

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月16日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750132

研究課題名（和文）サイズ効果を用いた高プロトン伝導高分子電解質膜の創成とメカニズム解析

研究課題名（英文）Size Effects on Aggregation Structure for Polymer electrolyte Thin Films

研究代表者

藤井 義久 (FUJII YOSHIHISA)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・研究員

研究者番号：70578062

研究成果の概要（和文）：イオン交換膜はプロトン伝導型の固体高分子形燃料電池や水の電気分解の電解質膜として使用されている。これまで、厚さが数 μm 程度の膜が使用されてきたが、さらに膜を薄くすると機械的強度の低下と引き替えに、プロトン伝導性が向上することが知られている。また、含水率の増加に伴いプロトン伝導性が向上することも知られているが、薄膜状態におけるプロトン伝導メカニズムの解明には至っていない。申請者は、高分子電解質膜の凝集構造に及ぼす膜厚の効果について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have demonstrated the thickness effects on the surface aggregation state and on the water-uptake behaviors of Nafion thin films. Water contact angle measurements and neutron reflectivity measurements showed that the hydrophobic surface structures exist in Nafion thin films. Models obtained from fitting the neutron reflectivity data indicate that the surface segregation of tetrafluoroethylene backbone was significant with decreasing film thickness. Moreover, we found that the water sorption behavior was also depended on the film thickness. The findings of this work shed light the improvement of the fuel cell proton exchange membranes and membrane electrode assemblies.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、高分子電解質、ナノキャラクタリゼーション、低炭素

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量の低減や将来のエネルギーの多様化は、世界規模で取り組むべき課題であり、クリーンでエネルギー効率の高い燃料電池は、これらの対応技術として期待されている。種々の燃料電池のなかでも、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高出力密度化、低コスト化の可能性を有しており、世界的に研究・開発競争が展開されている。しかしながら、環境・エネルギー問題を解決し持続型エネルギー社会を実現させるためには、さら

なる高性能化が必要である。燃料電池の性能は材料因子、構造因子、動作条件等様々な要因によって左右される。主要構成部品である高分子電解質膜の場合は、燃料電池の発電効率 \propto 高分子電解質内のプロトン伝導率の関係が成立する。

Nafion膜のようなパーフルオロスルホン酸膜は、代表的な固体高分子電解質であり、プロトン伝導型の固体高分子膜型燃料電池や水の電気分解の電解質膜として使用されている。一般に、膜は50～200 μm の単層膜

として用いられており、膜厚の増加に伴い機械特性、気体および液体の分離特性は向上するが、プロトン伝導性が低下することが知られている。申請者らはこれまでに、高分子表面および界面の構造および物性は膜内部とは異なることを明らかにしている。したがって、薄膜を積層して作製した多層積層膜では、単層膜と比較して表面・界面の割合が多いため、プロトン伝導性が異なることが予想される。さらに、申請者らが近年研究を展開しているナノファイバーに関する技術を高分子電解質に応用すれば、「比表面積効果」、「ナノサイズ効果」、「分子配列効果」などにより機能特性が著しく向上することが期待される。

微細化した高分子の構造および物性は、上述のようにバルクとは異なるため、ナノレベルでの表面・界面の構造および物性を制御する必要がある。本提案では、サイズ効果を積極的に導入することで、高プロトン伝導度化とプロトン伝導機構の解明を目指す。最終的には、微細化により高プロトン伝導化を達成したナノ構造体を組織化することで、高効率な電解質膜を構築する。

2. 研究の目的

地球環境問題に対する認識の高まりを背景に、クリーンかつエネルギー効率の高い燃料電池技術の革新を行うことで、低炭素社会を目指す。本研究では、高出力密度化・低コスト化の観点から固体高分子形燃料電池(PEFC)に着目する。PEFCの性能設計において主要構成部品である高分子電解質膜の機能向上は極めて重要である。しかしながら、高分子電解質の詳細な構造およびイオン伝導のメカニズムについて未知の部分が多く、制御することが難しい。そこで申請者は、ナノレベルの界面解析技術に基づきプロトン伝導機構を解明し、高プロトン伝導を有するナノ構造体を組織化することで高効率の燃料電池用電解質膜の構築を目的とした。

3. 研究の方法

固体高分子形燃料電池の主な構成要素を図1に簡潔に示した。パーフルオロスルホン酸系の電解質膜は、プロトンを選択的に透過する役割を果たしている。膜は主鎖部分が集まった疎水性の骨格領域とイオン交換基(スルホン基)が集まった親水性のクラスター領域に相分離した構造である。このクラスター領域の大きさは5 nm程度であり、クラスター領域に水を取り込んで、その中をプロトンが移動することが知られている。こうした導電形態のため、電解質膜の機能向上はそのほとんどが化学構造の観点から研究が展開されている。本提案では、ナノメートルオーダーのサイズ効果という、これまでに例のない、

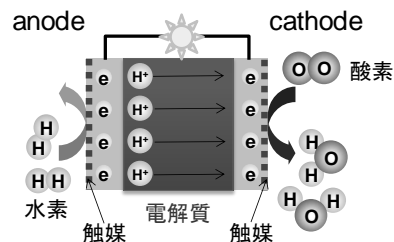


図1. 固体高分子形燃料電池の主な構成要素

全く新しい観点から高プロトン伝導化にアプローチした。

申請者は、電解質膜における表面・界面の効果を評価し、得られた知見を基にナノレベルで表面・界面の構造を精密制御した。ナノサイズ化された高分子電解質内のプロトン伝導のメカニズム解析から得られる結果は、ナノ空間における物質透過の学術的理解へと直結している。将来、デバイスの微細化・積層化に伴い、高分子電解質のナノサイズ化が予想される。そのため本研究の遂行は工業的にも極めて重要であり、その波及効果は計り知れない。

本研究では、表面・界面のサイズ効果を積極的に導入する方法として、薄膜あるいは多層積層膜を用いた。具体的には、プロトン伝導率を膜厚の関数として評価した。

4. 研究成果

試料として Nafion®分散液を用いた。Nafion®膜はスピンコート法に基づきシリコン基板上に調製し、真空中、313 Kで20 h熱処理を行った。偏光解析測定に基づき評価した膜厚はそれぞれ50および300 nmであった。水との界面における Nafion®膜の凝集構造変化は、気泡を用いた接触角測定に基づき評価した。水接触前後における Nafion®膜の厚さ変化は、大気中および水中で原子間力顕微鏡(AFM)観察することで評価した。

図2は Nafion®膜の水浸漬時間と気泡接触角の関係である。浸漬直後における厚さ50および300 nmの Nafion®膜の接触角は、それ

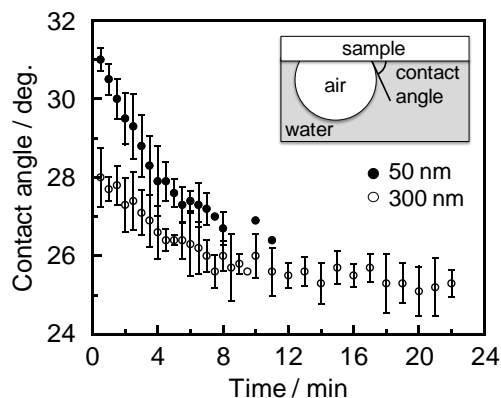


図2. 水浸漬時間と気泡接触角の関係

ぞれ 31 および 28 ° であった。これは、薄膜化に伴い膜表面が疎水的になることを示唆している。また、いずれの膜においても、接触角は浸漬時間の増加に伴い低下した。これは、水との接触により親水性のスルホン基を有する側鎖が膜表面へ濃縮、ならびに、水の収着により Nafion®膜の凝集構造が変化したと考えることで説明できる。しかしながら、浸漬後 10 min 程度で、厚さ 300 nm の Nafion®膜の接触角は一定値に到達したが、厚さ 50 nm の Nafion®膜では気泡が膜に接触しなくなった。

図 3 は、水中における Nafion®膜の厚さ変化と浸漬時間の関係である。膜厚の変化量 ($h_{\text{water}}/h_{\text{air}}$) は水中における膜厚 (h_{water}) を真空乾燥直後の大気中における膜厚 (h_{air}) で除することで定義した。いずれの膜においても浸漬直後から 10 min 程度で急激に膜厚が増加した。また、厚さ 50 nm の Nafion®膜における $h_{\text{water}}/h_{\text{air}}$ の平衡値は 1.3 であり、厚さ 300 nm における平衡値 1.5 と比較して小さかった。これは、Nafion®膜への水分子の収着量は膜厚の減少に伴い低下することを意味している。

以上の結果より、Nafion®膜は薄膜化に伴い大気中および水中における凝集構造が変化することが示唆された。

次に薄膜化に伴う凝集構造の変化とプロトン伝導性の関係について議論した。インピーダンス測定に基づき、単層膜および多層積層膜の導電率を評価した。試料として分子量 $1100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ の Nafion®を用いた。電極としてパラジウムを用いた。パラジウムはイオンパッタ法でシリコン基板上に調製した。Nafion 単層膜は、アルコールと水の混合溶液から電極としてパラジウムがコートされたシリコン基板上にスピンコート法で調製した。その後、電極として膜表面にパラジウムを再びスパッタした。電極面積は 50 mm^2 であり、マイクロメータを用いて評価した膜厚は $100 \mu\text{m}$ であった。一方、多層積層膜は 100 nm の Nafion 薄膜を 20 枚積層して調製した。図

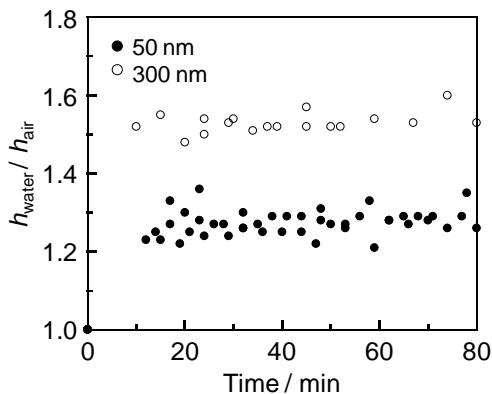


図 3. 水中における Nafion®膜の厚さ変化と浸漬時間の関係

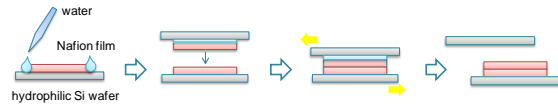


図 4. 多層積層膜の調製方法

① 大気下

② 水蒸気雰囲気下

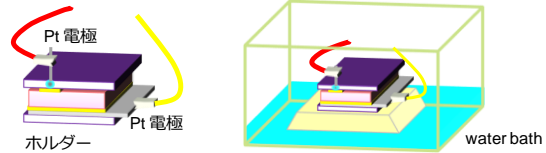


図 5. 大気中および水蒸気雰囲気下におけるインピーダンス測定のセットアップ

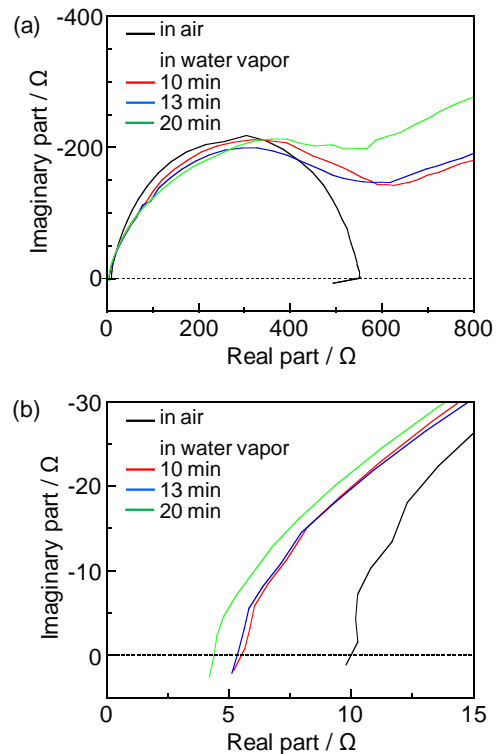


図 6. インピーダンス測定に基づき評価した、大気中および水蒸気雰囲気下における Nafion 単層膜のコールコールプロット

4 は多層積層膜の調製方法を模式的に示したものである。親水化処理したシリコン基板上にスピンコートした Nafion 薄膜は、(Nafion/基板)界面に水を導入することで基板から遊離させることができる。多層積層膜表面にも、単層膜同様、電極として Pd をスパッタした。多層積層膜の膜厚は $2 \mu\text{m}$ であり、電極面積は 4 mm^2 であった。

インピーダンス測定は、VERSATAT3-FRA (米国プリンストンアプライドリサーチ社製) を用い、大気中および水蒸気雰囲気下で行った。図 5 は大気中および水蒸気雰囲気下におけるインピーダンス測定のセットアップの模式図である。導電率はインピーダンスの逆数に比例するため、単層および多層積層 Nafion

膜のインピーダンスを明らかにすることで、膜の導電率つまりイオン透過性を議論できる。

図6(a)は、大気中および水蒸気雰囲気下における単層膜のインピーダンス測定より得られるコールコールプロットである。大気中および水蒸気雰囲気下において容量性半円が観測されたことから、試料の電気特性を正確に測定していると考えられる。ここで、インピーダンスの虚数部(y軸)が0のときの容量性半円の左端がNafion膜由来のインピーダンスに対応する。大気中および水蒸気雰囲気下におけるNafion膜のインピーダンス変化を詳細に議論するために、低インピーダンス領域を拡大したプロットを図6(b)に示す。大気中におけるNafion単層膜のインピーダンスは10Ωであった。一方、水蒸気雰囲気下においてNafion単層膜のインピーダンスは5Ω程度であり、大気中のそれと比較して低下していた。さらに、水蒸気との接触時間の増加に伴いNafion単層膜のインピーダンスは低下した。一般に、Nafion膜のようなパーフルオロスルホン酸膜は、含水時に親水性側鎖が集合しクラスター構造を形成することが知られており、水やプロトンはこのクラスターネットワークを通して移動すると考えられている。そのため、水蒸気との接触時間の増加に伴うインピーダンスの低下は、水蒸気雰囲気下で含水量が増加し、プロトン伝導性が向上したと考えることで説明できる。

以上、『電解質膜における表面・界面の効果を評価し、得られた知見を基にナノレベルで表面・界面の構造を精密制御に活かす』という研究目的を十分に達成した。

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0件)

[学会発表] (計3件)

- ① 発表者名：藤井義久、JungYeon PARK、松本広重、田中敬二
発表標題：高分子電解質の凝集構造とプロトン伝導度に及ぼす膜厚の効果
学会等名：高分子学会九州支部フォーラム
発表年月日：2012年3月10日
発表場所：九州大学伊都キャンパス（福岡県福岡市）
- ② 発表者名：藤井義久、JungYeon PARK、山田悟史、松本広重、田中敬二
発表標題：高分子電解質薄膜の凝集構造に及ぼす表面・界面の効果
学会等名：第31回表面科学学術講演会
発表年月日：2011年12月15日
発表場所：タワーホール船堀（東京都江戸川区）
- ③ 発表者名：藤井義久、JungYeon PARK、松本広重、田中敬二
発表標題：高分子電解質膜の凝集構造とその膜厚依存性
学会等名：平成23年度繊維学会秋季研究発表会
発表年月日：2011年9月8日
発表場所：徳島文理大学香川キャンパス（香川県さぬき市）

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 義久 (FUJII YOSHIHISA)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・研究員

研究者番号：70578062

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし