

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870235

研究課題名(和文) アニオン交換膜表面のイオン伝導パスの電流検出AFM測定に関する研究

研究課題名(英文) Current sensing AFM study of ion conductive path on anion exchange membrane

## 研究代表者

原 正則 (HARA, Masanori)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：40457825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、アニオン交換膜型燃料電池の実用化を目的として、燃料電池を模擬した環境下において、膜表面のアニオン伝導パスの反応挙動について電流検出原子間力顕微鏡を用いたその場測定法により解明すること目的としている。この研究のために、実作動のAEMFCを模擬した環境にて、電解質膜の表面形状とアニオン伝導パスを同時に測定し、様々な環境下におけるアニオン伝導パス分布の画像化を行った。さらに、電解質膜に本研究室で合成した分子構造や前処理の異なる四級化アミン電解質膜を用い、膜の相分離構造やイオン交換容量およびアニオン伝導パスの反応挙動が燃料電池の発電性能に与える影響について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In this research, anion conductivity at surfaces of anion exchange membranes(AEMs) was investigated by current-sensing atomic force microscopy (CS-AFM) under anion exchange membranes fuel cell (AEMFC) operating condition to achieve the practical use of AEMFC. Current images and morphological images were simultaneously obtained by CS-AFM under the purified air and various relative humidity conditions, and a distribution of anion conductive paths was observed. Two type of AEMs, quaternized ammonium poly(arylene ether) multiblock copolymer (QPE-bl-3) and quaternized ammonium poly(arylene perfluoro-alkylene) copolymer (QPAF-1), synthesized by our group with different ion exchange capacity and pre-treatment was tested. CS-AFM results revealed that the distribution of anion conductive spots were depended on a phase separate structure and relative humidity. Furthermore, the distribution of the anion conductive spots on the membranes was found to directly affect the performance of the AEMFC.

研究分野：化学

キーワード：電流検出原子間力顕微鏡 アニオン交換膜 イオン伝導性パス 4級化アミン共重合膜 アニオン型燃料電池 導電領域分布 水電解反応

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の開発における課題として、発電性能の向上、コストの低減、および長期作動での発電特性の安定性向上に関する研究が現在、重点的に進められている。燃料電池のコスト低減の観点から、電極触媒に Pt を用いるプロトン交換膜(PEM)を用いた燃料電池(PEMFC)に代わり、より安価な非白金系の電極触媒(特にカソード触媒)の利用が可能なアニオン交換膜(AEM)を用いた燃料電池(AEMFC)の研究が行われ、非白金系の触媒においても Pt と同等な性能を有するカソード触媒が開発されてきており、非白金触媒を用いた AEMFC の実用化が期待されている。しかしながら、AEMFC の実用化のためには AEM のアニオン導電率および耐久性の向上、および作動条件の最適化が求められている。そのためには、AEMFC 内部での反応挙動の解明や、セル作動条件による発電特性変化の解析が求められている。特に、電解質膜はセルの性能や劣化に大きな影響を与えることから、より高性能な電解質膜の合成・開発指針の確立が求められている。

電解質膜は親水部と疎水部がクラスターを形成した相分離構造を有しており、AFM を用いたナノスケールでの膜表面形状の測定が行われ、表面上での親水部の分布についての研究が進んでいる。さらに、Pt 被覆した導電性の探針を用いた電流検出原子間力顕微鏡(CS-AFM)による膜表面上でのプロトン酸化還元反応の in-situ 測定により、PEM の表面上において活性なイオンクラスターの分布と表面構造の同時測定によるプロトン伝導領域の構造解析が進められている。一方、AEM においては親水部の構造とアニオン伝導挙動の関連には不明な点が多く、電解質膜の特性の解明はまだ不十分である。今後の高性能・高耐久性を有する新規 AEM の合成指針および評価手法の確立のために、電解質膜の分子構造や相分離構造と AEM 中のイオン伝導挙動の関係を解明することが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池のセル特性に大きな影響を与える電解質膜中のアニオン伝導パスの挙動の CS-AFM 測定による解析を行い、電解質膜の構造や反応挙動と発電性能との関係について明らかにすることを目的とする。燃料電池用電解質膜の内部構造(親水-疎水相分離構造)の計測は、これまで TEM 測定などの ex-situ 測定が主に行われてきており、電解質膜の分子構造や相分離構造と燃料電池の発電特性を直接比較することは困難であった。一方、AFM は微小領域の構造解析に優れた測定法であり、導電性の探針を用いた CS-AFM 測定法を用いることにより、膜表面上での電気化学反応とその分布状態をナノスケールサイズで測定することが可能となってきている。これまで、本研究グループで

は、環境制御型 CS-AFM 装置を自作し、電解質膜中の水素ポンプ反応(図 1)を検出することにより、PEM 表面のプロトン伝導パス分布の解明を進めて来ている。図 2 に、本研究室で合成した PEM であるスルホン化ポリエーテル上のプロトン伝導パスの CS-AFM 像(加湿 5%水素雰囲気中)を示す。プロトン伝導パスは明るいスポットとして観察された。PEM の CS-AFM 測定より、膜中の分子構造(親水-疎水部のブロック構造)とプロトン伝導パス分布およびセル特性の関係や、PEM の活性化処理による影響を明らかにしている。

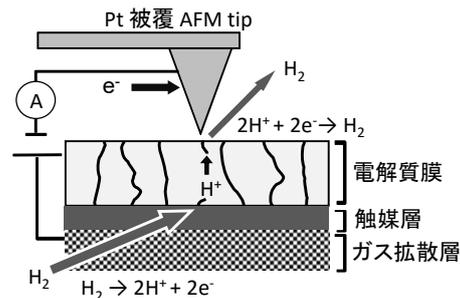


図1 CS-AFMによる電解質膜表面上的プロトン伝導パス計測の模式図

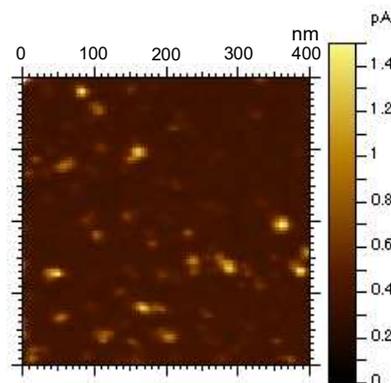


図2 PEM表面のプロトン伝導パスのAFM像

一方、AEMFC においては、電解質膜内の相分離構造の解明はあまり進んでいない。しかし、新規 AEM の開発において、セル作動条件が電解質膜の挙動に与える影響についてナノスケールでの知見を得るには、作動中のセル内部での反応挙動の直接観察などの in-situ 測定が必要である。これまで AEM を用いた AFM 測定はまだほとんど行われておらず、AEM 表面上のアニオン伝導パスの分布の挙動については不明である。さらに、燃料電池の性能に大きな影響をおよぼす生成水の反応挙動への影響などについても明らかと成っておらず、電解質膜中のイオン伝導パス分布のセル性能に対する影響についてはまだ不明な点が多く残されている。本研究では、AEMFC の作動条件を模擬した環境における電解質膜の反応挙動の in-situ 測定を行うことを目的とし、新規に膜電極接合体(MEA)を模擬した AEM 測定用のサンプル作製方法の確立を行う。作製した MEA 模擬 AEM サンプルを用い、AEMFC を模擬した

