領域において、無加湿条件下でも、非常に優れた発電特性を800時間以上維持ことを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, highly proton conductive inorganic nanoparticles were prepared by mechanochemical method, and applied for the development of new composite electrolyte membranes based on aromatic polymer for fuel cells at intermediate temperature under anhydrous conditions.

Various proton conductive nanoparticles composed of hydrogen sulfate and heteropoly acid were synthesized by mechanical milling. Polybenzimidazole composite membranes containing CSHS04- H4SiW12O40 nanoparticles and ortho-phosphoric acid showed high performance and good durability during contentious operation at 150°C under anhydrous for over 800h.

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 中温 メカニカルミリング プロトン 無機有機 コンポジット ポリベンズイミダゾール
発電特性

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向けた取組みが、世界レベルで進められており、その中で我が国の果たすべき役割は極めて大きい。燃料電池は、石油に代表される化石燃料とこれを改質して得られる水素の両方を燃料として、高効率な発電を行うことができることから、化石燃料エネルギー社会から水素エネルギー社会への橋渡し役を担うことのできる唯一のクリーンシステムであると言える。燃料電池では、燃料極で燃料が酸化されてプロトン(H⁺)が生成し、電解質膜を拡散し、酸素極でプロトンが酸素と反応して水が生成する。高性能次世代燃料電池では、その心臓部分とも呼べる「優れた電解質」が開発成否の鍵を握っている。特に、100~200 の中温領域において、無加湿条件下でも作動する「中温無加湿燃料電池」では、白金触媒使用量の低減やシステムの簡素化・コストダウンが可能なることから、次世代燃料電池の本命であると注目されているが、その実現に向けては、中温無加湿環境下において水分子を介さずに高いプロトン伝導性を維持し、化学的に安定な固体電解質膜の開発が必要不可欠であり、これらの要求を満足する電解質膜は未だ開発の途上にある。

2. 研究の目的

本研究では、衝撃・摩砕などの機械的エネルギーを付与する「メカノケミカル法」を用いて、中温無加湿で高いプロトン伝導性を示す無機固体酸ナノ複合体粒子を合成し、これに耐久性の優れた芳香族ポリマーを融合させた新しい中温作動燃料電池用電解質膜を開発し、燃料電池の中温無加湿発電試験を行った。また、分光法、高分解能電子顕微鏡などを用いて、得られた電解質膜のプロトンダイナミクス解析および界面構造観察を行い、組成・構造の最適化と特性の改善を行った。

3. 研究の方法

研究の方法を以下に簡潔に示す。

(1)メカノケミカル処理による無機固体酸ナノ複合体粒子の合成：無機固体酸ナノ複合体粒子の導電率温度・組成依存性を系統的に調べて、基礎データを収集する。

(2)無機固体酸ナノ複合体粒子と芳香族ポリマーをベースとするコンポジット電解質膜の開発：無機固体酸複合体粒子と芳香族炭化水素系ポリマーとの融合を行い、特性を明らかにする。

(3)コンポジット電解質膜を用いた中温作動燃料電池用膜・電極複合体(MEA)試作：コンポジット電解質膜に適したMEAの作り込みを行う。

(4)プロトンダイナミクス解析と界面構造観察：複合体の構造およびプロトンの運動

性とポリマーとの界面構造・相互作用などを詳細に調べる。

4. 研究成果

(1)メカノケミカル処理による無機固体酸ナノ複合体粒子の合成

遊星型ボールミルを用いてリンタングステン酸(WPA)と電気化学的に安定なリン酸二水素カリウム(KDP)の複合体を合成した。導電率の組成依存性を調べたところ、90KDP・10WPA(mol%)で中温無加湿条件下での導電率が最も高くなった。X線回折測定、赤外・ラマン分光測定などの結果から、WPAの水素イオンとKDPのカリウムイオンの間でイオン交換が起こり、新たな水素結合の形成されることがわかった。これによって中温・無加湿環境下におけるプロトン導電性が向上することを明らかにした。

また、KDP-WPA系複合体粉末からなる電解質ペレットを用いたシングルセルの発電試験にも成功した。

(2)無機固体酸ナノ複合体粒子と芳香族ポリマーからなるコンポジット膜電極複合体の開発

触媒層にミリングナノ複合体を含む電極を用いた膜電極複合体(MEA)では芳香族高分子ポリベンズイミダゾール(PBI)のみをイオノマーに用いたMEAより低い開回路電圧を示したが、内部抵抗が低減され出力密度が向上(160 無加湿で170mW/cm²以上)することが明らかとなった。このことから、ミリングナノ複合体が中温無加湿条件下におけるイオノマーとして機能することが示唆された。

