

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 6日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750208

研究課題名（和文） 放射線グラフト電解質膜におけるイオンチャンネル構造とプロトン伝導機構の解明

研究課題名（英文） Investigation of the ion-channel structure and proton transport mechanism in the graft-type polymer electrolyte membranes.

研究代表者

澤田 真一（SAWADA SHIN-ICHI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員

研究者番号：70414571

研究成果の概要（和文）：さまざまな条件で作製した放射線グラフト電解質膜のプロトン伝導度を測定した。また、これと並行して膜内のイオンチャンネル構造を調べ、伝導特性と関連づけて議論することで、プロトン伝導メカニズムを検討した。

研究成果の概要（英文）：The proton conductivity measurement was performed on the graft-type polymer electrolyte membranes (PEMs) with different ion exchange capacity. In addition, the nanoscale structures of these PEMs were investigated, thereby enabling us to understand the proton transport mechanism in the graft-type PEMs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：高分子・繊維材料

科研費の分科・細目：高分子計算科学

キーワード：電解質膜

1. 研究開始当初の背景

固体高分子型燃料電池の実用化のためには、高温・低湿度下でも良好なプロトン伝導性を有する電解質膜が求められる。膜内のプロトン伝導は、親水性イオンチャンネルの構造に強く依存する。代表的な電解質膜 Nafion の場合、水とスルホン酸基が会合して直径 3-5 nm の球状水クラスターが連結したイオンチャンネルが形成されると言われている。このように特異的なチャンネル形状と伝導性を関連づけた議論が盛んに行われている。新規電解質膜を開発するうえでも、良好な伝導性の発現を目指し、適切

なイオンチャンネルが形成されるように分子設計を行う必要がある。

Nafion 代替膜の一例として、放射線グラフト法で作製される電解質膜がある。放射線グラフト法の特長として、スルホン酸基の導入量（イオン交換容量）を広範囲で制御できるだけでなく、多種の基材高分子を選択可能である。しかしながら、作製条件は多岐に渡るにもかかわらず、その最適化を目指した基礎的研究は活発とは言い難い。さらに現在までのところ、グラフト電解質膜の構造に関する知見さえも十分に蓄積されていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、グラフト型電解質膜のプロトン伝導特性を明らかにし、膜内構造と関連づけて議論することで、プロトン伝導メカニズムを検討することを目的とした。膜内のナノスケール構造を調べる手法としては、散逸粒子動力学(DPD)シミュレーションを採用した。

3. 研究の方法

(1) グラフト電解質膜の作製

フッ素樹脂である架橋ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を基材とする場合、はじめに γ 線の前照射(15 kGy)を行った。次いで、スチレンをグラフト重合した後、クロロスルホン酸を用いてスチレンユニットのベンゼン環にスルホン酸基を導入することで電解質膜を作製した。

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を基材とする場合、 γ 線の前照射(30 kGy)を行った後、スチレンスルホン酸エチル(ETSS)をグラフト重合し、次いで純水を用いて加水分解を行うことで電解質膜を作製した。

(2) 膜特性の測定

電解質膜のイオン交換容量(IEC)の測定は、中和滴定法によって求めた。また室温・飽和含水状態における電解質膜のプロトン伝導度 σ_p は2端子 AC インピーダンス法によって測定された。

(3) DPD シミュレーション

架橋 PTFE 電解質の分子構造を基にして、 $-(CF_2)_7-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HCH}_2)-$ 、7 分子の H_2O をそれぞれ同体積(0.21 nm^3)の粗視化粒子 A,

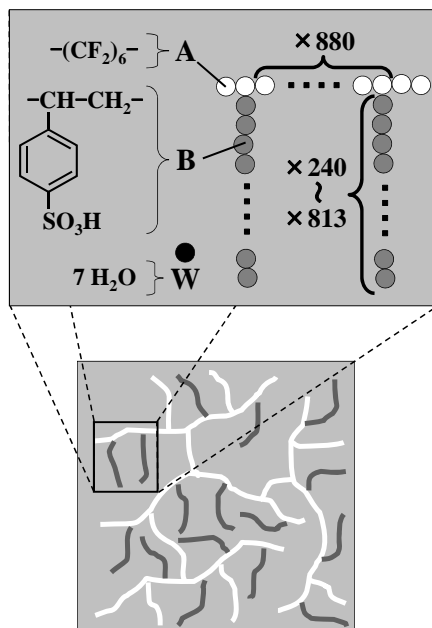


図 1: 架橋 PTFE 電解質のモデル分子

B, W と見なした。粒子間に働く相互作用は、高機能材料設計プラットフォーム J-OCTA に含まれる動的平均場法シミュレータ SUSHI により求めた。1つのモデル分子は、2000 個の粒子 A からなる PTFE 主鎖を 4 本含むとした。またグラフト鎖は、PTFE の主鎖上、880 個の粒子 A に 1 本の割合で生長するとした。ここで、グラフト鎖を構成する粒子 B の数を 240 から 813 個と変えることにより、モデル分子の IEC を 0.89 から 2.2 meq/g へと変化させた。作成したモデル分子を図 1 に示す。モデル分子 4~11 個と飽和含水率に相当する所定量の粒子 W をランダムに配置して初期構造をつくり、DPD 法によって系の時間発展を計算した。

4. 研究成果

(1) σ_p の IEC 依存性

架橋 PTFE または PEEK を基材とするグラフト型電解質膜のプロトン伝導度 σ_p を測定した。両電解質膜は、それぞれ全フッ素系高分子と炭化水素系高分子という極端に対照的な主鎖骨格をもつ。そのため両者を比較することで、基材高分子の構造がプロトン伝導特性に及ぼす影響を検討できると期待した。

σ_p を IEC に対してプロットしたのが図 2 である。架橋 PTFE 電解質膜と PEEK 電解質膜の σ_p の最大値は、それぞれ IEC=2.9, 2.7 meq/g における 0.16, 0.14 S/cm であった。この値は市販膜 Nafion の $\sigma_p=0.083 \text{ S/cm}$ よりも遥かに高く、グラフト電解質膜の有望性を示している。

興味深いことに、低 IEC (< 1.0 meq/g) では PEEK 電解質膜の方が σ_p は高く、逆に高 IEC (> 2.0 meq/g) では架橋 PTFE 電解質膜の方が σ_p は高かった。このような σ_p の IEC 依存性について、以下に詳細に検討した。

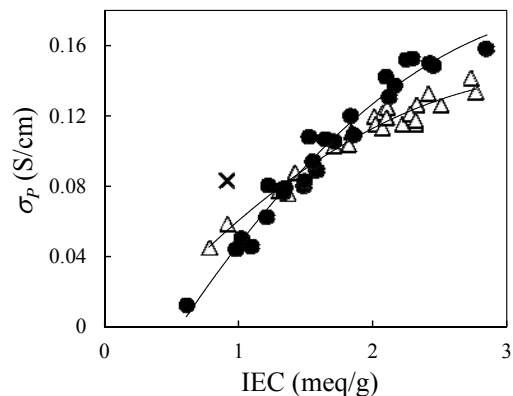


図 2: σ_p と IEC の関係。(●)架橋 PTFE 電解質膜;(Δ)PEEK 電解質膜;(×)Nafion

(2) σ_p の決定因子の算出

グラフト電解質膜では、ポリスチレンスルホン酸グラフト鎖と水が凝集してイオンチ

チャンネルを形成し、これがプロトンの伝導経路になると考えられる(図 3)。したがって、Nernst-Einstein の式に基づくと、 σ_p は(1)式で表される。

$$\sigma_p = Z^2 F^2 \phi C_p D_p / RT \quad (1)$$

Z: プロトンの電荷、F: ファラデー定数

ϕ : イオンチャンネルの体積含水率

C_p : イオンチャンネルにおけるプロトンの濃度

D_p : 個々のプロトンの自己拡散係数

R: 気体定数、T: 絶対温度

(1)式からわかるように、 σ_p は ϕ 、 C_p 、 D_p という3つのパラメータで決定される。このうち、 ϕ および C_p は、それぞれ(2)式と(3)式から求められる。

$$\phi = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{V_{wet} \rho_w} + \frac{IEC W_{dry} M_{PSSA}}{V_{wet} \rho_{PSSA}} \quad (2)$$

