

導電性の向上を目指した電解液ドーパ剛直高分子架橋体フィルムの作製とインピーダンス分光法に基づく電解質膜の導電性評価

(岡山大院・自然) ○西岡凌平、木村尚敬、内田哲也

要旨

剛直な poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)の三次元架橋体のフィルムを作製した。得られた PBO network フィルムに電解液としてリン酸を含浸した高温用の電解質膜を作製した。電解質膜の導電率を向上させるために PBO network にピリジン環を導入した電解質膜を作製した。それぞれの電解質膜のインピーダンススペクトルから電解質膜中の電解液の拡散係数およびイオンの数密度を算出することでピリジン環の導入による導電率向上の原因について考察した。

1. 緒言

燃料電池のなかで電解質に高分子電解質膜を用いたものを固体高分子形燃料電池(PEFC)と呼ぶ¹⁾。PEFC は高温で利用することでシステムの小型化をはじめとする多くの利点が生まれる²⁾。しかし、PEFC に用いられている代表的な電解質膜である Nafion[®]は 80℃以上の高温ではイオン伝導性や機械的安定性が失われる³⁾。そのため、高温で使用可能な高分子電解質膜が求められている。本研究室では高温で使用可能な電解質膜として、リン酸を高分子膜に含浸した電解質膜を作製してきた。これまでに剛直高分子である poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)(Fig.1)を架橋させた PBO network (Fig.2)にリン酸を含浸した電解質膜(PA-PBO network)は高温でも使用できることがわかっている⁴⁾。PBO network は構造中にナノメートルスケールの空隙を有するため多くのリン酸を容易に含浸することができる。また、リン酸を含浸した高分子電解質膜においては高分子膜中に塩基性部分が存在することでプロトン伝導性が向上することが分かっている⁵⁾。そこで本研究室でも電解質膜の導電率の向上を目指して、塩基性官能基であるピリジン環を導入した電解質膜(PA-Pyr network)を作製してきた(Fig.3)。作製した電解質膜の導電率算出結果から(Fig.4)ピリジン環を導入することで電解質膜の導電率が向上することがわかっている。しかし、ピリジン環を導入したことで電解質膜の導電率が向上する詳細な理由はわかっていない。そこで、今回の検討ではその原因を明らかにするために電解質膜中のイオン伝導を評価した。既報⁶⁾に従ってインピーダンススペクトルから膜中のイオンの拡散係数とイオンの数密度を算出することでピリジン環の導入による導電率向上の原因について考察した。

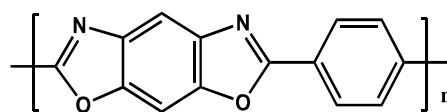


Fig.1 PBO の化学構造

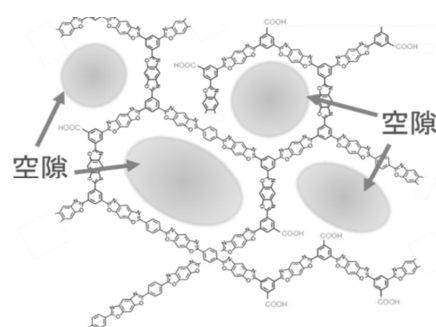


Fig.2 PBO network 構造の模式図

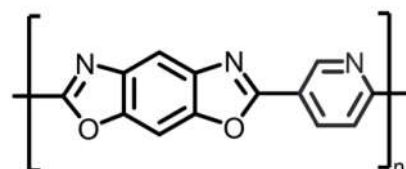


Fig.3 ピリジン環を導入した PBO の化学構造

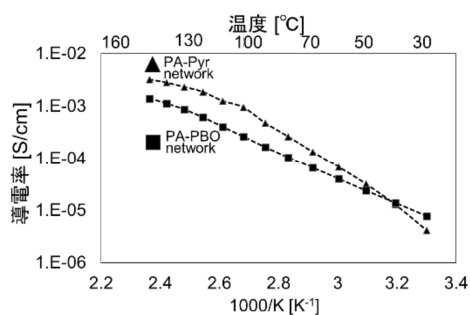


Fig4 作製した PA-PBO network と PA-Pyr network の導電率算出結果

2. 実験

2-1 PBO network フィルムと Pyr network フィルムの作製

既報⁴⁾に従い、4,6-Di(*tert*-butyldimethylsilylamino)-1,3-di(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzene (TBS-DAR)の合成を行った。窒素雰囲気下、室温で TBS-DAR、二官能基性のモノマーである terephthaloyl chloride (TPC)と三官能基性のモノマーである 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC)を TMC : TPC = 8 : 2 の仕込み比で溶媒として chloroform を用いて混合し重合を開始させて prePBO network ゲルを作製した。このゲルから chloroform を揮発させ、prePBO network フィルムを作製した。prePBO network フィルムに対してプレス成型を行った。その後、450℃で熱処理を行い、環化反応を進行させて PBO network フィルムを作製した。また、二官能基性のモノマーを pyridine-2,5-dicarbonyl chloride (PYCC)に変更して PBO network フィルムと同様の手順で Pyr network フィルムを作製した。作製した PBO network フィルムと Pyr network フィルムの見かけ密度を算出し、PBO 繊維の密度 (1.54 g/cm³)を用いて空隙率を算出した。

2-2 リン酸ドーブ PBO network フィルムとリン酸ドーブ Pyr network フィルムの作製

得られた PBO network フィルムと Pyr network フィルムを 100℃のオルトリン酸に 3 日間浸漬した。得られたフィルムを乾燥させた後にメタノールに浸漬することでリン酸ドーブ PBO network フィルム(PA-PBO network)とリン酸ドーブ Pyr network フィルム(PA-Pyr network)を得た。リン酸ドーブ前後のフィルムの重量からリン酸含有度を算出した。

2-3 作製した電解質膜のインピーダンス測定

インピーダンスアナライザー (keysight 社製 4294A プレシジョンインピーダンス・アナライザ) を用いて、PA-PBO network と PA-Pyr network の 30℃から 150℃におけるインピーダンス測定を行った。インピーダンスは周波数範囲 40Hz から 110MHz で測定した。

2-4 作製した電解質膜の拡散係数およびイオンの数密度の算出

既報⁶⁾に従って電解質膜の等価回路から導出した式を基に得られたスペクトルにフィッティングを行い、電解質膜の拡散係数およびイオンの数密度を算出した。

3. 結果と考察

3-1 PA-PBO network および PA-Pyr network の作製結果および導電率、電解質膜中の拡散係数とイオンの数密度の算出結果

作製した PBO network フィルムおよび Pyr network フィルムの空隙率と PA-PBO network および PA-Pyr network のリン酸含有度算出結果を Table1 に示す。どちらのフィルムも同程度の空隙率およびリン酸含有度を示した。この結果から元のフィルム重量に対して 1.5 倍程度のリン酸を有する電解

Table1 PBO network フィルムと Pyr network フィルムの空隙率とリン酸ドーブ後のリン酸含有度の算出結果

	PA-PBO network	PA-Pyr network
空隙率(%)	44	46
リン酸含有度(%)	153	162

質膜の作製に成功したことが分かった。次にインピーダンスのリアクタンス成分から算出した PA-PBO network と PA-Pyr network におけるリン酸の交流電場における緩和時間と温度の関係を **Fig.5** 示す。結果からどちらのフィルムも約 100°C を境に高温と低温では温度に対する緩和時間の変化の傾きが異なることが分かった。高温では緩和時間はほとんど変化しなかった。一方で低温では温度が高くなるにつれてリン酸の交流電場に対する緩和時間が短くなった。次に PA-PBO network と PA-Pyr network 中のリン酸の拡散係数算出結果を **Fig.6** に示す。PA-PBO network と PA-Pyr network どちらも同程度の拡散係数を示した。どちらも拡散係数は 120°C では約 $4 \times 10^{-6} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ であった。パルス磁場勾配核磁気共鳴法を用いてオルトリン酸中のプロトンの拡散係数を測定した研究⁷⁾でも今回の値と同程度の拡散係数を示した。このことから今回、拡散係数やイオンの数密度を算出するため用いた手法は PBO network フィルムでも十分に使えることが確認できた。また、高温では拡散係数はほとんど変化しなかった。一方で低温では温度が高くなるにつれてリン酸の拡散係数は急激に増加した。これは低温ではリン酸の粘性が高く、温度が上昇することによってリン酸の粘度が急激に低下したためである。これらのことから高温と低温での緩和時間の温度に対する変化の傾きの違いはリン酸の粘度の変化が原因であることが分かった。次に PA-PBO network と PA-Pyr network のイオンの数密度算出結果を **Fig.7** に示す。結果からピリジン環を導入することでイオンの数密度がどの温度でも向上することが分かった。この原因を電解質膜中の各化学種の pKa を基に考察した。まず初めに、オルトリン酸 (H_3PO_4) の pKa は約 1.9⁷⁾、リン酸イオン (H_2PO_4^-) の pKa は約 6.7⁷⁾ である。ここでベンゼン環の共役酸の pKa は約 -24⁸⁾ であり先に挙げたどちらの化学種の pKa よりも小さい。そのためリン酸中でベンゼン環はほとんどプロトン化しない。一方でピリジン環共役酸の pKa は約 5.3⁹⁾ でありオルトリン酸の pKa よりも高く、リン酸イオン (H_2PO_4^-) の pKa よりも低い。つまりリン酸イオン (H_2PO_4^-) よりも強い酸である一方でリン酸よりも弱い酸である。そのためリン酸中ではピリジン環はプロトン化されてリン酸やリン酸やリン酸

