

2012A1744

BL19B2

燃料電池用炭化水素系プロトン伝導膜の開発 Development of Aromatic Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell

山本 法寛, 藤下 翔平, 富永 哲雄

Norihiro Yamamoto, Shohei Fujishita, Tetsuo Tominaga

JSR 株式会社

JSR Corporation

固体高分子型燃料電池用の高分子電解質の相分離構造に関する基礎データを得るため、温度および湿度を制御した条件で高分子電解質膜の小角 X 線散乱(SAXS)および超小角 X 線散乱(USAXS)測定を行った。フッ素系および炭化水素系の高分子電解質膜において、親水部および疎水部の周期構造に由来するピーク位置・形状に違いが見られたほか、湿度の上昇に伴い親水部のコントラスト増大およびクラスター間距離増大に起因するピークの変動が観察された。

キーワード： 燃料電池, 高分子電解質, フィルム, 小角 X 線散乱, 超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

近年、新興国の経済発展に伴うエネルギー供給問題、地球温暖化による環境問題が人類共通の課題となっており、新しいエネルギー源として燃料電池が注目されている。燃料電池は、主に水素を供給する電極(燃料極)と酸素または空気を供給する電極(空気極)で電解質を挟む三層構造を有し、水の電気分解の逆反応で電力を取り出す一種の発電装置で、小型で発電効率が高く、環境負荷物質の排出が少ないなどの利点が挙げられている。この燃料電池の構造の中で、電解質は各燃料ガスの対極へのクロスオーバーを抑制しつつ、燃料極で発生したプロトン(陽イオン)を空気極へ輸送する役割を担っており、電解質に高分子膜を用いる固体高分子型燃料電池(PEFC)は、低温で動作し小型で起動時間が短いことから、自動車用、家庭用、モバイル機器用などで期待されている。

PEFC 用電解質膜に用いられる高分子は、一般にスルホン酸を含まない疎水部とスルホン酸を含む親水部からなり、数~数十 nm スケールの相分離構造を形成する。発電時に電解質膜中で親水部が水を包括してクラスターを形成し、そのクラスター内をプロトンが伝導すると考えられている。従って、高分子電解質膜の開発ではクラスターの形状やサイズ、連続性を制御することが重要であり、クラスターの分析、特に湿度依存性を評価する技術が求められる。高分子の相分離構造を解析する手法として実駆動条件に近い高温・高湿下での測定も可能である小角 X 線散乱は有力であり、複数の研究グループが代表的なフッ素系高分子電解質膜である Nafion117 について実験を行い、実際にクラスターが

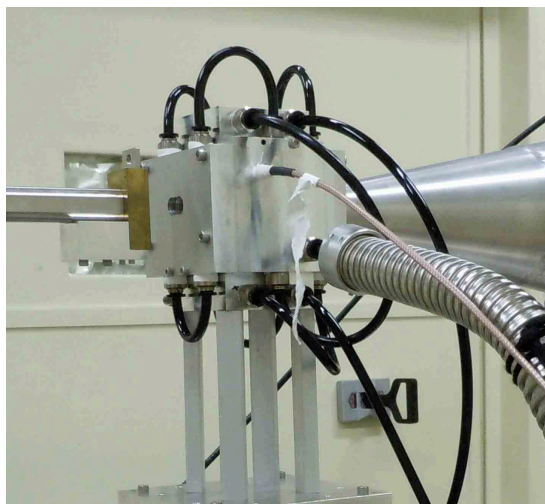
確認されたことを報告している^[1,2]。一方、炭化水素系高分子電解質膜についてはクラスター構造解析に関する報告も若干あるが十分ではなく、今後の開発のためには、より詳細な構造解析や同条件でのフッ素系高分子電解質膜との比較による構造の差異について考察する必要がある。

本実験では、高温で湿度を変化させた条件におけるフッ素系および炭化水素系高分子電解質膜の相分離構造変化を調べる目的で小角 X 線散乱(SAXS)および超小角 X 線散乱(USAXS)測定を行った。

実験：

試料として代表的なフッ素系高分子電解質膜の Nafion117 および炭化水素系高分子電解質膜を用い、Nafion117 は厚さ 185 μm のフィルムを、炭化水素系高分子電解質膜は薄膜フィルムを複数枚重ねて合計膜厚 450 μm にして測定した。

試料セルには厚さ 2 cm のアルミ製の外壁の X 線光路上に貫通孔を設け、厚さ 10 μm のカプトンフィルムをセルの内側から貼り付けることで光路を確保し、内容積 17 cm^3 の独自に作製したセルを用いた。(写真)



外壁内に 70°C の水を循環させることによりセル内温度を 60°C に制御した。湿度制御は水蒸気発生装置 HUM-1 (リガク社製) を用いて加湿度を制御した窒素ガスを流入させることにより、結露することなく高温・高湿状態を作り出した。

上記試料セルの中央に試料膜を設置し、湿度を 10~85%R.H.まで段階的に変化させ、湿度 10~70%R.H.では 15 分間、80%R.H.以上では 30 分間セル中で試料を保持して所定の湿度になじませた後に SAXS および USAXS 測定を行った。X 線エネルギーは 24 keV、検出器として大面積型ピクセル検出器 PILATUS-2M を用いた。検出器位置でのビームサイズは、SAXS が水平・垂直とも 0.3 mm, USAXS が同じく 0.7 mm であった。SAXS 測定は試料・検出器とも第 3 実験ハッチに設置しカメラ長を 2.2 m に設定した。カメラ長の校正にはコラーゲンの SAXS データを用いた。SAXS の露光時間は 5 分とした。USAXS 測定は試料を第 2 実験ハッチ、検出器を第 3 実験ハッチに設置しカメラ長を 42 m に設定した。カメラ長の校正にはコラーゲンを用いた。USAXS の露光時間は 15 分とした。二次元データから一次元データへの変換は FIT2D を用いた。今回の試料はいずれも二次元データにおいて異方性は見られなかった。

結果および考察：

図 1 に Nafion117 の SAXS プロファイルを示す。既に報告されているように、0.5 nm^{-1} 付近に疎水部、1.8 nm^{-1} 付近に親水部の周期構造によるピークが検出された。親水部のピークは加湿によりピーク強度が増大しピーク位置が小角側にシフトしている。この変化は親水部クラスターの含水量増加によるコントラスト増大およびクラスター間距離増大によると考えられており、クラスターの大きさは 2.8

nm(湿度 10%R.H.)→3.6 nm(湿度 83%R.H.)へと変化している。

一方、疎水部ピーク位置は加湿による変化が見られなかった。このような SAXS プロファイルの湿度変化は報告例と同様であり^[1]、今回作成した試料セルにより高温で湿度を変化させた条件における高分子電解質膜の周期構造変化を調べる事が可能であることが示された。

図 2 に Nafion117 の USAXS プロファイルを示す。この領域における試料からの散乱は小さく、ノイズの大きいデータとなった。また、湿度増加によるプロファイル変化は見られなかった。水中の Nafion 膜試料についてこの領域で上に凸のプロファイルが報告されているが^[2]、今回の実験では相対湿度 85%においてもプロファイル変化は検出されなかった。この構造変化を調べるには相対湿度 85%の平衡化時間が十分でなかったか、あるいは加湿自体が不足しており膜の含水量が十分でなかったと考えられる。

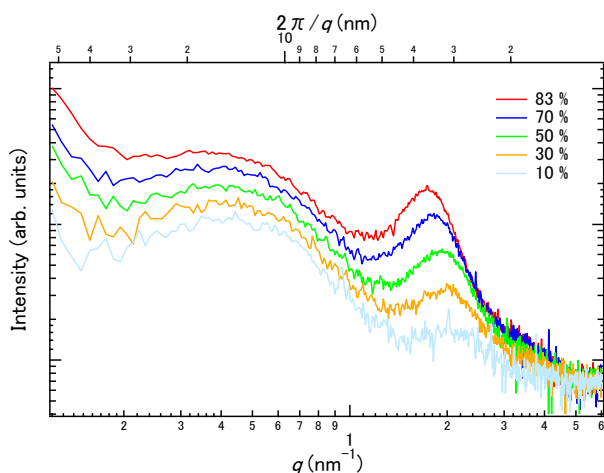


図 1. Nafion117 の SAXS プロファイル

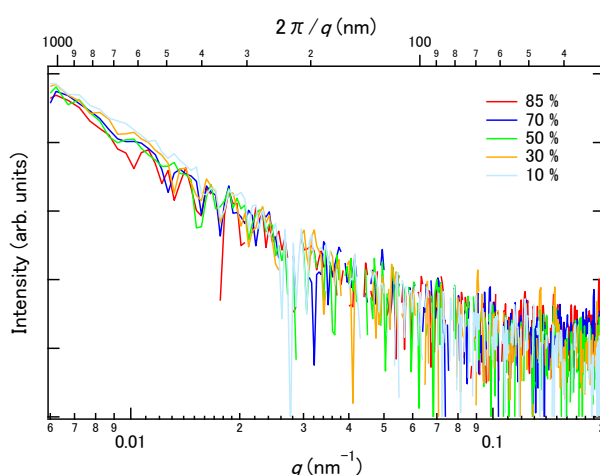


図 2. Nafion117 の USAXS プロファイル

図 3 に炭化水素系高分子電解質膜 A の SAXS-USAXS プロファイルを示す。SAXS 領域において炭化水素系高分子電解質膜では 0.14 nm^{-1} 付近と 3.5 nm^{-1} 付近にそれぞれピークが検出された。また、 3.5 nm^{-1} 付近のピークにおいて Nafion117 と同様に加湿によるピーク強度の増大とピーク位置の小角側へのシフトが見られた一方で、 0.14 nm^{-1} 付近のピーク位置には変化が見られなかったことから、それぞれ親水部、疎水部の周期構造に由来すると考えられる。ただし、炭化水素系高分子電解質膜の湿度応答性は Nafion117 と比較して小さく、周期構造の大きさは 1.8 nm (湿度 10%R.H.)→ 1.9 nm (湿度 81%R.H.)と変化は極めて小さかった。

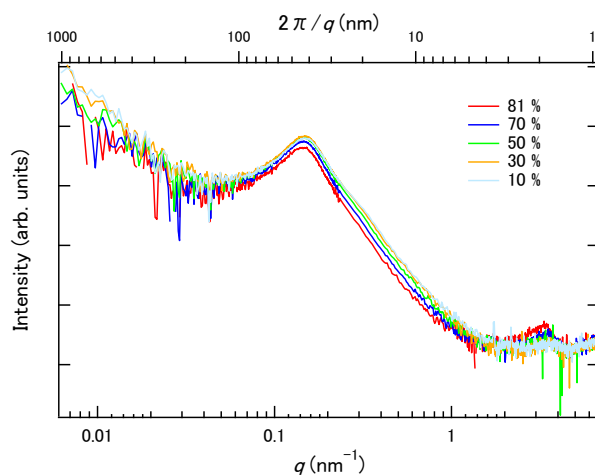


図 3. 炭化水素系高分子電解質膜の SAXS-USAXS プロファイル

一方、USAXS 領域では Nafion117 と同様に、この領域における試料からの散乱は小さく、ノイズの大きいデータとなり、また湿度増加によるプロファイル変化は見られなかった。

以上の結果より、今回使用した炭化水素系高分子電解質膜の周期構造はフッ素系高分子電解質膜とは異なり、相対的に親水部が小さく、疎水部が大きくなる傾向であった。さらに、親水部の湿度応答性は炭化水素系高分子電解質膜の方が低いことが示された^[3]。

図 4 に炭化水素系高分子電解質膜のイオン交換容量(IEC)を変えた試料の湿度 50%R.H.における SAXS プロファイルを示す。IEC を高くした炭化水素系高分子電解質膜 B の場合、炭化水素系高分子電解質膜 A で 0.14 nm^{-1} 付近にピークの広角側へのシフトが観察された。IEC を高くすることで疎水部の比率が低下するため周期が短くなったと考えられる。IEC を低くした炭化水素系高分子電解質膜 C では、炭化水素系高分子電解質膜 A に比べ 0.14 nm^{-1} 付近と 3.5 nm^{-1} 付近のピークが減少した。IEC を低くすることにより周期構造の規則性が低下したためと考えられる。

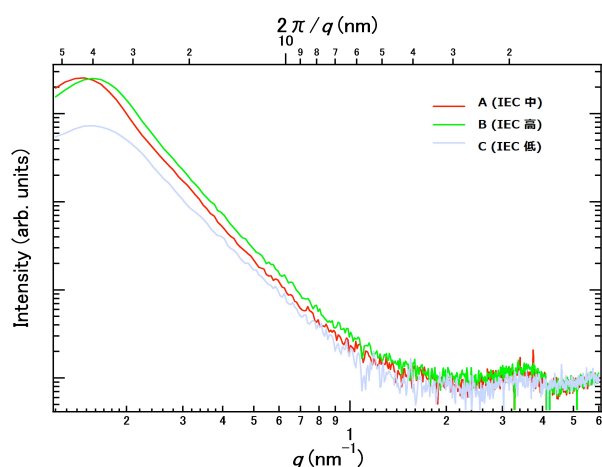


図 4. 60°C, 50%R.H.における炭化水素系高分子電解質膜の IEC 変量品の SAXS プロファイル

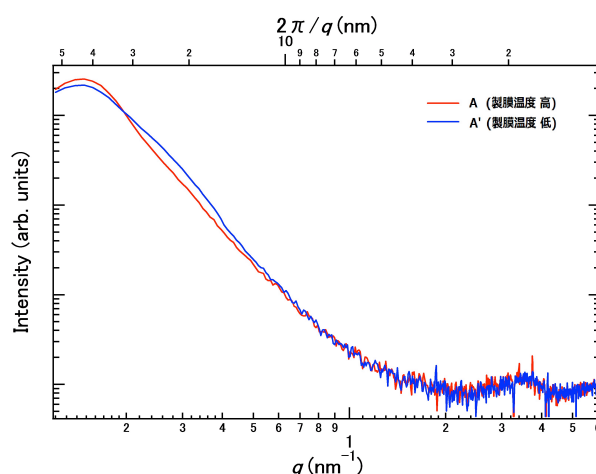


図 5. 60°C, 50%R.H.における炭化水素系高分子電解質膜の製膜温度変更品の SAXS プロファイル

図 5 に炭化水素系高分子電解質膜 A と製膜温度を低温に変更した炭化水素系高分子電解質膜 A' の湿度 50 %R.H.における SAXS プロファイルを示す。ピーク的位置および強度はほぼ同じであったが、 0.25 nm^{-1} 付近に肩が検出された。この肩はメインのピークとは別の形状、あるいはサイズの散乱体由来のピークであると考えられる。高温で塗工することでほぼ均一な周期構造が形成されるのに対して、低温で塗工することで大きさと形状にばらつきが生じやすくなると考えられる。

炭化水素系高分子電解質膜については、IEC と製膜温度を変えることで構造が変化することが分かった。炭化水素系高分子電解質膜の更なる構造解析のためには、分子構造や相分離構造を変化させたサンプル等について幅広く周期構造パターンのデータを収集する必要があると考えられる。

今後の課題：

今回の実験から、フッ素系および炭化水素系高分子電解質膜について、周期構造の相違点や湿度応答性の差を確認することができた。また、炭化水素系高分子電解質膜の親水部と疎水部の組成比や塗工条件により周期構造が変化することを確認できた。今後は、分子構造等の異なる炭化水素系高分子

電解質膜について同様の実験を継続して進め、周期構造とその湿度応答性の変化に関するデータを得ていく。

参考文献：

- [1] 飯田 他, SPring-8 利用報告書, 2009A3324 (2009)
- [2] L. Rubatat, et al., *Macromolecules*, **37**, 7772 (2004)
- [3] 山本 他, JSR テクニカルレビュー, **121**, 1 (2014)

©JASRI

(Received: October 4, 2012; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)