

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02044

研究課題名（和文）発電中アニオン交換膜型燃料電池膜内部の水分子化学組成分布解析と新規電解質膜合成

研究課題名（英文）Analysis of chemical composition of water molecules inside anion exchange membrane fuel cell membrane during power generation and synthesis of new electrolyte membrane

研究代表者

犬飼 潤治（Inukai, Junji）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：70245611

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：1年目は、AEMFC定常発電中のAEMおよび水の分子振動をCARS分光によって測定した。放射光X線散乱や中性子準弾性散乱、量子化学計算の結果もあわせて、AEM内部の水分子同定・定量を可能とした。さらに、中性子線イメージングで得られた定常発電中AEMFC内部の液体水の分布を、CARS分光で得られたAEM内部の水分子の分布と合わせて解析した。2年目は、電流密度ジャンプ法などによるAEM内部の水分子ダイナミクスを、高時間分解能で解析した。3年目は、系統的に合成されたAEMの詳細な解析により発電中のアニオン導電性向上のメカニズムを探り、発電状態で高アニオン導電性を有する新規AEMを合成につなげた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属を触媒として利用せずとも作動するため、アニオン型イオン交換膜を用いて燃料電池や水電解装置の社会実装が期待されている。アニオン型イオン交換膜のイオン導電性や燃料電池や水電解装置に利用した時の劣化は、電解質内部に存在する水分子の状態に大きく依存することがわかっている。その一方で、アニオン型イオン交換膜内部にどのような種類の水分子がどのように分布しているかの知見は全くなかった。本研究では、発電中燃料電池内部のアニオン型イオン交換膜内部の水の種類とその分布を、振動分光を用いて世界で初めて明らかにした。本研究は、あらたなアニオン型イオン交換膜の合成とその利用に、大きな寄与をするものである。

研究成果の概要（英文）：In the first year, the molecular vibrations of AEM and water during AEMFC steady power generation were measured using CARS spectroscopy. Together with the results of synchrotron radiation X-ray scattering, neutron elastic scattering, and quantum chemical calculations, the water molecules inside the AEM were identified and quantified. The distribution of liquid water inside the AEMFC during steady power generation was further analyzed by neutron beam imaging, together with the distribution of water molecules inside the AEM, which was obtained by CARS spectroscopy. In the second year, we analyzed the water molecule dynamics inside the AEM using current density jump methods and other techniques with high temporal resolution. In the third year, we investigated the mechanism of improved anionic conductivity during power generation through detailed analysis of systematically synthesized AEMs, leading to the synthesis of a new AEM with high anionic conductivity during power generation.

研究分野：クリーンエネルギー変換

キーワード：アニオン型イオン交換膜 燃料電池 水分子 ラマン分光法 非線形ラマン分光法

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、水素と空気を導入することにより電気を生成し水を排出する、クリーンなエネルギー源である。燃焼を伴わず、電気化学的に電気を得ることができるため、高効率である。近年もっともよく利用されるのが固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) である。

発電中電解質内の水分分布が、PEFCの性能および耐久性に対して、本質的に重要であることがわかっていた。申請者は、コヒーレント反ストークスラマン (CARS) 分光法を持ちることにより、プロトン膜型PEFC内部の電解質内部の水の測定には、成功していた。一方、次世代での利用が期待されるアニオン型電解質膜を用いたPEFCにおいては、電解質内部の水の種類と分布について、まったく情報がなかった。

2. 研究の目的

第一に、ラマン分光法装置および CARS 装置を、アニオン型電解膜内部の水分子の測定が可能なように新たに構築し、これをもって水分子の同定と定量的な分布を解析することを、目的とした。

第二に、上記装置を用いて、発電中 PEFC のアニオン型電解質内部の各種水分子の定量分布を行うことを目的とした。

第三に、放射光 X 線分析などの結果を合わせて、アニオン型電解膜内部の水の様相を、原子レベルで明らかにすることを目的とした。さらに、中性子イメージングにより、発電中 PEFC 内部でのマクロな水分分布の計測を目的とした。

第四に、新たなアニオン型電解質合成の指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

ラマン分光法および CARS 分光法測定装置の開発は、山梨大学で開発された QPAF-4 電解質を、破損することなく測定できるよう、レーザー、光路、試料配置などを検討することにより、行った。

PEFC 内部にレーザー光を入射し、さらに電解質内部で発生したラマン光あるいは CARS 光を取り出すことのできる、微小な窓を PEFC に設置した (図 1)。この PEFC は窓の存在にもかかわらず、良好な発電性能を示した。この測定用 PEFC を用いることにより、発電中 PEFC 内部のアニオン型電解質内部の各種水分子の定量分布を行った。

放射光 X 線回折を行うことにより、アニオン型電解質内部の原子レベルでの構造を測定した。中性子準弾性散乱測定を行うことにより、アニオン型電解質内部の水の動きを測定した。中性子線イメージングにより、発電中 PEFC 内部の水分分布を計測した。

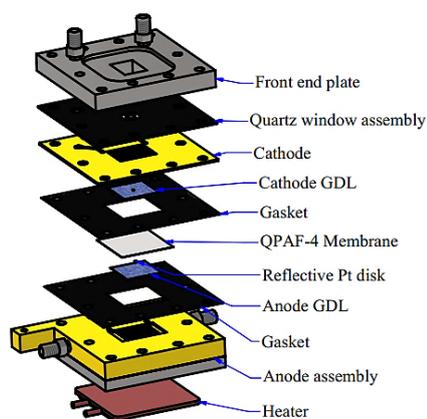


図 1 ラマン及び CARS 測定用 PEFC

4. 研究成果

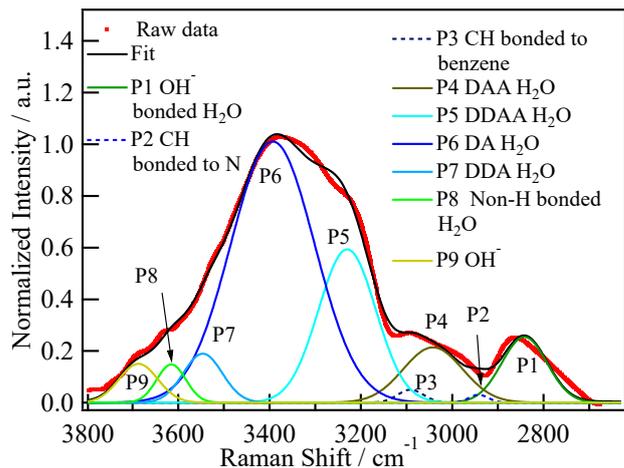


図2 CARSによる水のスペクトル解析

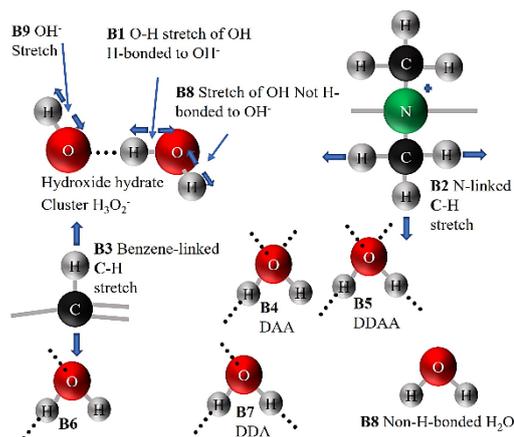


図3 水分子の同定

ラマンおよび CARS 分光法を用いることにより、アニオン型電解質内部の水同定と定量が、世界で初めて可能となった。図2に、デコンポリューションした CARS スペクトルを、図3に、明らかになった水分子の種類を示す。これらの水分子数は、相対湿度によって変化する。

CARS 分光法を用いることにより、空間分解能マイクロメートル、時間分解能ミリ秒において、発電中 PEFC 内部の水の分布変動が測定できるようになった。図4に、電流密度を変化させたときの、電圧変化と水分布の変化、さらに、それを説明するモデルを載せる。

放射光 X 線散乱・中性子準弾性散乱・中性子イメージングにより、原子レベルからセルレベルでのアニオン型 PEFC 内部の階層的水挙動が明らかになった。これらの情報をもとに、新規電解質の合成を進めている。

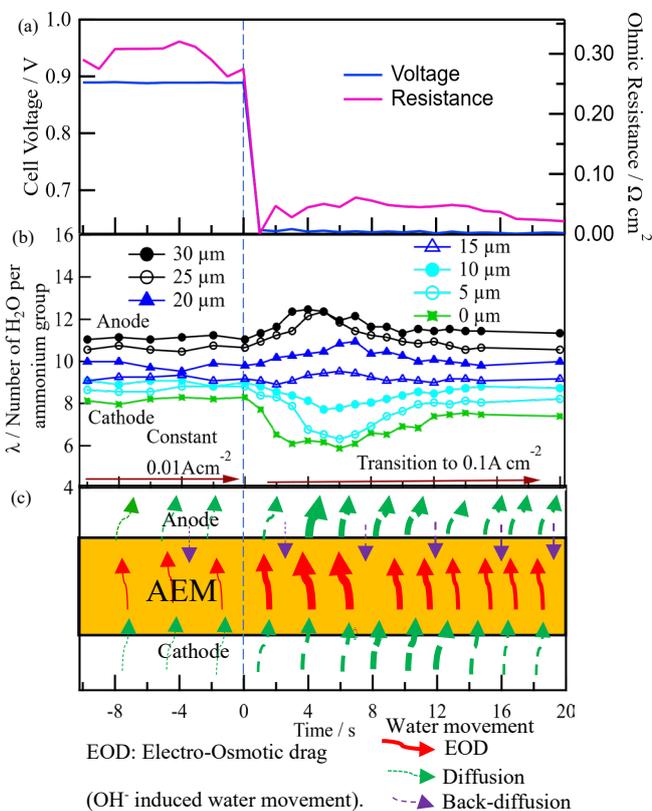


図3 電流密度変化による電圧と水分布変化。変化を説明するモデル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Yuto Shirase, Akinobu Matsumoto, Kean Long Lim, Donald A. Tryk, Kenji Miyatake, Junji Inukai | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Properties and Morphologies of Anion-Exchange Membranes with Different Lengths of Fluorinated Hydrophobic Chains | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 13577-13587 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.1c06958 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 Mitsunori Nasu, Hiroshi Yanai, Naoki Hirayama, Hironori Adachi, Yu Kakizawa, Yuto Shirase, Hiromichi Nishiyama, Teppei Kawamoto, Junji Inukai, Takenao Shinohara, Hirotooshi Hayashida, Masahiro Watanabe | 4. 巻 530 |
| 2. 論文標題 Neutron imaging of generated water inside polymer electrolyte fuel cell using newly-developed gas diffusion layer with gas flow channels during power generation | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 JOURNAL OF POWER SOURCES | 6. 最初と最後の頁 231251 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2022.231251 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 H. Nishiyama, A. Iiyama, J. Inukai | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 The distribution and diffusion coefficient of water inside a Nafion membrane in a running fuel cell under transient conditions analyzed by operando time-resolved CARS spectroscopy | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Power Sources Advances | 6. 最初と最後の頁 100080 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j-powera.2021.100080 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Solomon Wakelo, Hiromichi Nishiyama, Junji Inukai |
| 2. 発表標題 Observation of Water Distribution in Anion Exchange Membrane using Raman Spectroscopy |
| 3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Solomon Wekesa, Hiromichi Nishiyama, Junji Inukai |
| 2. 発表標題 Different Types of Water Molecules in Anion Exchange Membrane Studied by Raman Spectroscopy |
| 3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 犬飼潤治 |
| 2. 発表標題 放射光X線と中性子線を用いた燃料電池の階層的構造・機能解析 |
| 3. 学会等名 第8回大型実験施設とスーパーコンピュータとの連携利用シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Solomon Wakolo Wekesa, Hiromichi Nishiyama, Kenji Miyatake, Junji Inukai |
| 2. 発表標題 MEASUREMENT OF WATER IN AEMFCs USING RAMAN SPECTROSCOPY |
| 3. 学会等名 The 9th International Fuel Cell Workshop 2022 (IFCW2022) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Solomon Wakolo , Hiromichi Nishiyama, Junji Inukai |
| 2. 発表標題 Quantitative Study of Different Types of Water Molecules in a Running Anion Exchange Membrane Fuel Cell Studied by Operando Raman Spectroscopy |
| 3. 学会等名 Grand Renewable Energy 2022 International Conference |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 H. Nishiyama, A. Iiyama, J. Inukai |
| 2. 発表標題 Operando time-resolved CARS spectroscopy measurement of the water distribution in PEM under transient conditions during fuel cell operation |
| 3. 学会等名 MRM2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 H. Nishiyama, A. Iiyama, J. Inukai |
| 2. 発表標題 Distribution of water and its chemical state inside the fuel cell electrolyte membranes under transient conditions during power generation analyzed by operando time-resolved CARS spectroscopy |
| 3. 学会等名 ISSS9 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |