

白金フリー・液体燃料電池車の実用化に向けたアニオン伝導
高分子電解質膜のイオン伝導性、耐久性向上に係る階層構造の解析
Analysis of Hierarchical Structures of Anion Conducting Membranes for
the Commercialization of Pt-free Liquid Fuel Cell Vehicles

前川 康成^a, 吉村 公男^a, トラン タップ^b, 長谷川 伸^a, 澤田 真一^a,
大沼 正人^c, 大場 洋次郎^d, 猪谷 秀幸^e, 田中 裕久^e
Yasunari Maekawa^a, Kimio Yoshimura^a, Tap Tran Duy^b, Shin Hasegawa^a, Shin-ichi Sawada^a,
Masato Onuma^c, Yojiro Oba^d, Hideyuki Shishitani^e, Hirohisa Tanaka^e

^a 日本原子力研究開発機構, ^b 東京大学, ^c 物質・材料研究機構, ^d 京都大学, ^e ダイハツ工業(株)
^aJAEA, ^bTokyo Univ., ^cNIMS, ^dKyoto Univ., ^eDaihatsu Motor Co., Ltd.

イオン伝導性やアルカリ耐性の異なるフッ素系高分子を基材とする、グラフト型アニオン伝導電解質膜の超小角 X 線散乱測定を行い、階層構造解析を行った。イオン交換基が異なる電解質膜すべてにおいて、約 200 nm のイオンチャンネルに由来すると思われる構造が初めて確認出来た。この構造は、同じ高分子基材からなるプロトン型電解質膜の 300 nm 以上の相関長よりも遥かに短いことから、アニオン型電解質膜の耐久性向上のための設計指針が得られる可能性が示唆された。

キーワード： アニオン交換形燃料電池、高分子電解質膜、超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

日本原子力研究開発機構とダイハツ工業(株)の共同で進めている、科学技術振興機構(JST)「先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)」の採択課題である「液体燃料を蓄電媒体とする白金フリー燃料電池自動車」を実現するため、燃料電池のキーコンポーネントであるアニオン伝導電解質膜について、超小角 X 線散乱(USAXS)測定によって得られる、散乱波数 $q < 1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ (実相関長 $d > 60 \text{ nm}$)の構造スケールを詳細に解析し、結晶モルフォロジーやイオンチャンネルの連結性など、アニオン電解質膜のイオン伝導性と耐久性の発現に係る階層構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

原子力機構の放射線グラフト重合技術を用いて、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜にクロロメチルスチレン(CMS)をグラフト鎖として導入し、グラフト率 70%の CMS グラフト膜を作製した。このグラフト膜にトリメチルアミン(TMA)、メチルイミダゾール(MIm)、またはジアザビシクロノネン(DBN)を反応させて四級化膜とした後、濃度 1 M の KOH 水溶液で処理して CMS アニオン膜を作製した。また、N-ビニルイミダゾール(VIm)をモノマーとするグラフト重合および、スチレン(St)をコモノマーとするグラフト重合反応(VIm : St = 8 : 2)を行い、単重合および 1 : 1 共重合 VIm グラフト膜を作製した。次いでヨウ化プロピルを用いたイミダゾール部位の N-アルキル化により四級化膜とした後、1 M KOH 水溶液で処理して VIm アニオン膜を作製した。

上述の基材膜、四級化膜、アニオン膜について、SPring-8 の BL19B2 ビームラインに設置された USAXS 装置を用いて、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1} < q < 5.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ ($60 \text{ nm} < d < 1200 \text{ nm}$)の構造スケールを解析した。膜サンプルは 10 枚程度重ねて測定した。四級化膜は乾燥状態および飽和含水状態で測定を行い、アニオン膜は窒素飽和水で十分に洗浄した後、飽和含水状態で測定を行った。カメラ長約 40 m で 18 keV の X 線を用い、露光時間は 3 分間とした。BL19B2 での測定セットアップの様子を図 1 に示す。

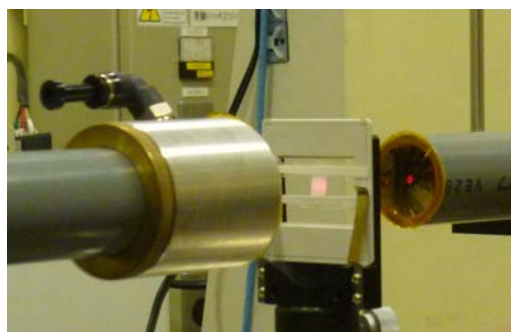


図 1. BL19B2 での測定セットアップ

結果および考察：

イオン交換基の変更に伴う高次構造の変化を調べるため、トリメチルアミン(TMA)、メチルイミダゾール(MIm)、またはジアザビシクロノネン(DBN)を CMS グラフト膜と反応させて得た四級化膜およびアニオン膜の SAXS スペクトルの比較を行った。いずれのサンプルにおいても基材 ETFE 膜には見られないショルダーピークが $q = 0.040 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測され、CMS に誘起された約 200 nm のイオンチャンネルの構造に由来するものと考えられる(図 2a)。この値はスチレンをグラフトした ETFE 膜のドメインサイズ 349-415 nm に比べ約半分の大きさになっており[1]、CMS のクロロメチル基がかさ高く、ETFE のラメラ結晶相から成長したグラフト鎖の会合ドメインが形成しにくかったためと説明される。市販膜等で一般的に用いられている TMA のイオンチャンネルの相関長 d は、乾燥状態の四級化膜の 154 nm から含水状態となることで 165 nm に増加し、イオン交換後のアニオン膜では 192 nm となった。イオン交換によって会合ドメインサイズが大きく増大することがわかり、アニオン膜の高い含水率(110%)に対応していた。一方、含水率が 70% の MIm では 165 nm (乾燥状態)、192 nm (含水状態)、197 nm (アニオン膜)となりイオン交換時の親水性ドメインサイズの変化が低く抑えられていた。含水率 18% の DBN では 172 nm、197 nm、194 nm であった。各アニオン膜の導電率は TMA: 144 mS/cm、MIm: 120 mS/cm、DBN: 0.4 mS/cm となっており、イミダゾリウム塩が導電率と含水率のバランスに優れ、かつイオン交換前後の会合ドメインサイズの変化が小さいイオン交換基であることがわかった。

同様の傾向がイミダゾールを直接グラフト鎖に導入した VIm アニオン膜においても確認され、共重合アニオン膜(VIm-St)では乾燥状態の 154 nm に対して含水状態では 151 nm となり、アニオン膜では 157 nm と各状態間の変化がわずか 10 nm 以内に抑えられていた。単重合 VIm グラフト膜においては、スチレン系グラフト鎖と全く異なり、明確なショルダーピークが表れなかった(図 2b)。

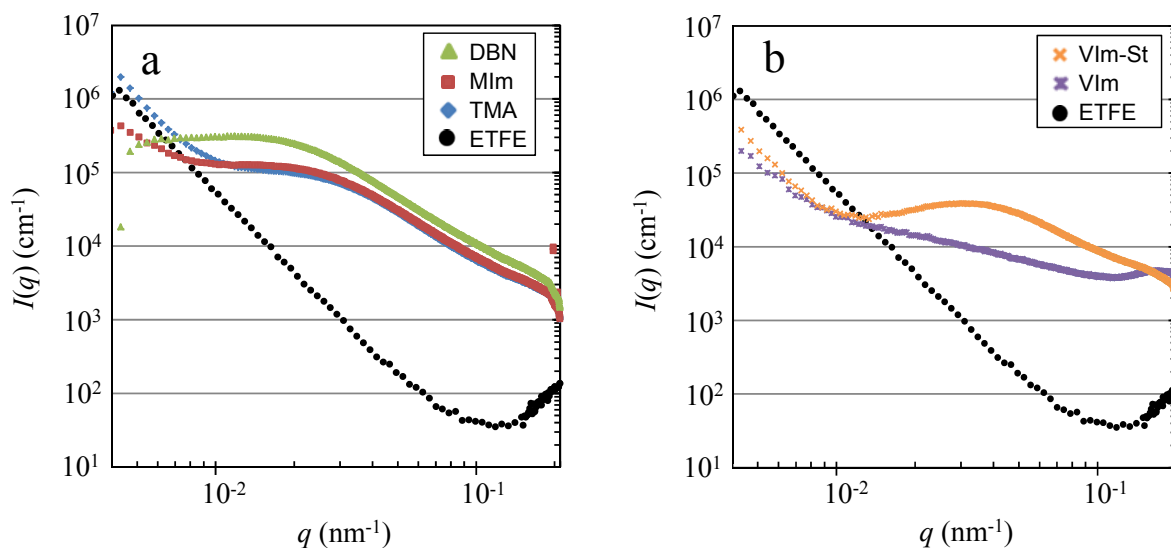


図 2. 基材 ETFE 膜およびグラフト型アニオン電解質膜の USAX プロファイル

今後の課題：

単重合 VIm グラフト膜において、スチレン系グラフト鎖で観測されたショルダーピークが表れなかった理由について、今後分子レベルで検討を進める。また、アニオン電解質膜のイオン伝導性と耐久性の発現に不可欠な階層構造が明らかにできたため、構造-機能相関性のモデルを、高耐久性かつ高イオン伝導性を示すアニオン伝導電解質膜の設計、合成にフィードバックする。

参考文献：

[1] 澤田 真一他、平成 23 年度重点産業利用課題実施報告書(2011B), 2011B1972.