

アニオン交換型燃料電池用電解質膜の研究開発

三神 武文¹, 佐藤 貴裕¹, 西村 通喜², 古屋 雅章², 横田 尚樹³, 島田 愛生³
(¹山梨県工業技術センター, ²富士工業技術センター, ³タカハタプレシジョンジャパン(株))

Research and development of anion exchange electrolyte membrane for fuel cells

Takefumi MIKAMI¹, Takahiro SATO¹, Michiyoshi NISHIMURA², Masaaki FURUYA², Naoki YOKOTA³ and Manai Shimada³
(¹Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, ²Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center, ³TAKAHATA Precision Japan Co., Ltd.)

要約: プロトン交換膜に代わりアニオン交換膜(陰イオン交換膜)を用いた固体高分子形燃料電池が近年注目されている。この方式ではより安価な金属触媒や構成材料が使用可能で、液体燃料の使用に適するなどの利点があるが、電解質膜の耐久性などに課題がある。本研究ではこの重要材料であるアニオン交換膜を研究した。イオン交換基としてトリメチルアンモニウム基(TMA)を有するブロック共重合型の芳香族ポリエーテルで作製した膜のイオン伝導性は優れていたが、アルカリ雰囲気中での耐久性試験後はイオン伝導度などが大きく低下し安定性は不十分であった。そこで長鎖アルキルアンモニウムや環状アンモニウムなどの各種イオン交換基を有する電解質膜を合成・評価したところ安定性の向上が確認された。

Abstract: The polymer electrolyte fuel cell (PEFC) which used the anion exchange membrane instead of the proton exchange membrane has attracted attention in recent years. Although this system has a subject in durability of electrolyte membranes, there is an advantage such as the availability of an inexpensive metallic catalyst and constituent material, and the suitability for use of liquid fuel. In this research, the anion exchange membrane which is this important material was studied. The membrane consisted from block copolymer type aromatic polyether having trimethyl ammonium (TMA) as an ion-exchange group showed excellent hydroxide conductivity. After the durability test in an alkaline environment, a stability of the membrane was insufficient for the decrease of conductivity. Therefore, the electrolyte membrane having various ion exchange groups such as cyclic or long-chain alkyl ammonium were synthesized. As a result of evaluating these membranes, an improvement of stability was observed.

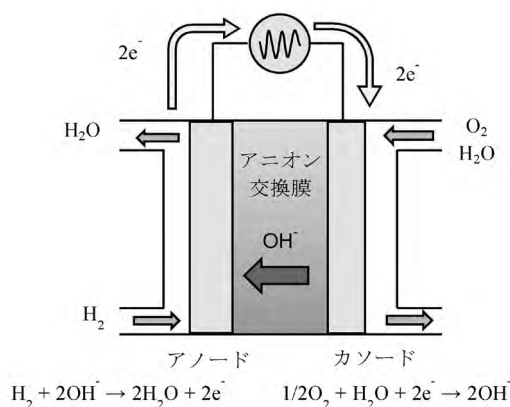
1. 緒言

燃料電池は次世代のエネルギー源として期待されている。燃料電池にはいくつかの方式があるが、高分子電解質膜を使用する固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型・低温作動可能などの利点から様々な用途での開発が進んでいる。家庭定置用(エネファーム)や2015年市販開始予定の燃料電池自動車ではこのPEFCが使用されている。また近年ではフォークリフト用電源、ポータブル電源、僻地・災害用電源などでも活用され始めているが、広範な普及のためには高い耐久性・信頼性ととも、さらなる高性能化と一層の低価格化が必要である。

現在実用化されているPEFCは高分子電解質膜としてプロトン交換膜を使用したプロトン交換型である。この方式では高価な白金などの貴金属触媒とナフィオン®に代表されるフッ素系の電解質膜が必要ではあるが、長期

信頼性が確保されたシステムが確立されつつある。

一方でアニオン交換膜形は、水素と酸素を燃料とする点は同じであるがその化学反応が異なるため、非貴金属



触媒の利用や低い酸素還元過電圧などの利点がある。そのためより安価な材料で構成できる可能性があり近年注目を集めている(図1)。しかしプロトン交換膜におけるナフイオン®のような化学的・機械的安定性に優れた電解質膜がまだ開発されておらず、長期間の運転は達成できていない。実用化のためには高い性能と安定性を有するアニオン交換膜の開発が急務である。

