

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410224

研究課題名(和文) デバイス作動条件下における高分子電解質薄膜中の物質輸送現象

研究課題名(英文) Mass Transport Phenomena in Thin Polyelectrolyte Films under Device Operating Conditions

研究代表者

川口 大輔 (Kawaguchi, Daisuke)

九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・准教授

研究者番号：70362267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池のプロトン交換膜としても使用されている代表的な高分子電解質であるナフィオンを用いて、その薄膜の凝集状態およびプロトン伝導特性に及ぼす界面効果について検討した。中性子反射率測定に基づき、基板界面近傍には、厚さ5 nm程度の多層水和構造が形成されていることを明らかにした。基板に対して平行および垂直方向のプロトン伝導度を交流インピーダンス測定装置にマイクロプローブを組み合わせることで評価した。薄膜の凝集状態を考慮した解析により、基板界面において平行方向に高いプロトン伝導性を有し、垂直方向に著しく低いプロトン伝導性を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Aggregation states and proton conductivity in Nafion thin films were examined by neutron reflectivity (NR) in conjunction with impedance measurements. NR indicates that multi-hydrated interfacial layers exist at the substrate interface for the Nafion films. The proton conductivity parallel to the substrate increased with decreasing film thickness. On the other hand, the proton conductivity normal to the interface decreased with decreasing film thickness. Thus, it can be claimed that the hydrated interfacial layer is a responsible factor for the anisotropic proton transport in Nafion thin films.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：界面 薄膜 高分子電解質 固体高分子形燃料電池 水 拡散

1. 研究開始当初の背景

ナフィオンはプロトン伝導性および耐久性に優れた高分子電解質であり、固体高分子形燃料電池(PEFC)のプロトン交換膜として使用されている(図1)。ナフィオンの優れた電気化学的特性は湿潤環境下で発現するため、ナフィオンの膨潤状態ならびに水収着ダイナミクスを理解することは重要である。

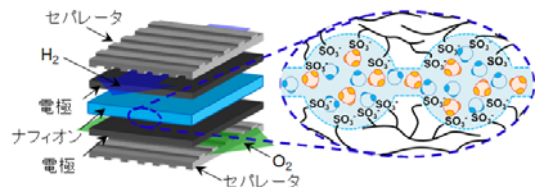


図1. 固体高分子形燃料電池の模式図。

集積化によるPEFCの高出力化、さらには、材料の小型化に向けて、ナフィオンの薄膜化が強く望まれている。薄膜状態にすると、水の収着やプロトン伝導に及ぼす膜表面および基板界面の影響を強く受けることが予想されるが、その詳細は明らかにされていない。

ナフィオン薄膜中における水収着動力学を評価するためには、高速で膜厚変化を評価できる技術が重要になる。可視光を用いた光学反射測定を用いることで、高分子薄膜の膜厚をミリ秒単位で評価できる(Tanaka *et al. Soft Matter*, **7**, 10319 (2011))。図2は光学反射膜厚測定および中性子反射率(NR)測定に基づき評価した水浸漬に伴うナフィオン薄膜の水収着動力学である。(ACS Macro Lett., **2**, 856 (2013))

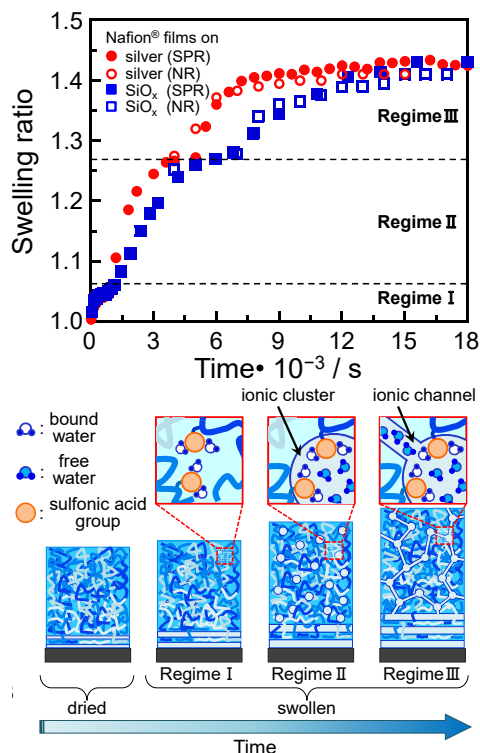


図2. ナフィオン薄膜における水収着挙動とその収着機構の模式図。

薄膜状態では三段階の厚化挙動が観測さ

れ、平坦部を示す膨潤度は、それぞれ、スルホン酸の水和、イオンクラスターの形成、イオンチャンネルの形成の構造転移に対応した。ナフィオン薄膜中の水の拡散係数は、バルクの拡散係数と比較して著しく低下しており、基板の種類にも依存することを明らかにした。この結果は、ナフィオン薄膜の基板界面における凝集構造が基板の種類に依存するという他の研究グループの報告ともよく対応する。(Dura *et al. Macromolecules* **42**, 4769 (2009))

2. 研究の目的

本研究では、ナフィオン薄膜に対する水収着挙動およびプロトン伝導特性を評価し、湿度、電極界面、電場などのナフィオン薄膜周囲の“場”の効果が担体の拡散に及ぼす影響を明らかにすることを旨とする。

3. 研究の方法

試料として、シグマアルドリッチより購入したナフィオンのアルコール分散液を用いた。中性子反射率(NR)測定および交流インピーダンス測定用の基板として、それぞれ、石英基板および金電極を蒸着した石英基板を用いた。ナフィオン膜はアルコール分散液からスピニング法により各基板上に調製し、313 Kで20 h、真空乾燥した。平衡膨潤状態に到達させるため、各測定を行う前に試料を5 h以上水中に浸漬させた。ナフィオン膜の深さ方向における密度分布はNR測定に基づき評価した。NR測定では非干渉性散乱の影響を軽減するため、軽水の代わりに重水を用いた。ナフィオン、石英、軽水および重水の散乱長密度(b/V)は、それぞれ、 3.86×10^{-4} 、 3.48×10^{-4} 、 -0.56×10^{-4} 、 $6.37 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ とした。基板に対して垂直および平行方向のプロトン伝導度(σ 、 σ_{\parallel})は、交流インピーダンス測定装置にマイクロローバーを組み合わせることで評価した。また、NR測定およびインピーダンス測定とも種々の湿度で測定を行った。

4. 研究成果

(1)ナフィオン薄膜の凝集状態とプロトン伝導

図3(a)は、ナフィオン薄膜の重水中におけるNR曲線である。図中の実線は、図3(b)に示したモデル(b/V)プロファイルから計算した反射率である。実験値と計算値がよく一致していることから、モデル(b/V)プロファイルは試料の膜厚方向の組成分布をよく反映していると考えてよい。以上より、界面近傍に厚さが5 nm程度の多層構造が形成されることが明らかになった。

図4は、ナフィオン膜における σ_{\parallel} と水中における厚さ(h_w)の関係である。 $h_w > 200 \text{ nm}$ において、 σ_{\parallel} は h_w に依存せず、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ でほぼ一定であった。この値は、バルクのプロトン伝導度[3]と一致した。

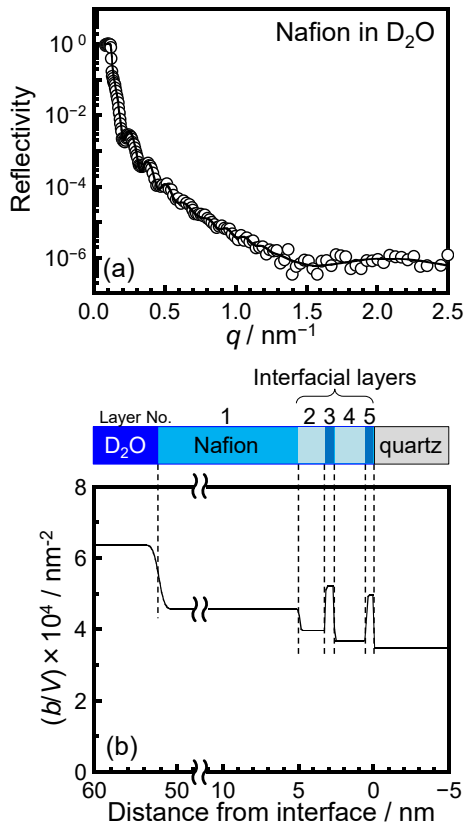


図 3. (a) 石英基板上に調製したナフィオン薄膜の重水中における中性子反射率曲線. シンボルは実測値、実線は(b)に示す散乱長密度 (b/V) プロファイルから計算した反射率.

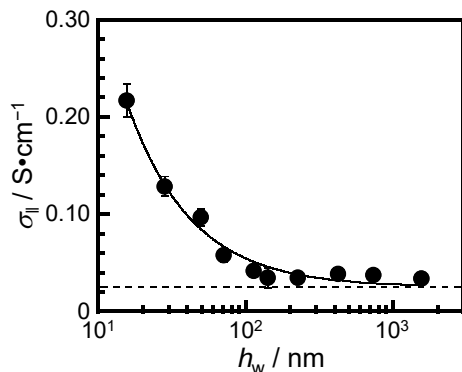


図 4. ナフィオン膜における面内方向のプロトン伝導度と厚さの関係.

一方、 $h_w < 200$ nm では σ_{\parallel} は h_w の減少とともに増加した。NR 測定の結果に基づき、膜がバルク層と界面層からなる二層モデルを仮定し、式(1)を用いて σ_{\parallel} の h_w 依存性を解析した。

$$\sigma_{\parallel} = \left(1 - \frac{h_i}{h_w}\right) \sigma_b + \frac{h_i}{h_w} \sigma_{\parallel,i} \quad (1)$$

ここで、 h_i は界面層の厚み、 σ_b および $\sigma_{\parallel,i}$ はそれぞれバルク層および界面層における面内方向のプロトン伝導度である。 h_i および σ_b はそれぞれ、5 nm および 2.5×10^{-2} S·cm⁻¹ に固定し、 $\sigma_{\parallel,i}$ をフィッティングパラメーターとした。 $\sigma_{\parallel,i} = 6.1 \times 10^{-1}$ S·cm⁻¹ のとき、図中の

実線に示すベストフィット曲線が得られた。 $\sigma_{\parallel,i}$ は σ_b と比べて約 25 倍大きいことから、基板界面において平行方向に高いプロトン伝導性を有することが示唆された。

次に、水とプロトンの拡散係数 (D_{H_2O} 、 $D_{H_3O^+}$) を比較することにより、面内方向のプロトン伝導機構について検討した。 $D_{H_3O^+}$ が D_{H_2O} と等しい場合、伝導機構はプロトンの並進拡散に対応する vehicle 機構とみなすことができる。一方、 $D_{H_3O^+}$ が D_{H_2O} より大きい場合、伝導機構は水素結合ネットワーク中でのプロトンのホッピングに対応する Grotthuss 機構と考える。 $D_{H_3O^+}$ は Nernst-Einstein の式から求めることができる。

$$D_{H_3O^+} = \frac{\sigma k_B T}{N_{H^+} q_{H^+}^2} \quad (2)$$

ここで、 k_B 、 T 、 N_{H^+} および q_{H^+} は、それぞれ、ボルツマン定数、温度、プロトンの数密度および電荷数である。Nafion の等価質量とスルホン酸基の酸解離定数を考慮すると、 N_{H^+} および q_{H^+} は、それぞれ、 1.2×10^{21} cm⁻³ および 1 と求められる。

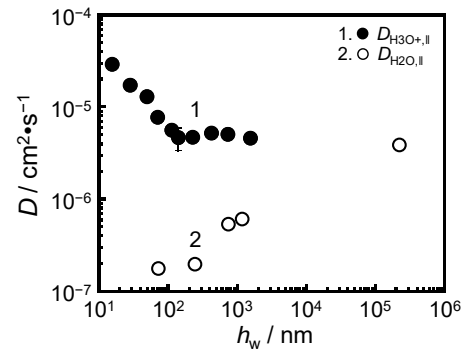


図 5. ナフィオン膜中におけるプロトンおよび水分子の面内方向の拡散係数.

図 5 は h_w と面内方向の $D_{H_3O^+}$ の関係である。比較のため、Chan らにより報告されている面内方向の D_{H_2O} (E. P. Chang *et al.*, *Adv. Mater.* **27**, 4924 (2015).) も併せてプロットした。 h_w の減少に伴い、 $D_{H_3O^+}$ は増加したが、 D_{H_2O} は減少した。同程度の膜厚における $D_{H_3O^+}$ と D_{H_2O} の比較により、薄膜化に伴いプロトン伝導機構は vehicle 機構から Grotthuss 機構に変化することが明らかである。この結果は、プロトン性官能基が密にパッキングした二次元平面においてプロトン伝導度が著しく向上するという理論予測[5]ともよく対応した。

図 6 は、ナフィオン膜における σ_{\perp} と h_w の関係である。 σ_{\perp} の値は、バルクのプロトン伝導度と比較して著しく小さく、 h_w の減少とともに伴って減少した。 σ_{\parallel} の解析と同様に、二層モデルを仮定し、式(3)を用いて σ_{\perp} の h_w 依存性を解析した。

$$\frac{h_w}{\sigma_{\perp}} = \frac{h_w - h_i}{\sigma_b} + \frac{h_i}{\sigma_{\perp,i}} \quad (3)$$

ここで、 σ_{Li} は界面層における膜厚方向のプロトン伝導度である。 h_i および σ_b はそれぞれ、 5 nm および $3.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に固定し、 σ_{Li} をフィッティングパラメーターとした。得られた σ_{Li} は $4.9 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、 σ_b と比べて 10^6 倍程度小さい。これは基板界面近傍に存在する多層構造により、垂直方向へのプロトンの移動が著しく抑制されたためと考えられる。以上のことから、石英基板上に調製したナフィオン薄膜の界面では、基板に対して平行な多層の水と構造が形成され、異方的なプロトン伝導が発現することが示唆された。

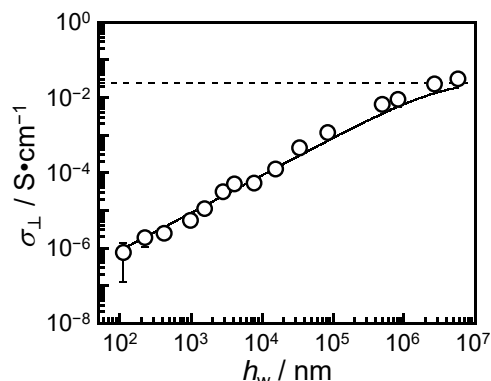


図 6. ナフィオン膜における膜厚方向のプロトン伝導度と厚さの関係。

(2) 膨潤度およびプロトン伝導度の温度依存性

NR 測定より得られた (b/V) プロファイルに基づき、ナフィオン薄膜を界面層とバルク層の二層に分割し、それぞれの膨潤度(SR)を算出した。ここで、SR は平衡膨潤時ならびに乾燥時の膜厚の比と定義した。図 7 は界面層およびバルク層の SR を温度の関数としたプロットである。バルク層の SR は温度とともに増加し、 333 K よりも高温では、その傾きがわずかに増加した。一方、界面層の SR はバルクの SR よりも低く、かつ、温度に依存せずほぼ一定であった。これは、ナフィオンと石英の相互作用が強いことに起因する。

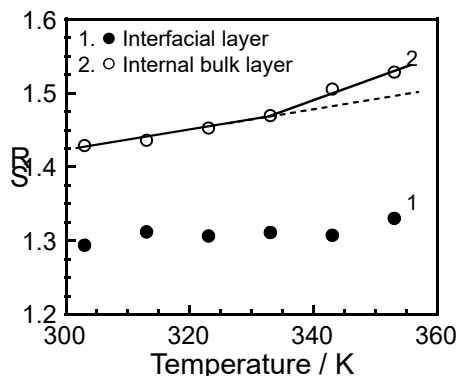


図 7. ナフィオン薄膜の界面層およびバルク層における膨潤度(SR)と温度の関係。

図 8 は面内方向の σ と温度の関係である。比較のため、厚膜 (膜厚約 $300 \mu\text{m}$) の σ も併

せてプロットした。全ての温度で、薄膜の σ は厚膜のそれよりも大きかった。これは以前の結果ともよく対応しており、石英界面に形成された多層水和構造の影響によるものと考えられる。厚膜の σ は温度とともに単調に上昇した。一方、薄膜の σ は低温域では温度上昇に伴い緩やかに増加したが、 333 K より高温では急激に増加した。これは、温度上昇による SR の変化、あるいは、それに伴う水の凝集状態の変化がプロトン伝導度の増加に関与していることを示唆している。

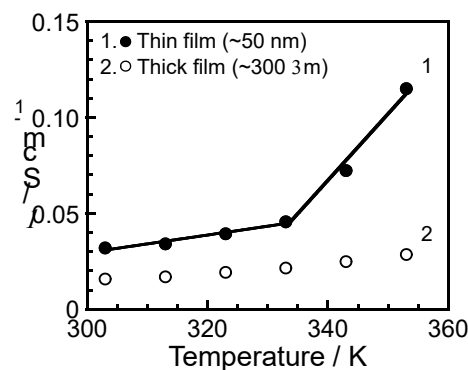


図 8. ナフィオン薄膜および厚膜のプロトン伝導度と温度の関係。

ナフィオン薄膜中の水の凝集状態を高感度反射赤外分光(IR-RAS)測定に基づき評価した。プロトンと相互作用した水に由来する吸収が 3050 cm^{-1} 付近に観測された。図 9 は 3050 cm^{-1} における吸光度の温度依存性である。 333 K より高温では、この吸光度が著しく増加した。これは、高温領域でナフィオン側鎖のスルホン酸基から解離したプロトンの割合が増加することを示しており、ナフィオン薄膜における σ の温度依存性ともよく対応している。以上の結果から、石英基板界面に形成された多層水和構造は高温領域においても維持され、伝導に寄与するプロトンの割合が増加することにより、面内方向の伝導度が向上することが明らかとなった。

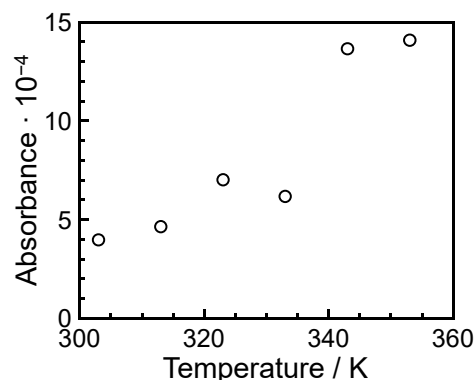


図 9. ナフィオン薄膜の 3050 cm^{-1} における吸光度と温度の関係。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

- ① H. K. Nguyen, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, K. Tanaka
"Depth-resolved Local Conformation and Thermal Relaxation of Polystyrene near Substrate Interface", *J. Chem. Phys.* **146**, 203313 (2017). (査読有)
 - ② B. Zuo, Y. Liu, Y. Liang, D. Kawaguchi, K. Tanaka, X. Wang,
"Glass Transition Behavior in Thin Polymer Films Covered with a Surface Crystalline Layer", *Macromolecules* **50**(5), 2061-2068 (2017). (査読有)
 - ③ T. Hirata, H. Matsuno, D. Kawaguchi, N. L. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka,
"Effect of Interfacial Structure on Bioinert Properties of Poly(2-methoxyethyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) Blend Films in Water", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**(26), 17399-17405 (2015). (査読有)
 - ④ 川口大輔、田中敬二
"粘接着現象と高分子界面化学の接点", *日本接着学会*, **51**, 434-440 (2015). (査読有)
 - ⑤ Y. Ogata, D. Kawaguchi, K. Tanaka,
"The Impact of Polymer Dynamics on Photoinduced Carrier Formation in Films of Semiconducting Polymers", *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(23), 4794-4798 (2015). (査読有)
 - ⑥ Y. Ogata, D. Kawaguchi, K. Tanaka,
"An Effect of Molecular Motion on Carrier Formation in Poly(3-hexylthiophene) Film", *Sci. Rep.*, **5**, 8436 (2015). (査読有)
 - ⑦ D. Kawaguchi, Y. Tateishi, K. Tanaka,
"Time-resolved Fluorescence Analysis for Dye-Labeled Polystyrene in Thin Films", *J. Non-Cryst. Solids* **407**(1), 284-287 (2015). (査読有)
 - ⑧ 川口大輔、"環状および線状高分子の界面物質拡散現象に関する研究", *日本レオロジー学会誌*, **42**, 285-295 (2014). (査読有)
- 〔学会発表〕(計 48 件)
- ① Anisotropic Proton Conductivity in Thin Nafion Films
Keiji Tanaka, Yudai Ogata, Norifumi Yamada, Daisuke Kawaguchi
APS March Meeting, New Orleans, March 13-17, 2017
 - ② カーボンナノチューブ含有ナフィオン薄膜のプロトン伝導
川口大輔, 緒方雄大, 山田悟史, 田中敬二
第 65 回高分子討論会, 横浜, 2016 年 9 月 14 - 16 日
 - ③ Anisotropic Proton Conductivity in Thin Films of Nafion/Carbon Nanotube Composites
Daisuke Kawaguchi, Yudai Ogata, Norifumi, L. Yamada, Akihiko Yoshiwara, Kiyoshige Kojima, Keiji Tanaka
第 65 回高分子年次大会, 神戸, 2016 年 5 月 25 日-27 日
 - ④ ナフィオン薄膜中における物質輸送の温度依存性
川口大輔, 上村祥司, 緒方雄大, 田中敬二
レオロジー学会第 43 年会, 東京, 2016 年 5 月 12 日-13 日
 - ⑤ ナフィオン薄膜の凝集構造とプロトン伝導
川口大輔, 田中敬二
第 29 回アイオノマーシンポジウム in 東京, 東京, 2016 年 11 月 24 日
 - ⑥ 中性子反射率法による固体/液体界面の構造解析
川口大輔
界面ナノ電子化学研究会/CROSS 東海合同セミナー「界面ナノ電子化学における中性子解析の可能性」, 東京, 2016 年 7 月 15 日
 - ⑦ An Effect of Aggregation States in Nafion Thin Films on Transport Properties
D. Kawaguchi, Y. Ogata, N. L. Yamada, K. Tanaka
The 7th Japan-Taiwan Joint Meeting on Neutron and X-ray Scattering, Osaka, March 10-13, 2016.
 - ⑧ ナフィオン薄膜の基板界面における凝集構造とプロトン伝導
川口大輔, 緒方雄大, 山田悟史, 田中敬二
日本中性子科学会第 15 回年会, 和光市民文化センター (和光市) 2015 年 12 月

10日-12日

- ⑨ ナフィオン膜のプロトン伝導に及ぼす厚さの効果
緒方雄大, 川口大輔, 山田悟史, 田中敬二
第 63 回レオロジー討論会, 兵庫, 2015 年 9 月 23-25 日
- ⑩ 水蒸気雰囲気下におけるナフィオン薄膜の水収着動力学
上村祥司, 緒方雄大, 川口大輔, 田中敬二
第 63 回レオロジー討論会, 兵庫, 2015 年 9 月 23-25 日
- ⑪ ナフィオン薄膜の凝集構造とプロトン伝導
緒方雄大, 川口大輔, 山田悟史, 田中敬二
第 64 回高分子討論会, 宮城, 2015 年 9 月 15-17 日
- ⑫ Multi-Step Swelling of Thin Nafion Films Studied by Neutron and Optical Reflectivity
Y. Ogata, D. Kawaguchi, N. L. Yamada, and K. Tanaka
2nd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS 2015), Sydney, Australia, July 19-23, 2015.
- ⑬ ナフィオンのプロトン伝導性に及ぼす薄膜化の効果
緒方雄大, 川口大輔, 山田悟史, 田中敬二
第 64 回高分子学会年次大会, 札幌, 2015 年 5 月 27-29 日

〔図書〕(計 1 件)

- ① T. Hirai, Y. Oda, D. P. Penelozza Jr., D. Kawaguchi, K. Tanaka, (Editors: N. Hadjichristidis, A. Hirao), Springer, *Anionic Polymerization*, 2015 年, 1082.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:

権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
川口 大輔 (KAWAGUCHI Daisuke)
九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・准教授
研究者番号: 70362267