

国際共同研究事業 令和 2 (2020) 年度実施報告書

令和 3 年 3 月 31 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[代表者所属機関・部局]
山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター
[職・氏名]
教授 内田 誠

1. プログラム名 スイスとの国際共同研究プログラム (JRP's)

2. 研究課題名

(和文) 高機能アニオン膜と二機能性触媒を用いた一体化リバーシブル燃料電池 (URFC)

(英文) Unitized reversible fuel cells (URFC) using advanced anionic membranes and bi-functional catalysts

3. 共同研究実施期間 (全採用期間)

令和 1 年 6 月 1 日 ~ 令和 4 年 5 月 31 日 (3 年 0 ヶ月)

4. 研究参加者 (代表者を含む)

(1) 日本側参加者 5 名 (2) 相手国側参加者 3 名

5. 主要な物品明細書 (一品又は一組若しくは一式の価格が 50 万円以上のものを購入した場合は記載)

物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名	備考
・1cm ² 標準電 解槽	・流路形状:幅 1mm、 深さ 1mm、ストレート	1 式		1,078,000	山梨大学	
・水電解セル 性能評価シス テム	熱電工業(株)社製	1 式		7,020,860	山梨大学	他の経費と合算 使用

※本事業の委託費と他の経費とを合算使用する際は、合算使用した旨を備考欄に記載した上で、金額は本事業の委託費で負担した額のみ記載してください。

※再委託先/共同実施先における支出である場合は、備考欄にその旨を記載してください。

7. 渡航実施状況

(1) 当該年度に相手国又は相手国以外の国を訪問した日本側参加者（委託費から支出した出張のみ記載。相手国以外の国における用務先には下線を付すこと。）

氏名	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)
		COVID-19 感染防止対応のためすべての渡航を自粛、中止しました その代わりに1月21日にZoomを利用して下記WEB会議を実施 PSI-Yamanashi 2nd project meeting
計 名 (延べ人数)		

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日」（旅行開始日～旅行終了日）

(2) 当該年度に受入れた相手国側参加者

氏名	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)
		COVID-19 感染防止対応のためすべての渡航を自粛、中止しました
計 名 (延べ人数)		

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日」（旅行開始日～旅行終了日）

8. 研究実施状況

※当該年度実施計画書の「5. 本年度実施計画の概要」の内容と対応させつつ、当該年度の研究の実施状況を簡潔に記載してください。再委託又は共同実施を行った場合は、それぞれの研究の実施状況がわかるように記載してください。

※年度途中で当初計画を変更した場合にはその内容及び理由も記載してください。特に、各費目の増減が研究経費の 50%（この額が 300 万円を超えない場合は 300 万円）に相当する額を超えた場合は、変更理由と費目の内訳を変更しても研究の遂行に支障がなかった理由を記載してください。

表 1 各年度の目標

	2019	2020	2021
AEM	アンモニウム置換芳香族セグメントの構造最適化	部分フッ素化セグメントの構造最適化	全芳香族セグメントの構造最適化
電極	既存材料による触媒層設計	ペロブスカイト酸化物 (PSI) による触媒層設計	改良ペロブスカイト酸化物 (PSI) による触媒層設計
セル性能評価	ベンチマークデータ取得	セル性能評価(上記AEM.触媒利用)	セル性能評価(上記AEM.触媒利用)
教育	キックオフミーティング・留学(1名)	進捗会議・留学(1名)	進捗会議・留学(1名)

具体的な検討項目として表 1 に示した各年度の目標における 2020 年度でのアニオン交換高分子電解質膜(AEM)開発は、側鎖アンモニウム型親水部を含む共重合高分子において部分フッ素化した疎水部構造について検討である。

プロジェクト前半には、2つの主要な目標を達成することを計画した。タスク 1: アニオン伝導性の高い AEM のアンモニウム構造と安定性の高い AEM の主鎖構造の概念の立証。タスク 2: 開発されたアニオンアイオノマー、非貴金属カソード触媒、および開発した AEM を使用した MEA の構築。2019 年度に、高いアニオン伝導性とアルカリ安定性を示すペンダントベンジル型第四級アンモニウム基 (QPAF-4、Fig. 1) を有するポリ(アリーレンパーフルオロアルキレン) コポリマーを提案した。2020 年度は、特性をさらに改善するために、疎水性成分としてヘキサフルオロイソプロピリデン基を含む新規の AEM を設計および合成した (BAF-QAF、Fig. 2)。主鎖にパーフルオロヘキシレン基を含む QPAF-4 膜と同様に、BAF-QAF 共重合体膜は、極性有機溶媒への溶解性と膜形成性が良好であった。TEM 画像と SAXS 測定の両方で、BAF-QAF 膜がナノスケールの相分離構造を有していることが明らかとなった。また、パーフルオロアルキル基よりも柔軟性の低いヘキサフルオロイソプロピリデン基のため、モルフロジーの湿度変化は認められなかった。ヘキサフルオロイソプロピリデン基は、BAF-QAF 膜が QPAF-4 膜よりも低い吸水率と高い OH⁻伝導率を示したため、効率的なアニオン輸送に貢献したことが分かった (Fig. 3)。BAF-QAF 膜の熱安定性は DMA 測定により 95 °C および 90%RH まで確認され、明確

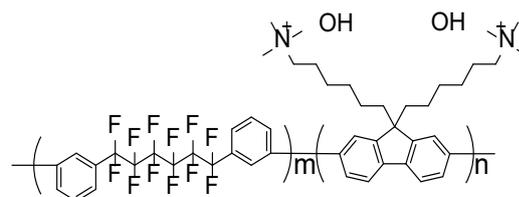


Fig. 1 OPAF-4 膜の分子構造

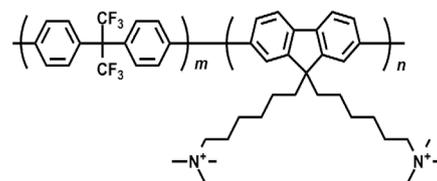


Fig. 2 BAF-QAF 膜の分子構造

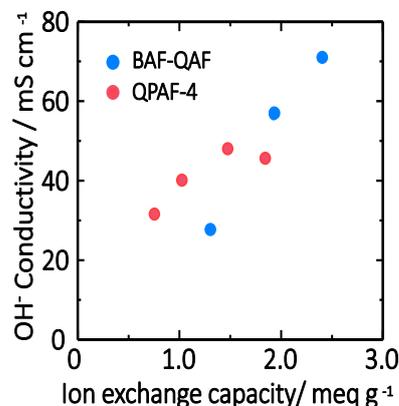


Fig. 3 BAF-QAF 膜と QPAF-4 膜のイオン交換容量に対する 30°C における OH⁻ 伝導率

なガラス転移点は見られなかった。また、BAF-QAF 膜の伸びは QPAF-4 膜よりも小さかった。ポリマー主鎖にヘテロ原子結合を含まないため、BAF-QAF 膜は 80°C の 4 MKOH で 1000 時間以上の高いアルカリ安定性を示した。

共同研究事業では、ポールシェラー研究所 (PSI) にて開発されたアルカリ URFC 用の新規電極触媒と、弊学で開発された AEM を用いて、弊学にてセル性能を評価することであり、2020 年度における電極およびセル性能評価の目標は表 1 に示すように、PSI の開発したペロブスカイト酸化物による触媒層 (CL)

設計である。山梨大学(UY)チームでは、PSI より提供された触媒の仕様や性能情報と市販の触媒およびUY チームで開発した触媒を用いてベンチマークデータの取得を継続しつつ、各種膜電極接合体 (MEA) を作製し、セルの評価手法の確立と既存触媒での性能評価・課題抽出を実施した。AEM 及びバインダーには 2019 年度に UY にて開発した QPAF-4 (Fig. 1) を基本材料として改良された BAF-QFP (Fig. 2) の評価も行った。触媒には Pt 担持カーボン (Pt/C) やイリジウム酸化物 IrOx (共に田中貴金属製) 及び Fe-N-C 系 (Pajarito Powder 製) での評価に加え、弊学にて作製した酸化物触媒 (NiCoO) を用いたセル性能評価も実施した。

Fig. 4 には、カソードに非 PGM 触媒 (Fe-N-C) を使用し、膜と CL バインダーの両方に UY 開発の QPAF-4 を使用して、ガス利用率を実システムに近いガスフロー条件下で AEMFC のセル性能を調査した結果を示す。Fe-N-C CL を使用したセルは、両方の電極の周囲圧力下で I-V 曲線に大きなヒステリシスを示した。ヒステリシス現象は、両方の CL の液体水の吸収能力の違いから生じ、カソードの反応サイトでの水の供給に影響を与えることが分かった。また、CL の形態解析にも基づいて、Fe-N-C と Pt/CB の違いを明らかにすることができた。Fe-NC 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、I-V 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発見した。

リバーシブル FC のための触媒材料や MEA 構成材料の酸素発生と水素発生機能を調査する目的として、Fig. 5 に示す電極サイズ 1cm² の水電界用セルを用い、Fig. 6 に

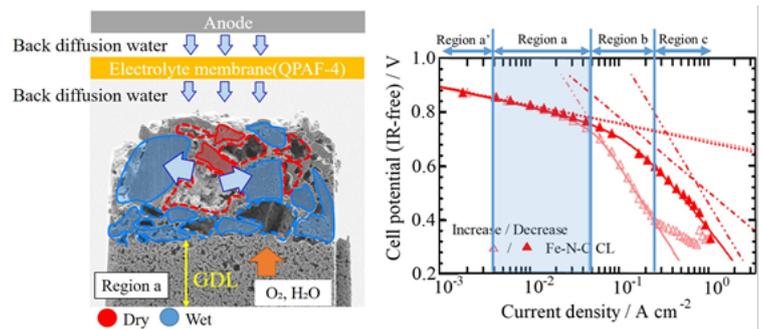


Fig. 4 FIB-SIM による Fe-N-C CL による断面構造の画像。低、中、高電流密度での電解質膜と CL の水管理の概略図と、対応するターフェルプロット

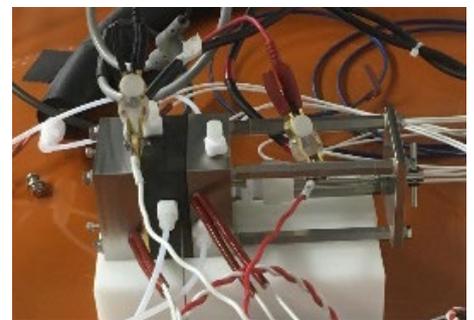


Fig. 5 水電界評価セル

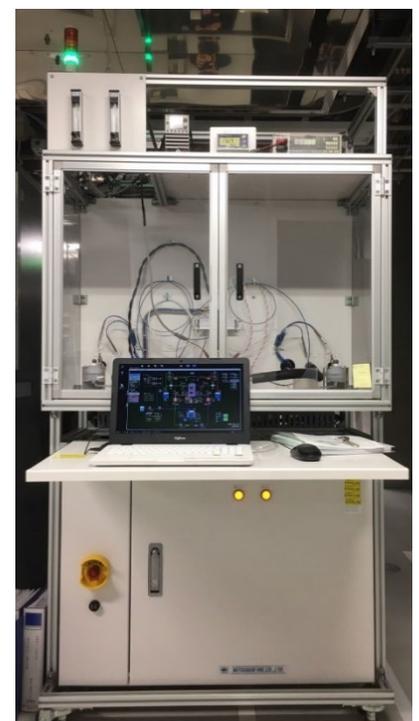


Fig. 5 pH 制御水循環型アルカリ水電界評価装置

示す pH 制御水循環型アルカリ水電界評価装置で水電界分極性能を測定した。Fig. 7 には、空気発生アノードのバインダー種の水電界分極性能への影響を調査した結果を示す。AEM には Fig. 1 の QPAF-4 膜を用い、アノード触媒として市販の IrOx 触媒、カソード触媒として Pt/CB を使用し、カソードバインダーを Nafion に固定して、アノードバインダーを膜と同じ QPAF-4、Fig. 2 の BAF-QPAF ならびに Nafion を使用して、1 M KOH 水溶液の 80 °C における水電解電圧を測定した。電流密度 1 A cm⁻² においてアノードバインダーに Nafion を用いた場合は電圧 1.74 V(電解効率 70.6%)、QPAF-4 を用いた場合は電圧 1.62 V(電解効率 75.9%)、BAF-QAF を用いた場合は電圧 1.59 V(電解効率 77.5%)であった。これらの結果より、アノード触媒層のバインダーには BAF を用いると高い電解効率を示すことが分かった。

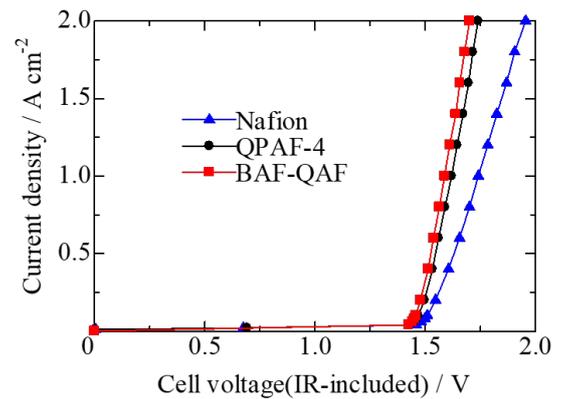


Fig. 7 水電界時の分極性能へのアノードバインダー種の影響(80 °C, 1 M KOH aq, QPAF-4 膜, anode: IrOx, cathode: Pt/C (Nafion binder))

UY と PSI の 2 つのグループ間のコラボレーションは素晴らしい連携で開始し、2020 年 1 月に開催された 2 日間のキックオフ会議で、2 つのグループは、一連のセミナーで最新の成果を発表することにより、アルカリ可逆燃料電池の分野での知見を共有した。UY チームの博士課程学生が PSI の電気化学研究室に加わって、このコラボレーションは非常に生産的進められている。しかし、COVID-19 感染防止対策のパンデミック処置等のため、両チームは渡航を中止し UY チームの学生インターシップを中断し PSI の学生の YU でのインターシップのキャンセルを余儀なくされた。そこで、2 つのグループは日々の技術情報の交換と WEB システム駆使した会議の継続とサンプル交換契約を締結、また、計画していた直接的学生交流や相互評価の中止に伴う研究開発の遅れを挽回するための部材とセル性能評価設備の整備を実施することによって、効率的で有益な研究開発と若手研究者指導の継続と維持に努め、計画通りの成果を得ることができた。その UY 側成果の一部は、UY の博士課程学生により、米国電気化学会主催の国際学会 PRiME 2020 meeting で報告 (WEB で実施) され、国際論文として J. Power Sources 誌に掲載された。また、1 月に PSI-Yamanashi 2nd project meeting を開催し、本年度の両グループの技術進捗の確認と来年度計画検討を実施した。

9. 研究発表（当該年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（ 2 ）件 うち査読付論文 計（ 2 ）件

通番	共著の有無*1	論文名、著者名等*2
1		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 ^a , Naoki Yokota ^b , Donald A. Tryk ^d , Katsuyoshi Kakinuma ^d , Kenji Miyatake ^{c,d,e} , Makoto Uchida ^d , J. Power Sources 478 (2021) 229407 a Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, Kofu, 400-8511, Japan b Takahata Precision Co., Ltd., 390 Maemada, Sakaigawa-cho, Fuefuki, 406-0843, Japan c Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, Kofu, 400-8510, Japan d Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, Kofu, 400-0021, Japan e Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo, 169-8555, Japan
2		Highly Anion Conductive Polymers: How Do Hexafluoroisopropylidene Groups Affect Membrane Properties and Alkaline Fuel Cell Performance? Taro Kimura, [†] Akinobu Matsumoto, [‡] Junji Inukai, ^{*,‡,} and Kenji Miyatake ^{*,‡,} , ACS Appl. Energy Mater., 3, 469-477 (2020) [†] Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510, Japan [‡] Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, 6-43 Miyamae-cho, Kofu, Yamanashi 400-0021, Japan Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, 4 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510, Japan
3		

〔学会発表〕 計（ 1 ）件 うち招待講演 計（ 0 ）件

通番	共著の有無*1	標題、発表者名等*2
1		The Electrochemical Society, PRiME 2020 meeting Poster I01E 2349 Study of Cathode Catalyst Layers for Anion Exchange Membrane Fuel Cells Using Fe-N-C Catalyst and a Novel Polymer Electrolyte (4 th -8 th , Oct. 2020) Kanji Otsuji (1), Naoki Yokota (2), Donald A. Tryk (5), Katsuyoshi Kakinuma (5), Kenji Miyatake (3,4) and Makoto Uchida (5) Integrated Graduate School of Medicine, Engineering and Agricultural Sciences, University of Yamanashi, (2) Takahata Precision Co., Ltd., (3) Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, (4) Department of Applied Chemistry, Waseda University (5) Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi
2		

〔図書〕 計（ ）件

通番	共著の有無*1	題名、著者名等*2
1		

*1 相手国側参加者との共著（共同発表）がある場合は○、相手国側参加者との共著であり謝辞等に事業名を明記している場合は◎と記入。

*2 当該発表等を同定するに十分な情報を記載すること。例えば学術論文の場合は、論文名、著者名、掲載誌名、巻号や頁等、発表年（西暦）、学会発表の場合は標題、発表者名、学会等名、発表年（西暦）、著書の場合はその書誌情報、など（順番は入れ替わってもよい）。相手国側参加者との共著となる場合は、著者名が複数であっても省略せず、その氏名を記入し下線を付すこと。

*3 足りない場合は適宜行を追加すること。