

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21310059

研究課題名(和文) 熱水反応に基づく燃料電池用フッ素ポリマー膜材料の非焼却分解システム

研究課題名(英文) Decomposition system of perfluorinated ion-exchange membranes for fuel cells by use of subcritical water

研究代表者 堀 久男 (HORI HISAO)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：50357951

研究成果の概要(和文)：近年、燃料電池等に用いられるフッ素系イオン交換膜(電解質膜)の需要が増えている。その一方でこれらの原料である天然資源(螢石、フッ化カルシウムの鉱物)は特定国に偏在し、世界的な需要の増大と産出国の貿易統制により入手が困難な状況となっている。このため廃棄物からフッ素成分を回収し、循環利用することが望まれている。そこで本研究では代表的なイオン交換膜であるペルフルオロスルホン酸膜について、焼却によらず穏和な条件でフッ化物イオンまで分解・無機化する反応システムの開発を目指した。種々の金属を還元剤とした熱水(亜臨界水)反応を実施した結果、ペルフルオロスルホン酸膜は、鉄粉を還元剤として用いるとフッ化物イオンまで最も効果的に分解できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Decomposition of a perfluorinated ion-exchange membrane used for fuel cells, in subcritical water was investigated. Although the membrane showed little decomposition in pure subcritical water, the addition of several zerovalent metals to the reaction system accelerated the membrane decomposition to fluoride ions, and the acceleration increased in the order  $Al < no\ metal < Zn < Cu \ll Fe$ . When the membrane and iron powder were heated in subcritical water at 350 °C for 17 h, 73.2% of the fluorine content in the initial membrane was successfully transformed to fluoride ions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2010年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	13,000,000	3,900,000	16,900,000

研究分野：環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術

キーワード：フッ素, 高分子, 燃料電池, 膜, 循環利用, 熱水, 亜臨界水

## 1. 研究開始当初の背景

近年、燃料電池等に用いられるフッ素系イオン交換膜(電解質膜)の需要が増えている。その一方でこれらの原料である天然資源(螢石、フッ化カルシウムの鉱物)は特定国(中国)に偏在し、世界的な需要の増大と産出国の貿易統制により入手が困難な状況となっ

ている。このため廃棄物からフッ素成分を回収し、循環利用することが望まれている。

これらの材料の廃棄物をフッ化物イオンまで分解できれば、既存の処理技術によりフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムは酸処理によりフッ化水素酸となり、これは全てのフッ素材料の原料である。従って

フッ素資源を循環利用するためには、廃棄物をフッ化物イオンまで分解する効果的なプロセスを作ることが重要である。しかしながらこれらは強固な炭素・フッ素結合から成り立っているため分解は容易でない。高温での焼却は可能であるが、原子レベルまで分解させるためには相当の高温を必要とするだけでなく、生成するフッ化水素ガスが焼却炉材（耐火煉瓦）を激しく損傷するという問題がある。

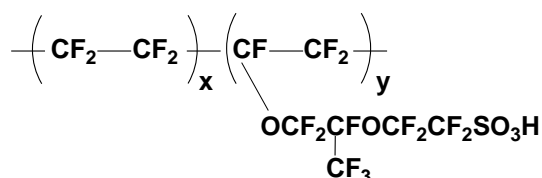
## 2. 研究の目的

以上の背景から本研究は燃料電池用のフッ素系イオン交換膜、特に側鎖末端にスルホ基 (SO<sub>3</sub>H) を有するペルフルオロスルホン酸膜について、焼却によらずに低エネルギーコストでフッ化物イオンまで完全に分解できる反応技術を世界に先駆けて開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 反応方法

試料としては過酸化水素水等で精製したペルフルオロスルホン酸膜 Nafion NRE-212 を用いた (図 1)。このポリマーはテトラエチレンユニット (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub> の主鎖と、末端が SO<sub>3</sub>H 基で、CF<sub>3</sub> 基も有するビニルエーテルユニットの側鎖から成り立っている。この膜 (乾燥重量 29.8 mg, 総フッ素量 1.03 mmol) と金属粉 (アルミニウム, 亜鉛, 銅, 鉄, 各 9.60 mmol,



Nafion NRE-212, in Acid Form

図 1. 使用した膜材料の構造

粒径はそれぞれ約 2 μm, 約 7 μm, 約 5 μm, 3-5 mm), および純水 (10 ml) を耐圧反応装置に入れ, アルゴン雰囲気下で密封後, 250~350°C の亜臨界水状態にした。一定時間経過後, 室温に急冷した。

### (2) 分析方法

反応後の液中の化学種はイオンクロマトグラフィー, サイズ排除クロマトグラフィー, イオン排除クロマトグラフィー, および高速液体クロマトグラフ質量分析法 (LCMS) で, ガス相中の化学種はガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析法 (GCMS) で, 金属粉の変化は X 線回折で分析した。

## 4. 研究成果

最初に金属粉を添加しないで 250°C および 300°C で亜臨界水反応を 6 時間行った。その結果, 反応後のリアクター内からは固体成分は消失した。しかしながらこれは単にペルフルオロスルホン酸膜が見かけ上, 水に溶解しただけであった。実際反応液のサイズ排除クロマトグラムには図 1 に示したようにポリマ

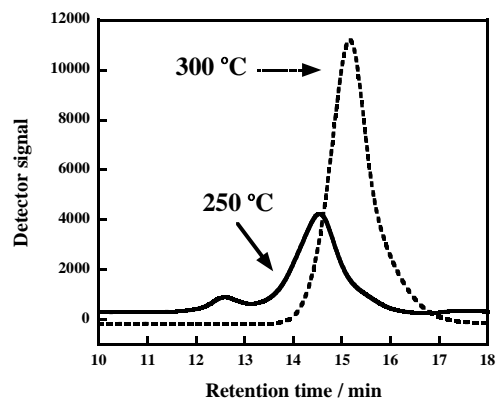


図 1. 反応液のサイズ排除クロマトグラム (金属を添加しないで 6 時間反応させた場合)

ー由来の大きなピークが現れた。250°C でピークが 2 山あるのは分子鎖の凝集によるものである。

表 1 に 300°C で 6 時間処理した場合の水中に残存するポリマー (水に溶解している) の分子量およびフッ化物イオンの生成量を示す。金属を添加しない場合, フッ化物イオンはほとんど生成しなかった (No. 1)。アルミニウムを添加した場合, フッ化物イオンの生成は却って阻害された (No. 2)。亜鉛, 銅および

表 1. ペルフルオロスルホン膜の亜臨界水分解における金属の添加効果 (反応条件: 300 °C, 6 時間)

No.	圧力 (MPa)	金属	残存ポリマーの分子量 (M <sub>w</sub> × 10 <sup>5</sup> )	F <sup>-</sup> (μmol) [収率 (%)]
1	8.3	なし	1.49	6.85 [0.67]
2	9.3	Al	1.90	0.78 [0.08]
3	8.6	Zn	1.70	22.6 [2.19]
4	8.4	Cu	1.41	35.7 [3.47]
5	9.4	Fe	1.20	351 [34.1]

鉄の場合には分解促進作用があり(No. 3~5), 鉄を用いた場合に特に顕著なフッ化物イオンの生成が見られ, その量は添加しない場合の51倍となった(No. 5)。

鉄粉を加えて反応温度を350°Cに高めた場合, フッ化物イオンの生成量はさらに増加し, サイズ排除クロマトグラフィーではもはやポリマーのピークは見られなくなった(図2)。また, ガス相にはメタン, 水素, 二酸化炭素と微量のトリフルオロメタン(CH<sub>3</sub>F)が検出された。メタンと水素は膜が無くても生成し, これらは鉄粉に由来するものであった。

図3に350°Cで鉄粉を添加した場合のフッ化物イオン生成量の処理時間依存性を示す。17時間後にはフッ化物イオンの生成量は754 μmolに達した。これは反応前の膜中のフッ素原子うち, 73.2%がフッ化物イオンに変換されたことを意味する。ポリマー中のフッ素原子のうち, 側鎖部分に存在する割合は33.3%である。従ってこの結果はポリマーの側鎖部分のみならず, 主鎖(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>の部分まで効果的に分解していることを明白に示している。

また, 反応液をLCMSで分析したところ,

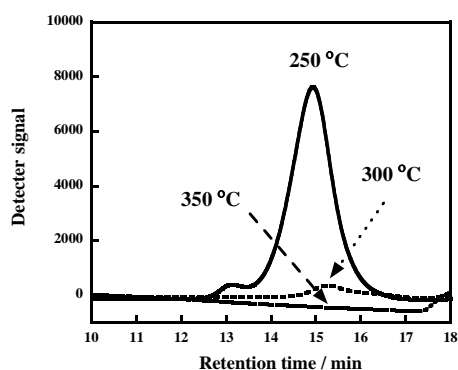


図2. 反応液のサイズ排除クロマトグラム(鉄粉を添加して6時間反応させた場合)

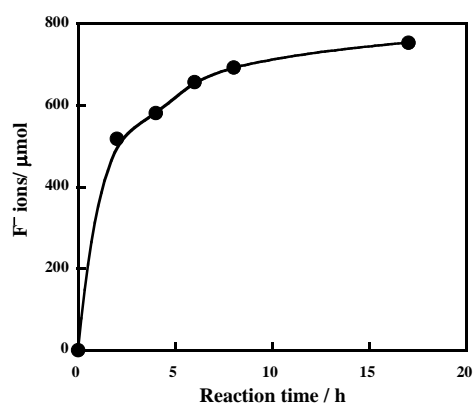


図3. 鉄粉+亜臨界水反応によるペルフルオロスルホン酸膜の分解におけるフッ化物イオン生成量の処理時間依存性

側鎖由来の化学種  $\text{HCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_3^-$  が検出され, そのピーク強度は反応初期(〜1時間)に最大となり, 以後減少した。またイオン排除クロマトグラフィーではトリフルオロ酢酸( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )が検出され, その濃度も反応初期に最大となり, 以後減少した。 $\text{CF}_3$ 基は側鎖にしか存在しないのでこれらの結果はこの反応ではまず側鎖が分解し, 続いて主鎖が分解することを強く示唆する。

また, X線回折よりこの反応に伴い鉄粉は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に変化することが分かった。

以上の実験結果から燃料電池に多用されているイオン交換膜であるペルフルオロスルホン酸膜は, 鉄粉を添加して350°C程度の亜臨界水中で反応させることによりフッ化物イオンまで効果的に分解・無機化できることが分かった。

さらに本研究ではこのようなイオン交換膜の側鎖部分のモデル化合物であるペルフルオロエーテル類の分解も検討し, ペルオキソ二硫酸イオン( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )を加えて低温の熱水, すなわち80°C程度の温水で処理するとフッ化物イオンまで効果的に分解できることも発見した。

## 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5件)

- ① 堀 久男, フッ素系イオン交換膜の亜臨界水分解, 用水と廃水, 53, 70-77, 2011, 査読有
- ② 堀 久男, 機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発, 高分子, 60, 856-858, 2011, 査読有
- ③ H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, Efficient mineralization of hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water, Catalysis Today, 151, 131-136, 2010, 査読有
- ④ H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, Decomposition of perfluorinated ion-exchange membrane to fluoride ions using zerovalent metals in subcritical water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 464-471, 2010, 査読有
- ⑤ H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids and related chemicals using persulfate in hot water, Proceedings of 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation

Processes, N10. 1-6, 2009, 査読有

〔学会発表〕(計 11 件)

- ① H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, Efficient decomposition of perfluorinated ion-exchange membrane to fluoride ions using subcritical water with zerovalent metals, The 1st Indian International Conference on Fluorine Chemistry, 2012 年 2 月 24 日, New Delhi, India (招待講演)
- ② 堀 久男, 微量化学物質の分解・無害化技術の最新動向 ～有機フッ素化合物を例として～, 第 57 回日本水環境学会セミナー, 2012 年 1 月 26 日, 東京 (招待講演)
- ③ H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, Efficient decomposition of perfluorinated ion-exchange membrane to fluoride ions by using zerovalent metals in subcritical water, International Conference on Materials and Technologies for Green Chemistry, 2011 年 7 月 16 日, Tallinn, Estonia
- ④ 堀 久男, 村山美沙子, 忽那周三, 亜臨界水と鉄粉を用いたフッ素系イオン交換ポリマーの高効率分解・無機化, 第 20 回環境化学討論会, 2011 年 7 月 16 日, 熊本
- ⑤ 堀 久男, 環境残留性有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの高効率分解反応の開発, 第 21 回神奈川大学平塚シンポジウム 機能性フッ素化合物のグリーンケミストリー ～環境・資源問題に対応する新技術, 2011 年 5 月 28 日, 平塚
- ⑥ 堀 久男, 環境残留性有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの高効率分解・再資源化反応の開発, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 札幌 (依頼講演)
- ⑦ 堀 久男, 村山美沙子, 忽那周三, 亜臨界水と鉄粉を用いたフッ素系イオン交換膜の高効率分解・無機化, 2010 年 3 月 27 日, 日本化学会第 91 春季年会, 横浜 (震災により書面開催扱い)
- ⑧ 堀 久男, 村山美沙子, 忽那周三, 亜臨界水を用いたフッ素系イオン交換膜の分解処理の検討, 2010 年 3 月 18 日, 第 45 回日本水環境学会年会, 札幌 (震災により書面開催扱い)
- ⑨ 堀 久男, 村山美沙子, 忽那周三, 亜臨界水を用いたフッ素系イオン交換膜の分解処理の検討, 第 33 回フッ素化学討論会, 2009 年 10 月 19 日, 東京
- ⑩ H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, Efficient decomposition of environmentally persistent

perfluorocarboxylic acids and related chemicals using persulfate in hot water, 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2009 年 9 月 11 日, Nicosia, Cyprus

- ⑪ 堀 久男, 長岡由美子, 村山美沙子, 忽那周三, ペルオキシ二硫酸塩を用いた環境残留性有機フッ素化合物の温水分解, 第 18 回環境化学討論会, 2009 年 6 月 10 日, つくば

## 6. 研究組織

研究代表者

堀 久男 (HORI HISAO)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号 : 50357951