W_{wet} : 含水時の電解質膜の重量

W_{dry} : 乾燥時の電解質膜の重量

V_{wet} : 含水時の電解質膜の体積

ρ_w : 水の密度、 ρ_{PSSA} : PSSA の密度

M_{PSSA} : スチレンスルホン酸ユニットのモル質量

$$C_p = IEC W_{dry} / V_{wet} \phi \quad (3)$$

また D_p は、 σ_p 、 ϕ 、 C_p を(1)式に代入することで算出できる。

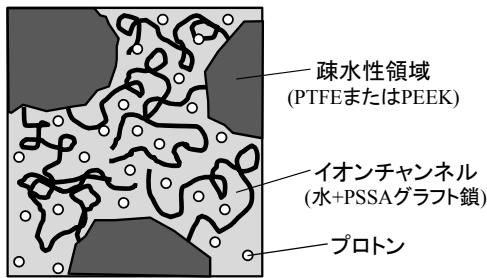


図 3: グラフト電解質膜の相分離構造

以上から求めた ϕ 、 C_p 、 D_p を IEC に対してプロットしたのが、それぞれ図 4, 5, 6 となる。

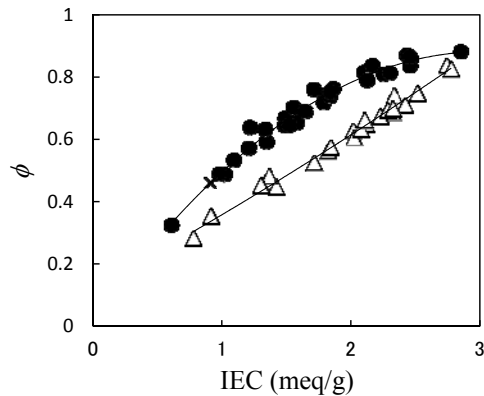


図 4: ϕ と IEC の関係。(●)架橋 PTFE 電解質膜; (△)PEEK 電解質膜; (×)Nafion

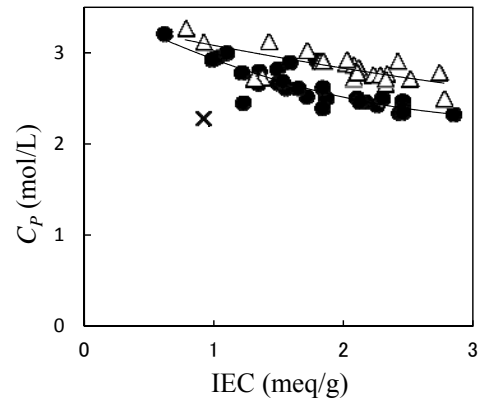


図 5: C_p と IEC の関係。(●)架橋 PTFE 電解質膜; (△)PEEK 電解質膜; (×)Nafion

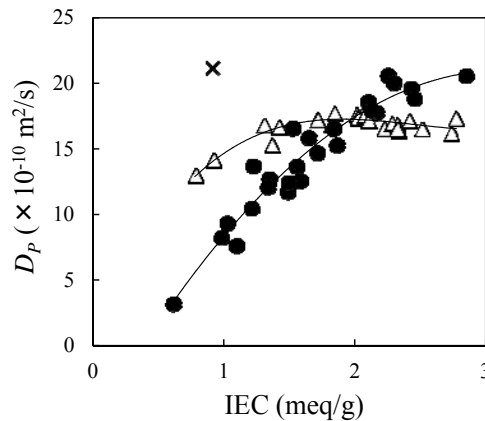


図 6: D_p と IEC の関係。(●)架橋 PTFE 電解質膜; (△)PEEK 電解質膜; (×)Nafion

(3) プロトン伝導特性の検討

図 4 に示すように、IEC が上昇するとともに ϕ は増大した。また同じ IEC のとき、PEEK 電解質膜は架橋 PTFE 電解質膜と比べて、 ϕ は低いことがわかった。これは、PEEK が剛直な高分子であるため、含水が抑制されたからであると解釈できる。

図 5 に示すように、 C_p は IEC が高くなると低下する傾向が見られた。これは、イオンチャンネルが大きくなったため、プロトンの存在密度が小さくなったからである。

図 6 に示すように、架橋 PTFE 電解質膜と PEEK 電解質膜の σ_p -IEC の関係は非常に異なっている。前者の場合、IEC が 0.61 meq/g から 2.9 meq/g に上がる時、 D_p は $3.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ から $21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ へと大幅に上昇した。一方、後者の場合、 D_p は IEC=1.2 meq/g までは若干増大するものの、それ以後はほぼ一定値 $16 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を示した。図 6 で興味深い点は、低 IEC では PEEK 電解質膜の方が D_p は高く、逆に高 IEC では架橋 PTFE 電解質膜の方が D_p が高いことである。この大小関係は、図 2 の σ_p と同様である。このことは、 D_p が最

