

令和元年6月8日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14857

研究課題名（和文）水挙動に着目した全固体アルカリ燃料電池モデルの構築

研究課題名（英文）Fuel Cell Modelling Focusing on Water Transport Behavior

研究代表者

大柴 雄平（Oshiba, Yuhei）

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：10708530

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、燃料電池性能の向上にむけて電解質膜の水挙動に着目し、電解質膜の薄膜化が電池性能や電池内の水挙動に与える影響を実験的に評価した。厚さ7 μ mの細孔フィリング電解質薄膜を用いた場合、市販の厚さ25 μ mのNafion 211膜と比較して、薄膜化により適切な水管理を行ったため、高温低湿度条件下でも高い電池性能を示した。また、細孔フィリング電解質薄膜はNafion 211膜より薄膜であるにも関わらず、電池作動条件下でNafion 211膜の場合と同程度の化学耐久性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械的強度の高い多孔質基材に高分子電解質を充填した細孔フィリング電解質薄膜は、これまで困難とされていた電解質膜の薄膜化を達成し、薄膜化による水挙動の制御で高温低湿度環境下においても高い燃料電池性能を示し、化学耐久性も有することを実証した。本研究で得られた成果は、高温低湿度作動可能な次世代型燃料電池の実用化の普及促進につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：For achieving efficient high temperature and low relative humidity (RH) operation in polymer electrolyte fuel cells, a thin pore-filling membrane comprising of low equivalent weight perfluorosulfonic acid polymer and a mechanically strong thin ultra-high molecular weight polyethylene porous substrate is prepared. The membrane electrode assembly prepared using this thin pore-filling membrane showed a higher fuel cell performance at 100 $^{\circ}$ C, 30% RH largely due to the promotion of water transport inside the membrane. It also exhibited comparable chemical durability to that of commercial Nafion 211.

研究分野：化学工学

キーワード：燃料電池 電解質膜 水挙動 薄膜化 細孔フィリング

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

1. 研究開始当初の背景

全固体アルカリ燃料電池 (SAFC) は、アルカリ環境下での作動により高価な白金以外の金属が使用できるため、高エネルギー密度である液体燃料の使用が可能となる。そのため、普及が進む酸型の固体高分子型燃料電池に代わる次世代の燃料電池として注目を集めている。高温下では、触媒層において水の凝縮に伴うガス拡散阻害により電池性能が低下するフラディング現象が生じる。一方、低湿度下では、電解質膜内の水が枯渇して膜抵抗が増大することで、電池性能が低下する。このように、アルカリ型では酸型以上に MEA 内の水挙動を考慮することが、発電性能を向上するうえで非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池材料の1つである電解質膜に着目し、燃料電池性能の向上にむけて、電解質膜の薄膜化が電池性能や電池内の水挙動に与える影響を評価することを目的とした。まずは、SAFC に展開する前段階として、作製に成功していた酸型の細孔フィリング電解質薄膜を用いて、燃料電池特性評価及び水移動解析を行った (Fig. 1)。

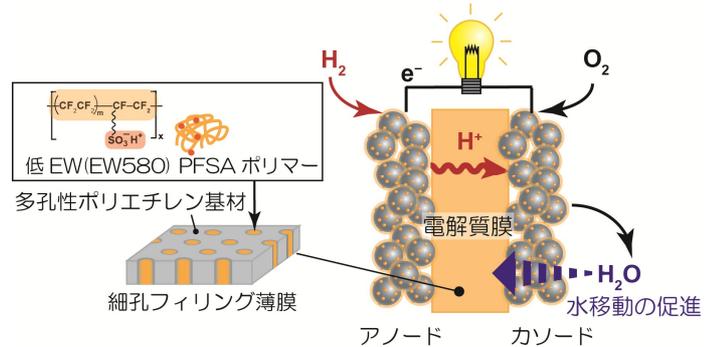


Fig. 1 本研究のコンセプト

3. 研究の方法

(1) 細孔フィリング電解質薄膜を用いた燃料電池性能評価

厚さ 6 μm の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 多孔質基材にスルホン酸基容量が市販の Nafion 211 (厚み 25 μm , EW1140) より 2 倍近く高い EW580 パーフルオロスルホン酸 (PFSA) ポリマーを充填した細孔フィリング薄膜を作製した。アイオノマーに EW580 PFSA ポリマーを用いた触媒層を、ホットプレス処理により細孔フィリング薄膜に圧着させ、膜電極複合体 (MEA) を作製した。MEA を用いた発電試験は、セル温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、アノード側に H_2 (100 ml/min, 30% RH)、カソード側に O_2 (500 ml/min, 30% RH) を供給することで行った。また、各相対湿度における水素クロスオーバー量を電気化学的に測定した。さらに、電解質膜の化学耐久性では、開放起電力(OCV)保持試験 (110 $^{\circ}\text{C}$, 30% RH) を行った。各測定のコントロールとして、Nafion 211 膜を用いた MEA も同様に評価した。

(2) 細孔フィリング電解質薄膜を用いた水移動解析

Fig. 2 に水移動解析装置の概略図を示す。精密露点発生装置にて加湿制御されたガスを燃料電池セルに供給し、燃料電池運転条件での燃料電池セル出口の露点を測定する装置である。作製した MEA を Fig. 2 の装置に組み込み、セル温度を 80 $^{\circ}\text{C}$ 、露点を精密に制御した H_2 と O_2 (30% RH, 100 ml/min) を燃料電池セルに流し、2.5 A に印加した低湿度運転下で出口露点を測定することで、各 MEA における膜内の水透過度を算出した。

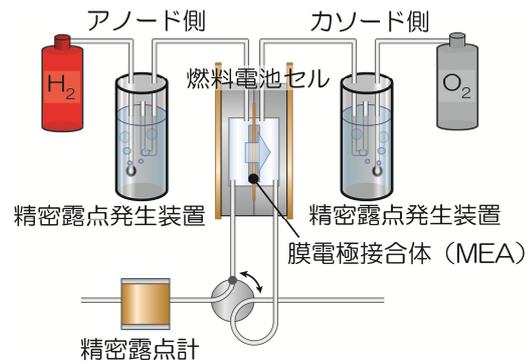


Fig. 2 水移動解析装置の概略図

4. 研究成果

(1) 細孔フィリング電解質薄膜を用いた燃料電池性能評価

細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、Nafion 211 膜を用いた MEA と比較して、100 $^{\circ}\text{C}$ 、30% RH という高温低湿度環境下においても高い電池性能を示した (Fig. 3a)。電池試験と同時に膜抵抗を測定したところ、細孔フィリング薄膜の膜抵抗は、高電流密度領域でも低いことが明らかとなった。また、細孔フィリング薄膜の水素クロスオーバー量は、薄膜であるにもかかわらず、Nafion 211 膜と同程度の値を示した (Fig. 3b)。すなわち、薄膜化により、高温低湿度条件下でも膜抵抗が低減され、さらに、機械強度の高い UHMWPE 基材を用いることで、EW580 PFSA ポリマーの膨潤が抑制された結果、水素クロスオーバー量が抑えられたと考えられる。

電解質膜の化学耐久性では、開放起電力(OCV)保持試験を行い、細孔フィリング薄膜は Nafion 211 膜より薄膜にもかかわらず、Nafion 211 膜と同程度の OCV 保持性能を示した。これは、細孔フィリング薄膜ではラジカル耐久性の高いポリエチレン基材を使用したことや、基材の膨潤抑制効果により水素クロスオーバーを抑えたことが要因であると考えられる。

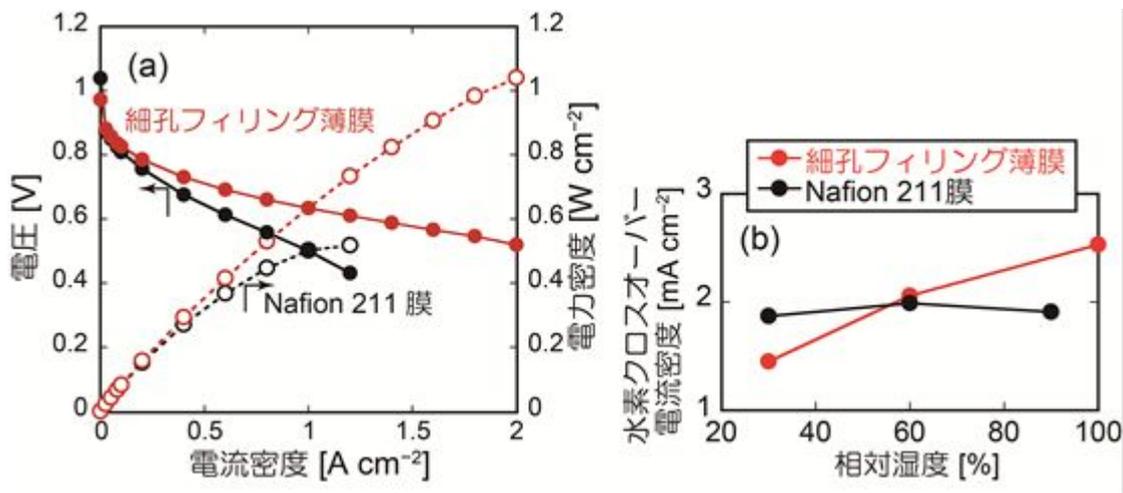


Fig. 3 (a) 100°C, 30%RHにおける電流—電圧曲線、(b) 水素クロスオーバー電流密度の相対湿度依存性

(2) 細孔フィリング電解質薄膜を用いた水移動解析

細孔フィリング薄膜を用いた際の高い電池性能の要因を明らかにするために、細孔フィリング薄膜内の水透過性を評価した。水透過試験では、細孔フィリング薄膜は市販のNafion 211膜より水透過度が1.4倍ほど高く、薄膜化により膜電極接合体全体で適切な水管理を行い、低湿度条件下でも高い電池性能を示していることを実験的に明らかにした。

以上より、電解質膜の薄膜化により、電解質膜内の水移動が促進し、高温低湿度下において燃料電池性能が大幅に向上することが明らかになった。本研究で得られた結果および各種評価系の構築は、今後SAFC用電解質膜の設計・評価に展開する上での基盤になるといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1. Yuhei Oshiba, Junya Hiura, Yuto Suzuki, Takeo Yamaguchi, Improvement in the solid-state alkaline fuel cell performance through efficient water management strategies, *J. Power Sources*, **345**, 221–226 (2017). 査読有
2. Takanori Tamaki, Akari Koshiishi, Yuuki Sugawara, Hidenori Kuroki, Yuhei Oshiba, and Takeo Yamaguchi, Evaluation of Performance and Durability of Platinum–Iron–Copper with L_{1,0} Ordered Face-Centered Tetragonal Structure as Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Appl. Electrochem.*, **48**(7), 773–782 (2018). 査読有
3. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, Takeo Yamaguchi, Thin pore-filling membrane with highly packed-acid structure for high temperature and low humidity operating polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **394**, 67–73 (2018). 査読有

〔学会発表〕(計21件)

1. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, Takeo Yamaguchi, Design of thin pore-filling membrane with low equivalent weight PFSA polymer for PEFCs, 2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2017), July 31st, 2017, Hilton San Francisco Union Square San Francisco, CA USA.
2. 神原朱夏, 宮西将史, 大柴雄平, 黒木秀記, 富田育義, 山口猛央, 高耐久芳香族系アニオン交換膜の開発と燃料電池への応用, 化学工学会東京大会 2017, 2017年8月9日, 早稲田大学, 東京
3. 大柴雄平, 化学工学的アプローチに基づく固体高分子形燃料電池のシステム設計, 化学工学会 第49回秋季大会, 2017年9月22日, 名古屋大学, 愛知【依頼講演】
4. 神原朱夏, 宮西将史, 大柴雄平, 黒木秀記, 富田育義, 山口猛央, 固体アルカリ燃料電池用高耐久芳香族系高分子電解質の開発, 第66回高分子討論会, 2017年9月21日, 愛媛大学, 愛媛
5. Takeo Yamaguchi, Jin Tomatsu, Yuhei Oshiba, Thin Pore-Filling Electrolyte Membranes with Low EW Perfluorosulfonic Acid Ionomer and Their PEFC Performances, 232nd ECS Meeting, Oct. 4th, 2017, Gaylord National Resort and Convention Center, Washington, DC USA
6. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, Takeo Yamaguchi, Thin Pore-filling Polymer Electrolyte Membranes with Low EW Perfluorosulfonic Acid Polymer for Polymer Electrolyte Fuel Cells, The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), Nov. 11st, 2017, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea
7. 神原朱夏, 宮西将史, 大柴雄平, 黒木秀記, 富田育義, 山口猛央, 固体アルカリ燃料電池の高耐久化へ向けた芳香族系高分子電解質膜の開発, 膜シンポジウム 2017, 2017年11月13日, 富山大学, 富山

8. 榊原朱夏, 宮西将史, 大柴雄平, 黒木秀記, 富田育義, 山口猛央, 骨格にエーテル結合を持たない芳香族系電解質による SAFC 用高耐久膜電極接合体の開発, 化学工学会 第 83 年会, 2018 年 3 月 13 日, 関西大学, 大阪
9. 大柴雄平, 戸松仁, 山口猛央, PEFC 用低 EW パーフルオロスルホン酸ポリマー充填細孔フィリング薄膜の開発, 化学工学会 第 83 年会, 2018 年 3 月 14 日, 関西大学, 大阪
10. Daoviet Ngoc, 宮西将史, 大柴雄平, 山口猛央, PPO を用いた固体アルカリ燃料電池用細孔フィリング電解質膜の開発及び評価, 化学工学会 第 83 年会, 2018 年 3 月 14 日, 関西大学, 大阪
11. 大柴雄平, 燃料電池用細孔フィリング電解質薄膜の設計・開発, 第 2 回 東工大応用化学系次世代を担う若手シンポジウム, 2018 年 3 月 24 日, 東京工業大学, 東京【招待講演】
12. 大柴雄平, 戸松仁, 山口猛央, 次世代固体高分子形燃料電池用細孔フィリング電解質薄膜の開発, 分離技術会年会 2018, 2018 年 5 月 25 日, 日本大学, 千葉【依頼講演】
13. 山崎健輝, 大柴雄平, 黒木秀記, 宮西将史, 山口猛央, カーボンアロイ触媒を用いた酸-アルカリハイブリッド型燃料電池の開発, 分離技術会年会 2018, 2018 年 5 月 26 日, 日本大学, 千葉
14. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, Takeo Yamaguchi, Thin Pore-filling Membrane with High-density Structure of Sulfonic Acid Groups for Next-generation PEFCs, Grand RE2018 国際会議, 2018 年 6 月 20 日, パシフィコ横浜, 神奈川
15. 山崎健輝, 大柴雄平, 黒木秀記, 宮西将史, 山口猛央, カーボンアロイ触媒を用いた酸-アルカリハイブリッド型燃料電池の発電特性評価, 化学工学会 第 50 回秋季大会, 2018 年 9 月 18 日, 鹿児島大学, 鹿児島
16. 小坂恵夢, 大柴雄平, 山口猛央, PEFC 用低 EW 充填細孔フィリング電解質薄膜の特性評価, 化学工学会 第 50 回秋季大会, 2018 年 9 月 18 日, 鹿児島大学, 鹿児島
17. 小坂恵夢, 大柴雄平, 山口猛央, PEFC 用高スルホン酸基密度パーフルオロスルホン酸ポリマー充填細孔フィリング電解質薄膜の燃料電池特性評価, 膜シンポジウム 2018, 2018 年 11 月 13 日, 神戸大学百年記念館, 兵庫
18. Kenki Yamazaki, Yuhei Oshiba, Hidenori Kuroki, Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi, Acid-Alkaline Hybrid Fuel Cells Using Carbon Alloy Catalysts, 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces(13th KJSMI), Nov. 22nd, 2019, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea
19. 山口猛央, 黒木秀記, 大柴雄平, 宮西将史, 田巻孝敬, 燃料電池および水電解の材料システム設計, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 2019 年 12 月 19 日, 北九州国際会議場, 福岡
20. 小坂恵夢, 大柴雄平, 山口猛央, PEFC 用高スルホン酸基密度アイオノマー充填細孔フィリング電解質薄膜の燃料電池特性評価, 化学工学会 第 84 年会, 2019 年 3 月 13 日, 芝浦工業大学, 東京
21. 山崎健輝, 大柴雄平, 黒木秀記, 宮西将史, 山口猛央, カーボンアロイ触媒を用いた高分子電解質燃料電池システムの開発, 化学工学会 第 84 年会, 2019 年 3 月 13 日, 芝浦工業大学, 東京

〔図書〕(計 3 件)

1. 大柴雄平, <トピックス> 液体燃料直接型固体アルカリ燃料電池の最新動向, 学会誌「化学工学」, 第 81 巻 第 1 号, p.47(2017).
2. 大柴雄平, 2018 年の化学: 注目の論文「活性部位を原子レベルで観察 燃料電池に使う非白金触媒の実用化に向けて」, 月刊『化学』, 第 73 巻 第 1 号, p.67-68(2018).
3. 大柴雄平, 山口猛央. 固体高分子形燃料電池用細孔フィリング電解質膜の開発, シンポジウムシリーズ 2「分離技術のシーズとライセンス技術の実用化」, 分離技術会, pp. 68-73(2018).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電解質膜及びその製造方法

発明者: 山口猛央, 大柴雄平

権利者: 地方独立行政法人神奈川県産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2019-059980

出願年: 2019 年

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

名称: 複合膜用基材

発明者: 山口猛央, 大柴雄平, 大橋秀伯, 戸松仁, 古谷幸治, 大野隆央, 南部真実

権利者: 帝人株式会社

種類: 特許

番号: 特許第 6305665 号

取得年: 2018 年

国内外の別: 国内

名称：電解質膜およびその製造方法

発明者：山口猛央、大柴雄平、大橋秀伯、戸松仁、古谷幸治、大野隆央、南部真実

権利者：国立大学法人東京工業大学、帝人株式会社、地方独立行政法人神奈川県産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特許第 6328355 号

取得年：2018 年

国内外の別：国内

〔その他〕

・東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 分子機能化学領域 山口・田巻研究室ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~zairyosys/yamaguchilab/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

無し

(2) 研究協力者

無し

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。