

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760569

研究課題名（和文） グラフト重合法による共役型水素ネットワークの設計と無加湿型燃料電池膜への応用

研究課題名（英文） Synthesis of Conducting Graft Polymers with a Hydrogen-Bond Network and Applications to Anhydrous Fuel Cell Membranes

研究代表者

榎本 一之 (ENOMOTO KAZUYUKI)

大阪大学・産業科学研究所・特任助教(常勤)

研究者番号：50465978

研究成果の概要（和文）：次世代燃料電池に不可欠な高温無加湿下でも高いプロトン伝導性を示す電解質膜の合成を目的に、放射線グラフト重合法で導入したグラフト鎖の高分子変換反応により、水分子と類似の共役型水素結合ネットワークでプロトン移動が可能なスルホアルキルグラフト鎖、およびアンモニウム塩型共役塩基構造を有するグラフト鎖から成る電解質膜を合成した。その中で、プロトン伝導性向上に効果のあるグラフト鎖構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Polymer electrolyte membranes (PEM) consisting of ion conducting sulfoalkyl grafts with a hydrogen-bond network and poly(styrenesulfonic acid) grafts blended with heterocycle were synthesized by radiation-induced graft polymerization techniques to improve ion conductivity and mechanical properties under anhydrous conditions at high temperature for next generation fuel cells. The sulfonated grafts with a hydrogen-bond network for PEMs affect the ion conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究代表者の専門分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：燃料電池、電解質膜、無加湿、放射線グラフト重合

1. 研究開始当初の背景

固体高分子型燃料電池膜に用いられている Nafion[®] は、電解質膜中で水分子がプロトン移動の伝導体として働く。しかし、100℃以上の温度領域では水の蒸発による膜中の水分管理が困難となり、電解質膜のイオン伝導度は低下する。現在の燃料電池では、電解質膜の乾燥による出力低下を防ぐための加湿システムが採用されている。しかし、加湿システムは燃料電池システム全体の大型化、高コスト化など、燃料電池の普及の大きな阻害要因となっている。その中で、不揮発

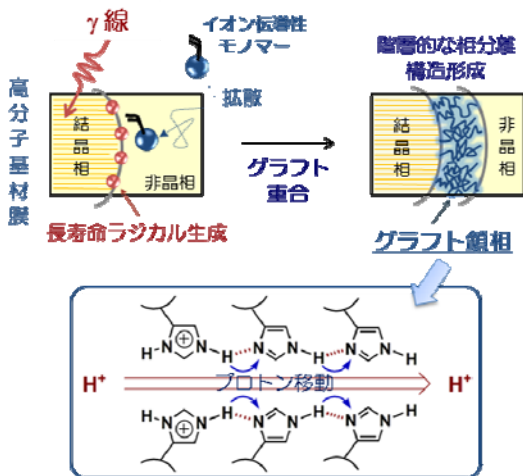
性プロトン伝導体として、イミダゾールなどの複素環塩基分子は、水と類似の共役型水素結合ネットワークを形成するため、プロトン伝導体として期待されている。しかし、イミダゾールの導電率は90℃以上で 10^{-3} S/cmと、実用レベルの100分の1を示すにとどまっている。これら無加湿型電解質膜で高いイオン伝導性を示さない理由として、(1) 複素環塩基分子がプロトン移動のための水素結合ネットワーク構造を形成できないこと、(2) スルホン酸などプロトン供与体過剰下で複素環塩基分子のプロトン化のためプロトン伝

導体として機能しないことが考えられる。

放射線グラフト重合は、高耐久性の高分子基材膜に機能性グラフト鎖を直接導入できる有力な合成手法の一つである。結晶相と非結晶相から成る高分子基材膜に γ 線を照射すると、結晶界面のラジカルと非晶相を拡散したモノマーとの接触により結晶界面からグラフト鎖が成長し、グラフト鎖相が形成する。高分子基材と階層的な相分離構造を形成したグラフト鎖相は、複素環塩基分子類のプロトン移動、および水素結合ネットワーク形成に適した高次構造（プロトン伝導経路）として期待できる。そこで、有機合成技術と放射線グラフト重合法を利用することで、種々の不揮発性プロトン伝導体、およびそのプロトン供与体との導入比率を任意に制御したグラフト鎖を有する“無加湿型”電解質膜が創製でき、上記問題点を解決できるとの着想に至った。

グラフト重合法による無加湿型電解質膜の作製

～高耐久性高分子膜にグラフト鎖を直接導入～



2. 研究の目的

燃料電池開発において、水の存在なしに高イオン伝導度を示す“無加湿型”電解質膜を開発できれば、加湿システムがなくなり、高温作動用燃料電池の普及のための大きなブレークスルーとなる。

本研究では、有機合成技術により、水分子と類似の共役型水素結合ネットワークでプロトン移動が可能な構造単位をグラフト高分子鎖として高耐久性の高分子膜に導入した“無加湿型”電解質膜を作製する。さらに、分子間で水素結合ネットワークを形成できるアンモニウム塩型共役塩基構造を有するプロトン伝導体を開発する。得られたグラフト電解質膜について、低加湿から無加湿下でのプロトン伝導性に適したグラフト鎖構造を明らかにし、発電特性、耐久性などの実用的特性を評価する。

3. 研究の方法

スルホン酸を有するプロトン供与性グラフト鎖は、耐熱性や機械特性に優れたフッ素系樹脂膜に、前駆体であるスチレン、アクリル酸、およびビニル酢酸をグラフト重合後、芳香族求電子置換反応、アルキル求電子置換反応、開環反応により、種々のスルホン酸グラフト鎖へ変換する。イオン伝導を担うスルホ基以外に低加湿下での保水性が期待できる水酸基、カルボキシル基を併せ持つグラフト鎖を合成する。上記グラフト鎖と共役塩基構造の組合せ、およびグラフト重合条件（照射線量、溶媒、温度など）を詳細に検討することで、プロトン伝導性に適したグラフト鎖構造を明らかにする。また、スルホン酸基存在下での共役塩基のプロトン化によるプロトン移動の可能性についても検討し、上記ネットワーク構造を維持し高いイオン伝導性を示すプロトン伝導体の構造を確定する。得られたグラフト膜について、イオン伝導性、機械特性、耐熱水性、燃料バリア性を解析することで、“無加湿型”電解質膜としての実用的特性を評価する。

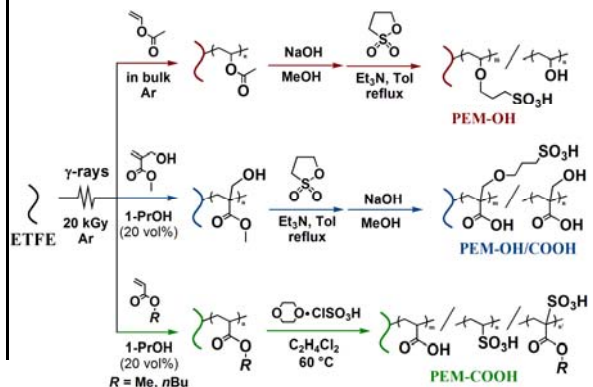
4. 研究成果

(1) グラフト型電解質膜におけるスルホアルキルグラフト鎖の合成・解析とそのイオン伝導特性

放射線グラフト重合法により導入したグラフト鎖の高分子変換反応により、これまでのスチレン系グラフト型電解質膜に代わるスルホン酸構造を有する電解質膜の合成を検討した。スキーム 1 に示すエチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) を基材膜として、イオン伝導を担うスルホン酸と低加湿下での保水性が期待できる水酸基及びカルボキシル基を併せ持つアルキルグラフト鎖を導入した電解質膜を作製し、その導電率の相対湿度依存性を評価した。

① PEM-OH の合成： γ 線 20 kGy 照射した ETFE 膜を 40 °C の酢酸ビニル(PVAc) に 2 時間浸漬することで、グラフト率 (DOG) 74% のグラフト膜を得た。アルカリ性メタ

スキーム 1.



ノール溶液によるけん化で定量的にポリビニルアルコール (PVA) に変換後、PVA グラフト鎖の 1,3-プロパンスルトン (1,3-PS) に対する開環付加反応性について検討した。文献反応である THF, DMF などの極性溶媒中、トリエチルアミン (Et₃N) 触媒、加熱還流条件下で反応が進行しないのに対し、非極性溶媒であるトルエン (Tol) 中で最も高い 39% のスルホン化率を示すことを見つけ、**PEM-OH** 膜を得ることができた。② **PEM-OH/COOH** の合成: γ 線 20 kGy 照射した ETFE 膜を 2-ヒドロキシメチルアクリル酸メチルを含む 1-プロパノール溶液に 80 °C、24 時間浸漬することで、グラフト膜 (DOG = 101%) を得た。グラフト鎖水酸基に対して 5 倍モルの 1,3-PS 及び Et₃N 触媒を含む Tol 中で 24 時間加熱還流することで、スルホン化率 15% のアルキルスルホン酸グラフト膜を得た。次いで、グラフト鎖のメチルエステルの加水分解によりカルボキシル基に変換することで、**PEM-OH/COOH** 膜を合成した。③ **PEM-COOH** の合成: γ 線 20 kGy 照射した ETFE 膜をアクリル酸メチルまたはアクリル酸 *n* ブチルに 60 °C、3 時間浸漬することで、アクリル酸アルキルグラフト膜を得た。クロソルホン酸・ジオキサン錯体を用いたカルボニル α 炭素のスルホン化^[1]により **PEM-COOH** 膜を合成した。このスルホン化で加水分解を受けにくいアルキル基ほどスルホン化率が向上することが分かった。上記合成により得られた電解質膜のイオン交換容量 (IEC)、導電率、および含水率を下表に示す。

PEM	DOG (%)	IEC (mmol g ⁻¹)	σ (S cm ⁻¹)	Water uptake (%)
-OH	49	1.15	0.12	47
	74	1.86	0.14	76
-OH/COOH	101	0.78	0.089	41
-COOH, Me	52	1.28	0.15	45
-COOH, <i>n</i> Bu	32	0.88	0.030	21

つぎに、各合成過程で得られた膜の応力-ひずみ曲線を図 1 に示す。PVAc グラフト膜と PVA けん化膜の破断強度は、それぞれ 81 MPa、93 MPa を示し、ETFE 基材膜の 47 MPa よりも 2 倍近く増加した。スルホン化後の **PEM-OH** 膜 (IEC = 1.64 mmol g⁻¹、以後カッコ内の数字は IEC を示す) の破断強度と伸びは、48 MPa、386% であった。スルホン酸の導入により破断強度は減少したが伸びには変化はなく、ETFE 基材膜や Nafion212 膜と類似の機械特性を示した。

グラフト鎖構造の異なる電解質膜について、80 °C における導電率の相対湿度依存性

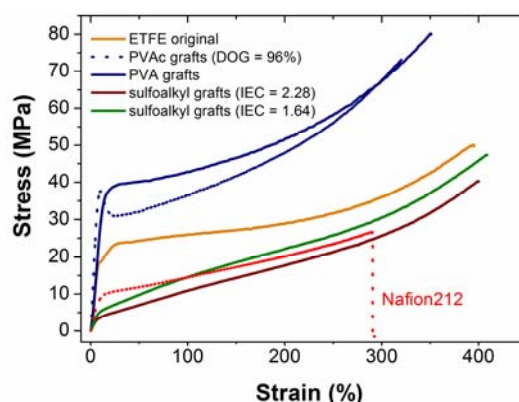


図 1. ETFE 基材膜、PVAc グラフト膜、PVA けん化膜、PEM-OH 電解質膜の応力-ひずみ曲線

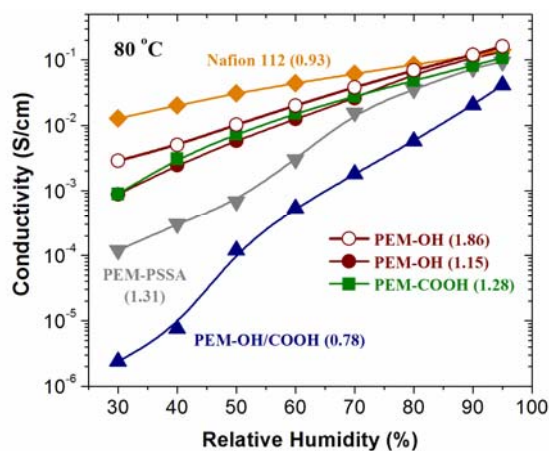


図 2. グラフト鎖構造の異なる電解質膜の 80 °C における導電率の相対湿度依存性

を図 2 に示す。**PEM-OH** 膜 (1.15) の導電率は、30% RH で 8.8×10^{-4} S cm⁻¹ と、スチレンスルホン酸グラフト (**PEM-PSSA**) 膜 (1.31) より高い値を示した。**PEM-OH/COOH** 膜では、低 IEC 膜 (0.78) しか得られなかったことから、その導電率は、30% RH で 2.4×10^{-6} S cm⁻¹ と著しく低い値であった。**PEM-COOH, Me** 膜 (1.28) の導電率は、30% RH で 8.9×10^{-4} S cm⁻¹ を示した。類似の IEC を有する **PEM-PSSA** 膜 (1.31) と比較して、**PEM-OH** 膜 (1.15)、**PEM-COOH** 膜 (1.28) 共に低相対湿度側で約一桁高い導電率を示した。低加湿側で最も高い導電率を示した **PEM-OH** 膜について、グラフト率をあげることで高 IEC 膜 (1.86) を作製したところ、含水率 (室水中) 76% で機械強度も大きく変化することなく、30% RH で 3.8×10^{-3} S cm⁻¹ を示した。この値は、PSSA グラフト型電解質膜や芳香族高分子電解質膜よりもはるかに高く、また Nafion 膜の導電率に近い値であった。以上の結果より、水酸基またはカルボキシル基を併せ持つスルホアルキルグラフト鎖を導入した電解質膜は、低加湿下でのイオン伝導性向上に効果のあることが確認できた。

また、ETFE のようなフッ素高分子基材膜に放射線グラフト重合とスルホン化反応により導入された親水性グラフト鎖が、85 °C の熱水中、グラフト鎖の膨潤に伴う力学的な応力により脱硫酸やグラフト鎖の主鎖切断なしに基材膜から直接脱離することがわかった。これにより、スキーム 1 に示すグラフト鎖の構造や分子量は、核磁気共鳴測定 (NMR)、およびサイズ排除クロマトグラフ測定 (GPC) により同定することができた。これまで困難であった熱的、化学的に安定な高分子膜に化学結合したグラフト鎖の新たな同定法を見出した(図 3)。

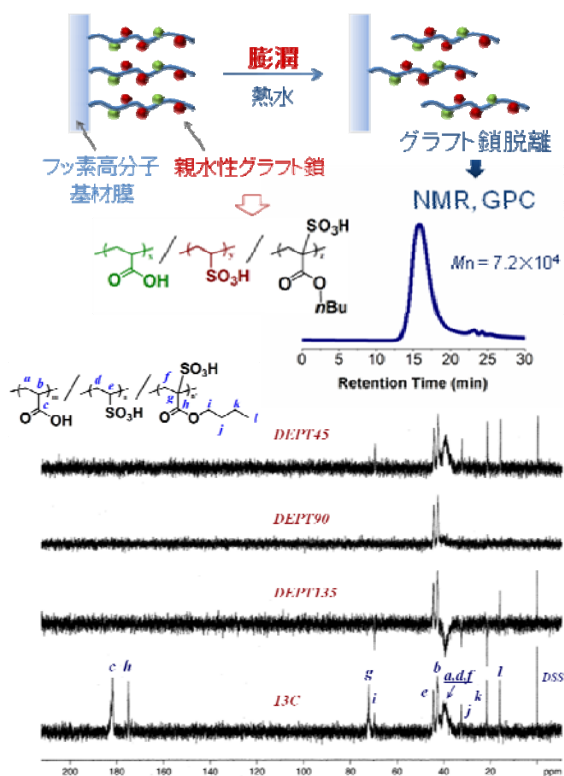


図 3. PEM-COOH 膜から単離したグラフト鎖の GPC および DEPT スペクトル

(2) アンモニウム塩型共役塩基構造を有するプロトン伝導体の合成

プロトン化によりアンモニウム塩型共役塩基として水素結合ネットワーク形成できる 1,3-ジアザ型共役塩基であるジアザピシクロウンデセン (DBU)、ジアザピシクロノネン (DBN)、*N,N*-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP) イミダゾールに着目した (図 4)。スルホン酸を有するグラフト型電解質膜に、1,3-ジアザ型共役塩基を添加することで、スルホン酸基と塩形成したアンモニウム塩型共役塩基の水素結合ネットワークとプロトン供与体であるスルホン酸が同一グラフト鎖に存在する新規電解質膜を合成する。これはスルホ基を、イオン伝導を担う共役塩基構造形成のプロトンソースとして利用する逆

転の発想で、全く新しいイオン伝導性電解質膜を創製する試みである。したがって、このアンモニウム塩型電解質膜の高次構造とイオン伝導性の関係から、プロトン伝導性に必要な水素結合ネットワークとその構成要素の分子構造がより明確になることが期待できる。

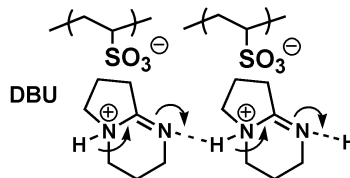


図 4 アンモニウム塩型共役塩基構造

ETFE およびポリエーテルエーテルケトン (PEEK) を基材膜として、放射線グラフト重合法で作製したスチレンスルホン酸グラフト型電解質膜(ETFE-g-PSSA, PEEK-g-PSSA)、および Nafion 膜について、スルホン酸によるプロトン化後に水分子と類似のネットワーク形成が可能な共役ジアザ化合物である、DBU、DBN、DMAP、およびイミダゾールを塩形成させることで、膜・塩基複合膜を作製し、無加湿型電解質膜としての性能を評価した。塩形成時の温度、濃度を制御することで、種々の塩形成率の複合膜を得ることができた。塩形成率 60% 以上で、DBN 複合膜が DMAP、DBU よりも高いイオン伝導度を示した。塩形成率 92% の DBN 複合膜は、無加湿下、120 °C においてスルホ基当量以下の塩基添加量としては最も高いイオン伝導度である $1.02 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示した (図 5)。塩形成する共役 1,3-ジアザ化合物として DBN、基材膜としてナフィオン膜を用いた複合膜が、無加湿下でのイオン伝導性向上に有効であることがわかった。

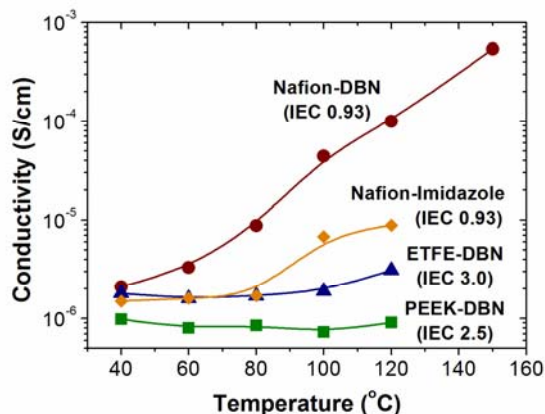


図 5. 塩形成複合膜の無加湿下におけるイオン伝導率の温度依存性

5. 代表的な研究成果

(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1件)

- ① K. Enomoto, S. Takahashi, T. Iwase, T. Yamashita, Y. Maekawa, Degradation Manner of Polymer Grafts Chemically Attached on Thermally Stable Polymer Films: Swelling-Induced Detachment of Hydrophilic Grafts from Hydrophobic Polymer Substrates in Aqueous Media, *Journal of Materials Chemistry, in press* (2011) 査読有

[学会発表] (計7件)

- ①前川康成、濱川 翔太郎、榎本 一之、高橋 周一、高分子膜中で生成したグラフト高分子鎖の新たな同定法と固相グラフト重合機構の解析、第59回高分子討論会、平成22年9月15日、北海道大学(北海道)
- ②朴俊、榎本一之、他2名、Synthesis and Reaction Mechanism of Graft Type Electrolysis Membrane by Radiation Graft Polymerization of Cycloalkyl Polyimide、第27回国際フォトポリマーコンファレンス、平成22年6月25日、千葉大学(千葉県)
- ③榎本一之、高橋周一、他3名、高温低加湿下で動作可能な燃料電池用グラフト型電解質膜の開発、日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会、平成21年12月5日、群馬高専(群馬県)
- ④榎本一之、高橋周一、他3名、高温低加湿下で動作可能な燃料電池用グラフト型電解質膜の開発、第12回放射線プロセスシンポジウム、平成21年11月12日、日本科学未来館(東京都)
- ⑤榎本一之、高橋周一、他3名、グラフト型電解質膜におけるスルホアルキルグラフト鎖の合成とその低加湿下でのイオン伝導特性、第33回フッ素化学討論会、平成21年10月19日、八王子学園都市センター(東京都)
- ⑥榎本一之、高橋周一、他3名、グラフト型電解質膜におけるスルホアルキルグラフト鎖の合成・解析とそのイオン伝導特性、第58回高分子討論会、平成21年9月16日、熊本大学(熊本県)
- ⑦前川康成、榎本一之、高橋周一、他4名、グラフト型電解質膜の相分離構造とグラフト鎖の膨潤・脱離挙動、第58回高分子討論会、平成21年9月16日、熊本大学(熊本県)

[その他]

ホームページ

- (1)大阪大学・産業科学研究所
ビーム応用フロンティア研究分野
http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/jp/organization/srp/srp_03_01.html

- (2)日本原子力研究開発機構
高性能高分子材料研究グループ

http://www.taka.jaea.go.jp/eimr_div/HighPerformancePolym/index_j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

榎本 一之 (ENOMOTO KAZUYUKI)
大阪大学・産業科学研究所・特任助教(常勤)
研究者番号: 50465978

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし