

小角 X 線散乱を用いた燃料電池電解質膜の構造解析 SAXS Analysis of Anion Exchange Membrane for Fuel Cells

西野 英里子^a, 朝澤 浩一郎^a, 田中 裕久^a, 西畑 保雄^b
Eriko Nishino^a, Koichiro Asazawa^a, Hirohisa Tanaka^a, Yasuo Nishihata^b

^aダイハツ工業(株), ^b(独)日本原子力研究開発機構
^aDaihatsu Motor Co. Ltd, ^bJAEA

アニオン交換形燃料電池に用いられる電解質膜について、分子設計により親水性ドメインの制御を精密に行うことにより必要とされるイオン伝導度と燃料・ガスバリア性の両立ができると考えてきた。今回、親水性ドメインのサイズを数値化することにより、性能との相関を取り、材料開発へのフィードバックを目的として分子構造の異なる電解質膜について SAXS を用いた解析を行った。

キーワード： 燃料電池、アニオン交換膜形、親水性ドメイン、SAXS

背景と研究目的：

次世代自動車として期待されている燃料電池車は 2015 年に市場投入される予定であるが、依然、水素貯蔵の方法や電極に使用する白金の資源問題がある。ダイハツでは、アルカリ性のイオン交換膜を用いた「アニオン交換膜形燃料電池」の早期実現に向けて、国内外の大学・研究機関と連携して研究開発を行っている。また平成 22 年度から ALCA(先端的低炭素化技術開発事業)、平成 24 年度から CREST(戦略的創造研究推進事業)に採択され、一刻も早い技術の進歩が望まれている。

発電の心臓部分である MEA(膜-電極接合体)のうち、電極触媒の開発が先行しており、燃料側のアノード触媒および空気側のカソード触媒において、非白金ながら白金の性能を超える出力性能が得られており、実用化に着実に近づいている(2009 f-cellにて共同研究者が口頭発表[1])。さらにその後の改良により 214 回米国電気化学会においてアニオン燃料電池では世界最高の出力性能であると報告された[2]。

しかしながら一方でアニオン交換膜は電解を目的とした旧技術に基づく材料しかなく、これ以上の性能向上には電解質膜の研究開発が必須である。特に電解質膜の分子設計により高次構造の制御とイオン交換ドメインの制御を精密に行うことが、必要とされるイオン伝導度と燃料・ガスバリア性の両立に不可欠である。

CREST の開発では、親水部と疎水部のブロック共重合体を主鎖とした電解質膜の開発を行なっている。候補として挙げた分子構造の設計指針に基づき、モノマー化合物、親水性ブロック、疎水性ブロックの前駆体オリゴマー、およびブロック共重合体を合成する。親水部には水分子が取り込まれてイオン伝導チャンネルが形成しやすい嵩高い非晶性構造、疎水部は直線性で自己集合が起こりやすい結晶性構造をとる。こうしてできた電解質膜は、ミクロ相分離構造が発達していることが STEM 観察によって確認できている。本実験では親水性ドメインのサイズを数値化することにより性能との相関を取り、材料開発へのフィードバックを目的とする。

電解質膜に関しては中性子を用いた小角散乱およびイメージングによる解析研究を行ってきた[3, 4]。X 線を用いた小角散乱は 2011B で初めて実施し、その有効性が確認できた。

実験：

試料：エンプラ系アニオン交換形電解質膜

表 1 の試料をそれぞれ 0.5×1.0 mm の大きさに重ね合わせ、 $6 \mu\text{m}$ の PP フィルムで挟み込んだ後、スライドマウントに固定してサンプルとした。

表 1. 測定した電解質膜の物性(それぞれの構造は図 1 のとおり)

サンプル名	イオン交換容量 (meq/g)	含水率 (%)	イオン伝導度 ^{※1} (mS/cm)
PE-bl-3 ^{※2}	—	—	—
QPE-bl-3 ^{※3}	0.75	7.1	3.95

- ※ 1 イオン伝導度は 60°C の水中にて測定
- ※ 2 PE = poly(arylene ether)
- ※ 3 QPE = quaternized poly(arylene ether)

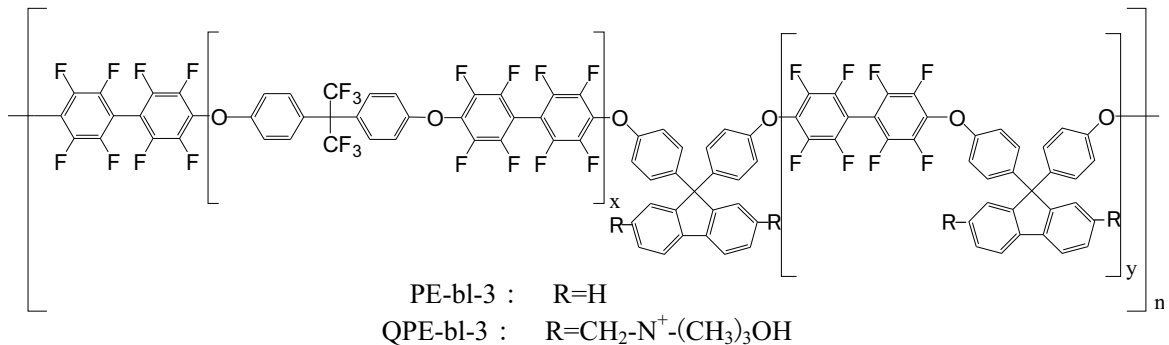


図 1. 電解質膜の構造

実験条件 : 実施ビームライン産業利用 BL19B2
 X 線エネルギー 18 keV
 カメラ長 3 m
 検出器 2次元検出器 Pilatus2M
 (φ200 mm)
 露光時間 5分
 $q = 0.06 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$

結果および考察 :

図 2 に PE-bl-3、QPE-bl-3 の SAXS 結果を、表 2 に得られたドメインサイズを示す。PE-bl-3 では $d=50 \text{ nm}$ 付近にピークがあるのみで、乾燥状態、含水状態で変化は見られない。これに対して、QPE-bl-3 では乾燥時 $d=30 \text{ nm}$ 付近および $d=3 \text{ nm}$ 付近にピークが存在しており、含水することによって、これらのピークが、1.3 倍大きい方向へシフトしている。いずれのピークも QPE-bl-3 において生じていることから、 $d=3 \text{ nm}$ 付近のピークをイオン交換基のピーク、 $d=30 \text{ nm}$ 付近のピークをイオン交換基の集合体として考えることができる。そのイメージを図 3 に示す。これらのイオン交換基が含水することによって、1つ1つのサイズが大きくなり、集合体のサイズもつられて大きくなると考えられる。また、QPE-bl-3 の乾燥と含水を比較すると、含水の方が、散乱強度が強くなっている。これは、QPE-bl-3 のポリマーと水の電子密度が大きく異なるためであり、含水によって電子密度が変化し、散乱強度が強くなっている。

これらのデータからイオン交換ドメイン中のイオン交換基と水の割合を見積もることができるため、今後、含水率の異なる他のサンプルについても、ドメインサイズの変化、散乱強度を確認していく。

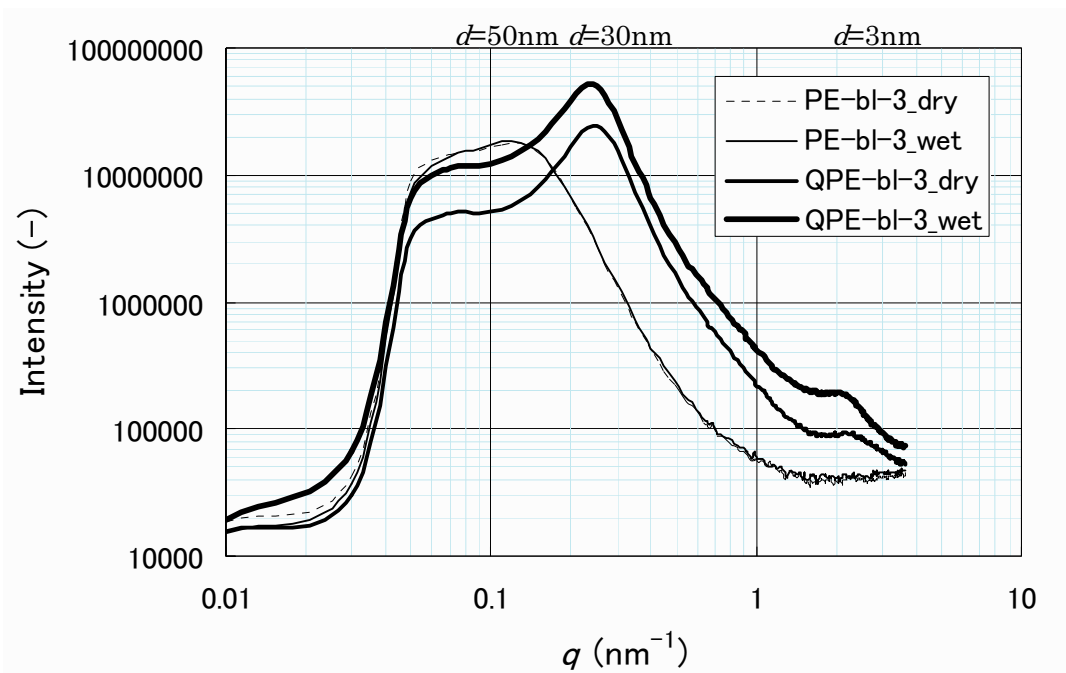


図2. PE-bl-3、QPE-bl-3 の SAXS 結果

表2. 得られたドメインサイズ

サンプル名	ドメインサイズ(nm)	
	乾燥	含水
PE-bl-3	50	—
QPE-bl-3	3 30	4 40

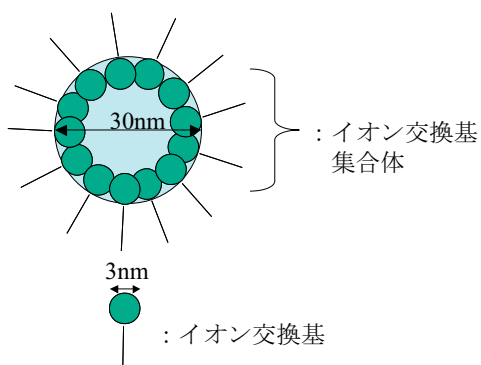


図3. イオン交換基と集合体のイメージ(乾燥時)

参考文献：

- [1] H. Tanaka, *The fuel cell | 9th Forum for Producers and Users*, (2009).
- [2] H. Tanaka, in “214th ECS Meeting, Abstract #809”, (2008).
- [3] 山本和矢、先端研究施設共用促進事業「研究用原子炉 JRR-3 の中性子利用による施設共用促進」平成23年度成果報告集、pp. 77, 2010A-A73, (2011).
- [4] 山本和矢、先端研究施設共用促進事業「研究用原子炉 JRR-3 の中性子利用による施設共用促進」平成23年度成果報告集、pp. 108, 2010A-A73, (2011).