

高分子界面構造制御による燃料電池の高効率化

Development of fuel cells by the control of the interfacial polymer structure

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 准教授 長尾 祐樹
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Yuki Nagao

要旨

固体高分子形燃料電池はエネルギー変換効率や可搬性の高さおよび、化石エネルギー資源の消費量を抑制可能であることから、新エネルギーシステムに位置づけられ、高性能化および低コスト化の開発が急務の課題とされている。燃料電池の反応はプロトン輸送が関与する三相界面で起きているが、プロトン輸送特性はバルクと界面では異なることが明らかにされており、この三相界面におけるプロトン輸送が円滑に行われているかどうかについての議論が行われている。本研究では、高プロトン伝導性を有する炭化水素系高分子であるスルホン化ポリイミドがライオトロピック液晶性を有することを見出し、薄膜において含有水分子数の増加と共に構造周期性が向上する現象を見出した。また、薄膜とバルクにおけるプロトン伝導率は配向性の違いから大きく異なり、配向性の制御で $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高プロトン伝導性を得た。また、界面構造を制御する試みを行った。

1. はじめに

水素と酸素から電気を生む燃料電池は、システムとしてエネルギー変換効率が高いだけでなく、出力密度の高さや充電が不要な事、可搬性が高く再生可能エネルギー源を利用可能なこと等が挙げられ、主に自動車や定置用発電装置としての開発の他に、携帯可能な小型発電装置として期待されている。化石エネルギー資源が遅かれ早かれ枯渇することがわかっている今、全てとは言わないまでも一部のエネルギー資源を水素エネルギーのような再生可能エネルギーに置き換えていくことは、人類の持続的な発展のための、不可避の課題である。

固体高分子形燃料電池において広く用いられているプロトン交換膜は、Nafion と呼ばれるデュポン社が開発したフッ素系高分子膜である [1]。この膜の分子構造は主鎖が疎水性のフッ素系テフロン骨格であり、側鎖に柔軟な骨格に親水性末端のスルホン酸基を有する構造から構成されている。この厚さ $200 \mu\text{m}$ 程度の Nafion 膜は、プロトン伝導率が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギーが 0.2 eV と良好なプロトン輸送特性を示すことが良く知られている。燃料電池

の反応はこのプロトン交換膜と触媒および反応ガスからなる三相界面と呼ばれる反応場において生じるため、この界面におけるプロトン輸送や反応メカニズムを調べることで、燃料電池の高性能化が期待できる。

Nafion 界面構造はバルク体の構造と異なることが明らかにされ [2]、プロトン輸送もバルク体の高プロトン伝導性と比べて低いことが報告されている [2, 3]。これは、触媒近傍の Nafion 界面では、プロトンが必ずしも円滑に輸送されていない可能性を示唆するものであり、界面におけるプロトン輸送の理解が急務の課題となっている。我々は、界面における高分子構造とプロトン輸送の関係について研究を進めており、界面においてプロトン伝導性が Nafion のように低下するものと、反対に向上するものがあることを明らかにしてきた [2, 4]。現在の我々の課題は、界面でプロトン輸送特性の向上が見いだされたものの、その界面構造の議論を詳細に行うために必要な構造情報が不足している点である。そこで本研究では、既に構造に関する報告があるポリイミド [5] に着目し、側鎖にスルホン酸基を導入することで高プロト

ン伝導体化し、スルホン化ポリイミドにおける構造とプロトン輸送の相関を議論することを目指した。また、構造制御に関する試みを行い、燃料電池発電の高効率化に必要な構造制御技術の開発を目指した。

2. 実験方法

スルホン化ポリイミド (SPI) の合成と同定

高分子の配向制御のために必要な分子設計の知見を得るために、剛直な主鎖骨格を有する SPI1 の他に、主鎖に柔軟性をもたせた SPI2 および SPI3 を図 1 に従ってそれぞれ合成した。構造の同定は ^1H NMR および IR スペクトルにより評価した。両者のスペクトルから前駆体であるアミック酸は確認されず、イミド化が進行したことがわかった。GPC により分子量を同定し、反応条件を変えると、分子量は数万から数十万後半まで制御可能であることがわかった。本研究では分子量 3-5 万程度のものを用いた。

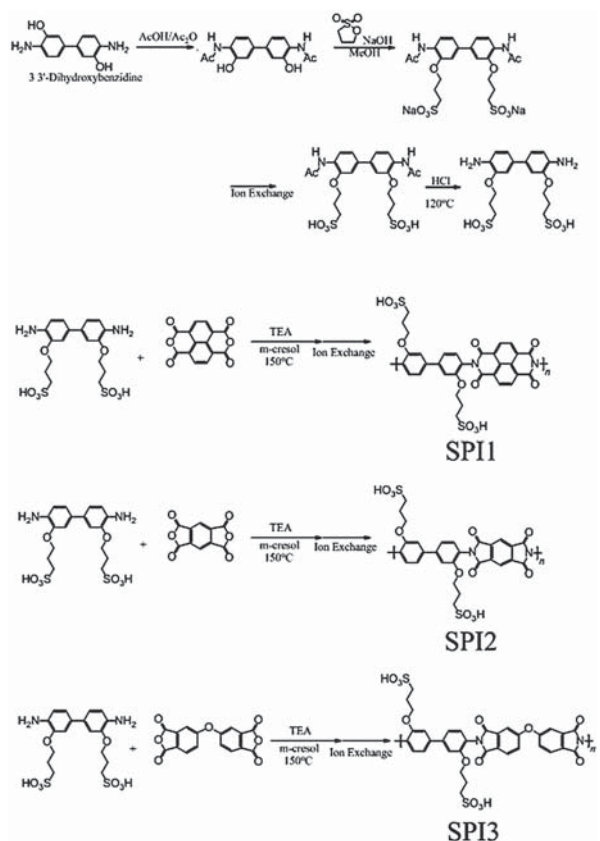


図 1 スルホン化ポリイミド (SPI) の合成スキーム

図 2 に得られた SPI1 の粉末を圧縮したバルク体の ATR IR スペクトルを示す。バルク体をキューブ状に加工し、直交する 3 軸それぞれから測定した IR スペクトルを検討した結果、同形のスペクトルが得られたため、バルク体はランダム配向の状態にあることがわかった。SPI2 および SPI3 に対しても同様の測定を行い、いずれもランダム配向の状態であることを明らかにした。

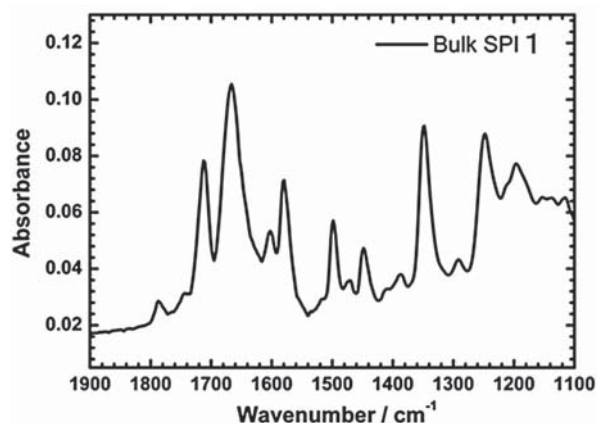


図 2 バルク SPI1 の IR スペクトル

SPI 薄膜の作成

得られたそれぞれの SPI を Si ウエハや SiO_2 基板上にスピコートすることで、SPI 薄膜を得た。薄膜の厚さは溶液濃度に依存し、厚さは 30 – 1000 nm 以上まで制御可能であることがわかった。本研究では主に 500 nm 程度の厚さの薄膜について各種測定を行った。

構造およびプロトン輸送の評価

薄膜の組織構造の評価は、温湿度が制御された微小角入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) により行った。薄膜の配向性は、薄膜における面内 (IP) と面外 (OP) 振動モードをそれぞれ同一基板上で同時に調べることが可能な偏光赤外多角入射分解分光法 (p-MAIRS) [6] による検討も行った。赤外モードの帰属および構造の最適化は DFT 計算により行った。プロトン伝導度の評価は、インピーダンス法を用いた。バルク体はペレットの表面に電極を付け、薄膜は膜両端に金ペーストで多孔質電極を作成し、電極間の抵抗をコールコールプロットから得た。測定

は湿度 (RH) と温度が制御された恒温恒湿器内で行った。

3. 実験結果

自発的に面内配向する組織構造の発見

図3にバルク体SPIIの高RH下のSAXSデータを示す。回折ピークは得られたものの、構造に異方性は確認されず、IRからの結果と同様にバルク体のSPIIはランダム配向の状態であることが明らかとなった。一方で、図4のSPII薄膜のMAIRスペクトルの結果は、IPとOPスペクトルが同形ではないことから、バルク体と異なり薄膜が配向状態にあることがわかった。より詳しい解析をMAIRSとDFT計算から得た構造モデルから行くと、SPIIの主鎖は基板と平行方向のIP方向に対して配向性を有することが明らかとなった。

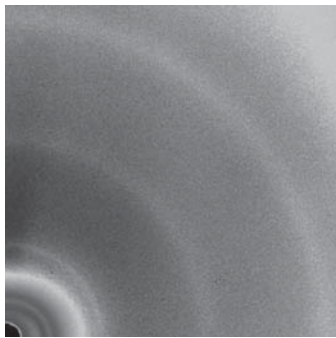


図3 バルク体SPIIの高RH下におけるSAXSデータ

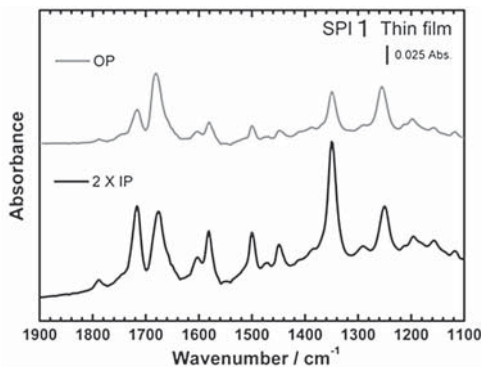


図4 薄膜SPIIのIR MAIRスペクトル

図5に薄膜SPIIのRH in situ GI-SAXSデータを示す。バルク体でのSAXSデータと異なり、

基板垂直 (Out-of-plane) 方向と平行 (in-plane) 方向で異方的な回折パターンが得られた。これを詳細に解析するために、図6および図7にそれぞれ in-plane および out-of-plane の1次元回折パターンを示す。2θ = 10-12 degに見られるピークは in-situ 測定用のポリイミド窓由来であり、サンプル由来ではない。3.5 degに観測されたピークはRH変化が見られず、主鎖に相当するものに帰属された。この距離はDFT計算による構造最適化後の鎖長距離に一致している。

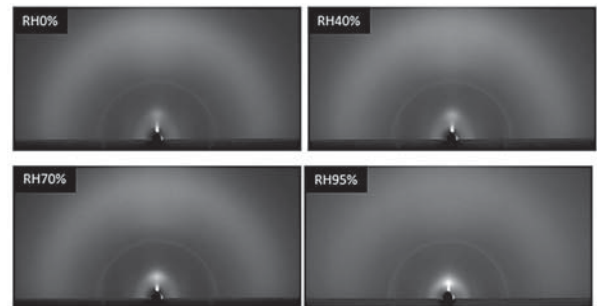


図5 薄膜SPIIのRH in situ GI-SAXSデータ

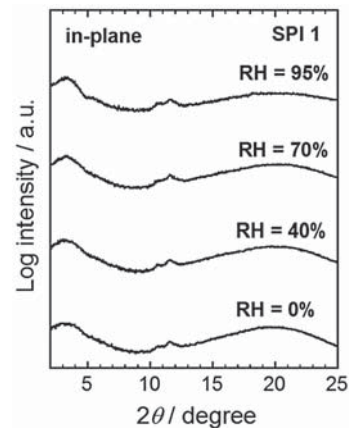


図6 SPII薄膜のin-plane回折データのRH依存性

一方で、図7のout-of-planeにおける回折パターンはin-planeの回折パターンと異なり、RH=0%で観測された5 degのピークはRHの増加とともに低角度へシフトすることがわかった。この異方的なRH依存はout-of-planeの回折ピークを面間としたラメラ構造に帰属可能である。RHの増加とともに水分子が含有され、面間が広がったと解釈することができる。その水分子の層は幅1.2–2.1 nmであると解析され

た。また、RH の増加とともに回折ピークの強度が増加しており、水分子の含有とともに構造の周期性が増加することがわかった。この特徴は濃度依存型のライオトロピック液晶性由来であると考えられ、側鎖のスルホン酸基がこの特性を担っていると推定された。この実験結果から SPI1 薄膜は Nafion のようなアモルファス構造ではなく、明確な組織構造を有した高分子膜であることが明らかとなった。

