

アニオン交換型燃料電池用電解質膜の研究開発 (第2報)

三神 武文¹, 佐藤 貴裕¹, 西村 通喜², 阿部 治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タカハタプレジジョンジャパン(株))

Research and development of anion exchange electrolyte membrane for fuel cells (2nd report)

Takefumi MIKAMI¹, Takahiro SATO¹, Michiyoshi NISHIMURA², Osamu ABE², 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。

これまで芳香族ポリエーテルをベースとした電解質膜(QPE)を検討してきた。QPE膜はポリマーをクロロメチル化したのち、アミンとのメンシュトキン反応により四級化して作製していたが、クロロメチル化は制御が難しくまた有害な試薬を使用していることから別法を検討した。具体的には、各種アミンを有するビスフェノールモノマーを合成したのち重合、四級化する簡便な電解質膜合成法を確立した。様々なアンモニウム基が定量的に導入可能となり、長鎖アルキルアンモニウム、環状アンモニウムなどをイオン交換基として有するQPE膜を合成して評価した。これらのイオン交換基は代表的なトリメチルアンモニウム基(TMA)と比較して、アルカリ環境中での安定性は向上したもののイオン伝導度は低下した。また主鎖のエーテル結合の分解も示唆された。

そこで新たに、エーテル結合を持たないポリフェニレン構造を親水部に取り入れた電解質膜(QPP)を新たに合成した。QPE膜と比較すると、QPP膜は低い含水率でより高いイオン伝導度を示す優れた膜であった。アルカリ環境中の安定性試験(40℃の1M KOH水溶液中)では、QPEは300時間以降イオン伝導度が測定不可になったが、QPPでは1000時間後も高いイオン伝導性を維持し、安定性が大きく向上した。アルカリ環境中での高分子主鎖の安定性が重要であることが示された。

Abstract: The polymer electrolyte fuel cell 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. Previously the polyether electrolyte membrane was synthesized by chloromethylation and quaternization with amine (Menschutkin reaction). The chloromethylation reaction was difficult to control and has used harmful reagents, therefore an alternative method was investigated. In particular, original bisphenol monomers having various amine groups were synthesized, and electrolyte membranes were synthesized from those monomers by easier method. The synthesized aromatic polyether electrolyte membranes with various ammonium groups such as cyclic or long-chain alkyl ammonium groups were evaluated. Those electrolyte membranes were shown better stability in an alkaline environment than the membrane having typical trimethyl ammonium (TMA) group. The decomposition of the polyether main chain was also suggested. Therefore, the renewed electrolyte membrane having polyphenylene structure without ether bond at hydrophilic segments were synthesized. The membranes having polyphenylene structure was shown excellent alkaline stability as compared to conventional polyether membranes. It was suggested that the stability of the polymer main chain in an alkaline environment were important.

1. 緒言

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。国内出荷台数10万台を数える家庭定置用燃料電池エネファーム(一部は固体酸化物

形SOFC)や2014年末にトヨタ自動車から市販が開始された燃料電池自動車MIRAI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ており、白金などの貴金属触媒と安定性に優れたフッ素系の電解質膜により長期信頼性が確保されたシステムが確立されている。

対してアニオン交換膜型は、水素と酸素の化学反応により電気を取り出す点は同じであるがその化学反応が異なる。その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り、より安価な材料で構成できる可能性から近年注目を集めている(図1)。しかしフッ素系のプロトン交換膜のように化学的・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。イオン伝導性や化学的安定性に優れたイオン交換基や高分子主鎖を検討した。

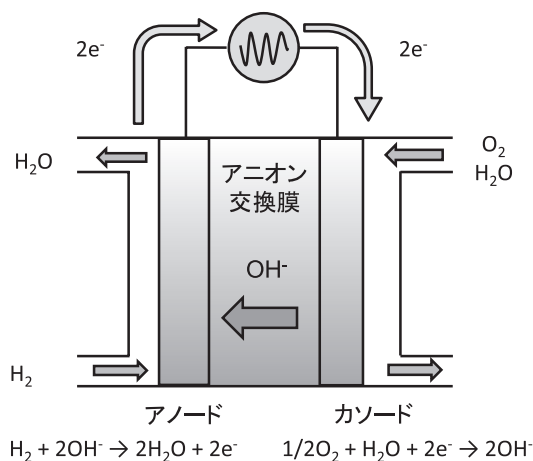


図1 アニオン交換型燃料電池

2. 実験方法

2-1 試薬

Decafluorobiphenyl (DFBP), hexafluorobisphenol A (HFBP), 4,4'-dihydroxydiphenylether (DHDPE), ピペリジン, ピロリジン, モルホリン, 硫酸エステル類, 各種ハロゲン化アルキル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), ジメチルアミン水溶液, ホルムアルデヒド液, ヨウ化メチル, 炭酸カリウム, Ni (cod)₂, 2,2'-bipyridine, 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 アミンを有するモノマーの合成

アミンを有するモノマーはDHDPE, 各種アミン (ジメチルアミン, ピペリジン, ピロリジン, モルホリン) とホルムアルデヒドのMannich反応により合成した。DHDPEに対してアミンとホルムアルデヒドを2等量以上に加え, 溶媒としてエタノールを用い室温で24~48時間攪拌した。いずれのアミンに対しても反応の進行にともない目的物が析出し溶液が白濁した。ろ過により回収後, エタノール, 純水で洗浄し白色粉末として目的物を得た。ジメチルアミン体 (DADPE) での収率は64%であった。

2-3 ブロック共重合型電解質膜 (QPE-1) の作製

疎水部とジメチルアミン側鎖を有する親水部前駆部からなるブロック共重合型の電解質膜を合成した。疎水部はDHDPEとDFBP, 親水部はDADPEとDFPBを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で重合させ, それぞれのオリゴマー (低分子量体) を合成した。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白色固体として得た。続いて合成したそれぞれ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。

合成したブロックポリマーをDMAcに溶解させ, アルキル化剤としてヨウ化メチルまたは硫酸ジメチルをアミンに対して小過剰に加え室温で6時間攪拌し四級化した。反応溶液を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 μm, 10×10cm角の淡黄色透明な膜を得た。さらにこの膜を室温で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電解質膜を得た。

2-4 各種イオン交換基を有する電解質膜の作製

イオン交換基を評価するため, 各種アンモニウムをイオン交換基として有する電解質ポリマーを合成した。まず, 各種アミンを有するモノマーとDHDPE, DFBPを炭酸カリウム存在下, DMAc中で重合し, 反応溶液をイオン交換水に滴下, 白色沈殿物としてランダム構造のポリマーを得た。得られたジメチルアミン体および環状アミン (ピペリジン, ピロリジン, ピペリジン) の前駆ポリマーをDMAcに溶解させ, アルキル化剤としてヨウ化メチルまたは硫酸ジメチルを小過剰添加し室温で6時間以上攪拌して四級化した。また長鎖アルキル基アンモニウム基はヨウ化デシルまたは硫酸ジブチルによりジメチルアミン体を四級化して合成した。

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 μm, 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⁻に交換された電解質膜を得た。

2-5 親水部をポリフェニレン構造とした電解質膜 (QPP) の作製

疎水部オリゴマーはHFBPAとDFBPを炭酸カリウム存在下DMAc中60℃で2h反応，DFBPのフッ素末端とし，続いて*p*-クロロフェノールでエンドキャップし塩素末端として合成した。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白色固体として得た。続いて得られた塩素末端オリゴマーを*p*-ジクロロベンゼン，*m*-ジクロロベンゼンとNi(cod)₂，2,2'-bipyridineを用いてDMAc中80℃で共重合した。目標のIECにあわせて親水部となる*p*-ジクロロベンゼン，*m*-ジクロロベンゼンの仕込み量を調整した。得られたポリマーをTCEに溶解し，CMMEおよび塩化亜鉛のTHF溶液を加え80℃・120時間クロロメチル化した。この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48h浸漬して四級化した。続いて1M KOH水溶液へ48時間浸漬し，カウンターイオンを交換しOH⁻フォームの膜を得た。

2-6 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を使用した。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(300 mV, 10-100000 Hz)により測定した。膜を直径1mmの金ワイヤを電極としたセルに固定し，二酸化炭素の影響を避けるため，脱気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。

アルカリ環境での安定性は，評価温度に設定した恒温槽に設置した1M KOH水溶液に膜を浸漬し，イオン伝導度の変化を評価した。

3. 結果および考察

3-1 アミンを有するビスフェノールモノマーの合成

アミンを有するモノマーはDHDPEと各種アミンとホルムアルデヒドのMannich反応により合成した(図2)。

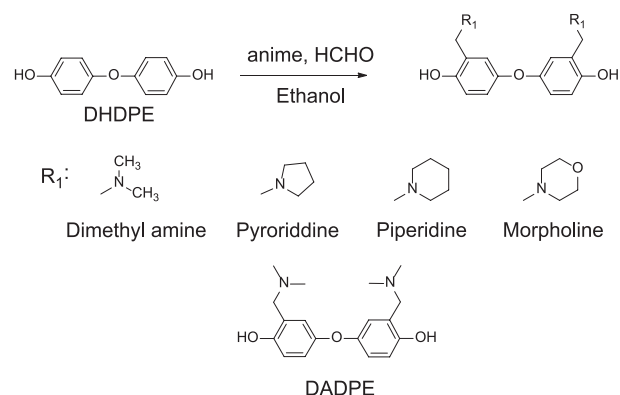


図2 アミンを有するビスフェノールモノマーの合成とジメチルアミン体(DADPE)の化学構造

溶媒としてエタノールを用い，アミン類とホルムアルデヒド水溶液を加えよく攪拌した後，DHDPEのエタノール溶液を滴下し，室温で攪拌した。目的物はエタノールへの溶解性が低いため，反応の進行にともない白色固体として析出した。ホルムアルデヒド水溶液と混合可能なテトラヒドロフラン(THF)なども溶媒として使用可能であったが，目的物が析出せず，また溶媒除去や再沈殿などの処理により赤色の副生成物が発生しやすく不適であった。¹H NMR(図3)やGCMSにより，いずれのアミンを用いても目的物が得られていることを確認した。

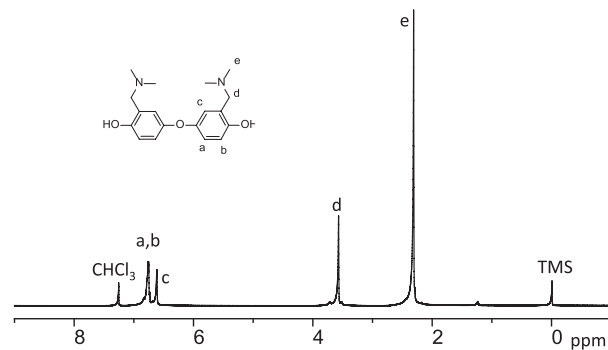


図3 DADPEの¹H NMRスペクトル

3-2 ブロック共重合型電解質膜の作製

疎水部とジメチルアミン側鎖を有する親水部前駆部からなるブロック共重合型の電解質膜(QPE-1)を合成した。QPE-1の合成を図4に示す。

疎水部オリゴマーは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。水酸基末端は架橋・ゲル化しやすく，HFBPAとDFBPの組み合わせでは水酸基末端の目的物が得られなかった。一方DHDPEとDFBPでは反

応時間を適切に調整することで目的物を得た。親水部オリゴマーも同様にDFPBとDABPA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。側鎖にアミンを有してもモノマーの反応性は変化せず定量的にオリゴマーが生成した。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合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 ($M_n > 50\text{kDa}$) であることを確認した。

続いてブロックポリマーをDMAcに溶解させ、アルキ

ル化剤としてヨウ化メチルまたは硫酸ジメチルをアミンに対して小過剰加え室温で6時間攪拌し四級化した。 ^1H NMR スペクトルよりともに定量的に四級化されたことが確認された。この反応溶液を溶媒キャスト法で製膜し電解質膜を作製したが、ヨウ化メチルにより四級化した膜は淡黄色～黄色であったのに対し、硫酸ジメチルにより四級化した膜は透明～淡黄色となった。蛍光X線分析により確認したところ、ヨウ化メチルにより四級化した膜はヨウ素の残留が確認され、黄色の着色の原因は小過剰のヨウ化メチル残留成分によると考えられた。また1M KOH水溶液に48時間膜を浸漬し OH^- へのイオン交換したのちもヨウ素は少量残留していた。一方、硫酸ジメチルによる四級化では硫黄の残留は確認されなかった。

