

アルカリ膜形燃料電池 (AMFC) 用電解質材料の 開発と発電性能

柳 裕之・福田 憲二

株式会社トクヤマ 開発センター

〒305-0821 茨城県つくば市和台40

Electrolyte Materials for Alkaline Membrane Fuel Cells (AMFC) and Their Cell Performances

Hiroyuki Yanagi, Kenji Fukuta

Corporate Development Dpt., Tokuyama Corporation

40, Wadai, Tshukuba, Ibaraki 300-4247, Japan

Abstract: Recently the alkaline membrane fuel cells (AMFCs) enhance their presence because of the possibility of non-precious-metal catalyst and low overpotential at cathodic reaction. The anion exchange membrane (AEM) and ionomer for AMFCs should be key materials in order to achieve the practical performance as fuel cells. We are developing anion exchange membranes and anion-conducting ionomers for AMFCs, which have hydrocarbon type main chain and quaternary ammonium unit. The optimized AMFC shows better performance in H_2 / O_2 system. The cell performance strongly depends on CO_2 gas. Carbonation of the alkaline membrane easily occurred in ambient air. The absorbed CO_2 gas in alkaline membrane should be released through power generation of AMFC. This phenomenon was called “self-purging” and it will prevent from lower ion conductivity of alkaline membrane during power generation of AMFC.

Keywords: alkaline membrane, ionomer, fuel cells, CO_2 adsorption, self-purging

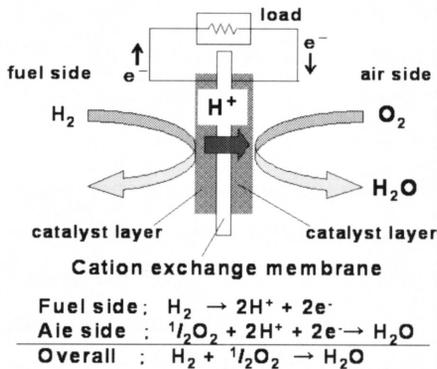
1. はじめに

化石燃料に依存しない高効率なエネルギーシステムが期待される中で、燃料電池は高効率エネルギー変換技術として中核をなす技術の1つであり、コストを含めた実用化技術の完成が切望されている。現在主流のプロトン伝導形燃料電池 (PEMFC) は水素燃料で十分な発電性能を有するものの、用いられる触媒は、その強酸性雰囲気のため白金系貴金属にほぼ限定されており、貴金属の高コストと少資源量が課題となっている。一方、宇宙用として初期に検討されたアルカリ形燃料電池はラネーニッケル等の非白金系触媒を用いることが可能であることが報告されている[1]。近年、従来のアルカリ溶液隔膜をアルカリ形イオン交換膜 (アニオン交換膜) で代替したア

ルカリ膜形燃料電池 (Alkaline Membrane Fuel Cell, AMFC) が注目を集めている[2, 3]。AMFCの作動機構を図1に示す。プロトン伝導形に比べて、電解質膜を通るイオンの極性と向きが反対になるだけで、全反応式、起電力には何ら変わらない。触媒周りの環境が強アルカリ性となるため、貴金属触媒だけでなく、Fe, Ni, Co等の遷移金属元素も触媒として使用可能であることが報告されている[4]。アルカリ条件下ではカソードにおける酸素還元過電圧の低下などのメリットも示されている[5]。一般的なアルカリ膜形とプロトン伝導形の燃料電池の比較を表1に示した。種々の利点の一方で、アルカリ膜形ではアニオン交換基である四級アンモニウム塩基の耐熱性の低さ、電解質全体のイオン伝導性の低さが懸念されている。なお、高濃度KOH水溶液を電解質とするアルカリ形燃料電

池では、空気中のCO₂吸収と引き続きK₂CO₃の析出による触媒電極層の閉塞による出力の急激な低下が問題とされていたが[6]、AMFCではK⁺などのカチオン源がないため、これらの懸念はないと思われる。一方で空気中のCO₂吸収によるアルカリ性の低下など、発電特性へのCO₂の影響が懸念されており、本報では、AMFCにおける電解質材料特性と発電性能の関係、および、CO₂が発電性能に与える影響について報告する。

(a) Proton exchange membrane type



(b) Alkaline membrane type

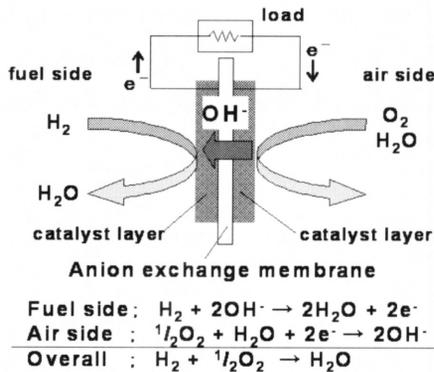


図1. アルカリ膜形燃料電池の作用機構

表1. アルカリ膜形とプロトン伝導形の燃料電池の比較

Anion exchange Membrane	? Items ?	Cation exchange Membrane
OH ⁻ conductive	Counter ion	H ⁺ conductive
	Ion-exchange group	-SO ₃ ⁻ , (-PO ₄ ⁻ , -CO ₂ ⁻)
ΔPt free catalyst available ΔAdvantage for cathode O ₂ reduction	Features	ΔHigh ion conductivity ΔExcellent lonomer solution
▼Low ion conductivity ▼Low thermostability ▼Influence of CO ₂	Issues	▼High cost materials ▼Fuel crossover

2. アニオン交換膜の物性

表2に我々が開発した燃料電池用アニオン交換膜の特性を示す[7, 8]。いずれも炭化水素系のポリマー主鎖に四級アンモニウム塩基のアニオン交換基を有する。膜材料や製法の変更によって、既存電気透析用のイオン交換膜の200 μm厚から10 μm厚まで膜厚を大幅に低減しながらも、高い機械的強度を維持したのが特徴である。

表2において、A201は比較的厚く取扱い性に優れ、一方でA901は薄膜化技術を進展させ膜抵抗を更に低減させたものである。いずれも1.7mmol/gと高いイオン交換容量を示し、CO₂の影響を排除するためにN₂雰囲気中で測定したOH⁻イオン伝導度は約40mS/cm (23°C、90%RH中)であった。このイオン伝導度は、Nafion[®]に代表されるプロトン伝導形膜 (84mS・cm⁻¹) に比べればわずかに低い。膜厚も考慮した膜抵抗 (膜厚50μmのNafion[®]: 15mS・cm⁻²) では遜色ないレベルであると思われる。

表2. AMFC用アニオン交換膜の物性

Properties		A201	A901
Thickness	/μm	28	10
Ion-exchange capacity	/mmol・g ⁻¹	1.7	1.7
Water content	/-	0.25	0.15
Ion conductance ¹⁾	/mS・cm ⁻²	11	29
Ion conductivity ¹⁾	/mS・cm ⁻¹	42	38
Burst strength	/MPa	0.4	0.2
Dimensional change	wet⇌dry		
MD	/%	2	1
TD	/%	6	4

1) Two probe method for in plane conductivity measurement at 23 °C, 90%RH under N₂ atmosphere

四級アンモニウム基を有するアニオン交換膜において、最も懸念されるのは熱安定性である。開発膜の耐熱性を評価した結果を図2に示す。隔膜はA201で、OH⁻形とした膜を水、メタノール中に80°Cで浸漬し、イオン交換容量の変化を耐熱性の指標とした。図に示すように、2300時間後でもイオン交換容量は初期の97%を保っており懸念された耐熱性の低さは認められていない。もちろん、これらは材料の基礎特性を評価したものであって、今後、

促進条件や発電状態での耐久試験などを進めると共に更なる耐熱性の向上を目指していく予定である。

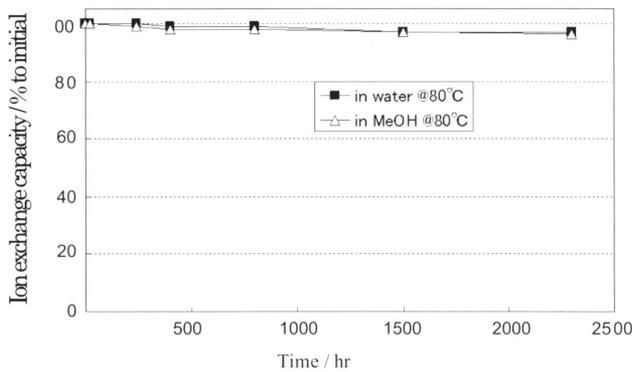


図2. アニオン交換膜の熱安定性
80°C in water (■) and in MeOH (△).

3. アニオン伝導イオノマーの特性

アルカリ膜形燃料電池を実現するためには、アニオン交換膜だけでなく、触媒電極層中のイオン伝導を担うイオノマーの開発が必須である。プロトン伝導形ではNafionなどのフッ素系イオノマーの優れた特性が良く知られているところであるが、アニオン伝導形では十分な特性を示すイオノマーはこれまで知られていなかった。我々は、種々の骨格、交換容量の溶媒可溶性ポリマーを検討し、表3に示す炭化水素系のアニオン伝導イオノマーを開発した。

表3. アニオン伝道イオノマーの物性

State	Features	A3ver.2	AS-4
solution	Polymer concentration/ wt%	5	3~5
	Solvent	Tetrahydrofuran & 1-Propanol	1-Propanol
membrane (cast film)	Ion-exchange capacity/ mmol·g ⁻¹	0.7	1.3
	Ion conductivity/mS·cm ⁻¹ (HCO ₃ ⁻ form)	2.6	13
	Solubility to solvent		
	Water	not soluble	not soluble
MeOH	not soluble	not soluble	
EtOH	not soluble	not soluble	

アニオン伝導イオノマーに要求される物性としては、高いイオン伝導性、触媒インクを調整する溶剤への可溶性、触媒層形成後の水、エタノールなどへの不溶性などがある。これらを満足する最初のイオノマーとして開発され

たA3 ver.2であったが、イオン交換容量が0.7mmol/gと低く、イオン伝導度も上記隔膜に比べておよそ1桁低いものであった。イオン交換容量を増し、かつ、ポリマー分子構造の最適化により溶剤不溶性を持たせることに成功したのがAS-4である。AS-4ではイオン交換容量は1.3mmol/gに倍増され、イオン伝導度も13mS/cmと隔膜並みになっている。なお、ここでイオン伝導度はイオノマーをHCO₃⁻型にして測定している。後述のようにアニオン交換膜のHCO₃⁻型でのイオン伝導度はおよそ10mS/cmであるのでAS-4の13mS/cmは概ね隔膜並みと判断される。

これらのイオノマーを用いてAMFCの出力評価した結果を図3に示す。燃料に水素 (50ml/min)、酸化剤として大気 (200ml/min)、触媒にはPtを用いている。また、隔膜にA801とあるのは、表2のA201の膜厚のみを17μmにした隔膜を指している。膜電極接合体 (Membrane electrode assembly : MEA) の構成や評価条件が最適化できているわけではないが、同一手法による比較でA3 ver.2でピーク出力密度22mW/cm²が、AS-4で95mW/cm²と大きく向上している。触媒電極層におけるイオノマーのイオン伝導度向上の効果が現れたものと考えている。

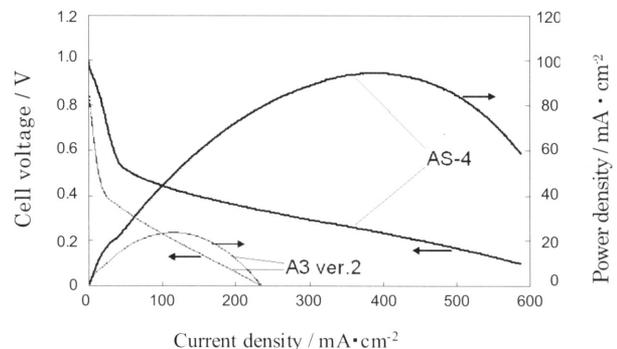


図3. イオノマー特性差による発電性能の違い

[MEA composition] Membrane :A801 Ionomer :AS-4orA3 ver.2 Ptamount :0.5mg/cm²
[measurement condition] Cell temp. :50°C Anode :95%RH H₂ Cathode :95%RH air

4. アニオン交換膜へのCO₂吸収

先に述べた通り、AMFCではアルカリ形燃料電池のような炭酸塩の析出による電極層の閉塞は予測されない。一方で、CO₂吸収については、強塩基性のアニオン交換膜が空気中のCO₂を吸収することは容易に想像される。そこで、アニオン交換膜に吸収されたCO₂量を、OH⁻、

CO₃²⁻、HCO₃⁻の3種類の対イオンを定量することで評価した。図4は、OH⁻型のアニオン交換膜A201を水中から空気中に取出し、取出してから時間（空気への暴露時間）に対し各対イオンの量をプロットしたものである。定量に際しては各対イオンをCl⁻で遊離させ、これをWarder法により多段階滴定して求めた。

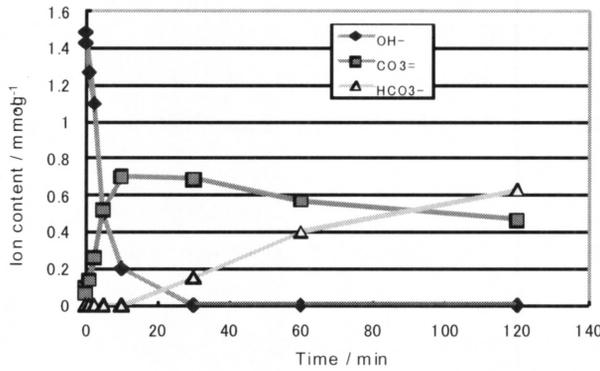


図4. A201膜を大気に曝露した時の対イオンの変化

評価前の予測を大きく覆し、空気中のCO₂はアニオン交換膜に速やかに吸収され、わずか30分で対イオンのOH⁻は完全に消失した。これにより生じたCO₃²⁻型の膜は更にCO₂を吸収し、対イオンはHCO₃⁻へと交換されていく。図には示していないが、およそ10時間で対イオンは完全にHCO₃⁻型になることが分かっている。この時のA201膜のイオン伝導度を窒素雰囲気中で評価したところ、OH⁻型で42mS/cmであったものが、CO₃²⁻型では10mS/cmへと低下していることが分かった。

5. AMFCのself-purging現象

AMFCにおいてOH⁻がCO₂吸収によりHCO₃⁻へと中和される場合、前述の伝導度や触媒の活性低下だけでなく、極端な場合にはAMFCそのものが継続して運転できないことも懸念される。一方で、これらの懸念に対してはVarcoeらによりSelf-purgingというメカニズムが提唱されている[9]。このメカニズムは、AMFC運転時にカソードで生成したOH⁻によってアニオン交換膜内の対イオンが再交換されるというもので、VarcoeらはFT-ラマンによってHCO₃⁻からOH⁻への交換を確認したとしている。

このSelf-purgingを、より直接的に確認することを試みた。図5はHCO₃⁻型のアニオン交換材料を用いて作成したAMFCを、触媒にPt、燃料に水素、酸化剤には高純度

空気 (CO₂: 0.1ppm以下) を用いて出力評価した結果である。運転開始直後のI-V曲線ではピーク出力密度は高々26mW/cm²であったのに対し、0.2V定電圧で6時間運転後のI-V曲線ではピーク出力は92mW/cm²まで向上している。I-V曲線の形状を見てもセル電圧が大幅に増大するなどして、発電時に触媒近傍の雰囲気に変化したことを示唆するものとする。

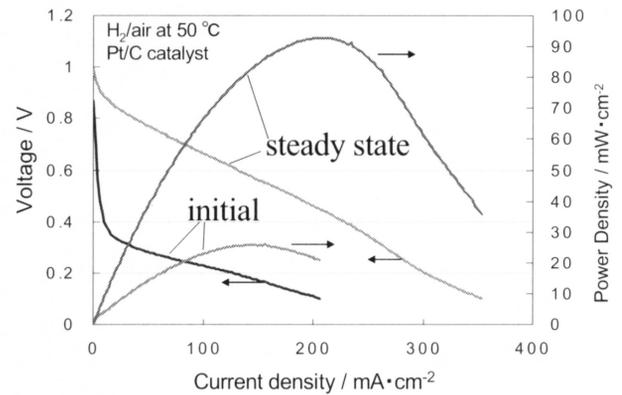


図5. self-purging前後でのI-V曲線変化

膜: A201, イオノマー: AS-4, 触媒: Pt/C (0.5mgPt/cm², 両面), 電極面積: 5cm², 燃料: 加湿水素50ml/min / 加湿純空気200ml/min, 温度50°C

この時に膜内の対イオン種を測定すると、表4に示すように、運転前には完全にHCO₃⁻であった対イオンは6時間の運転後にはOH⁻とCO₃²⁻へと交換されていた。すなわち、AMFCの発電によってHCO₃⁻イオンがself-purgeされ、OH⁻ (或いはCO₃²⁻) へと交換されたことが直接に確認されたものとする。

表4. self-purging前後での膜内の対イオン種変化

	ion conc. / μmol · cm ⁻²		
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Before	0	0	4.6 ± 0.2
After	1.1 ± 0.3	1.2 ± 0.2	0

更なる確認を得るために、運転中のAMFCのアノード排ガスラインに質量分析計を直結し、Self-purgingにより放出されるCO₂の直接観察を試みた。結果を図6に示す。定電流運転中のAMFCにおいて、電流密度を増大させた直後にアノード排ガス中にCO₂が放出されることが直接観察された。従って、発電によってHCO₃⁻イオンが対イ

オン交換され、アノードからCO₂としてSelfpurgされていることが確認されたものとする。なお、図6からは、電流密度の増大に伴いSelfpurgingが進行し、かつ、電流密度に応じた定常値に落ち着くことが示唆されるが、これらの詳細なメカニズムは未だ不明である。AMFCの特性向上を図っていくためにもこれらメカニズムの詳細な説明が期待される。

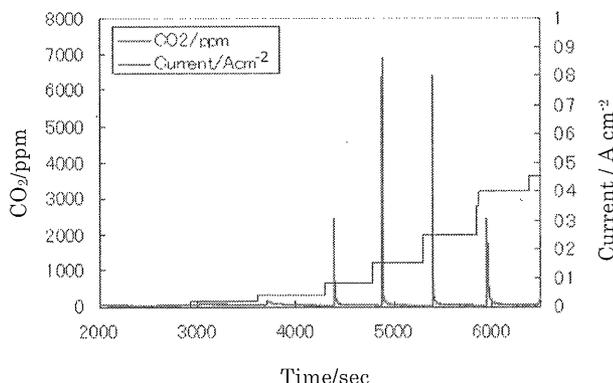


図6. AMFCのself-purgingによるCO₂ガスの放出
膜：A201, イオノマー：AS-4, 触媒：Pt/C (0.4mg-Pt/cm², 両面), 電極面積：5cm², 燃料：加湿水素40ml/min / 加湿純空気100ml/min, 温度50°C

6. AMFCの出力評価と連続発電特性

これまでに開発してきたアニオン交換膜：A901、アニオン伝導型イオノマー：AS-Xを用いて、MEAの構成や評価条件を最適化して得たAMFC出力曲線を図7に示す。触媒にはPt、燃料に水素、酸化剤には酸素を用いている。評価条件が極端である点は課題であるが、AMFCにおいても465mW/cm²という高い出力が得られることが確認された。これは、プロトン型燃料電池の数分の1程度であり、今後の材料やシステムの開発によるAMFCの可能性強く示唆するものである。

AMFCに関しては発電時の耐久性についても課題があることが指摘されている[10]。図8に100mA/cm²で連続発電させた場合の、起電力とセル抵抗の変化を示した。この条件では200時間以上に渡って、安定した発電性能を示すことが明らかとなった。今後、更なるMEA構造の改善により長期の安定した発電性能を達成することが期待される。

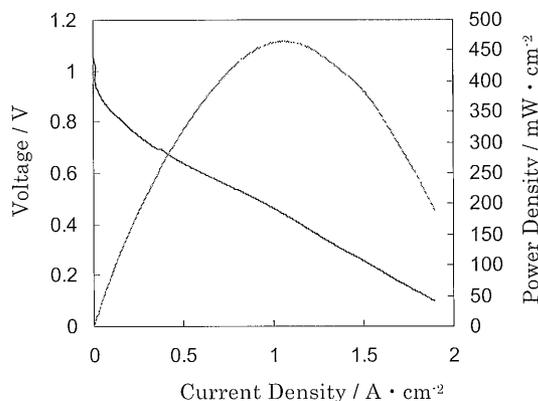


図7. 最適化されたAMFCのI-V曲線
膜：A901, イオノマー：AS-X, 触媒：Pt/C (0.5mg-Pt/cm², 両面), 電極面積：5cm², 燃料：加湿水素1l/min / 加湿酸素2l/min, 温度55°C

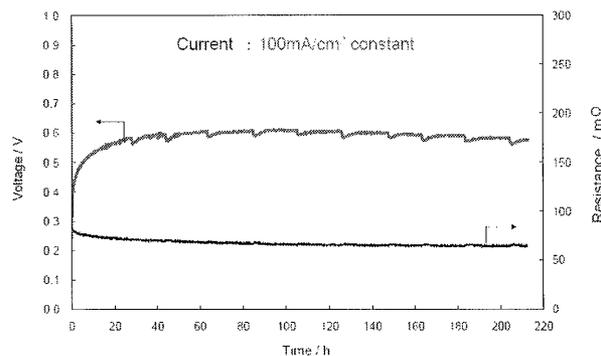


図8. AMFCの連続発電特性
膜：A201, イオノマー：AS-X, 触媒：Pt/C (0.5mg-Pt/cm², 両面), 電極面積：5cm², 燃料：加湿水素100ml/min / 加湿純空気200ml/min, 温度50°C

7. おわりに

現在の固体高分子形燃料電池の主流となっているプロトン伝導形とは反対側pH領域を用いるアルカリ伝導形のAMFCの材料開発状況とその発電特性について、我々の最近の開発状況を報告した。CO₂の問題や高性能非貴金属触媒の開発など、超えなくてはならない課題は多いが、その可能性は大きいと感じている。今後、触媒を含めて本格的な研究開発が期待されており、我々の電解質材料が少しでもAMFCの開発を加速できるように、更なる材料開発を進める予定である。

参考文献

1. T. Kenjo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 2553(1981).

2. Z. Ogumi, K. Matsuoka, S. Chiba, M. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, *Electrochemistry*, **70**, 980 (2002).
3. J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. Lam How Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll, D. C. Apperley, *Chem. Mater.*, **19**, 2686 (2007).
4. K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1 (2007).
5. H. A. Gasteiger, FC EXPO 2008, Technical conference FC-10 (2008).
6. 城上保、「燃料電池技術とその応用」、竹原善一郎監修、テクノシステム、第3章アルカリ電解質型燃料電池開発の現状、p.71(2000).
7. H. Yanagi, K. Fukuta, *ECS Transactions*, **16**, 257 (2008).
8. K. Fukuta, H. Inoue, S. Watanabe, H. Yanagi, Abstract of 215th ECS Meeting, #312 (2009).
9. L. A. Adams, S. D. Poynton, C. Tamain, R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, *ChemSusChem*, **1**, 79 (2008).
10. Sihmshon Gottesfeld,, Meet. Abstr. - Electrochem. Soc. 802 1015 (2008).