

【技術分類】 3-4-1 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／透過膜・輸送膜

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-1-1 固体高分子形燃料電池（パーフルオロカーボンスルホン酸膜）

【技術内容】

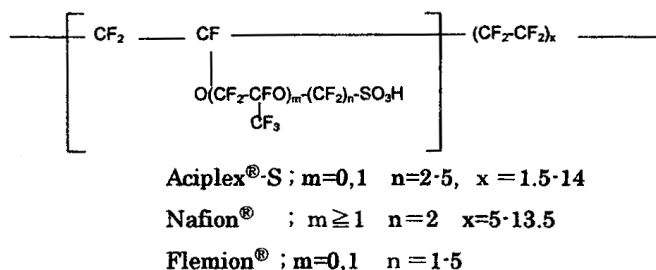
固体高分子形燃料電池(PEFC)では、電解質に高分子イオン交換膜をプロトン伝導体として用い、触媒電極微粒子と PTFE などからなるガス拡散電極が直接接合されている。この膜-電極接合体のアノード側に水素、カソード側に酸素或いは空気を供給すると、アノード側での水素の酸化により生成したプロトンが膜中を移動してカソードで酸素の還元反応に使われて水を生成する反応により電気を取り出すことが出来る。

PEFC に使用されるプロトン伝導膜には高いプロトン導電性と耐熱性及び耐酸化性が必要である。更に、水素と酸素が直接反応することを防ぐガスバリアー性と、アノードとカソードが電氣的に短絡することを防ぐ絶縁性も求められる。一般的には、化学的に安定で高いプロトン伝導度を示すパーフルオロカーボンスルホン酸(PFS)膜が用いられる（図 1）。その一般的な製造プロセスを図 2 に示す。イオン交換基密度が約 0.67～1.25meq/g(EW=800～1500)で、膜厚が 50～100 μm のものが用いられている。

PFS の主鎖と側鎖はフッ素を含むために疎水性を示し、スルホン基は親水性であるために各々が別集まったマイクロ相分離状態を作って安定化し、交換基部分はいわゆるプロトン伝導機能を発揮するクラスターを生成し、このクラスターは膜の表から裏まで連続したパスを形成している。水和したプロトンはこのパスを効率よく移動することが出来る。導電性は、含む水の量で大きく変化するが 100mS/cm⁻¹程度である。

【図】

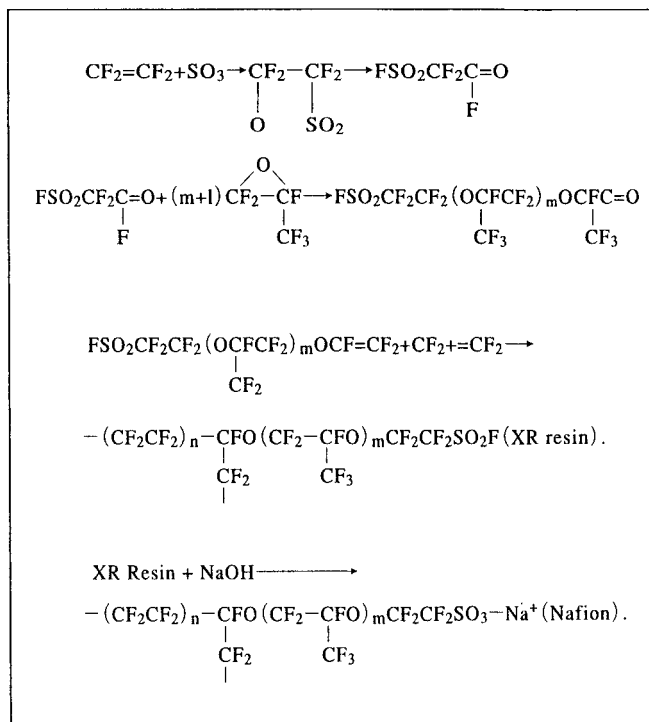
図 1 パーフルオロカーボンスルホン酸(PFS)ポリマー構造



出典：「高性能・高耐熱性イオン交換膜の開発」、「MATERIAL STAGE VOL.2 NO.10」、2003 年 10 月、三宅直人著、技術情報協会発行、38 頁 図 1 パーフルオロカーボンスルホン酸(PFS)ポリマー構造

図 1 の説明：パーフルオロカーボンスルホン酸(PFS)ポリマーの一般構造式及び PEFC 用に使われている代表的なイオン交換膜を示す。

図2 PFS ポリマーの製造プロセス



出典：「高性能・高耐熱性イオン交換膜の開発」、**「MATERIAL STAGE VOL.2 NO.10」**、2003 年 10 月、三宅直人著、技術情報協会発行、39 頁 図 3 PFS ポリマーの製造プロセス

図 2 の説明：一般的な、PFS ポリマーの製造プロセス示す。最終的に、スルホニルフロライドビニルエーテルとテトラフロロエチレンの共重合により XR-resin を形成する。この樹脂を溶融させ、押し出し法等によって製膜することが出来る。

【出典／参考資料】

「高性能・高耐熱性イオン交換膜の開発」、*「MATERIAL STAGE VOL.2 NO.10」*、2003 年 10 月、三宅直人著、技術情報協会発行、38-44 頁

【技術分類】 3-4-1 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／透過膜・輸送膜

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-1-1 固体高分子形燃料電池（DMFC 用電解質膜）

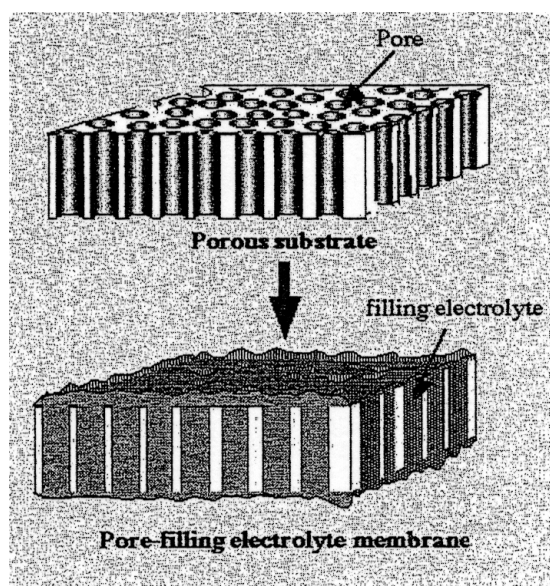
【技術内容】

水素よりも扱いやすいメタン、プロパン、ジメチルエーテルを燃料電池の燃料として使用するには、改質器を必要とするために装置が大型化する。水素以外の液体燃料を直接使うことが出来れば改質器が不要となり燃料電池の小型化が可能になる。その候補の一つが直接メタノール形燃料電池（DMFC）でメタノールを直接アノードで酸化する。DMFC 用電解質膜には、1)130℃での耐久性、2)低いメタノールのクロスオーバー、3)化学的・機械的安定性、4)高いプロトン伝導性、が要求される。特に出力及び発電効率の面からメタノールのクロスオーバーが重要な課題である。PEFC に用いられているスルホン酸基を持つフルオロカーボン膜では、プロトンが水和した状態で輸送されるために、メタノールも水と共にプロトンに水和されて運ばれる。このため、プロトン導電性は高いがメタノール透過性も高い。このため、フルオロカーボン膜のプロトンパスの空間をイオンまたはポリマーでブロックする、Pt 微粒子等の酸化触媒成分により膜中でメタノールを酸化する、或いは Pd 薄膜のようなプロトン導電膜によってサンドイッチ構造にする等の方法が報告されている。

例として図1に、ポリテトラフルオロエチレン膜の細孔にポリアクリル酸をグラフト重合させることにより、細孔を塞ぐ方法のコンセプトを示す。得られた膜は、メタノール透過性が低減し、180℃までの運転温度で耐熱性を示した（図2）。

【図】

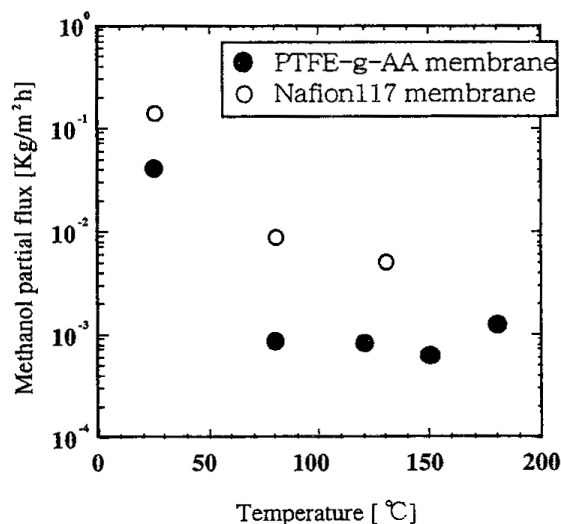
図1 細孔充填膜のコンセプト



出典：「Plasma-graft Pore-filling Electrolyte Membranes Using a Porous Poly (tetrafluoroethylene) Substrate.」、「電気化学および工業物理化学 VOL.70 NO.12」、2002 年 12 月 5 日、YAMAGUCHI T、HAYASHI H、KASAHARA S、NAKAO S 著、社団法人電気化学会発行、950 頁 Fig.1 The pore-filling membrane concept.

図1の説明：ポリテトラフルオロエチレン膜の細孔にポリアクリル酸をグラフト重合させることにより膜の細孔を塞ぎ、メタノールの膜透過を防止する。

図2 メタノールクロスオーバーの温度依存性



出典：「Plasma-graft Pore-filling Electrolyte Membranes Using a Porous Poly(tetrafluoroethylene) Substrate.」、『電気化学および工業物理化学 VOL.70 NO.12』、2002年12月5日、YAMAGUCHI T、HAYASHI H、KASAHARA S、NAKAO S 著、社団法人電気化学会発行、951頁 Fig.3 Temperature dependence of methanol partial flux through membranes.

図2の説明：ポリアクリル酸をグラフト重合させたポリテトラフルオロエチレン膜のメタノールフラックスの温度依存性を示す。メタノール透過性は、ナフィオン膜より低く、180℃までの使用が可能である。

【出典／参考資料】

「Plasma-graft Pore-filling Electrolyte Membranes Using a Porous Poly(tetrafluoroethylene) Substrate.」、『電気化学および工業物理化学 VOL.70 NO.12』、2002年12月5日、YAMAGUCHI T、HAYASHI H、KASAHARA S、NAKAO S 著、社団法人電気化学会発行、950－952頁

【技術分類】 3-4-1 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／透過膜・輸送膜

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-1-2 その他（ポリフッ化ビニリデン膜）

【技術内容】

リチウム二次電池のセパレーターとしては、ポリオレフィン多孔質膜が一般的に使用されているが、その他に樹脂材料として PVdF も広く検討されている。

PVdF を使用して、標準的なキャスト法によって室温で 1mS/cm オーダーの伝導率の高分子電解質が得られているが、より制御された特性の多孔質膜の製造法として相分離法が検討されている。

非対称多孔質 PVdF 膜を、表 1 に示す組成の溶液を出発物質として、相転移法により調製した。初めに、室温で溶液をガラス板上に 350 μm 程度の厚さにキャストする。次いで 10℃の水に浸せきし、樹脂を析出させて膜を形成する。得られた膜は流水に 48 時間曝した後脱イオン水に浸せきし、ついで大気中で乾燥した。膜厚は 120 から 220 μm で溶液組成に依存する。また構造も、"finger-like 構造"から"sponge like 構造"まで変化する。得られた膜は、最終的に電解質溶液に浸し電解質膜となる。電解質膜の伝導性は用いられる電解質と膜の空孔率に依存する。電解質として DEC 1:1(w/w) 1.0MLiPF₆ を使用すると 1mS/cm の電解質膜が得られる（図 1）。

【図】

表 1 PVDF 合成溶液の組成および膜の性状

Membrane and morphology	Solvent	PVdF concentration (wt.%)	SiO ₂ concentration ^a (wt.%) ^b	Density (g/cm ³)	Crystallinity (%)	Uptake ^c (%)
Compact PVdF	—	—	—	1.82	49	15
PF-100 finger-like (small cavities)	<i>N,N</i> -dimethylformamide (DMF)	20	—	0.826	—	152
PF-900 sponge-like	Triethyl phosphate (TEP)	20	—	0.650	—	182
PF-901 sponge-like	Triethyl phosphate (TEP)	20	—	0.529	—	233
PF-419 finger-like	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)	20	—	0.475	—	288
PF-421 finger-like	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)	20	10	0.402	—	275
PF-413 finger-like	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)	15	—	0.342	—	386
PF-423 finger-like	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)	10	—	0.286	60	403
PF-424 finger-like	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)	10	10	0.264	—	476

^a Fumed silica (Sigma).

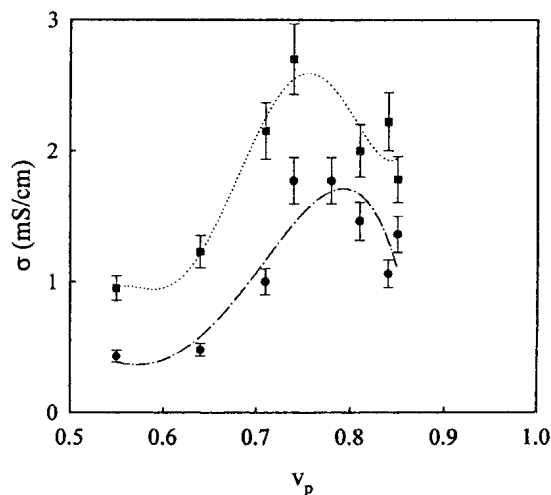
^b With respect to PVdF.

^c Determined as $(W_w - W_d)/W_d \times 100$, where W_w and W_d are the weights of the wet and dry membrane, respectively.

出典：「Structure, porosity and conductivity of PVdF films for polymer electrolytes.」、[J Power Sources VOL.97/98]、2001 年 7 月、MAGISTRIS A、MUSTARELLI P、PARAZZOLI F、QUARTARONE E、PIAGGIO P、BOTTINO A 著、ELSEVIER 発行、658 頁 Table 1 List of composition of the PVDF starting solutions

表 1 の説明：キャスト液の PVdF 濃度と溶媒の種類により、異なったモルフォロジー（sponge-like と finger-like）及び多孔性（表中では吸液量(uptake)と密度で示す）の膜が得られる。

図1 膜伝導率 σ と膜気孔率 v_p の関係



出典：「Structure, porosity and conductivity of PVdF films for polymer electrolytes.」、*J Power Sources* VOL.97/98、2001年7月、MAGISTRIS A、MUSTARELLI P、PARAZZOLI F、QUARTARONE E、PIAGGIO P、BOTTINO A 著、ELSEVIER 発行、659 頁 Fig.3 Behavior of the room temperature conductivity of the solution EC-DEC 1:1(w/w) 1.0M LiPF₆(circles) and of the one mixed with 20 vol.% of TEGDME-LiPF₆ 1.0M(squares) against the pore fraction, v_p . The dashed and dotted lines are only guides for the eyes.

図1の説明：図中、丸印は電解質として EC-DEC 1:1(w/w) 1.0M LiPF₆ とを使用し、四角印は v_p の 20%量の TEGDME-LiPF₆ を混合して使用した。 v_p は $1-d_s/d_c$ で示され、 d_s は多孔質膜の見かけの密度、 d_c は PVdF 膜の真密度を示す。膜伝導率 σ と v_p の間には直線関係はないが、電解質に TEGDME-LiPF₆ を混合することにより伝導率は約 1.2 倍になる。

【出典／参考資料】

「Structure, porosity and conductivity of PVdF films for polymer electrolytes.」、*J Power Sources* VOL.97/98、2001年7月、MAGISTRIS A、MUSTARELLI P、PARAZZOLI F、QUARTARONE E、PIAGGIO P、BOTTINO A 著、ELSEVIER 発行、657—660 頁

「Novel Microporous Poly(vinylidene fluoride) Blend Electrolytes for Lithium-Ion Batteries.」、*J Electrochem Soc* VOL.147 NO.8、2000年8月、WANG H、HUANG H、WUNDER S L 著、The Electrochemical Society 発行、2853—2861 頁

【技術分類】 3-4-1 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／透過膜・輸送膜

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-1-2 その他（高分子ゲル電解質膜）

【技術内容】

従来のリチウムイオン電池では液体の電解質が使われてきたが、電解質が漏れる危険性があり、また金属性のパッケージを必要とするために重い。この問題を解消するために高分子電解質の適用が検討されてきた。当初は、主にポリエーテル等の乾燥性の高分子電解質が検討されたが、導電率が低いことから、検討の中心は高分子ゲルに移った。実用レベルの高い導電性（ $\sim 1\text{mS/cm}$ ）を持つ高分子ゲルとして、PVDF、PAN、PMMA、PEO 等があり、特に PVDF 及びそのコポリマーは強度が高く安定性が良好である。

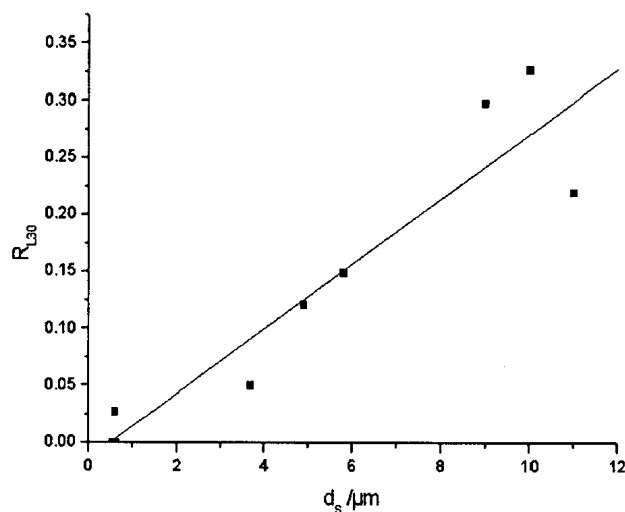
工業的な生産を踏まえて開発された多孔性高分子電解質の製造方法は、1)最初に多孔質膜を調製し、2)次いで多孔質膜に液体電解質を加え膨潤させる、ことによりゲル電解質と同様の高分子電解質とする。以下、P(VDF-HEP)の例を示す。

10%の HEP を含む所定量の P(VDF-HEP)コポリマーを NMP とアセトンの混合物に溶解し、この溶液をガラス板上にキャストする。アセトンを蒸発させた後、ガラス板を水蒸気雰囲気中に曝して相転移させる。得られた膜を、脱イオン水で洗浄後真空乾燥する。キャスト液の組成を変えることにより異なった構造の膜を調製することが出来る。得られた膜は、 80°C で2時間真空乾燥した後、 $\text{LiClO}_4\text{-EC/PC}(1:1)$ の溶液に1時間浸せきし多孔質高分子電解質とする。膜からの電解質の漏出を防止するためには、細孔径が小さく均一であることが必要である（図1）。