PBIに対するリン酸ドーブ量が増加することによって、中温無加湿条件下における発電特性(出力密度)は増大するが、いずれのリン酸ドーブ量においても、ミリング法で作製した硫酸水素セシウム(CH₃S)-ケイタングステン酸(WSiA)複合体をPBI電解質膜に添加することによって、特性が向上することが明らかとなった。

(3)コンポジット電解質膜を用いた中温作動燃料電池用膜・電極複合体(MEA)試作

低リン酸ドーブ電解質膜(PBIに対するリン酸ドーブ量がモル比で約3倍)に50CH₃S・50WSiA(mol%)を20wt%添加したコンポジット電解質膜を用いたシングルセル連続発電試験(H₂/O₂, 150 , 無加湿条件下)を行ったところ、0.5Vの定電圧試験では、測定開始から約100時間で出力電流密度は非常に高い400 mA/cm²に達した。また低リン酸ドーブ率であるにも関わらず、300~400 mA/cm²の電流値を800時間以上維持することができた。無機固体酸複合体を導入することで低リン酸ドーブ率でも導電率が向上し、得られたコンポジット膜が安定性を有することが確認された(図1)。

定電位(0.5V)での連続発電(800h以上)

加えて、より負荷の大きな定電流 (0.2A) での連続発電評価を行った。50CHS50WSiA-PBI系コンポジット電解質膜 (PA3mol, t20um, Pt0.5mg/cm²) は 150 , 無加湿条件で、0.6V の出力を 300 時間以上維持することを実証した。連続運転中 0CV1.01V、最大電力密度 344mW/cm² の極めて高い発電性能を示すことも確認した。また、加熱冷却試験、燃料供給停止による膜劣化についても調査を行った。

一方、シングルセルを直列に 5 つ積層した 5-スタックセルでは、高電流側で高出力を達成するためにはガス流量を最適化することが重要であることを明らかにした。例えば、水素燃料流量を 300ml/min 以上にすることによって、4.5V 以上の開放端電圧を示し、最大出力 1182mW/cm² の非常に優れた発電性能を実現することができた。定電流 (0.2A) 150 , 無加湿条件で 300h 以上のスタック連続発電が可能であることも明らかにした。

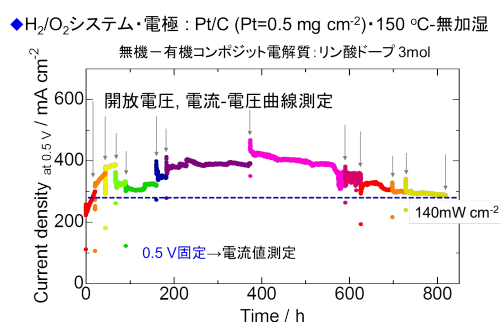


図1 中温無加湿条件における連続発電試験結果の一例 (定電位 0.5V、150 、820 時間)

(4) プロトンダイナミクスと界面構造解析

ミリング処理を行った硫酸水素カリウム (KHS) -WPA 系複合体の高分解能観察を行った。その結果 5nm 程度の結晶性ナノ粒子の表面に非晶質相が形成されていることが観察された。イオン交換によって生成したプロトン濃度の高い非晶質が連続相を形成 (パーコレーション) することによって導電率が向上するプロトン伝導機構モデルの妥当性を確認した。

H-MAS-NMR の測定結果から、コンポジット膜中のリン酸は、無機固体酸と相互作用していることが推察された。また、ミリング処理時間を変えた WPA-KHSO₄ 系複合体の高分解能観察を行い、導電率との対応から、非晶質化があまり進むと導電率は、むしろ低下することが示唆された。

中温無加湿条件で連続発電を行った膜電極複合体の観察を行った。定電位 (0.5V) で 800h 以上の連続発電を行った Pt 担持カーボンの高分解能 TEM 観察を行った結果、Pt 粒子の凝集・粗大化が観察された。性能変化の要

因解析には、膜性能に加えて触媒と電極の分析が重要であるとの知見を得た。

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7件)

O. Rubaba, Y. Araki, S. Yamamoto, K. Suzuki, H. Sakamoto, A. Matsuda, and H. Futamata, "Electricity Producing Property and Bacterial Community Structure in Microbial Fuel Cell Equipped with Membrane Electrode Assembly," 査読有, Journal of Bioscience and Bioengineering, 116, 106-113 (2013). DOI:10.1016/j.jbiosc.2013.01.019

G. Kawamura, M. Nogami, and A. Matsuda, "Shape-Controlled Metal Nanoparticles and their Assemblies with Optical Functionalities," 査読有, Journal of Nanomaterials, 2013, Article ID631350, 17 pages (2013). DOI:10.1155/2013/631350

S-Y. Oh, T. Kikuchi, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, "Proton Conductive Composite Electrolytes in the KH₂PO₄-H₃PW₁₂O₄₀ System for H₂/O₂ Fuel Cell Operation," 査読有, Applied Energy, 112, 1108-1114 (2013). DOI:10.1016/j.apenergy.2013.03.058

S-Y. Oh, T. Kikuchi, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, "Proton Conductive Composite Electrolytes Consisting of KH₂PO₄-H₃PW₁₂O₄₀ and Their Application for Fuel Cell," 査読有, International Congress on Applied Energy 2012, Proceedings, 1085-1092 (2012). <http://www.applied-energy.org/history/2012/accept.html>

松田厚範「複合系ナノプロトニクス材料の設計(解説)」査読無, Electrochemistry, 79, 621-625 (2011). https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/79/8/79_8_620/_article

H. Sakamoto, Y. Daiko, H. Muto, and A. Matsuda, "Estimation of Interfacial Proton Conductivity by Effective Media Approximation for Sheet-Like Composite Electrolyte Prepared from Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)-Deposited Core-Shell Particles," 査読有, Journal of the Ceramic Society of Japan, 119, 845-849 (2011). DOI:10.2109/jcersj2.119.845

L-Y. Hong, S-Y. Oh, A. Matsuda, C-S. Lee, and D-P. Kim, "Hydrophilic and Mesoporous SiO₂-TiO₂-SO₃H System for Fuel Cell Membrane Applications," 査読有, Electrochimica Acta, 56,

3108-3114 (2011).
DOI:10.1016/j.electacta.2011.01.075

〔学会発表〕(計 18 件)

矢島将行・武藤浩行・松田厚範「無機固体酸複合体添加 PBI 電解質の無機添加効果と中温燃料電池発電特性」2014 年電気化学会第 81 回大会 講演予稿集、PFC10、p. 473、大阪 (2014.3.29-31).

松田厚範 (依頼講演)「コンポジット電解質膜の作製と中温無加湿作動燃料電池への応用」日本セラミックス協会 2014 年年会サテライトプログラム「第 1 回電子・エネルギー材料プロセス研究会」慶応大日吉 C (2014.3.17).

矢島将行・武藤浩行・松田厚範「PBI 電解質膜への無機固体酸添加効果と中温燃料電池発電特性」平成 25 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 講演要旨集、C16、p.62、愛知 (2013.12.7).

松田厚範「プロトン伝導性複合体の創製と次世代燃料電池への応用 (特別講演)」電気電子材料技術セミナーInsulation2013 講演予稿集、pp.209-246 電戸文化センター (2013.11.27).

松田厚範・武藤浩行・河村剛「無機 - 有機コンポジット電解質膜を用いた中温無加湿燃料電池の構築」2013 年度セラミックス総合研究会、V27、p.34、浜名湖 (2013.11.14-15).

栩木啓佑・吉田敏宏・河村剛・武藤浩行・松田厚範「無機固体酸複合体を含むPBIコンポジット電解質膜を用いたスタックセルの構築と発電特性」第54回電池討論会講演要旨集、3H04、p.543、大阪国際会議場 (2013.10.7-9).

松田厚範・田中恵「無機 - 有機コンポジット電解質を用いた中温無加湿作動燃料電池」FC EXPO2013 第9回国際水素・燃料電池展、アカデミックフォーラム、東京ビックサイト (2013.2.28-3.1).

栩木啓佑・菊地拓也・吉田敏宏・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範「メカノケミカル合成したKHS-WPA複合体を含むSPEEKコンポジット電解質の特性評価とDMFCへの応用」平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学 (2012.12.1).

吉田敏宏・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範「無機固体酸複合体を含むPBIコンポジット電解質を用いた中温無加湿燃料電池の連続運転評価」第53回電池討論会、福岡 (2012.11.14-16).

A. Matsuda, "Design of Highly Proton

Conductive Solid Electrolytes Based on Nanopore, Interface and Defect and Their Electrochemical Application (Invited talk)," IUMRS-International Conference on Electronic Materials, Yokohama (2012.2.23-28).

S-Y. Oh · T. Kikuchi · G. Kawamura · H. Muto · A. Matsuda, "Proton Conductive Composite Electrolytes Consisting of K_2PO_4 and $H_3PW_{12}O_{40}$ and Their Application for Fuel Cell," The 4th International Conference on Applied Energy (ICAIE 2012), Suzhou, China (2012.7.5-8).

栩木啓佑・菊地拓也・吉田敏宏・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範「メカノケミカル合成したKHS-WPA複合体を含むSPEEKコンポジット電解質の作製と燃料電池への応用」日本セラミックス協会東海支部 第44回東海若手セラミスト懇話会、浜松 (2012.6.28-29).

吉田敏宏・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範「PBI - 無機固体酸複合体コンポジットをイオノマーとして含むカソードの電気化学特性評価」電気化学会第79回大会、浜松 (2012.4.1).

松田厚範・呉松烈・森利之「メカノケミカル法による高プロトン伝導性複合体の合成と界面解析による伝導メカニズムの究明」第3回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム、物質・材料研究機構 (2012.2.28).

T. Yoshida · S-Y. Oh · G. Kawamura · H. Muto · A. Matsuda, "Influence of Additives in Catalytic Layer of Cathode on the Performance of PEFC Using PBI-Inorganic Solid Acid Composite Electrolyte," 21st Academic Symposium of The Materials Research Society of Japan (MRS-J) 2011, Yokohama (2011.12.19-21).

菊地拓也・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範「MHAO₄型固体酸塩とヘテロポリ酸からなる複合体を用いた燃料電池の構築」平成23年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名工大 (2011.12.3).

吉田敏宏・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範「触媒層に無機固体酸複合体を含むPBIコンポジットイオノマーの電気化学特性評価」第52回電池討論会、東京 (2011.10.17-19).

S-Y. Oh · K. Kawai · G. Kawamura · H. Muto · A. Matsuda, "Characterization of Mechanochemically Synthesized $MHSO_4-H_4SiW_{12}O_{40}$ Composites (M=K, Rb, NH₄, Cs)," 2011 International forum on Functional Materials (IFFM 2011), Jeju, Korea (2011.7.28-31).

〔図書〕(計 1 件)

松田厚範 他 29 名「イオン伝導体の材料技術と測定方法」サイエンス&テクノロジー、pp. 210-222 (総ページ数: 339) (2011).

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
新聞掲載記事

Fuel Cell Works (eNews in the US)
Toyohashi University of Technology
Researchers Develop a High-Performance
Electrolyte Film for Fuel Cells
松田 厚範
<http://fuelcellworks.com/news/2012/12/19/toyohashi-university-of-technology-researchers-develop-a-high-performance-electrolyte-film-for-fuel-cells/> (2012.12.19)

日刊工業新聞 2012 年 11 月 1 日
「高性能電解質膜を開発 リン酸添加量 1/3 に 燃料電池 無加湿で出力最高水準」
豊橋技術科学大学 松田厚範教授らの研究グループ (2012.11.1) .

アウトリーチ活動

豊橋技術科学外学第 30 回オープンキャンパス「次世代に利用される機能性材料の開発」 松田厚範他 (2013.8.31) .

豊田高等専門学校専攻科 先端技術紹介「次世代燃料電池」 松田厚範、(2013.4.25)

豊橋技術科学外学第 29 回オープンキャンパス「次世代に利用される機能性材料の開発」松田厚範他 (2012.8.25) .

ホームページ等
<http://ion.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA, Atsunori)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70295723

(2) 研究分担者

河村 剛 (KAWAMURA, Go)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 10548192

(3) 連携研究者

武藤 浩行 (MUTO, Hiroyuki)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20293756

(4) 連携研究者

小暮 敏博 (KOGURE, Toshihiro)
東京大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 50282728

(5) 連携研究者

大幸 裕介 (DAIKO, Yusuke)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70514404

(6) 連携研究者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI, Tetsuo)
独立行政法人物質・材料研究機構・グループリーダー
研究者番号: 90354216