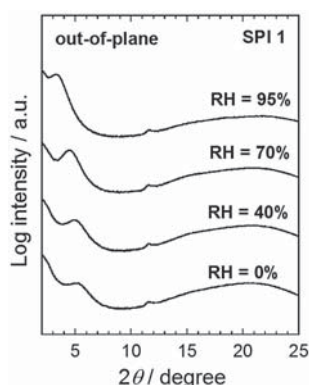


図7 SPI1 薄膜の out-of-plane 回折データの RH 依存性

界面構造制御の検討

SPI1 がライオトロピック液晶性を有するならば、濃度依存型の相転移が生じるはずで、水分子の含有状態に応じてラメラ相とヘキサゴナル相への構造相転移が期待される。まず、界面構造を水分子数によって制御することが可能であるかどうかを調べるため、バルク体 SPI1 および薄膜 SPI1 において、長時間高湿度下にさらし、in situ で SAXS および GI-SAXS による構造の時間変化を調べた。バルク体 SPI1 では吸湿時間とともにピークの連続的な低角側へのシフトが観測されたのに対して、薄膜 SPI1 においては RH に応じたラメラ間隔が得られ、100 時間以上高湿度下にさらしても、GI-SAXS の回折パターンに期待した大きな構造変化は観測されなかった。一般的な電解質膜では、高加湿下では膜が膨潤し続け、水に対して安定性が低くなる高分子膜が報告されているが、本研究で開発された薄膜 SPI1 はそのような連続的な膨潤を抑制できる特性があることが明らかと

なった。この水に対する高い構造安定性と SPI1 の剛直な主鎖の相関を調べるために、主鎖がより柔軟な SPI2 および SPI3 で同様の実験を行った。薄膜 SPI1 に比べて薄膜 SPI2 や薄膜 SPI3 は加湿雰囲気を変化させた際のラメラ間隔変化に要する時間が短いことがわかった。また、SPI では構造変化が GI-SAXS の時間依存性から観測された。これについては、再現性を含め継続的に検討中である。これらの実験結果からわかったことは、界面構造の制御のためには、どんな SPI でもよいわけではなく、主鎖の剛直性を重要なパラメータとした、構造制御しやすい適切な骨格を分子設計する必要があることである。つまり、SPI1 は主鎖が剛直すぎて分子間の $ch-\pi$ 相互作用 [5] が強固で構造が強固安定化されてしまうため、構造制御が容易でないことが明らかとなった。SPI2、SPI3 およびその誘導体における界面構造の制御の可否については現在も添加剤の効果を含め検討中である。

組織構造とプロトン輸送の相関

図8に SPI1 におけるプロトン伝導率の RH 依存性を示す。薄膜 SPI1 とバルク体 SPI1 のプロトン伝導率は異なる依存性を示し、薄膜 SPI1 の方が高いプロトン伝導率を示すことが明らかとなった。薄膜 SPI1 は RH=95% で $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いプロトン伝導性を示した。これに対してバルク体 SPI1 は高湿度下でプロトン伝導率が低下する現象が見られた。

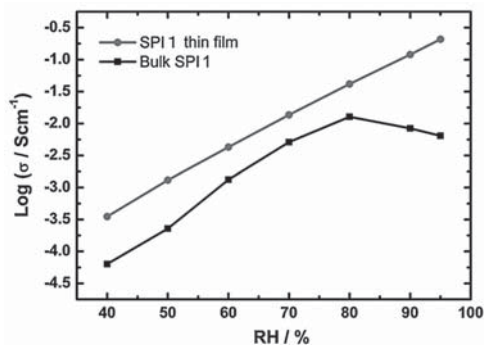


図8 SPI1 におけるプロトン伝導率の RH 依存性 (298K)

図9に SPI1 におけるプロトン伝導率の温度

依存性を示す。プロットの傾きから活性化エネルギーを求めると、両者とも 0.1 eV 程度の低い値が得られた。この両者の伝導メカニズムの違いを明らかにするためには水分子に関する知見が重要であり、in situ の IR や QCM による実験を検討中である。また、SPI2 では両者の活性化エネルギーが倍近く変化することがわかっており、主鎖骨格が違えば剛直性だけでなく、プロトン伝導特性が異なることが明らかになった。

