

機関番号：82110

研究種目：基礎研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560664

研究課題名(和文) 電解質ミクロ相の構築と異方伝導性電解質膜への応用

研究課題名(英文) Preparation and application of anisotropy proton-conducting membranes with micro-phase structure

研究代表者：

浅野 雅春 (ASANO MASAHARU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム研究応用部門・嘱託

研究者番号：50370341

研究成果の概要(和文)：イオンビーム照射技術により高分子フィルム内部に微小構造を形成させた後、光グラフト重合を用いて、その微小構造内に優先的にスチレングラフト鎖を導入後、スルホン化により電解質膜を得た。得られた電解質膜の膜面方向と膜厚方向のプロトン伝導性を評価したところ、それぞれ 0.043 S/cm、0.080 S/cm と膜厚方向に高いプロトン伝導性を持つ異方伝導性電解質膜を開発することができた。

研究成果の概要(英文)：To develop a polymer electrolyte membrane with high proton conductivity in the thickness direction of the membrane, a ETFE film was first irradiated with swift heavy ions to form the cylindrical damage zone (the so-called latent track region), followed by UV-grafting of styrene into the latent tracks and subsequent sulfonation. The UV-grafting was found to occur only in the latent tracks. As a result, the proton conductivity of the resulted membrane was quite higher in the thickness direction than that in the surface direction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：燃料電池電解質膜、イオン照射、光グラフト重合

1. 研究開始当初の背景

近年、高分子形燃料電池の実用化に向けた研究開発が活発に行われている。その中核となっている既存の高分子電解質膜(ナフィオン)は、寸法変化、燃料の透過性、耐久性、さらにコスト面で問題があることが知られている。この課題をクリアするために、電解質膜の基礎・基盤的な研究開発を積極的に推進する必要がある。日本における電解質膜の開

発としては、ナフィオン/常温熔融塩複合膜(横浜国立大)、フッ素膜(旭硝子、旭化成)、バイポーラ膜(東京工大)、炭化水素膜(山梨大、山口大)、放射線グラフト膜(原子力機構、早稲田大)などが注目されている。これらの電解質膜は、いずれも一長一短があるものの既存のナフィオンと遜色ない性能を示している。その中で、放射線グラフト電解質膜は、手法が簡便なため、国内外の研究機関で開発

が盛んに行われている。例えば、スイスの国立研究所 (PSI) では、すでに実証試験において 10,000h の作動に成功している。しかし、紫外線による光グラフト電解質膜は、申請者らを除くと国内外においてほとんど開発されていない。

2. 研究の目的

従来の放射線グラフト重合では、照射時に基材自体の分解が誘起され劣化の要因となっていた。また、膜内部に均一にグラフトされるため、ナフィオンと同程度のプロトン伝導性を得るのに、30%以上の高グラフト率が必要である。そのため、高価なモノマーを使う電解質膜の開発では、コスト面から実用化が難しいという問題を残していた。本提案の光グラフト重合では、全く新しい概念で、放射線の代わりに紫外線を利用し、必要最小限のグラフト鎖による異方伝導性を持つ、高性能低コスト電解質膜の開発を目指す。

紫外線は、放射線に比べて基材自体に与える損傷を無視できる。申請者らは、光増感剤を表面に塗布した基材を紫外線照射し、表面に付与したラジカルを利用して光グラフト電解質膜が開発できることを見出した。特に、重合溶媒及び光増感剤の選択により、膜厚方向にひも状グラフト鎖として成長させ、7%程度の低グラフト率で異方伝導性を持つ電解質膜を作製することができた。この電解質膜は、紫外線照射及び低グラフト率のため、基材自体の機械的強度などを維持できるという特徴を併せ持つ。すなわち、従来の放射線グラフト法に比べ、グラフト率を 1/4 にまで抑制しても、ナフィオンを凌ぐプロトン伝導性を実現できるため、今まで見捨てられていた付加価値の高い低重合性モノマーや高価格モノマーなどにも選択の範囲を広げることができる。さらに、異方伝導性を付与できたことから、基材自体の特性を生かした高耐久性能を持つ電解質膜の創製が期待できる。

3. 研究の方法

高崎量子応用研究所イオン照射施設 (TIARA) の AVF サイクロトロンを利用して、膜厚 25 μm のエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 膜に $^{15}\text{N}^{3+}$ (56MeV) および $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (450MeV) を最高 $3 \times 10^9 \text{ ions/cm}^2$ のフルエンスで照射後、加熱処理によりラジカルを消失させた。次に、この潜在飛跡領域を持つフィルムをスチレン/アセトン/水からなるモノマー溶液中に浸漬し、高圧水銀ランプ (400W) を用いて、窒素ガス雰囲気下、60°C で光グラフト重合を行なった (図 1)。電

解質膜の作製は、得られたスチレングラフト

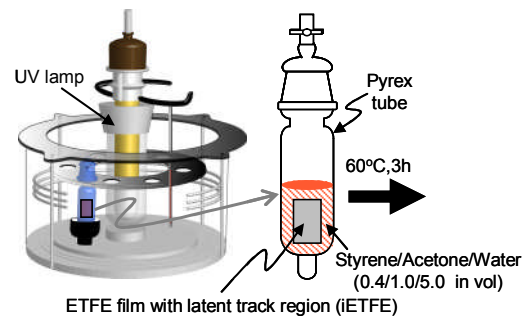


図1 イオン穿孔膜の光グラフト重合プロセス

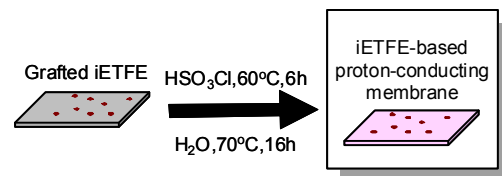


図2 グラフト膜のスルホン化プロセス

フィルムを 0.2M クロロスルホン酸溶液中、60°C でスルホン化した後、70°C の熱水中で、16 時間加水分解することにより行った (図 2)。

4. 研究成果

(1) イオンビームによる穿孔形成

イオンビームは、イオンを高速に加速させた荷電粒子線であり、電子線や電磁波である X 線・ γ 線に比べ透過力が低いものも、物質に対し局所的に非常に高いエネルギーを付与できるのが特長である。このため、例えば高分子膜にイオンビームを照射すると、個々のイオンの飛跡に沿って電離と励起反応が高密度に起こり、それに伴い高分子鎖の架橋や分解が引き起こされることが知られている。局所的にエネルギー付与されたこの領域をイオントラックと呼び、高分子の種類、照射するイオン種やエネルギーにより、直径を数十から数百ナノメートルの範囲で変化させることができる。TRIM コードを用いた計算機シミュレーションにより、イオン一つが単位長さ当たりに物質に付与するエネルギー、すなわち線エネルギー付与 (LET) を計算した。その LET 値から、入射イオンの速度に相当する 1 核子当たりのエネルギー (E : 全エネルギー E_{total} を質量数で除した値) により、イオントラックの直径を算出した。その結果、56MeV の N イオンでの 59nm

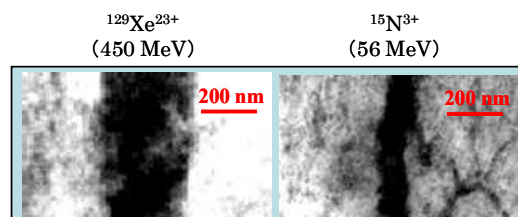


図3 潜在飛跡領域のTEM写真

の潜在飛跡領域に対し、450MeV の Xe イオンでは 245nm まで大きくなることが分かった。RuO₄によってプロトン伝導部（ポリスチレンスルホン酸）を染色した TEM 観察からも、ほぼ同様な潜在飛跡領域になることが、分かった（図3）。

(2) 光グラフト重合性とグラフト膜物性

ETFE フィルムに $3 \times 10^6 \sim 3 \times 10^9$ ions/cm のフルエンスでイオンを照射後、60°Cで4週間クエンチングし、ラジカルを完全に消失させた。この潜在飛跡を付与したフィルムに光グラフト重合装置を用いて、60°Cで3時間反応させスチレンをグラフトした。結果を図4に示す。それぞれのイオンについて、フルエンスに対するグラフト率をプロットした。N イオン照射系はフルエンスに依存しないで、グラフト率は一定で7%のグラフト率を示した。この値は、イオン照射を経ない潜在飛跡領域の存在しない未照射系 ETFE によるグラフト重合反応で得られたグラフト率と同程度であった。これに対し、Xe イオン照射系ではフルエンスとともにグラフト率は増加し、 3×10^9 ions/cm のフルエンスにおいて急激な増加が観察された。この原因として、ETFE に対するそれぞれのイオン照射により生成される潜在飛跡領域の大きさが影響していると考えられる。すなわち、Magree らの式から求めたそれぞれのイオンの潜在飛跡領域は、N イオン照射系の 59nm に対し、Xe イオン照射系では 245nm であった。結果として、大きい潜在飛跡領域ほど、モノマーの侵入が早くグラフト鎖の成長を促進すると推察した。さらに、Xe イオン照射系では 2.1×10^9 ions/cm のフルエンスで潜在飛跡領域が重なるため、 3×10^9 ions/cm のフルエンスにおいてグラフト率が急激に増加したと考えた。これに対し、N イオン照射系での潜在飛跡領域の重なるフルエンスは 3.1×10^{10} ions/cm である。

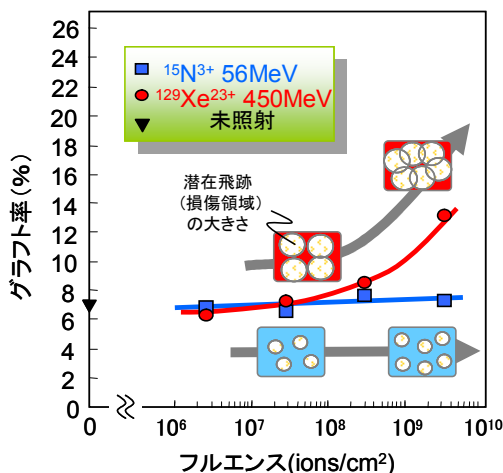


図4 グラフト率に及ぼすフルエンスの影響

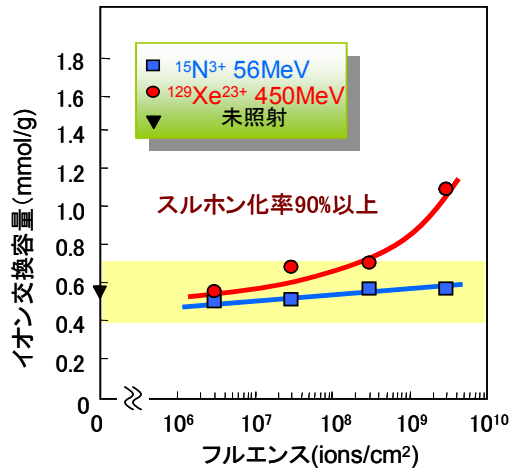


図5 イオン交換容量に及ぼすフルエンスの影響

これらのグラフト膜をスルホン化した時のスルホン化率は90%以上であることも分かった。図5にフルエンスに対するイオン交換容量 (IEC) の変化を示したが、図4で検討したグラフト率の結果と同様な傾向を示した。ちなみに、グラフト率が5~8%で0.4~0.7mmol/gのIECを得ることができた。

(3) 異方伝導特性と電解質膜特性

グラフトされるスチレンの量、すなわちグラフト率（反応前後の重量増加率に相当）は、反応時間、イオンのフルエンス、反応溶媒によって制御可能であった。ポリスチレングラフト鎖は定量的にスルホン化され、0.5~1.2 mmol/gのIECを有する電解質膜が得られた。

¹²⁹Xe照射で得られた電解質膜 (IEC = 0.90 mmol/g) の電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 像 (図6) では、膜厚方向に延びるプロトン伝導部が白色で観察され、その形状は太さ数百 nm の柱状であった。一方、TEM 像より、スルホン酸基を含む着色領域の太さは約 250 nm であることが確認できた。この値は、TRIM コードを用いた計算機シミュレーションにより求めた潜在飛跡の直径 (245nm) とほぼ一致する。得られた電解質

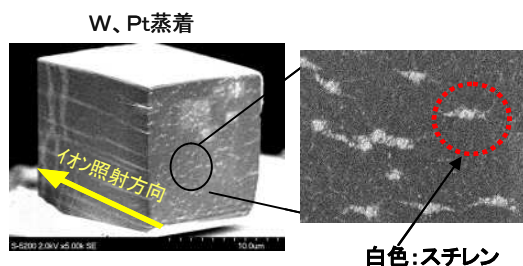


図6 イオン交換容量に及ぼすフルエンスの影響

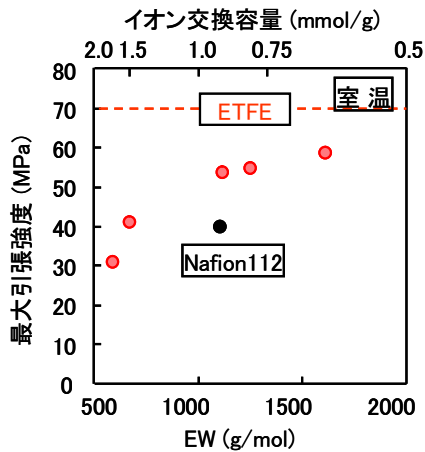


図7 電解質膜の機械特性

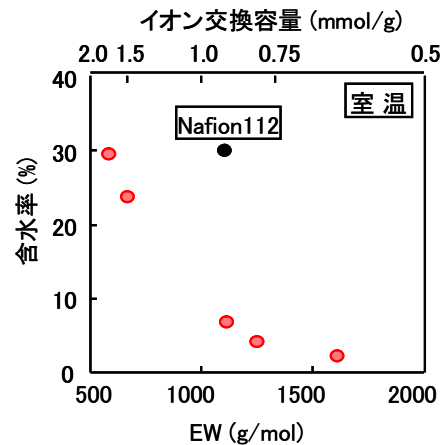


図9 電解質膜の含水特性

膜の膜面方向と膜厚方向のプロトン伝導度を評価したところ、それぞれ 0.043 S/cm、0.080 S/cm と膜厚方向に高いプロトン伝導性を持つ異方性の特徴を有することも明らかになった。

この電解質膜の最大引張強度は 54 MPa に達し、同程度のプロトン伝導度を示すナフィオン 112 よりも機械的特性に優れていることが分かった (図 7)。さらに、プロトン伝導経路を一部に限定したことで電解質導入がない周囲の基材によりガス透過係数 (図 8) 及び含水率 (図 9) をそれぞれ抑制することができた。また、水素を燃料とした電池評価の結果、ナフィオンと同程度の出力密度が得られることが分かった。

(4) 今後の展開

イオンビーム照射技術により高分子フィルム内部に微小構造を形成させた後、光グラフト重合を用いて、その微小構造内に優先的にグラフト鎖を導入することにより、高伝導性をもつ高性能の異方伝導性電解質膜を開発することができた。異方伝導性の付与によ

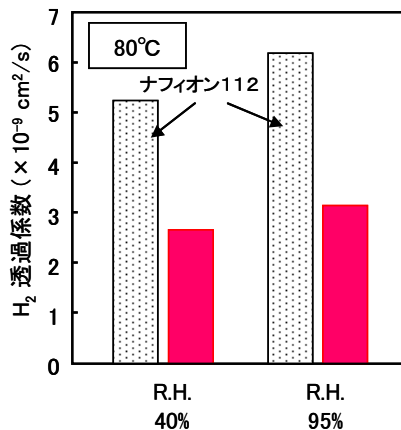


図8 電解質膜の水素透過特性

り、基材自体の特性を活かすことができるため、低グラフト率による含水抑制、機械的強度や燃料透過抑制能が実現できるとともに、微小構造制御によるナノイオン伝導チャンネルの新たな創製技術の提供を可能にした。しかしながら、電解質膜の長期的な信頼性を左右する耐酸化性の向上については、残念ながら、手付かずの状態になった。その課題を克服するには、グラフト鎖の選択も解決策の一つと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. M. Yoshida, Y. Kimura, M. Asano, J. Chen, Y. Maeakawa
“Preparation of PTFE-based fuel cell membranes by combining latent track formation technology with graft polymerization”
Radiat. Phys. Chem., 78(2009), 1061-1066
査読：有
2. 浅野雅春、陳進華、前川康成、吉田 勝
“光グラフト重合を利用したフッ素系高分子電解質膜の開発”
膜 (MEMBRANE)、33 (2) (2008)、63-69
査読：無

[学会発表] (計 3 件)

1. 浅野雅春、陳進華、前川康成、吉田 勝
“光グラフト重合によるフッ素系ポリマー電解質膜の開発”
第 17 回ポリマー材料フォーラム、2008 年 11 月 27 日、広島国際会議場 (広島)
2. 浅野雅春、陳進華、前川康成、吉田 勝
“光グラフト重合によるフッ素系ポリマーをベースとした電解質膜の開発”

第57回高分子討論会、2008年9月25日、
大阪市立大学（大阪）

3. 木村祥亮, 山本利徳, 黒田真一, 片貝
良一, 久保田 仁, 陳 進華, 浅野雅春,
前川康成, 吉田 勝

“HDPE 基材に基づく固体高分子型燃料電
池—UV 法と γ 法の比較—

日本化学会第2回関東支部大会、2008年
9月18日、群馬大学（群馬）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅野 雅春 (ASANO MASAHARU)

独立行政法人 日本原子力研究開発機
構・量子ビーム応用研究部門・嘱託

研究者番号：50370341

(2) 研究分担者

陳 進華 (CHEN JINHUA)

独立行政法人 日本原子力研究開発機
構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30370430