

固体高分子形燃料電池への応用に向けたイオン液体ドーブ 剛直高分子架橋体フィルムの作製と導電性評価

(岡山大院・自然) ○西岡凌平, 内田哲也

【要旨】

剛直なポリベンゾオキサゾール(PBO) network を有するフィルムを、前駆体フィルムを経由した方法で作製した。得られたフィルムは高い空隙率と優れた熱安定性を有していた。その後、得られた PBO network に電解液としてリン酸やイオン液体を含浸した電解質膜を作製した。得られた PBO network フィルムおよびイオン液体ドーブフィルムの導電率を評価した。作製した電解質膜は少なくとも 150℃までは使用できることがわかった。

【緒言】

燃料電池は二酸化炭素が発生しないクリーンなエネルギー源として利用されている。燃料電池のなかでイオンを伝導する電解質に高分子電解質膜を用いたものを固体高分子形燃料電池(PEFC)と呼ぶ¹⁾(Fig. 1)。PEFC は起動時間が短いという利点から燃料電池車の電源や家庭用定置電源に用いられている。現在、PEFC に用いられている代表的な電解質膜である Nafion[®]は高い化学安定性やプロトン伝導性を持つ。しかし Nafion[®]は 80℃以上の高温領域ではイオン伝導性や機械的安定性が失われる²⁾。また、PEFC の高温での利用はシステムの小型化をはじめとする多くの利点がある³⁾。そのため、高温で使用可能な電解質膜が求められている。本研究では高温で使用可能な電解質膜として、電解液をフィルムにドーブした電解質膜の作製を検討した。高温で使用可能な電解液の 1 つにイオン液体がある⁴⁾。イオン液体は室温から 300℃付近まで液体状態の塩であり、高温で使用できる電解液としての使用が検討されている。また、本研究室では剛直高分子である poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)を架橋させた PBO network のフィルム(Fig.2)を作製してきた⁵⁾。PBO network フィルムは高弾性率、高耐熱性などの物性を有している。そのためイオン液体を PBO network フィルムにドーブしたフィルム(IL-PBO network フィルム)は高温で使用可能であると考えられる。本検討ではドーブするイオン液体として高い耐熱を有する 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate (Emim Tfo(Fig.3))を用いた IL-PBO network フィルムの作製方法を検討した。また、得られたフィルムの導電性の評価を行った。その後、比較として過去の検討⁶⁾で作製したリン酸をドーブした PBO

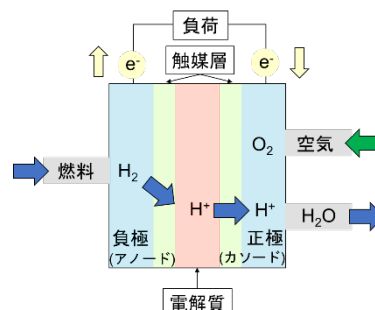


Fig. 1 PEFC のモデル図

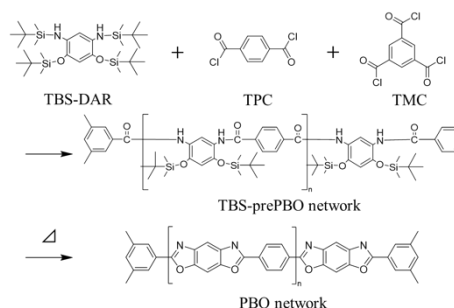


Fig. 2 二段階重合を経由した PBO network フィルムの重合

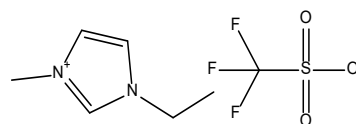


Fig. 3 Emim Tfo の化学構造

network フィルム(PA-PBO network)、イオン伝導性の向上を目指して作製した PA-S-Pry-PBO network フィルムと Nafion[®]の導電性の評価を行った。

【実験】

1 TBS-DAR の合成

反応物として 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR)、シリル化剤として *tert*-butyldimethylsilyl chloride (TBS-Cl)を過剰量用いて、溶媒 N,N-dimethylformamide (DMF)に溶解させた後、中和剤として triethylamine (TEA)を加えた。それらを窒素流下、室温(25℃)で 24 時間攪拌し 4,6-Di(*tert*-butyldimethylsilylamino)-1,3-di-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzene (TBS-DAR)の合成を行った。ろ過により沈殿物を回収した後、メタノールで洗浄を行った。その後、水分や溶媒を完全に除去するため 80℃で 12 時間の熱真空乾燥を行った。

2 prePBO network フィルムの作製

窒素雰囲気下、室温で二官能基性のモノマーである terephthaloyl chloride (TPC)、三官能基性のモノマーである 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC)を TPC/TMC = 8/2 の比率で溶媒 chloroform に溶解させた。同様に TBS-DAR を chloroform に溶解させた。これら 2 つの溶液を均一に混合して、重合を開始させて prePBO network ゲルを作製した。このゲルから chloroform を揮発させ、prePBO network フィルムを作製した。

3 イオン液体ドープ PBO network フィルムの作製

prePBO network フィルムに対してプレス成型および熱処理を行い、PBO network フィルムを作製した。その後、作製した PBO network フィルムをイオン液体に浸漬したがイオン液体をドープできなかった。そのため PBO network フィルムの二段階重合を利用して IL-PBO network フィルムを作製した。2 で作製した prePBO network フィルムをイオン液体に浸漬してイオン液体をドープした prePBO network フィルムを作製した。その後、熱処理により環化を進行させ、IL-PBO network フィルムを作製した。

4 作製したフィルムの構造評価

作製した IL-PBO network フィルムから元のフィルム重量に対してどれほどのイオン液体が含浸されているかを示すイオン液体含有度を算出した。また、SHIMADZU 社製 IR Affinity-1S を用いて KBr 法で 500 cm⁻¹~4000 cm⁻¹の範囲の prePBO network と IL-PBO network フィルムの赤外吸収(IR)スペクトル測定を行い、熱処理による環化の進行を確認した。

5 作製したフィルムの熱物性測定

熱重量分析装置(SHIMADZU 社製 DTG-60)を用いて窒素流下、100℃から 800℃における PBO network フィルム、IL-PBO network フィルムの熱重量分析を行った。また、動的粘弾性測定装置(METTLER TOLEDO 社製 DMA1)を用いて空気下、40℃から 300℃における PBO network フィルム、IL-PBO network フィルムの動的粘弾性測定を行った。

6 フィルムのインピーダンス測定

インピーダンスアナライザー (keysight 社製 4294A プレシジョンインピーダンス・アナライザ)を用いて、PBO network フィルム、IL-PBO network フィルムおよび、比較対象として過去の検討で作製した PA-PBO network フィルムと Nafion[®]フィルムの 30℃から 150℃におけるインピーダンス測定を行った。

【結果と考察】

1 フィルムの作製結果と構造評価

作製した PBO network フィルム、prePBO network フィルムと IL-PBO network フィルムの写真を Fig. 4 に示す。PBO network フィルムと IL-PBO network フィルムを作製することができた。また、PBO network フィルム、prePBO network フィルムと IL-PBO network フィルムの IR スペクトル測定結果を示す(Fig. 5)。IL-PBO network フィルムのスペクトルから保護基である TBS に由来するピークが消失し、オキサゾール環に由来するピークが確認できた。このことから熱処理により環化が進行していることが確認できた。

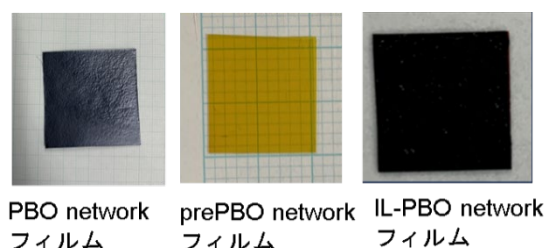


Fig. 4 作製したフィルムの写真

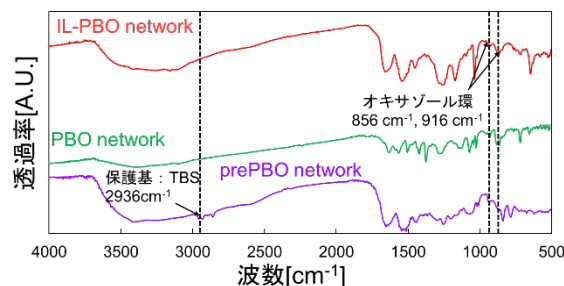


Fig. 5 作製したフィルムの IR スペクトル測定結果

2 作製したフィルムの熱物性測定結果

熱重量分析において PBO network フィルムおよび IL-PBO network フィルムの 5%重量減少時の温度は 400℃以上を示し、高い耐熱性を有していることがわかった。動的粘弾性測定において PBO network フィルム、IL-PBO network フィルムはいずれも 300℃まで加熱した時、貯蔵弾性率は 1GPa 以上を保持していた。この結果から作製したフィルムはいずれも目的としている 80℃以上の高温領域まで加熱しても力学物性がほとんど低下しないことがわかった。熱重量分析の結果と動的粘弾性の結果から作製したフィルムはいずれも電解質膜に必要なとされている熱物性を有していることがわかった。

