

令和元年6月25日現在

機関番号：81101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07816

研究課題名(和文)セルロースを用いた高イオン伝導性アニオン交換膜の開発

研究課題名(英文)Development of highly ion conductive anion exchange membranes using cellulose

研究代表者

葛西 裕 (KASAI, Yutaka)

地方独立行政法人青森県産業技術センター・工業部門・研究管理員

研究者番号：50523502

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースは容易に置換基を導入することが可能であり、またメタノールとの親和性が低いことからセルロースにアニオン交換基を導入し成膜できれば、アニオン交換膜形燃料電池用の電解質膜として利用可能であると考えられる。本研究では、四級アンモニウム化セルロースとセルロースナノファイバーとの複合電解質膜を作製し、その特性を評価した。この電解質膜は含水状態での膜面方向の寸法安定性が高く、イオン伝導性を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの燃料電池用電解質膜の研究対象は石油由来の合成高分子がほとんどであった。セルロースは自然界に最も多量に存在する天然高分子であり、人体に無害で生分解性であるという特徴を有している。再生可能資源であり環境負荷の低いセルロースを燃料電池用電解質膜のような機能性材料として利用することは環境面でのメリットがあり、脱石油にも貢献可能である。本研究により、セルロースを燃料電池用電解質膜として利用する際の基礎的な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Cellulose has the characteristics that the substituents are easily introduced into it and the affinity for methanol is low. Therefore, cellulose has the possibility of the application for electrolyte membranes for anion exchange membrane fuel cells, if an anion exchange group is introduced into it and a membrane is formed. In this work, we attempted to prepare cross-linked quaternized cellulose/bacterial cellulose composite electrolyte membranes and evaluated their characteristics. The prepared membranes showed good dimensional stability in a film surface direction and ionic conductivity.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子電解質 セルロース 燃料電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

小型電子機器の電源として直接メタノール形燃料電池(DMFC)の研究が進められているが、燃料のメタノールが電解質膜を透過してしまうことや、触媒として白金などの貴金属を用いる必要があるため高コストであることなどが課題となって未だに実用化には至っていない。これに対し、アニオン交換膜を電解質膜として用いるアニオン交換膜形燃料電池(AMFC)はアルカリ性雰囲気下で電気化学反応が進むため、電解質膜中でのイオンの移動方向がメタノールの流れの方向と逆でありメタノールの透過が抑制されること、白金以外の比較的安価な金属触媒が使用可能であること等の DMFC にはない利点がある。そのため、小型電子機器用の燃料電池として AMFC の期待が高まっている。しかしながら、これまで報告されている AMFC 用アニオン交換膜のイオン伝導度は、従来のプロトン交換膜よりも低いのが現状であり、AMFC の実用化のためには高イオン伝導性を示し低メタノール透過性・高安定性を備えたアニオン交換膜の開発が求められている。

これまでの燃料電池用電解質膜の研究対象はパーフルオロスルホン酸、ポリイミド、芳香族系などの合成高分子がほとんどであった。セルロースは自然界に最も多量に存在する天然高分子であり、人体に無害で生分解性であるという特徴を有している。再生可能資源であり環境負荷の低いセルロースを燃料電池用電解質膜のような機能性材料として利用することは環境面でのメリットがあり、脱石油にも貢献可能である。

2. 研究の目的

セルロースは容易に置換基を導入することが可能であり、またメタノールとの親和性が低いことからセルロースにアニオン交換基を導入し成膜できれば、AMFC 用のアニオン交換膜として利用可能であると考えられる。本研究では、セルロースから四級アンモニウム化セルロース(QAC)を合成し、成膜後に架橋反応を行うことでアニオン交換基を有する電解質膜を作製し、成膜条件と膜特性との関係を検討した。さらに、膜特性向上のためにセルロースナノファイバーとの複合化を行い、セルロース由来の AMFC 用アニオン交換膜を開発すること目的とした。

3. 研究の方法

(1)QAC の合成

QAC(図1)の合成は例えば以下のような方法にて行った。水酸化ナトリウム 7.5 g、尿素 11 g、純水 81.5 g の混合溶液を -12.3°C に冷却し、2 g のセルロースと 65 % の(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド水溶液 41.4 g を加え、室温にて 24 h 反応を行った。生成物を中和後、透析を行い凍結乾燥することにより QAC を得た。この QAC に対しフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定、および元素分析による窒素含有量の測定を行った。

