

酸ドープ型ナノファイバー含有電解質膜の 燃料電池特性に与える高分子マトリクスの影響

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域
小椋 隆廣、脇屋 健 田中 学、川上 浩良

要旨

本研究では、燃料電池用高分子電解質膜の特性向上を目指し、フィチン酸ドープしたポリベンズイミダゾールナノファイバー(Phy-PBINF)にスルホン化ポリイミド(SPI)とスルホン化ポリベンズイミダゾール(SPBI)のブレンドマトリクスを複合させた新規高分子電解質膜(Phy-PBINF/SPI+SPBI)を作製した。新たに得られた電解質膜は、高いプロトン伝導性を維持しつつ、従来の SPI 電解質膜より膜安定性やガスバリア性が向上した。

1. 緒言

燃料電池は低環境負荷な高効率の次世代エネルギー源として注目されている。なかでも固体高分子型燃料電池(PEFC)は、その低温作動、小型化が可能なることから自動車用、モバイル用に期待されており、幅広く研究されている。PEFC の重要な構成部材である固体高分子型電解質膜には、Nafion[®]に代表されるフッ素系電解質膜の使用が有力視されてきた。しかし、Nafion は高いプロトン伝導性、優れた膜安定性といった利点を持つ反面、100°C以上でのプロトン伝導性の低下、高ガス透過性、高環境負荷、高コストなどの欠点を有しており、実用化への妨げとなっている。そこで、安価で合成が容易であり、高プロトン伝導性を有する炭化水素系電解質膜の研究が進められている[1]。

当研究室ではこれまで、プロトン伝導性ナノファイバーに着目し、各種ナノファイバー複合膜を作製してきた[2-4]。例えば、フィチン酸ドープしたポリベンズイミダゾールナノファイバー(Phy-PBINF)と、Nafion やスルホン化ポリイミド(SPI)をマトリクスとするナノファイバー複合膜は、高加湿条件下でマトリクスに由来する高いプロトン伝導性、低湿度条件下でナノファイバーやその表面に存在する酸官能基の寄与による優れたプロトン伝導性を示した[4]。しかし従来のマトリクスは、イオン交換容量(IEC)も高く膜膨潤が大きいことから、膜安定性やガスバリア性が不十分であった。本研究では、SPI にスルホン化ポリベンズイミダゾール(SPBI)をブレンドすることで、特性向上を目指した。塩基性であるイミダゾール基を有する SPBI とブレンドにより、SPI のスルホン酸基と酸塩基相互作用が起り、膜安定性やガスバリア性が向上することを期待した。

2. 実験

2-1. スルホン化ポリイミド(SPI)の合成

Scheme 1 に NTDA-BDSA の合成スキームを示す。三つ口フラスコに 4,4'-ジアミノ-ビフェニル-2,2'-ジスルホン酸(BDSA, 20 mmol, 6.89 g)、トリエチルアミン(48 mmol, 6.69 mL)、*m*-クレゾール 50 mL 加え、溶解するまで 50°C で攪拌した。強制攪拌器を取り付け、1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物(NTDA, 20 mmol, 5.36 g)を加え、120°C で攪拌した。15 h 反応後、安息香酸(44 mol, 5.47 g)を加え、180°C でさらに 24 h 攪拌した。冷却して *m*-クレゾールを加えて粘度を調整した後、酢酸エチルに沈殿精製し、濾物を 120°C で一晩真空乾燥した。

2-2. ポリベンズイミダゾール(PBI)の合成

Scheme 2 に DAB-OBBA の合成スキームを示す。三口フラスコにメタンスルホン酸 100 mL、五酸化ニリン 10 g を加え、溶解するまで 50°C で攪拌した。4,4'-オキシビス安息香酸(OBBA, 21.1 mmol, 5.47 g)を加え、110°C で溶解するまで攪拌した後、3,3'-ジアミノベンジジン(DAB, 21.1 mmol, 4.53 g)を加え、120°C で一晩攪拌した。さらに高分子量体を得るため、温度を 140°C まで徐々に上げていくことで調整した。反応物を蒸留水中に沈殿精製し、NaOH 水溶液で中和、さらに 24 h 以上攪拌した。濾物を 120°C で一晩真空乾燥させた。

