

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成 22 年度採択研究代表者

H25 年度 実績報告

山口 猛央

東京工業大学資源化学研究所
教授

革新的全固体型アルカリ燃料電池開発のための高性能OH⁻イオン伝導膜の
創生と燃料電池システム設計基盤の構築

(1)「東京工業大学」グループ

- ① 研究代表者:山口 猛央(東京工業大学資源化学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・新規OH⁻イオン伝導膜の開発
 - ・全固体型アルカリ燃料電池の基礎基盤技術の構築

(2)「ノリタケカンパニーリミテド」グループ

- ① 主たる共同研究者:G. M. Anilkumar(ノリタケカンパニーリミテド・開発・技術本部 研究開発センター、研究員)
- ② 研究項目
 - ・アルカリ耐性多孔膜開発
 - ・無機 OH⁻イオン伝導体の開発

§ 2. 研究実施の概要

全固体型アルカリ燃料電池は、卑金属を含めた多様な金属触媒を用いることができるため、触媒材料の自由度から高電位で運転できる高変換効率と、多様な燃料の直接変換、低コスト化が可能であるが、適切な電解質材料が存在しないことが最大の問題である。本研究では、高速OH⁻イオン伝導、高い耐久性を有する革新的な電解質材料の開発、全固体型アルカリ燃料電池開発の基盤構築を目指して研究を行っている。

高速OH⁻イオン伝導膜の開発へ向けて、電解質膜中のアニオン伝導に関する基礎的知見や分子設計指針を明らかにする必要がある。その目的として、イオン官能基の位置や相分離構造が明確に制御された自己組織化アニオン交換膜の合成を行い、本年度は詳細な物性解析を行った。バイレーヤーラメラ構造を有する結晶性電解質膜では、膜中の疎水ドメインの強さから、水の運動性が高い高温(80℃)でも構造が維持されていた。その結果、含水による膨潤やイオン官能基分解を効果的に抑制しながら、高いイオン伝導度が得られた。イオンチャンネル構造を自発的に形成するアニオン交換膜では、イオン官能基周辺の構造を系統的に変えることで、チャンネル内の高速イオン伝導には、官能基周りの運動性が重要であることが示された。次に、塩基耐性の高い電解質膜を開発するため、耐久性官能基としてネオペンチル型のイオン官能基を設計しモデル化合物による加速分解試験を行った。この試験では官能基自身の高い塩基耐性が示されたが、ポリサルフォンにこのイオン官能基を連結させた電解質膜は塩基条件下で膜の機械的強度が低下し、官能基よりも主鎖の分解が示唆された。以上から、耐久性電解質膜の開発にはイオン官能基だけでなく、主鎖の安定性も含めた分子設計が必要であることがわかった。

全固体型アルカリ燃料電池の実用膜となり得る、高耐久性・高イオン伝導性材料への応用展開としては、アニオン伝導性ポリマーを多孔基材の微細孔中に固定化した細孔フィリング膜の検討を行っている。本年度は従来のポリマー充填型からの高性能化へ向けて、多孔質基材にプラズマを照射し、電解質ポリマーを基材表面からグラフト重合させた膜を開発した。柔軟な構造を有するモノマーを用いることで高いイオン伝導度が得られ、ポリマーが細孔壁に化学的に連結させることでポリマー充填型の細孔フィリング膜と比較して高い塩基耐久性が実現された。また、高架橋、高イオン官能基容量を有する電解質材料を充填重合した細孔フィリング膜を作製し、高いイオン伝導度、長期塩基耐久性を有する電解質膜が得られた。充填した材料は高架橋により含水状態でもほとんど膨潤せず、燃料ガスの通り道を阻害しないことから触媒層への応用にも期待が持てる。

耐熱性・耐久性に優れる無機イオン伝導体として検討を進めている、層状複水酸化物(LDH)のイオン伝導性を向上させるため、結晶構造の制御を行った。昨年度までに得られた結果より、正電荷を持つ水酸化物層がイオン伝導に大きく寄与すると推察し、イオン伝導チャンネルを最大限に活用する、LDHの層間剥離を行ったところ、0.01 S/cm以上のイオン伝導性を示すLDH材料が得られた。同様に、3元系LDHにおいてもイオン伝導性に関する研究を行い、LDHの層間距離が大きいほどアニオン伝導が向上することが示された。これらの知見を基に、LDHを用いた全無機型の膜電極接合体を開発し、電池性能を支配する要因について調べた。さらに、無機イオン伝導材料と高分子材料のハイブリッド多孔質膜を開発しており、来年度から全固体アルカリ燃料電池用の電解質膜用基材としての性能を評価する。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国内)

なし

論文詳細情報(国際)

- 1 Gopalakrishnanchettiar Sivakamiammal Sailaja, Balagopal N. Nair, Julian D. Gale, Takeo Yamaguchi, Amino acid inspired microscale organization of metallic nanocrystals, *J. Mater. Chem. A*, 2(1), 100-106 (2014) DOI: 10.1039/C3TA13540C
- 2 Hyangmi Jung, Hidenori Ohashi, Gopinathan M. Anil, Peilin Zhang, Takeo Yamaguchi, Zn²⁺ substitution effect in layered double hydroxide (Mg_(1-x)/Zn_x)₂Al: textural properties, water content and ionic conductivity, *J. Mater. Chem. A*, 1 (42), 13348-13356 (2013) DOI: 10.1039/C3TA12025B
- 3 Zhang Han, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, Water Movement in a Solid-State Alkaline Fuel Cell Affected by the Anion-Exchange Pore-Filling Membrane Properties, *J. Phys. Chem. C*, 117 (33), 16791-16801 (2013) DOI: 10.1021/jp405088s
- 4 Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, A General Diffusion Model for Polymeric Systems based on Microscopic Molecular Collisions and Random Walk Movement, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (29), 9940-9945, (2013) DOI: 10.1021/ie401045m
- 5 Xueqin Chi, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, Plasma-induced graft polymerization inside pores of porous substrates assisted by an infiltration agent in acidic conditions, *Plasma Processes and Polymers*, in press (2014) DOI: 10.1002/ppap.201300109

(3-2) 知財出願

- ①平成 25 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ②CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)