図2にハニカム状構造(type I)および網目状構造(type II)の電子顕微鏡写真を示す。

【図】

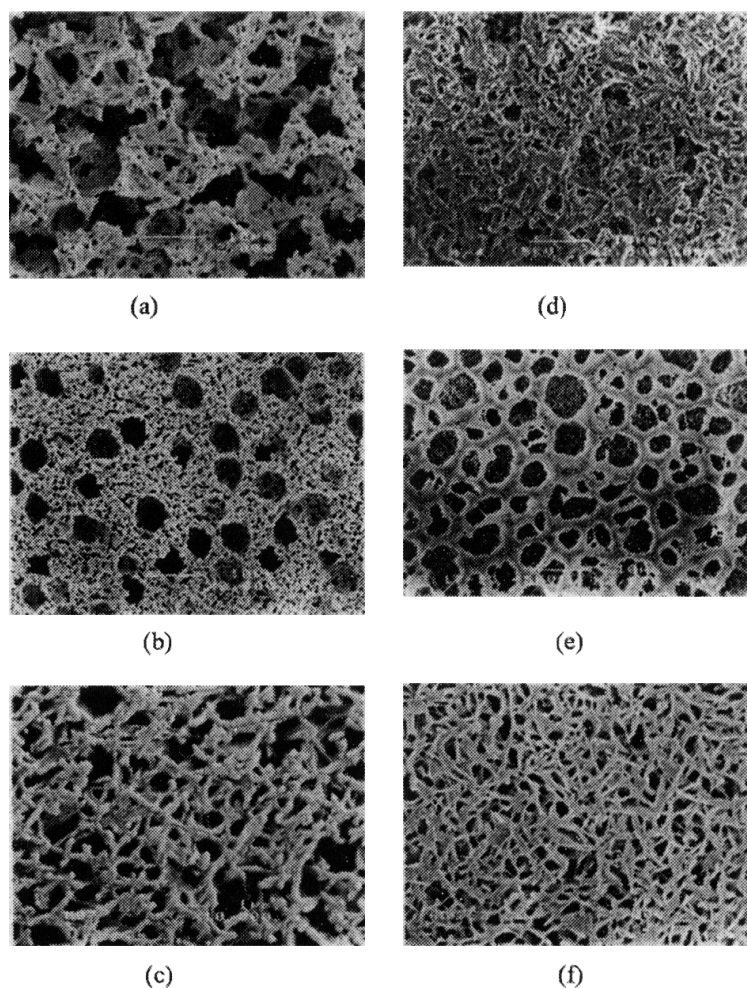
図1 膜の細孔径とポリマー電解質のリークの関係



出典：「Structure and performance of porous polymer electrolytes based on P(VDF-HFP) for lithium ion batteries.」、*J Power Sources* VOL.103 NO.2、2002年1月1日、SHI Q、YU M、ZHOU X、YAN Y、WAN C 著、ELSEVIER 発行、290 頁 Fig.3 Relationship between solution leakage of the polymer electrolytes and pore diameter of the membranes.

図1の説明：膜からの電解質のリーク率 R_{L30} は、主に d_s （面積平均細孔径）によって支配される。 d_s の大きなハニカム状構造ではリーク率が高いが、 d_s が $1\mu\text{m}$ 以下で細孔分布の狭い網目状構造ではリークは無視できる程度である。

図2 多孔質 P(PVDF-HFP)膜の表面及びバルクの顕微鏡写真



出典：「Structure and performance of porous polymer electrolytes based on P(VDF-HFP) for lithium ion batteries.」、*J Power Sources* VOL.103 NO.2、2002年1月1日、SHI Q、YU M、ZHOU X、YAN Y、WAN C 著、ELSEVIER 発行、288 頁 Fig.1 Typical SEM micrographs of bulk and surface of porous P(PVDF-HFP) membranes.

図2の説明：P(PVDF-HFP)膜の電子顕微鏡写真で、(a),(b),(c)および(d),(e),(f)は、各々サンプル M1,M9,M7 のバルクと表面のモルフォロジーを示す。キャスト液の組成および条件により異なったモルフォロジーをとる。M1,M9 はハニカム状の構造を示し、 d_s (面積平均細孔径) が各々11,3.7 μm である。M7 は網目状の構造をとり、 d_s は0.63 μm と小さい。

【出典／参考資料】

「Structure and performance of porous polymer electrolytes based on P(VDF-HFP) for lithium ion batteries.」、*J Power Sources* VOL.103 NO.2、2002年1月1日、SHI Q、YU M、ZHOU X、YAN Y、WAN C 著、ELSEVIER 発行、286－292 頁

【技術分類】 3-4-1 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／透過膜・輸送膜

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-1-2 その他 (AN-MMA コポリマー膜)

【技術内容】

液体電解質が、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのマトリックス高分子に固定化されたゲル多孔性電解質は、1mS/cm を越える高い導電率を持つが、実用にはいくつかの問題点がある。リチウム塩が水分の影響を受けやすいこと、機械的強度が低いことなどである。その中で PVdF およびそのコポリマーが電池への使用の要件を満たすことから、多く検討されている。ここでは、極性溶媒との濡れ性がよい MMA をモノマーとして含む、AN/MMA コポリマーをマトリックス高分子として、高導電率多孔質高分子電解質膜を調製した。

AN と MMA を含むコポリマー(AM コポリマー)は、 $K_2S_2O_8$ を重合開始剤として用い、60°Cで5時間エマルジョン重合して合成した。重合生成物はろ過、洗浄後、真空乾燥した。得られた AM コポリマーを DMF に溶解して調整した 5wt.%溶液を、ガラス板上にキャストし、0-20 時間で溶媒の一部を除去する。乾燥時間を変えることにより、キャスト膜中の DMF 量を制御する。続いて、膜を水に6時間浸して相転移を行ない、流水で洗浄後、脱イオン水に24時間浸せきし、最終的に40°Cで真空乾燥する。厚さ、多孔率等の膜の物性は、キャスト液の乾燥時間によって変化する(表1)。: $LiPF_6$ -EC/DMC および $LiBF_4$ -EC/DMC 電解質溶液として調製したゲル高分子電解質膜のイオン導電性の温度依存性を図1に示す。

【図】

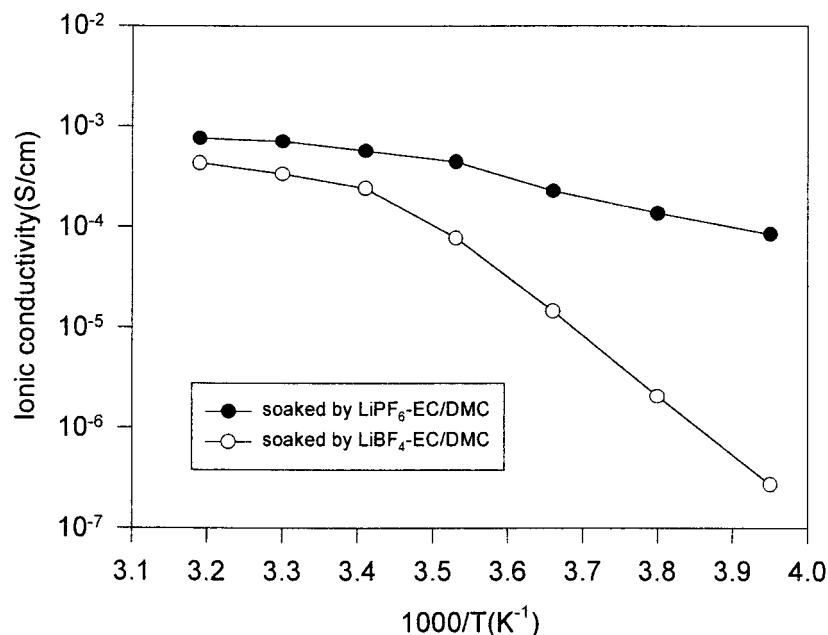
表1 蒸発時間を変えて調製した多孔質膜の特性

Evaporation Time (h)	Thickness (μm)	Density (g/cm^3)	Porosity	Electrolyte Uptake (%)	Ionic Conductivity (S/cm)
0	117	0.092	0.92	95	1.4×10^{-3}
5	45	0.187	0.84	91	1.0×10^{-3}
10	23	0.731	0.37	66	6.4×10^{-4}
15	22	0.742	0.36	57	5.1×10^{-4}
20	22	0.744	0.36	56	4.6×10^{-4}

出典:「Gel Polymer Electrolytes Prepared with Porous Membranes Based on an Acrylonitrile / Methyl Methacrylate Copolymer.」,「J Polym Sci Part B VOL.40 NO.14」,2002年7月15日、MIN H-S、KANG D-W、KIM D-W、LEE D-Y 著、WILEY 発行、1499 頁 Table 1 Physical Properties of Porous Membranes Prepared by Changes in the Evaporation Time.

表1の説明:AM コポリマーを DMF に溶解した 5wt.%溶液をガラス板上にキャスト後、0-20 時間で溶媒の一部を蒸発させる。蒸発時間が長くなるにつれて多孔性が低下し密度が高くなる。多孔性 (porosity) は $1 - \rho_m / \rho_p$ (ρ_m :膜の見かけ密度, ρ_p :AM コポリマーの密度) から、電解質 uptake は $(W_w - W_d) / W_w \times 100$ (W_w :湿膜重量、 W_d :乾燥膜重量) から計算した。

図1 各種ゲルポリマー電解質のイオン伝導率の温度依存性



出典：「Gel Polymer Electrolytes Prepared with Porous Membranes Based on an Acrylonitrile / Methyl Methacrylate Copolymer.」、*J Polym Sci Part B VOL.40 NO.14*、2002年7月15日、MIN H-S、KANG D-W、KIM D-W、LEE D-Y 著、WILEY 発行、1500 頁 Figure 2 Temperature dependence of the ionic conductivity for gel polymer electrolytes prepared in different electrolyte solutions.

図1の説明：LiPF₆-EC/DMC および LiBF₄-EC/DMC を電解質溶液として調製したゲル高分子電解質膜のイオン導電性の温度依存性を示す。

【出典／参考資料】

「Gel Polymer Electrolytes Prepared with Porous Membranes Based on an Acrylonitrile / Methyl Methacrylate Copolymer.」、*J Polym Sci Part B VOL.40 NO.14*、2002年7月15日、MIN H-S、KANG D-W、KIM D-W、LEE D-Y 著、WILEY 発行、1496—1502 頁

「Porous Polyacrylonitrile Membrane for Lithium-Ion Cells.」、*Electrochem Solid—State Lett VOL.5 NO.4*、2002年4月、KIM D-W、NOH K-A、MIN H-S、KANG D-W、SUN Y-K 著、The Electrochemical Society 発行、A63—A66 頁