

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)

三神 武文・芦澤 里樹・石田 正文・横田 尚樹^{*1}・島田 愛生^{*1}

Fundamental Research on Functional Materials for Fuel Cell Components (2nd Report)

Takefumi MIKAMI, Satoki ASHIZAWA, Masafumi ISHIDA, Naoki YOKOTA and Manai SHIMADA

要 約

クリーンエネルギーとして注目されている燃料電池であるが、その構成部材にはまだまだ課題（価格、耐久性など）が多い。本研究では金属セパレータ用の耐腐食表面処理を研究してきたが、今年度よりアニオン交換形の電解質膜についての研究も開始した。セパレータについては、強腐食環境下で実用可能な表面処理技術として、交流電場による導電性高分子の金属への成膜を検討した。成膜の可否に周波数依存性があることが判明、また、間欠的に電圧印加を行うことで電荷の反発を抑え、ジグザグな形状にも成膜ができることが分かった。アニオン交換形の電解質膜はその低い耐久性が問題になっている。そこで化学安定性に優れるエンジニアプラスチック類似の構造を取り入れ、さらに性能向上を目指してブロック共重合型の材料を合成した。作製した膜のイオン伝導性能は優れていたが、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低下し、安定性は不十分であった。

1. 緒 言

次世代のエネルギー源として期待のかか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。特に家庭定置用(エネファーム)や2015年市販開始予定の自動車用として注目されているが、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。

PEFCのセルは電解質膜、電極触媒、セパレータなどの部品から構成されているが、当センターでは従来からセパレータの研究開発に取り組んできた。本研究ではこのセパレータ用の表面処理技術の開発だけでなく、今年度より新たにアニオン交換形の電解質膜の研究にも取り組んだ。

PEFC用セパレータは主にカーボン系セパレータと金属セパレータに分類できるが、薄板化・加工性の良さから金属セパレータが有望である。セパレータは電流を効率良く取り出すための導電性と燃料電池内部の高腐食環境に耐えられる耐食性が必要であり、例えばステンレ

製のセパレータでも金めっきなどの表面処理を施している。そのため、現在用いられているセパレータはコストが増加してしまう問題があり、低コストで耐食性・導電性が改善できる表面処理方法が求められている。そこで本研究では、燃料電池用金属セパレータへの適用を視野に入れた新規表面処理方法の開発を目的として、金属材料表面への導電性高分子の成膜について検討を行った。

アニオン交換膜形燃料電池は、非貴金属触媒使用の可能性や低い酸素還元過電圧などの利点から近年注目を集めている。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、アニオン交換膜形燃料電池の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。本研究では化学的安定性に優れるエンジニアプラスチック類似の構造を取り入れ、さら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。

2. 実験方法

2-1 導電性高分子(ポリアニリン)の成膜

2-1-1 ポリアニリンの合成

1Nに調製した塩酸(和光純薬工業株, 試薬特級)に

*1 タカハタプレジジョン株式会社

アニリン（和光純薬工業㈱，試薬特級）を溶解し，酸化剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム（和光純薬工業㈱，試薬特級）を加えて3時間攪拌することにより重合した．重合後に反応液をろ過することでポリアニリン（エメラルディンサルト）を回収した．次に，得られたエメラルディンサルトを 0.1N アンモニア水溶液で還元し，ろ過して乾燥させることで脱ドーブされたポリアニリン粉末（エメラルディンベース）を得た．

2-1-2 ポリアニリンの成膜

ポリアニリン溶液に金属素材を浸漬し，電圧を印加することでポリアニリン皮膜の成膜を行なった（図1）．

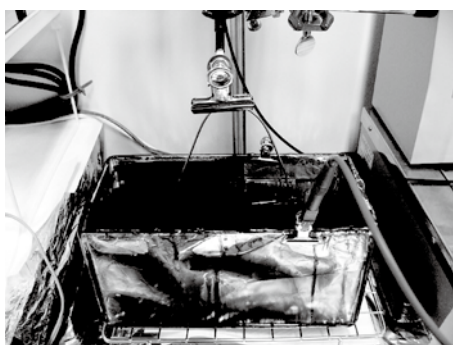


図1 ポリアニリンの成膜装置

2-2 アニオン交換形電解質膜の合成

2-2-1 試薬

Decafluorobipheyl (DFBP)，hexafluorobisphenol A (HFBPA)，4,4'-dihydroxydiphenylether (DHDPE)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．

2-2-2 親水・疎水部オリゴマーの合成

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 DFPP 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．

