

「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

H23 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. 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⁻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. 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

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

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。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、アルカリ燃料電池の特性に合わせて、触媒層を含めた燃料電池全体のシステム設計基盤を構築することも重要である。

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(図1)。

昨年度までに、新規 OH-イオン伝導膜の開発へ向けて、芳香族系アニオン交換ポリマーを多孔質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し、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、および耐熱水性が向上することを示した。また、細孔フィリング膜を用いた膜電極接合体による全固体型アルカリ燃料電池を作製し、性能確認を行った。

本年度は、芳香族系アニオン交換ポリマーのキャスト膜および開発した細孔フィリング膜¹について、PFG-NMR 測定により水の自己拡散係数(D_{H_2O})を測定し、OH-伝導度との比較を行った。その結果、 D_{H_2O} の値は細孔フィリング膜でキャスト膜の約 0.07 倍まで抑制されたのに対し、OH-伝導度は、多孔質基材の空孔率を考慮してポリマー体積あたりで換算すると、細孔フィリングの値はキャスト膜の 0.7 倍であった。これは、細孔フィリング膜では水の拡散が強く抑制されているにもかかわらず、OH-は伝導していることを表しており、構造化された水との水素結合を介したホッピング機構により OH-が伝導することを強く示唆している。

これまででは、細孔に充填する電解質材料として、従来開発されてきた芳香族系アニオン交換ポリマーを用いてきた。しかし、本研究で提唱している「アルカリ雰囲気中でのホッピングによるプロントランスファー機構による高速イオン伝導」を、既存の材料開発の延長線上で達成することは必ずしも容易ではない。そこで、イオン伝導に関わる官能基を高密度かつ空間特異的に集積化した理想的イオンチャネルのモデルを提案し、精密マイクロ層分離構造の構築へ向けた検討に着手した。

また、高 OH-イオン伝導性を広い湿度領域・広い温度領域で実現する電解質材料の開発を目指して、無機化合物とアニオン交換ポリマーから成る有機無機複合材料の開発を行っている。無機化合物としては、層状化合物である Layered double hydroxide (LDH)に着目しており、本年度は LDH の粒子径を制御し、イオン伝導度との関係性を評価した。合成条件の検討により、数十 nm 程度の小さい LDH を合成したところ、図 2 に示すように粒子サイズの減少に伴いイオン伝導

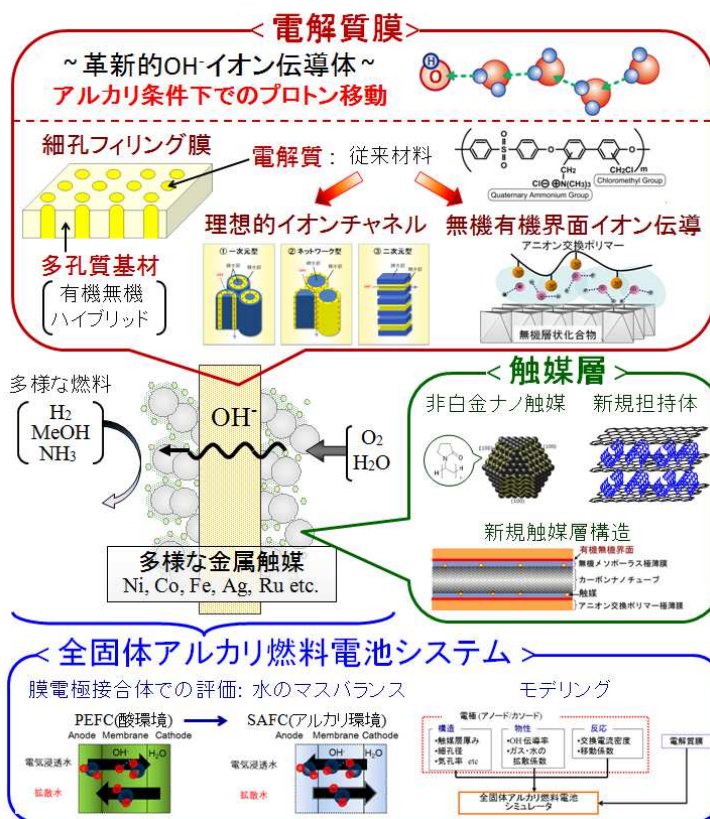


図 1. 本研究の構想イメージ図

度が増加した。従来 LDH は層間におけるイオン伝導が主であると提唱されてきたが、本研究の結果より LDH のイオン伝導機構では、LDH の表面におけるイオン伝導が大きく寄与している可能性が示された。また、3 種の金属からなる LDH や、界面活性剤を層間に挿入した LDH を合成し、イオン伝導度の評価を行った。特に、層間挿入物質として両性界面活性剤であるグリシンベタインを用いた場合は、通常の LDH と比較して 80°C、20% 相対湿度(RH)でのイオン伝導度が増加した。以上の結果から、LDH の表面をより有効に活用するための剥離等の材料設計や、層間距離の制御により、LDH 単独でも高いイオン伝導度が得られる可能性が示唆され、今後はポリマー材料との複合化と合わせて検討を進めていく。

さらに、全固体型アルカリ燃料電池開発の基盤構築へ向けて、細孔フィリング膜を用いた膜電極接合体による全固体型アルカリ燃料電池の評価を行った。⁴ 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。そこで、燃料電池作動条件下での水のマスバランスを測定し、水の移動挙動を解析した。その結果、図3に示すようにアルカリ燃料電池ではアノードからカソードへ水が移動していることが示された。これはカソードからアノードへ水が移動する通常のプロトン型燃料電池とは逆方向の水移動である。また、水移動を表現する計算モデルを作成し、セル入口湿度を制御することで電池性能が向上する可能性が示唆された。実際に湿度制御を行って発電試験を行ったところ、図4に示すように電池性能が向上した。また、アルカリ燃料電池の特性を考慮した新規カーボン担体、触媒金属粒子の合成・評価に着手した。今後は、全固体型アルカリ燃料電池開発の基盤構築に向けて、LDH を用いた全無機材料触媒層、および LDH とアニオン交換ポリマー極薄膜の複合型触媒層の開発へ向けた検討を進める。

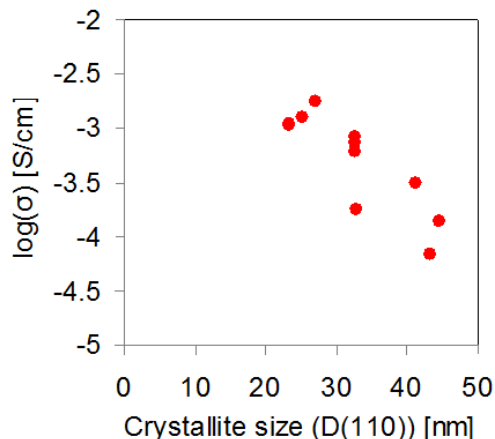


図2. LDH のサイズとイオン伝導度の関係 (30°C、95%RH)

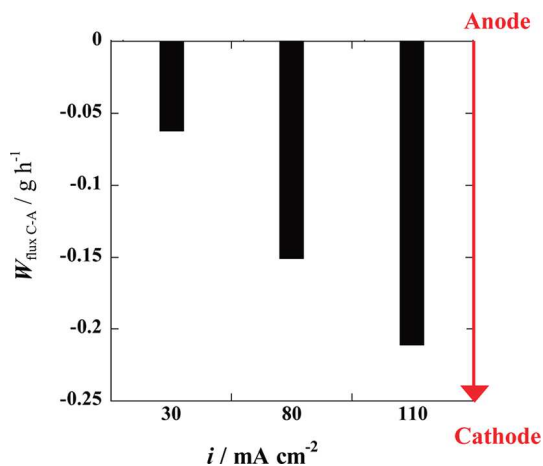


図3. 全固体型アルカリ燃料電池における水移動の解析結果

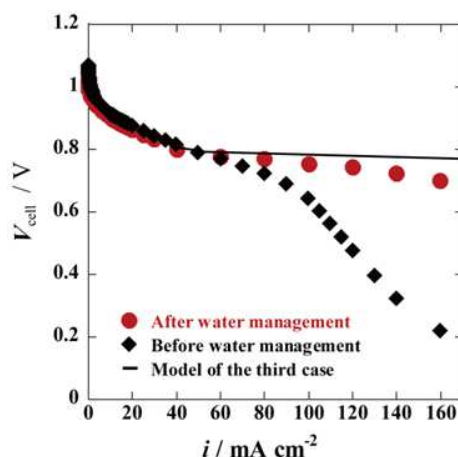


図4. 湿度制御によるセル性能の向上

§ 3. 成果発表等

(3-1) 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*, vol. 373, No. 1-2, pp. 107-111, 2011. (DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.044)
2. Takanori Tamaki, Akiko Yamauchi, Taichi Ito, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, "The Effect of Methanol Crossover on the Cathode Overpotential of DMFCs", *Fuel Cells*, vol. 11, No. 3, pp. 394-403, 2011. (DOI: 10.1002/fuce.201000141)
3. Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Physical Reexamination of Parameters on a Molecular Collisions-based Diffusion Model for Diffusivity Prediction in Polymers", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, No. 51, pp. 15181–15187, 2011. (DOI: 10.1021/jp2068717)
4. Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Direction and Management of Water Movement in Solid-State Alkaline Fuel Cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, in press. (DOI: 10.1021/jp211084b)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)