

補助事業番号 2020M-199

補助事業名 2020年度 新型アニオン導電性薄膜を用いた高性能アルカリ形燃料電池の開発 補助事業

補助事業者名 山梨大学 宮武健治

1 研究の概要

エネルギーデバイスへの応用を目指したイオン導電性薄膜として、ナフィオンに代表されるフッ素高分子電解質、フッ素を含まない炭化水素系高分子電解質が数多く検討されている。特に芳香族基を主な構成成分とする炭化水素系高分子電解質は、合成が容易で構造の自由度が高く、薄膜(10ミクロン以下)にしても高い機械強度を保持できる、などフッ素系高分子にはない優れた特徴を持ち国内外で活発に行われているが、化学安定性や機械強度、透過イオン選択性など複数の機能を発現するための分子設計指針が明確になっていない。特にイオン導電率や化学安定性を両立するアニオン導電性薄膜はほとんどなく、高いポテンシャルを活かしてエネルギー変換デバイス分野を揺るがす革新的な技術として成長できていない。本研究では申請者が世界に先駆けて提案したイオン導電性薄膜に関する分子設計指針を活用し、これまで達成が困難とされてきた①アニオン薄膜の高性能化と高耐久化の両立、②異種材料(金属触媒)との界面構築による電気化学反応の高活性化、③燃料電池デバイスへの応用展開を目指す。具体的には、役割を明確に分担させた成分からなる三元共重合高分子化合物において共重合配列や高次構造を構築し、物質移動(イオン伝導、気体・水分子の透過)の制御を目的とする。分子構造と薄膜のモルフォロジー(相分離構造)の相関を解析し、多機能を司る因子を明らかにする。次に、新規アニオン薄膜を電極触媒と組み合わせた界面構造を解析し、アニオン置換基の吸着構造が電子移動・物質拡散過程に及ぼす効果を解明する。

2 研究の目的と背景

我が国が目指す水素社会の実現には、高効率で低コストな燃料電池の開発が重要課題である。現在、燃料電池は電気自動車や家庭用電源として実用化が進められているが、広範な普及のためには一層の高性能化、低コスト化が欠かせない。燃料電池は全て強酸性のプロトン膜を用いているが、耐食性の高い白金などの貴金属触媒やカーボンやチタンなどセパレータを用いなければならず、高コストの原因となっている。アルカリ性のアニオン膜を用いればこれら課題は解決される見込みだが、現存のアニオン膜は性能と耐久性が低く、実用化が見通せない。

アニオン膜を用いた燃料電池は、白金などの貴金属触媒を用いなくても高い性能が得られる可能性があるが、実用的なアニオン膜がないこと、アニオン膜と触媒から成る異相界面の理解と制御が全く進んでいないことがボトルネックである。本研究ではこのボトルネックを独自のアプローチで解決することにより目標を達成し、水素社会の実現に大きく貢献できる貴金属フリーアニオン膜型燃料電池の高性能化を目指す。

3 研究内容

(1) 新型アニオン導電性薄膜を用いた高性能アルカリ形燃料電池の開発

(<http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/news/17.html>)

アニオン薄膜の導電性を低下させずに耐久性を改善することを目的にアンモニウム基構造の検討を行った。低分子化合物を用いた検討から脂環式アンモニウムが強アルカリでもホフマン分解しにくいという結果に基づいて、部分フッ素化高分子QPAF4の側鎖にプロピルピペリジニウム基の導入を行った(図1)。ピペリジン基を分子当たり2つ有するジクロロフルオレンモノマーを合成し、これとビス(クロロフェニル)パーフルオロヘキサンを重合することにより前駆体高分子を得た。四級化反応は、ジメチル硫酸を用いることにより定量的に進行することが示されている。側鎖脂肪族基のアルキル鎖長(C)を検討したところ、C=3の場合に最も高いアニオン伝導度が得られた。さらに機械強度においては脂肪族基が長くなるにつれて破断強度も増大し、分子構造との相関が明確に認められている。側鎖型とすることで親疎水相分離構造が形成しやすくなり、数nm程度の大きさの親水ドメインが存在することが小角X線散乱測定から明らかとなった。アルカリ安定性は大きく改善しており、80°Cの4M KOH水溶液中では1000時間以上後においてもアニオン伝導度が全く低下しなかった(図2)。さらに高濃度(8M)のKOHでは伝導度が徐々に低下することも分かった。

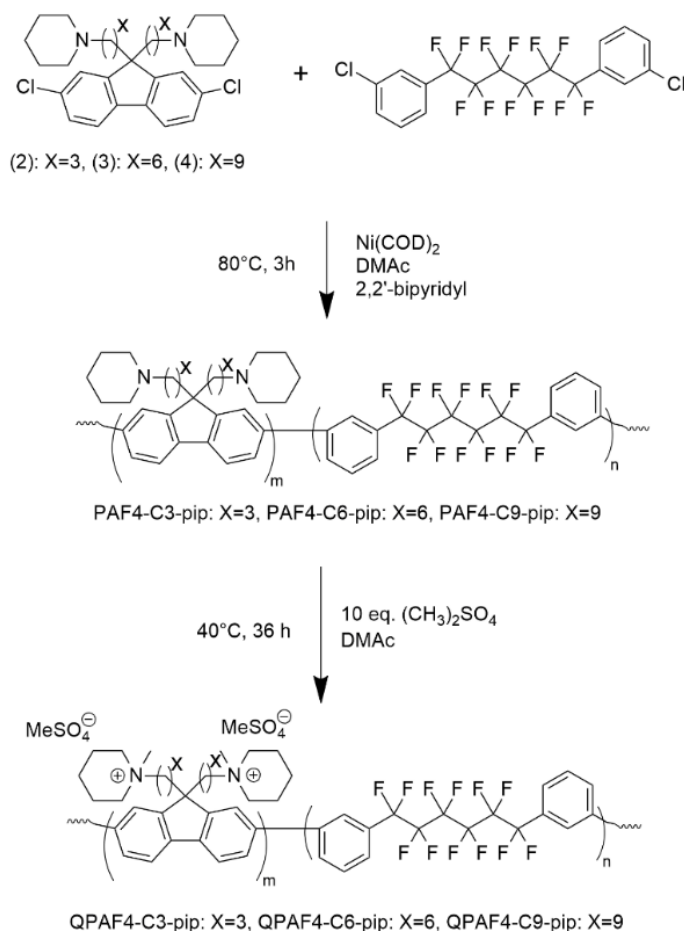


図1 部分フッ素化アニオン膜QPAF4の合成方法

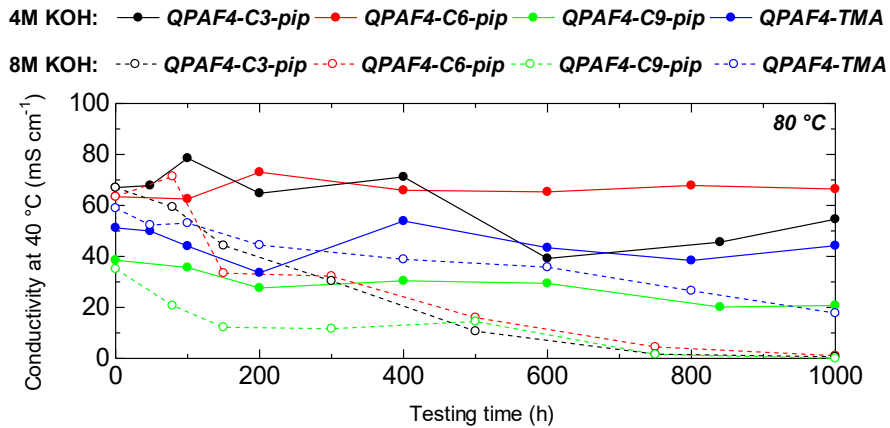


図2 部分フッ素化アニオン膜QPAF4のアニオン導電率とアルカリ安定性
(実線が4M KOH、点線が8M KOH)

カソードに非貴金属触媒 (Fe-N-C) を使用し、電解質膜と触媒層バインダーの両方に我々が開発したアニオン導電性高分子QPAF-4を使用して燃料電池セルを構築した。ガス利用率を実システムに近いガスフロー条件下で運転したアルカリ形燃料電池のセル性能を調査した結果を示す (図3)。Fe-N-C触媒を使用したセルは、電流電位曲線に大きなヒステリシス (電流増加方向と電流減少方向で異なる挙動) を示した。ヒステリシス現象は、各触媒層の液体水の吸収能力の違いから生じており、カソードの反応サイトでの水の供給が原因であることが分かった。

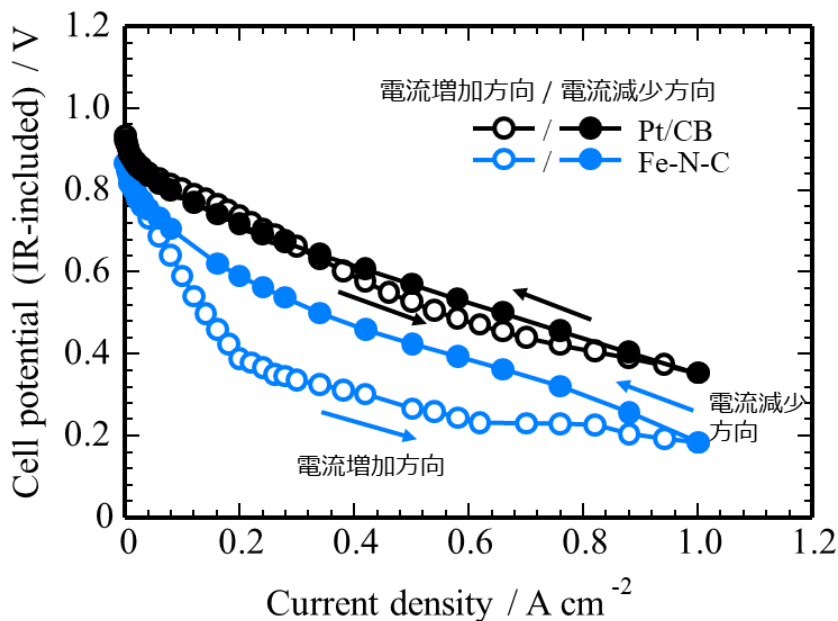


図3 アルカリ形燃料で電池の発電特性 (セルの構成は表1)

触媒層の微細形態解析を行い、Fe-N-C触媒と貴金属系のPt/CB触媒の違いを明らかにすることができた。Fe-N-Cの空隙容積は、電流密度の増加中に生成された水を吸収し、カソード反応サイトでの反応水の不足につながり、その結果、水塊の輸送が主要な制限要因となり、電流電位曲線のヒステリシスを引き起こすメカニズムを解明した。この結果より、カソード反応の速度のためにアノードから水を逆拡散することの重要性を見出すことができた。また、本アルカリ形燃料電池の耐久試験を行ったところ、数百時間程度安定に作動することを確認した。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

アルカリ型燃料電池は、現在市販されているプロトン型燃料電池に比べてコスト的に有利であるため、今後、性能と耐久性を更に向上させることにより、次世代燃料電池として活用されることが期待できる。また、本研究は燃料電池だけでなく、将来的には、水電解セル、レドックスフロー電池など様々なエネルギー変換デバイスの高性能化と低コスト化に繋がることも期待できる。他方、学術的にはこれまであまり検討されていない融合領域に踏み込んだ内容であり、高分子化学・界面科学・電気化学の境界の発展に繋がることが見込まれる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は高分子科学を専門とし、特に機能性高分子の設計・合成と物性解析とそのエネルギーデバイスへの応用について進めてきた。今回の研究では、アニオン導電性の高分子薄膜を新たに設計し、合成すると共に、アルカリ型燃料電池での評価を行ったものであり、研究代表者の本流の研究として位置づけている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- (1) "Anion Exchange Membranes Containing No β -Hydrogen Atoms on Ammonium Groups: Synthesis, Properties, and Alkaline Stability", D. Koronka, K. Miyatake, RSC Adv., 11, 1030–1038 (2021).
- (2) "Performance Hysteresis Phenomena of Anion Exchange Membrane Fuel Cells Using an Fe-N-C Cathode Catalyst and an In-house-developed Polymer Electrolyte", K. Otsuji, N. Yokota, D. A. Tryk, K. Kakinuma, K. Miyatake, M. Uchida, J. Power Sources, 487, 229407 (2021).
- (3) "Highly Conductive and Alkaline Stable Partially Fluorinated Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: Effect of Ammonium Head Groups", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, J. Membr. Sci. 643, 120072 (2022).

- (4) "Effect of Water Management in Membrane and Cathode Catalyst Layers on Suppressing the Performance Hysteresis Phenomenon in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells", K. Otsuji, Y. Shirase, T. Asakawa, N. Yokota, K. Nagase, W. Xu, P. Song, S. Wang, D. A. Tryk, K. Kakinuma, J. Inukai, K. Miyatake, M. Uchida, *J. Power Sources*, 522, 230997 (2022).
- (5) "Properties and Morphologies of Anion Exchange Membranes with Different Lengths of Fluorinated Hydrophobic Chains", Y. Shirase, A. Matsumoto, K. L. Lim, D. A. Tryk, K. Miyatake, J. Inukai, *ACS Omega*, 7, 13577-13587 (2022).
- (6) "Tuning Hydrophobic Composition in Terpolymer-based Anion Exchange Membranes to Balance Conductivity and Stability", Y. Ozawa, Y. Shirase, K. Otsuji, K. Miyatake, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 7, in press (2022).

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

なし

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

- (1) "Anion Exchange Membranes Containing No β -Hydrogen Atoms on Ammonium Groups: Synthesis, Properties, and Alkaline Stability", D. Koronka, K. Miyatake, *RSC Adv.*, 11, 1030-1038 (2021). (<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d0ra09308d>)

RSC Advances



PAPER



Cite this: *RSC Adv.*, 2021, 11, 1030

Anion exchange membranes containing no β -hydrogen atoms on ammonium groups: synthesis, properties, and alkaline stability†

Daniel Koronka^a and Kenji Miyatake *bcd

- (2) "Performance Hysteresis Phenomena of Anion Exchange Membrane Fuel Cells Using an Fe-N-C Cathode Catalyst and an In-house-developed Polymer Electrolyte", K. Otsuji, N. Yokota, D. A. Tryk, K. Kakinuma, K. Miyatake, M. Uchida, *J. Power Sources*, 487, 229407 (2021). (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775320316918?via%3Dihub>)



Performance hysteresis phenomena of anion exchange membrane fuel cells using an Fe–N–C cathode catalyst and an in-house-developed polymer electrolyte



Kanji Otsuji^a, Naoki Yokota^b, Donald A. Tryk^d, Katsuyoshi Kakinuma^d, Kenji Miyatake^{c,d,e}, Makoto Uchida^{d,*}

(3) "Highly Conductive and Alkaline Stable Partially Fluorinated Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: Effect of Ammonium Head Groups", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, J. Membr. Sci. 643, 120072 (2022).

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738821010127?via%3Dihub>)



Highly conductive and alkaline stable partially fluorinated anion exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of ammonium head groups



Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud^{a,b}, Kenji Miyatake^{a,c,d,*}

(4) "Effect of Water Management in Membrane and Cathode Catalyst Layers on Suppressing the Performance Hysteresis Phenomenon in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells", K. Otsuji, Y. Shirase, T. Asakawa, N. Yokota, K. Nagase, W. Xu, P. Song, S. Wang, D. A. Tryk, K. Kakinuma, J. Inukai, K. Miyatake, M. Uchida, J. Power Sources, 522, 230997 (2022).

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775322000222?via%3Dihub>)



Effect of water management in membrane and cathode catalyst layers on suppressing the performance hysteresis phenomenon in anion-exchange membrane fuel cells



Kanji Otsuji^a, Yuto Shirase^a, Takayuki Asakawa^b, Naoki Yokota^c, Katsuya Nagase^c, Weilin Xu^d, Ping Song^d, Shuanjin Wang^e, Donald A. Tryk^b, Katsuyoshi Kakinuma^b, Junji Inukai^{b,f,g}, Kenji Miyatake^{b,f,h}, Makoto Uchida^{b,*}

(5) "Properties and Morphologies of Anion Exchange Membranes with Different Lengths of Fluorinated Hydrophobic Chains", Y. Shirase, A. Matsumoto, K. L. Lim, D. A. Tryk, K. Miyatake, J. Inukai, ACS Omega, 7, 13577–13587 (2022).

(<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c06958?ref=PDF>)



<http://pubs.acs.org/journal/acsofd>

Article

Properties and Morphologies of Anion-Exchange Membranes with Different Lengths of Fluorinated Hydrophobic Chains

Yuto Shirase, Akinobu Matsumoto, Kean Long Lim, Donald A. Tryk, Kenji Miyatake,* and Junji Inukai*

(6) "Tuning Hydrophobic Composition in Terpolymer-based Anion Exchange Membranes to Balance Conductivity and Stability", Y. Ozawa, Y. Shirase, K. Otsuji, K. Miyatake, Mol. Syst. Des. Eng., 7, in press (2022).

(<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/me/d2me00027j/unauth>)

MSDE



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#)



Cite this: DOI: 10.1039/d2me00027j

Tuning hydrophobic composition in terpolymer-based anion exchange membranes to balance conductivity and stability†

Yoshihiro Ozawa,^a Yuto Shirase,^a Kanji Otsuji^a and Kenji Miyatake ^{a,b,c,d}

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
(ヤマナシダイガク クリーンエネルギーケンキュウセンター)

住 所: 〒400-8510
山梨県甲府市武田4-4

担 当 者: 教授 宮武健治(ミヤタケケンジ)

担 当 部 署: 燃料電池研究部門

E - m a i l: miyatake@yamanashi.ac.jp

U R L: <http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/>