

## 芳香族系高分子ナノファイバーの燃料電池応用複合電解質膜の作製と評価

(都立大院 都市環境) 田中 学・川上 浩良

### 【要旨】

固体高分子形燃料電池(PEFC)のさらなる普及、利用用途の拡大には、構成部材/システムのコストダウン、高効率化、長期安定性の向上などが不可欠である。なかでも、一般的な作動温度より高温(120-150°C)かつ低加湿あるいは無加湿条件における PEFC の作動が今後強く求められているが、従来の高分子電解質膜(PEM)では適用困難である。本報告では、高温低加湿/無加湿作動を目指した「芳香族系高分子ナノファイバー」を基盤とする高分子複合電解質膜について、当研究室のこれまでの成果と最近の進捗を紹介する。

### 【緒言】

菅内閣総理大臣は2020年10月26日の所信表明演説において、グリーン社会の実現、2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを宣言した。また、同日の梶山経済産業大臣の臨時記者会見において、地球温暖化に繋がる温室効果ガスの排出量を2050年までに実質ゼロにする目標に向け、水素を活用することの重要性が語られている[1]。2020年12月に経済産業省より発表された「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」では、成長が期待される14分野の一つとして水素産業が挙げられており、クリーンな水素をエネルギー源とし、利用時に二酸化炭素などの排出を伴わない燃料電池の重要性が近年さらに増してきている[2]。

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、家庭用燃料電池や燃料電池自動車などで実用化されているが、今後のさらなる普及、利用用途の拡大には、構成部材/システムのコストダウン、高効率化、長期安定性の向上などが不可欠である。なかでも、一般的な作動温度より高温(120-150°C)かつ低加湿あるいは無加湿条件における PEFC の作動が今後強く求められている(図1)[3]。高温低加湿/無加湿条件下における燃料電池作動には、以下に挙げる多くの利点がある。

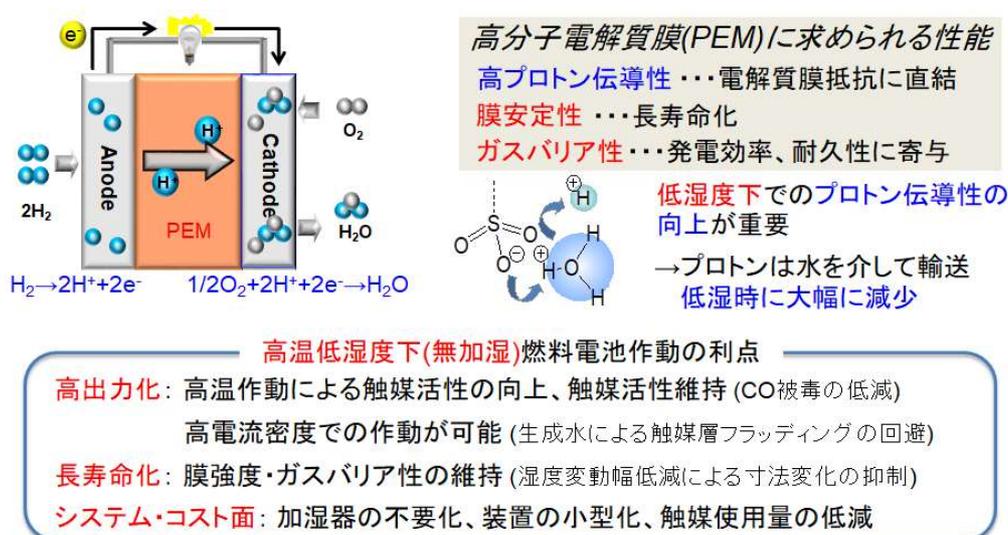


図1. 固体高分子形燃料電池(PEFC)の模式図と、高分子電解質膜(PEM)の特徴および高温低湿度下(無加湿)燃料電池作動の利点

- ① 高温作動における触媒活性向上による高出力化および触媒使用量・触媒コストの低減
- ② 高温条件により白金系触媒の一酸化炭素被毒(水素製造時に副生する CO による触媒活性低下)の低減および低品位水素利用による水素燃料コストの低減
- ③ 高電流密度作動時に課題となる生成水によるカソード触媒層におけるフラッドイング(燃料電池発電に伴い生成する水が酸素拡散を阻害する現象)の回避による高出力化の実現
- ④ 湿度変動幅が低減することによる電解質膜や触媒層アイオノマーの寸法変化抑制に伴う長寿命化(膜強度・ガスバリア性の維持)
- ⑤ 加湿器やラジエーターなど補機の縮小、不要化による燃料電池システムの小型化、温湿度管理の簡素化、システムコストの低減

このように高温低加湿/無加湿条件での燃料電池作動には多くの利点があるものの、現在実用化されているパーフルオロスルホン酸ポリマーからなる高分子電解質膜(PEM)は、ガラス転移点が90°C前後と低く、高温では軟化により膜安定性が低下し、さらにガスバリア性が劇的に悪化するため実用に供することは困難である。さらに、従来のスルホン酸系ポリマーでは水和によりプロトンが解離し、水和プロトンとして伝導するため、低加湿、無加湿条件ではプロトン伝導性が大幅に低下する問題が生じる[4]。そのため、より厳しい温湿度条件においても利用可能な、既存技術の延長とは異なる革新的な電解質膜の開発が求められている。

我々は、上記課題を解決するため「芳香族系高分子ナノファイバー」を基盤とする複合電解質膜の開発を進めている[5, 6]。本報告では、プロトン伝導性高分子ナノファイバーの作製とそのプロトン伝導性評価、スルホン酸基とホスホン酸基を共存させたブレンド高分子電解質膜による低湿度での効率的なプロトン伝導の実現、低湿度における良好なプロトン伝導性と優れた膜安定性・ガスバリア性を達成可能な酸ドープ型ナノファイバー複合膜の開発など、当研究室のこれまでの成果と最近の進捗を紹介する。

### 【スルホン化ポリイミドナノファイバーの作製とプロトン伝導性評価】 [7, 8]

当研究室ではスルホン化ポリイミド(SPI)をナノファイバー化し、マトリクス電解質と複合化することで、プロトン伝導性の向上をはじめ、優れた電解質膜特性が得られることを明らかにしている[9, 10]。ここでは、SPI ナノファイバー単体のプロトン伝導度を評価した結果を紹介する。

各種芳香族ジアミン、スルホン化芳香族ジアミン(スルホン酸基はカウンターイオンとしてトリエチルアンモニウムを有する)、および芳香族テトラカルボン酸二無水物を種々の比率で混合し、重縮合反応、続く熱イミド化あるいは化学イミド化法による閉環反応を経て、目的とする各種イオン交換容量(IEC)を有する一連のスルホン化ポリイミド(SPI)を得た。Figure 1 にナノファイバー化に用いた SPI の化学構造の一例を示す[6]。ここでは、溶媒溶解性やファイバー形成能を考慮し、含フッ素モノマーの利用や、適度な IEC(1.65 meq/g)を有する SPI を選択している。Figure 1 に示すモノマーユニットがランダムな SPI に加え、親水性モノマーと疎水性モノマーがそれぞれブロック構造を有するマルチブロック型 SPI や、分岐点なるモノマーを導入しグラフト反応によりポリイミド鎖を導入したグラフト型 SPI なども別途合成している[7]。いずれのポリマーも <sup>1</sup>H NMR、FT-IR 等により構造同定し、GPC 測定よりそれぞれ数平均分子量 10 万を上回る高分子量体を得られていることを明らかにした。溶媒溶解性があり、高分子量体であることは、続くナノファイバー形成において重要な要素である。

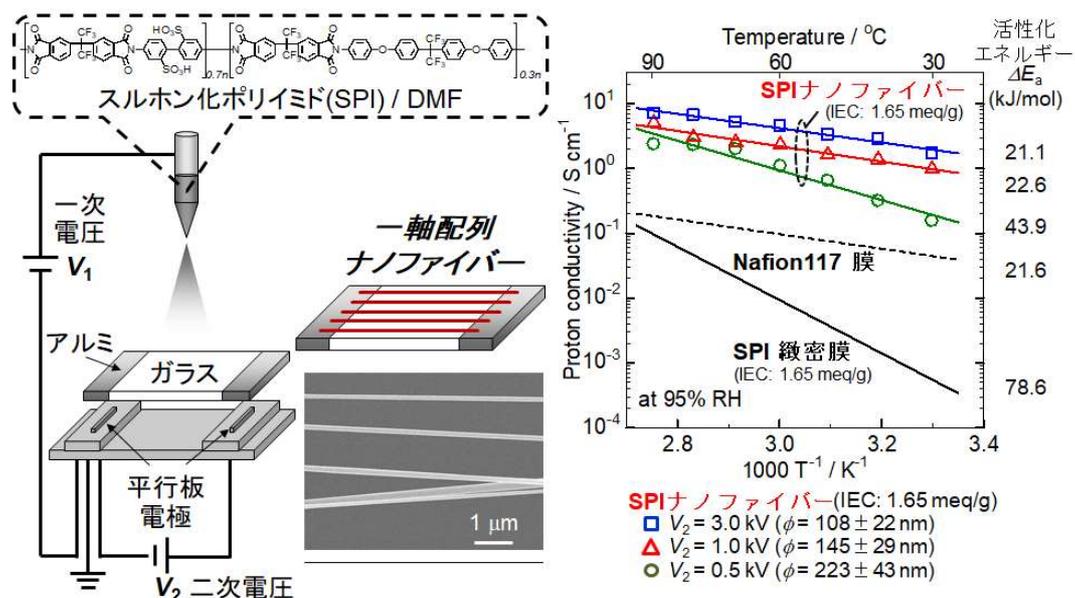


図 2. (左) エレクトロスピンニング法による一軸配列 SPI ナノファイバーの作製、(右) 異なる二次電圧( $V_2$ )から作製された各種 SPI ナノファイバーおよび同一組成の SPI 緻密膜、Nafion117 膜のプロトン伝導度測定結果(温度依存性) [7]

図 2 左側には、エレクトロスピンニング法によるナノファイバー作製方法の模式図を示す。一般的に得られる無配向のナノファイバー不織布に加え、平行板電極および二次電圧( $V_2$ )を用いることで、一軸配列した SPI ナノファイバーも得た。SEM 観察より、ナノファイバーが表面凹凸の少ない均一な繊維状形態で得られたことが明らかとなり、ナノファイバー径も SEM 像および画像解析ソフト (Image J, NIH) により算出した。ナノファイバー径は、溶液濃度やエレクトロスピンニング条件(特に二次電圧)により、直径 100 nm 程度から数百 nm の範囲で制御可能であった。

図 2 右側には、ナノファイバー単体のプロトン伝導度の測定結果を、同一組成からなる SPI 緻密膜および代表的な電解質膜である Nafion117 膜の伝導度測定結果とあわせて示す。興味深いことに、SPI ナノファイバーは同一組成の SPI 膜を 1-2 桁上回る非常に高いプロトン伝導度を示した。さらに、配列・配向性に影響を与える  $V_2$  電圧を増大させ、ナノファイバー径を減少させるに従い、より高いプロトン伝導度を示した。プロトン伝導の活性化エネルギーも伝導度向上に伴い低下しており、高分子ナノファイバー内部で効率的なプロトン伝導を生じていることが示唆された。偏光 IR によるナノファイバー内部の高分子鎖配向性の検証や、断面 TEM 観察によるナノファイバー内部のモルフォロジー評価などの結果、ナノファイバー内部で高分子主鎖がファイバー軸に沿って配向し(特に  $V_2$  電圧の増大、ファイバー径の減少によりその傾向は顕著になり)、ナノファイバー内部で直線的かつ連続的なプロトン伝導チャンネルを形成していることが明らかとなった[7]。さらに、マルチブロック型 SPI からなるナノファイバーでは、親疎水相分離構造の形成が顕著になり、より明確なプロトン伝導チャンネルが形成されることで、さらに高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった[8]。そのほか、プロトンに限らず、各種アニオンやリチウムイオンにおいても同様に、高分子ナノファイバーにおける高速イオン伝導現象を見出ししている[11, 12]。

【ブレンド高分子電解質膜による低湿度での効率的なプロトン伝導機構】 [13-15]

緒言で示した通り、高温低湿条件での高いプロトン伝導度を示す電解質膜の開発が望まれている。図3には、代表的なスルホン化ポリマーである SPI や Nafion、および高温(150-200°C)無加湿条件下で利用されるリン酸ドーパ型ポリベンズイミダゾール(PA-PBI)の化学構造と、30-50%RH の各種温度におけるプロトン伝導度の測定結果を示す。従来の単独および2元系電解質膜では、50%RH 以下の低湿条件では  $10^{-2}$  S/cm あるいはそれを大幅に下回る低いプロトン伝導度にとどまる。一方、SPI と PBI を適切な比率でブレンドし、リン酸をドーパした PA-SPI/PBI ブレンド電解質膜では、30-50%RH の低湿度条件、幅広い温度域で  $10^{-1}$  S/cm 前後の高いプロトン伝導度が得られた。また、プロトン伝導の活性化エネルギーも、低湿度条件にもかかわらず 20 kJ/mol 程度と、他の膜より大幅に低い値を示した。各種電解質膜の様々な温湿度条件下における含水量を検証したところ、PA-SPI/PBI ブレンド電解質膜は SPI 膜や Nafion 膜と同様、低湿度でほとんど膜中の水の存在が確認されなかった。それにもかかわらず、湿度低下に伴いプロトン伝導度の急激な低下を引き起こした SPI 膜や Nafion 膜と異なり、PA-SPI/PBI ブレンド電解質膜は高いプロトン伝導性を有していた。活性化エネルギーも小さい値を示したことから、ブレンド電解質膜中に SPI に由来するスルホン酸基とドーパしたリン酸に由来するホスホン酸基が膜中で共存することで、スルホン酸基とホスホン酸基の間で水を介さない新たな伝導機構の存在が示唆された。一般的な水和プロトンのビークル機構による拡散ではなく、酸性度の異なる異種の酸官能基間のホッピングによるプロトン伝導(図3右上)が生じていると考えられる[13]。より詳細なプロトン伝導機構の解明には今後のさらなる検証が必要であるが、同様の低湿度における効率的なプロトン伝導は、SPI の代わりにスルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン(SPAES)など他のスルホン化ポリマーを用いた場合でも実証されており[14, 15]、高温低加湿作動に向けた有力なアプローチと考えられる。

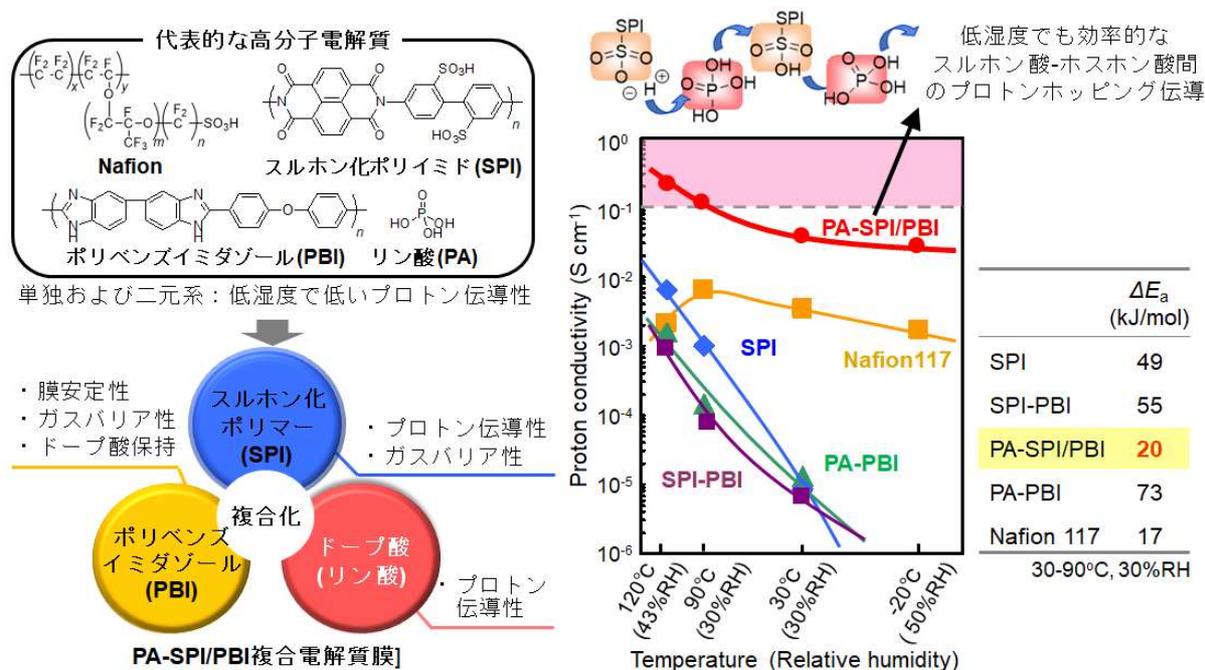


図3. 代表的な高分子電解質の化学構造、PA-SPI/PBI 複合電解質膜の特徴および低湿度における各種電解質膜のプロトン伝導度測定結果 [13]

【酸ドープ型ナノファイバー複合膜の作製と燃料電池特性評価】 [16, 17]

前述のリン酸ドープ型ブレンド電解質膜(PA-SPI/PBI)は、低湿度で高いプロトン伝導性を達成したが、高湿度条件に長時間曝されると、ドープしたリン酸が溶出し伝導度が低下する課題があった。また、スルホン酸とホスホン酸の間のプロトンホッピング伝導をより効率的に生じさせるためには、酸官能基を高密度に集積することが望まれる。それら課題を解決するため、我々は新たに酸ドープ型ナノファイバー複合膜を設計した(図4)。塩基性高分子であるPBIをナノファイバー化し(PBINF)、リン酸の代わりに、1分子あたり6つホスホン酸基を有するフィチン酸(Phy)をドープ酸として選択することで、多点でより安定な酸塩基相互作用が形成できると考えた。さらに、PBINFのPhyをドープ後、酸塩基作用を生じていない過剰なPhyを除去することで、高湿度条件に長時間曝された際の酸溶出、プロトン伝導度低下を生じさせない工夫を施した。PBINF表面に多数のホスホン酸基が存在し、同様にマトリクス電解質であるNafionなどスルホン化ポリマー中のスルホン酸基も酸塩基相互作用により集まることで、ナノファイバーとマトリクス電解質の界面にスルホン酸基およびホスホン酸基を高密度に集積され、低湿度における効率的なプロトン伝導が可能となる。さらに、ナノファイバー上の効率的なプロトン伝導領域が、3次元のナノファイバーネットワーク構造を介して、連続的に繋がることで、大幅な特性向上を期待した。また、PBINFはその緻密でパッキングした構造に由来する優れた力学強度、ガスバリア性を有しており、複合膜のプロトン伝導度の向上に加え、膜安定性の向上、ガスバリア性の向上も同時に期待した。

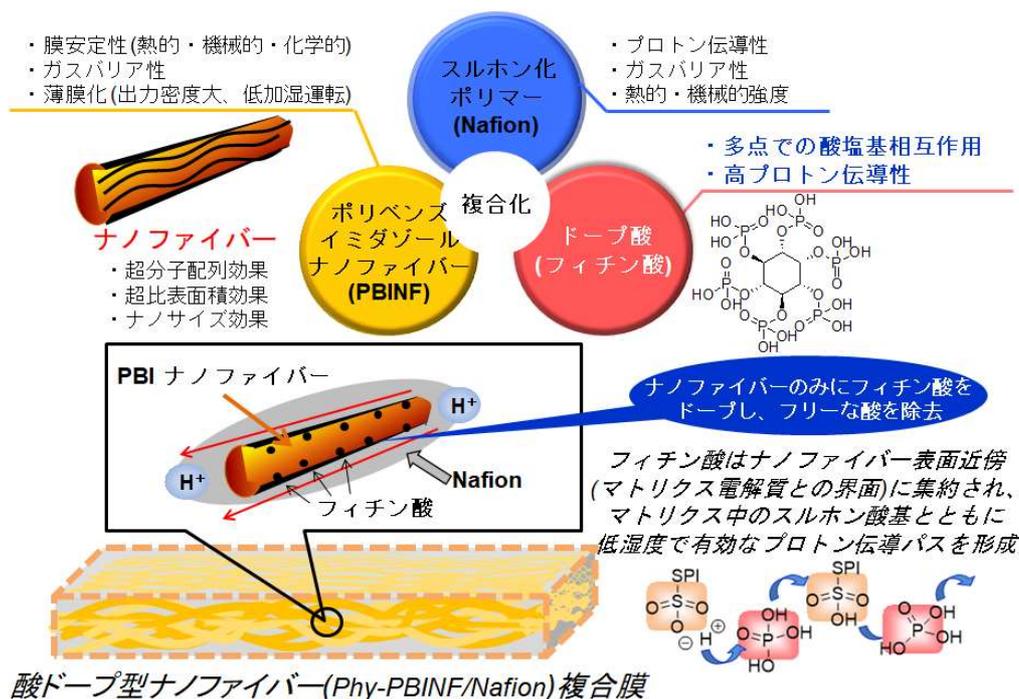


図 4. 酸ドープ型ナノファイバー複合電解質膜(Phy-PBINF/Nafion)の特徴 [16]

PBINFはエレクトロスピンニング法により直径200 nm程度の均一なナノファイバーとして作製し、Phy水溶液に浸漬後、繰り返し洗浄を行うことで、Phy-PBINFを得た。FT-IR、X線光電子分光(XPS)測定、断面TEM観察/EDS分析、滴定によるIEC測定などにより、PBINFの表面近傍に7-8wt%の割合でPhyがドープされ、多点(6つのホスホン酸基中2-3カ所)で酸塩基相互作用を生じ、残りの3-4カ所のホスホン酸基がプロトン伝導に寄与することが明らかとなった。続いて、ナノファイバ

一不織布の空隙部分に、溶媒蒸発時にちょうど空隙を充填するのに相当する量の Nafion 分散液をキャストし、揮発条件を制御しながらゆっくり溶媒を蒸発させることで、ナノファイバー不織布空隙をマトリクス電解質として Nafion で充填したナノファイバー複合膜(Phy-PBINF/Nafion)を得た。断面 SEM 観察より空隙の観察されない緻密膜である様子が観測され、膜厚がナノファイバー不織布膜厚とほぼ同等であることから、Nafion が空隙部分を完全に充填していることが示された。

図 5 左には、酸ドーパ型ナノファイバー複合膜(Phy-PBINF/Nafion)および Nafion 分散液をキャスト製膜して得られた Recast-Nafion 膜のプロトン伝導度の温度依存性を示す。95%RH と高湿度条件においては、両者のプロトン伝導度、活性化エネルギーは同等であり、マトリクスとなる Nafion 部分が主なプロトン伝導パスであったため、Phy-PBINF の影響が小さかったと考えられる。一方 40%RH と低湿度条件になると、Phy-PBINF/Nafion 複合膜はナノファイバーを含まない Recast-Nafion 膜より顕著に高いプロトン伝導性を示し、その活性化エネルギーも小さい値となった。これは、低湿度条件になることでマトリクス Nafion 部のプロトン伝導が困難になったのに対し、ナノファイバー界面付近には低湿度で効率的なプロトン伝導領域が存在することに由来すると考えられる。図 5 右には、Phy-PBINF/Nafion 複合膜および Recast-Nafion 膜の低湿度(44%RH)における燃料電池発電試験の結果を示す。Recast-Nafion 膜では低湿度条件における低いプロトン伝導性に由来し、十分な出力特性が得られなかったのに対し、Phy-PBINF/Nafion 複合膜では顕著に高い特性を示した。今後、複合膜に適した電極設計や発電条件を検討することで、さらなる特性向上が期待される。また、ナノファイバーを複合化することによる力学特性の向上、ガスバリア性の向上も明らかにしており、従来の高分子電解質膜では達成困難な膜厚数 $\mu\text{m}$  の超薄膜においても燃料電池発電が可能であることを見い出している[16]。マトリクス電解質として、Nafion の他、SPI など他のスルホン化ポリマーでの同様の優れた特性を達成できることを明らかにしており[17]、酸ドーパ型ナノファイバー複合膜の有用性を実証している。

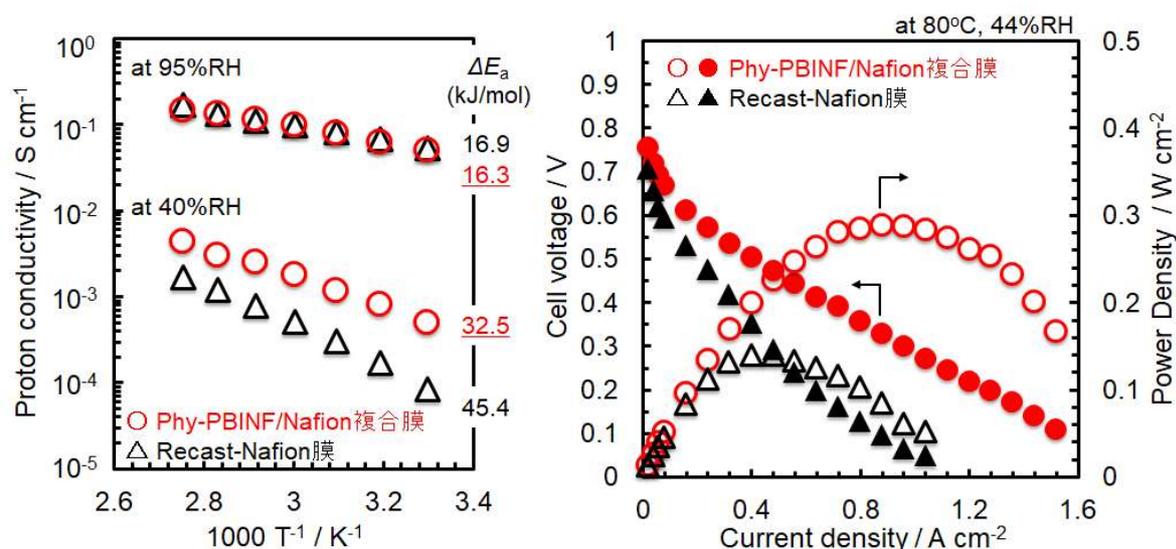


図 5. 酸ドーパ型ナノファイバー複合電解質膜(Phy-PBINF/Nafion)および Recast-Nafion 膜のプロトン伝導度および燃料電池発電特性(80°C, 40%RH) [16]

### 【まとめ・将来展望】

「芳香族系高分子ナノファイバー」を基盤とする各種複合電解質膜を作製し、従来達成が困難とされてきた低湿度におけるプロトン伝導性の向上を達成してきている。またナノファイバーの複合化により、プロトン伝導性に加え膜安定性やガスバリア性も同時に向上させることにも成功している。従来の高分子電解質膜には、プロトン伝導性と膜安定性やガスバリア性はトレードオフの関係(伝導度を向上させると安定性、バリア性が低下する)があることが一般的であり、本研究成果は当該研究領域のブレークスルーの一つである。また、低湿度でプロトン伝導を実現するために、スルホン酸とホスホン酸の組み合わせに着目した点、ナノファイバー表面に伝導経路を構築した点は他に類を見ないアプローチであり、革新的と言える。近年、我々と同様にヘテロな酸官能基の組み合わせや異種官能基を組み合わせたプロトン伝導が告され始めているが、プロトン伝導機構を含め理解がまだ十分でない面も多い。今後、官能基の組み合わせや組成を最適化することで、さらなる特性向上が期待される。

今後のPEFCは、100℃以上の高温、無加湿というさらに厳しい条件での利用が求められており、電解質膜のさらなる特性向上が必要である。当研究室で進めている酸ドーピング型ナノファイバー複合膜においては、以下のアプローチが有効と考えられる。

- ① ナノファイバー表面の効率的なプロトン伝導経路を拡大するため、ナノファイバー表面を酸性高分子や塩基性高分子、双性イオン分子などにより多層で修飾するアプローチ
- ② 複合膜中のナノファイバー比率を増大させ、ナノファイバー間の連結性を向上させるため、ナノファイバーを圧縮しナノファイバー間を溶着させるアプローチ
- ③ スルホン化ポリマーを含むブレンド高分子からナノファイバーを作製することで、ナノファイバー内部もプロトン伝導経路として活用するアプローチ

上記いずれも現在研究を進めており、各アプローチの有用性を明らかにしている。一部は論文報告に至っている[18]。

本研究は現在、2020年度より始まったNEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」において、「機能性ナノファイバーフレームワークを基本骨格とする低コスト・高耐久性電解質複合膜の研究開発(東京都立大学、研究代表者:川上 浩良)」として研究を推進している。ぜひまた別の機会に成果を報告したい。

### 【謝辞】

本研究の一部は、下記の助成を受けて行われました。関係各位に御礼申し上げます。

平成23-24年度 JST ALCA 研究開発課題探索(探索ステージ)「機能性ナノファイバーから構成される革新的デバイス開発」研究代表者:川上浩良(首都大学東京)、平成25-26年度 NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「低加湿作動型新規ナノファイバー含有電解質超薄膜の研究開発」研究代表者:川上浩良(首都大学東京)、平成26-27年度 NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム「超高気体透過分離薄膜を用いたエネルギー起源CO<sub>2</sub>の抜本的削減」研究代表者:川上浩良(首都大学東京)、平成28-30年度 東京都 経済交流促進のプラットフォーム事業「イオン伝導性ナノファイバーフレームワークから構成させる次世代型固体電解質膜の開発」研究代表者:川上浩良(首都大学東京)

また、首都大学東京/東京都立大学 川上研究室の学生・卒業生および共同研究企業など本研究に携わったすべての関係者に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会資料, [https://www.meti.go.jp/shingikai/energy\\_environment/suiso\\_nenryo/pdf/018\\_01\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/pdf/018_01_00.pdf) (2021年3月17日アクセス).
- [2] 経済産業省 ニュースリリース, <https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012.html> (2021年3月17日アクセス).
- [3] NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 詳細版(燃料電池分野), 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成29年12月.
- [4] T. E. Lipman, A. Z. Weber, *Fuel Cell and Hydrogen Production*, Springer, New York, 2018.
- [5] 田中 学, 川上 浩良, *燃料電池*, **19**, 29-33 (2019).
- [6] Manabu Tanaka, *Polym. J.*, **48**, 51-58 (2016) (Focus Review).
- [7] R. Takemori, G. Ito, M. Tanaka, H. Kawakami, *RSC Adv.*, **4**, 20005-20009 (2014).
- [8] G. Ito, M. Tanaka, H. Kawakami, *Solid State Ionics*, **317**, 244-255 (2018).
- [9] T. Tamura, H. Kawakami, *Nano Lett.*, **10**, 1324-1328 (2010).
- [10] T. Makinouchi, M. Tanaka, H. Kawakami, *J. Memb. Sci.*, **530**, 65-72 (2017).
- [11] T. Watanabe, M. Tanaka, H. Kawakami, *Nanoscale*, **8**, 19614-19619 (2016).
- [12] T. Watanabe, Y. Inafune, M. Tanaka, Y. Mochizuki, F. Matsumoto, H. Kawakami, *J. Power Sources*, **423**, 255-262 (2019).
- [13] K. Suzuki, Y. Iizuka, M. Tanaka, H. Kawakami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23767-23772 (2012).
- [14] D. Liu, M. Tanaka, H. Kawakami, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **28**, 181-186 (2015).
- [15] K. Yamazaki, M. Tanaka, H. Kawakami, *Polym. Int.*, **64**, 1079-1085 (2015).
- [16] M. Tanaka, Y. Takeda, T. Wakiya, Y. Wakamoto, K. Harigaya, T. Ito, T. Tarao, H. Kawakami, *J. Power Sources*, **342**, 125-134 (2017).
- [17] T. Ibaraki, M. Tanaka, H. Kawakami, *Electrochim. Acta*, **296**, 1042-1048 (2019).
- [18] T. Wakiya, M. Tanaka, H. Kawakami, *Membranes*, **11**, 90 (2021).