

高耐熱性剛直高分子架橋体フィルムの作製と 固体高分子形燃料電池への応用に向けた導電性評価

(岡山大工¹, 岡山大院自然²) ○後藤 厚保¹, 尾西 志央², 内田 哲也²

【要旨】

現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)に用いられている電解質膜は導電性を保つために加湿が必要であり、高温域では導電性が低下する。そこで本研究では剛直高分子を架橋させたフィルムを作製し、PEFC への応用に向けた物性評価、導電性評価を行った。作製したフィルムは耐熱性を示し、高温まで加熱した場合においても力学特性が低下しなかった。また、リン酸を浸漬させることにより、導電性を付与することができた。また、高温域においても導電性は低下しなかった。

【緒言】

燃料電池は燃料である水素が供給される燃料極(アノード)、電解質、酸素を供給する空気極(カソード)から構成される(Fig.1)¹⁾。固体高分子形燃料電池(PEFC)は電解質に固体高分子電解質膜を用いた燃料電池である。PEFCの電解質膜として代表的なものにNafion[®]がある。Nafion[®]は高い化学安定性やプロトン伝導性を持つが、加湿が必要である²⁾。そのため80℃以上では導電性や機械的安定性が失われてしまう。しかしPEFCを80℃以下の低温域で作動させると触媒である白金が被毒され発電効率が落ちてしまう問題もある³⁾。その対応策の1つとしてリン酸ドープ型固体高分子電解質膜の開発がある。プロトン伝導にリン酸を用いるためリン酸の沸点(213℃)以下で安定して使用可能である。また、構造中に空隙を有する高分子膜では、空隙部分にもリン酸を含浸させることができるため高いプロトン伝導性の付与が期待できる^{3,4)}。本研究室では高耐熱性であるpoly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)を架橋させたPBOnetworkフィルムの作製方法を確立した。このPBOnetworkは剛直高分子であるPBOを架橋させているため、分子鎖が凝集できず構造中にナノメートルスケールの空隙を有する(Fig. 2)。本研究では高温で使用可能なPEFCの固体高分子電解質膜の作製を目的とした。そこでPBOnetworkフィルムを作製し、熱重量分析、動的粘弾性測定により耐熱性を評価した。作製したPBOnetworkフィルムをリン酸へ浸漬させインピーダンス測定により導電性が付与できていることを確認した。また、80℃以上の高温域においても導電性が低下しないことを確認した。



Fig. 1 燃料電池のモデル図¹⁾

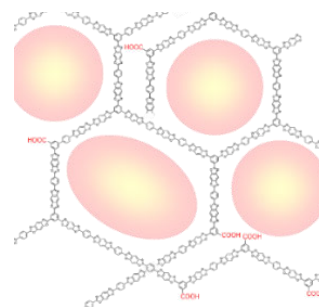


Fig. 2 PBOnetworkのモデル図

【実験】**TBS-DAR の合成と精製**

窒素雰囲気下で反応物 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR)とシリル化剤 *tert*-butyldimethylsilyl chloride (TBS-Cl)を溶媒 N,N-dimethyl formamide (DMF)に溶解させた後、中和剤 Triethylamine (TEA)を加えた。その後、窒素雰囲気下で 24 時間撹拌した。24 時間経過後、蒸留水によって沈殿物をろ過洗浄した後、熱真空乾燥により水分や溶媒を除去し、4,6-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)-1,3-di(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzene (TBS-DAR)を合成した。

PBOnetwork フィルムの作製

窒素雰囲気下で TBS-DAR、二官能基性の terephthaloyl chloride (TPC)、三官能基性の 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC)を TPC/TMC=9/1, 8/2, 7/3 の比率となるように Chloroform 中で混合し、Pre-PBOnetwork ゲルを作製した。このゲルから chloroform を揮発させ、Pre-PBOnetwork フィルムを作製した。作製した Pre-PBOnetwork フィルムをプレス成形し、450°Cで熱処理を行い PBOnetwork フィルムを作製した。

PBOnetwork フィルムの物性評価

PBOnetwork フィルムの見かけ密度を算出し、PBO 繊維の密度(1.54 g/cm³)⁹⁾から空隙率を算出した。また、熱重量分析、動的粘弾性測定により耐熱性を評価した。

リン酸ドープ PBOnetwork(PA-PBOnetwork)フィルムの作製

100°C の 99%リン酸に PBOnetwork フィルムを 2 日間浸漬させることにより、PBOnetwork フィルムへリン酸ドープを行い、PA-PBOnetwork を作製した。浸漬後、フィルムを乾燥させ、元のフィルム重量と浸漬後のフィルム重量からリン酸含有量とリン酸含有度を算出した。リン酸ドープ後のフィルムをメタノールに浸漬させることによって余剰なリン酸を除去し、乾燥させた。メタノール洗浄後のフィルムもリン酸含有度を算出した。

フィルムのインピーダンス測定

PBOnetwork フィルム、PA-PBOnetwork フィルム、Nafion®の 30°C~150°Cにおける導電率をインピーダンス測定により評価した。

【結果と考察】**PBOnetwork フィルムの作製結果**

TPC/TMC=9/1, 8/2, 7/3 のいずれのモノマーの仕込み比においても PBOnetwork フィルムを作製することができた(Fig. 3)。

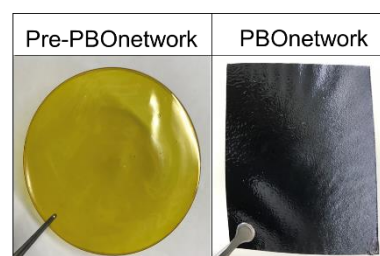


Fig. 3 作製したフィルム

PBOnetwork フィルムの見かけ密度と空隙率の算出結果を示す(Table 1)。TPC の比率が大きくなるほど見かけ密度が減少し、空隙率が増加する傾向が得られた。また、いずれのモノマーの仕込み比においても見かけ密度は 1 g/cm^3 より小さく、PBOnetwork フィルムは軽量であることがわかった。

PBOnetwork フィルムの耐熱性評価結果

PBOnetwork フィルムの熱重量分析結果を示す(Fig. 4)。いずれのモノマーの仕込み比において熱重量分析での 5%重量減少時の温度は 570°C 以上を示した。このことから PBOnetwork は耐熱性を有していることがわかった。動的粘弾性測定結果を示す(Fig. 5)。動的粘弾性測定ではいずれのモノマーの仕込み比において 450°C まで加熱しても貯蔵弾性率は 1GPa 以上を保持していた。このことから PBOnetwork は高温まで加熱しても力学特性が低下しないことがわかった。

PBOnetwork フィルムへのリン酸ドープ結果

リン酸ドープ結果を示す(Table 2)。99 %リン酸へ 2 日間浸漬させることにより、フィルムの重量が増加していることから、フィルムへリン酸を含浸させることができたことがわかった。リン酸含有度の算出結果から元のフィルム重量に対して最大で約 3.7 倍のリン酸を含浸できたことがわかった。また、TPC の仕込み比が大きくなるほどリン酸含有度が高くなる結果が得られた。メタノール洗浄後においても元のフィルム重量に対して約 1.4 倍以上のリン酸を保持することができていた。

Table 1 見かけ密度と空隙率の算出結果

TPC/TMC	9/1	8/2	7/3
density (g/cm^3)	0.80	0.86	0.94
porosity (%)	48	44	39

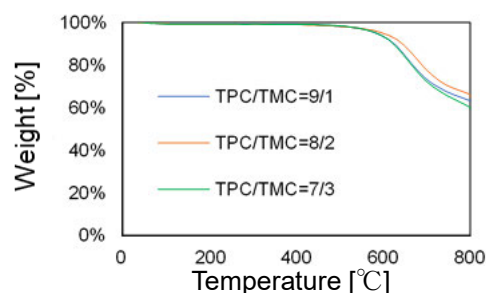


Fig. 4 熱重量分析結果

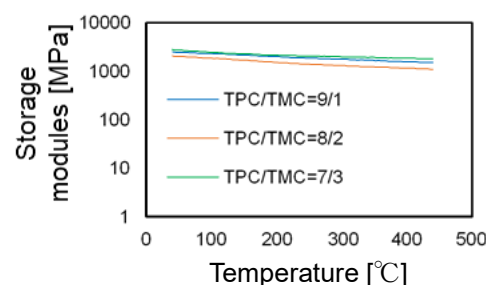


Fig. 5 動的粘弾性測定結果

Table 2 リン酸ドープ結果

TPC/TMC	9/1	8/2	7/3
空隙率 (%)	48	44	39
リン酸含有度(%)	374	349	288
メタノール洗浄後のリン酸含有度 (%)	151	153	144

インピーダンス測定結果

メタノール洗浄後の PA-PBOnetwork フィルムのインピーダンス測定結果を示す(Fig. 6)。PBOnetwork フィルム単体では導電性を示さなかったが、リン酸ドーピングを行うことで導電性の付与に成功した。また、いずれのモノマーの仕込み比においても 80°C 以上の高温域まで加熱した場合において導電率は低下しなかった。また、TPC/TMC=7/3 のフィルムにおいて最も高い導電率を示した。メタノール洗浄を行っていない PA-PBOnetwork と Nafion® の導電率の比較結果を示す(Fig. 7)。Nafion® では 80°C 以上の高温域において導電率が低下したが、PA-PBOnetwork では導電率は低下しなかった。そして最も高い導電率を示した TPC/TMC=7/3 の PBOnetwork は高温域において Nafion® の最大の導電率と同等の導電率を示した。

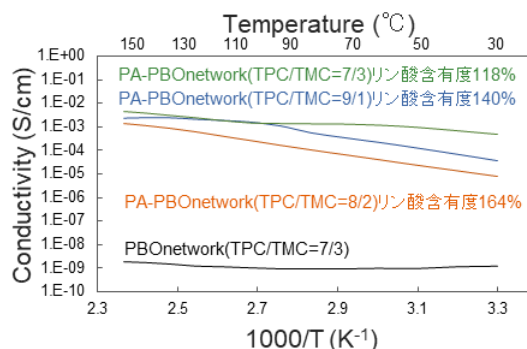


Fig. 6 メタノール洗浄後の PA-PBOnetwork フィルムのインピーダンス測定結果

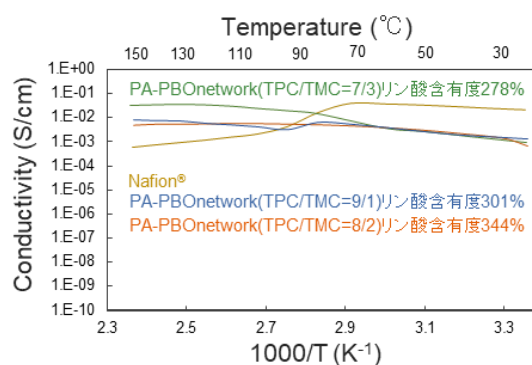


Fig. 7 メタノール洗浄なしの PA-PBOnetwork フィルムと Nafion® のインピーダンス測定結果

【結論】

- ・ 耐熱性を有する PBOnetwork フィルムが作製できた
- ・ リン酸ドーピングを行うことにより導電性の付与に成功した。
- ・ PA-PBO network フィルムは高温域においても導電率の大幅な低下は生じず、温度の上昇に伴い導電率が向上した。
- ・ TPC/TMC=7/3 の PA-PBO network フィルムで最も高い導電率を示した。
- ・ リン酸をより多く含浸させることで Nafion® と同等の導電率を示した。

【参考文献】

- (1) S.J. Peighamardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *INT. J. HYDROG. ENERGY*, **35**, 9349-9384 (2010)
- (2) S.S. Araya, F. Zhou, V. Liso, et al., *INT. J. HYDROG. ENERGY*, **41**, 21310-21344 (2016)
- (3) Y. Zhao, Q. Cheng, D. Zhou, et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 11509 (2012)
- (4) J. Weber, K.D. Kreuer, J. Maier and A. Thomas, *Adv. Mater.*, **20**, 2595 (2008)
- (5) ザイロン(PBO 繊維)技術資料 東洋紡 (2005)