本研究ではこの重要材料であるアニオン交換膜を研究した。化学的安定性に優れるエンジニアリングプラスチック類似の構造(芳香族ポリエーテル)をベースに、アニオン伝導性向上を目指しブロック共重合型の電解質膜について検討した。また安定性に優れるイオン交換基についても検討した。

2. 実験方法

2-1 試薬

Decafluorobiphenyl (DFBP), hexafluorobisphenol A (HFBPA), 4, 4'-dihydroxydiphenylether (DHDPE), ピペリジン, ピロリジン, モルホリンは東京化成工業から入手し市販のまま使用した。クロロメチルメチルエーテル (CMME), 1,1,2,2-テトラクロロエタン (TCE), 炭酸カリウム, ジメチルアセトアミド (DMAc) は関東化学から入手し, DMAcはモレキュラーシーブで乾燥後, それ以外は市販のまま使用した。トリメチルアミン水溶液, 塩化亜鉛 (THF溶液) はAldrichから入手し市販のまま使用した。その他の化学薬品は, 市販の等級のものをそのまま使用した。

2-2 ブロックポリマーの合成

親水部および疎水部からなるブロック共重合型の電解質膜とするため, 親水部・疎水部となるオリゴマー(低分子量体)を合成した。親水部はDHDPEとDFBP, 疎水部はDFPBとHFBPAを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で重合させた。仕込み化学量論比を制御することで, 鎖長と末端を制御し, 目的とする構造のオリゴマーを合成し, 白色固体として得た。

続いて合成した親水部・疎水部のオリゴマーを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で重合させた。反応溶液をイオン交換水に滴下, 白色沈殿物としてブロック共重合型のポリマーを得た。

2-3 ブロックポリマー電解質膜の作製

ブロックポリマーをTCEに溶解させ, CMME, 塩化亜鉛溶液を加え反応させた。反応終了後, 大過剰のメタノールに滴下, 沈殿物をメタノールで洗浄し, 白色固体として得た。

得られたポリマーをTCEに溶解し, 50℃に加熱したホットプレート上に水平に置いたガラス板上に広げ溶媒

キャスト法で製膜, 膜厚約50 μ m, 10×10cm角の無色透明な膜を得た。この膜をトリメチルアミン水溶液に2日間浸漬し四級化した後, 室温で1M KOH水溶液に48時間浸漬し塩基処理, 対イオンがOHに交換された淡黄色透明の膜として得た。

2-4 各種イオン交換基を有する電解質膜の合成

ブロックポリマー合成と類似の方法により各種イオン交換基を有する電解質膜を作製した。DHDPEとDFBPなどを炭酸カリウム存在下, DMAc中で重合・四級化し, イオン交換基がランダムに存在するポリマーを得た。イオン交換基としては, 環状アンモニウム, 長鎖アルキルアンモニウム基, また比較用にトリメチルアンモニウム基を有するポリマーを合成した。得られたポリマーをDMAcに溶解し, 50℃に加熱したホットプレート上に水平に置いたガラス板上に広げ溶媒キャスト法で製膜, 膜厚約50 μ m, 10×10cm角の無色透明～黄色透明な膜を作製した。続いて室温で1M KOH水溶液に48時間浸漬し塩基処理, 対イオンがOHに交換された淡黄色透明の膜として得た。

2-5 評価

NMRはJEOL JNM-ECA500により測定した。GPCは移動相として臭化リチウムを0.01Mの濃度で添加したジメチルホルムアミドを, カラムはShodex KF-805使用した。分子量はポリスチレン標準物質による検量線から算出した。

イオン交換容量 (IEC) は¹H NMRの積分値から算出した。

イオン伝導度はSolartolon 1255B/1287またはHIOKI 3532-80を用いて, 交流4端子法 (300mV, 10-100000Hz) により測定した。直径1mmの金ワイヤーを電極とし, 脱気した後に窒素で飽和させた超純水中で評価した。

含水率は乾燥重量に対するウェット重量の比率から算出した。乾燥重量は80℃で加熱真空乾燥した直後に測定した。ウェット重量は膜を超純水中に48時間以上浸漬した後, 表面の水分をペーパータオルで軽く拭き取り重量を測定した。

耐久性評価は80℃恒温槽に設置した1M KOH水溶液中に膜を浸漬し, イオン伝導度, 重量等の変化から評価した。

3. 結果および考察

3-1 ブロックポリマーの合成

はじめに親水部・疎水部となるオリゴマーを合成した(図2)。親水部オリゴマーはDHDPEとDFBPを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で反応させ, 水酸基

(DHDPE) 末端として合成した。水酸基を末端は架橋・ゲル化しやすいが、反応時間を適切に調整することで目的物を得た。疎水部オリゴマーも同様にDFPBとHFBPAを炭酸カリウム存在下、DMAc中で反応させ、フッ素 (DFBP) 末端として合成した。それぞれのオリゴマーの鎖長は仕込みの化学量論比で制御し、 ^1H , ^{19}F NMRおよびGPCから目的とする鎖長 (疎水部鎖長= x , 親水部鎖長= y)、末端構造として得られていることを確認した。

得られたそれぞれのオリゴマーを1:1で反応させブロック共重畳型のポリマーを合成した。仕込み量はNMRの積分値から算出した鎖長により決定し、DMAc中で反応させマルチブロックポリマーを得た。 ^1H , ^{19}F NMRスペクトルで目的の構造を、GPCからは高分子量であることを確認した。

続いて合成したブロックポリマーをTCEに溶解し、CMMEおよび塩化亜鉛のTHF溶液を加え、クロロメチル化した。反応温度、反応時間、濃度などの条件によりクロロメチル化率は変化し、最も適切な $80^\circ\text{C} \cdot 120$ 時間の条件では一つの芳香環に対して約一つのクロロメチル基が導入された。

3-2 ブロックポリマー電解質膜の作製の作製

クロロメチル化されたポリマーをTCEに溶解し、ホットプレート上のガラス板で溶媒キャスト法により成膜し、続いてトリメチルアミン水溶液に浸漬して四級化した。48時間以上浸漬することで100%四級化された。製膜後の不均一系での四級化のため、ある程度の時間が必要であったと考えられる。また、 OH^- へのイオン交換も膜状態のため48時間浸漬した。

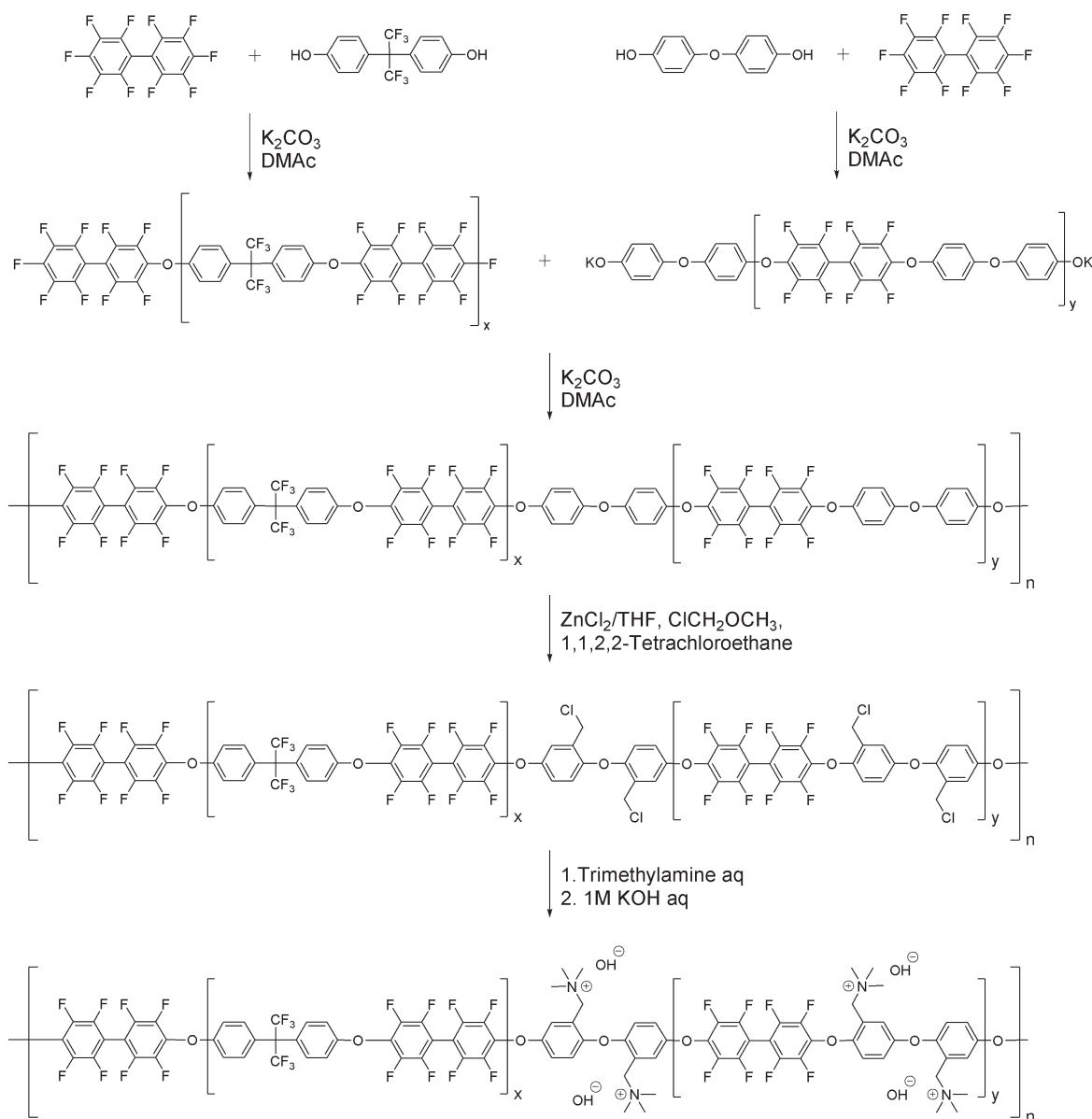


図2 ブロックポリマー電解質の合成

3-3 ブロックポリマー電解質の評価

3-3-1 イオン伝導度および含水率

疎水部鎖長x, 親水部鎖長yの組み合わせおよびクロロメチル化率の違いによりIECを調整した3種を評価した。その結果を表1に示す。

表1 ブロックポリマーの伝導度および含水率

Block length x, y	IEC (meq/g) ^a	conductivity (mS/cm) ^b	Water uptake (%)
x5y11	1.91	53	149
x5y4	1.31	38	64
x5y4	0.99	19	38

^acalculated from ¹H NMR, ^bmeasured in water (60°C)

イオン伝導度はIECの増加とともに増加し、最も高いIEC (1.91meq/g) を有するx5y11膜は、60°Cの水中において53 mS/cmと高いイオン伝導度を示した。また含水率もIECとともに増加し、含水率149%のx5y11膜は膨潤も大きかった。ブロックポリマー型電解質膜は優れたイオン伝導性を示すことが示されたが、膨潤も大きい傾向であった。

3-3-2 アルカリ安定性評価

アニオン交換型燃料電池内の電解質膜では水酸化物イオンを伝導するためアルカリ環境となる。そこでアルカリ環境での耐久性試験 (1M KOH水溶液80°C) を実施した。24時間後、100時間後に評価したイオン伝導度・含水率・乾燥重量の残存率の結果を図3に示す。乾燥重量は100時間後においてもほとんど変化しないが、イオン伝導度・含水率は24時間後でも大きく低下していた。試験後も膜の形状は保っており乾燥重量に変化が少ないことから、高分子主鎖ではなくイオン交換基部分の分解が主であると考えられる。しかし、膜が硬く脆い状態に変化しているため、高分子主鎖も大きく影響を受けていると推測された。

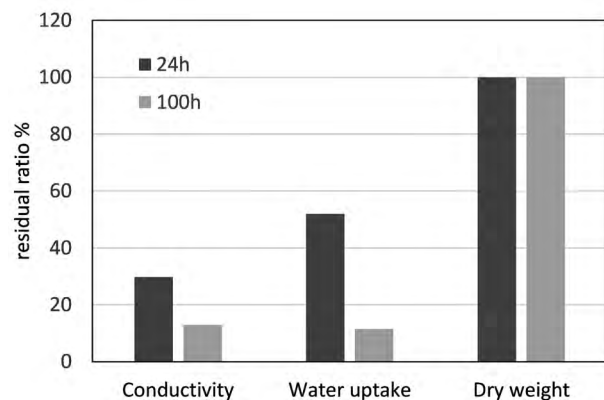


図3 アルカリ耐久性試験結果

3-4 各種イオン交換基を有する電解質膜の合成

ブロックポリマー型電解質膜の耐久性評価結果からイオン交換基部分の分解が示唆されたため、各種イオン交換基の安定性を検討し、よりアルカリ安定性に優れたイオン交換基を探索した。

イオン交換基の比較が主目的であるため、合成手順の多いブロックポリマーではなく、合成容易なイオン交換基をランダムに有するポリマーを合成した。高分子主鎖はDFBPとDHDPEからなる芳香族ポリエーテル、各種イオン交換基はDHDPEのベンジル位に側鎖として有する。イオン交換基は入手の容易な試薬により合成可能な構造とし、アルキルアンモニウム基としてジメチルブチルアンモニウム (C4)、ジメチルデシルアンモニウム (C10) を、環状のアンモニウムとして五員環のメチルピペリジニウム基 (Pyr)、六員環のメチルピロリジニウム基 (Pip)、六員環で酸素を含むメチルモルホリニウム基 (Mor) を有するポリマーを合成した。また比較用にトリメチルアンモニウム基を有するポリマーもあわせて合成した。それぞれの化学構造を図4に示す。

得られたポリマーはハロゲン化物イオンなどがカウン

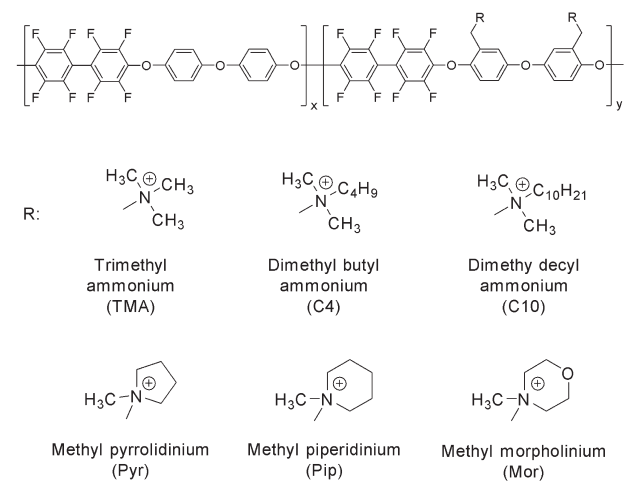


図4 ポリマーと各種イオン交換基の化学構造

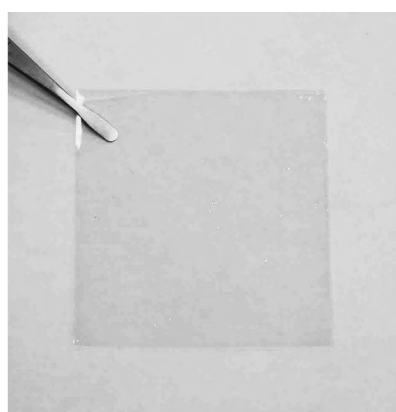


図5 作製した電解質膜 (Mor)

ターイオンであるため、続いて室温で1M KOH水溶液に48時間浸漬し塩基処理、対イオンをOH⁻に交換した。いずれの膜も無色～淡黄色透明で強靱な膜が作製できた。作製した電解質膜 (Mor) を図5に示す。

3-5 アルキルアンモニウム電解質の評価

3-5-1 イオン伝導度および含水率

ポリマーは $x=0.5$, $y=0.5$ (図4) とし、各イオン交換基を比較した結果を表2に示す。アルキル基がメチル (TMA), プチル (C4), デシル (C10) と長くなるに従い、イオン伝導度は大きく低下、含水率も低下した (表2)。アルキル基が長くなるため相対的にIECは低下するが、その影響以上に伝導度の低下は著しい。アルキル基は疎水性であるため、親水性のアンモニウム基に結合するアルキル鎖長が長いほど含水率を低下させ、イオン伝導を阻害したためと考えられる。

表2 アルキルアンモニウムの伝導度および含水率

ion-exchange group	IEC (meq/g) ^a	conductivity (mS/cm) ^b	Water uptake (%)
TMA	1.71	18.8	34.2
C4	1.59	1.3	10.2
C10	1.38	0.2	4.1

^acalculated from ¹H NMR, ^bmeasured in water (60°C)

3-5-2 アルカリ安定性評価

ブロックポリマー電解質と同条件 (1M KOH水溶液80°C) でアルカリ環境での耐久性試験を実施した。24時間後、100時間後のイオン伝導度・含水率の残存率 (変化率) を示す (図6)。試験後のTMAは膜が硬くなり割れてしまったが、C4は褐色透明、C10は褐色不透明に変色するも柔軟性を保っていた (図7)。

伝導度の結果ではTMAは24時間後にはわずか4%まで低下、100時間後には膜が割れ測定不可であった。一方でC4は24時間後13%に低下した後100時間後に28%と逆転、C10は24時間126%と上昇、100時間後でも86%

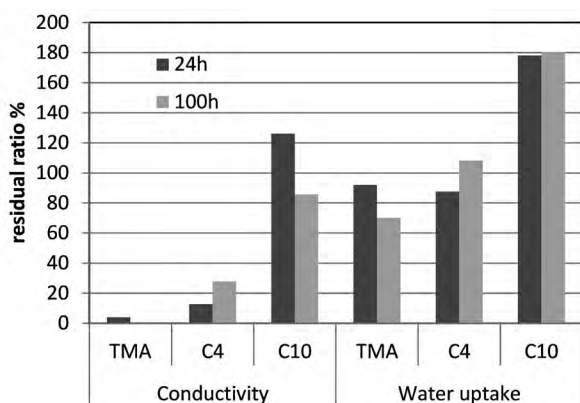


図6 アルキルアンモニウムアルカリ耐久性試験

を保持した。この理由としては、①試験前の伝導度が低い (C4: 1.3 mS/cm, C10: 0.2 mS/cm) ため測定のパラッキが大きい、②含水率が低く前処理でカウンターイオンがOH⁻に完全には交換しておらず、耐久試験によって交換された、などが考えられる。

含水率の結果ではTMAは100時間後でも70%保持、C4はほとんど変化しなかった。C10は逆に180%にまで増加した。一般的にカウンターイオンがハロゲン化物イオンでは含水率は低いOH⁻では高くなる傾向があるため、これは伝導度の理由と同じく、前処理でOH⁻に交換せず耐久試験によって交換されたためと考えられる。

アンモニウムへの長鎖アルキル基の導入は含水率を低下させアルカリ耐久性を向上させるが、イオン伝導度を大きく損なってしまうことが示された。

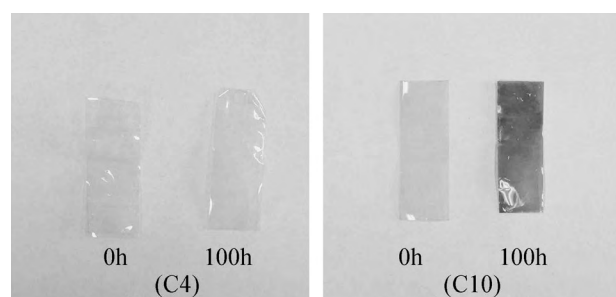


図7 試験前後の膜 (C4, C10)

3-6 環状アンモニウム電解質の評価

3-6-1 イオン伝導度評価

アルキルアンモニウム同様、ポリマーは $x=0.5$, $y=0.5$ (図4) とし各イオン交換基を比較した (表3)。TMAと比較して、伝導度は1/4~1/2程度に低下、含水率も1/3~2/3程度に低下した。Pyr, Pipは伝導度が大きく低下しながら、含水率は2/3程度にしか低下していない。一方でMorは伝導度が1/2に低下したが含水率は1/3となり、含水率あたりのイオン伝導度が最も高い。一般的に含水率の増加は膜の強度低下につながるため、含水率を抑えながら伝導度を維持できれば優れた膜となる。従ってMorは良好な傾向であった。

表3 環状アンモニウムの伝導度および含水率

ion-exchange group	IEC (meq/g) ^a	conductivity (mS/cm) ^b	Water uptake (%)
TMA	1.71	18.8	34.2
Pyr	1.64	9.3	24.9
Pip	1.60	4.9	21.0
Mor	1.59	10.0	11.2

^acalculated from ¹H NMR, ^bmeasured in water (60°C)

3-6-2 アルカリ安定性評価

アルカリ環境 (1M KOH水溶液80°C) での耐久性試

験結果を図8に示す。試験後のPyr, Pip, Morいずれとも膜の形状は保っていたが、折り曲げるとひび割れてしまう程脆くなっていた。また試験前は無色透明であったが、試験後は褐色透明へと変化した(図9)。

伝導度の結果ではPyrは24時間後に10%, 100時間後に4%となったが、PipおよびMorは24時間後に約30%, 100時間後に約10%にまで低下した。含水率が高いTMAやPyrは分解などが早く伝導度も大きく低下したと考えられる。含水率の結果ではいずれも伝導度のような大きな低下はみられず、PyrとPipはTMAと同程度であった。Morは100時間後でも90%以上を保持していた。

今回検討した環状アンモニウムのなかでは特にMorが良好な結果を示した。100時間の耐久試験後に伝導度は10%と低い、TMAと比べると大きく向上した。アルキルアンモニウムの結果も含めて考えると、アルカリ耐久性向上にはイオン交換基周辺の化学構造により、含水率などを制御することが重要と思われる。

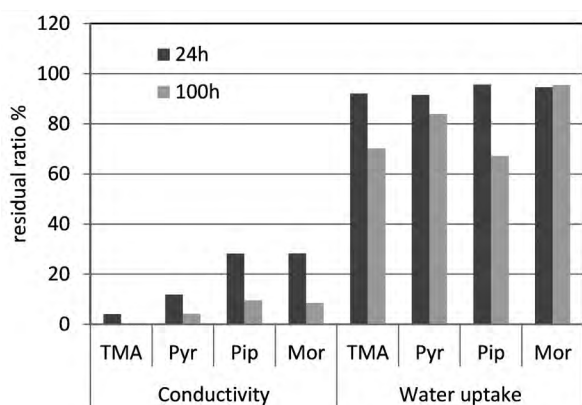


図8 環状アンモニウムアルカリ耐久性試験

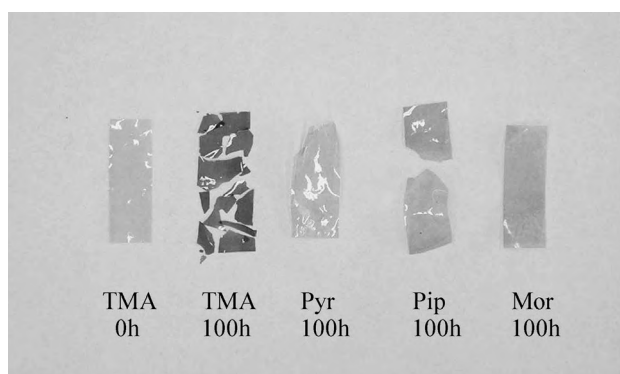


図9 試験後の膜 (TMA, Pyr, Pip, Mor)

