

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面
科学」
研究課題「革新的アニオン導電性高分子を用いた
三相界面の創製とアルカリ形燃料電池への展開」

研究終了報告書

研究期間 2012年10月～2019年 3月

研究代表者：宮武 健治
(山梨大学クリーンエネルギー研究センター
教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

アルカリ形燃料電池の高性能化と高耐久化を実現することを目的として、①安定で高アニオン導電性の高分子電解質膜の開発、②高性能な卑金属系電極触媒の開発、③アニオン導電性高分子と卑金属触媒からなる反応場を制御した三相界面の創製、に取り組んでいる。これまでの業績で特に顕著な点として、高分子の親水部と疎水部を精密に設計する独自の手法により、従来までのアニオン導電性高分子膜に比べて飛躍的な性能向上を達成した。高分子主鎖にフッ素を適切な位置に導入することにより電解質膜のナノ相分離構造を制御することが可能となり、アルカリ溶液中での化学安定性も向上した。また、ナノカプセル法によるナノ粒子触媒調製法を卑金属に適用し、ヒドラジン酸化や酸素還元を高活性な触媒系を見出した。アニオン導電性電解質膜を用いたアルカリ形燃料電池は、水素を燃料として優れた発電性能を達成した。ダイハツ工業は液体燃料を用いた卑金属触媒アルカリ形燃料電池において、世界最高レベルの性能と耐久性を実証した。白金を用いないアルカリ形燃料電池の可能性を示すことができた。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. アニオン導電性高分子の新規構造を考案し、プロトン型膜の Nafion に匹敵する物性を達成した。

概要: 芳香族基とフッ化アルキル基からなる分子構造を、アニオン導電性高分子に展開した。芳香族系高分子の構造自由度とフッ素系高分子の疎水性を併せ持つことが特徴であり、アンモニウム基を高密度で導入した構造を採用することにより、アニオン導電性高分子膜の課題であった導電性と安定性のトレードオフ関係を打破することに成功した。米国ペンシルバニア州立大学、再生可能エネルギー研究所、およびドイツマックスプランク研究所と国際共同研究を実施し、この新規電解質が国際的なベンチマークを上回る耐久性を示すことを確認した。プロトン導電性電解質膜 Nafion(パーフルオロスルホン酸高分子)に匹敵する特性を、アニオン導電性膜で達成できた。

2. アニオン導電性高分子薄膜のイオン伝導パスの可視化に成功、触媒層界面における物質移動改善のための重要指針を得た。

概要: 温度と湿度を厳密に制御した条件下で電流検出型原子間力顕微鏡を用いて、電解質膜表面のアニオン導電分布を定量的に可視化することに成功した。高導電性を示す電解質膜のモルフロジーと分子構造要件を明らかにした。また、電解質膜のバルク導電率だけでなく電極触媒層との界面におけるアニオン導電パスの形成とその分布が、アルカリ形燃料電池の発電性能に大きな効果を持っていることを見出した。

3. 軟 X 線を用いて液体燃料電池セル内部における発電中の物質移動の可視化に成功した。

概要: 軟 X 線イメージング装置を用いた発電中の燃料電池セルの可視化技術を、液体燃料電池に応用した。平面・断面それぞれの方向の可視化を行うために液体燃料セルを設計・作製し、燃料極ではヒドラジンの酸化反応によって窒素ガスが生成して気泡が発生する挙動を、空気極では酸素還元反応に伴い水が消費される挙動を高分解能で定量的に捉えることに成功した。本解析により物質移動現象を把握することが可能となり、発電性能を向上させるための重要な指針を得ることができた。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 新型のアニオン導電性高分子膜を用いて、高性能高耐久性のアルカリ形燃料電池を実現した。

概要: CREST で開発したアニオン導電性高分子膜を用いることにより、水素を燃料とするアルカリ形燃料電池の高性能化と高耐久化を実現した。トクヤマのアニオン導電性膜が世界的に

標準材料として認められてきたが、この標準膜を凌駕する新型膜として産業界からも大きな注目を集めている。さらに二次電池や水電解などへの応用展開も広がってきており、エネルギー高効率利用に貢献しうる革新的技術として産学協同で定着させる試みを進めている。これらの成果の一部は、日独のエネルギー関連団体・企業にも高く評価され、ドイツ・イノベーション・アワード「ゴットフリード・ワグネル賞」秀賞を受賞した。

2. ナノカプセル法により合成したナノ粒子触媒が、アルカリ溶液中で優れた触媒活性を示すことを見出した。

概要:山梨大学で開発したナノカプセル法を用いて合成した卑金属(および合金)ナノ粒子が、アルカリ溶液中においてヒドラジン酸化反応や酸素還元反応に対して優れた触媒活性を示すことを見出した。高触媒活性を示す機構を明らかにするとともに、最適な組成を見出した。また、燃料電池発電を模擬した加速的な耐久性評価試験を実施し、表面合金組成の変化が酸素還元触媒活性に及ぼす効果を明らかにした。

3. 卑金属触媒のヒドラジン燃料電池で、世界最高レベルの発電性能と耐久性を達成した。

概要:アルカリ膜形燃料電池の最重要課題である、性能と耐久性を共に著しく向上させることに成功した。新規なアニオン導電性高分子からなる燃料電池は、ヒドラジン水溶液を燃料として、 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ の高性能と、連続発電 1000 時間以上の高い耐久性を達成した。現在までに報告されているアニオン導電性高分子膜を用いた卑金属触媒の燃料電池の性能・耐久性としては、世界最高レベルである。本プロジェクト成果を含む燃料電池の取組みは、第 1 回 ICEF (Innovation for Cool Earth Forum) で第 4 位に選出された。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「山梨大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
宮武 健治	山梨大学クリーンエネルギー研究センター	教授	H24.10～H31.3
内田 誠	山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター	教授	H24.10～H31.3
柿沼 克良	山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター	教授	H29.4～H31.3
三宅 純平	山梨大学クリーンエネルギー研究センター	助教	H24.10～H31.3
秋山 良	山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター	派遣研究員	H24.10～H30.3
松本 彬伸	山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター	派遣研究員	H30.5～H31.3
横田 尚樹	タカハタプレジジョンジャパン株式会社	研究員	H24.10～H31.3
島田 愛生	同上	研究員	H25.4～H30.3
吉村 菜摘	同上	研究員	H27.4～H29.12
A. M. A. Mahmoud	山梨大学クリーンエネルギー研究センター	研究員	H28.10～H30.3
木村 太郎	山梨大学大学院医学工学総合教育部	D1	H29.4～H31.3
Taeyeol Jeon	山梨大学クリーンエネルギー研究センター	博士研究員	H24.12～H25.7
小野 英明	山梨大学大学院医学工学総合教育部	D1～3	H26.4～H29.3

研究項目

1. アニオン導電性高分子の合成と物性解析
2. ナノカプセル法による卑金属ナノ粒子触媒の開発
3. 新型電解質と卑金属触媒を組み合わせた電極触媒三相界面の調製と最適化
4. アルカリ形燃料電池の性能・耐久性評価

②「ダイハツ工業」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
朝澤 浩一郎	ダイハツ工業 先行技術開発室	主任	H24.10～H30.3
坂本 友和	ダイハツ工業 先行技術開発室	主任	H24.10～H30.3
西野 英里子	ダイハツ工業 先行技術開発室	副主任	H24.10～H30.3
岸 浩史	ダイハツ工業 先行技術開発室	副主任	H26.4～H30.3

高野 葵	ダイハツ工業 先行技術開発室	副主任	H28.4～H30.3
桑原 唯	ダイハツ工業 先行技術開発室	副主任	H28.4～H30.3
小俣 卓也	ダイハツ工業 先行技術開発室	研究員	H28.4～H30.3
岩崎 良平	ダイハツテクナー	研究員	H24.10～H25.3

研究項目

1. アニオン導電性高分子の物性解析
2. 電極触媒の電気化学特性解析
3. 電極触媒層の調製
4. 三相界面形成過程解析
5. 燃料電池発電性能評価と発電中の物質移動の解析

③「大阪大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
津島 将司	大阪大学大学院 機械工学専攻	教授	H30.7～H31.3
鈴木 崇弘	大阪大学大学院 機械工学専攻	助教	H30.7～H31.3

研究項目

1. 軟 X 線イメージング装置を用いた界面の解析

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

研究開始当初より、アニオン導電性高分子電解質を用いた三相界面の解析と実証試験を行うために、ヒドラジンを燃料とするアルカリ形燃料電池で経験と実績が豊富なダイハツ工業株式会社を共同研究グループに加えて緊密に連携して進めた。液体燃料を用いるアルカリ形燃料電池においては、CREST 研究で開発した新規アニオン導電性高分子で世界最高レベルの発電性能と耐久性を実現できた。

山梨大学グループではタカハタプレジジョンジャパンの研究員を受け入れて、アニオン導電性高分子の量合成と製膜方法の検討を進めた。大学において数 g 程度で合成した高分子膜を、数 10-100g スケールで量合成し高収率で同じ性能を再現できることを確認した。タカハタプレジジョンジャパンの研究員 3 名は社会人博士学生として大学に在籍し、全員が学位を取得した。同社は山梨県内に本社があり、地域産業活性化にも繋がる連携体制を構築することができた。

平成 26 年度には、JST 国際強化の支援を受けてアニオン導電性高分子電解質膜の劣化挙動を解析するためにペンシルバニア州立大学の Michael Hickner 准教授と共同研究を実施した。Hickner 准教授は核磁気共鳴装置を用いて簡便かつ迅速にアニオン導電性高分子の劣化機構を解析できる手法を開発しており、この手法を用いてアルカリ雰囲気における高分子電解質の分解過程を定量的に評価した。アニオン導電性高分子の安定性向上のための指針を得ることができ、耐久性改善に向けた指針を得ることができた。また、米国の最先端のアニオン導電性高分子膜と同条件で安定性を比較することができ、CREST 研究で開発した材料の優位性を確認することができた。本共同研究推進のために、CREST 研究員として登録した博士学生を 6 ヶ月間ペンシルバニア州立大学に派遣した。Hickner 准教授とは引き続き意見交換を継続しており、アニオン導電性高分子の構造と物性の相関について定期的に議論を行っている。

平成 27 年度後期には、本 CREST 領域アドバイザーである江口浩一先生との共同研究を実施し

た。江口先生はアンモニアやアルコールを燃料とするアルカリ形燃料電池の第一人者であり、標準膜として使用している株式会社トクヤマ社製アニオン導電性膜 A201 に替え、燃料透過性が低い CREST 電解質膜を用いた影響と効果を検討した。

以上のように、CREST 研究チーム内の産学連携にとどまらず、国内外の産学ネットワークを形成して発展的に研究を遂行することができた。

ダイハツ工業では、独自のアルカリ膜形液体燃料電池について、2008 年から国内外の産官学が連携した研究開発ネットワークを構築してきた。2015 年からは山梨大学も参画し、『新生 CAFÉ (Completion of Anion Fuel-cell for the Earth)』を発足させた。本ネットワークは、CREST 研究によって得られた高性能・高耐久なアニオン導電性高分子材料を活かし、液体燃料電池の性能を最大限に発揮できるような協力体制が整っている(Figure 1)。電解質・触媒材料から電極触媒層・膜電極接合体の作製、さらにスタックやシステムまで各分野における世界的なリーダーが集まり議論や協力を進めている。特に電解質膜分野については、2015 年から国内関係機関で課題の共有と技術協力を図るべく『膜のみらい会』を設立した。CREST 成果も活用しながら互いの強みを生かした共同研究を行い、シナジー効果を発揮した新技術の発掘に果敢に挑戦している。

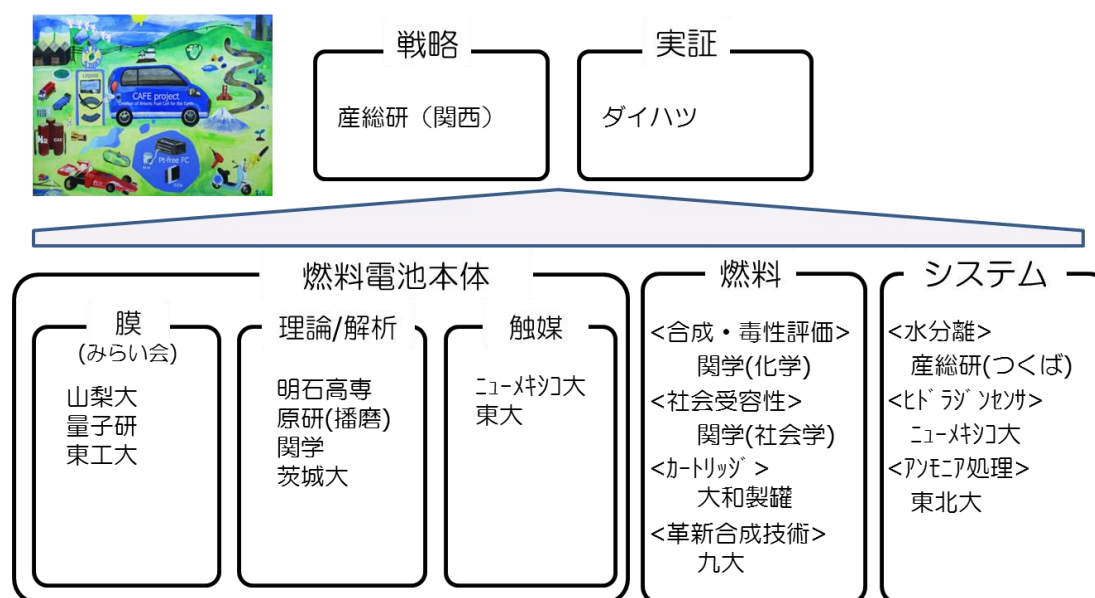


Figure 1 Image of “CAFÉ” alliance and relationship with various academia and industries.