様々な作動条件下（温度、湿度および電流値制御下）におけるCS-AFMによるAEM表面のin-situ測定を行う。電解質膜中に分布している活性なアニオン伝導チャンネルのin-situ測定でのイメージングを行うことにより、AEMの構造やアニオン輸送挙動と発電特性の関係の解明を行い、新規AEMの合成指針の確立とセル作動条件の最適化につなげることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究グループにおいては、温度や供給ガス種、湿度を制御できるCS-AFM装置用の環境制御チャンバーを自作し、水素ポンプ型の反応系の設計を行うことにより、PEMFCの作動を模擬した条件下において電解質内部でのプロトン輸送経路と表面での反応挙動をin-situで簡易に測定できる手法を開発し、これまで電解質膜中のプロトン輸送反応に用いられるイオンクラスター分布の解明を進めてきた。本研究は、CS-AFM測定法をAEMに適用し(図3)、実作動中のAEMFCを模擬した条件下における電解質膜表面のアニオン伝導パス分布のin-situ測定による画像化を行う。研究の前半においては、1) CS-AFMを用いた実作動中のAEMFCを模擬した条件下におけるAEM表面上のアニオン伝導パス分布の反応挙動の解析および2) AEMの構造によるアニオン伝導パスの分布への影響の測定を行い、その後、後半では前半の研究成果を基にCS-AFM測定条件の再検討を行った後、3) 電解質膜の活性化および劣化挙動の調査、4) アニオン伝導パス分布の経時変化測定の順番に研究を進める。さらに、CS-AFM測定に用いた電解質膜のMEAによる発電特性評価を行い、AEM表面の活性なイオンクラスター分布や反応挙動と、AEMFCの発電と性能との関係を明らかにする。これらの研究を通して膜中のアニオン輸送挙動の解明、および様々な構造を有するAEMを用いたセルの作動条件の最適化および新規AEMの開発指針の確立を行う。

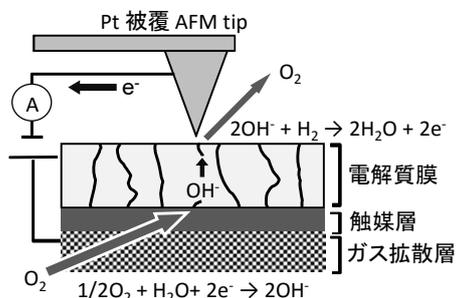


図3 CS-AFMによるAEM上のアニオン伝導パス計測の模式図

測定に用いるAEMとしては、本研究室にて合成した炭化水素系電解質膜（四級化アミンポリアリレンエーテル：QPE）およびフッ素系電解質膜（四級化アミンポリアリレンパーフルオロアルキル：QPAF）を用いた。図4

にQPEおよびQPAFの構造を、図5にSTEM像を示す。QPEの相分離構造の親水部および疎水部クラスターのサイズは15~20nmであるのに対し、QPAFの相分離構造のクラスターのサイズは約2nmであった。種類の異なるブロック構造を有する電解質膜およびランダム構造を有するAEMでのアニオン伝導パスの挙動の比較を行うことにより、分子構造や相分離構造、親水部クラスターサイズやイオン交換容量(IEC)によるアニオン輸送挙動への影響を調査し、AEMFCの発電特性との関連を明らかにする。

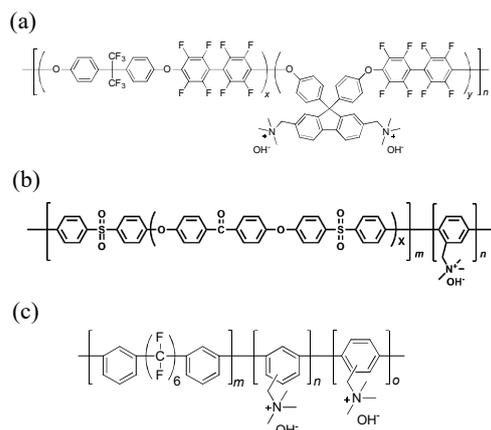


図4 QPE膜((a) QPE-b1-3、(b) QPE-b1-11)および(c) QPAF膜のSTEM像

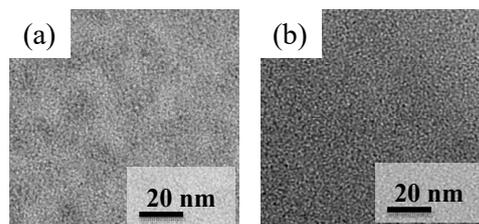


図5 (a) QPE膜および(b)QPAF膜のSTEM像

CS-AFM測定においては、環境制御チャンバーの改良および測定用サンプルの製作条件による測定条件の最適化を行い、CS-AFM測定中はAEMの被毒物質となるCO<sub>2</sub>を含まない精製空気もしくは5%水素(Arバランス)を供給ガスとして用いる。供給ガスは、加湿器により0~90%RHに加湿を行い、CS-AFM用の環境チャンバーの温度を30~50°Cに制御して測定を行う。CS-AFM測定では、Pt-Ir被覆したAFMチップを用いて電解質膜表面上での水酸化物イオンからの酸素発生反応、もしくは酸素の還元反応を検出することでアニオン伝導パス分布を測定する。

AEMの活性化や経時変化のCS-AFM測定においては、水中への浸漬による電解質膜の含水（膨潤）および乾燥空気中にて保持することによる膜の乾燥の影響や、印可するバイアス電位による影響、成膜時の条件による影響について調査を行う。これらの測定により、セル作動時のコンディショニングや経時変化による膜の活性化および劣化による発電性能の変化と電解質膜のアニオン伝導パス分布の変化との関係について調査する。

本測定より得られた電解質膜の情報より、電解質膜の組成と膜の構造、発電特性との関係の解明を行うことにより、新規 AEM の合成指針の確立と AEMFC 作動条件の最適化につなげる。

#### 4. 研究成果

本研究計画においては、CS-AFM を用いて様々な条件における AEM 表面上のアニオン伝導パスを測定することにより、AEM 中におけるアニオンの反応挙動について解明することを目的としており、以下の 4 項目について測定を行った。

##### (1) AEMFC 模擬条件下における膜表面上のアニオン伝導パス分布の反応挙動の解析

AFM 測定により取得した QPE の表面の形状像を図 6 に示す。形状像より、測定に用いた QPE 表面は高さ数 nm の円状の凹凸が存在している平滑な表面であり、成膜に由来するピットなどは存在しないことが分かる。図 7 に QPE 膜表面のアニオン伝導領域の分布を測定した電流像を示す。電流像において、明るい部分はアニオン伝導領域を示しており、暗い部分は非導電領域を示している。電流像より、QPE 表面上においては伝導領域と非伝導領域の相分離が PEM 以上に顕著に観察されることが分かる。また、平坦な表面形状にもかかわらず、イオン伝導パスの分布が観察されており、パスの分布と表面形状間に明確な関連性は観察されなかった。この測定より、CS-AFM を用いて  $H^+$  だけでなく、アニオン伝導領域も検出できることが確認された。

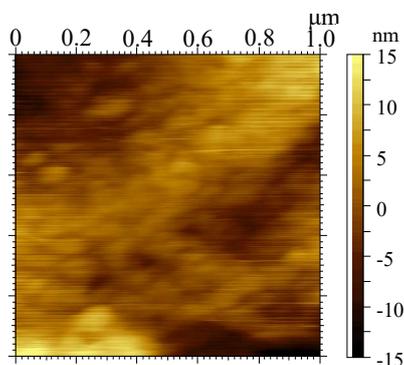


図6 CS-AFM測定に用いたQPEの形状像

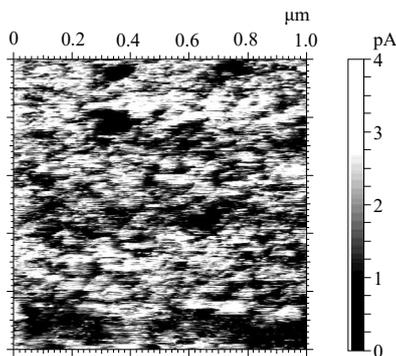


図7 CS-AFM測定に用いたQPE膜の電流像。(30°C, 90%RH)

CS-AFM により AEM 上でのアニオン伝導挙動の測定が可能であることが確認されたので、セル作動条件である 50°C において、供給ガスの加湿度によるアニオン伝導領域の分布への影響の CS-AFM 測定を行った。図 8 に 40 および 70%RH における QPE 膜の電流像を示す。CS-AFM 測定より、低加湿においてはアニオン伝導領域の面積および検出される電流値ともに大きく減少することが分かった。加湿条件によるアニオン伝導パス分布の変化の測定より、AEM はプロトン交換膜に比べて加湿による影響が大きい事が分かった。また、CS-AFM 測定により各 AEM の比較を行う場合にはこの加湿条件で測定を行う必要があることが分かった。

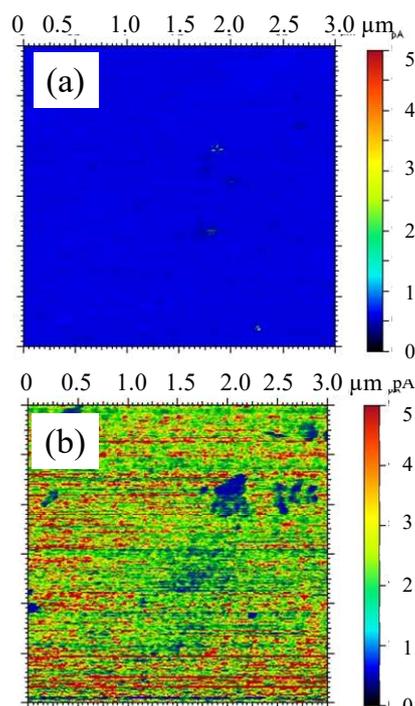


図8 (a) 40%RHおよび(b) 70%RHにおけるQPE膜のCS-AFM像。(50°C)

##### (2) AEM の構造によるアニオン伝導パスの分布への影響の測定

AEM の構造が発電性能に与える影響について調査するため、CS-AFM によるアニオン伝導パスの分布とセルの発電特性の比較を行った。測定に用いた QPE 膜及び QPAF 膜は水中でのアニオン導電率では、40 °C において両者とも約  $60 \text{ mS cm}^{-1}$  であった。図 9 に、40 °C, 70% RH 条件で測定された QPE 膜及び QPAF 膜の電流像を示す。なお、形状像の測定においては、どちらも 15 nm 程度の凹凸が確認され、大きな差は確認されなかった。一方、電流像におけるアニオン伝導パスの分布の違いは顕著であり、QPE 膜の電流像では、導電スポットが集まって分布し、伝導領域と非伝導領域の分離が明確に認められた。対称的に、QPAF 膜においては、膜表面全体に比較的小さな導電スポットが均一に分布している様子が観察された。これは QPE 膜がブロック共重合体であるのに対し、QPAF 膜がラ

ンダム共重合体であることを反映しているものと考えられる。図10に各AEM膜表面におけるイオンの伝導のモデル図を示す。

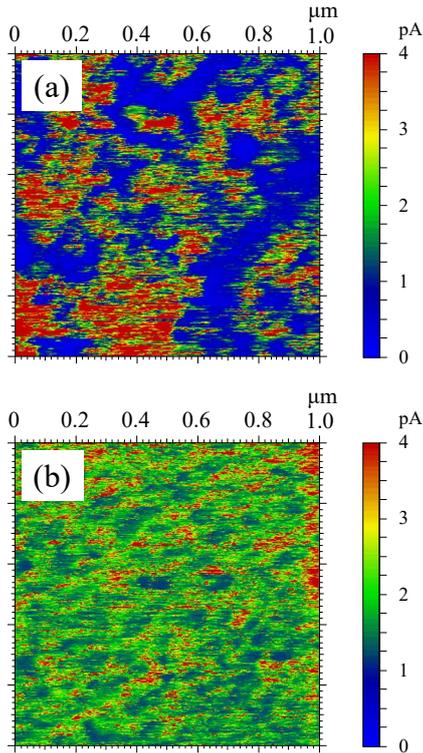


図9 (a) QPE膜および(b)QPAF膜の電流像 (50°C, 70%RH)

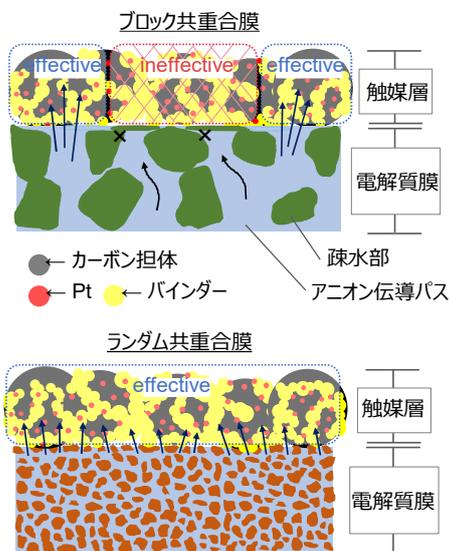


図10 (a) QPE膜および(b) QPAF膜表面上におけるイオン伝導領域のモデル図

図11にQPE膜及びQPAF膜を用いたAEMFCの発電特性を示す。両膜は同程度の導電率を示すにも関わらず、全電流密度領域においてQPAF膜の方が高いセル電圧を示した。これは、QPE膜のように表面に大きな疎水部が存在する場合、触媒層においてイオン輸送が不十分な領域が生じるのに対し、導電パスが細かく高分散するQPAF膜では、膜/触媒層界面において良好なイオン輸送がおこなえるため、触媒を有効に利用できたからだと考えられる。

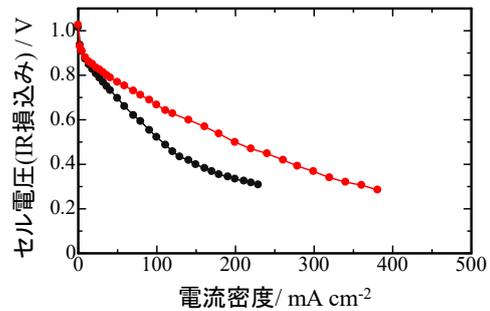


図11 QPE膜(●)とQPAF膜(●)を電解質膜に用いたMEAの発電特性評価。(50°C, 100%RH)

さらに、AEM中のイオン交換容量の異なるQPE-bl-11のAFM測定を行い、膜特性やセル発電特性への影響の比較を行った。この測定より、AEMの相分離構造が発電特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

CS-AFM測定より、AEMFCの実用化においては、アニオンの伝導挙動に大きな影響を与えるAEM表面上の相分離構造の制御が、セル性能向上のために重要になることが明らかとなった。

### (3) AEMの前処理による活性化および成膜条件の影響の調査

AEM膜の作製条件および前処理条件の最適化のため、CS-AFMを用いてアニオン伝導パスの分布の測定を行った。図12にAEMのキャスト成膜時の影響についてAFM測定を行った結果を示す。成膜時に基板に接触していた側と空気に晒されていた側でアニオン伝導パスの分布が異なることが分かる。

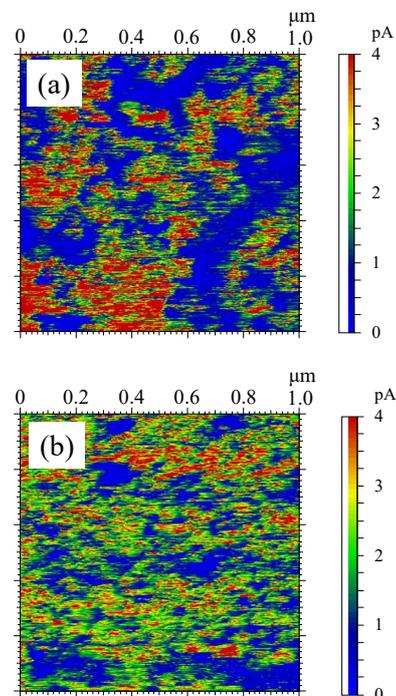


図12 QPE膜の成膜時における(a)空気側および(b)基板側の電流像。

アニオン伝導パスの分布の差は、成膜時のポリマーの配向が接触している環境により変化するためと考えられる。PEMにおいても

同様な挙動が観察されており、温水中に浸漬することにより、分布の差が低減されることが分かっている。AEM においても同様な処理により分布の差が小さくなると考えられる。また、電解質膜を水中に浸漬することにより、イオン伝導領域が増加することや大会バイアス電圧の印可により、電流値や伝導領域の向上が観察された。一方、3 V 以上のバイアス電圧を印可時には、電流が検出されなくなり、高電圧では膜の分解反応が起きていることが示唆された。

(4) アニオン伝導パス分布の経時変化測定  
AEM 膜の耐久性について調査を行うために、AEM 膜の連続作動時におけるアニオン伝導パス分布の挙動の調査を行った。AEM 膜の前処理であるアルカリ溶液中への浸漬（その後水で洗浄）直後は高いアニオン導電性を示すものの、一日以上経過後には検出される電流値が低下する様子が観察された。これは、AEM 膜の分解などではなく、乾燥による含水量の低下に伴い、膜表面上の相分離構造の状態が変化し、電解質膜表面が再構成されて疎水性の部分に表れたためと考えられる。このように、膜自体の耐久がまだ低いために長期間の耐久性測定は困難であったものの、AEM の特性の時間変化に影響する要因の計測は遂行できたと考えられる。

#### 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)

[学会発表] (計 5 件)

①木村太郎, 原正則, 犬飼潤治, 島田愛生, 小野英明, 望月崇史, 島田盛史, 内田誠, 宮武健治, 渡辺政廣

燃料電池用イオン導電性高分子電解質膜の表面伝導性と電池性能との関係

第 35 回表面科学学術講演会, 2015. 12. 1-3, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

②Taro Kimura, Masanori Hara, Junji Inukai, Makoto Uchida, Manai Shimada, Hideaki Ono, Shigefumi Shimada, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe

Anion-conductive areas on anion exchange membranes analyzed by current-sensing atomic force microscopy under controlled conditions

The 66<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015. 10. 4-9, (Taipei, Taiwan)

③Taro Kimura, Masanori Hara, Junji Inukai, Makoto Uchida, Manai Shimada, Hideaki Ono, Shigefumi Shimada, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe

Distribution of anion conductive area on anion exchange membrane surface studied by current-sensing atomic force microscopy.

7<sup>th</sup> International Fuel Cell Workshop, 2015. 8. 27-28, August, (kofu, Japan)

④木村太郎, 原正則, 犬飼潤治, 内田誠, 島田愛生, 小野英明, 島田盛史, 宮武健治, 渡辺政廣

電流検出型原子間力顕微鏡を用いたアニオン導電性高分子電解質膜表面の導電領域解析  
第 64 回高分子学会年次大会, 2015. 5. 27-29, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌)

⑤Junji Inukai, Masaya Hara, Masanori Hara,

Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe

Conditioning Processes of Membrane-Electrode Assembly Studied by Current-Sensing Atomic Force Microscopy

226<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, 2014. 10. 5-9 (Cancun, Mexico)

[その他]

ホームページ等

山梨大学 研究者総覧, [http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_DispatchDetail.Scholar](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispatchDetail.Scholar)

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター  
研究成果, <http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/kenkyu/seika/seika.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

原 正則 (HARA, Masanori)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：40457825

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：