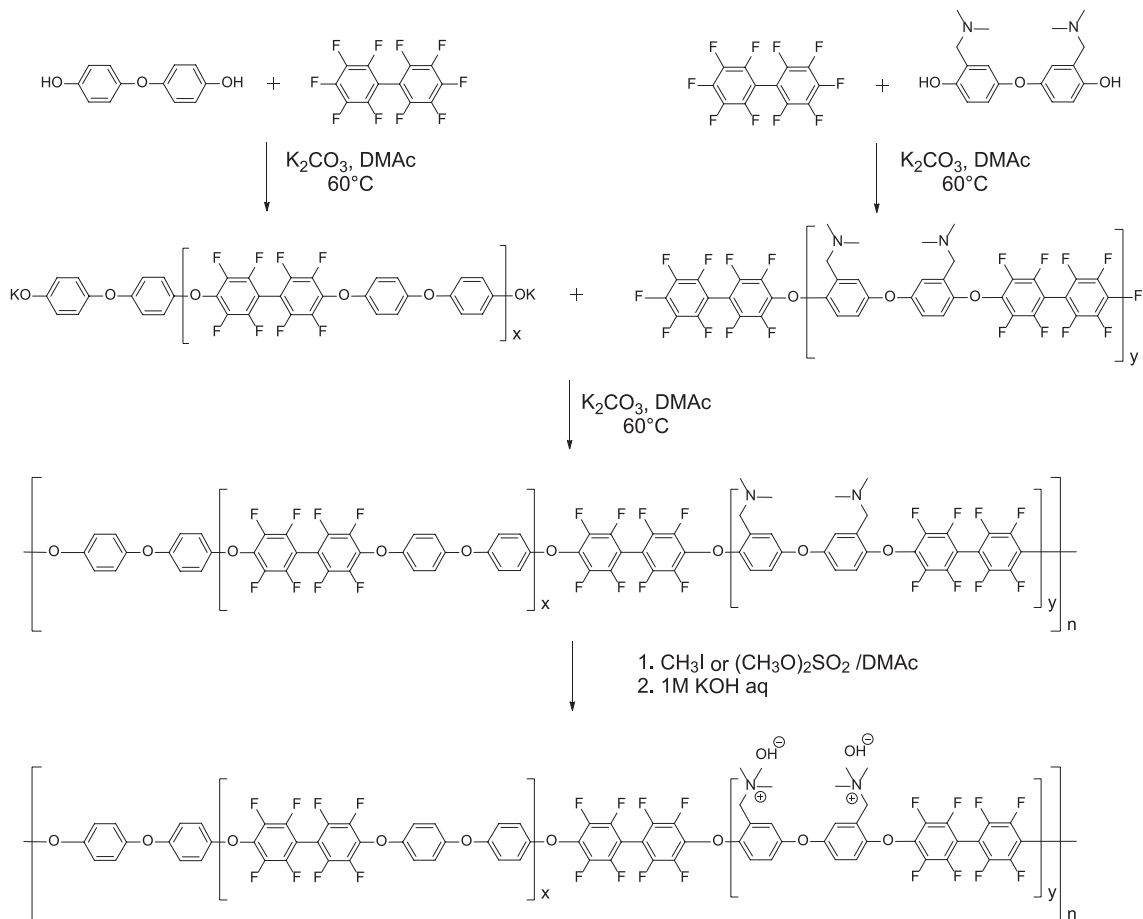


図4 ブロックポリマー電解質 (QPE-1, TMA) の合成

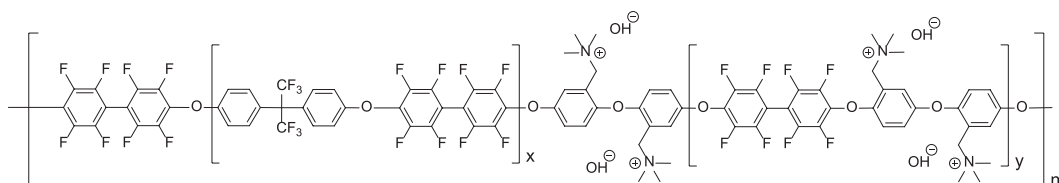


図5 クロロメチル化により作製したブロックポリマー電解質 (QPE-2) の化学構造

3-3 ブロック共重合型電解質膜の評価

IECおよび四級化試薬の違いを比較した。また疎水部構造が若干異なるが、従来のクロロメチル化により作製した電解質膜(QPE-2, 図5)と比較した。イオン伝導度・含水率の結果を表1に示す。

ヨウ化メチルおよび硫酸ジメチルにより四級化したQPE-1 (x6y8) はIEC (1.90 meq/g) が同じであるにもかかわらず、硫酸ジメチルで四級化した方が明らかに高いイオン伝導度と含水率を示した。両者とも¹H NMRスペクトルは同一で、四級化は定量的に完了し化学構造に差は見られなかったことから対イオンの差と考えられた。ヨウ化メチルによる四級化では対イオンがヨウ化物イオンとして得られるが、KOH水溶液による処理後も膜中にヨウ素の残留が確認されており、OH⁻フォームへ完全には変換されていない可能性がある。一方硫酸ジメチルでは硫黄の残留が確認されなかったことから、OH⁻フォームへ完全に変換され高い伝導度を示したと思われる。従ってこの系においては、ヨウ化メチルより硫酸ジメチルによる四級がより適していると判断された。

QPE-2と比較するとQPE-1は同程度のIECでやや低い伝導度と含水率を示した。QPE-2はより疎水性が高い疎水部のため、相分離構造が影響したと考えられる。60℃の水中においてQPE-1 (IEC =1.90 meq/g) は45 mS/cmでありQPE-2 (IEC =1.91 meq/g) の53 mS/cm同様高いイオン伝導度を示しており、本合成法でもイオン伝導性の優れた電解質が合成できることが示された。

従来法ではクロロメチル化に有害なクロロメチルメチルエーテルを使用し、長時間(80℃, 120時間)の反応が必要であったが、本法では新規モノマーの重合により、より簡便で安定に電解質膜が合成可能であった。

表1 ブロックポリマーの伝導度および含水率

Polymer (block length x,y)	IEC ^a (meq/g)	conductivity ^b (mS/cm)	Water uptake (%)
QPE-1 (x6y8) ^c	1.90	32	72
QPE-1 (x6y8) ^d	1.90	45	125
QPE-1 (x6y6) ^c	1.63	29	51
QPE-1 (x6y6) ^d	1.63	39	84
QPE-2 (x5y11)	1.91	53	149
QPE-2 (x5y4)	1.31	38	64

^a calculated from ¹H NMR spectra. ^b measured in water (60℃).

^c quaternized with CH₃I, ^d quaternized with (CH₃O)₂SO₂.

3-4 各種イオン交換基を有する電解質膜の作製

TMA基は優れたイオン伝導性を示すが、アルカリ環境中での分解が示唆されたため、よりアルカリ安定性に優れたイオン交換基を検討した。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(図6)。

ジメチルアミンおよび環状アミン(ピペリジン, ピロリジン, ピペリジン)を有するビスフェノールモノマーとDHDPE, DFBPをDMAc中K₂CO₃存在下で共重合し前駆ポリマーを合成した。いずれのモノマーを用いても高分子量(M_n>50kDa)が得られていた。四級化において、メチル化・ブチル化には硫酸エステルを、デシル化は硫酸エステルが入手できないためヨウ化デシルを使用し、ジメチルアミン, 環状アミンそれぞれに対してメチル・ブチル・デシル基が導入されたアンモニウム基へと変換した。¹Hスペクトルでいずれも完全に四級化された目的の構造を確認した。

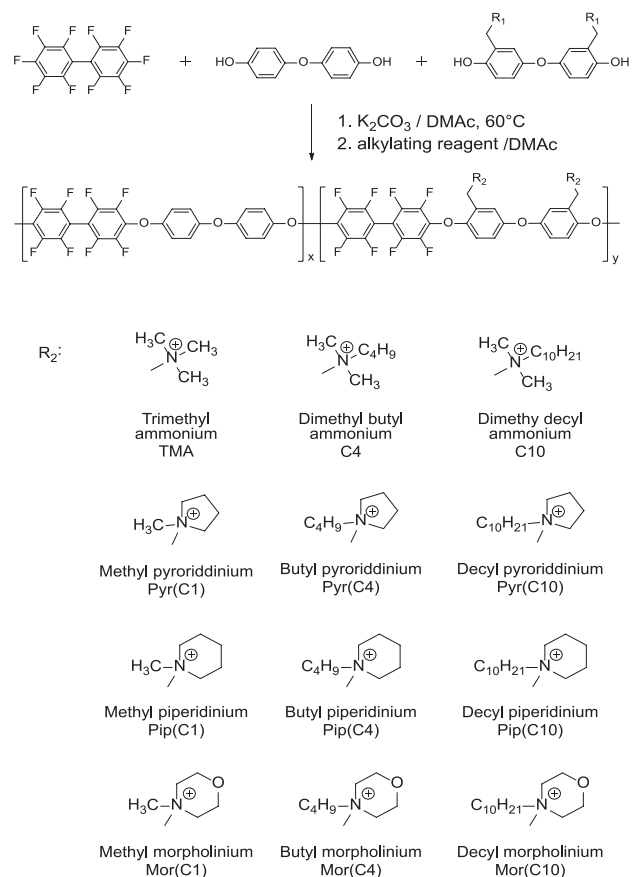


図6 ポリマーと各種イオン交換基の化学構造

溶媒キャスト法により製膜後、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～淡黄色透明で強靭な膜が作製できた。

3-5 各種イオン交換基を有する電解質膜の評価

これまで長鎖アルキルアンモニウム, 環状アンモニウムを検討したが、さらにこれらを組み合わせたイオン交換基を検証した。ポリマーは親水部と疎水部を1:1 (x=0.5, y=0.5, 図6)とした。各イオン交換基の結果を表2に示す。

前報同様、TMA, C4, C10 とアルキル基が長くなるに従い、イオン伝導度は大きく低下、含水率も低下した。環状アンモニウムに長鎖アルキル基を導入した場合も同様で、イオン伝導度・含水率は大きく低下した。特にヨウ化デシルで四級化した、C10, Pyr (C10), Pip (C4), Pip (C10), Mor (C10) においては、非常に低いイオン伝導度のためインピーダンス測定が安定せず、また IEC=1.3meq/g 程度にもかかわらず含水率は3%以下を示し、80℃の水中に24時間浸漬してもほとんど膜は膨潤しなかった。ヨウ化アルキルによる四級化ではヨウ素の残存が懸念される。蛍光エックス線分析で確認したところ、1M KOH水溶液48時間の処理でもヨウ素は残留しており、OH⁻へのイオン交換が不十分であったことが低い含水率の原因と考えられる。そこでイオン交換条件を検討したところ、1M炭酸水素ナトリウム水溶液でHCO₃⁻へ交換へはイオン交換しやすく、続いて1M KOH水溶液処理することで大部分がOH⁻へ交換できた。しかし、対イオンがOH⁻でもイオン伝導度・含水率は低くとどまった。Pip (C4), Pip (C10) においては処理後もインピーダンス測定が安定せず、イオン伝導度は測定できなかった。

表2 各種イオン交換基を有する膜の伝導度および含水率

ion-exchange group	IEC ^a (meq/g)	conductivity ^b (mS/cm)	Water uptake (%)
TMA	1.71	19.2	32.1
C4	1.59	2.1	9.5
C10	1.40	0.25	3.9
Pyr (C1)	1.64	10.3	22.8
Pyr (C4)	1.53	1.0	3.6
Pyr (C10)	1.36	0.18	2.0
Pip (C1)	1.60	5.1	19.0
Pip (C4)	1.50	- ^c	1.7
Pip (C10)	1.33	- ^c	1.4
Mor (C1)	1.59	12.0	12.1
Mor (C4)	1.49	1.5	4.2
Mor (C10)	1.33	0.22	3.1

^acalculated from ¹H NMR spectra. ^bmeasured in water (60℃).

^cunmeasurable.

一般的に高い含水率は膜強度を低下させるため、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。しかし、長鎖アルキル基の導入は含水率を大きく低下させ同時にイオン伝導度も大きく低下させた。特にイオン伝導度はいずれの膜も2 mS/cm以下まで低下し、アニオン伝導膜としての利用は難しい。Mor (C1) は比較的高いイオン伝導と低い含水率を両立していたが、アルキル基の導入によりイオン伝導度の低下が著しい結果となった。

アルカリ環境での安定性試験を80℃, 1M KOH水溶液中で実施し100時間後のイオン伝導度を比較した。試験後の外観は、TMAは膜が硬くなり破断し測定不可であった一方、環状アンモニウム、長鎖アルキルアンモニウム、その両方を導入した膜は試験後も形状を保持した。C10, Pyr (C10), Pip (C10), Mor (C10) は、その低い含水率のため膨潤せず、柔軟性などにはほとんど変化は見られなかった。

100時間後のイオン伝導度の残存率(変化率)を図7に示す。TMAは膜の破断のため、Pip (C4), Pip (C10) はインピーダンス測定が安定せず評価できなかった。

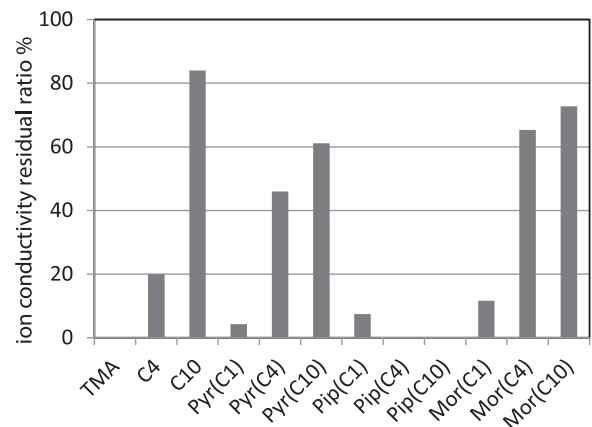


図7 イオン交換基のアルカリ安定性試験 (100h)

