

「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

H26 年度  
実績報告書

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<sup>-</sup>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. 研究実施体制

(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<sup>-</sup>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<sup>-</sup>イオン伝導体の開発

## § 2. 研究実施の概要

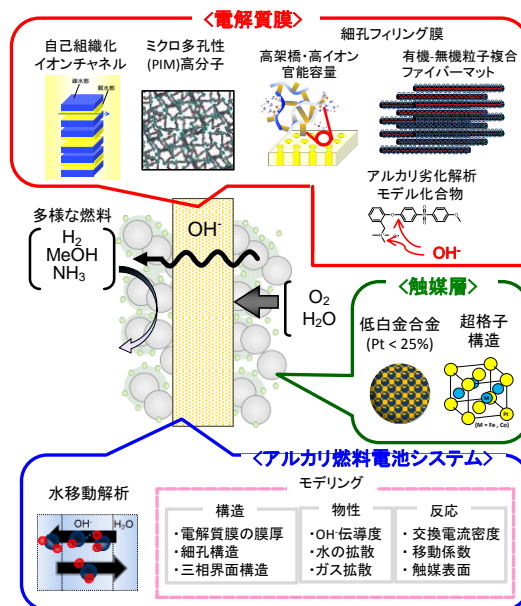
全固体型アルカリ燃料電池は、卑金属を含めた多様な金属触媒を用いることが可能であるため、触媒設計による多様な燃料の直接変換、低コスト化が可能であるが、高性能の電解質材料が存在しないという問題がある。本研究では、高速OH<sup>-</sup>イオン伝導、高い耐久性を有する革新的な電解質材料の開発、全固体型アルカリ燃料電池用の電極触媒、基盤構築を目指して研究を行っている。

平成26年度までに高速アニオン伝導実現に向けて、イオン官能基の距離が精密に制御された構造を自発的に構築する自己組織化電解質膜の開発を行い、アニオン官能基の最適化、及び電解質膜の構造とイオン伝導性の異方性について調べた。<sup>[1]</sup>

また、耐久性電解質膜の開発のために、様々なアニオン官能基の設計を行い、モデル分子を用いた官能基の耐久性試験をアルカリ条件下で行った。その結果、イオン官能基のアルカリ耐久性と、量子化学計算で得られた化合物のLUMOの値の間に高い相関が見られることがわかった。また、ポリエーテルスルホン系のモデル化合物は、従来の定説とは異なるメカニズムで分解することがわかり、単純にアニオン交換基の耐久性を向上させることには意味がなく、ポリマー主鎖を含めた包括的な分子設計が必要であることがわかった。

次に、細孔フィリング膜の長所を生かした高耐久性材料として、細孔フィリング膜と高架橋型の電解質材料を組み合わせた細孔フィリング膜の作製、及び有機無機ハイブリッド多孔質基材の開発を行った。高架橋型細孔フィリング膜の作製の最適化を行った所、多孔質基材の膨潤抑制効果に加え、材料の高いイオン交換基容量、高架橋構造を反映して、高いOH<sup>-</sup>イオン伝導性(86mS/cm, 70°C、R.H.=100%)、高い塩基耐久性(60°C 1M NaOH 水溶液中 1 か月間安定)、メタノール透過抑制(ナフィオン膜の1/53)が得られ、電解質膜の特性としては良好な特性が得られた。高分子多孔質膜の表面に無機イオン伝導材料(層状複水酸化物LDH)をコーティングした、ハイブリッド多孔質膜では、無機イオン伝導材料との複合化が、得られる電解質膜のイオン伝導性、機械強度と耐久性の向上に大きく寄与することを見出した<sup>[2-3]</sup>。また、膜電極複合体に用いるイオノマーとして、マイクロ多孔性(PIM)電解質材料の開発に着手した。

次に、全固体アルカリ燃料電池の利点を活かした白金(Pt)使用量の大幅低減へ向けて、卑金属が溶解しないアルカリ条件で作動する電極触媒として極低白金合金触媒を開発した。触媒中のPtが25 mol%以下となるようにPtと卑金属を合金化させたうえで、Ptを触媒表面へ露出させるために触媒を短時間酸溶液中で処理したところ、酸処理により触媒活性が向上し、PtNi<sub>7</sub>では白金重量あたりで市販触媒の約3倍の質量活性が得られた。また、得ら



れた触媒はメタノール酸化触媒としても有望であることが示された。触媒金属組成の評価から、酸処理により表面近傍の卑金属が溶解し、白金の割合が増加していることが示された。

アルカリ燃料電池では、アノードでの生成水が燃料ガスの供給を阻害するフラッディング現象が電池性能低下の要因となる。アニオン交換膜の薄膜化を行えば、膜を透過する水の量を増やし、アノードでの生成水がカソードへ移動しやすくなり、電池性能が向上すると予想される。そこで、膜電極接合体におけるアニオン交換膜の薄膜化により、発電性能の向上を試みた。膜厚が 5  $\mu\text{m}$  と 25  $\mu\text{m}$  のアニオン交換膜を作製して発電性能を比較したところ、薄膜化により大幅な電池性能の向上が確認された。また、電池内水移動に基づく計算モデルを作成し、薄膜化でアノードのフラッディングが抑制されることが電池性能向上の要因となっていることを示した。

[1] Shoji Miyanishi, Takanori Fukushima, Takeo Yamaguchi, "Synthesis and Property of Semi-crystalline Anion exchange membrane with Well-defined Ion channel structure" *Macromolecules*, in press(2015)

[2] Peilin Zhang, Takeo Yamaguchi, Balagopal N.Nair, Keita Miyajima and Gopinathan M. Anilkumar, "Mg-Al layered double hydroxides: a correlation between synthesis-structure and ionic conductivity", *RSC Advances*, vol. 4, pp. 41051-41058, 2014

[3] G. S. Sailaja, Peilin Zhang, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi, "Anisotropically organized LDH on PVDF: A geometrically templated electrospun substrate for advanced anion conducting membranes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, in press (2015)