3 イオン液体ドープ結果およびインピーダンス測定結果

作製したフィルムの空隙率およびイオン液体ドープ後のイオン液体含有度とリン酸ドープ後のリン酸含有度の算出結果を Table 1 に示す。元の PBO network フィルム重量に対して約 0.5 倍のイオン液体を含浸させることに成功した。

Table1 作製したフィルムの空隙率および電解液含有度

	IL-PBO network	PA-PBO network	PA-S-Pry-PBO network
空隙率	32%	43%	45%
電解液含有度	67%	280%	283%

作製した PA-PBO network フィルム、IL-PBO network フィルム、PA-S-Pry-PBO network フィルム、PBO network フィルムおよび Nafion®のインピーダンス測定から求めた導電率のグラフを Fig. 6 に示す。また、それぞれの最大の導電率と最大の導電率を示したときの温度を Table 2 に示す。Nafion®は 70℃において最大の導電率を示したが、それ以上の温度では導電率が減少した。一方、IL-PBO network フィルムとリン酸ドープフィルムは温度の上昇に伴い導電率が向上した。それぞれ 150℃の時に最高の導電率を示した。

このことから作製したフィルムは少なくとも 150℃まで使用できることが分かった。

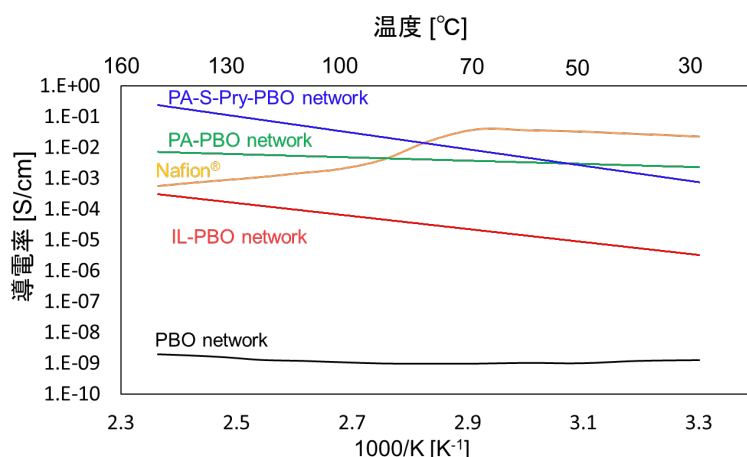


Fig. 6 PA-S-Pry-PBO network フィルム、PA-PBO network フィルム、IL-PBO network フィルム、PBO network フィルムと Nafion®の導電率算出結果

Table2 PA-S-Pry-PBO network フィルム、PA-PBO network フィルム、IL-PBO network フィルムと Nafion®の最高の導電率とその際の温度

	Nafion®	PA-PBO network	PA-S-Pry-PBO network	IL-PBO network
最大の導電率(S/cm)	3.9×10^{-2}	2.0×10^{-3}	0.21	2.0×10^{-4}
最大の導電率を示した温度	70℃	150℃	150℃	150℃

また、PA-PBO network フィルムはリン酸の沸点である約 200 度までしか使えない。一方で今回使用したイオン液体の耐熱温度は約 650℃であるため IL-PBO network フィルムはフィルムの耐熱温度である 400℃程度の高温度まで使用できると考えられる。

【結論】

- PBO network の二段階重合を利用してイオン液体を PBO network フィルムにドーピングした IL-PBO network フィルムの作製に成功した
- PBO network フィルム、IL-PBO network フィルムは約 400℃までの高温領域において使用可能であることがわかった
- PBO network フィルムにイオン液体をドーピングすることで導電性を付与できた
- 作製したリン酸ドーピングフィルムとイオン液体ドーピングフィルムは少なくとも 150℃まで使用できることが分かった。
- リン酸の沸点は約 200℃であるため、リン酸ドーピングフィルムは 200℃以上で使用できない。一方で熱重量分析結果からイオン液体ドーピングフィルムは約 400℃まで電解質膜として使用できると考えられる。

【参考文献】

- [1] S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources*, **130**, 61-76 (2004)
- [2] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 9349-9384 (2010)
- [3] S.S. Araya, F. Zhou, V. Liso, et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 21310-21344 (2016)
- [4] Erik van de Venet, et al., *J. Power Sources*, **222**, 202-209 (2013)
- [5] T. Uchida, et al., *J. Photopol. Sci. Technol.* **28**, 163-167 (2015)
- [6] 西岡凌平他、第 72 回高分子学会年次大会予稿集、3Pd064 (2023)