2-3. スルホン化ポリベンズイミダゾール(SPBI)の合成

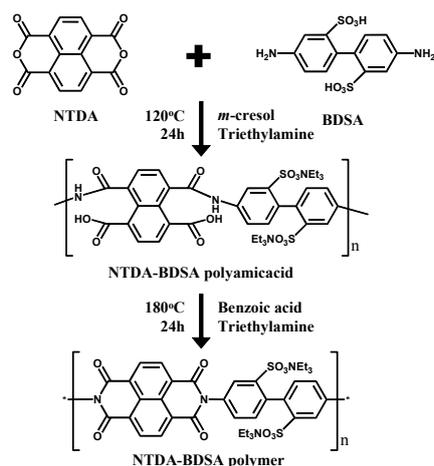
Scheme 3 に DAB-DSNDA の合成スキームを示す。メタンスルホン酸 60 mL、五酸化ニリン 6 g、DAB(10 mmol, 2.14 g)、ジスルホン化ナフタレンジカルボン酸(DSNDA, 10 mmol, 3.80 g) を 2-2 と同様の手法で DAB-DSNDA を合成した。

2-4. ポリベンズイミダゾールナノファイバー(PBINF)の作製

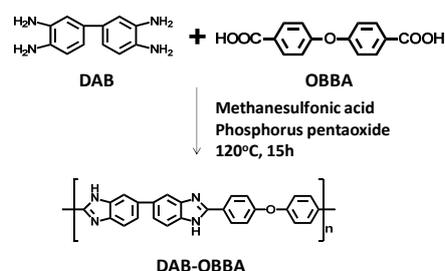
ポリマー溶液は PBI を DMF に溶解させ(5~8wt%)、一晩攪拌して調製した。PBINF はエレクトロスピンング法で作製した。エレクトロスピンング装置 ES-1000 (Fuence 社製) のコレクター部位にアルミを設置し、ポリベンズイミダゾール溶液が充填されたシリンジをセットして、溶液の放出量を 2.0 $\mu\text{l}/\text{min}$ として、装置内湿度 5~8% と固定し、エレクトロスピンングを行った。シリンジと基板の距離を 10 cm とし、シリンジに 20 kV の電圧を印加した。これにより、PBINF 不織布をアルミ上に積層した。

2-5. ナノファイバー複合膜(Phy-PBINF/SPI+SPBI)の作製

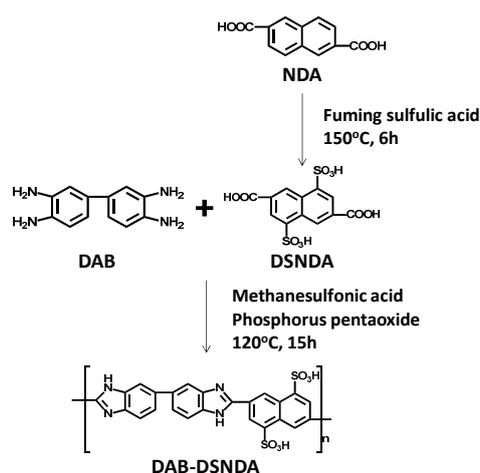
2-4 で作製した PBI ナノファイバーマットを市販の 50wt% フィチン酸溶液に 1 時間含浸させることで PBINF にフィチン酸をドーブした。その後フリーなフィチン酸を除くために水で繰り返し洗浄し、80°C で真空乾燥した。このフィチン酸ドーブ型 PBI ナノファイバー(Phy-PBINF)にマトリクス溶液をキャストし乾燥することで、Phy-PBINF/SPI+SPBI を作製した。その際、ナノファイバーと高分子マトリクスの比は、空隙率を考慮して 10:90(vol%:vol%)で固定し作製した。



Scheme 1. Synthesis of sulfonated polyimide (NTDA-BDSA).



Scheme 2. Synthesis of polybenzimidazole (DAB-OBBA).



Scheme 3. Synthesis of sulfonated polybenzimidazole (DAB-DSNDA).

2-6. SPI+SPBI のブレンド比の検討および Phy-PBINF/SPI+SPBI の物性評価

作製した電解質膜のプロトン伝導性の測定は、恒温恒湿器(ESPEC 社製、SH-221)で温度と湿度を一定に保ち、インピーダンスアナライザー(日置社製、3532-50)を用いて電解質膜の抵抗を測定し、式(1)に従い、伝導度を算出した。

$$\sigma = D / (R \times A) \quad (1)$$

σ はプロトン伝導度(S/cm)、 D は電極間距離(cm)、 R はインピーダンス(Ω)、 A は膜の断面積(cm^2)を示す。 A は膜幅と膜厚の積から算出した。

ガス透過性、酸化分解安定性も既報に従い評価した[2-4]。

3. 結果及び考察

3-1. SPI, PBI, SPBI の合成

$^1\text{H-NMR}$ 測定により各種高分子が目的の構造で合成できていることを確認した。また、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)より、SPIの分子量は $M_w = 2.5 \times 10^5$ 、PBIの分子量は $M_w = 1.6 \times 10^5$ と算出された。なお SPBI は溶媒溶解性に乏しく GPC 測定できなかったが、高粘度であることから十分な分子量であると判断した。

3-2 PBINF の作製

ポリマー溶液濃度 6~7wt%の濃度において均一な PBI ナノファイバーが得られた(Fig. 1)。得られたナノファイバーのファイバー径は、ポリマー溶液の濃度 6wt%, 7wt%においてそれぞれ $152 \pm 40\text{nm}$ 、 $165 \pm 50\text{nm}$ であった。ポリマー溶液の濃度を調整することで、ファイバー径を制御することが出来、細径化が可能だった。

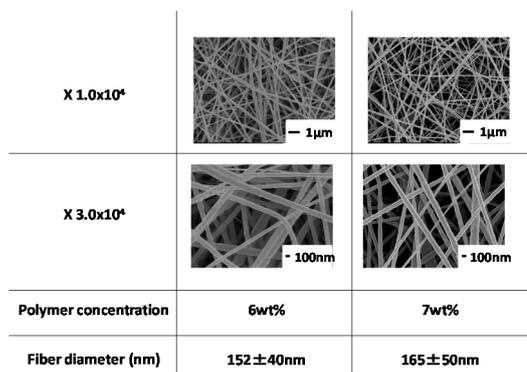


Fig. 1 SEM images of the PBI nanofibers.

3-3 SPI+SPBI ブレンド膜のブレンド比の検討

SPI と SPBI のブレンド比の異なる SPI+SPBI ブレンド膜を作製し、プロトン伝導性を評価した(Fig. 2)。SPI 単独膜と比較して、95:5 と 90:10 の場合、低加湿条件下でのプロトン伝導性は2桁向上した。塩基性ポリマーである SPBI をブレンドすることで低加湿下でプロトン解離の促進が起これ、プロトン伝導性が向上したと考えられる。80:20 では剛直な SPBI 量が増加するに伴い、膜形成能やハンドリング性が低下し大幅なプロトン伝導性の低下を導いたと考えられる。

Table 1 には、ブレンド膜の酸素透過性、酸化分解安定性の結果を示す。SPBI とブレンドすることで SPI 単独膜よりも優れた特性を示した。塩基性ポリマーとのブレンドにより酸塩基相互作用が生じたためであると考えられる。最も特性の良いブレンド比 95:5 を高分子マトリクスとして使用した。

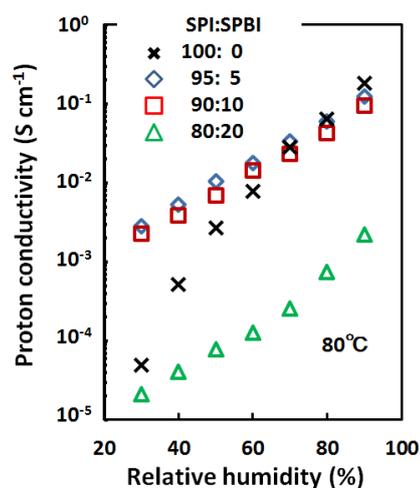


Fig. 2 Proton conductivity of SPI+SPBI blend membranes as a function of relative humidity

