

令和 3 年 8 月 23 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04725

研究課題名(和文)メタロキサンユニット含有中温域燃料電池用ハイブリッド膜の開発

研究課題名(英文)Development of hybrid membranes including metalloxane units for fuel cells at intermediate temperature range

研究代表者

余語 利信 (Yogo, Toshinobu)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・研究員

研究者番号：00135310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：不飽和基環状シロキサン化合物を選択し、不飽和ホスホン酸誘導体との共重合により無機・有機ハイブリッド膜を合成した。機械的性質、化学的安定性、含水率は、ケイ素の含有量に依存していた。特に機械的性質については、環状シロキサン化合物と鎖状シロキサン化合物含有ハイブリッドを比較したところ、環状シロキサン化合物含有ハイブリッドが高い貯蔵弾性率を有していた。また、引っ張り強度も優れており、プロトン伝導膜の薄膜化が可能となった。中温度域、低加湿条件下において、環状シロキサン化合物の最適含有量で最大の電池特性を示した。中温低加湿条件下での電池作動時間を改善し、安定な長時間電池作動の基礎的知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環状シロキサン含有無機・有機ハイブリッド膜を初めて合成し、その構造、機械的性質、化学的性質などを明らかにした。同様に合成した鎖状シロキサン含有無機・有機ハイブリッドの性質を環状シロキサン含有ハイブリッドと比較したところ、環状シロキサン含有無機・有機ハイブリッド膜が鎖状シロキサン膜よりも優れた機械的性質を有し、薄膜化が容易であることを明らかにした。環状シロキサン含有無機・有機ハイブリッド膜を用いた酸素水素燃料電池を調製し、中温域低加湿条件下での電池作動を確認し、安定な長時間電池作動の基礎的知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Inorganic-organic hybrid membranes were synthesized from cyclic siloxanes and unsaturated phosphonic acid derivatives. Vinyl cyclic siloxane was copolymerized with unsaturated phosphonic acid derivatives, yielding inorganic-organic hybrids. The microstructures, mechanical, chemical, and thermal properties of the hybrid films were investigated. The mechanical, chemical stability, and water contents were dependent upon the amount of silicon moieties. The mechanical properties of the hybrid including cyclic siloxane unit was better than those of the hybrid including chainlike siloxane unit. The proton conductivity of the membranes increased with increasing temperature up to 140 centigrade. The fuel cell using the thin membranes of the cyclic siloxane-based hybrid was confirmed to show a current-voltage curve at intermediate temperatures and low relative humidities. The basic results were obtained for a long-term operation at intermediate temperatures and low relative humidities.

研究分野：複合材料

キーワード：Inorganic-organic hybrid Proton conductivity

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は新たなエネルギー変換システムとして注目されているが、電解質膜を含めたシステムのコストが高いなどの問題点がある。PEFC の作動温度を中温域 (100~150 °C) に引き上げることで、触媒に用いる Pt 量の削減や、冷却システムの簡素化など多くの面でコスト削減が可能である。現在主流である Nafion 膜を用いた PEFC は電解質膜の特性により、作動温度が 80 °C 程度に制限される。そのため、100 °C 以上で優れたプロトン伝導性を有し、熱的安定性および長期作動可能な化学的安定性を持つ新規電解質膜が必要とされる。無機・有機ハイブリッド材料は有機成分の柔軟性、機能性に加えて無機成分の熱的、化学的安定性を有することから、PEFC 用の電解質膜として期待されている。

2. 研究の目的

本研究では無機成分の環状シロキサン骨格を有する化合物、プロトン伝導性を有するホスホン酸基含有化合物、テトラゾール誘導体をラジカル共重合することにより、無機・有機ハイブリッド膜を作製した。環状シロキサンユニット導入によるハイブリッド膜の機械的性質の改善と薄膜化による電池性能の向上を目的とした。合成したハイブリッド膜を用いて膜電極接合体 (MEA) を作製し、中温低加湿条件において単セル性能を評価した。

3. 研究の方法

環状シロキサン骨格を有するホスホン酸基含有不飽和化合物をラジカル共重合し、溶液キャスト法により無機・有機ハイブリッド膜を合成した。得られたハイブリッド膜の構造解析やプロトン伝導性、熱的・化学的安定性の評価を行い、作製したハイブリッド膜を用いてセルを組み、燃料電池特性を評価した。

比較のため、鎖状シロキサン (DVHMTS) を用いて無機・有機ハイブリッド膜を合成し、DMA により弾性率などを測定した。

4. 研究成果

(1) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜

環状シロキサン (TMTVS, テトラビニルシクロシロキサン) とホスホン酸誘導体 (HEMAP) を用いて、熱的安定性、機械的強度、および化学的安定性を有するハイブリッド膜を合成した。鎖状シロキサン構造の DVHMTS に比べ、TMTVS は環状シロキサン構造をもつことから、柔軟性の向上を期待した。TMTVS 分子内のビニル基、HEMAP 分子内のメタクリル基を重合することにより HEMAP 高分子内に TMTVS を均一に取り込むことで膜の合成を試みた。

TMTVS : HEMAP = X : Y のモル比を用いて合成した膜を TMTVS/HEMAP = X/Y と表す。

(2) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜の外観および微構造

TMTVS/HEMAP = 0/100, 1/2, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/9 ハイブリッド膜は、透明性のある均質な自立膜であり、膜厚は 50 μm 程度であった。また、ピンセットである程度曲げて割れなかった。一方、鎖状シロキサン (DVHMTS) を用いたハイブリッド膜の膜厚は厚く、柔軟性も劣っていた。このことから、鎖状シロキサンに比べ、環状シロキサン (TMTVS) を含有させることで膜の機械的特性が向上し、膜厚の制御が可能となった。

合成した TMTVS/HEMAP ハイブリッド膜の表面の微構造を観察するために FE-SEM による観察を行った。TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜の SEM 像から、膜表面は非常に滑らかであることがわかった。

TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜の EDX 分析を行った。Si K α および P K α 線による面分析結果から、シリコン、リン原子が膜中に均一に分散していることが確認できた。また、定量分析結果から Si : P = 13.1 : 86.9 と求められ、仕込み値に比べ Si の比が低いことから、TMTVS の導入量が少ないことが示唆された。各組成費の P/Si の仕込み値と実測値の結果から、TMTVS は仕込み値よりも減るが、仕込み値に比例し TMTVS が含有されていることがわかった。

(3) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜の構造解析

FT-IR 測定により、ハイブリッド膜の構造解析を行った。TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜は、2000~3500 cm⁻¹ にブロードなホスホン酸の P-OH の吸収を示し、TMTVS /HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜にホスホン酸基が含まれていた。また、TMTVS と HEMAP のスペクトルで、1650 cm⁻¹ 付近に観測されたピークは、アルケンの C=C 伸縮振動に由来するピークであり、どちらも C=C 結合を有していることがわかる。この吸収ピークは、ハイブリッド膜では消失しているため、共重合反応が進行していると考えられる。HEMAP と TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜に観察される 1730 cm⁻¹ 付近の吸収はメタクリル基の C=O 伸縮振動に帰属される。さらに、TMTVS の 1090 cm⁻¹ 付近の Si-O 基に起因されるピークが TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリ

ッド膜でも見られたことから、TMTVS と HEMAP の共重合により TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜が合成できたことがわかった。

TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜の詳細な構造を解析するために CP MAS NMR 測定を行った。TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜では TMTVS で観られる 136.4, 133.6 ppm の不飽和炭素結合のピークが消滅していることがわかった。同様に HEMAP の 135.9, 126.2 ppm の不飽和炭素結合のシグナルも消失していた。TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜のスペクトルで現れた 30~50 ppm のブロードなシグナルは図中に示したように高分子鎖の形成によるものであると考えられる。HEMAP の 167.1 ppm のカルボニル炭素は、TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜では 178.0 ppm にシフトした。これらの結果から TMTVS と HEMAP の共重合が進行したと考えられる。

TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜中の P の存在状態を調べるために ^{31}P CP MAS NMR 測定を行った。TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜の ^{31}P NMR スペクトルは、0 ppm 付近に 1 本のシグナルを示した。これは有機鎖に固定されたホスホン酸基 (-PO₃H₂) に起因されるシグナルであり、ホスホン酸基が分解等を起こさず TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜中に存在することを示している。この結果から、TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜中では HEMAP 由来のホスホン酸の一部は、固定化されたホスホン酸基として存在し、プロトン伝導に寄与できる状態にあることが示唆された。

(4) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜の熱的安定性

ハイブリッド膜の熱的安定性を評価するために TG-DTA 測定を行った。TMTVS/HEMAP = 1/4, 1/5, 1/6, 1/7 ハイブリッド膜について、全ての膜で見られた 100 °C までの重量損失は膜に吸着した水の揮発によるものである。その中でも、TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜は、100 °C での重量減少は 10.3 % と他の膜に比べ高い値を示したことから膜の保水性が高いことが示唆された。200 °C から 300 °C の間で緩やかな重量減少が続いているが、これはホスホン酸基の縮合による脱水に起因するものと考えられる。300 °C 以上で急激な重量減少と共に DTA 曲線で発熱ピークを示した。これらの重量減少は膜中の有機成分の燃焼によるものだと考えられる。また、600 °C まで酸素気流中で加熱した後の最終的な残存量について、TMTVS/HEMAP = 1/4, 1/5, 1/6, 1/7 ハイブリッド膜ではそれぞれ、14.9, 10.26, 9.9, 9.3 % であった。このことから無機成分の残存が確認することができた。また、TMTVS のモル比が増えると測定後の残存量も増えたことから、TMTVS が仕込み値に対して比例し導入されていることがわかった。

これらの結果から TMTVS/HEMAP = 1/4, 1/5, 1/6, 1/7 ハイブリッド膜は、200 °C までは熱的に安定であり、燃料電池の中温作動に耐えうる耐熱性を有していることがわかった。

(5) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜の含水率とイオン交換容量(IEC)

ハイブリッド膜の吸水能力を見るために含水率測定試験を行った。測定により 30 %, 50 %, 80 % それぞれの加湿条件で加湿した膜の含水率を求めた。80 % 加湿条件下での含水率の値を Table 1 に示す。80 % 加湿条件下では TMTVS の入っていない PolyHEMAP では約 14 % と他の TMTVS/HEMAP ハイブリッド膜に比べて高い値を示した。また、TMTVS の含有量が増えると含水率が減少したことから、TMTVS を含有することにより、膜の膨潤が抑えられることが示唆された。

Table 1 に PolyHEMAP 及び TMTVS/HEMAP = 1/4, 1/5, 1/6, 1/7 ハイブリッド膜でそれぞれ測定した IEC 値を示す。表から、PolyHEMAP に比べ TMTVS を加えた TMTVS/HEMAP ハイブリッド膜の IEC 値が減少した。また、TMTVS/HEMAP = 1/4, 1/5, 1/6, 1/7 ハイブリッド膜の順に IEC 値増加した。これは、TMTVS の量が増加するほど膜中のホスホン酸の相対量が減少し、膜に対するイオン交換基の数が減少したためであると考えられる。この親水性であるイオン交換基の減少が、TMTVS の含有に伴う含水率の低下の原因であると考えられる。

Table 1 TMTVS/HEMAP ハイブリッド膜の IEC 値と含水率

膜の組成	含水率 (80 % RH) (%)	IEC (mequiv/g)
PolyHEMAP	13.9	2.53
TMTVS/HEMAP = 1/4 ハイブリッド膜	6.89	1.50

TMTVS/HEMAP = 1/5 ハイブリッド膜	7.90	1.72
TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜	10.5	2.02
TMTVS/HEMAP = 1/7 ハイブリッド膜	13.2	2.44

(6) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜の化学的安定性

ハイブリッド膜について、2 ppm の FeSO₄ を含有した 3 % 過酸化水素水溶液に 80 °C でハイブリッド膜を浸漬し、化学的安定性の評価を行った。試験には TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜および比較対象として HEMAP のみで合成した PolyHEMAP 膜を用いた。

Si 成分を含まない PolyHEMAP 膜は 1 時間後には粉々に分解し、24 時間後には完全に分解して消失した。一方、TMTVS/HEMAP = 1/6 ハイブリッド膜では、24 時間後も膜の形状はほとんど変化せず・OH ラジカルによる酸化分解は観測されなかった。分解の詳細を調べるために Fenton 試験前後の膜の FT-IR 測定を行ったところ、Fenton 試験前後の膜の外観とスペクトルに目立った変化は見られなかった。

(7) 環状シロキサンを用いたハイブリッド膜ハイブリッド膜の機械的性質

DMA測定による50, 140 °Cにおける貯蔵弾性率E'の値をTable 2に示す。また引張試験による引張強さ、破断点の伸び、ヤング率をTable 2に示す。

50 °Cにおける貯蔵弾性率E'及び破断点の伸びについて、TMTVS/HEMAP = 1/6ハイブリッド膜が最も高い値を示した。また、鎖状シロキサン1/6膜よりも高いE'値を示した。これは、TMTVSが環状構造を有することで空間のゆとりを生み出し、HEMAPなどの単結合周りの回転を助けることから、膜の柔軟性が鎖状構造よりも向上したと考えられる。TMTVS/HEMAP = 1/6ハイブリッド膜が他の膜よりも高い値を示したことから、TMTVS/HEMAP = 1/6が最適比であると考えられる。

Table 2 合成した膜の機械的性質

膜の組成	貯蔵弾性率 (50 °C) E' (MPa)	引張強さ (MPa)	ヤング率 E (MPa)
HEMAP 膜	3250	2.5	65
1/5 膜	3090	4.7	107
1/6 膜	3700	4.5	84
1/7 膜	2740	1.9	44
1/6 膜 鎖状シロキサン	2460	1.8	33

(8) ハイブリッド膜の伝導度、電池特性

polyHEMAP、TMTVS/HEMAP = 1/4, 1/6, 1/7, 1/9ハイブリッド膜の室温から140 °Cまでのプロトン伝導度を測定し、中温低加湿条件(140°C、30 %RH)のTMTVS/HEMAP=1/6ハイブリッド膜のプロトン伝導度は 1.5×10^{-4} S/cmの値を示した。また、PolyHEMAPでは温度上昇によりプロトン伝導度が低下したのに対し、作製したハイブリッド膜は、140°Cまでプロトン伝導度は低下せず、ホスホン酸基が化学結合により膜中に固定化されていることを確認した。さらに、窒素含有ヘテロ環化合物を導入すると、活性化エネルギーが減少した。

作製した TMTVS/HEMA ハイブリッド膜を用いて膜電極接合体を作製し、中温域、低加湿(140°C、30 %RH)下での発電を確認した。

以上のように、本研究では、環状シロキサンを用いたハイブリッド膜が鎖状シロキサン基ハイブリッド膜より優れた機械的特性を示し、燃料電池膜として良好な電池特性を有することを明らかにした。分子設計により、中温、低加湿領域で使用可能なプロトン伝導性膜を合成することができた。今後、ハイブリッド膜の設計と膜特性の向上により、中温、低加湿条件下での長時間運転可能な燃料電池用膜の開発を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N. Ozawa, K. Hayashi, W. Sakamoto, T. Yogo	4. 巻 563
2. 論文標題 Synthesis of titania nanoparticle dispersed hybrid membrane from allyloxytitanium and phosphonic acid derivatives for fuel cell	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 221-228
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2018.05.072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Y. Setsuhara et al.	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 329-341
3. 書名 Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Hybrid Membrane-Type Fuel Cells for Intermediate Temperatures	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小島 隆 (Kojima Takashi) (70333896)	千葉大学・大学院工学研究院・准教授 (12501)	
研究分担者	林 幸彦朗 (Hayashi Koichiro) (80580886)	九州大学・歯学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------