

# アルカリ型燃料電池用アニオン伝導電解質膜の開発



吉村 公男

Yoshimura Kimio



前川 康成

Maekawa Yasunari

((国研) 量子科学技術研究開発機構 (QST))

## 1 はじめに

二酸化炭素を排出しないクリーンで高効率な発電システムとして、水素を燃料とする燃料電池の本格普及に向けた開発が盛んに進められている。電解質に水素イオン（プロトン， $H^+$ ）伝導性の高分子電解質膜を使用するプロトン型燃料電池は、2009年に家庭用の定置型燃料電池として、2014年末に世界初の燃料電池自動車として市場化された。しかし、電極触媒として大量の白金を必要とする点や自動車用途においては水素の貯蔵・運搬等、本格普及には大きな問題がある。近年、電極触媒に白金を必要とせず、電解質膜中を水酸化物イオン（ $OH^-$ ）が伝導して発電するアルカリ型燃料電池が理想的なシステムとして注目されてきている<sup>1)</sup>。この燃料電池の最大の問題点は、作動時の高温のアルカリ条件に耐える電解質膜が存在しないことである。本稿では放射線グラフト重合技術を用いて開発した高アルカリ耐性のアニオン伝導電解質膜の開発について概説する。

## 2 アルカリ型燃料電池

プロトン型及びアルカリ型燃料電池の原理図を図1に示す。プロトン型燃料電池は、燃料の水素ガス（ $H_2$ ）から白金触媒によって解離した $H^+$ が、強酸性のプロトン伝導電解質膜中を移動することで発電するシステムである。このため強酸と接触しても溶解しない白金等の貴金属を電極触媒として用いる必要

がある。一方のアルカリ型燃料電池は、空気極で水と酸素との反応によって生成する $OH^-$ がアルカリ性のアニオン伝導電解質膜（AEM）中を移動して、燃料極の水素ガスと反応することで発電する。このため、電極触媒として白金等の貴金属に代わって、安価なニッケル，鉄，コバルトが使用できる。

これらの燃料電池の核となる部材が高分子電解質膜であり、電気化学反応により発生したイオンを対電極まで移動させる電解質としての役割と、燃料の水素が酸素と直接接触しないようにする隔膜としての役割を果たしている。このため、イオン伝導性とガスバリア性の維持が電池性能における重要な要素となる。プロトン型燃料電池においては、デュポン（株）のNafion<sup>®</sup>が燃料電池用電解質膜としておよそ十分な性能を示している。一方、アルカリ型燃料電池においては、海水の電解濃縮による塩の製造や地下水の硬度除去等マイルドな条件で使用される市販

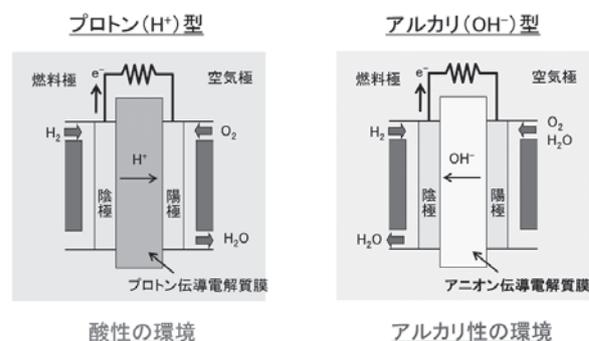


図1 プロトン型及びアルカリ型燃料電池の原理図  
 ・高い耐食性を持つ白金が触媒に必要    ・触媒にNiやCo等の汎用金属が使用可能

のAEMを電解質膜として流用しているため、燃料電池動作条件の80℃のアルカリ水溶液中においては急激にイオン伝導性の消失と機械的強度の低下が起きる。燃料電池用途に耐える、実用に足る性能を示した例は無く、アルカリ燃料電池用のAEMの開発が強く求められている。

### 3 放射線グラフト重合によるAEMの作製

前述の課題に対し、筆者らは、機械的強度、耐薬品性に優れるフッ素系基材高分子膜にアニオン伝導性のポリマーを共有結合でしっかりと「接ぎ木」(グラフト)できる放射線グラフト重合の利用を試みた。本手法では、アニオン伝導性ポリマーの分子構造を自由に変更できるため、機械的強度の向上に留まらず、耐アルカリ性等の膜物性のスクリーニングが迅速かつ同一条件下で実施できる。