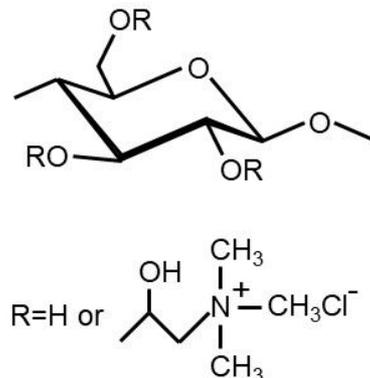


図1 四級アンモニウム化セルロース(QAC)の化学構造

(2)QAC 電解質膜の作製

QAC(無水グルコース単位当たりの四級アンモニウム基の置換度 0.30)を純水に溶解させキャスト法により製膜後、アルカリ条件下で架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDE)の濃度を変えた 2-プロパノール溶液中にて架橋反応を行うことにより、架橋密度の異なる架橋四級アンモニウム化セルロース電解質膜(CL-QAC)を作製した。この電解質膜の塩化物イオンを水酸化物イオンにイオン交換した後、各物性の測定を行った。

(3)QAC/セルロースナノファイバー複合電解質膜の作製

セルロースナノファイバー(CNF)として、バクテリアセルロース(BC)、TEMPO 酸化 CNF、竹由来ナノファイバー、およびセルロース由来ナノファイバーを使用し、カチオン交換基を有するスルホエチルセルロースとの複合電解質膜を作製し力学特性を評価した。その結果 BC との複合電解質膜が最も特性がよかった。そのため QAC との複合化においては CNF として BC を使用して検討を行うこととした。

3.(1)とは別に合成した QAC(無水グルコース単位当たりの四級アンモニウム基の置換度 0.46)の水溶液を所定量の BC と共にホモジナイズすることにより BC 分散 QAC 溶液を作製し、キャスト法により製膜した。続いてアルカリ条件下で濃度 40 % の EGDE を含む 2-プロパノール溶液中で架橋反応を行うことにより、QAC と含有量の異なる BC からなる架橋複合電解質膜を作製した。これらの電解質膜の塩化物イオンを水酸化物イオンにイオン交換した後、各物性の測定を行った。

(4)電解質膜特性の評価

熱重量測定は窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ にて室温 \sim 500 の温度範囲で行った。含水率は乾燥膜重量に対する膨潤膜中の水の重量の比で表した。イオン交換容量(IEC)は滴定

法にて測定した。力学特性は短冊形に打ち抜いた乾燥膜および膨潤膜に対し引張試験を行うことにより評価した。電解質膜の膨潤時の寸法安定性は乾燥時に対する膨潤時の膜面方向および膜厚方向それぞれの形状変化率で表した。イオン伝導度は吸水状態の電解質膜に対して室温にて交流インピーダンス法により測定した。

4. 研究成果

(1) QAC の構造評価

合成した QAC およびセルロースの FT-IR スペクトルを図 2 に示す。QAC では 1419 cm^{-1} 付近に C-N の伸縮振動、 1478 cm^{-1} 付近にアンモニウムメチル基に由来するピークが確認された。これによりセルロースに対し四級アンモニウム化が進行していることを確認した。元素分析の結果、QAC の窒素含有量は 2.0 %であった。この値から無水グルコース単位当たりの四級アンモニウム基の置換度を求めたところ 0.30 であった。

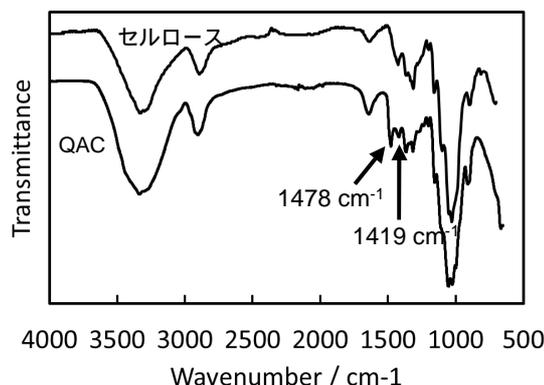


図 2 QAC の FT-IR スペクトル

(2) QAC 電解質膜の評価

図 3 にセルロース、QAC、および CL-QAC の塩化物型・水酸化物型の熱重量曲線を示す。セルロースは $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近でセルロース主鎖の分解が観察された。QAC と CL-QAC の塩化物型はともに $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で四級アンモニウム基の分解が開始されるが、CL-QAC の水酸化物型は $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で分解が開始され分解温度が低かった。これは電解質膜中が塩基性雰囲気であるためと考えられる。

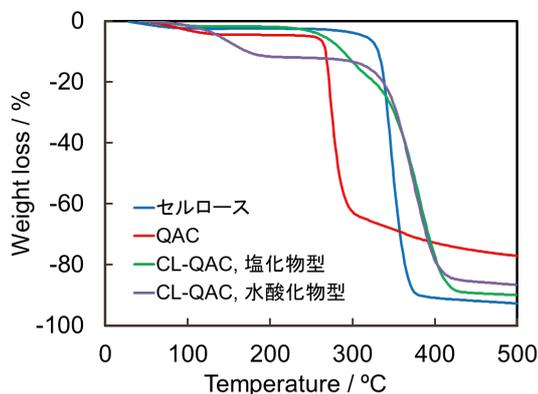


図 3 QAC および CL-QAC の熱重量曲線

図 4 および図 5 に架橋剤である EGDE の濃度に対する含水率および IEC との関係を示す。未架橋の QAC は水溶性であるが分子間に架橋を行うことにより水に不溶の膜とすることができた。また、架橋剤濃度が高いほど含水率が低く架橋密度の高い膜が得られた。架橋剤濃度の増加にともない IEC が減少したが、これは架橋の進行とともに QAC 主鎖と EGDE との結合が増加し膜中のイオン交換基の濃度が低下したためである。

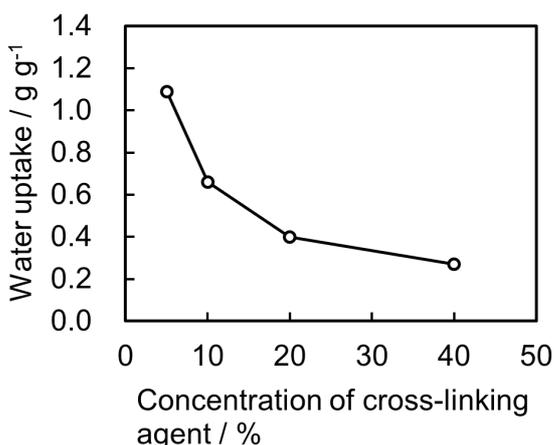


図 4 架橋剤濃度と含水率の関係

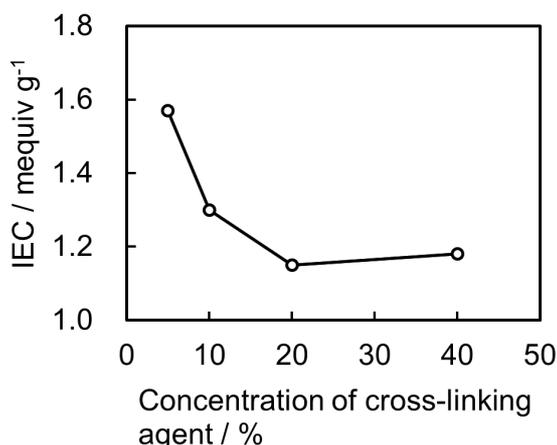


図 5 架橋剤濃度と IEC の関係

(3) QAC/セルロースナノファイバー複合電解質膜の評価

前述したように、QAC を成膜後、架橋反応を行うことにより電解質膜を作製可能であった。電解質膜は燃料電池に組み込んで使用されるが、発電時には膜は含水状態であるため、含水時にもある程度の膜強度が必要である。しかしながら QAC 電解質膜は含水時には強度が低く脆いため、実用には適していなかった。そこで膜強度向上のために QAC と CNF の一種である BC との複合化を検討した。

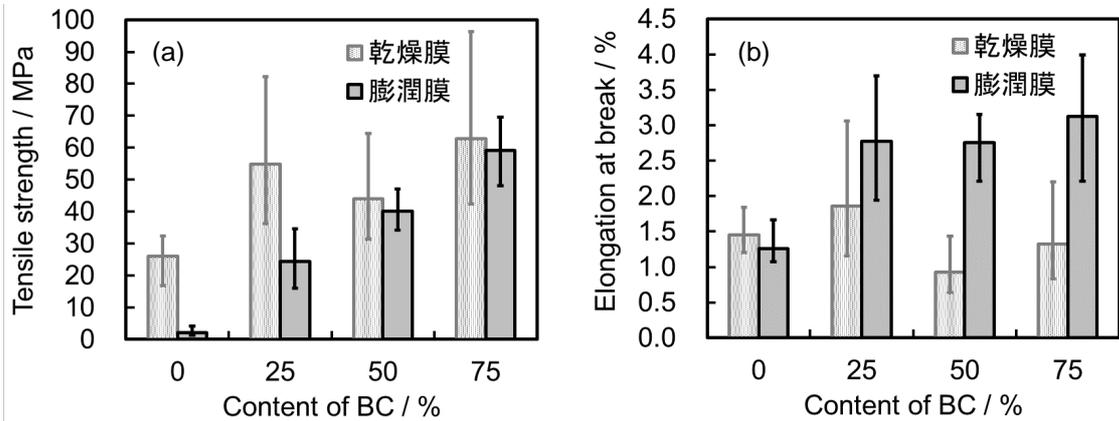


図6 乾燥および膨潤状態における電解質膜のBC含有量と引張強度(a)および破断伸び(b)の関係

乾燥および膨潤状態における電解質膜のBC含有量と引張強度および破断伸びの関係を図6に示す。QACは水溶性であるため吸水膜は乾燥膜に比べて引張強度が低く、特にQAC単独の膜は吸水状態では2MPaと非常に低く脆かった。乾燥状態と吸水状態のどちらもBCと複合化することにより引張強度が増加した。吸水状態では、BCの含有量が増加するにつれて引張強度が大きく向上し、BC含有量が75%では59MPaとなり乾燥状態と近い値となった。これはBCが水に不溶であるため吸水状態でも繊維構造を維持しているためであると考えられる。

図7に電解質膜のBC含有量とIECおよび含水率の関係を示す。BC自体はイオン交換基を持たないので、BCの含有量が増加するにつれてIECは低下した。含水率もBCの含有量が増加するにつれて低下した。

電解質膜の膨潤時の寸法安定性を図8に示す。BCと複合することにより膜面方向の寸法安定性が向上したのに対して膜厚方向は低下した。寸法安定性に異方向性がみられたことから、BCは膜面方向に配向していると考えられる。一般的な燃料電池においては、電解質膜は各セルを分割するセパレーターにより両面から挟み込まれた構造となっている。燃料電池の運転と停止により電解質膜の吸水と乾燥が繰り返されるが、膜面方向の寸法変化が大きいと、膨張収縮により膜に応力が集中し破損に至る恐れがある。本研究の複合電解質膜は膜面方向の寸法変化が非常に小さいため、この点で大きな利点を有している。

BC含有量の異なる電解質膜のIECとイオン伝導度の関係を図9に示す。IECとイオン伝導度は相関があり、BC自体はイオン伝導性を示さないため、BCの添加量が増加するにつれてイオン伝導度は低下した。一般的なナチオン交換膜であるNafion膜のイオン伝導度は100 mS cm⁻¹程度であり、本研究の電解質膜は低い値であった。これは水酸化物イオンの移動度がプロトンよりも低いことや、電解質膜中にイオン伝導パスが形成されていないためであると考えられる。

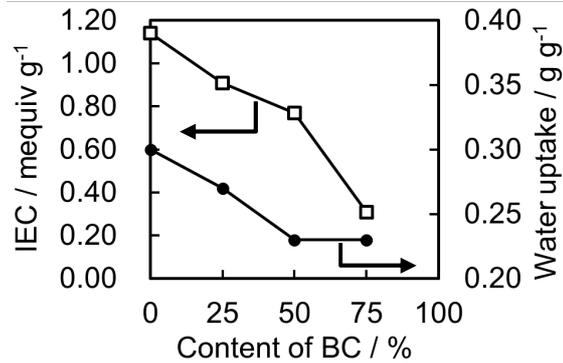


図7 電解質膜のBC含有量とIECおよび含水率の関係

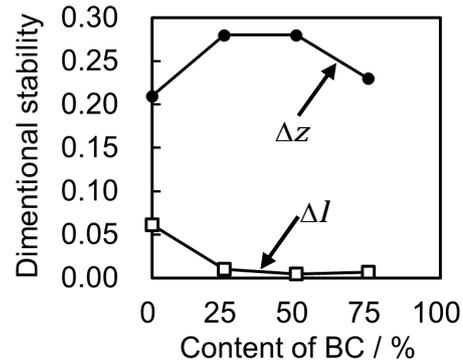


図8 BC含有量の異なる電解質膜の寸法安定性(Δz: 膜厚方向, Δl: 膜面方向)

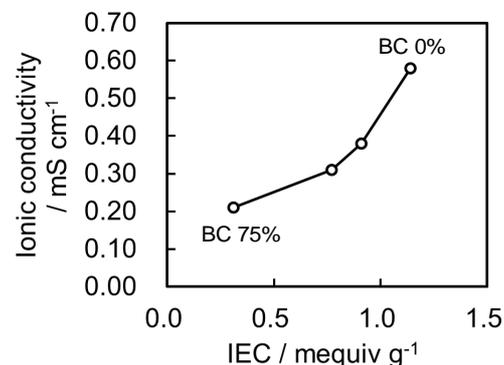


図9 BC含有量の異なる電解質膜のIECとイオン伝導度の関係

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

葛西 裕、岡山 透、官 国清、阿布 里提、四級アンモニウム化セルローズ/バクテリアセルローズ複合電解質膜の特性評価、第69回日本木材学会大会、2019年3月14-16日、函館アリーナ(北海道函館市)

葛西 裕、岡山 透、官 国清、阿布 里提、四級アンモニウム化セルローズ架橋膜の作製と特性評価、第68回日本木材学会大会、2018年3月14-16日、国立京都国際会館(京都府京都市)

葛西 裕、岡山 透、官 国清、阿布 里提、セルローズナノファイバーによるスルホエチルセルローズ電解質膜の複合効果、第67回日本木材学会大会、2017年3月17-19日、アクロス福岡(福岡県福岡市)

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし