

「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

|                |
|----------------|
| H24 年度<br>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<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(研究機関別)

- 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、革新的なイオン伝導機構に基づいたOH<sup>-</sup>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。

これまでに、新規OH<sup>-</sup>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充填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、水の拡散や燃料の透過性が強く抑制されているにもかかわらずOH<sup>-</sup>イオンが伝導すること、および耐熱水性が向上することを示した<sup>4</sup>。また、アニオン伝導型無機層状化合物であるLayered double hydroxide (LDH)のイオン伝導機構に関する検討を行い、表面伝導の寄与が大きい可能性を示した<sup>1</sup>。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を開発して水移動挙動の解析を行った。

本年度は、革新的なOH<sup>-</sup>伝導機構による高速イオン伝導の実現へ向けて、**1)分子設計を用いたイオン伝導の基礎的探求**を行い、1-1)イオン官能基間距離を精密制御したモデル系の開発、および1-2)理想的イオンチャネルの提案へ向けた精密マイクロ層分離構造の構築と実証を行った。また、**2)高耐久性・高イオン伝導材料への応用展開**として、2-1)プラズマグラフト重合法を用いたプラズマ細孔フィリング膜、および2-2)有機無機複合材料を開発した。**3)全固体型アルカリ燃料電池の基盤構築**では電解質膜の親疎水性が発電時の水移動量へ与える影響を評価した。

### < 1 分子設計を用いたイオン伝導の基礎的探求 >

#### 1-1) イオン官能基間距離を精密制御したモデル系の開発

革新的なOH<sup>-</sup>伝導膜を創出するには、電解質膜中のイオン官能基の位置や、官能基周りの環境が精密に制御されたモデル系を用いて、OH<sup>-</sup>の伝導メカニズムを明確にすることが必要である(図1)。本研究ではこの目的を達成するために、ポリチオフェンを主鎖とする結晶性のアニオン交換ポリマーを設計し、合成に成功した。ポリマー薄膜のX線回折から結晶性のポリマーであることが確認され、回折パターンからバイレーヤーラメラ型の結晶モデルを立てることができた。これにより、膜中のイオン官能基間距離を正確に見積もることが可能となった(図2)。この膜のBr<sup>-</sup>伝導度は24 mS/cm(70°C、相対湿度90%下)となり、合理的な伝導度が得られたことから、今後CO<sub>2</sub>非暴露の条件下でOH<sup>-</sup>伝導度を測定する予定である。今回設計した分子を修正することで、結晶構造を保ったままイオン官能基間距離や官能基周りの環境を変えることが可能であり、今後これらの結果を比較することで、革新的OH<sup>-</sup>イオン伝導

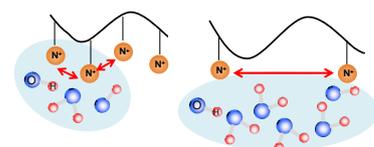


図1 官能基間距離の精密制御によるイオン伝導メカニズムの解析

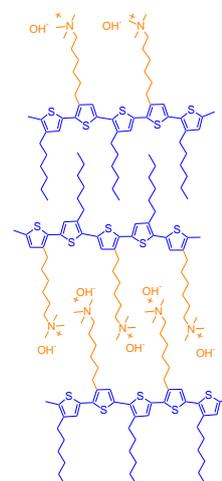


図2. 結晶性ポリマーによる官能基間距離の制御

を可能にする電解質膜の設計指針を分子レベルで明確にしていく。

## 1-2) 高速OH<sup>-</sup>イオン伝導のための精密マイクロ相分離構造の構築と実証

未だ数が限られているが、OH<sup>-</sup>イオン伝導膜を構成するポリマーとして、アンモニウムイオンを導入したエンジニアリングプラスチックが報告されている。しかしこれらのポリマーでは、合成上の制約からアンモニウムイオンの導入率は低く、明確なイオン伝導チャンネルを設計することも困難であった。すなわち、これまで高 OH<sup>-</sup>イオン伝導を実現する膜材料の詳細な設計指針は得られていない。一方、プロトン交換膜として優れた特性を示す Nafion<sup>®</sup>は、疎水性のパーフルオロカーボン主鎖と、親水性のプロトン交換基であるスルホン酸基側鎖を持つ。これらが水と相互作用して相分離構造を形成し、プロトンに適したイオン伝導チャンネルが成立することで、高いプロトン伝導性を発現していることが知られている。アニオン交換膜においても同様に、OH<sup>-</sup>イオン伝導に適したチャンネル構造やイオン交換基を明らかにする必要がある。

本研究では、高 OH<sup>-</sup>イオン伝導を実現する膜材料の詳細な設計指針を得るために、高速 OH<sup>-</sup>イオン伝導チャンネルの精密設計を可能にする新しいアプローチを提案しその実証を行う。具体的には、(1) 高分子一本鎖への相分離構造の作り込みによる一次元イオンチャンネル(タイプ①)、(2) 高密度のイオン性分子層で被覆された一次元ナノ構造体の自己集合によるネットワーク化されたチャンネル(タイプ②)、そして(3) 低分子化合物の次元規制自己集合を利用した二次元イオンチャンネル(タイプ③)の構築を目的とする。本年度は(1)の課題を中心に検討を行った。

タイプ①のチャンネル構造を実現するための分子系として、高分子鎖一本の中に相分離構造を作り込んだポリマーをデザインした。具体的には、ポリビニルピリジニウムを主鎖とし、テトラエチレングリコール(TEG)部位による親水性ユニット及び、アルキル鎖の疎水性ユニットをグラフトしたポリマーを合成した。

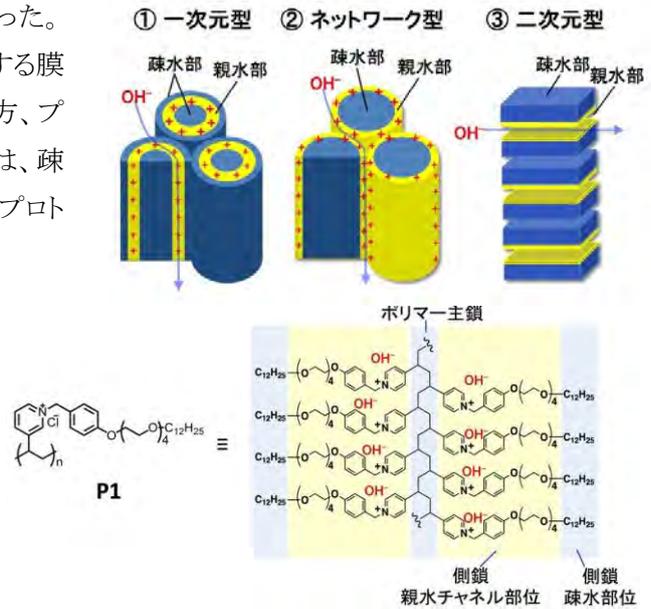


図3. ポリマー主鎖に沿った一次元型イオンチャンネルの構築

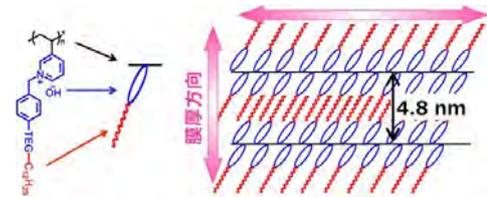


図4. P1ポリマーが形成するラメラ構造

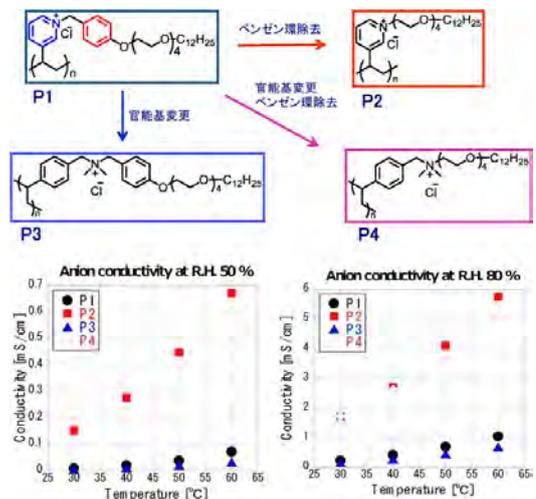


図5. ポリマーの分子構造とアニオン伝導度

水との相互作用により、図 3 の様にポリマー鎖単位で相分離構造を形成し、連なった親水性ユニットが、良好な OH<sup>-</sup>伝導チャンネルとして機能することを期待した。

合成したポリマーP1のキャスト膜を作製し、微小角入射X線小角散乱 (GI-SAXS) によりポリマーの集積構造を評価したところ、膜厚方向に積層したラメラ構造 (図4) を形成していることが示された。また、膜厚の増加に伴い、散乱の異方性が失われ、構造が崩れていく傾向が観測された。さらに本研究では、P1の分子構造を一部代えたポリマーもデザインした。合成した計4種類のポリマーを用いてキャスト膜を作成し、塩化物イオン伝導度を交流インピーダンス法により評価したところ、オニウムイオン周りの構造自由度が大きいポリマーが高いアニオン伝導を示した (図5)。この結果は、アニオン移動にはオニウムイオンの首振り運動が伴い、その運動の制御が高速アニオン移動には重要であるという理論的予測と一致する。現在得られているアニオン伝導度は、既報のアニオン透過膜には及ばないが、今回得られた知見をもとに、オニウムイオン周りの構造を最適化すれば大きな伝導度の増大が実現できる可能性がある。

## < 2. 高耐久性・高イオン伝導材料への応用展開 >

### 2-1) プラズマ細孔フィリング膜の開発

プラズマ照射により多孔基材の細孔表面に重合開始点を発生させてグラフト重合を行い、モビリティの高い電解質リニアポリマーを多孔基材の表面へ化学的に固定化することで、膜性能の向上を図った。モノマー溶液にドデシル硫酸ナトリウムを加えることでアニオン伝導性の電解質ポリマーのグラフト重合に成功し、従来のポリマー充填法を用いた細孔フィリング膜と比較して高いアニオン伝導性を示した。今後、高イオン伝導性の解析と併せて耐久性評価も行う予定である。

### 2-2) 有機無機複合材料の開発

LDHと両性界面活性剤を用いたハイブリッドLDHの開発、および有機無機ハイブリッド多孔基材の開発を行った。

両性界面活性剤を含有したハイブリッドLDHは、通常のLDHより高いイオン伝導性と優れた耐久性を示した (図6)。性能が向上したメカニズムを考察したところ、グリシンベタインをLDHの層間にインターカレーションすることによって、アニオン伝導に適した四級アンモニウム基が導入され、さらに、LDHの層間水の自由度も増加し、イオン伝導チャンネルが形成しやすくなる効果が考えられる<sup>2)</sup>。

有機無機ハイブリッド多孔基材の開発においては、LDHとポリマー材料の複合化を実施した。耐アルカリ性と機械強度に優れたPVDFポリマーをベースに、スラリーキャスト法で多孔質膜を作り、テンプレート材料を選定することによって、細孔径が制御できた。さらに、PVDF多孔質膜の上にLDHを成長させたサンプルでは、FESEM観察により、

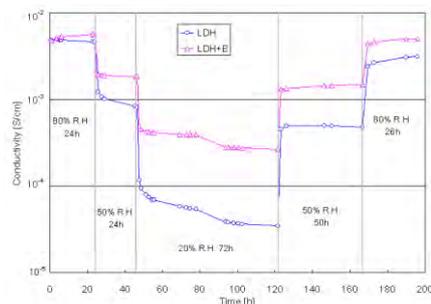


図 6. 通常 LDH とグリシンベタイン含有 LDH のイオン伝導性

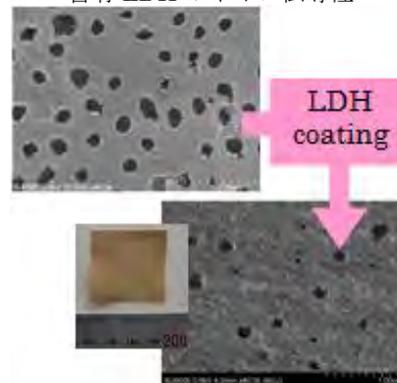


図 7. LDH と複合化した前後の PVDF 多孔質膜

LDHがPVDF膜の表面に均一にコーティングされたことが分かった(図7)。今後は、キャストイング法によるハイブリッド膜の作製条件の最適化と、新たな電界紡糸法を用いて、アニオン伝導性多孔質基材の開発へ向けた検討を進める。

### < 3 全固体型アルカリ燃料電池の基盤構築 >

細孔フィリング電解質膜中の親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合比を変えることで異なるイオン交換容量(IEC)を有する膜を作製し、膜電極接合体での発電試験を行った。発電時の水移動量を測定した結果、電解質のIECにより発電中の水移動量が異なり、IECにより水移動挙動が制御できることを示した。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. Takanori Tamaki, Nobumitsu Nakanishi, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, “The effect of particle size and surface area on the ion conductivity of layered double hydroxide”, *Electrochem. Commun.*, vol. 25, pp. 50-53, 2012 (DOI: 10.1016/j.elecom.2012.09.003)
2. Peilin Zhang, Sumihito Sago, Takeo Yamaguchi, Gopinathan M. Anilkumar, “Mg-Al layered double hydroxides containing glycine betaine as low humidity-dependent anion conducting electrolyte material for Solid State Alkaline Fuel Cell (SAFC)”, *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 225-229, 2013 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.064)
3. Tatsuya Nakajima, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, “Introduction of Size-Controlled Nafion/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Electrolyte into Primary Pores for High Pt Utilization in PEFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, No. 2, pp. F129-F134, 2013 (DOI: 10.1149/2.065302jes)
4. Hyangmi Jung, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, “Improvement of thermal-stability of anion exchange membranes for fuel cell applications by controlling water state”, *Chem. Lett.*, vol. 42, No. 1, pp. 14-16, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.14)
5. Hidenori Ohashi, Xueqin Chi, Toshio Shimada, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, “Fabrication of Precursor Membrane with Reactive Groups via Plasma-Induced Graft Polymerization”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 25, No. 4, pp. 555-557, 2012
6. Peilin Zhang, Keita Miyajima, Sumihito Sago, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi, “Organic-inorganic hybrid layered double hydroxides as anionic conducting electrolyte materials”, *GSTF Conference Proceedings on 2nd Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences (2013)*, pp. 176-179, 2013 (DOI: 10.5176/2251-189X\_SEES13.75)

**(3-2) 知財出願**

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)