

貴金属フリー液体燃料電池における水分子とOH⁻イオンの拡散および電解質膜の微細構造の解析

Analysis of water and OH⁻ ion diffusion and micro structure of polymer membrane on precious metal free liquid feed fuel cell

副題 「中性子小角散乱によるアニオン交換形電解質膜の微細構造解析」

Fine Structure Characterization of anion exchange membrane by small-angle neutron scattering

利用者 山本 和矢¹⁾、西野 英里子¹⁾、山口 進¹⁾、田中 裕久¹⁾、Yue ZHAO²⁾、小泉 智²⁾
 Kazuya YAMAMOTO, Eriko NISHINO, Susumu YAMAGUCHI, Hirohisa TANAKA, Yue ZHAO, Satoshi KOIZUMI

所属 1)ダイハツ工業、 2)原子力機構

キーワード 燃料電池、アニオン交換形電解質膜、親水基ドメイン構造、中性子小角散乱

1. 目的

ダイハツでは、電極触媒に貴金属を使用する必要がなく、エネルギー密度が水素よりも高い液体燃料である水加ヒドラジンを使用するアニオン交換形燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。しかし現状、燃料電池は出力密度および耐久性が不足しているという問題がある。これは膜のイオン伝導性と燃料バリア性が両立できていないことが原因である。このため、電解質膜の分子設計により親水基ドメインが形成した高次構造の制御を精密に行う必要がある。そこで今回、電解質膜開発の指針を得るためにイオン交換基構造の異なるグラフト重合膜を用いた中性子小角散乱により親水基ドメインサイズの測定を行った。

2. 方法

2-1. 電解質膜作製

電解質膜サンプルにはγ線グラフト重合膜（日本原子力研究開発機構 高崎研究所 前川研究室との共同研究）を用いた。図1にグラフト重合膜の合成プロセスを示す。グラフト膜（ETFE-g）は、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）にγ線を照射し、グラフト鎖としてクロロメチルスチレン（CMS）をグラフト重合することで作製した。さらにETFE-gのCMS末端に3級アミンを4級化反応させることでアニオン交換基となる4級アンモニウム塩を形成させ、アニオン交換機能を有する電解質膜サンプルを作製した。3級アミンとして一般的に使用されているトリメチルアミン（TMA）によって4級化した電解質膜（T膜）、およびN-n-ブチルジメチルアミン（DMBuA）を用いた膜（D膜）を作製した。

2-2. 物性評価方法

表1にそれぞれの膜の物性を示す。グラフト率は基材重量に対するCMS重量の比率を示す。イオン伝導度は60℃水中で測定を行った。燃料透過率はH型セルを用い、水加ヒドラジンの透過量をイオンクロマトグラフィーで一定時間ごとに計測した結果から算出した。耐ラジカル性はフェント反応を利用した耐ラジカル性試験後のイオン伝導度の残存率を示している。耐アルカリ性は80℃の1N-KOHに浸漬後のイオン伝導度の残存率である。

D膜はT膜と比較して耐ラジカル性や耐アルカリ性などが高いことが特長である。一方でD膜のイオン伝導度はT膜に対して低い。そのため、T膜と同等のイオン伝導度を得るためにはイオン交換基量を増加させる必要がある。イオン交換基量が増加することで、含水率が上昇し燃料バリア性が低下するため、出力密度低下につながる。そこで含水時の親水基ドメインサイズが小さく、イオン伝導度を向上できるイオン交換基の指針を得たいと考えている。中性子小角散乱測定によって親水基ドメインサイズを明確にすることで、イオン交換基構造の違いによる含水率の差が明確となり、今後の開発指針につながることを考えた。

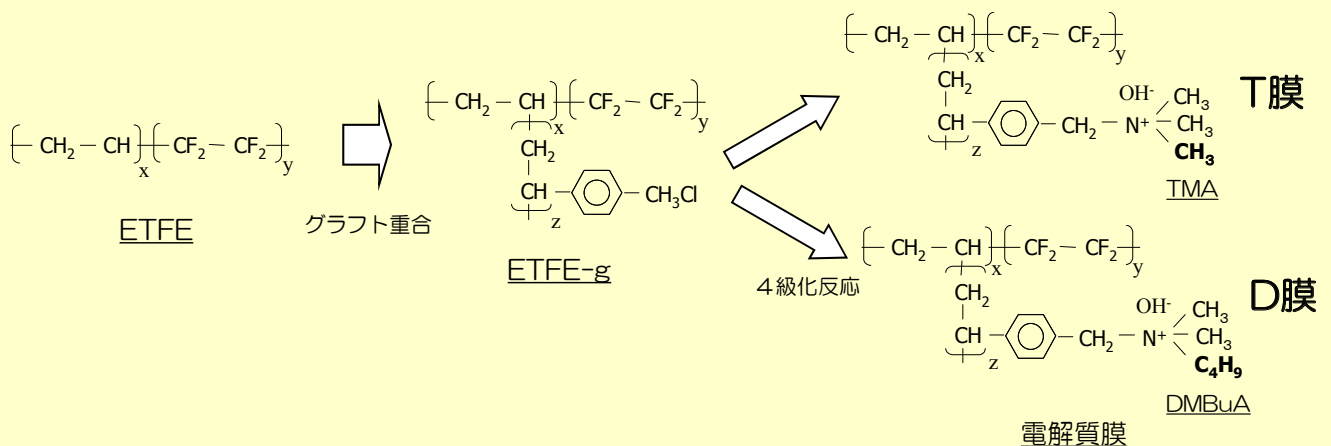


図1 グラフト重合膜の合成プロセス

表1 測定試料の物性値

膜	グラフト率 %	含水率 %	イオン伝導度 mS/cm	燃料透過率 g・mm/m ² ・h	耐ラジカル性 %	耐アルカリ性 %
T膜	35.6	59	36.2	2.04	10.5	90
D膜	46.6	50	31.7	3.27	52	100

2-2. 中性子小角散乱測定方法

グラフト重合膜は乾燥状態で安定なCl⁻がカウンターイオンとなっている為、軽水溶液 1 M-KOHにてOH⁻型にイオン交換したのち、重水を含浸した状態で測定を行った。測定は日本原子力研究開発機構の原子炉JRR-3に設置されている中性子小角散乱装置SANS-J-IIを使用した。観測波数範囲は $3 \times 10^{-3} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ であった。

3. 実験結果

図2にETFEとETFE-gの中性子小角散乱データを示す。ETFE-gのピークはETFEと比較するとqが小さい方向（小角側）にシフトしており、グラフト重合によってドメインサイズが大きくなっていることを示す。さらに $D = 2\pi/q_m$ の式に基づきドメインサイズを算出することができる。ここでの q_m はスペクトルデータ中のピーク位置である。

表2にETFE、ETFE-g、およびT膜、D膜の乾燥・含水状態でのドメインサイズを示す。非晶領域のグラフト鎖にアミンを用いて4級化することで、親水基ドメインを形成する。親水基ドメインサイズは乾燥時ではT膜（34nm）に対してD膜（38nm）は5%程度大きくなっていることが明確となった。これはTMA中における3本のメチル基のうち1本をブチル基に変更したことによる分子構造のかさ高さの影響であると推測される。一方含水時ではD膜（37nm）のドメインサイズはT膜（38nm）よりも小さい値を示した。含水時の親水基ドメインサイズが小さく、イオン伝導度が大きい電解質膜が理想であるが、D膜の物性値以上にドメインサイズが小さいため再現性の確認を行う必要があると考えられる。

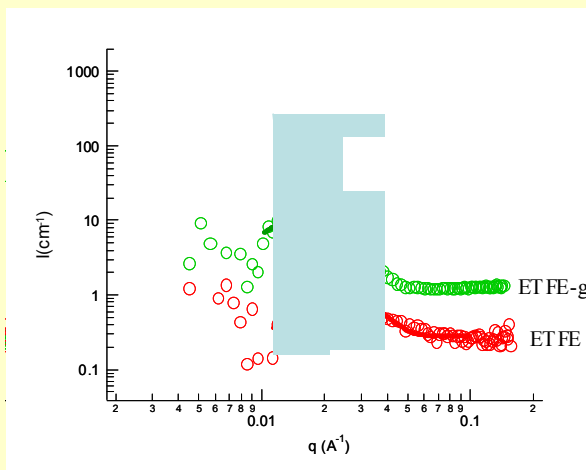


図2 ETFE基材とETFE-gの中性子小角散乱データ

表2 T膜とD膜の中性子小角散乱データから得られた物性値

膜種	ドメインサイズ	
	乾燥	含水
ETFE	21nm	-
ETFE-g	34nm	-
T膜	34nm	38nm
D膜	36nm	37nm

4. まとめ

T膜では含水によって親水基ドメインが10%以上も拡大することが明確になった。含水による親水基ドメインサイズの拡大が抑えられ、且つ高いイオン伝導度を示すイオン交換基として環状アミンに注目して開発を進めて行く予定である。

今後の中性子小角散乱の実験としては、より燃料電池動作条件に近い条件での実験も検討している。

5. 引用（参照）文献等

[1] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 8024-8027.