放射線グラフト重合によるAEMの作製手順は、(1) フッ素系高分子基材への放射線照射、(2) ビニルモノマーのグラフト重合、(3) グラフトポリマーの化学修飾からなる(図2)。

具体的な基材としては、化学的安定性や耐熱性の観点から、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)を用いた。不活性ガス雰囲気下でγ線や電子線等の放射線を50~80 kGy照射した膜基材を、不活性ガスのバブリングで酸素を取り除いたモノマー溶液に浸漬することで、グラフト重合した。ジオキサン等による溶媒抽出で、未反応モノマーや副生するホモポリマーを除去した。得られたグラフト高分子膜の、アミノ基をアンモニウム塩に、イミノ基をイミニウム塩に変換することで、アニオン伝導性のグラフト鎖を持つAEMを作製した。

放射線の吸収線量やグラフト反応条件を変えることで、グラフト鎖の導入量(グラフト率)を制御で

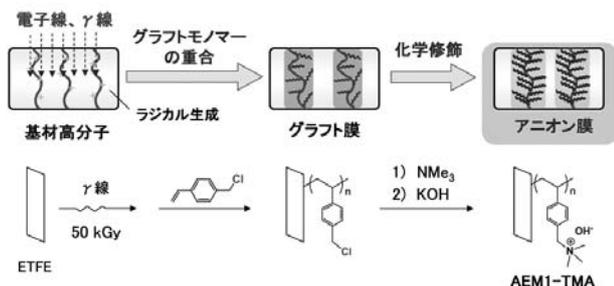


図2 放射線グラフト重合によるアニオン膜の作製手順

きるため、グラフト率に応じて電解質膜のアニオン伝導基導入量を自由に調整できる。製造プロセスを考慮すると、<sup>60</sup>Co等の放射性物質を線源とするγ線よりも電子線を用いる方法が優位である。放射線グラフト重合におけるγ線と電子線の高分子材料への照射効果はほぼ同じであることが、物理・化学過程の研究から明らかになっている。

### 4 アニオン膜の分子構造とアルカリ耐性

現在市販されているAEMのほとんどは、アニオン伝導基としてアルキルアンモニウム塩を用いている。そこで、市販膜と同一構造のアニオン伝導基を導入したグラフト型アニオン膜AEM1-TMAをまず作製した(図2)。AEM1-TMAの導電率は144 mS/cmと、市販膜(38~42 mS/cm)より約3倍高い値を示した。これは、グラフト鎖上に高密度でアニオン伝導部位が密集するグラフト膜の構造的な特徴に起因している。1 M水酸化カリウム水溶液中、80℃でのアルカリ耐性を評価した結果、AEM1-TMAは、導電率を維持するものの、浸漬3日で膜がゲル状に変化し、機械的強度が失われた。この機械的強度の低下は、中性の80℃の水中でも起きた。これらの結果から、ETFEを基材に用いた場合、アンモニウム塩をイオン伝導基とするアニオン膜は、アンモニウム塩自体の塩基性が非常に強く、安定化のために高い含水性を示すと共に、フッ素引抜き等の自己分解反応を起こしていることが明らかになった。

そこで、導電率を維持したままアニオン伝導基の塩基性を低減できる化学構造の探索を行った。アンモニウム塩ではイオン伝導部位の1つの窒素原子(N)上に正電荷が局在化し、強塩基性を示したと考えられるため、正電荷を共鳴構造によって分散できるイミニウム塩による安定化を図った。

塩基性の異なる3種のイミニウム構造(図3)を、グラフト率が同一のグラフト膜に導入し、膜の導電率、含水率の比較を行った。イミダゾリウムカチオン(MIm)を導入したアニオン膜において、導電率はAEM1-TMAの144 mS/cmに対して127 mS/cmと維持されながら、含水率は111%から68%へと顕著に減少することが分かった。より塩基性の低い(共鳴安定性の高い)ベンズイミダゾリウムカチオン(MBIm)では、含水率(8%)、導電率(7 mS/cm)と、

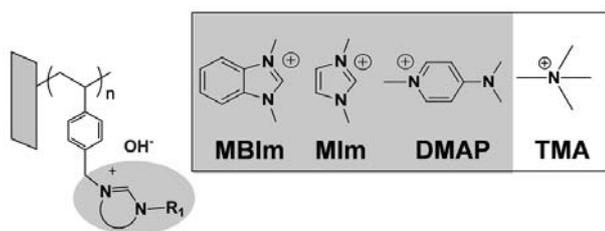


図3 検討したイミニウム塩の化学構造

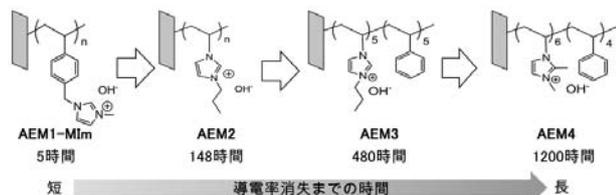


図4 グラフト型アニオン膜の化学構造とアルカリ耐性

共に大幅に低下した。以上の検討からイミダゾリウム塩が最も導電性と含水特性のバランスに優れたイオン伝導部位であることが分かった。

以降筆者らは、イミダゾリウム基を有するグラフト型アニオン膜の開発を集中的に行った。図4に作製したアニオン膜の化学構造と、80℃のアルカリ溶液中での導電率消失(<1 mS/cm)までの時間を示す。

前述のイミニウム構造を導入した AEM1-MIm ではわずか5時間であった耐久時間は、イミダゾリウム塩が直接主鎖に結合した AEM2 では148時間と上昇した。ここに疎水性のスチレンをスペーサーとして導入した AEM3 では480時間になり、更にイミダゾリウム環の2位にメチル基を導入した AEM4 では、1,200時間まで導電性を維持した。

化学構造の設計にあたっては、アルカリ(OH<sup>-</sup>)による分解反応の起点となる構造の排除、メチル基等の置換基による保護効果を考慮した。具体的には、図5に示す主たるアルカリによる分解反応の抑制を考慮した。AEM1-MImのイミダゾリウム基は、メチレンとベンゼン環を介して主鎖に接続するベンジル構造をとっていることから、メチレン炭素が、OH<sup>-</sup>の攻撃を受け分解する(図5左)。AEM2で主鎖に直接イミダゾリウム基を結合させたところ、イミダゾリウム基が隣接した場合に主鎖の水素がOH<sup>-</sup>により引き抜かれて起きるβ脱離反応が起きた(図5中央)。そこで、イミダゾリウム基が隣接できないようにスペーサーとしてスチレンを共重合させ



図5 イミダゾリウム型アニオン膜の分解機構

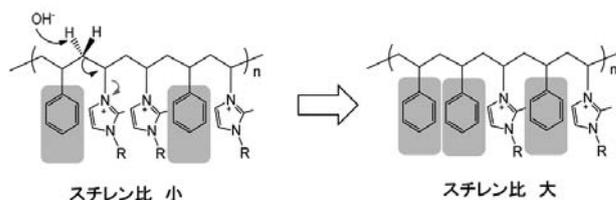


図6 共重合スチレン比の違いによる構造変化

た AEM3 を作製した。

共重合によって一定の耐久性向上を実現できたが、評価時間が長くなるにつれ、ゆっくりと進行する加水分解(開環)反応(図5右)が顕著化した。そこで、イミダゾリウムの2位にメチル基を導入した AEM4 を作製したところ、長期耐久性に大幅な改善が見られ、1,200時間の耐久性を実現した。

## 5 更なるアルカリ耐性向上に向けた分子設計

放射線グラフト重合ではラジカル重合によりグラフト鎖が導入されるため、AEM4における共重合グラフト鎖中のスチレンとイミダゾリウム塩の配列は完全にランダムである。スチレン比が小さい場合、図6左に示すように、β脱離反応を引き起こすイミダゾリウム塩の隣接が多く発生する。このため、スチレン比を多くすることで隣接する確率が減り、耐久性向上が期待できる。更にイミダゾリウムが全く連続しない、ビニルイミダゾリウムとスチレンを完全交互重合化する試みを現在進めている。

AEMのアルカリ耐性は、分解反応の抑制によって向上できるが、膜の機械的強度の起源や、導電率に係るOH<sup>-</sup>が伝導する経路(アニオン伝導パス)の解明も、高耐久、高導電性のAEMを作製する上で重要な開発要素になる。そこで、中性子や放射光等の量子ビームを用いて、AEMの中性子小角散乱(SANS)並びにX線小角散乱(SAXS)測定を行い、