2-2-3 ブロックポリマーの合成

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．

2-2-4 クロロメチル化

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．

2-2-5 電解質膜の作製

クロロメチル化されたポリマーを 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キャスト製膜，厚さ約 50 μm，10×10cm 角の無色透明な膜を得た．次に，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．さらにこの膜を 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．

2-2-6 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 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 を用いて，交流 4 端子法 (300 mV，10-100000 Hz) により測定した．直径 1mm の金ワイヤーを電極とし，脱気した超純水中，30，40，60，80℃で評価した．

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 導電性高分子（ポリアニリン）の成膜

3-1-1 鉄板へのポリアニリンの成膜

ポリアニリン溶液に鉄板を浸漬し，100V を印加した時の電流変化を図 2 に示す．電圧を印加するとすぐに電流が流れ始め，その後は単調に増加した．電流の単調増加は，ポリアニリンが鉄板表面に徐々に付着し，表面積が増加しているためだと考えられる．ポリアニリン溶液に浸漬している部分の面積は 7.8cm² であるので，電流密度は約 180 μA/cm² と微小な値である．100V の電圧を印加しているにも関わらず，微小な電流値であることから，鉄板表面で化学反応が起こるのではなく，ポリアニリンの分子が移動することで，電流が流れているということが分かる．

電圧印加後の鉄板を溶液から取り出すと，鉄板にポリアニリンが析出しており，乾燥させることで鉄板がポリアニリン膜で被覆された（図 3）．

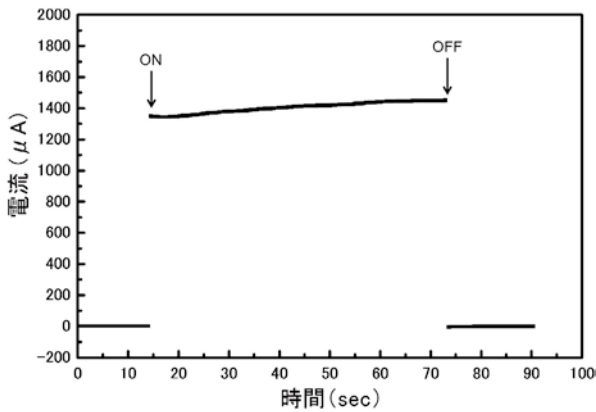


図 2 100V 印加時の電流変化

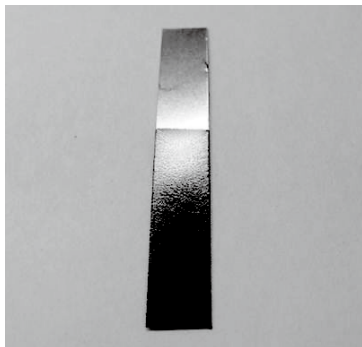


図 3 ポリアニリンを成膜した鉄板

3-1-2 ポリアニリン膜の硬度

ポリアニリン膜の硬度をナノインデントにより測定した結果を表 1 に示す。ポリアニリン膜の硬度は膜厚によらず一定であり、成膜後に 200℃で熱処理をすることで硬度の上昇が見られた。これは成膜・乾燥過程で膜内に生じたボイドや残溶媒が、熱処理をすることで除去され膜密度が向上したためであると考えられる。このことから、成膜・乾燥方法および熱処理条件の最適化をすることで、さらなる膜の高質化が期待できる。

表 1 ポリアニリン膜の熱処理による硬度変化

膜厚	熱処理前	熱処理後
0.4 μm	0.28 GPa	0.48 GPa
1 μm	0.30 GPa	0.54 GPa

3-1-3 交流電圧によるポリアニリンの成膜

直流電圧では一方向電場により成膜を行うため、鉄板に連続的にポリアニリンが付着することから、成膜中に発生した膜内欠陥を除去することは困難であると思われる。一方、交流電圧では極性が入れ替わること

でポリアニリンの鉄板への付着・脱離が交互に起こると考えられる。そのため、交流電圧で成膜することで、より欠陥の少ない膜が得られると期待できる。そこで交流電圧によるポリアニリン膜の成膜を試みた。

表 2 に最大電圧および最小電圧、周波数を変えて矩形波を印加した場合のポリアニリン膜の成膜性を示す。交流電圧におけるポリアニリン膜の成膜では周波数依存性が見られ、最大電圧を+100V、最小電圧を 0V とした場合には 1Hz 以外の周波数で成膜可能であり、最大電圧を+100V 最小電圧を-100V とした場合には 0.0017Hz でのみ成膜が可能だった。最大電圧+100V、最小電圧 0V の場合に 1Hz だけが成膜できなかった理由は不明であるが、最大電圧+100V、最小電圧-100V の場合には付着と脱離が同程度で起こるために周波数を上げた場合には成膜できなかったのだと考えられる。

表 2 ポリアニリンの成膜における周波数依存性

○：成膜可 ×：成膜不可

	0.017Hz (1分周期)	1Hz	100Hz	550Hz
+100V ↓↑ 0V	○	×	○	○
+100V ↓↑ -100V	○	×	×	×

高電圧を印加する場合、凸部に電界集中が起こるため窪んだ形状では内部の成膜性が悪くなってしまふ。しかし、交流電圧では正負の電圧が入れ替わるため、電界集中を緩和し、凹部への均一な成膜ができること期待できる。そこで、鉄板をジグザグ形状に曲げた試料へ直流電圧および交流電圧で成膜した時の成膜性の違いについて検討した。結果を図 4 に示す。直流電圧の場合には凹部への成膜性が悪く、均一な被覆はできなかった。一方、交流電圧の場合には凹部へも均一に成膜することができた。



図 4 直流電圧で成膜した試料（上）および交流電圧で成膜した試料（下）

3-2 アニオン交換形電解質膜の合成・評価

3-2-1 親水・疎水部オリゴマーの合成

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、まず親水部・疎水部となるオリゴマーを合成した。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°C で反応させ、水酸基 (DHDPE) 末端として合成した (図 5)。水酸基を末端とすると主鎖中の DFBP と反応し架橋しやすいが、反応時間を適切に調整することで架橋を防ぎ目的物を得た。疎水部オリゴマーも同様に DFBP と HFBP 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 (図 6)。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た。¹H, ¹⁹F 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。

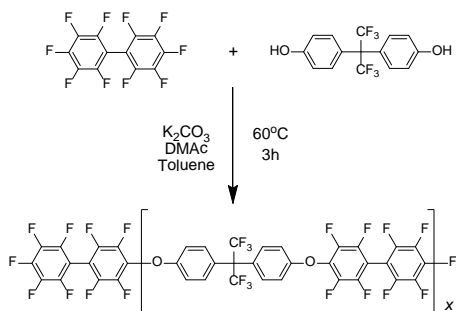


図 5 疎水部オリゴマーの合成

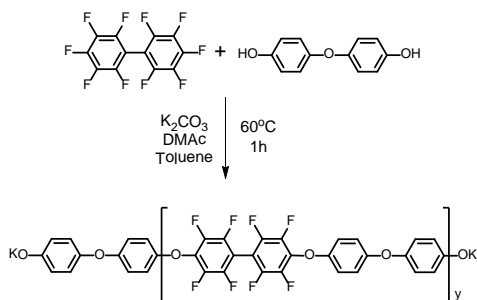


図 6 親水部オリゴマーの合成

3-2-2 ブロックポリマーの合成, クロロメチル化

得られた親水部および疎水部のオリゴマー 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 (図 7)。NMR から求めた鎖長から仕込み量を計算し、DMAc 中で反応させマルチブロックポリマーを得た。¹H, ¹⁹F NMR スペクトルにおいてオリゴマーの末端由来のピークが消滅していることからブロック化が進行, 目的の構造であることを確認した。得られたポリマーはクロロホルム等のハロゲン系溶媒や DMSO, DMF, DMAc などの極性溶媒に可溶であり, 分子量はいずれも $M_n > 35,000$, $M_w > 100,000$ (GPC, PS 換算) と高分子量であった。

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。¹H NMR スペクトルで化学構造を確認すると, クロロメチル基はジフェニルエーテル骨格のオルト位およびメタ位に導入された。また, クロロメチル基の導入により 4.7ppm 付近に新たなピークが現れ, この積分値と芳香環の積分値から導入率を求めた。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°C・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。

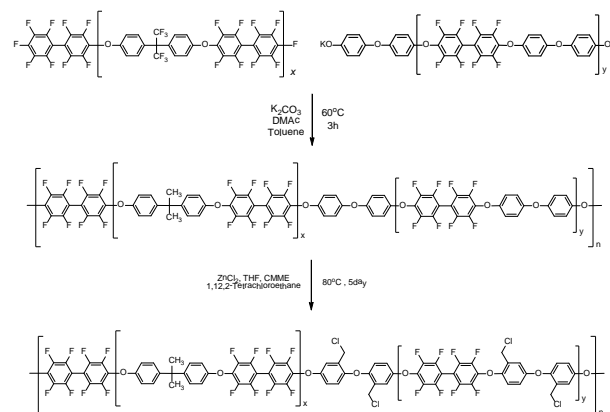


図 7 ブロックポリマーの合成, クロロメチル化

3-2-3 電解質膜の作製

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キャスト製膜した。ホットプレートを 50°C と比較的低温に設定しゆっくりと製膜, また気流の影響を抑えることで均一な膜が得られた。

この膜をトリメチルアミン水溶液に浸漬して四級化した。¹H NMR で化学構造を確認すると 48 時間浸漬することで 100% 四級化された (図 8)。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。四級化された OH⁻フォームの膜はクロロホルムなどの非極性溶媒には不溶であるが, DMAc や DMSO などの極性溶媒に可溶であった。図 9 に試作した電解質膜を示す。

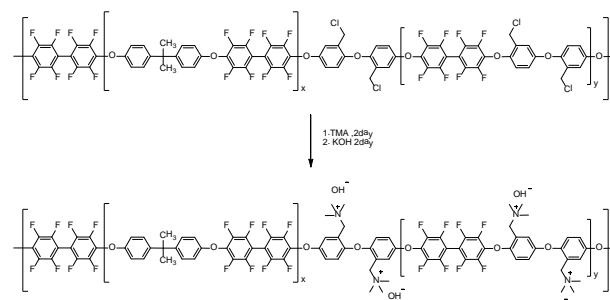


図 8 四級化反応



図9 試作した電解質膜

3-2-4 イオン伝導度評価

30℃から 80℃までの水中での水酸化物イオン伝導度の温度依存性を図 10 に示す。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。

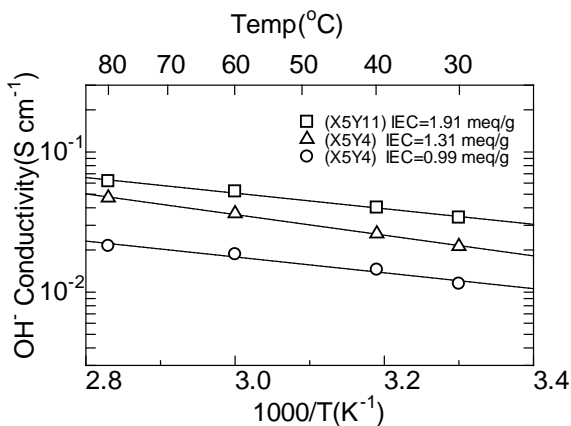


図10 イオン伝導度の温度依存性

イオン伝導度は IEC の増加とともに増加し、最も高い IEC (1.91 meq/g) を有する膜は、30℃の水中において 34 mS/cm という高いイオン伝導度を示した。伝導度は温度とともに上昇し 80℃では 62mS/cm に達した。また、見かけの活性化エネルギーはいずれも約 11~14 kJ/mol であった。

3-2-5 安定性評価

アルカリ環境での加速耐久性試験の結果を図 11 に示す。イオン伝導度・含水率・乾燥重量を 24 時間後、100 時間後に評価した。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。

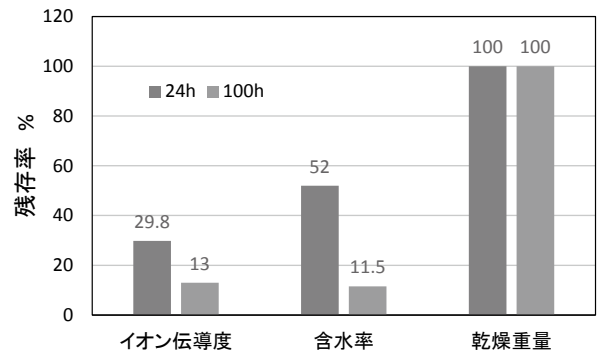


図11 アルカリ耐久性試験結果

4. 結 言

セパレータ用表面処理では、交流電場による導電性高分子の金属への成膜を検討した。その結果、成膜の可否に周波数依存性があることが判明した。また、間欠的に電圧印加を行うことで電荷の反発を抑え、ジグザグなど任意形状の金属に均一に成膜ができることが分かった。

アニオン交換形の電解質膜では、化学安定性に優れるエンジニアプラスチック類似の構造を取り入れ、さらに性能向上を目指してブロック共重合形の材料を合成した。合成は、親水部・疎水部となるオリゴマーから前駆ブロックポリマーを合成した後、クロロメチル化、さらにトリメチルアミンにより四級化しアンモニウム基を導入した。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低下し、安定性は不十分であった。イオン交換基の安定性向上が今後の課題である。

謝辞

電解質膜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: *Macromolecules*, 43, p.2657-2659 (2010).
- 2) M. Tanaka, M. Koike, K. Miyatake, M. Watanabe: *Polym. Chem.*, 2, p.99-106 (2011)
- 3) M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Byungchan, K. Miyatake and M. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* 133, P.10646-10654 (2011)