

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. 研究実施の概要

全固体型アルカリ燃料電池は、白金だけでなく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。最大の問題は、耐熱性・耐久性のある電解質材料が存在しないことである。また、システムが固体高分子形燃料電池(PEFC)から変更されるので、単セルだけを考えても、触媒層を含めた燃料電池全体のシステム設計基盤構築も重要である。そこで本研究では、革新的なイオン伝導機構に基づいた耐熱性・耐久性のあるOH⁻イオン伝導膜の開発、および全固体アルカリ燃料電池開発の基盤構築を目指して研究を行う。

平成22年度は、新規OH⁻イオン伝導膜の開発へ向けて、アニオン交換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を開発し、膜中の水が官能基に強く拘束された構造水の状態でのみ存在すること、およびOH⁻イオン伝導性と比較して燃料透過性を抑制できることを示した。また、OH⁻イオン伝導性の増加へ向けて有機無機複合材料を開発するために、層状構造をもつ無機OH⁻イオン伝導体であるLayered double hydroxideの合成手法を検討した。さらに、細孔フィリング膜を用いた膜触媒層接合体による全固体アルカリ燃料電池を作製し、性能確認を行った。今後は、膜中の水の状態制御による耐久性向上の実証、およびOH⁻イオン伝導メカニズムの解明を継続して行い、全固体アルカリ燃料電池の性能予測基盤の構築へ向けた研究を進める。

§2. 研究実施体制

(1)「東京工業大学」グループ

① 研究分担グループ長: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 研究分担グループ長:G. M. Anilkmar((株)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

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

1) 新規OH⁻イオン伝導膜の開発

1-1) アニオン交換ポリマー充填細孔フィリング膜¹

芳香族系アニオン交換ポリマー(図1)を機械的強度の強い多孔基材の数十~数百 nmの細孔内部に高密度に充填した細孔フィリング膜を作製した。ポリマーにはクロロメチル(CM)基と4級アンモニウム基(QA)の比が異なる2つのポリマー(CM:QA= 15:75 (1), 36:54 (2))を用い、キャスト膜と細孔フィリング膜を比較した。

水の状態を低温示差走査熱量測定(DSC)により分析した結果を図2に示す。なお、図2でCはキャスト膜、PFは細孔フィリング膜を表し、各膜はテトラメチルヘキサンジアミンにより架橋した。キャスト膜では自由水の融解ピークが得られたのに対して、細孔フィリング膜では自由水のピークは観測されなかった。これは、細孔フィリング膜では膜中に存在する全ての水を、アニオン交換基に強く束縛された構造水の状態のみに制御できたことを示している。

各膜の燃料透過性を測定した結果を図3に示す。燃料としてはメタノールおよびアンモニア水を用いた。水の状態を構造水のみに制御した細孔フィリング膜では、自由水を含むキャスト膜と比較して燃料の透過性が大幅に抑制された。また、細孔フィリング膜PF1は、自由水を含まないにもかかわらず、60°Cにおいて6.8 mS/cmのOH⁻イオン伝導性を示した。各膜のOH⁻イオン伝導性をメタノール透過性で割った値を物質透過選択性とし、比較のためにキャスト膜C1の物質選択透過性で規格化した値は、細孔フィリング膜PF1で4.7、PF2で5.6であった。これは、構造水のみを含む細孔フィリング膜では、燃料の透過は抑制されるが、OH⁻の伝導性は比較的保持されたことを表している。構造水のみでイオンが伝導する機構としては、構造水の水素結合を介したプロトンホッピング又は電子移動により、結果としてOH⁻イオンが伝導する機構(図4)が考えられる。今後、伝導機構の更なる検証を行う。

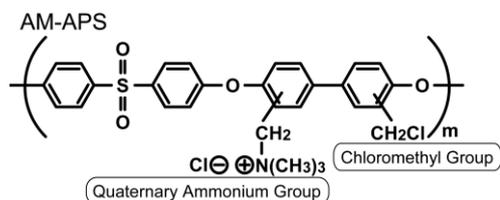


図1. 本研究で用いた芳香族系アニオン交換ポリマー

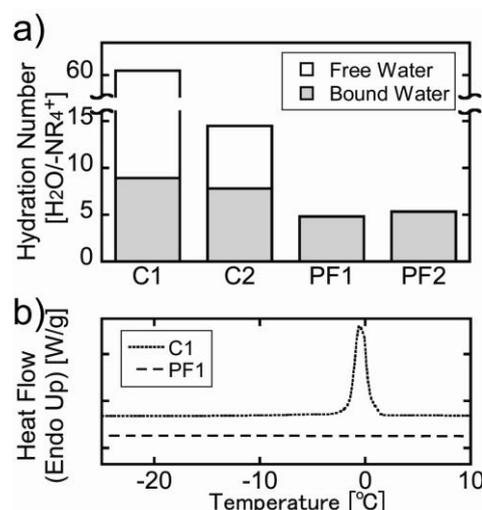


図2. 細孔フィリング膜とキャスト膜の低温DSC測定結果 a)水和量、b) 示差走査熱量曲線

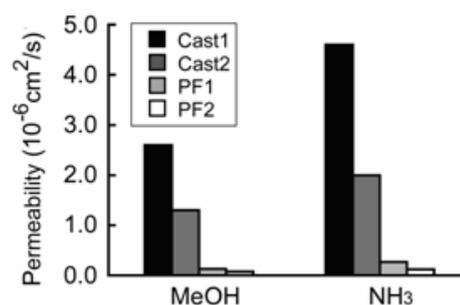


図3. 細孔フィリング膜とキャスト膜の燃料透過性

また、細孔フィリング膜の耐水熱性を評価するために、100°Cの熱水に含浸させ、各膜のイオン交換容量(IEC)の変化を測定した。キャスト膜では熱水に含浸させた時間が長くなるにつれIECが著しく減少したが、細孔フィリング膜ではIECの変化が少なかった。これは、運動性の低い構造水のみを含む細孔フィリング膜では、アニオン交換膜のイオン交換基である4級アンモニウム基へ求核置換反応を起こすOH⁻のモビリティが低くなっており、イオン交換基の分解が抑制されたためと考えられる。今後、継続して水の状態が耐久性の向上へ与える影響を評価する。

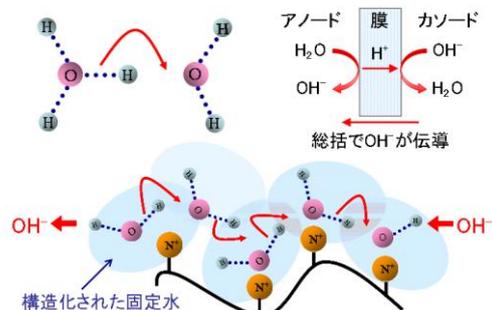


図 4. 構造水のみを含む細孔フィリング膜での OH⁻イオン伝導機構の概念図

さらに、アニオン交換型細孔フィリング膜の研究に必要なアルカリ耐性を有する多孔基材の検討を行った。アルカリ耐性という観点から、アルミナファイバーおよびアルミナ粒子を選定し、これらを熱硬化性樹脂で結合させ、有機無機複合多孔基材を作製した。アルミナ粒子の粒子径およびアルミナファイバーとアルミナ粒子および樹脂の混合比率を検討することにより、細孔径および気孔率の異なる多孔基材が得られ、目的に応じた特性の多孔基材を作製するための設計指針を得ることができた。今後は、100 μm以下への薄膜化と強度の改善へ向けた検討と、細孔フィリング膜に適した特性の把握を行う。

1-2) 無機層状化合物・Layered double hydroxide

OH⁻イオン伝導性の増加へ向けて、OH⁻イオン伝導性を有する無機層状化合物の利用を考えている。本年度は、無機層状化合物として、Mg²⁺とAl³⁺を中心金属に持つLayered double hydroxide (LDH)を合成した。

LDHは共沈法・水熱処理により作製し、粉末X線回折(XRD)と赤外分光法(FT-IR)により合成を確認した。機械的強度や燃料透過阻止性の観点から、LDHとポリマーの複合材料を細孔へ充填した細孔フィリング膜を開発することが必要となるが、そのためにはLDHのサイズを減少させることが必要である。合成条件を検討したところ、pHの低下に伴い粒子径が減少することが分かった。

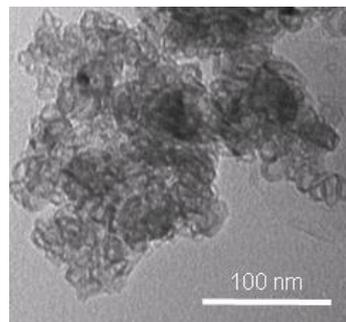


図 5. 合成した LDH ナノ粒子の TEM 像

pH9で合成したLDHのTEM像を図5に示す。粒子サイズは20 nm程度であった。これはXRDから得られた結晶子径とほぼ一致した。今後は、ポリマーとLDHの複合手法、および複合材料の細孔への充填手法について検討し、LDHを用いた細孔フィリング膜を開発する。また、OH⁻イオン伝導性無機層状化合物と多孔基材の複合化についても検討する。

2) 全固体アルカリ燃料電池の作製と性能評価

固体電解質膜と電極を熱圧着することで膜電極接合体(MEA)を作製し、発電試験による評価を行った。膜にはMethacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chlorideを架橋充填重合したOH⁻イオン伝導性細孔フィリング膜を用いた。電極触媒層は触媒に白金担持カーボン(Pt/C)を用い、Poly vinyl benzyl chloride (PVC)をテトラメチルヘキサンジアミンで架橋及び四級アミン化することでアイオノマーとした。

アノードに水素、カソードに酸素を供給して発電試験を行った結果、発電性能は触媒層中のPt/CとPVCの導入比やカソード湿度、アノードやカソードの流速に依存した。カソード湿度依存性を図6に示す。条件を検討することにより、250 mA/cm²程度の性能が得られた。アルカリ燃料電池では、カソードで水が反応により消費され、アノードで水が生成するため、プロトン伝導型の固体高分子形燃料電池とは水の移動挙動が全く異なる。今後は発電中のセルの水移動特性に着目した解析を行い、全固体アルカリ燃料電池の基盤構築へ向けた研究へとつなげる。

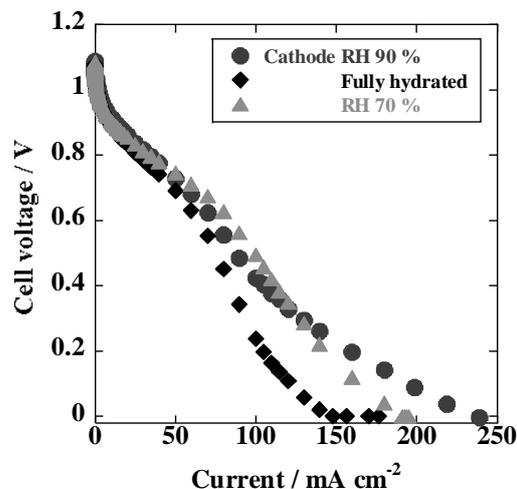


図6. 全固体アルカリ燃料電池の発電試験結果・カソード湿度依存性

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Hyangmi Jung, Keitaro Fujii, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, and Takeo Yamaguchi, "Low Fuel Crossover Anion Exchange Pore-Filling Membrane for Solid-State Alkaline Fuel Cells", Journal of Membrane Science. (in press)
2. Takaya Ogawa, Hiroshi Ushiyama, Ju-Myeung Lee, Takeo Yamaguchi, and Kouichi Yamashita, "Theoretical Studies on Proton Transfer among a High Density of Acid Groups: Surface of Zirconium Phosphate with Adsorbed Water Molecules", The Journal of Physical Chemistry C. (in press)