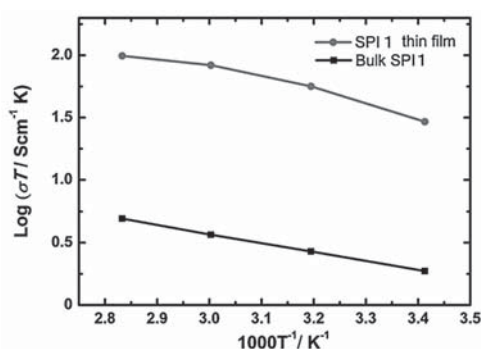


図9 SPI1におけるプロトン伝導率の温度依存性 (RH=90%)

以上の結果から得られたバルク体 SPI1 と薄膜 SPI1 の構造の違いを図 10 に模式的に示す。バルク体も薄膜もミクロスケールでは組織構造を有しているが、この組織構造はバルクではそれがランダムに配向し、薄膜では基板の影響で二次元的な面内配向を有する。偏光顕微鏡観察からドメインが観察されたことから、本研究ではドメイン間の接続性もプロトン伝導に与える可能性が示唆された。

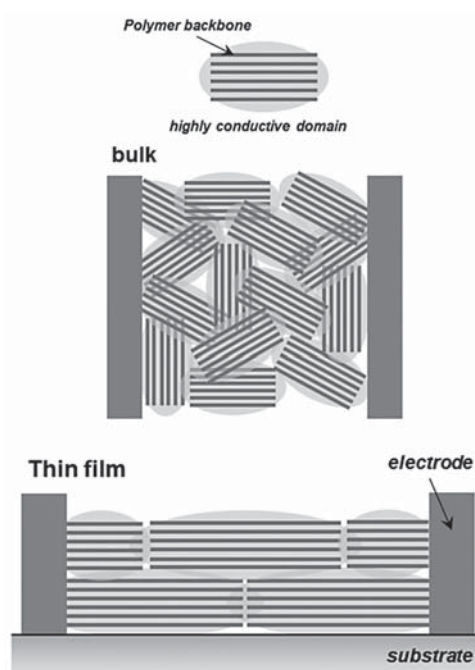


図10 SPI1における組織構造形成と配向性およびドメイン間の相互関係の模式図

4. まとめ

本研究ではスルホン化ポリイミドが水分子の濃度に依存するライオトロピックな液晶性を有することを明らかにし、水分子によって構造周期性が増加する新しいタイプのプロトン伝導性組織構造体を開発することに成功した。これまでの多くのプロトン伝導性高分子は構造がアモルファスであったことから、この物質を用いて構造とプロトン輸送の関係について議論することが可能となる。この知見は、燃料電池の反応場である三相界面におけるプロトン輸送の高性能化に寄与が可能であるため、構造制御に関する研究をさらに推進していく必要がある。

謝辞

本研究は名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーの永野修作准教授との共同研究である。また、支援頂いた公益財団法人 京都技術科学センターに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, J. Membr. Sci., 13 307 (1983).

- [2] Y. Nagao, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 3294 (2013).
- [3] Z. Siroma *et al.*, *J. Power Sources*, **189**, 994 (2009).
- [4] Y. Nagao *et al.*, *Langmuir*, **29**, 6798 (2013).
- [5] J. Wakita *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15212 (2009).
- [6] T. Hasegawa, *Anal. Chem.* **79**, 4385 (2007).

研究成果発表

- 1. Proton Conductivity Enhancement in Organized Polyimide Thin Films, Y.

Nagao *et al.* ISPlasma2015 / IC-PLANTS 2015 2015/3/29 (招待講演)

- 2. スルホン化ポリイミド薄膜における組織構造とプロトン輸送, 長尾祐樹, 第7回バイオナノシステムズ研究会 2014/12/18 (招待講演)
- 3. Proton transport in organized polyimide thin films, Y. Nagao *et al.* Material Architectonics on Sustainable Action (MANA, NIMS & PRESTO, JST) 2014/7/18 (招待講演)
- 4. 高分子薄膜における組織構造とプロトン輸送, 長尾祐樹. 電子実装工学研究所 会員会 2014/4/18 (招待講演)