

固体高分子形燃料電池への応用に向けた電解質ドーブ  
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

**[緒言]**固体高分子形燃料電池(PEFC)は電解質として高分子電解質膜を用いる燃料電池である。(Fig.1)PEFC に用いられている代表的な電解質膜である Nafion<sup>®</sup>は高い化学安定性やプロトン伝導性を持つ<sup>1)</sup>。しかし Nafion<sup>®</sup>はプロトン伝導性を保つために水分が必要であり、80℃以上の高温域ではプロトン伝導性や機械的安定性が失われる<sup>2)</sup>。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 のフィルムを作製してきた<sup>3)</sup>。PBO network フィルムは高強度、高耐熱性などの物性を有している。前回の繊維学会での報告<sup>4)</sup>では電解質としてリン酸を PBO network フィルムにドーブしたリン酸ドーブ PBO network フィルムについて報告した。今回は電解質としてイオン液体用いた PBO network フィルムの作製について検討した。イオン液体は一般に室温から 300℃を超える高温まで液体の塩である。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(イオン液体ドーブ PBO network フィルム)は室温から高温まで使用可能であると考えられる。本研究ではイオン液体をドーブした PBO network フィルムの作製を目的として PBO network の二段階重合を用いたフィルムの作製方法を検討した。また、作製したイオン液体ドーブ PBO network フィルムの導電性を評価した。

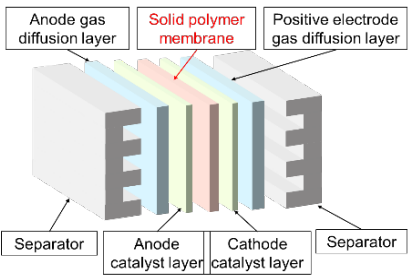


Fig.1 Diagram of fundamental construction of membrane electrode assembly

**[実験]**窒素雰囲気下で、4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR)と *tert*-butyldimethylsilyl chloride (TBS-Cl)を N,N-dimethylformamide (DMF)中で反応させ、4,6-Di(*tert*-butyldimethylsilylamino)-1,3-di-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzene (TBS-DAR)を合成した。chloroform 中で TBS-DAR、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 の仕込み比で混合し、重合させて 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。prePBO network フィルムをイオン液体(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate)に浸漬してイオン液体ドーブ 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、イオン液体ドーブ PBO network フィルムを作製した。作製したフィルムの耐熱性評価として熱重量分析と動的粘弾性測定を行った。その後、イオン液体ドーブフィルムのイオン液体ドーブ重量の評価と導電性評価を行った。また、比較として過去の検討で作製したリン酸ドーブ PBO network フィルムと Nafion<sup>®</sup>の導電性の評価を行った。

**[結果と考察]**作製したイオン液体ドーブフィルムのイオン液体ドーブ重量はドーブ前のフィルム重量に対して約 0.5 倍であった。ドーブ前のフィルム重量の約半分のイオン液体を PBO network フィルムにドーブできた。また、熱重量分析結果と貯蔵弾性率の測定結果から作製したイオン液体ドーブフィルムは 300℃まで耐熱性を有していることが確認できた。次に導電率を測定した各フィルムの最高の導電率とその時の温度を Table1 に示す。作製したイオン液体ドーブフィルム(IL-PBO network)の導電率は 150℃の時に最も高い値を示した。また、過去の検討で電解質膜の導電率の向上を目指して作製したリン酸ドーブ S-Pry-PBO network フィルムが最も高い導電率を示した<sup>4)</sup>。次に導電率算出結果を Fig.2 に示す。イオン液体をドーブすることで PBO network フィルムに導電性を付与できた。また、80℃以上の高温で Nafion<sup>®</sup>の導電率の低下が確認できた。一方でイオン液体ドーブ PBO network フィルムの導電率は温度が高くなるにつれて向上した。また、リン酸の沸点は約 200℃であり、沸点以上では蒸発によってリン酸ドーブフィルム中のリン酸が減少する。そのため、リン酸ドーブ PBO network フィルムの導電率は 200℃より高温で低下すると考えられる。一方で今回使用したイオン液体の沸点は約 670℃であるため 200℃より高温でも導電率は向上すると考えられる。

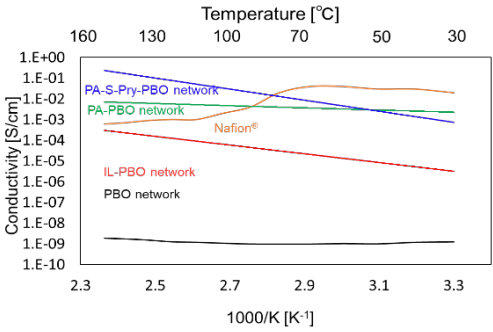


Fig. 2 Conductivity for membranes of PA-PBO network, IL-PBO network, PA-S-Pry-PBO network, PBO network and Nafion<sup>®</sup>

Table1 Maximum conductivity and temperature for membranes of PA-S-Pry-PBO network, PA-PBO network, IL-PBO network, and Nafion<sup>®</sup>

sample	Conductivity[S/cm]	Temperature[°C]
PA-S-Pry-PBO network	0.2	150
PA-PBO network	$2.0 \times 10^{-3}$	150
IL-PBO network	$5.0 \times 10^{-4}$	150
Nafion <sup>®</sup>	$3.9 \times 10^{-2}$	70

**[参考文献]**

- (1) S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 9349-9384 (2010)
- (2) S.S. Araya, et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 21310-21344 (2016)
- (3) T. Uchida, et. al., *J. Photopol. Sci. Technol.*, **28**, 163-167 (2015)
- (4) 西岡凌平他、2023 年繊維学会年次大会予稿集、2Pc07 (2023)

**Preparation and conductivity of ionic electrolyte-doped rigid polymer network film for application to polymer electrolyte fuel cells.**

Ryohei NISHIOKA, Tetsuya UCHIDA (Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku Okayama 700-8530, Japan) Tel: +81-86-251-8103, E-mail: [tuchida@cc.okayama-u.ac.jp](mailto:tuchida@cc.okayama-u.ac.jp)