

平成21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究 (B)	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19360303	
研究課題名 (和文)	ハイブリッドプロトン伝導体の構造制御による耐久性向上と燃料電池への応用
研究課題名 (英文)	Improvement of chemical and mechanical durability for hybrid proton conductors by means of fine structural control and application for fuel cells
研究代表者	
永井 正幸 (NAGAI MASAYUKI)	
武蔵工業大学・工学部・教授	
研究者番号：80112481	

研究成果の概要：シラン系無機-有機複合高分子を母材として、プロトン伝導性の膜を作製した。試料は約 0.2mm の厚みを持ち、透明で均一な膜であった。プロトン伝導性を高めるために、物質中のメルカプト基を酸化することにより、スルホン基を生成させた。また、機械的な強度と化学的な強度を両立するために、シリコンと酸素が交互に結びついたシロキサン結合の歪みを小さくする条件を探索した。電気伝導度は室温～80℃の無加湿下においてフッ素樹脂系プロトン伝導体の加湿下と同程度の値を示し、作製した電解質膜は燃料電池の隔膜として優れた特性を示すことが分かった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2008年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

## 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：ハイブリッド材料、プロトン伝導体、構造制御、燃料電池電解質、シラン系材料  
耐久性向上、耐熱性向上、膜電極接合体

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池の研究開発は、国内外において非常に活発に進められている。中でも、固体高分子形及び固体酸化物形燃料電池の研究は、家庭用、二次電池代替用或いは分散電源として、近年研究開発が加速している。

## 2. 研究の目的

本研究では、二次電池代替のマイクロ燃料電池に組み込み可能な直接メタノール形燃料電池

の電解質膜に焦点を絞り、新しいタイプの電解質膜を開発することにより、その特性と耐久性の向上を目指して研究を進めた。特に、シロキサン結合を有する無機-有機ハイブリッドプロトン伝導体に注目して、適切な作製条件及び後処理条件を選択することにより、シロキサン結合の局所構造制御、及び親水性領域と疎水性領域の空間的配置の制御に重点をおきながら組成と構造を制御し、通常は両立が困難とされるプロトン伝導性の増加と化学的・機械的耐久性の

増大を両立させること、及びその結果として得られる電解質膜の優れた特性を生かすように膜電極接合体を作製した後、燃料電池に組み込み、室温～50℃の温度範囲で耐久性を備えた燃料電池性能を実証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

平成18年度には、次の項目を検討した。

(1) 3官能基を持つエポキシシランを原料として、酸触媒を用いて縮重合によりシラン系無機-有機ハイブリッドを作製した。

(2) 得られた試料を、水蒸気処理すると、曲げ強度が著しく増大して、自在に曲げる事ができるようになった。

(3) FT-IR及び $^{29}\text{Si}$ のNMRの結果より、水蒸気処理により、シロキサン結合の切断が起こるが、再結合により三次元ネットワークが再構成される事及び歪みの緩和を示唆する結果が得られている。そこで、種々の酸触媒を用いて作製した試料に関して、 $^{29}\text{Si}$ のNMR・FT-IR・ラマン散乱などのスペクトル解析を行い、シリコンの配位構造と作製条件の検討を行った。

(4) 3官能基をもつエポキシシランに関して、処理条件と構造との相関がつかめた段階で、2官能基及び1官能基をもつエポキシシランを種々の割合で3官能基を持つエポキシシランに混ぜた試料を作製し、同様の実験を行い比較検討した。

平成19年度には、次の項目を検討した。

(1) 強度や耐久性が常圧下では大幅な特性向上が期待できないことが考えられる。それは、膜中に存在するシロキサン結合が常圧下の水蒸気処理のみでは、十分に反応が進行しないからである。そのため、オートクレーブ処理で高水蒸気圧処理を行い、さらなる機械的な強度の増大を図った。

(2) 電極触媒に関しては、サイクリックボルタンメトリーにより電極反応の解析及びCO被毒に対する耐久性を検討して、最適な組成、粒子の大きさ、形状や分散状態の最適化を図った。

(3) 電解質と電極触媒の最適化が達成できた段階で、電池特性の評価に移る。次のような電池の動作条件下で、標準的な電池特性が得られることを確認した。

電極触媒：1 mgPt/Cにナフィオン5 wt%添加した系（標準データ用）  
酸化触媒に関しては、担持量は実験条件に応じて変化させた。  
ガス流量：水素/酸素 500-1000 ml/min  
温度：室温～80℃

(4) 水素/酸素で良好な電池特性が得られた試料に関しては、直接メタノール形燃料電池と

しての特性評価に移ることを計画したが、メタノールクロスオーバー量が多く電池特性が低いために、電気伝導度等の膜性能の向上に重点をおいて検討を進めた。

(5) 以上の方法により、プロトン伝導性と機械的・化学的耐久性を兼ね備えた無機-有機ハイブリッドプロトン伝導体を作製し、その燃料電池への適用可能性を総合的に検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) MEAの作製

膜電極接合体(MEA)の評価については、作製した複合膜は新規材料を使用しての電解質膜であるため、触媒層も新たに調製する必要があった。PEFCに主に用いられているフッ素樹脂系の電解質膜においては、電解質膜のプロトン伝導物質を触媒層にも含ませ、それらがホットプレスによる圧着の際に熱で軟化し、絡み合うようにして接合が行われる。そこで、本試料でも撥水処理済みカーボンペーパーにスキージ法で塗布する際には、ある程度の粘度が必要になる。実験を重ねることにより、ゾルの攪拌中にビーカーに付けている蓋を取り外してしばらく攪拌を続けることで、粘度が増加する事が分かった。これは、石膏成分の吸水性と、溶媒である2-プロパノールの揮発のために生じた現象と考えられた。また、触媒層の調製の際、混合中の触媒層の中に2-プロパノールを加えることで粘度を下げることも可能であり、任意の粘度を維持

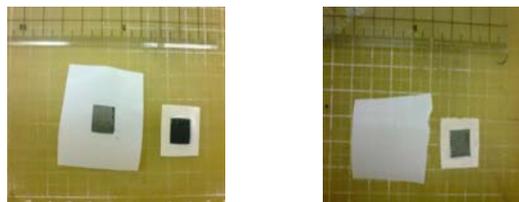


図1 接合により作製したMEA

できる事が分かった。このようにして、良好な強度を持つMEAを作製することができた。その一例を図1に示す。

#### (2) 燃料電池特性の評価

作製した試料中には白金:石膏=1:1の重量比で存在しており、1 cm<sup>2</sup>あたりに約0.4 mgの白金が含まれていた。セル内の有効な電極面積は直径9 mmの円形で、燃料には水素および酸素を使用し、セル温度70℃、ガス温度80℃、ガス加湿あり、ガス流量は10 ml/min、という条件にて測定を行った。作製した燃料電池では、0.85 V～0.95 V程度の開回路電圧が継続して得られた。また、得られた最大出力密度

