

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550117

研究課題名（和文）

固相長寿命ラジカルを利用した低反応性フッ素モノマーの重合と燃料電池膜への応用

研究課題名（英文）

Living radical polymerization of fluorine vinyl monomer using long-term radicals in solid state and application of fuel cell membrane.

研究代表者

長谷川 伸 (HASEGAWA SHIN)

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・研究員

研究者番号：60354940

研究成果の概要（和文）：自動車用や家庭用燃料電池の心臓部である高分子電解質膜の合成法として、放射線グラフト重合は高耐久性のフッ素系高分子膜基材にプロトン伝導性グラフト鎖を直接導入できることから有力な手段と考えられている。そこで、放射線照射により固体高分子膜中に生じた長寿命ラジカル及びリビングラジカル重合における安定化ラジカルの利用することで、これまで導入例の無い耐久性に優れた全フッ素系モノマーをグラフト鎖として導入した新規高温高耐久性電解質膜の合成の実現を目指した。

研究成果の概要（英文）：For synthesis of polymer electrolyte membrane (PEM) that can be applied to fuel cells for mobile electricity in vehicles, as well as a domestic co-generation system, radiation-induced graft polymerization is a convenient method to introduce directly graft chains with proton conductivity into fluorine polymer. A superior durable PEM which introduced fluorine vinyl monomer into polymer films can be obtained by using both long-term radicals by irradiation for graft polymerization and stable radicals for living radical polymerization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子

## 1. 研究開始当初の背景

水素社会実現のため、自動車用や家庭用燃料電池の開発が必要不可欠である。その心臓部である高分子電解質膜について、高温作動下での発電性能や耐久性の大幅な向上と製造コストの大幅な削減が同時に求められ、世界中でその研究開発が進められているが、いまだ解決策が見いだされていない。その中で、

高温耐久性のフッ素系や芳香族炭化水素系高分子膜基材に、電解質がグラフト鎖として導入できる放射線グラフト重合は有力な手法の一つである。そこで、放射線を利用した高エネルギー照射により固体高分子膜中に生じた長寿命ラジカル、及び、リビングラジカル重合における安定化ラジカルの利用により、耐熱性、耐酸化性に優れた全フッ素系

モノマーをグラフト電解質として導入することで、高温での耐久性に問題のあった従来の炭化水素グラフト電解質膜に代わる新規高温高耐久性電解質膜の合成を実現することを提案する。本提案の高エネルギー照射により生じた固相超寿命ラジカル、更に、リビング重合における安定化ラジカルを利用した低反応性フッ素モノマーの重合の確立により、これまで低ラジカル重合性のために適用できなかった種々のビニルモノマーからなるグラフト鎖の合成が可能となり、高温での酸化分解や電解質脱離ない高耐久性を有する電解質膜が安価で大量に製作できるため、水素燃料電池開発にブレークスルーをもたらす。

## 2. 研究の目的

燃料電池に用いる高分子電解質膜について、高温での作動と、耐久性の大幅な向上のため、放射線グラフト重合は、高耐久性のフッ素系高分子膜基材にイオン伝導性グラフト鎖を直接導入できることから有力な手段と考えられている。そこで、放射線照射により固体高分子膜中に生じた長寿命ラジカル及びリビングラジカル重合における安定化ラジカルの利用することで、これまで導入例の無い耐久性に優れた全フッ素系モノマーをグラフト鎖として導入した新規高温高耐久性電解質膜の合成の実現を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1)放射線グラフト重合

リビンググラフト重合用の開始剤は、放射線グラフト重合を用いて膜内に導入した。ポリエチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 等の高分子基材膜を不活性ガス雰囲気下、 $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線を用いて、15 kGy/h にて 2000 kGy まで 50°C において全フッ素モノマーである

2-Bromotetrafluoroethyltrifluoro

vinylether (BrTFF) に含浸した状態で照射して反応を行った。反応終了後、未反応モノマー、ホモポリマーを除去後、真空乾燥し、グラフト率 (DG (%)) =  $100 \times (W_1 - W_0) / W_0$  を算出した。ここで  $W_0$ 、 $W_1$  はそれぞれ反応前後の膜重量を示す。

### (2)リビンググラフト重合

リビンググラフト重合反応は、グラフト重合反応膜で調製した膜に含まれる塩素原子を開始剤とし、臭化銅(I) ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ ) とピピリジル (bpy) を触媒として反応を行った。反応間内に静置したグラフト重合膜へ、予め窒素により脱気されたスチレン及び触媒を導入し、窒素雰囲気下で栓をした後、所定温度、所定時間反応を行った。反応終了後、膜は、トルエンで洗浄し、未反応モノマーとホモポリマーを除去後、重量増加からリビングラジカル重合のグラフト率 DG (%) =  $100 \times (W_2 - W_1) / W_1$  を

算出した。 $W_1$ 、 $W_2$  は、それぞれリビングラジカルグラフト重合前後の膜重量である。

### (3)スルホン化反応

得られたリビンググラフト膜は、0.2 M クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液中に浸漬し、スルホン化反応を行った。スルホン化反応後、水中で洗浄し、40°C で真空乾燥した。

### (4)膜特性解析

調製した電解質膜の電気特性は、イオン交換容量 (IEC (mmol/g))、プロトン伝導度 ( $\sigma$  (S/cm))、熱重量測定 (TGA)、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDS) を用いて評価した。

#### ①イオン交換容量 (IEC)

IEC は、酸塩基滴定によって決定した。電解質膜を 3M NaCl 中に 24 時間浸漬したのち、溶液を 0.1 M NaOH 水溶液で滴定し、 $\text{IEC} = (c \times V_{\text{NaOH}}) / W_d$  から算出した。ここで、 $c$ 、 $V_{\text{NaOH}}$  と  $W_d$  は、それぞれ NaOH 濃度 (M)、中和点での NaOH 溶液容量 (L)、膜重量 (g) を示す。

#### ②プロトン伝導度 ( $\sigma$ )

$\sigma$  (S/cm) は、Solartron 1269 analyzer を用いて測定した。試料は、余分な水を除去後、Pt プレートに挟み込み、測定を行った。 $\sigma = d / R \cdot t \cdot L$  の式を用いて算出した。ここで  $d$ 、 $R$ 、 $t$ 、そして  $L$  はそれぞれ、電極間距離 (cm)、膜抵抗 ( $\Omega$ )、膜厚 (cm)、膜長 (cm) である。

#### ③熱重量測定 (TGA)

TGA は、約 5 mg の乾燥試料を切り出した後、秤量し、50 ml/min の窒素雰囲気下、10°C/min の加熱速度で 900°C まで加熱し、試料の重量変化から分解挙動を測定した。

#### ④走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDS)

SEM-EDS は、エネルギー分散型 X-線分析付き電子顕微鏡 (JEOL JSM-5600) を用い、試料を膜断面方向に切断した後、炭素被膜し、観察した。

## 4. 研究成果

### (1)放射線グラフト重合

反応性の低い耐久性に優れた全フッ素モノマーをグラフト電解質として導入することは、従来の電解質膜に代わる新規高温高耐久性電解質膜の合成が期待される。そこで、フッ素系高分子基材膜に対し、全フッ素ビニルエーテルモノマーの放射線グラフト重合、及び、固相リビンググラフト重合の反応条件を検討した (図 1)。

ポリエチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 膜へ、フッ素モノマーである 2-Bromotetrafluoroethyltrifluoro vinylether (BrTFF) を浸漬した状態で照射することにより、グラフト重合が進行することが初めて確認された。グラフト率は、照射線量に依存して増加し、1360 kGy で 67% に達した (図 2)。この結果は今後、フッ素モノマ

一のグラフト重合について非常に有用な知見である

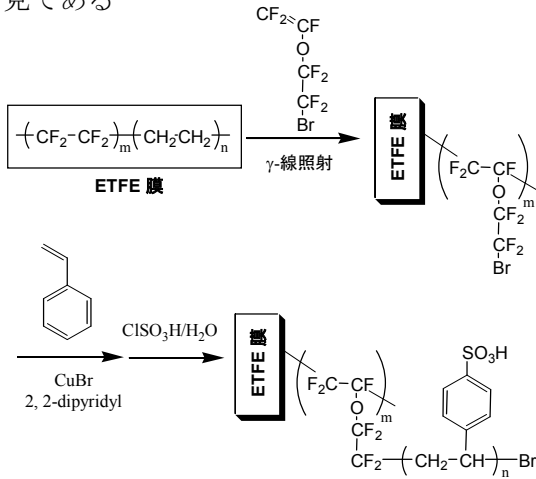


図1 グラフト重合と固相リビンググラフト重合反応例

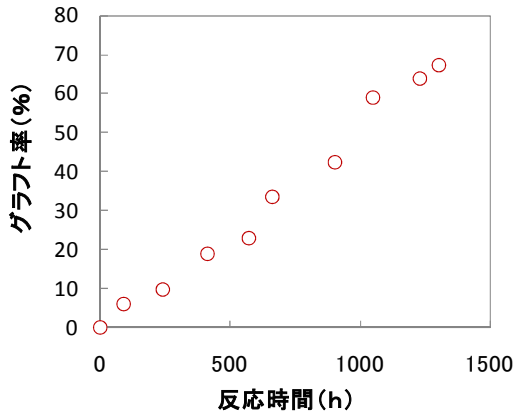


図2 ETFE への BrTFF グラフト重合結果。反応時間は、照射線量(kGy)に相当。

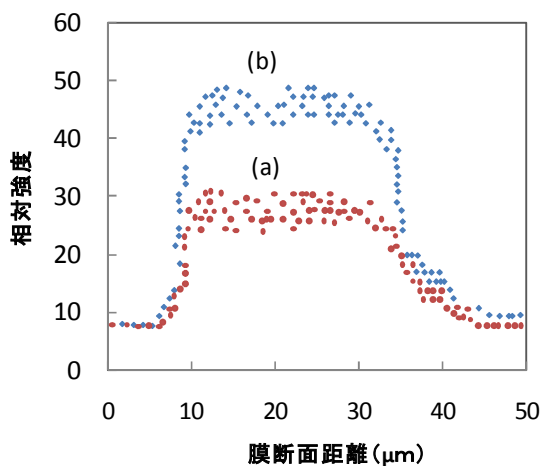


図3 ETFE への BrTFF グラフト重合膜(a)とそのスルホン化反応膜(b)の断面SEM-EDS写真

調製されたグラフト膜中の臭素元素は、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析(SEM-EDS)分析から、膜の断面垂直方向に均一に分布していることがわかった(図3-a)。

基材及び放射線グラフト重合膜の熱重量分析から膜を構成する基材高分子とグラフト鎖とは、高い相溶性のため、お互いに相分離しないことがわかった(図4)。

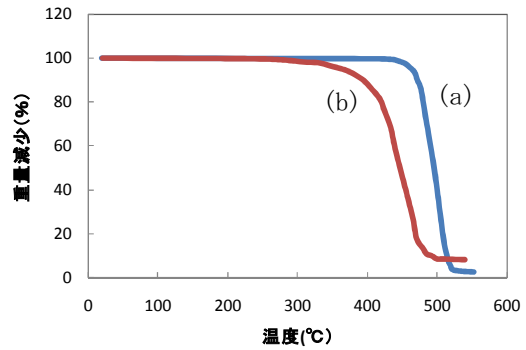


図4 基材及びグラフト重合膜のTG曲線 (a):ETFE 基材、(b):ETFE-graft-BrTFF

## (2) リビンググラフト重合

得られたグラフト膜は、触媒である臭化銅( $CuBr$ )、ピピリジル( $bpy$ )を用いて原子移動ラジカル重合(ATRP)法によりスチレンとのリビンググラフト重合を検討した。反応温度 $110^{\circ}C$ においてグラフト率80%まで導入することができ、グラフト率17%でポリスチレングラフト鎖が膜厚方向、スルホン酸基一様に導入でき(図3(b))、得られたポリスチレングラフト鎖をスルホン化し、調製した電解質膜は $\sigma=0.08 S cm^{-1}$ とNafionよりも高い導電率を示した(図5)。

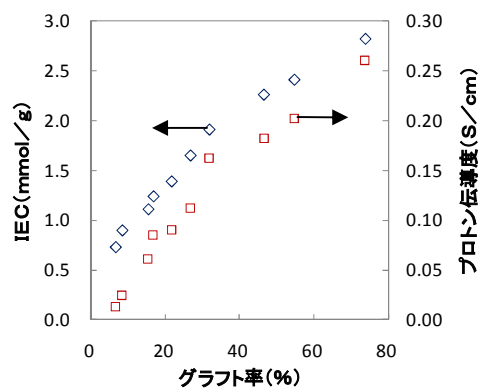


図5 ETFE の BrTFF グラフト重合膜へのリビング重合膜について、グラフト率に対する IEC とプロトン伝導度

得られた電解質膜は、熱重量測定による解析からイオン伝導を担うグラフト鎖とフッ

素系基材の相分離構造が、高い導電性を示すことがわかった。また得られた電解質膜の耐酸化性について、60℃、3%過酸化水素水中での、重量変化より検討したところ、リビンググラフト重合膜の20%重量減少する時間は、ポリスチレンスルホン酸のみの放射線グラフト重合膜の減少時間に比べて約3倍の耐久性であった(図6)。この耐久性の向上は、リビンググラフト重合の有用性を示す指針となった。

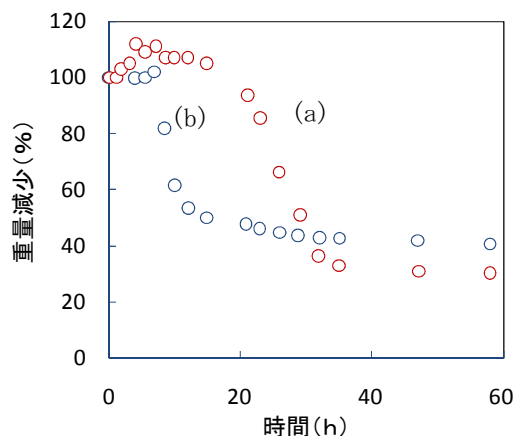


図6 合成した電解質膜の時間に対する重量減少率 (a)リビンググラフト重合膜 (b)従来のグラフト膜

### (3) 全フッ素型グラフト電解質膜の合成

全フッ素系基材である架橋ポリテトラフルオロエチレン(cPTFE)膜への BrTFF のグラフト重合を検討した。550 kGy 照射した試料のグラフト率は、20%以上に達し、膜厚方向へ一様に分布していることを SEM-EDS から確認した。これは、全フッ素系基材膜に全フッ素系グラフト鎖を導入した初めての例であるとともに、官能基変換に優れた臭素をグラフト鎖に有するため、非常に有用な知見である。

また、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)ヘクロロメチルスチレンをグラフト重合した試料を用いてスチレンの原子移動ラジカル重合を検討したところ、リビング重合触媒である精製した CuBr を用い、配位子をビピリジルより N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) に変更したところ、反応性が向上し、反応時間1時間におけるスチレンの重合率が9倍となることを見出した。これらの触媒を用い、cPTFEへBrTFFを同時グラフト重合した膜について、スルホン酸誘導体を含む全フッ素モノマーである Perfluoro(4-methyl-3, 6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFMS) のリビングラジカル重合について検討した。しかしながら、グラフト率は、70℃、24時間反応で2%となり、ナフィオンのプロトン伝導率 0.70 S/cm を得るグラフト率の達成は困難であった。

## 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3件)

- ① Maolin Zhai, Shin Hasegawa, Jinhua Chen, Yasunari Maekawa, Radiation-induced grafting of perfluorinated vinyl ether into fluorinated polymer films., Journal of Fluorine Chemistry, 査読有、Vol.129, 2008, pp.1146-1149
- ② Maolin Zhai, Jinhua Chen, Shin Hasegawa, Yasunari Maekawa, Synthesis of fluorinated polymer electrolyte membranes by radiation grafting and atom transfer radical polymerization techniques., Polymer 査読有、Vol. 50, 2009, pp. 1159-1165
- ③ Maolin Zhai, Jinhua Chen, Shin Hasegawa, Dengrong Li, Hiroyuki Oku, Yasunari Maekawa, Perfluorinated polymer film with functional group prepared by radiation-induced grafting., European Polymer Journal, 査読有、Vol. 45, 2009, pp. 1668-1673

[学会発表] (計1件)

- ① Maolin Zhai, Shin Hasegawa, Jinhua Chen, Yasunari Maekawa, Synthesis of Fluorinated Polymer Electrolyte Membranes by Radiation-induced Grafting and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques., The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 31st, Aug., 2008, Waseda University, Tokyo

[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◇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

[http://www.taka.jaea.go.jp/eimr\\_div/HighPerformPolym/paper\\_j.html](http://www.taka.jaea.go.jp/eimr_div/HighPerformPolym/paper_j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 伸 (HASEGAWA SHIN)

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・研究員

研究者番号：60354940

### (2) 研究分担者

前川 康成 (MAEKAWA YASUNARI)

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：30354939