3-7 溶媒キャスト法による製膜の検討

本研究では溶媒キャスト法により膜を作製している。溶媒キャスト法は材料を溶媒に溶解、平坦な型上で加熱し溶媒を蒸発させ膜を得る方法である。実験室レベルでも簡単に実施可能な方法であるが、型を水平に設置しないと膜厚に偏りが生じる問題がある。各種評価に使用

した膜は気泡管水準器で水平にしたガラス板上でのキャストにより作製したが、膜厚50mmを目標とした10×10cmの膜でも場所により±20mm程度の偏りがすぐに生じた。今後の燃料電池運転評価にはより大型で均一な膜が必要になってくるため、より均一な膜を得る方法として低融点金属を利用した方法を検討した。

装置の概要を図10に示す。ポケット状に加工したアルミ板を加熱用ホットプレートの上に設置し、そこに融点が90℃の低融点金属(株マシソル製 治具メタル90℃)を入れ加熱、一度溶融したのち冷却することで水平な金属面を得た。その上にガラス板(200mm×200mmのガラス板上に150mm×150mmのシリコン型枠を作製)を載せ、枠内に溶液を広げキャスト製膜した。製膜は低融点金属の融点以下の温度で行った。



図10 成膜装置概要 (断面図)

TMAを有するランダムポリマー1.2gをDMAc 40mlに溶解させ、ホットプレート50℃でゆっくりと加熱して作製した150mm×150mmの膜の膜厚測定結果を図11に示す。膜厚は三次元測定機で測定した。シリコン型枠に近い周辺部分の膜厚は25~42mmとばらつきが大きい傾向にあるが、これは型枠との表面張力の影響が大きいと考えられる。一方で中心部分は34~40mmとばらつきが小さく抑えられた。

25	33	31		
	34	34	40	
42	35	35	36	31
	38	38	34	
29	40	35		

単位: μm

図11 膜厚分布測定結果

5. 結 言

アニオン交換形の電解質膜の性能向上を目指し、イオン交換基としてトリメチルアンモニウム基 (TMA) を有するブロック共重合型の芳香族ポリエーテルの電解質膜を作製した。作製した膜の水酸化物イオン伝導性は優れていたが、アルカリ雰囲気中での耐久性試験後はイオン伝導度などが大きく低下し安定性は不十分であった。そこでイオン交換基の安定性向上のため、各種アルキルアンモニウムや環状アンモニウムを有する電解質を合成、比較評価した。アルキルアンモニウムでは含水率が低下しアルカリ安定性も向上するが、イオン伝導度が大きく低下してしまった。環状アンモニウム、特にMorはイオン伝導度の低下を抑えながらアルカリ耐久性が向上したが、十分な性能は未達成である。今後はイオン交換基の検討と同時に、高分子主鎖も検討しアルカリ耐久性に優れる電解質膜を開発する。

謝 辞

研究にあたり適切な助言をいただき、また各種測定・評価でも多大なご協力をいただいた山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 宮武健治教授に深く感謝いたします。

本研究は山梨県工業技術センターH24年度経常研究「燃料電池用部材への適用を目指した機能性材料に関する基礎的研究」の成果の一部を含みます。

参考文献

- 1) M.Tanaka, M.Koike, K.Miyatake, M.Watanabe : Polym. Chem., 2, P.99-106 (2011)
- 2) M.Tanaka, K. Fukasawa, E.Nishino, S.Yamaguchi, K.Yamada, H.Tanaka, B. Byungchan, K. Miyatake and M. Watanebe : J. Am. Chem. Soc. 133, P.10646-10654 (2011)
- 3) Nanwen Li, Yongjun Leng, Michael A. Hickner, and Chao-Yang Wang : J. Am. Chem. Soc., 135, P 10124-10133 (2013)
- 4) Sean A. Nunez and Michael A. Hickner :ACS Macro Lett., , 2, P49-52 (2013)
- 5) 三神武文, 芦澤里樹, 石田正文, 横田尚樹・島田愛生 : 燃料電池用部材への適用を目指した機能性材料に関する基礎的研究 (第2報), 山梨県工業技術センター研究報告, No.27, P.45 (2013)