

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.A-22

大項目:燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業
中項目II:水素利用等高度化先端技術開発
小項目:**150℃運転可能な高耐久超薄コンジット電解質膜
/電極接合体の研究開発**

発表者名 松田厚範

豊橋技術科学大学・兵庫県立大学・豊田通商株式会社

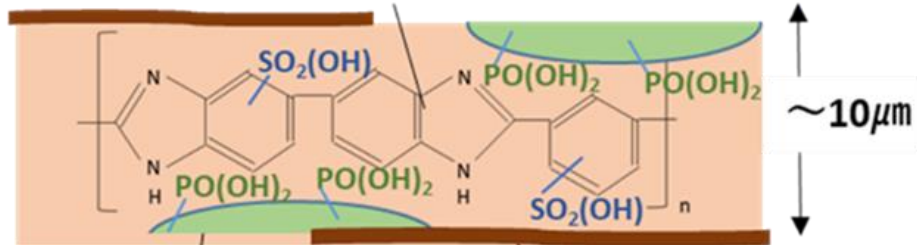
発表日 2022年7月28日 (木)

連絡先：
豊橋技術科学大学・松田厚範
(matsuda@ee.tut.ac.jp)

1. 期間 開始：2020年7月～終了：2022年6月

■ 高耐久極薄コンポジット電解質膜

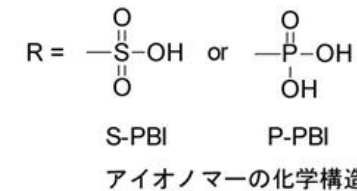
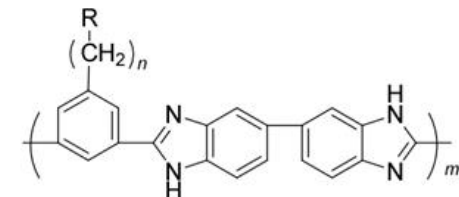
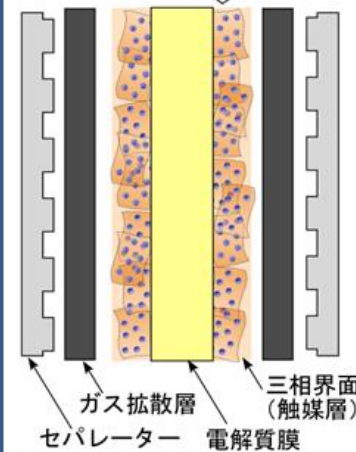
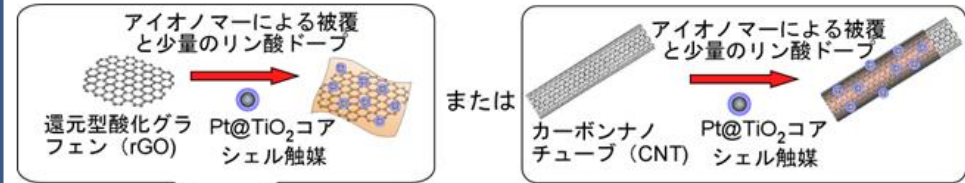
スルホン酸基を導入したPBI (ポリベンゾイミダゾール)



リン酸基固定無機ナノ粒子 補強材ファイバー

- PBIと無機ナノ粒子にプロトン酸基を固定化して、酸浸出防止を実現！
- 補強材ファイバーの利用で膜厚10 μm以下

■ 膜／電極接合体(MEA)と三相界面



- 三相界面の構造制御を行って、高耐久超薄MEA構築

既存技術延長線上にない、低温から無水150℃以上でも作動する 固体高分子形燃料電池用の電解質膜/電極接合体 (MEA) を開発し **産業界の2040年目標：出力密度 9 kW/Lを目指す**

2. 最終目標

研究開発項目	中間目標（2022年度6月）
A: 高耐久超薄コンポジット電解質膜/電極接合体の開発 (担当：豊橋技術科学大学)	1. MEAの研究開発 150°C無加湿環境下 10^{-2} S/cm以上の導電率を維持する膜厚10 μ m程度の電気化学的に安定な高耐久超薄コンポジット電解質膜とその電解質膜/電極接合体の構築
B: プロトン酸導入PBI系高分子およびアイオノマー複合型電極触媒の開発 (担当：兵庫県立大学)	
C: 高温PEM形MEA技術のベンチマーク（世界）ならびに実用化・事業化に向けた資材から燃料電池までのサプライチェーンの研究開発 (担当：豊田通商株式会社)	2. 高温PEM技術ベンチマークとサプライチェーン研究開発 ①高温PEM技術のベンチマーク（世界）の取り纏め ②実用化・事業化に向けた資材～燃料電池までのサプライチェーンにおける実用化の方法論、体制、スケジュールの策定に関する実施計画書の作成

3. 成果・進捗概要

- リン酸基を含むPBI用のモノマーおよびスルホン酸基を含むPBI用のモノマー合成に成功
- コンポジット膜で 10^{-2} S cm^{-1} @150°C達成
- CNT/ATMPP/Pt微粒子が高いECSA維持率を有することを確認
- ベンチマーク NWUniv. H₂/Air、0.6V@1A/cm² (600mW/cm²) を設定

1. 事業の位置付け・必要性

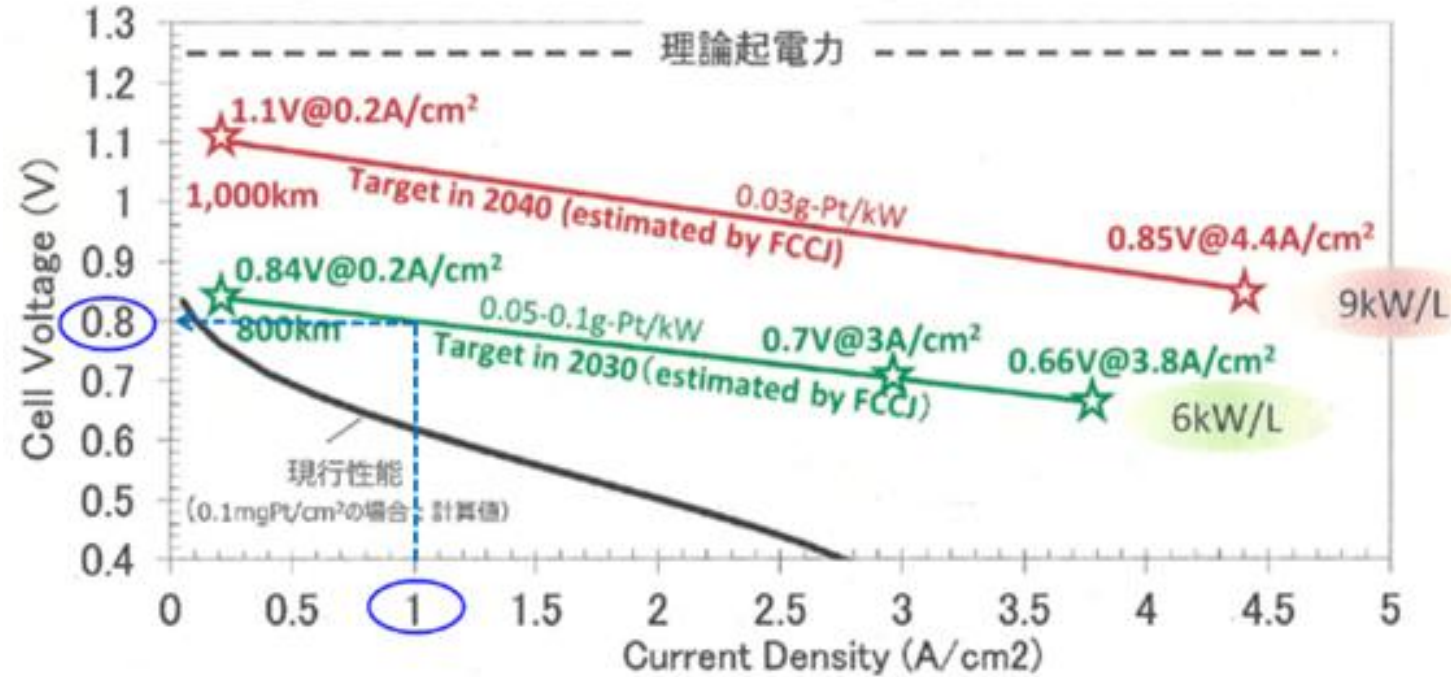
● 本事業を実施する背景や目的

本研究では、第5次エネルギー基本計画や水素・燃料電池戦略ロードマップ等で定めるシナリオに基づき**2030年以降の自立的普及拡大に資する高効率、高耐久、低コストの燃料電池システムを実現**するためのユーザーニーズに基づく協調領域の基盤技術を開発することにより、世界に先駆けて市場導入を開始した我が国の燃料電池技術の競争力を強化し、世界市場において確固たる地位を確立することを目的とする。

● 本事業の位置づけや意義、必要性

本研究は、2024年度開発目標を**0.8V@1A**（触媒白金使用量**0.1mg/cm²**以下）が見通せる技術開発とされている。これは、上記NEDO水素・燃料電池材料研究会資料に示す通り、**スタック体積当たりの出力密度6kW/Lの実現に大きく寄与するものである。**

2019.10.25.NEDO水素・燃料電池材料研究会資料



2030年目標 : 6kW/L 2040年目標 : 9kW/L

2. 研究開発マネジメントについて 研究開発の実施体制とスケジュール・達成度

○研究実施線表

研究開発項目

開発項目A: 高耐久超薄コンポジット電解質膜/電極接合体の開発
(担当: 豊橋技術科学大学)

開発テーマB: プロトン酸導入PBI系高分子およびアイオノマー複合型電極触媒の開発
(担当: 兵庫県立大学)

開発項目C: 高温PEM形MEA技術のベンチマーク (世界) ならびに実用化・事業化に向けた資材から燃料電池までのサプライチェーンの研究開発
(担当: 豊田通商株式会社)

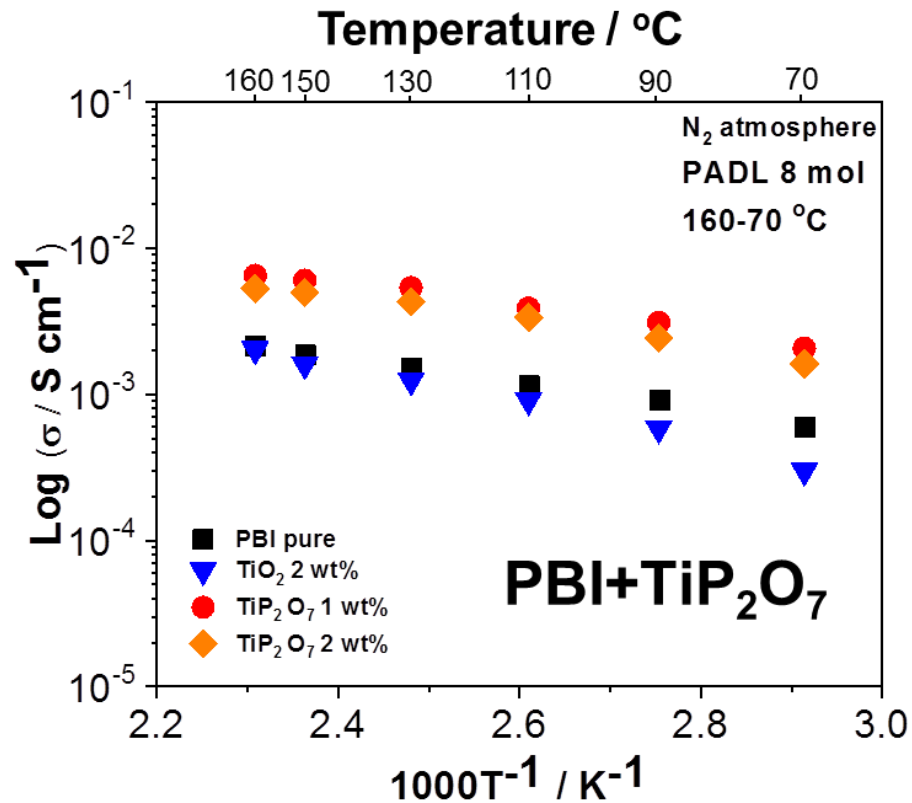


3. 研究開発成果について コンポジット電解質膜開発の詳細 その1

●コンポジット電解質膜 ① MP_2O_7 (M=Ti, Sn)/PBI-PA PADL=8mol

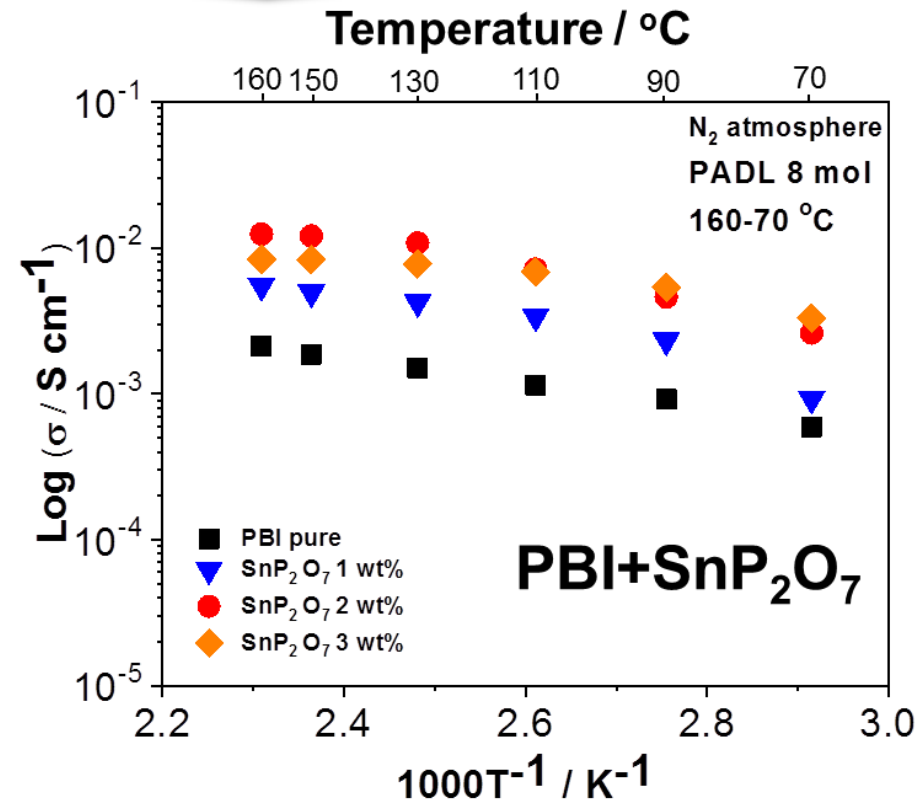
豊橋技科大

目標の膜導電率 $> 10^{-2} S cm^{-1}$ @150°Cを達成



PBI-1wt.% TiP_2O_7

6.51 mS cm^{-1} @160°C



PBI-2wt.% SnP_2O_7

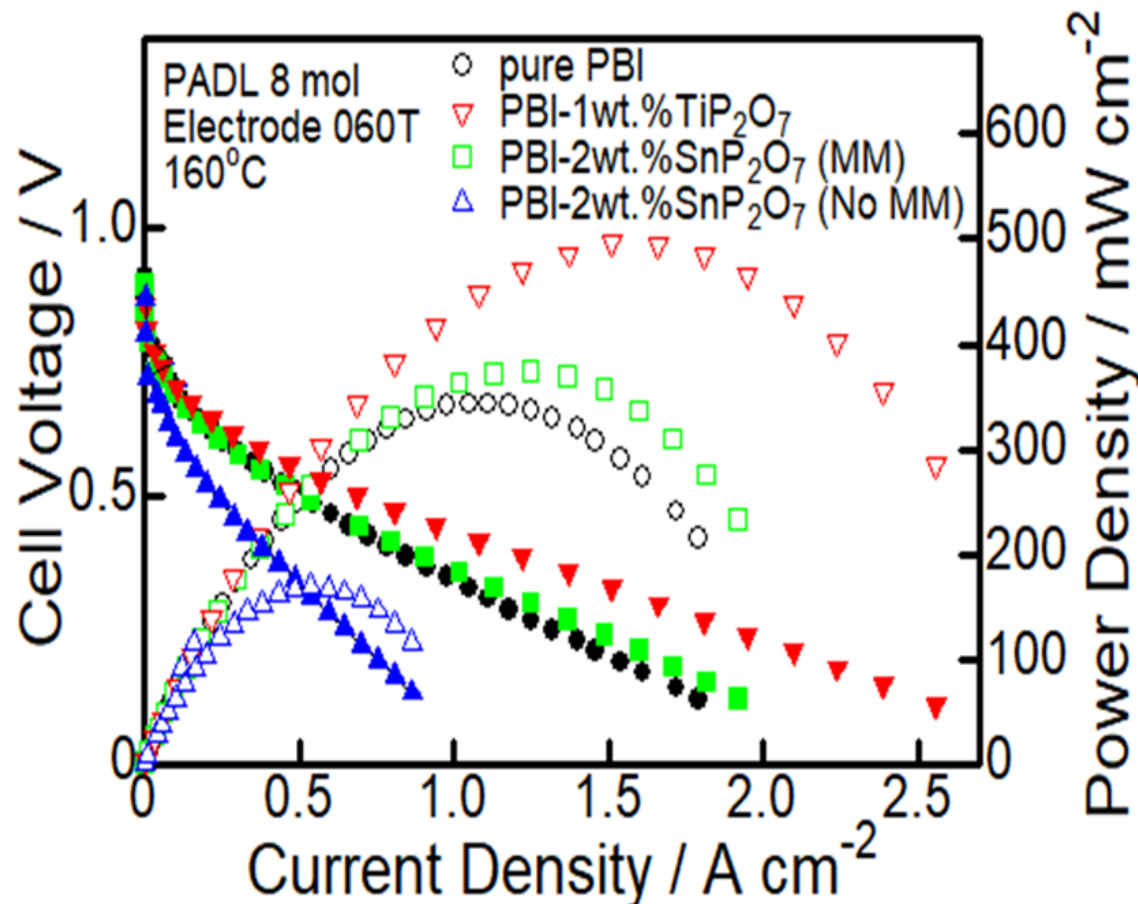
12.4 mS cm^{-1} @160°C

3. 研究開発成果について コンポジット電解質膜開発の詳細 その2

●コンポジット電解質膜 ① MP_2O_7 (M=Ti, Sn)/PBI-PA PADL = 8mol

豊橋技科大

動作温度: 160°C, 無加湿, Pt loading: 0.5 mg/cm², 電解質: PBI, PADL: 8 mol,
電極: EC-10-05-7(TP1-060T), H₂: 100 mL/min, O₂: 100 mL/min



pure PBI
344 mW cm⁻²

↓ MP₂O₇添加

TiP₂O₇
500 mW cm⁻²

SnP₂O₇(MM)
373 mW cm⁻²

@160°C

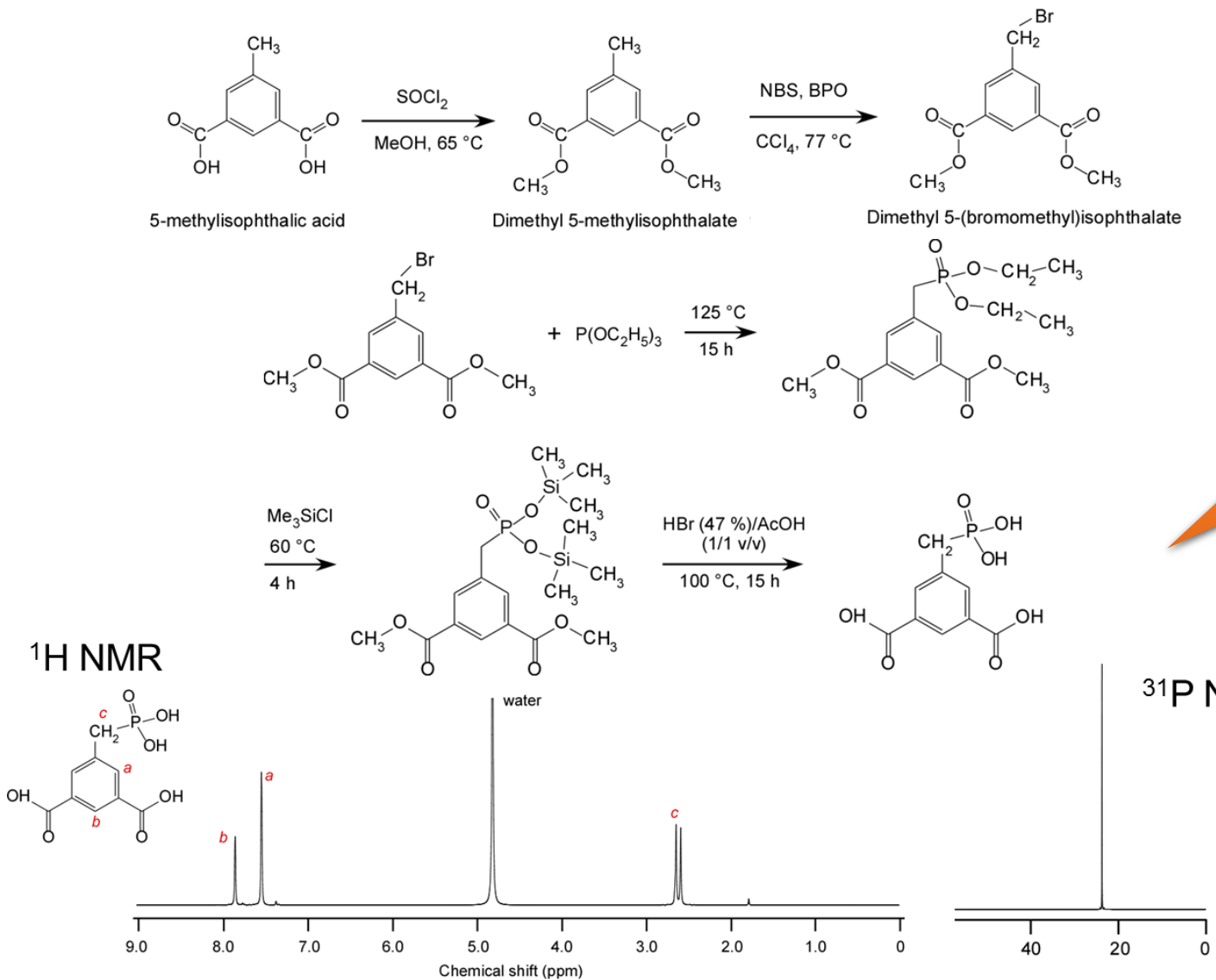
MM:ミリング処理あり

- ・目標の150°C以上・無加湿条件で発電を実現
- ・チタニア系で優れた電池性能が得られている

3. 研究開発成果について 新規ポリマー開発成果の詳細 その1

リン酸基を含むPBI用のモノマー合成

兵庫県立大

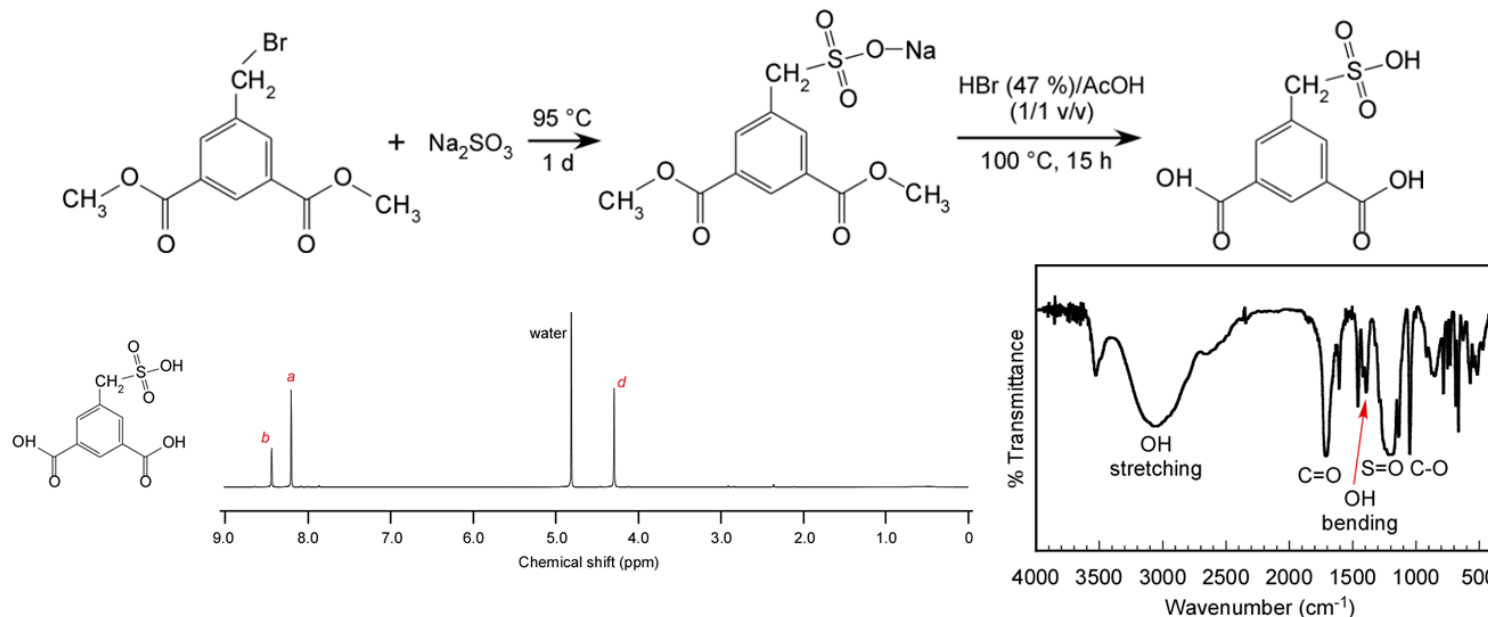


リン酸基を含むPBI用モノマーの合成に成功した

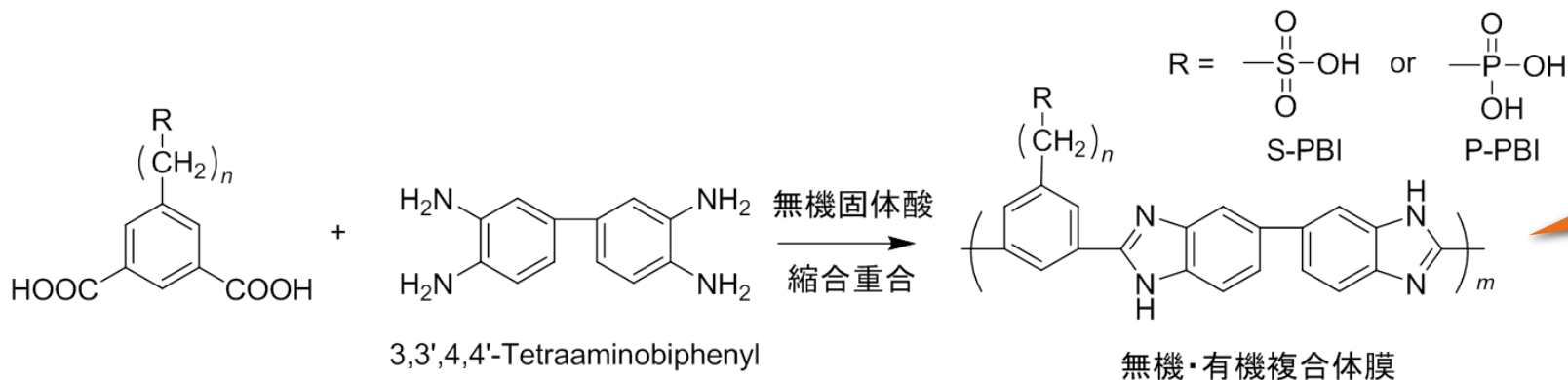
3. 研究開発成果について 新規ポリマー開発成果の詳細 その2

スルホン酸基を含むPBI用のモノマー合成

兵庫県立大



スルホン酸基を含むPBI用モノマーの合成に成功した



リン酸基やスルホン酸基を導入した新規PBIの重合が期待できる

3. 研究開発成果について ～ 特許、論文 ～

* マネージメント

知財運営委員会を設置し、学会等での未発表成果の公表可否、特許等出願の可否を議論
→13回のメール審議を開催し、19件の対外発表と1件の特許出願について審議した

* 実績

特許出願1件、論文5件（+2件査読中）、講演・学会発表13件（+4件発表予定登録済み）、
ニュースリリース1件

* リスト

特許出願

特願2021-○○○○○○○○「固体○○○○○○○及びその○○○○○○○並びに○○○○○○○○」
出願人；豊橋技術科学大学、発明者；松○○・○○○○○、出願日2021年○○月○○日

論文

- ・「pH-Responsive Association Behavior of Biocompatible Random Copolymers Containing Pendent Phosphorylcholine and Fatty Acid」兵庫県立大学 遊佐・岡他、*Langmuir* (2021)
- ・「Development of pH-responsive polymers and their application」兵庫県立大学 遊佐、*Polymer Journal* (2022)
- ・「Association Behavior of a Homopolymer Containing」兵庫県立大学 遊佐・Thi Lien Nguyen他、*Chemistry Letters* (2022)
- ・「Development and application of pH-responsive polymers」兵庫県立大学 遊佐、*Polymer Journal* (2022)
- ・「Preparation of Biocompatible Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine) Hollow Particles Using Silica Particles as a Template」兵庫県立大学 遊佐・藤井他、*Langmuir* (2022)

3. 研究開発成果について ～ 学会発表、広報等 ～

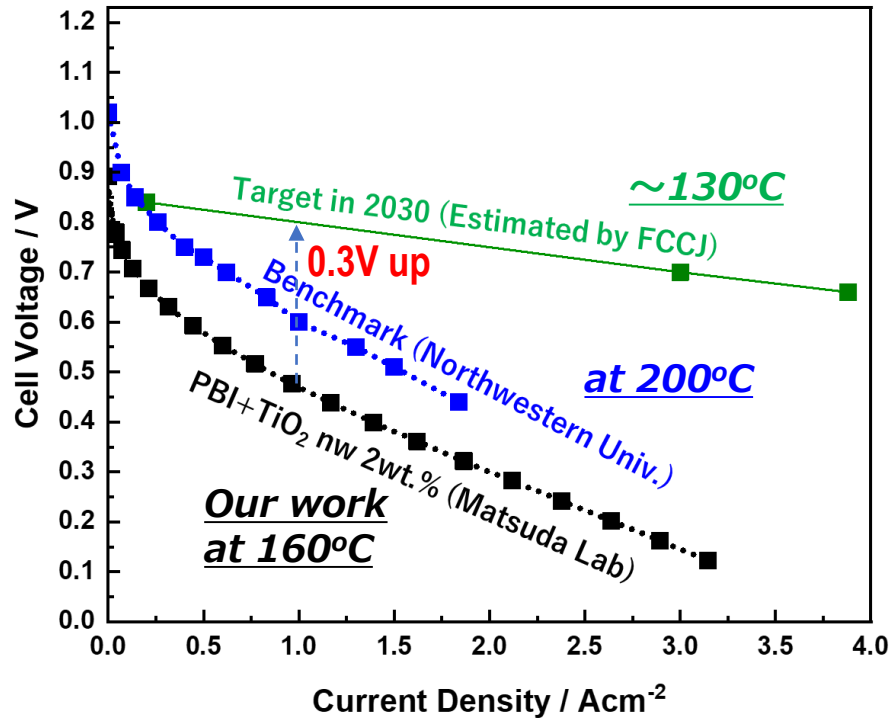
講演・学会発表

- ・「燃料電池用アイオノマーの設計と合成」 兵庫県立大学 遊佐、水素エネルギー共同研究センター（兵庫県立大学）オンラインシンポジウム 2020（2021.3.11）
- ・「高温化に向けて技大—高専連携」 豊橋技術科学大学 松田、第5回FC-Cubicオープンシンポジウム（2021.8.20）
- ・「中温無加湿燃料電池に向けたPBI/Glass fiberコンポジット電解質膜の作製および評価」 豊橋技術科学大学 永井・松田他、2021年日本セラミックス協会秋季シンポジウム（2021.9.1-3）
- ・「中温無加湿燃料電池の高性能化に向けた酸化チタン添加PBIコンポジット電解質膜の作製と評価」 豊橋技術科学大学 前川・松田他、電気化学会秋季大会（2021.9.8-9）
- ・「産官学連携研究を推進する兵庫県立大学水素エネルギー共同研究センター」 兵庫県立大学、産学連携マッチングセミナー（大阪府、大阪商工会議所主催）（2021.11）
- ・「SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Pt@TiO₂ CORE-SHELL NANOPARTICLES AS ELECTROCATALYST FOR APPLICATION IN PEMFCS」 豊橋技術科学大学 Liyana、松田他、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（2021.11.27）
- ・「中温無加湿PEFCの高性能化に向けた無機-有機コンポジット型新規プロトン伝導体の作製と評価」 豊橋技術科学大学 文野、松田他、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（2021.11.27）
- ・「複素環式化合物強酸塩をベースとするプロトン伝導性無機-有機複合体の合成と中温無加湿燃料電池への応用」 豊橋技術科学大学 前川・松田他、電池討論会（2021.11.30-12.2）
- ・「Advanced Materials for Next Generation Power Source and Storage」 豊橋技術科学大学 松田(Keynote Lecture)、International Symposium on Advanced Materials and Nanotechnology (iSAMN2021)（2021.12.9-10.）
- ・「Development of Proton Conductive Materials and Application for Next-Generation Medium Temperature Fuel Cells」 豊橋技術科学大学 松田(Invited talk), 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM14) (2021.12.13-16).
- ・「中温無加湿燃料電池の高性能化に向けたPBI/無機ファイバ複合電解質膜の作製および評価」 豊橋技術科学大学 永井、松田他、日本セラミックス協会基礎科学討論会（2022.1.8.）
- ・「複素環式化合物強酸塩をベースとするプロトン伝導体の合成と中温無加湿燃料電池への応用」 豊橋技術科学大学 前川・松田他、2022年電気化学会第89回大会（2022.3.15-3.17）
- ・「Proton-conducting inorganic-organic composites based on strong acid salts of heterocyclic compounds and their application to medium-temperature anhydrous fuel cells」 豊橋技術科学大学 前川・松田他、23rd International Conference on Solid State Ionics (SSI-23)（2022.7.17-7.22）

ニュースリリース

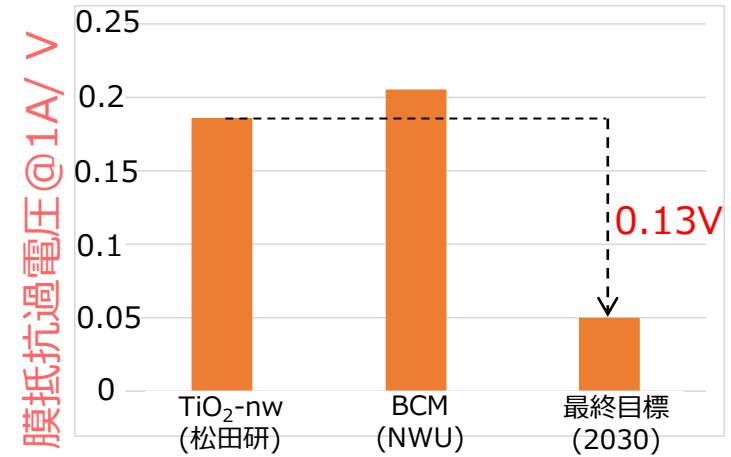
- ・「次世代燃料電池用電解質膜の研究開発プロジェクトがスタート」豊橋技術科学大学ニュースリリース（2020.10.19）

4. 今後の見通しについて ベンチマーク設定と今後の課題

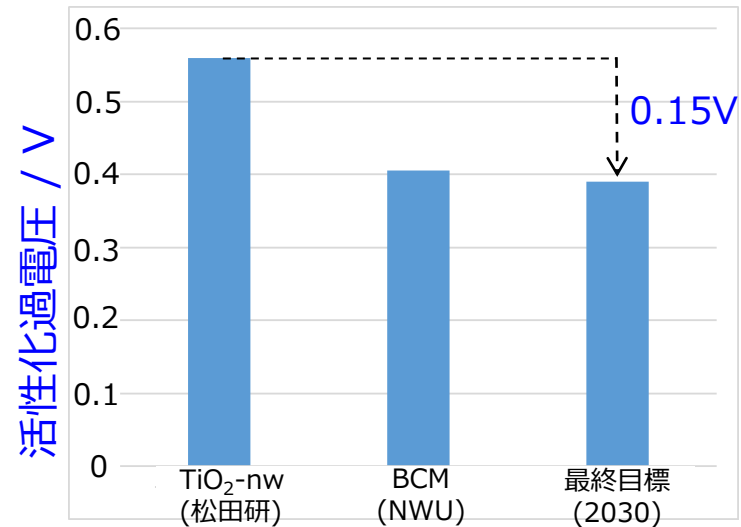


ベンチマーク設定
Anion Resistant Oxygen Reduction Electrocatalyst in Phosphoric Acid Fuel Cell, ACS Catalysis 2018, Northeastern University

- ① : **膜抵抗過電圧**は既にベンチマークの研究よりも抑制できている。現在の50 μm の膜厚を10 μm に薄くすれば**0.14V**、導電率の向上でさらなる低減が見込める。
- ② : **活性化過電圧**は高い。あと**0.15V程度**の電圧降下を抑制する必要がある。遊佐研究室で開発したイオノマーによるPt触媒のリン酸被毒の回避と、松田研での超音波触媒塗布技術を組み合わせることで達成を目指す。



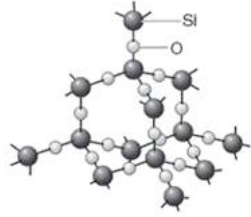
① 直線部の傾きから算出した膜抵抗過電圧



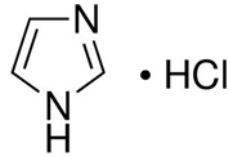
② 理論起電力(1.23V)からセル電圧(V)@0.2A/cm²までの活性化過電圧

新規無機・有機フィラー開発の開発

シリカ-イミダゾール塩酸塩系



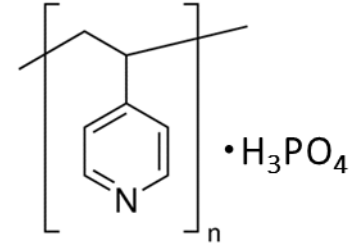
シリカ (Fumed silica)
10nm SiO₂



イミダゾール塩酸塩
C₃N₂H₄·HCl

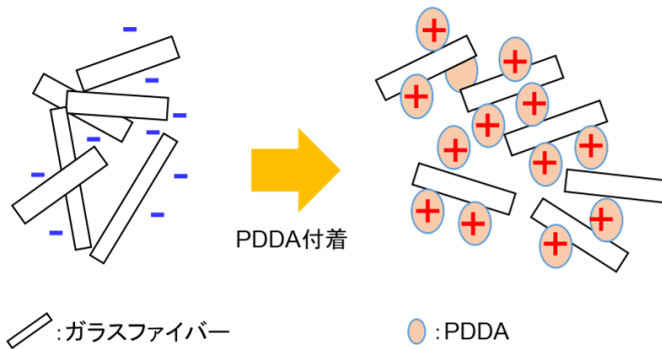
> 10⁻²Scm⁻¹@150°Cを達成

ポリビニルピリジン-リン酸塩系 (PVP-PA)



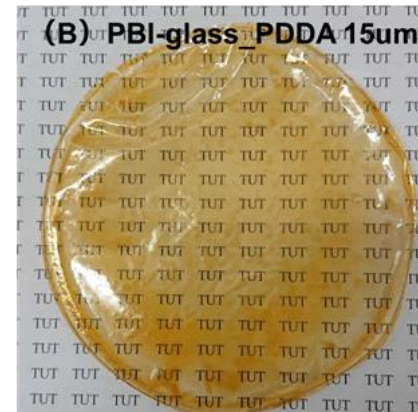
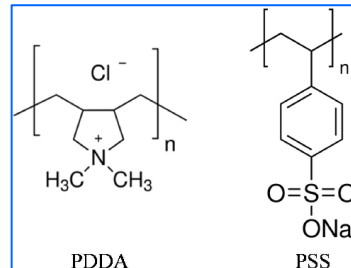
> 10⁻¹Scm⁻¹@150°Cを達成

補強材ガラスファイバ添加による薄膜化



：ガラスファイバー

○：PDDA

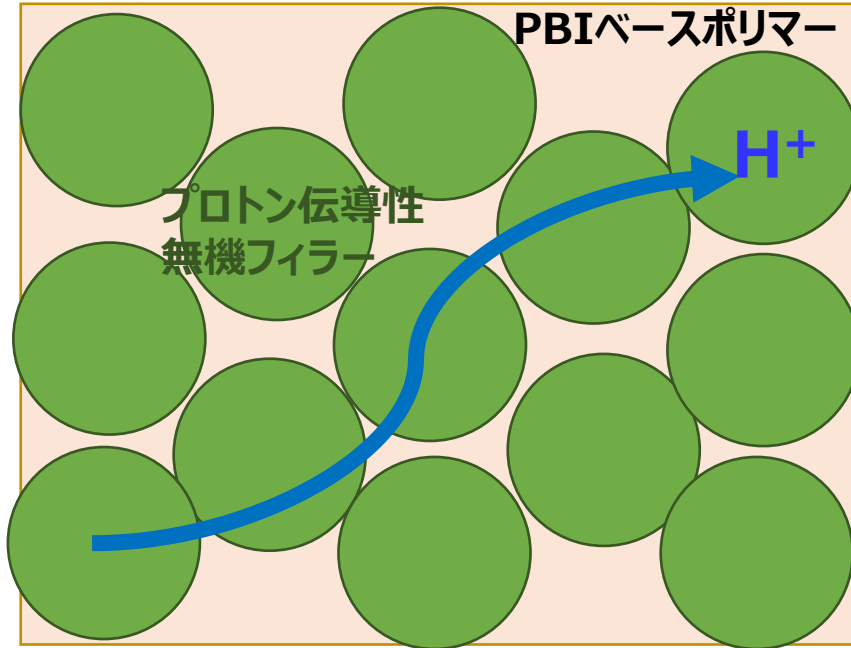


~15μmの薄膜化が可能

無機・有機フィラー添加と薄膜化によって実効的な膜抵抗を低減

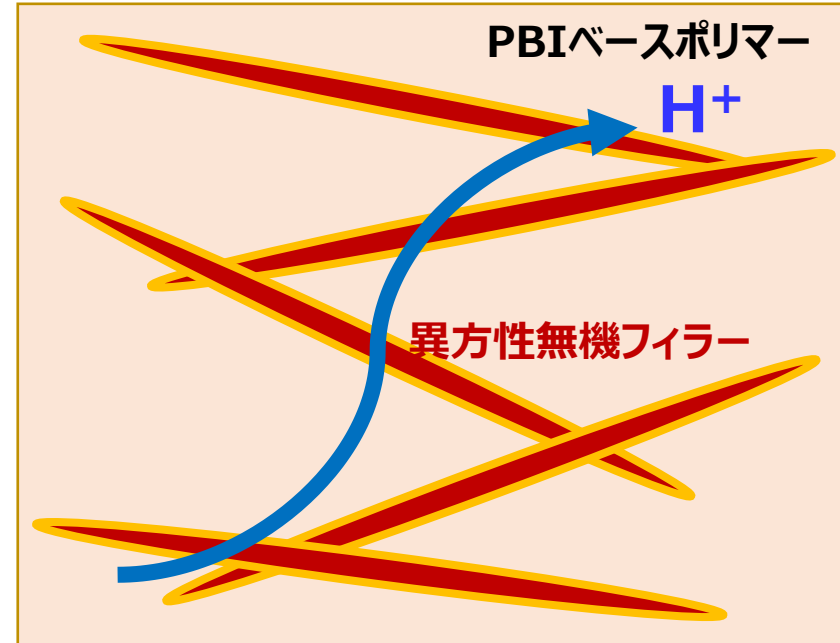
コンポジット電解質の設計指針の確立

高プロトン伝導性無機フィラー
高密度充填型コンポジット



戦略：無機フィラーがプロトン伝導を担保
*リン酸ドーパ量を低減できる
*耐久性、機械的特性が課題

異方性無機フィラー
分散型コンポジット



戦略：リン酸との相互作用を利用する
*優れた機械的特性が得られる
*リン酸溶出の抑制が課題

高温・広域100~150℃・無加湿・高耐久 (HDV仕様) を満足するコンポジット膜