構造解析を進めた。SANS 測定では、軽水素と重水素の散乱長の違いを利用して、高分子材料の親水・疎水性領域といった相構造を選択的に抽出できるコントラスト変調法がある。AEM4 のコントラスト変調 SANS 実験を、ドイツ・ユーリッヒ中性子科学研究所の研究用原子炉 FRM II を用いて行い、散乱波数  $2.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 2.0 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  の構造スケールを解析した。その結果、AEM4 は疎水性の結晶性 ETFE、非晶性 ETFE、そして、親水性のグラフト鎖の 3 成分から構成されていることが分かり、(1) ETFE 基材膜の結晶ラメラ相間長 (20 nm) はグラフト重合により 30 nm に広がるが結晶性は維持され、AEM が完全含水状態になっても相間長は 34 nm までしか広がらないこと。そして、(2) アニオン伝導パスはイミダゾリウム塩のみではなく、共重合したスチレンを含むグラフト鎖全体で形成されていることが明らかになった。このラメラ構造の維持が、グラフト型 AEM の高い機械的強度の発現に、そして、グラフト鎖全体でアニオン伝導パスを形成していることが、導電性の向上に寄与していることが分かった<sup>2)</sup>。以上の結果は、SANS 測定が機能性材料の設計に際して強力な解析ツールになることを示している。

## 6 水加ヒドラジン燃料電池<sup>3)</sup>

白金を必要としないアルカリ型燃料電池のもう 1 つの大きな特徴は、液体燃料が使用可能な点である。開発しているグラフト型アニオン膜は、ダイハツ工業(株)で開発を行っている、小型でコンパクトカーにも搭載可能な直接水加ヒドラジン型燃料電池 (DHFC) 用の電解質膜としての利用を予定している。水 1 分子が結合した水加ヒドラジンは非常に安定な化合物で、使用する低濃度では着火すらない。この水加ヒドラジンを燃料とする DHFC システムは、出力の高さ、液体燃料の自動車への搭載の簡易性、液体のためガソリンスタンド等の既存インフラが使用可能等、多くの利点を有する。

直接水加ヒドラジン燃料電池 (DHFC) の構成は、**図 1** のアルカリ型燃料電池と同一で、水素の代わりに水加ヒドラジンをを用いる点が唯一の違いである。メタノールや天然ガスを燃料とする燃料電池では発

表 1 直接水加ヒドラジン型燃料電池の模式図

空気極(陽極)の反応	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
燃料極(陰極)の反応	$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+$ $4H^+ + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$
全体の反応	$O_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O$
起電力: 1.61 V, 理論効率: 100%, エネルギー密度: 19.9 kJ ml <sup>-1</sup>	
cf. 水素燃料電池	
起電力: 1.23 V, 理論効率: 83%, エネルギー密度: 8.3 kJ ml <sup>-1</sup> (液化水素)	

電時に二酸化炭素が排出されるが、DHFC では排出される二酸化炭素はゼロである。

DHFC の発電原理を表 1 に示す。陽極で水と酸素との反応によって生成した水酸化物 (OH<sup>-</sup>) イオンが、陰極でヒドラジンと反応して窒素と水を生成する。そして、DHFC の理論起電力、効率、エネルギー密度はいずれも水素燃料電池を凌駕しており、コンパクトかつ高出力の燃料電池になり得ることが分かる。

## 7 おわりに

放射線グラフト重合と中性子、放射光等の量子ビームを活用することで、従来のアニオン膜の問題点を克服する材料ができてきた。電池性能についても、最近イギリスのグループから、プロトン型に匹敵する出力を示すアルカリ型燃料電池の報告もなされてきており、原理の実証が進んでいる<sup>4)</sup>。量子ビームの「作る」技術と「見る」技術を活用し、DHFC を搭載した燃料電池自動車の市場化をダイハツ工業(株)と共同で目指していく。

### 【謝辞】

本研究は、(国研)科学技術振興機構 (JST) の先端的低炭素化技術開発事業 (ALCA) の助成を受けて実施された。

### 参考文献

- 1) J. R. Varcoe, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3135-3191 (2014)
- 2) Y. Zhao, *et al.*, *Soft Matter*, **12**, 1567-1578 (2016)
- 3) K. Asazawa, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8024-8027 (2007)
- 4) L. Wang, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 2154-2167 (2017)