

スルホン化ポリイミドブレンドナノファイバー複合電解質膜の 作製と燃料電池特性

(都立大院 都市環境) ○水田裕樹, 西澤基貴, 岩崎皓太, 鈴木千翔, 田中学, 川上浩良

【要旨】

燃料電池のさらなる普及拡大には、高分子電解質膜の特性向上、特に高温低湿度条件でのプロトン伝導性の向上が不可欠である。本研究では、当研究室でこれまで報告してきたナノファイバー(Nf)複合電解質膜を改良し、スルホン化ポリマーとホスホン化ポリマーと塩基性ポリマーの3元ブレンドナノファイバー(SPI:PVPA:PBI Nf)を作製し、複合電解質膜を作製することでさらなる伝導性向上を目指した。

【緒言】

カーボンニュートラルの実現に向け、二酸化炭素を排出しない燃料電池が注目されている。なかでも固体高分子型燃料電池(PEFC)は、その低温作動、小型化が可能なことから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[®]に代表されるパーフルオロスルホン酸ポリマーが利用されてきた。しかし、Nafionは高温低湿度条件でのプロトン伝導性が十分ではなく、燃料電池利用を大型・商用モビリティへ拡大させるためには、高分子電解質膜には高温低湿を含む幅広い温湿度域での高いプロトン伝導性・ガスバリア性・膜安定性の向上が求められている[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、ナノファイバー複合電解質膜を作製してきた。例えば、ホスホン酸基を6つ有するフィチン酸(Phy)をドーブしたポリベンズイミダゾール(PBI)ナノファイバーと、マトリクスであるNafionを複合化させたナノファイバー複合電解質膜(Phy-PBINf/Nafion)は、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[2]。さらに、スルホン化ポリイミド(SPI)とPBIをブレンドし、Phyドーブした2元ブレンドナノファイバーはより優れた特性を示した[3]。本研究では、PBIとスルホン化ポリマーに加え、ホスホン化ポリマーであるポリビニルホスホン酸(PVPA)をブレンドした3元ブレンドNf(SPI:PVPA:PBI Nf)を作製し(Figure 1)、低湿度でのさらなるプロトン伝導性向上を目指した。

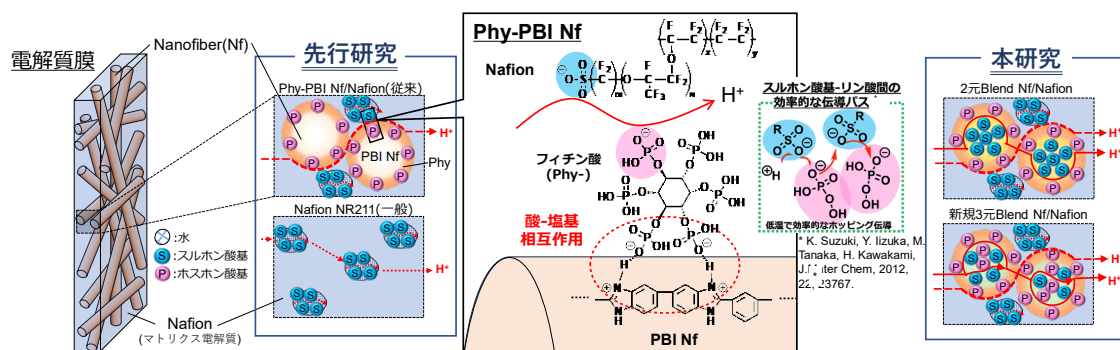


Figure 1. Concept of the blend polymer Nf composite membranes

【実験】

・新規三元ブレンド Nf(SPI:PVPA:PBI Nf)複合膜の作製

ブレンド溶液はまずPBIをDMFに溶解させ一晩攪拌、次にPVPAを加えて一晩攪拌、最後にSPIを加えて一晩攪拌して調製した(16wt%, SPI:PVPA:PBI=67:13:20)。SPI:PVPA:PBI Nfはエレクトロスピンニング法で作製した。エレクトロスピンニング装置ES-2000S(Fuence社製)のコレクター部位にアルミを設置し、ブレンド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 ml/minとして、装置内湿度15~20%と固定し、エレクトロスピンニングを行った。シリンジと基盤間の距離を10 cmとし、シリンジに26 kVの電圧を印加した。これにより、SPI:PVPA:PBI Nf不織布をアルミ上に積層した。得られたブレンドナノファイバーマットの空隙部分(約90%)にマトリクス溶液であるNafion分散液をキャストし乾燥することで、SPI:PVPA:PBI Nf/Nafion複合膜を作製した(Figure 2)。

比較として、従来のPhy-PBINf/Nafion複合膜および2元ブレンドNf複合膜(SPI:PBI Nf/Nafion)膜も同様の手順で作製した。

・形態観察、プロトン伝導性評価

ナノファイバーおよび複合膜は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により評価した。

電解質膜のプロトン伝導度は、交流インピーダンス法により解質膜の抵抗を測定し、式(1)に従い、伝導度を算出した。

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

s 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 (W)、 A は膜の断面積 (cm²) を示す。 A は膜幅と膜厚の積から算出した。

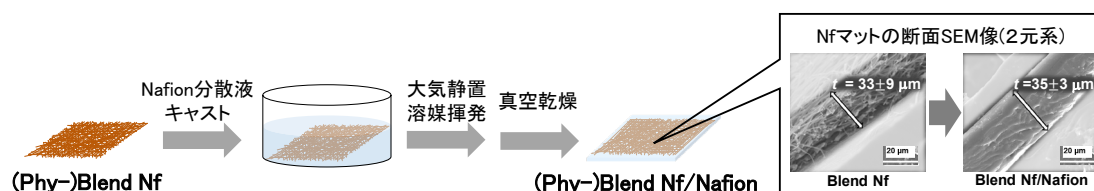


Figure 2. Fabrication of the blend Nf composite membranes

【結果と考察】

Figure 3 には、二元および三元ブレンド Nf の SEM 観察結果を示す。ファイバー平均直径はそれぞれ 536 ± 52 nm、 325 ± 79 nm であり、いずれも均一なファイバー形状を有することが明らかとなった。

	二元ナノファイバー	新規三元ナノファイバー
SEM画像		
ファイバー径	536 ± 52 nm	325 ± 79 nm

Figure 3. SEM images of blend Nfs

Figure 4 には、2 元ブレンド Nf 複合膜のプロトン伝導性評価の結果を示す。従来の Nf を含まない Recast-Nafion 膜や Phy-PBINF/Nafion 膜と比べ、SPI をブレンドしたことで Phy-PBI Nf/Nafion よりも高い伝導度を示した。また、高温低湿においてより顕著に伝導度向上が見られた。これは、ナノファイバー内部にもスルホン酸基が存在することで、プロトン伝導パスが拡大したためだと考えられる。

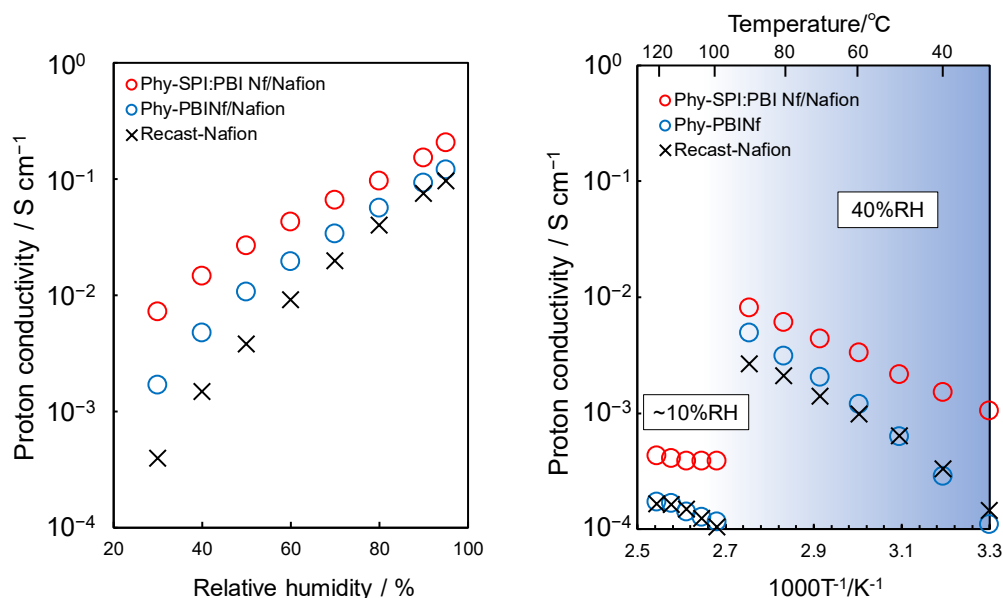


Figure 4. Proton conductivity of Phy-SPI:PBI Nf/Nafion, Phy-PBINF/Nafion, and recast-Nafion membranes.

Figure 5 には、SPI:PVPA:PBI Nf/Nafion 複合膜のプロトン伝導性結果を示す。PVPA をブレンドしたことで SPI:PBI Nf/Nafion よりもさらに高い伝導度を示した。これは、スルホン酸基-ホスホン酸基間の効率的なプロトン伝導パスが、従来の Nf 表面近傍に加え、ナノファイバー内部でも SPI と PVPA のブレンドにより生じた効果と考えられる。本研究により、異種酸官能基を Nf 内部で共存させる伝導度向上効果が明らかとなった。

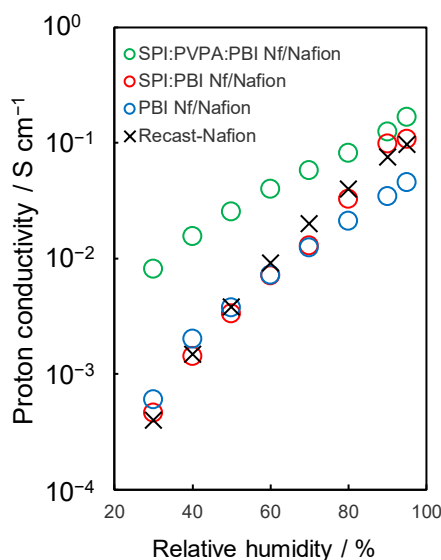


Figure 5. Proton conductivity of SPI:PVPA:PBI Nf/Nafion and other membranes.

【結論】

ナノファイバー複合電解質膜の特性向上を目指し、これまでの Phy-PBI Nf にスルホン化ポリマーである SPI およびホスホン化ポリマーである PVPA をブレンドさせることで新規 3 元ブレンド Nf を作製し、Nafion と複合化して Nf 複合膜を得た。Nf 内部にスルホン酸-ホスホン酸基間の効率的な伝導パスが形成され、新規 3 元ブレンド Nf 複合膜は、従来の Nf 複合膜よりも高いプロトン伝導性、特に低湿度においてより顕著な伝導度の向上が見出された。Nf 複合化によるガスバリア性や機械強度の向上も予想され、高温低湿度作動を必要とする次世代型燃料電池用の高分子電解質膜としての応用が期待される。

【謝辞】

本研究は、NEDO の助成事業「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」支援のもと行われた。この場を借りて感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] NEDO 「FCV・HDV 用燃料電池技術開発ロードマップ」 2023 年 2 月.
- [2] M. Tanaka, Y. Takeda, T. Wakiya, Y. Wakamoto, K. Harigaya, T. Ito, T. Tarao, H. Kawakami, *J. Power Sources*, 2017, 342, 125-134.
- [3] K. Suzuki, M. Tanaka, M. Kuramochi, S. Yamanouchi, N. Miyaguchi, H. Kawakami, *ACS Applied Polymer Materials*, **5**, 7, 5177-5188 (2023)