は20.5mW/cm<sup>2</sup>で、最大電流密度は60mA/cm<sup>2</sup>であった。電圧が0.8V~0.5V付近までは、電流が取り出せないことも分かった。これは、電流密度の小さい領域での分極効果であるので、活性化分極が起きていると考えられた。すなわち、燃料である水素がプロトンと電子に分離するために、エネルギーを消費しているために、特性が得られないのである。これらの結果より、白金触媒の表面でプロトンの生成が効率よく行われていない可能性がある。また、白金と燃料による気相の界面が効率よく形成できたとしても、そこにリン酸処理石膏が存在していなければプロトンの伝導パスが形成されない。さらには、白金に対してリン酸処理石膏が多ければ、触媒活性点が覆われる事も予測できる。従って、触媒である白金およびプロトン伝導体であるリン酸処理石膏の混合比に注目し、それを最適化する必要があると考えられた。以上をふまえて、触媒層中の白金およびリン酸処理石膏の重量比の最適化を試みた。1cm<sup>2</sup>あたりに存在する白金の量は約0.4mg、セル内の有効な電極面積は直径9mmの円形で、燃料には水素および酸素を使用し、セル温度70℃、ガス温度80℃、ガス加湿あり、ガス流量は10ml/min、という条件にて測定を行い、触媒層中に含まれる白金とリン酸処理石膏の重量比を変化させた。開回路電圧は、0.70~0.85V以上の高い値を示したが、電流値を安定して取り出すことはできなかった。ただし、電流がある程度取り出したのは、白金に対してリン酸処理石膏の重量比が0.5のものであった。そこで、白金1に対して1以下の重量比のリン酸処理石膏を加えたときに、白金の活性が得られると考えられた。測定終了後のセルの中心部及び、測定を終えてセルから取り出したMEAを観察すると、セパレータから膜がはみ出しているように観察され、MEAではセパレータに刻まれている溝の形が膜についているのがわかった。これらの現象は、比較的起こりやすく、セルの温度が70℃以上の温度で数時間経過したときに発生し、これに伴って開回路電圧が取り出せなくなる事がわかった。以上の結果より、60℃以下で動作する場合には、メタノールを燃料とした場合でも電池特性が得られる可能性があると考えられる。現状ではクロスオーバーの問題は克服できていないが、シリカや無機微粒子の添加による抑制により、直接メタノール形燃料電池として動作させることが可能となると考えている。

## 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 11件)

- ①K. Inoue, S. Suzuki, and M. Nagai, "Ion Exchanged Potassium Titanoniobate as Photocatalyst under Visible Light", *J. of Electroceramics*, 査読有, in press.
- ②S. Suzuki and M. Nagai, "Silicone based alkaline electrolyte membrane for fuel cells", *Mat. Sci. Eng. B*, 査読有, Vol.161, No.1-3, (2009), pp.138-141.
- ③Y-F. Gao, H. Luo, S. Mizusugi, M. Nagai, "Surfactant-free synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanorods in an aqueous peroxotitanate solution", *Crystal Growth Design*, 査読有, Vol. 8, No. 6, (2008), pp.1804-1807.
- ④T. Kitabatake, T. Uchikoshi, F. Munakata, Y. Sakka, and N. Hirosaki, "Electrophoretic deposition of Eu<sup>2+</sup> doped Ca- $\alpha$ -SiAlON phosphor particles for packaging of flat pseudo-white light emitting devices", *J. of Ceram. Soc. Jpn*, 査読有, Vol. 116, No. 6, (2008), pp. 740-743.
- ⑤T. Yamada, Y-F. Gao, and M. Nagai, "Hydrothermal synthesis and evaluation of visible light active photocatalyst of (N,F)-codoped anatase TiO<sub>2</sub> from and F-containing titanium chemical", *J. Ceram. Soc. of Jpn*, 査読有, Vol. 116, No. 5, (2008), pp. 614-618.
- ⑥Y. Maeda, Y-F. Gao, M. Nagai, Y. Nakayama, T. Ichinose, R. Kuroda, and K. Umemura, "Study of the nanoscopic deformation of an annealed nafion film by using atomic force microscopy and a patterned substrate", *Ultramicroscopy*, 査読有, Vol. 108, (2008), pp. 529-535.
- ⑦K. Umemura, R. Kuroda, Y-F. Gao, M. Nagai, and Y. Maeda, "Direct Observation of Deformation of Nafion Surfaces Induced by Methanol Treatment by Using Atomic Force Microscopy", *Applied Surface Science*, 査読有, Vol. 254, (2008), p. 7980-7984.
- ⑧Y-F. Gao, M. Nagai, T-C. Chang, and J-J. Shyue, "Solution derived ZnO Nanowire Array Film as Photoelectrode in Dye-sensitized Solar Cells", *Cryt.*

Growth and Design, 査読有, Vol. 7, No. 12, (2007), pp. 2467-2471.

⑨T. Kim, K. Kobayashi, and M. Nagai, "Preparation and Characterization of Platinum-ruthenium Bimetallic Nanoparticles Using Reverse Microemulsions for Fuel Cell Catalysts", J. of Oleo Science, 査読有, Vol. 56, No. 10, (2007), pp. 553-562.

⑩K. Umemura, T. Wang, M. Hara, R. Kuroda, O. Uchida, M. Nagai, "Nano-characterization of a nafion thin film in air and in water by atomic force microscopy", J. of Physics, Conference Series, 査読有, Vol. 61, (2007), pp. 1202-1206.

⑪Y-F, Gao, M. Nagai, W-S. Seo, K. Koumoto, "Template-free Self-assembly of a Nonporous TiO<sub>2</sub> Thin Film", J. Am. Ceram. Soc., 査読有, Vol. 90, No. 3, (2007), pp. 831-837.

[学会発表] (計 12 件)

①水杉真也・永井正幸、日本セラミックス協会 2009 年年会、「色素増感太陽電池を高効率化するためのTiO<sub>2</sub>ナノロッドの作製」、2009 年 3 月、千葉。

②米山大介・永井正幸、日本セラミックス協会 2009 年年会、「H<sub>3</sub>OTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>を用いた可視光応答型光触媒の作製」、2009 年 3 月、千葉。

③塩澤優樹・永井正幸、日本セラミックス協会 2009 年年会、「層状タンタルチタン酸塩を用いた可視光応答型光触媒の作製」、2009 年 3 月、千葉。

④野口裕祐・永井正幸、日本セラミックス協会 2009 年年会、「酸化亜鉛ナノロッド/酸化マグネシウムコアシェル構造を用いた色素増感太陽電池の作製と評価」、2009 年 3 月、千葉。

⑤S. Suzuki and M. Nagai, The 25<sup>th</sup> International Korea-Japan Seminar on Ceramics, "Alkaline Electrolyte Membrane Based on Silane Derived Inorganic-Organic Composites", Nov. 19-21, (2008), Kangnung Korea.

⑥S. Suzuki and M. Nagai, 14<sup>th</sup> International Conference on Solid State Protonic Conductors, "Development of Electrolyte and Electrode for Alkaline Membrane Fuel Cell", Sept. 7-11, (2008), Kyoto.

⑦居村智宏・鈴木智史・永井正幸、日本セラミックス協会第 21 回シンポジウム、「Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを用いたSn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の作製と評価」 2008 年 9 月、北九州。

⑧下村彩・永井正幸、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、「層状酸化物光触媒のCoドーピングによる可視光応答化」、2008 年 9 月、北九州。

⑨S. Suzuki and M. Nagai, Joint Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and The 1<sup>st</sup> International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface, "Silicon base alkaline electrolyte membrane for fuel cell", May 30- June 1, (2008), Chiba.

⑩下村彩・永井正幸、日本セラミックス協会 2008 年年会、「層状構造を有する光触媒可視光応答型光触媒の作製」、2008 年 3 月、長岡。

⑪坂本仁・新梅数馬・永井正幸、日本セラミックス協会 2008 年年会、「ホール輸送層として PEDOTを用いた全固体色素増感太陽電池」、2008 年 3 月、長岡。

⑫居村智宏・鈴木智史・永井正幸、日本セラミックス協会 2008 年年会、「Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを用いたSn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>」、2008 年 3 月、長岡。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
永井 正幸 (NAGAI MASAYUKI)  
武蔵工業大学・工学部・教授  
研究者番号：80112481

(2) 研究分担者  
宗像 文男 (MUNAKATA FUMIO)  
武蔵工業大学・工学部・教授  
研究者番号：50386356