

N207

アニオン交換膜型燃料電池用細孔ファイリング電解質膜の開発

(東工大資源研)○(学)丁 香美

(東工大資源研)(正)田巻 孝敬・(正)大橋 秀伯・(東工大資源研・東大院工)(正)山口 猛央*

1. 緒言

アニオン交換膜型燃料電池(Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC)は、カソードでの還元反応により生成された OH^- イオンがアニオン交換膜(AEM)を介してアノードへ移動し、燃料との酸化還元反応により発電する燃料電池である(図1)。AEMFCは小型化、軽量化が可能で、電極の触媒として白金

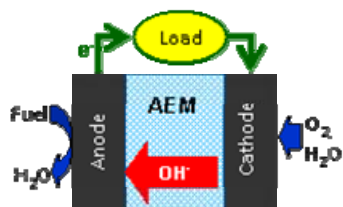


図1. アニオン交換膜型燃料電池の概念図

以外の Fe/Co/Ni などの金属が使える¹ため低コスト化が可能で、かつメタノール、ヒドラジンなど多様な液体燃料を用いることができるため高エネルギー密度化が可能である。

しかし、AEMFC の重要な要素であるアニオン交換膜の開発はまだ初期段階であり、実用化のためには化学的安定性と高 OH^- 伝導度と燃料透過抑制性が同時に求められているが、それらを両立させる膜は開発されていない。

本研究では、AEM の問題の解決を目指し、機械強度の強い多孔質ポリマー基材に芳香族系アニオン交換ポリマーを充填した AEMFC 用新規芳香族系細孔ファイリング膜(PF 膜)を開発する。一般に電解質膜中では運動性の異なる自由水、束縛水、不凍水の三種類が存在するが²、PF 膜では基材によりイオン交換ポリマーの膨潤が抑制されるため、含水状態においても自由水を含まず不凍水が支配的となる特性を持っている^{3,4}。そのため、燃料の透過が抑制されると共に、膜中の官能基密度が高くなり、高伝導度が確保出来ると期待される。

また、一般に AEM のイオン交換基として用いられる 4 級アンモニウム基 $[\text{R}_4\text{N}^+]$ は、 OH^- の求核置換反応と酸塩基反応により分解されやすいため、膜の劣化を引き起こす⁵。PF 膜にすることにより、膜中に運動性の低い不凍水が支配的となり⁴、 OH^- が求核置換反応を起こすための十分なエネルギーを得にくく 4 級アンモニウム基の分解が抑制されると考えられる。

AEM の $[\text{R}_4\text{N}^+]$ 基はベンジルクロロメチル基を持つポリマーをアミン化することによって得るが、膜の耐久性を高めるためジアミン(架橋剤)を用いて架橋を行う。架橋により膜の膨潤が抑制されるため、官能基密度が高くなり伝導度が向上するが⁶、過剰な架橋は逆に OH^- のモビリティを妨害し伝導度の低下に繋がると考えられる。また、架橋剤のアルキル鎖の長さは β カarbon の電子密度を変化させ、 OH^- の求核置換反応性を変

えるため安定性に影響を与えると考えられる。

本発表においては PF 膜の長所を生かした AEM の開発とアルキル鎖の異なる架橋剤がキャスト膜と PF 膜に与える影響を検討する。

2. 実験

芳香族系アニオン交換ポリマー(AM-APS*)のキャスト膜と AM-APS を多孔質ポリマー基材に充填した細孔ファイリング膜を作製した。アルキル鎖の長さの異なる 2 種類の架橋剤、tetramethylethanediamine(TMEDA)と tetramethylhexanediamine(TMEDA)を用い各々の膜を架橋させ、 30°C 、相対湿度 100%におけるイオン伝導度と 30°C における 10wt%メタノール水溶液(MeOH)でのメタノール透過性を測定した。

3. 結果及び考察

図 2 の棒グラフで MeOH 透過性測定の結果を示す。TMEDA を用いた PF 膜で MeOH 透過が最も抑制され、同じ架橋剤を用いたキャスト膜に対し

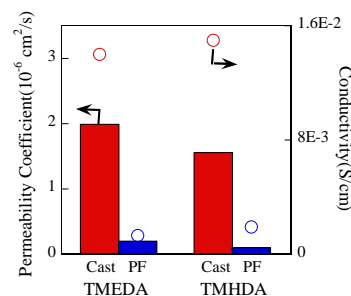


図 2. Cast 膜と(赤)PF 膜(青)の 30°C でのメタノール透過性(棒)と 30°C 、RH100%での OH^- 伝導度(プロット)

いたため十分な OH^- 伝導性を示した。キャスト膜間での架橋剤による伝導度の差は見られなかった。

PF 膜では基材の膨潤抑制効果により透過が抑制されたが、伝導度も共に減少した。中イオン交換ポリマーの構造制御が充分でなく、 OH^- の伝導パスが十分に形成されなかったためだと考えられる。また、架橋剤の影響が現れなかった理由としては、用いた AM-APS のクロロメチル基の量が少なかったため、架橋度が低かったためだと考えられる。現在、さらに架橋剤や架橋密度が燃料透過と伝導度と耐久性に与える影響に関して検討を行っている。

*謝辞 AM-APS ポリマーは、AGC エンジニアリング(株)社から提供いただきました。感謝を申し上げます。

[参考文献]

- [1] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, *Fuel Cells*, 2005, **5**, 187 [2] K. Nakamura, T. Hatakeyama, et al., *Polymer*, 1983, **24**(7), 871-876 [3] T. Yamaguchi, H. Zhou et al., *Adv. Materials*, 2007, **19**, 592-596 [4] N. Hara, et al., *J. Phys. Chem.*, 2009, **113**, 14 [5] T. Sata, M. Tsujimoto, et al., *J Membrane Sci.*, 1996, **112** (2), 161 [6] J.S. Park, et al., *Macromol. Symp.*, 2007, **249-250**, 174-182

*Tel:045-924-5254/E-mail: yamag@res.titech.ac.jp