

令和元年6月24日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249097

研究課題名(和文) コンポジット電解質膜を用いた中温無加湿作動燃料電池システムの構築と信頼性評価

研究課題名(英文) Fabrication of medium temperature anhydrous fuel cell system using composite electrolyte membranes and reliability test

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) 31,800,000円

研究成果の概要(和文)：コンポジット電解質膜を設計し、100℃を超える中温領域において無加湿条件でも作動する燃料電池を構築した。特にジメチルアセトアミド(DMAc)を用いて湿式ミリングで微粉碎した硫酸水素セシウム-ケイタングステン酸複合体(CHS-WSiA)を添加することで、PBIコンポジット電解質膜の均質性が大きく向上した。CHS-WSiA/TiO₂を添加したPBIコンポジット電解質膜を用いた燃料電池は150℃、無加湿条件下で安定して作動し、pure PBI電解質膜と比較し2倍以上の高い出力特性を達成した。また、CHS-WSiAを電極三相界面にイオノマーとして添加した場合にも発電特性が向上することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PBI電解質膜内に添加されたCHS-WSiAの水素結合を介し、新たなプロトン伝導パスが形成され、微粉碎を行うことで有効表面積が増加し、燃料電池発電特性の高性能化が達成された。TiO₂はPBI中でリン酸を保持する性能があることを見出した。また、CHS-WSiAは燃料電池電極三相界面においてもイオノマーとして有効に作用することがわかった。これら知見は、中温無加湿条件下で安定作動する次世代燃料電池を開発する上で有用であり、クリーンエネルギー源である燃料電池の普及と低炭素社会の実現に大きく寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：We have designed new composite electrolyte membranes and fabricated medium temperature anhydrous fuel cells using the composite membranes. Cesium hydrogen sulfate-silicotungstic acid(CHS-WSiA) complexes pulverized by wet mechanical milling using DMAc were added to polybenzimidazole(PBI). As a result, homogeneity of PBI composite membranes obtained was remarkably improved. Fuel cells using the CHS-WSiA/TiO₂-doped PBI composite membrane stably operated at 150 degrees C under anhydrous conditions and showed twice higher power density than that of pure PBI membrane without doping of CHS-WSiA. In addition, CHS-WSiA was found to improve the fuel cell performance as an ionomer at the electrode three-phase interface.

研究分野：材料工学

キーワード：燃料電池 電解質膜 コンポジット 無機固体酸 中温 信頼性 リン酸 イオノマー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、加湿器が不要で白金触媒の高い利用率が見込める等の理由から、150 程度の中温無加湿条件下で発電を行う固体高分子形燃料電池(PEFC)が注目されている。また、中温領域で発電することで、排熱を有効利用するコージェネレーションシステムへの応用や加湿器が不要となるため装置のコンパクト化が可能になる等のメリットがある。従来 80 程度で使用される PEFC においては Nafion に代表されるフッ素系高分子膜を電解質膜として用い、電極には白金触媒担持カーボン塗布した多孔質カーボン電極が用いられている。しかし、100 以上の中温領域では、プロトン伝導キャリアである水の供給が困難となり、Nafion では電気化学特性の低下が問題となっている。この問題解決のために中温無加湿条件下で運転可能な燃料電池の電解質として、高い熱的安定性、良好な機械的特性及びリン酸ドーピングによる優れた電気化学特性を有するポリベンゾイミタゾール(PBI)がある。PBI はドーピングしたリン酸を介してプロトン伝導性を発現する。プロトン伝導キャリアとしてリン酸を用いるため、中温領域で発電可能な電解質として期待されている。

2. 研究の目的

本課題では、無機固体酸などを PBI に添加したコンポジット電解質膜を独自設計し、低リン酸ドーピング量で 100 を超える中温領域において無加湿条件下でも安定動作する燃料電池を構築して実用化に向けた課題抽出を行い、研究開発を進展させることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) PBI コンポジット電解質膜の高出力化と中温無加湿燃料電池特性評価

硫酸水素セシウム(CHS)とケイタングステン酸(WSiA)をモル比で 1:1 の割合で秤量し、遊星型ボールミリング装置を用いて、窒素雰囲気下 720 rpm で 1 h、乾式メカニカルミリング処理を行い、得られた粉末を一晚 80 で真空乾燥することで無機固体酸複合体(CHS-WSiA)を得た。CHS-WSiA をコンポジット PBI 電解質膜の作製時に溶媒とする N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に、重量比で 1:5 の割合で混合し、窒素雰囲気下 400 rpm で 3 h、湿式メカニカルミリングを行い、CHS-WSiA の粒径を調整した。得られたサスペンションと金属酸化物である酸化チタン(TiO₂)の粉末を、DMAc を溶媒とする PBI 溶液に添加し、攪拌及び超音波処理で分散させた。その後、PBI 溶液を 60~120 の温度条件でガラスシャーレにキャストした。得られたコンポジット PBI 電解質膜を 90 の熱水で 5 h 温水処理し、残留物質を取り除いた後、リン酸を 6 mol ドープした。作製したコンポジット PBI 電解質膜を用いて水素酸素燃料電池を構築し、発電試験を行った。

(2) 中温無加湿燃料電池の高性能化に向けた電極三相界面設計

メカニカルミリング法で作製した CHS-WSiA を、エタノール (EtOH) 溶媒中に粉末を分散させてサスペンションを調製し、スプレーによって燃料電池用触媒付のカーボン電極上に塗布することで触媒層への適用を行った。また、電解質をイオノマーとして触媒層に添加した触媒層の作製は、白金 (Pt) 担持率が 9.9 wt.% である Pt 担持カーボン粒子に、イオノマーとして PBI/DMAc 溶液を加え、それを EtOH 中に分散させ、超音波によって 1h 攪拌することで触媒サスペンションを得た。得られた触媒サスペンションを集電体となる撥水処理済みカーボンペーパーに、スプレーによって白金担持量が 0.5 mg cm⁻² に達するまで塗布し、60 で乾燥させた。次に 200 で 5 h 乾燥後、プレス処理を行うことで PBI イオノマーが添加された触媒付の電極という形で触媒層を形成した。上記で得られた触媒付電極及びリン酸をドーピングした PBI 固体電解質膜を用いて燃料電池の膜電極複合体を作製し、燃料電池特性評価装置によって発電試験を行った。

4. 研究成果

(1) PBI コンポジット電解質膜の高出力化と中温無加湿燃料電池特性評価

セル温度 150°C、無加湿の条件下で発電試験を行った結果を図 1 に示す。湿式メカニカルミリングにて調製した CHS-WSiA と TiO₂ を添加したコンポジット PBI 電解質膜の発電性能の向上が確認された。0.2 Acm⁻² の定電流で 200 時間を超えて安定して発電が可能であることも確認された。リン酸のドーピングを行う際に TiO₂ を電解質膜へ添加することで、リン酸ドーピング時間を短くすることができた。加えて、発電試験時に発生する水に対し、モリブデンブルー法を用いてリン酸量を測定した結果、TiO₂ を添加することでリン酸の浸出が抑えられていることが確認された。これにより、TiO₂ を添

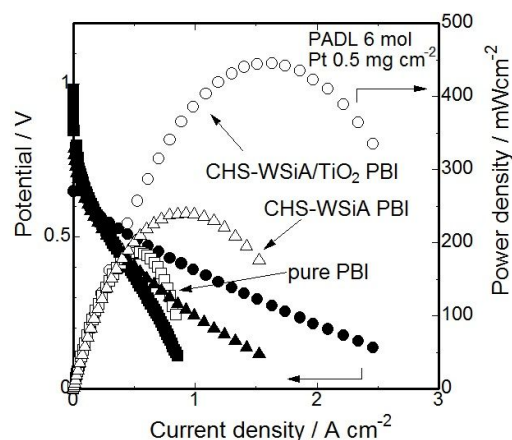


図 1 CHS-WSiA を添加した PBI コンポジット膜燃料電池の 150 無加湿条件下における電圧-電流曲線と出力密度 (リン酸ドーピング 6 mol、H₂/O₂ 供給)。

加することで電解質膜のリン酸保持力の向上が示唆された。コンポジット電解質膜中の添加粒子の分散性をエネルギー分散型 X 線分析で調べたところ、タンゲステン及びチタンが断面に均一に分布しており、添加粒子が均一に分散されていることが分かった。以上の結果から、高プロトン伝導性を有する CHS-WSiA 及びリン酸を吸着・保持する機構を持つ TiO₂ を PBI 電解質膜へ添加することで、プロトン伝導性が向上し、水素酸素燃料電池における発電性能が向上したと考えられる。

(2) 中温無加湿燃料電池の高性能化に向けた電極三相界面設計

作製した触媒付電極をそれぞれ燃料電池セルのアノードに適用して評価を行った結果を図2に示す。I-V 曲線に注目すると、その傾きから何も添加していない触媒層、PBI イオノマーを添加した触媒層、CHS-WSiA を塗布した触媒層と次第にプロトン伝導性が向上していることが確認できる。特に、CHS-WSiA の適用効果は PBI を大きく上回り、電流密度の最大値が 2.1 A cm⁻² と非常に高い値を示した。また、最大電力密度に関しても、CHS-WSiA の適用前の約 2 倍となる 417 mW cm⁻² という非常に高い値を示した。CHS-WSiA が PBI を上回る効果を示した理由として、PBI 電解質が持つプロトン伝導機構に加え、異なるプロトン伝導機構を持つ無機固体酸複合体を添加することによって、界面近傍におけるプロトン伝導性が大きく向上したためであると考えられる。これらの結果から、CHS-WSiA の適用によって中温無加湿燃料電池における三相界面の特性向上を確認することができた。

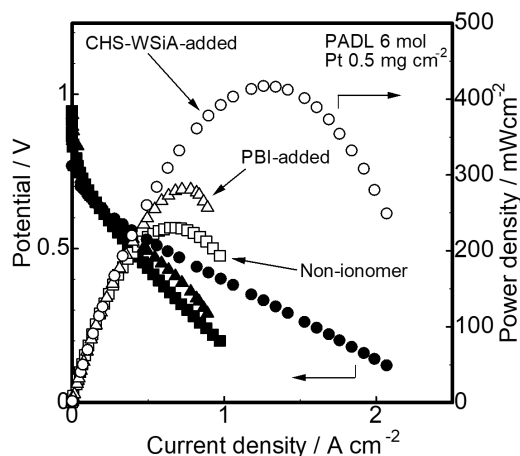


図2 PBI 膜燃料電池の 150 無加湿条件下における電圧-電流曲線と出力密度、アノードに対して、○) イオノマーなし、□) PBI イオノマー添加、△) CHS-WSiA イオノマー添加

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 15 件)

Rapid Nucleation of Reduced Graphene Oxide-Supported Palladium Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction

J. C. Ng, C. Y. Tan, B. H. Ong, A. Matsuda, W. J. Basirun, W. K. Tan, R. Singh, and B. K. Yap

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19, 1–8 (2019). 査読有

DOI:10.1166/jnn.2019.16717

Novel Palladium-Guanine-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as Efficient Electrocatalyst for Methanol Oxidation Reaction

J. C. Ng, C. Y. Tan, B. H. Ong, A. Matsuda, W. J. Basirun, W. K. Tan, R. Singh, B. K. Yap

Materials Research Bulletin, 112, 213–220 (2019). 査読有

DOI.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.029

Cell Performance Enhancement with Titania-Doped Polybenzimidazole Based Composite Membrane in Intermediate Temperature Fuel Cell under Anhydrous Condition

Kyaw Zay Ya, K. Kumazawa, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda

Journal of the Ceramic Society of Japan, 126 [10] 789-793 (2018). 査読有

DOI.org/10.2109/jcersj2.18084

Fabrication of Electrochemical Sensor Based on Layered Double Hydroxide/ Polypyrrole/ Carbon Paste for Determination of an Alpha-adrenergic Blocking Agent

A. Terazosin Hassanein, N. Salahuddin, A. Matsuda, T. Hattori, M. Elfiky, Electroanalysis, 30(3), pp. 459-465 (2018). 査読有

DOI: 10.1002/elan.201700321

Effect of Synthesis Methods on Methanol Oxidation Reaction on Reduced Graphene Oxide Supported Palladium Electrocatalysts

J.C. Ng, C.Y. Tan, B.H. Ong, A. Matsuda,

Procedia Engineering, 184, 587–594 (2017). 査読有

DOI: 10.1016/j.proeng.2017.04.143

Fabrication of Biosensor Based on Chitosan-ZnO/Polypyrrole Nanocomposite Modified Carbon Paste Electrode for Electroanalytical Application

A. Hassanein, N. Salahuddin, A. Matsuda, G. Kawamura and M. Elfiky

Materials Science Engineering C, 80 [1] 494-501 (2017). 査読有

DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.101
Comparison of Electrochemical and Microbiological Characterization of Microbial Fuel Cells Equipped with SPEEK and Nafion Membrane Electrode Assemblies
K. Suzuki, R. Owen, J. Mork, H. Mochihara, T. Hosokawa, H. Kubota, H. Sakamoto, A. Matsuda, Y. Tashiro, and H. Futamata
Journal of Bioscience and Bioengineering, 122[3] 322-328 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.jbiosc.2016.02.005
Indentation-Induced Stress Distribution and Pressure Effect on the Resistivity of YSZ
Y. Daiko, E. Takahashi, Y. Gueguen, H. Muto, A. Matsuda, T. Yazawa, T. Rouxel, Y. Iwamoto
Solid State Ionics, 286, 96-101 (2016). 査読有
DOI:10.1016/j.ssi.2015.12.026
Surface Modification of Complex Oxide Powder with Polyelectrolyte Layers Improving EPD Characteristics
T. Uchikoshi, E. Eto, H. T. Suzuki, C. Matsunaga, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, H. Muto, A. Matsuda
Key Engineering Materials, 654, 255-260 (2015). 査読有
DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.654.255
Titania-Based Functional Nanocomposite Materials Fabricated by Liquid Processes
G. Kawamura and A. Matsuda
Journal of Ceramic Society of Japan, 123 [7] 517-522 (2015). 査読有
DOI:10.2109/jcersj2.123.517

[学会発表](計46件)

Advanced Materials for Next Generation Power Sources
Atsunori Matsuda (Keynote)
Regional Conference on Materials & ASEAN Microscopy Conference 2017 (RCM & AMC 2017), Abstract KN7, p.7. (Olieve Tree Hotel, Penang, Malaysia, 2017.12.12-13).
Trend and Future of Next Generation Medium Temperature Fuel Cells
Atsunori Matsuda (Plenary talk)
The 5th International Conference on Engineering, Energy, and Environment, ICEEE 2017, Abstract KN3, p.1. (Arnoma Grand Bangkok Hotel, Bangkok, Thailand, 2017.11.1-11.3).
Development of High Performance PBI-Composite Electrolyte Fuel Cells Operating at Medium Temperatures under Anhydrous Condition
Atsunori Matsuda (Invited talk)
International Union of Materials Research Societies (IUMRS) The 15th International Conference on Advanced Materials (ICAM) 2017, Abstrant, p.1, .A7-I28-001, Yoshida Campus, Kyoto University (2017.8.27-9.1).
New Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel Cells and All-Solid-State Lithium Ion Batteries.
A. Matsuda (Plenary Presentation)
Advances in Materials & Processing Technology Conference (AMPT) 2016, Abstracts & Programme Book, p.8, Kuala Lumpur, Malaysia (2016.11.8-11).
Development of New Solid Electrolytes for the Next Generation Batteries
A. Matsuda (Plenary Speech)
ASEAN University Network/Southeast Asia Engineering Education Development Network (AUN/SEED-Net) Regional Conference 2016 on Materials Engineering, "High-Tech Materials for Developing Science & Innovation" Programme and Abstract Book, pp.13-14 Yangon Myanmar (2016.10.25-26).
Next Generation Fuel Cells Using Composite Electrolytes at Intermediate Temperature under Anhydrous Conditions
A. Matsuda (Plenary Lecture)
ASEAN University Network/Southeast Asia Engineering Education Development Network (AUN/SEED-Net) Regional Conference 2015 on Materials Engineering, Book of Abstracts, pp.1-2 Bangkok Thailand (2015.10.29-30)
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中温無加湿作動燃料電池
松田厚範(依頼講演)
第64回高分子討論会、Polymer Preprints Japan、3S07、Vol. 64、No. 2、2 pages、仙台(2015.9.15-17).
固体電解質を用いた燃料電池・空気電池・リチウム電池の構築
松田厚範(依頼講演)
34回無機高分子シンポジウム「エネルギーに関する無機高分子・創エネ・蓄エネ・省エネ材料」講演要旨集 pp.7-10、東京理科大学森戸記念館(2015.6.26).
イオン伝導性複合体の機能設計とプロセッシング

松田厚範 (依頼講演)
粉体粉末冶金協会新機能材料分科会バイオインスパイアード材料科学セミナー、
ppt.1-80 名古屋大学 (2015.2.21)。
構造・組織制御によるプロトン伝導性複合体の設計と次世代燃料電池への応用
松田厚範 (依頼講演)
平成 26 年度資源・環境関連材料部会講演会「構造制御が生み出す革新的環境・エネ
ルギー材料」、講演要旨集 pp.11-20 名古屋(2014.9.19)。

〔図書〕(計 4 件)

イオン伝導性複合体

松田厚範

「ゾル-ゲルテクノロジーの最新動向」、シーエムシー、著者 53 名、総ページ数 416
頁 (担当: 第 35 章、pp.346-358) (2017)。ISBN: 978-4-7813-1258-3

複合体電解質膜の設計と次世代燃料電池への応用

松田厚範・BAO JINXIAO

ケミカルエンジニアリング, 化学工業社、Vol.61, No.1, pp.59-64 (2016)。

無機有機コンポジット電解質膜の作製と次世代型・中温無加湿燃料電池への応用

松田厚範・BAO JINXIAO

Energy Device, 技術情報協会、Vol.2, No.2, pp.24-28 (2015)。

金属/空気二次電池の将来像と求められる研究開発テーマ

松田厚範

「“2024 年”花開く「未来の萌芽」を探し出す 10 年後の市場・技術予測とそこから
読み解く必然の研究開発テーマ」, pp.204-212 (2014)。技術情報協会 著者 86 名,
総ページ 433 頁

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔性構造体の製造方法及びこれに用いる電気泳動装置

発明者: 松田厚範・武藤浩行・河村剛・ウィシン

権利者: 国立大学法人豊橋技術科学大学

種類: 特許

番号: 特開 2016-145389

出願年: 2015 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

豊橋技術科学大学 電気電子情報工学系 松田・武藤・河村研究室:

<http://ion.ee.tut.ac.jp/>

豊橋技術科学大学 教員紹介 松田厚範

<http://www.tut.ac.jp/university/faculty/ee/214.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 武藤 浩行

ローマ字氏名: (MUTO, hiroyuki)

所属研究機関名: 豊橋技術科学大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 20293756

研究分担者氏名: 河村 剛

ローマ字氏名: (KAWAMURA, go)

所属研究機関名: 豊橋技術科学大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 10548192

研究分担者氏名: 服部 敏明

ローマ字氏名: (HATTORI, toshiaki)

所属研究機関名: 豊橋技術科学大学

部局名：大学院工学研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：80198762

研究分担者氏名：小暮 敏博
ローマ字氏名：(KOGURE, toshihiro)
所属研究機関名：東京大学
部局名：大学院理学系研究科
職名：教授
研究者番号（8桁）：50282728

研究分担者氏名：大幸 裕介
ローマ字氏名：(DAIKO, yusuke)
所属研究機関名：名古屋工業大学
部局名：大学院工学研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：70514404

研究分担者氏名：打越 哲郎
ローマ字氏名：(UCHIKOSHI, tetsuo)
所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構
部局名：機能性材料研究拠点
職名：グループリーダー
研究者番号（8桁）：90354216

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。