も強く σ_p に影響を及ぼす因子であることを示唆する。そこで(4)では、 D_p の挙動を検討するため、膜内構造を調べた。

(4) グラフト電解質膜のナノスケール構造

DPD シミュレーションで得られた架橋 PTFE 電解質の平衡構造を図 7 に示す。親水性のポリスチレンスルホン酸グラフト鎖と水とが凝集して、イオンチャンネルを形成することを確認できた。この構造を定量的に評価するため、水粒子 W-W 間の動径分布関数 $G_{ww}(r)$ を調べた(図 8)。 $G_{ww}(r)$ の第一ピークは $r=0.87-0.88$ nm の位置にあり、これは水粒子どうしが凝集してクラスターをつくるからであると解釈できる。 $G_{ww}(r)$ は $r=0.9$ nm において 1 を下回ることから、水クラスターのサイズは 2 倍の 1.8 nm であると推測された。Nafion における水クラスターは直径 3~5 nm であり、これと比較してグラフト電解質膜における水クラスターは小さい。このようにイオンチャンネルの内部では、ポリスチレンスルホン酸グラフト鎖に分断されるように小さな水クラスターが存在することがわかった。

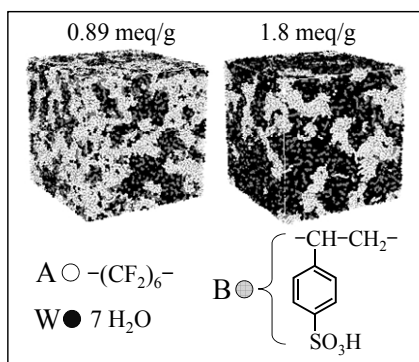


図 7 : DPD シミュレーションで求めた架橋 PTFE 電解質のナノスケール構造

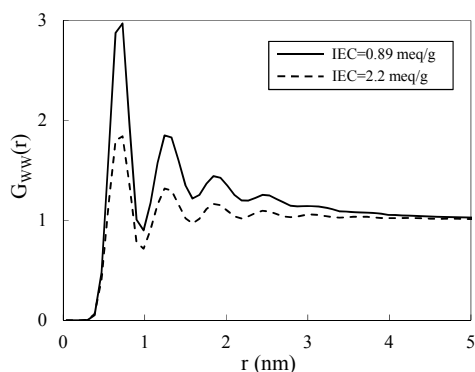


図 8 : 水粒子 W-W 間の動径分布関数

(5) プロトン伝導メカニズムの検討

ここでは σ_p に最も影響を及ぼす D_p の挙動を検討する。図 6 に示すように、高 IEC では、

架橋 PTFE 電解質膜の方が D_p は高くなった。この結果は、 C_p が低いこと(図 5)と関係すると考えられる。すなわち、含水率が高いので、プロトンとスルホン酸基の静電相互作用が弱くなり、プロトンの伝導が促進されたと予想される。一方、低 IEC では、架橋 PTFE 電解質膜の D_p は、PEEK 電解質膜よりも遥かに小さかった。この理由として、架橋 PTFE における巨大な結晶構造が挙げられる。イオンチャンネルのネットワークが PTFE の微結晶によって阻害され、プロトン伝導パスの連結性が低下したからであると考察できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Shin-ichi Sawada, Yasunari Maekawa, Proton Conduction Characteristics in Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes Based on Perfluorinated and Aromatic Hydrocarbon Polymers, ECS Transactions, 査読有, Vol. 41, 2011, 2125-2133.
- ② Shin-ichi Sawada, Tetsuya Yamaki, Taku Ozawa, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Yasunari Maekawa, Water Transport in Polymer Electrolyte Membranes Investigated by Dissipative Particle Dynamics Simulation, ECS Transactions, 査読有, Vol. 33, 2010, 1067-1078.

[学会発表] (計 2 件)

- ① Shin-ichi Sawada, Yasunari Maekawa, Proton Conduction Characteristics in Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes Based on Perfluorinated and Aromatic Hydrocarbon Polymers, ECS 220th Meeting, Boston, October 9-14, 2011.
- ② Shin-ichi Sawada, Tetsuya Yamaki, Taku Ozawa, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Yasunari Maekawa, Water Transport in Polymer Electrolyte Membranes Investigated by Dissipative Particle Dynamics Simulation, ECS 218th Meeting, Las Vegas, October 10-15, 2010.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 真一 (SAWADA SHIN-ICHI)
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・
 量子ビーム応用研究部門・研究員
 研究者番号 : 70414571