C10, Pyr (C4), Pyr (C10), Mor (C4), Mor (C10) は比較的高いイオン伝導度の残存率を示した。これらは試験前において膜の含水率が非常に低く、またイオン伝導度も低い。含水率が低いため膜中へのアルカリが進入しにくく、変化が小さかったと考えられる。アルキル基の導入は含水率を低下させアルカリ環境中での安定性耐久性を向上させるが、イオン伝導度を著しく低下させるため実用的ではなかった。

また安定性試験前後の膜の化学構造を¹H, ¹⁹F NMR スペクトルにより比較した。いずれもイオン交換基部分にはほとんど変化はなかったが、¹H NMRではベンゼン環部・¹⁹F NMRではフルオロフェニル部分のピークが減少しており、特にイオン交換基近傍の主鎖のポリエーテルの分解が主であると考えられた。

3-6 親水部へポリフェニレン構造を導入したブロックポリマー (QPP) の合成と電解質膜の作製

これまで検討してきた芳香族ポリエーテル主鎖の電解質膜(QPE)はアルカリ環境中の分解が示唆された。その分解部位はイオン交換基に近い主鎖のエーテル結合部が主と推測されたため、親水部にエーテル結合を含まないポリフェニレン構造を導入した電解質を新たに合成した。従来のポリエーテルと主鎖構造比較のため、イオン

交換基はTMAとした。その合成を図8に示す。

はじめに疎水部となるオリゴマーを合成した。疎水部オリゴマーはHFBPAとDFBPを炭酸カリウム存在下、DMAc中60°Cで2時間反応したのち末端基のフッ素を*p*-クロロフェノールでエンドキャップした。親水部となるポリフェニレン部はジクロロベンゼンから重合されるが、疎水部オリゴマー末端がフッ素では反応性が低く重合しないため、エンドキャップにより塩素末端として合成した。

続いて得られた塩素末端オリゴマーを*p*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンとNi(cod)₂、2,2'-bipyridineを用いてDMAc中80°Cで共重合した。モデル反応として*p*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンのみを重合したところ、生成ポリマーの溶解性が非常に低く低分子量体しか得られなかったが、*p*-ジクロロベンゼン：*m*-ジクロロベンゼン=20:80で組み合わせると最も溶解性が高く高分子量体が得られた。そのため親水部はすべてこの比率で重合した。

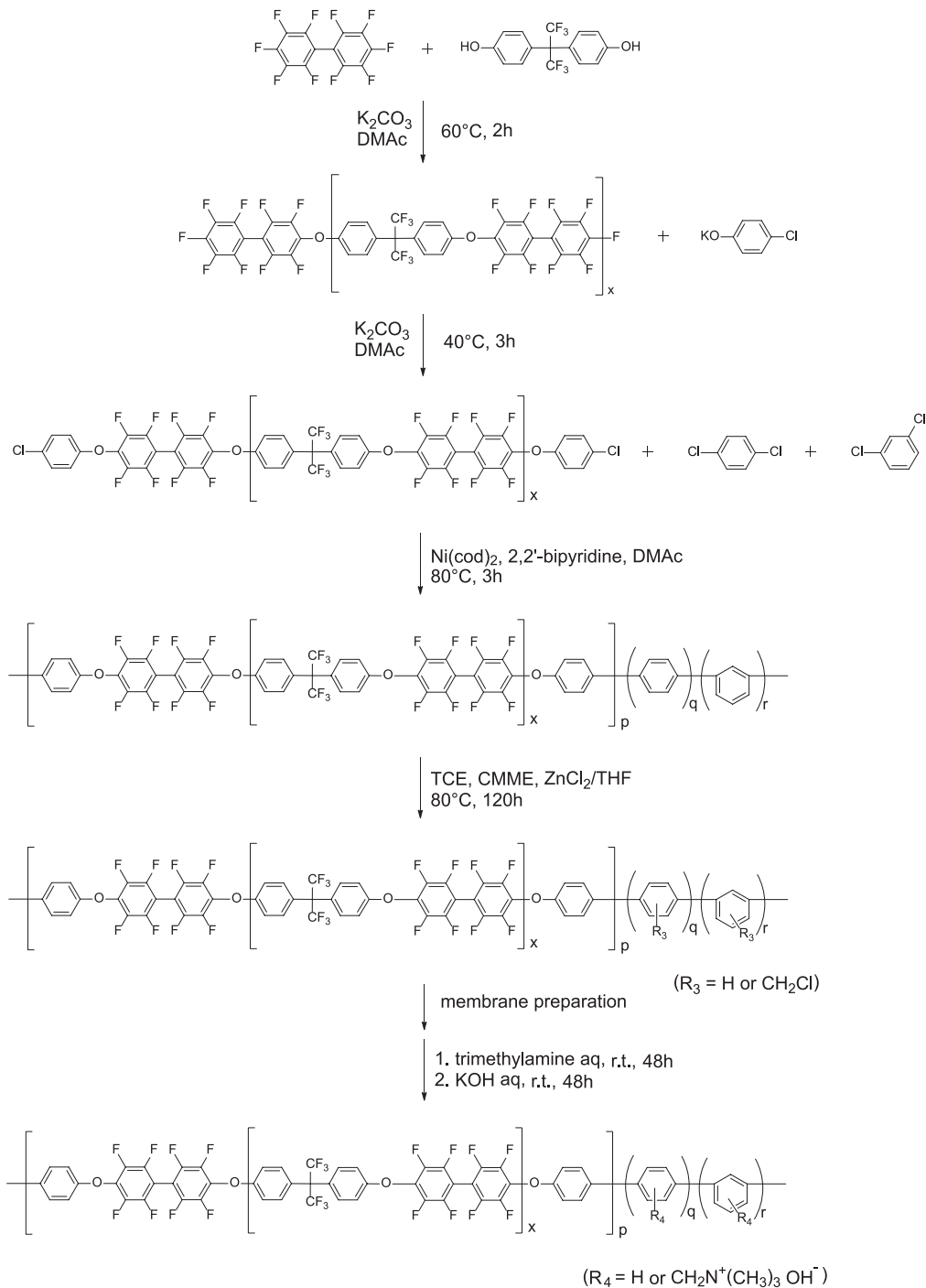


図8 親水部にポリフェニレン構造を導入したブロックポリマー (QPP) の合成

表3 親水部にポリフェニレン構造を導入したブロックポリマー (QPP) の合成結果

x ^a	p : q : r ^b	p : q : r ^c	M _n ^d (kDa)	M _w ^d (kDa)	Degree of chloromethylation ^e	IEC ^f (meq/g)
4.2	1 : 2 : 8	1.0 : 2.5 : 9.9	14.5	319	0.8	2.0
5.9	1 : 2 : 8	1.0 : 2.6 : 11	7.5	138	0.9	1.8
5.7	1 : 1 : 5	1.0 : 1.8 : 7.3	15.4	142	0.9	1.3

^a Determined by ¹H NMR spectra. ^b Calculated from the feed ratio. ^c Determined by ¹H NMR spectra. ^d Determined by GPC analyses (calibrated with polystyrene standards). ^e Degree of chloromethylation = (number of chloromethyl groups per phenylene ring in the oligophenylene moieties), calculated from ¹H NMR spectra. ^f Expected IECs calculated from ¹H NMR spectra.

疎水部オリゴマーの仕込み量はNMRの積分値から算出した鎖長(x)により決定、目標のIECにあわせて疎水部オリゴマー(p)、親水部となるp-ジクロロベンゼン(q)、m-ジクロロベンゼン(r)の仕込み量を調整した。得られたポリマーは¹H, ¹⁹F 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。それぞれの仕込み量と得られたポリマーの分子量を表3に示す。

続いて合成したポリマーを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。ポリフェニレン部分が選択的にクロロメチル化され親水部となる。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するが、最も適切な80℃・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、クロロメチル化率(DC)は0.8~0.9であった。

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。続いて1M KOH水溶液へ48時間浸漬し、カウンターイオンを交換しOH⁻フォームの膜を得た。ポリエーテル主鎖の膜と比較するとやや硬いが、柔軟で強靱な膜であった。作製した電解質膜を図9に示す。

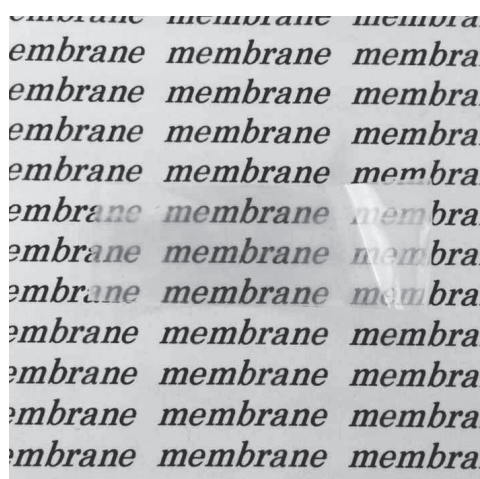


図9 作製したQPP電解質膜

3-7 親水部へポリフェニレン構造を導入したブロックポリマーの評価

疎水部鎖長x、親疎水部比率p, q, rの組み合わせよりIECを調整した3種を評価した。その結果を表4に示す。

表4 QPP膜のイオン伝導度および含水率

x	p : q : r	IEC ^a (meq/g)	conductivity ^b (mS/cm)	Water uptake (%)
5.7	1.0 : 1.3 : 5.3	1.3	36.0	37.0
5.9	1.0 : 2.0 : 8.0	1.8	80.2	41.5
4.2	1.0 : 2.0 : 8.0	2.0	117	67.6

^a calculated from ¹H NMR spectra. ^b measured 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 (2.0 meq/g) を有するQPP膜は、60℃の水中において117 mS/cmと非常に高いイオン伝導度を示した。また含水率もIECとともに増加したが、IEC (2.0 meq/g) を有するQPP膜でも68%と低くとどまった。

同じクロロメチル化により作製したポリエーテル電解質膜(QPE-2, 図5)と水中30℃におけるイオン伝導度、含水率比較した(表5)。低いIEC (1.3meq/g) で比較すると、QPPは同程度のイオン伝導度であるが含水率は約半分に抑えられた。高IEC (2.0meq/g) では、QPPは含水率が約半分に抑えられているにもかかわらずイオン伝導度は約2倍と優れた性能を示した。親水部のポリフェニレン構造の局所的に高いイオン密度により優れたイオン伝導性を示し、またその剛直な化学構造により含水を抑制したと考えられる。

また、イオン交換基(TMA)一つあたりの水分子数(λ)を評価すると、QPEはIECとともに増加するのに対し、QPPはIECによらずほぼ一定の値を示した。ポリフェニレンの剛直な親水部構造がイオン伝導に寄与しない水の吸着を抑制するためと考えられ、QPP膜は少量の水がイオン伝導に効率的に利用されていた。

表5 QPPとQPEの比較

Polymer	IEC ^a (meq/g)	conductivity ^b (mS/cm)	Water uptake (%)	λ ^c
QPP	1.3	22.5	37.0	15.8
QPP	1.8	50.6	41.5	12.8
QPP	2.0	74.4	67.6	18.8
QPE	1.3	21.2	37.0	26.2
QPE	2.1	34.1	149	39.4

^a calculated from ¹H NMR spectra. ^b measured in water (30°C). ^c number of water molecules per ammonium group.

アルカリ環境中におけるQPP膜とQPE-2膜の安定性を比較・評価した。これまでQPEは80°Cの1M KOH水溶液中で評価していたが、評価条件が厳しいため膜が硬化・破断しやすくイオン伝導度測定が困難であった。そこでより温和な40°Cの1M KOH水溶液中での試験とし、膜をイオン伝導度測定用セルに固定した状態で安定性試験に供した。またOH⁻フォームの膜は空気中の二酸化炭素によってHCO₃⁻へと交換されるが、この影響も除くためOH⁻へ交換前のCl⁻フォームの膜で試験を開始した。イオン伝導度の変化を図10に示す。

いずれも24時間後にイオン伝導度が急激に上昇したが、これはCl⁻からOH⁻へのイオン交換によるものと考えられる。QPP膜はそれ以降緩やかに低下し、高IECのQPP膜 (IEC = 2.0 meq/g) は1000時間後も最大値の80%程度を保持した。一方QPE-2膜は24時間後以降、急激にイオン伝導度が低下した。300時間以降は膜が膨潤変形、イオン伝導度が測定できなかった。ポリフェニレン構造を取り入れたQPP膜は、従来のポリエーテルQPE-2に比べ優れた安定性を示した。

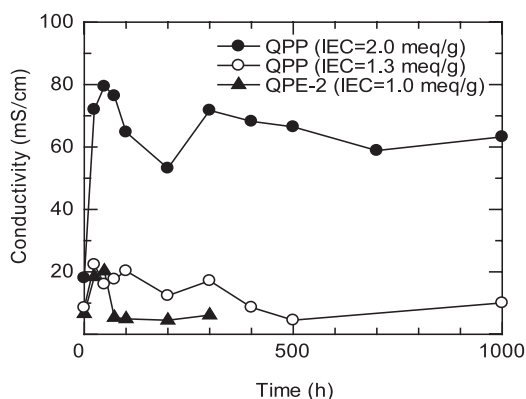


図10 アルカリ環境中での安定性試験

3-8 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。実験室レベルでも簡単に実施可能であるが、型を水平に設置しないと膜厚に偏りが生じ易い。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、昨年よりも均一で大型な膜の成膜法を検討した。

装置の概要は前報とほぼ同様の構造で、低融点金属を利用した方法を用いた。膜の大きさは、昨年度の150mm×150mmから250mm×250mmへ約3倍に大型化した。使用している低融点金属を(株)マシンソル製 治具メタル 90°C→70°Cへ変更して型温度むらを改善、より高精度なガラス型を使用するなどの改良を加えた。

QPE-1 (TMA) 5.0g をDMAc 120ml に溶解させ、ホットプレート55°Cでゆっくりと加熱して製膜した。膜を型から外し、膜厚をダイヤルゲージで25か所測定した結果、膜の厚さは40~98 μm (平均厚さ58 μm) と厚みのむらが生じた。これは表面張力の影響により、型枠近くでは膜厚が不均一であったためである。しかし、中央の部分(約150mm×150mm)は、53~63 μmと非常に均一な膜を得ることができた。

5. 結言

これまでQPE膜は前駆ポリマーをクロロメチル化したのち四級化して作製していたが、クロロメチル化反応は制御が難しく有害な試薬を使用していることから別法を検討した。はじめに、アミンを有する新たなモノマーをビスフェノール (DHDPE) と各種アミンのMannich反応により合成した。このモノマーを重合し、アミンをアルキル化剤により四級化する、より簡便なQPE合成法を確立した。様々なアンモニウム基が定量的に導入可能となり、長鎖アルキルアンモニウム、環状アンモニウムなどをイオン交換基として有するQPE膜を合成して評価した。アルキル基の導入は膜の含水率を低下させ、アルカリ環境中での安定性が向上した。しかし同時にイオン伝導度を著しく低下させるため実用的ではないことが示された。また親水部主鎖のエーテル結合の分解も示唆された。そこで親水部にエーテル結合を含まないポリフェニレン構造を導入した電解質膜 (QPP) を新たに合成した。QPP膜はポリフェニレンの剛直な構造のため低い含水率を示すが、膜中の水がイオン伝導に効率的に利用され、QPE膜より高いイオン伝導を示す優れた膜であった。40°C 1M KOH水溶液中での安定性試験では、QPE膜は短時間でイオン伝導度が大きく低下したが、QPP膜は1000時間後も高いイオン伝導性を維持し、高い安定性を示した。

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。

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. Byungehan, 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. Nuñez 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)
- 6) 三神武文, 佐藤貴裕, 西村通喜, 古屋雅章, 横田尚樹, 島田愛生: アニオン交換型燃料電池用電解質膜の研究開発, 山梨県総合理工学研究機構研究成果報告, No.9, P.93 (2014)

成果発表状況

学会発表

- 1) 三神武文: ポリアリーレンエーテル系アニオン伝導膜におけるアンモニウム基の効果、第63回高分子討論会、長崎大学、2014