

「エネルギー高効率利用のための相界面科学」
平成 24 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

宮武 健治

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター・教授

革新的アニオン導電性高分子を用いた三相界面の創製と
アルカリ形燃料電池への展開

§ 1. 研究実施体制

(1)「山梨大学」グループ

① 研究代表者: 宮武 健治 (山梨大学クリーンエネルギー研究センター、教授)

② 研究項目

- ・アニオン導電性高分子の合成と構造解析
- ・卑金属ナノ粒子触媒の調製と物性解析

(2)「ダイハツ工業」グループ

① 主たる共同研究者: 朝澤 浩一郎 (ダイハツ工業株式会社開発部、係長)

② 研究項目

- ・アニオン導電性高分子の物性解析とセル評価
- ・卑金属ナノ粒子触媒の基礎物性解析

§2. 研究実施内容

2-1. 山梨大学グループ

①アニオン導電性高分子の合成と構造解析

本年度は、アニオン導電性高分子の安定性と導電性を向上させることを目的として主鎖へのフッ素の導入を検討した。具体的には、高い耐熱性と耐加水分解性を持つ芳香族ポリエーテルに焦点を絞り、親水部主鎖にパーフルオロベンゼンを導入したブロック共重合体 QPE-bl-4 (図 1) を合成し、その物性を評価した。¹⁾

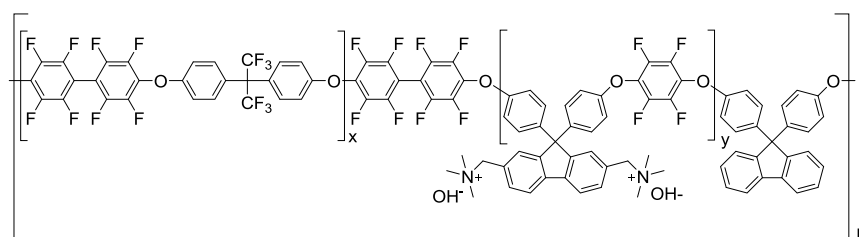


Figure 1 Structure of partially fluorinated anion conductive aromatic block copolymers QPE-bl-4.

親水部・疎水部となるオリゴマーをそれぞれ合成し、これらオリゴマーをブロック共重合し、クロロメチル化反応、四級化反応及び塩基処理を行うことにより QPE-bl-4 を合成した。親水部・疎水部となるオリゴマーの鎖長を変えることで、イオン交換容量(IEC)の異なる QPE-bl-4 を得た。得られた QPE-bl-4 は、¹H, ¹⁹F スペクトルにより構造を解析し、架橋などのない目的とする構造であること、目的組成を有していることを確認した。QPE-bl-4 は溶液キャスト法により、黄色透明で柔軟な膜を与えた。図 2 にアンモニオ基を塩化白金イオンで染色した QPE-bl-4 膜の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。疎水部(白色)と親水部(黒色)が明確に分離した構造が確認できた。ブロック主鎖にフッ素を導入したことにより、明確な相分離構造が発達したものと考察できる。QPE-bl-4 膜の水中におけるアニオン導電率は IEC とともに増加し(図 3)、最も高い IEC(1.3meq/g)を持つ QPE-bl-4 膜は、80°Cにおいて 45 mS/cm という高い導電率を示した。QPE-bl-4 膜は同程度の IEC を持つ QPE-bl-3 膜(パーフルオロベンゼンの代わりにパーフルオロビフェニルを持つ)に比べて高い導電率を示した。これは、親水部のアンモニオ基の局所密度が高いためであると考えられる。QPE-bl-4 膜はヒドラジン燃料中で 500 時間後でも膜の形状を保っており、優れた安定性を示した。

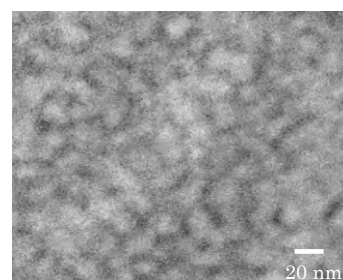


Figure 2 TEM image of QPE-bl-4 membrane (IEC=1.3 meq/g).

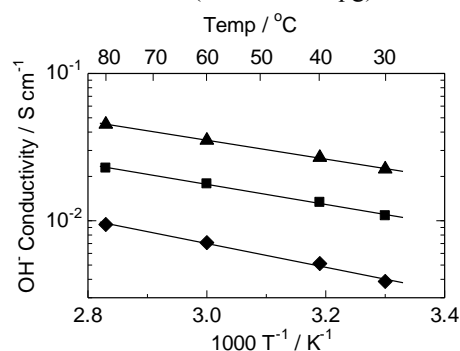


Figure 3 Temperature dependence of hydroxide ion conductivity of QPE-bl-4 membranes; ▲ (IEC=1.3 meq/g), ■ (IEC=0.9 meq/g), and ◆ (IEC=0.7 meq/g).

②卑金属ナノ粒子触媒の調製と物性解析

カーボン担体にニッケルナノ粒子を担持した触媒の調製を検討した。有機溶媒中、カーボン担

体と界面活性剤共存下でニッケルアセチルアセトナトを含むナノカプセルを形成させ、還元反応を行うことによりニッケルナノ粒子の合成を行った(図 4)。ニッケル担持量は29wt%であり、TEM像によりカーボン担体上に高分散担持していることを確認した。ニッケル粒子の粒径は界面活性剤濃度により制御が可能であり、4nm 程度以下の粒径で均一な粒径分布を得ることができた。

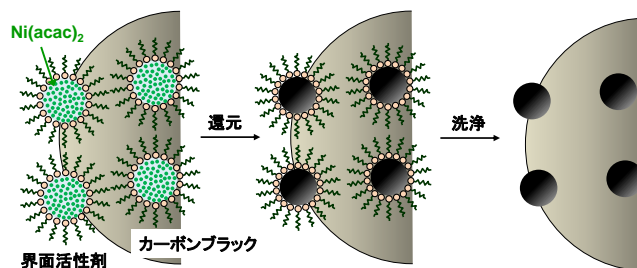


Figure 4 Preparation of Ni nanoparticles supported on carbon black.

2-2. ダイハツ工業グループ

①アニオン導電性高分子

アニオン導電性高分子電解質膜のヒドラジン透過性とヒドラジン耐性を測定した。ヒドラジン透過性を下げた材料にて、ヒドラジン浸漬試験により耐性を調べたが、24h 後にイオン伝導度低下を伴う劣化が見られた。今後詳細に劣化解析を行い分子設計に反映させる。

②卑金属ナノ粒子触媒

ニッケル系触媒のヒドラジン酸化活性、鉄系標準触媒の酸素還元活性を測定した。

③電極触媒層

アニオン導電性高分子電解質膜を用いた電極触媒層の調製方法を検討し、既存セルでの発電性能評価を行った。ヒドラジン-酸素で 180mW/cm² の出力が得られた(図 5)。

④燃料電池性能評価

次年度に用いるセルや評価装置などの仕様策定を進めた。セルについては、耐久性向上に合わせて面圧を精密制御できるように、また位置精度を向上させる設計として、試作を完了した(図 6)。今後、性能評価によってセルの動作確認を進める。装置については、次年度導入予定の粒度分布計、軟 X 線 in situ イメージング装置、三相ナノ界面評価装置の仕様策定を進めた。

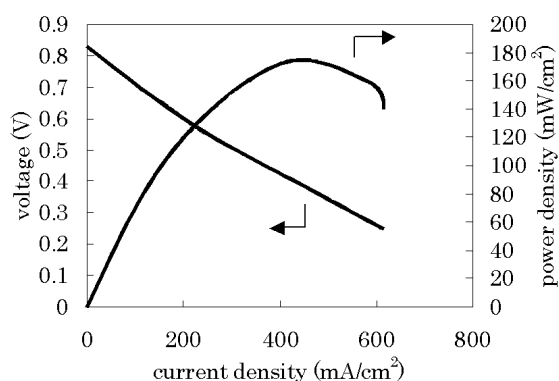


Figure 5 Fuel cell performance of anion conductive membrane.

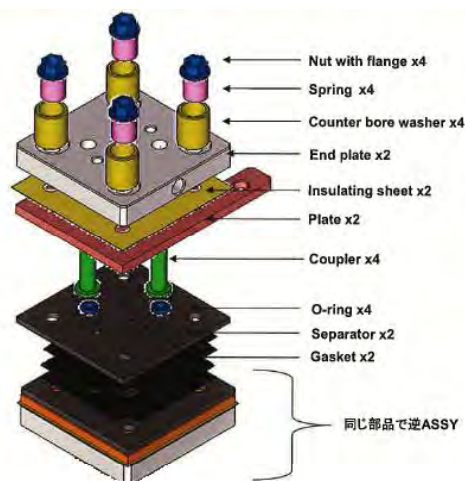


Figure 6 Structure of the cell.

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Hideaki Ono, Junpei Miyake, Byungchan Bae, Masahiro Watanabe, and Kenji Miyatake, “Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Poly(arylene ether) Block Copolymers Containing Ammonium Groups as Anion Conductive Membranes”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press, 2013 (DOI: 10.1246/bcsj.20130017)