3-4 ナノファイバー複合膜のプロトン伝導性

Fig. 3 には、ナノファイバー複合膜 Phy-PBINF/SPI+SPBI の湿度依存性プロトン伝導度を示す。比較としてブレンド膜(95:5)の結果も示す。ナノファイバー含有複合膜は単独膜より高いプロトン伝導性を示した。これは、ナノファイバーやフィチン酸の効果によるものであると考えられる。

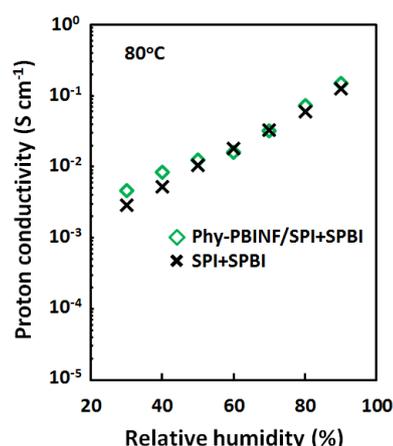


Fig. 3 Proton conductivity of the Phy-PBINF/SPI+SPBI membrane and the SPI+SPBI blend membrane as a function of relative humidity

3-5 酸素透過性及び酸化分解安定性

Table 2 にナノファイバー含有複合膜とブレンド膜の酸素透過性、酸化分解安定性の結果を示す。ブレンド膜は SPI 単独膜より優れた特性を示し、さらにナノファイバー複合膜ではナノファイバーの寄与により、それぞれ性能がさらに向上した。

Table 1 Gas barrier property and chemical stability of SPI+SPBI blend membranes.

Polymer	Blend ratio S-h-PI:S-PBI	O ₂ a) Permeability	Oxidative b) Stability (h)
SPI	100: 0	0.30	1
SPI+SPBI	95: 5	0.11	4
SPI+SPBI	90:10	0.30	2
SPI+SPBI	80:20	0.27	3

a) Oxygen permeability coefficient(35°C, 0%RH) $10^{-10}(\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cm Hg}))$
 b) Time in which the membrane was completely dissolved in Fenton's reagent

Table 2 Gas barrier property and chemical stability of the blend (95:5) and the Phy-PBINF/SPI+SPBI membranes.

	O ₂ a) Permeability	Oxidative b) Stability (h)
Phy-PBINF/SPI+SPBI	0.069	20
SPI+S-PBI	0.11	4

a) Oxygen permeability coefficient(35°C, 0%RH) $10^{-10}(\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cm Hg}))$
 b) Time in which the membrane was completely dissolved in Fenton's reagent

4. 結論

ナノファイバー複合電解質膜の特性向上を目指し、フィチン酸ドーピングしたポリベンズイミダゾールナノファイバー(Phy-PBINF)にスルホン化ポリイミド(SPI)とスルホン化ポリベンズイミダゾール(SPBI)のブレンドマトリクスを複合させた新規高分子電解質膜を作製し、その電解質特性を評価した。マトリクスに SPBI を用いることで SPI 単独の場合よりも低湿度での伝導度が向上し、気体バリア性や酸化分解安定性も向上した。ナノファイバーと複合化することで電解質特性がさらに向上した。今後は本研究の知見をもとに、より高い燃料電池特性を示す電解質膜の開発を目指す。

謝辞

本研究の一部は、東京都「経済交流促進プラットフォーム」事業の助成を受けて行われた。また、PBINF は日本バイリーン(株)より提供を受けた。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. A. Hickner, B. S. Pivovar, *Fuel Cell*, **5**, 213-229 (2005).
- [2] T. Tamura, H. Kawakami, *Nano Lett.*, **10**, 1324-1328 (2010).
- [3] T. Tamura, R. Takemori, H. Kawakami, *J. Power Sources*, **217**, 135-141 (2012).
- [4] M. Tanaka, Y. Takeda, T. Wakiya, Y. Wakamoto, K. Harigaya, T. Ito, T. Tarao, H. Kawakami, *Journal of Power Sources* **342**, 125-134 (2017).