

貴金属フリー液体燃料電池における水分子とOH⁻イオンの 拡散および電解質膜の微細構造の解析

Analysis of water and OH⁻ ion diffusion and micro structure of
polymer membrane on precious metal free liquid feed fuel cell

副題「中性子ラジオグラフィによるアニオン伝導状態の観測」

Observation of Anion conduction by neutron radiography

山本 和矢¹⁾, 西野 英里子¹⁾, 山口 進¹⁾, 田中 裕久¹⁾, 酒井 卓郎²⁾

Kazuya YAMAMOTO, Eriko NISHINO, Susumu YAMAGUCHI, Hirohisa TANAKA, Takuro SAKAI

¹⁾ ダイハツ工業株式会社 ²⁾ 日本原子力開発研究機構

(概要) CO₂排出低減の目的で燃料電池車の普及が期待されている。我々は低コストで白金を使わない新規アニオン交換形燃料電池 (AEMFC) の開発を進めている。AEMFCはまだ研究が始まったばかりで、高性能化のためには基礎的な現象解明から行う必要がある。今回の中性子ラジオグラフィでは材料開発、特に電解質膜開発に役立てるために、中性子ラジオグラフィによるOH⁻イオン伝導状態の可視化を目的とした。本実験では、OH⁻イオンの移動現象を捉えることはできなかったが、今後の実験の指針を得ることができた。尚、本研究はダイハツ工業株式会社と日本原子力開発研究機構の共同研究であるアニオン交換膜の開発として、文部科学省の競争的資金「先端的低炭素化技術開発プログラム (ALCA)」に採択された。

キーワード：燃料電池、アニオン交換形電解質膜、イオン伝導、中性子ラジオグラフィ

1. 目的

ダイハツでは、電極触媒に貴金属を使用する必要がなく、エネルギー密度が水素よりも高い液体燃料である水加ヒドラジンを使用するアニオン交換形燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。しかし、現状の燃料電池では膜の燃料バリア性が低く、空気極へ透過した大量の燃料からOHラジカルが発生することによる膜の早期劣化が問題である。これはイオン伝導度と燃料バリア性はトレードオフの関係にあり、出力密度を得るためには、イオン伝導度を高くし、燃料バリア性を低くせざるを得ないためである。今後、さらに出力密度と燃料バリア性の向上を両立するためには、OH⁻イオンの移動経路を明確にし、最短距離で移動させるような分子設計する必要があると考えている。そこで今回、電解質膜中のOH⁻イオンの移動現象を捉えることを目的として中性子ラジオグラフィによる実験を行った。

2. 実験方法

電解質膜サンプルはγ線グラフト重合膜 (日本原子力開発研究機構 高崎研究所 前川研究室との共同研究) を用いた。グラフト膜は、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) にγ線を照射し、グラフト鎖としてクロロメチルスチレン (CMS) をグラフト重合することで作製した。CMS 末端に3級アミンを反応させることでアニオン交換基となる4級アミンを形成させ、アニオン交換能を有する電解質膜サンプルを作製した。作製した膜の分子構造を図1に示す。

図2に今回の実験に用いた装置の概略図を示す。図2-1は中性子ラジオグラフィ用セルの断面図、図2-2にはセルの側面図を示す。セルは中性子の透過を遮断しないように石英で膜をはさみ、さらにその外側からガラス繊維強化エポキシ樹脂 (GFRP) で固定した。電極aは水面に平行、電極bは水面に垂直に配置し、最近接距離を5mmとした。これにより、電極aに到達した溶液から流れるOH⁻イオンを捉えられると考えた。電極間に1Vの電位を負荷させた状態で、このセルの下端をH₂OまたはD₂Oまたは1N-KOHのD₂O溶液を入れたシャーレに浸漬させた。膜が吸収した水が電極aに到達した時 (状態①)、すなわち水が電気分解されOH⁻イオンが発生したと考えられる状態からラジオグラフィ測定を開始した。測定は、電極bに水が到達した段階 (状態②) まで行った。浸漬から実験終了までの電流をモニターすることで、図3のような電流値の変化が得られるため、各電極まで水が達したことが判断できる。事前に電極aの位置や締め付けトルク、2本のGFRPの間隔を調整し、吸収した溶液がシャーレ浸漬から約100秒後に電極aに到達し、約300秒後に電

極bに到達するように設定した。

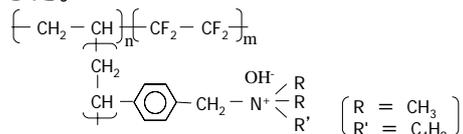


図 1. グラフト重合膜の分子構造

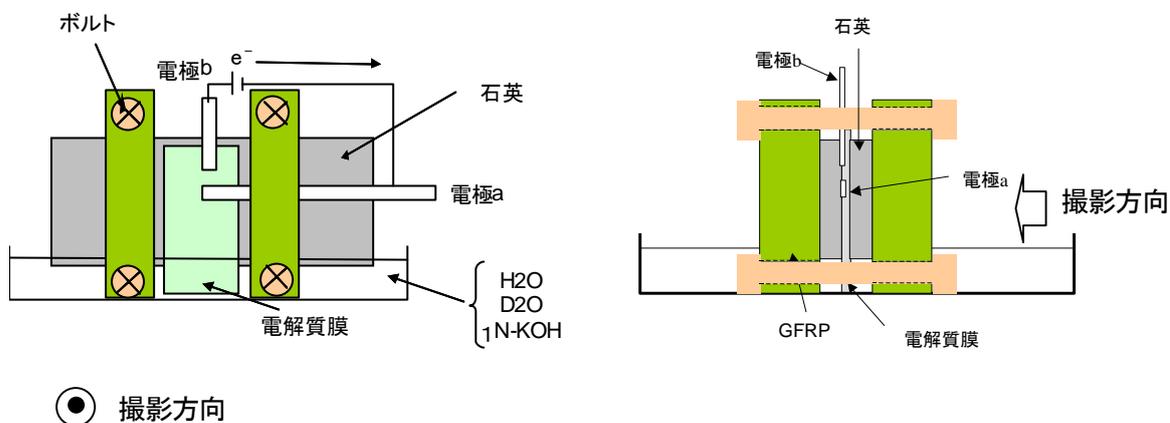


図 2-1 中性子ラジオグラフィ用セルの断面図

図 2-2 セルの側面図

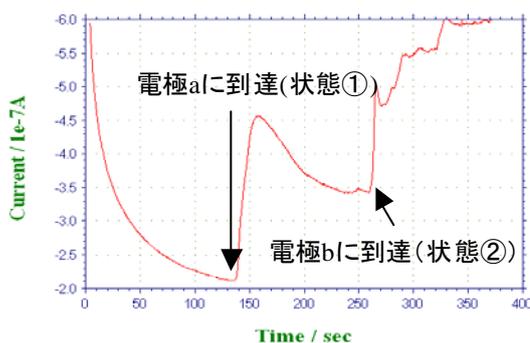


図 3 電極 a-b 間の電流値と時間の関係

3. 研究成果

図 4 に実験結果の一例を示す。図 4 は電極 a に水が到達したとき（状態①）のラジオグラフィ像である。膜が吸収した H₂O が黒い影として撮影できている。さらに OH⁻ 伝導を確認するため、電極 a と b の最近接部分の拡大図を右に示す。電極 a と b の中間に位置するポイントでは中性子ラジオグラフィから状態①状態において OH⁻ イオン伝導として確認できなかった。これは電気伝導に寄与する OH⁻ イオンの濃度が小さいため、H₂O とグラフト重合膜中に含まれる H 原子に対して明確なコントラストが得られなかったと考えられる。

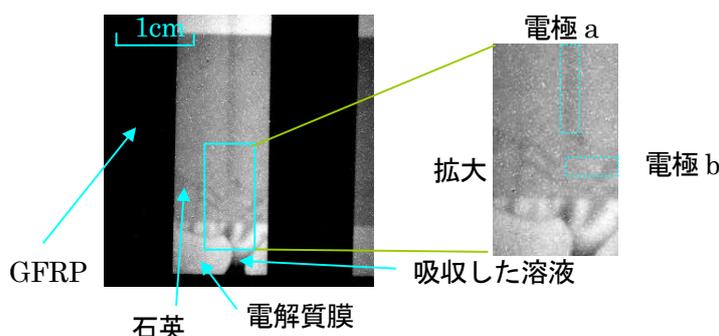


図 4 溶液を吸収した電解質膜のラジオグラフィ像

4. 結論・考察

電解質膜開発には、OH⁻イオン伝導メカニズムの解明は必要不可欠だと考えている。しかし今回の実験では、OH⁻イオンを視覚的に捉えることはできなかった。捉えられなかった要因として電流に寄与するOH⁻イオン濃度が小さいため、コントラストとして得られなかったと推測する。分子レベルの移動を捉えるためには、OH⁻イオンの高濃度化・移動速度の減速化を進める必要がある。

5. 引用(参照)文献等

[1]] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8024-8027.