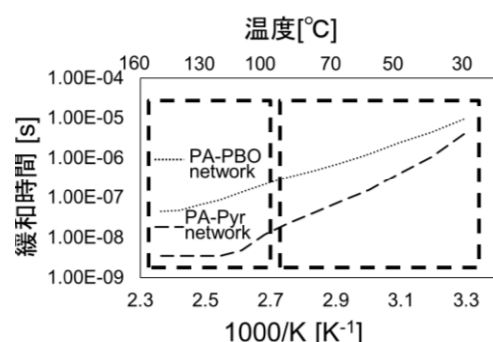


Fig.5 PA-PBO network と PA-Pyr network におけるリン酸の交流電場に対する緩和時間

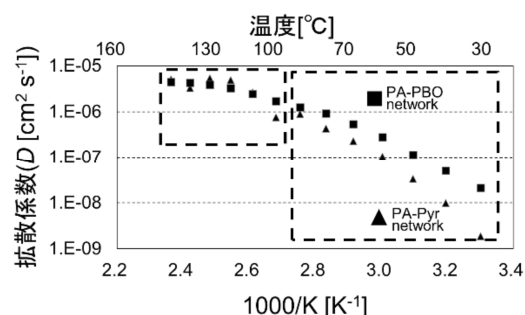


Fig.6 PA-PBO network と PA-Pyr network 中のリン酸の拡散係数算出結果

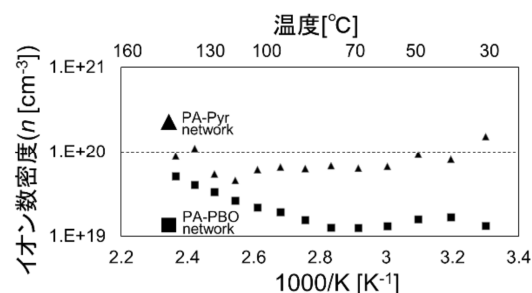


Fig.7 PA-PBO network と PA-Pyr network 中のイオンの数密度算出結果

イオンとプロトンの受け渡しをおこなっていると考えられる。その結果ベンゼン環をピリジン環に変えることで電解質膜中イオンの数密度が増えたと考えられる。以上のことからピリジン環を導入したことで電解質膜の導電率が向上する (Fig.8) 詳細な理由が分かった。初めに低温では電解質膜の導電率の大小関係はリン酸の粘性が与える影響が大きいためどちらのフィルムでも同程度の導電率を示す。その後温度が上がり、リン酸の粘度とその影響が低下するにつれて膜中のイオンの数密度が高い PA-Pyr network の導電率は PA-PBO network の導電率より高い値を示すということが今回の検討から分かった。

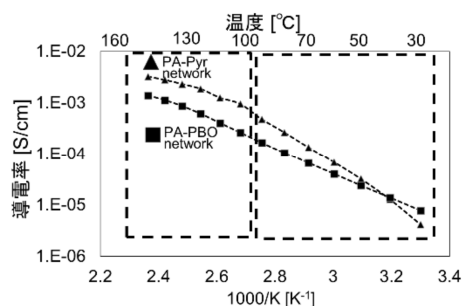


Fig.8 PA-PBO network と PA-Pyr network の導電率算出結果

4. 結論

- 電解質膜のインピーダンススペクトルを解析することで電解質膜中の電解液の拡散係数や膜中のイオンの数密度を概算することができた。
- PBO network フィルム中のベンゼン環をピリジン環にすることで電解質膜中のイオンの数密度が増えた結果、電解質膜の導電率が向上することが分かった。
- 低温ではリン酸の粘性が高いため、電解質膜中でもリン酸は低い拡散係数を示すことが分かった。
- 温度が高くなるとリン酸の粘度の影響が小さくなるためイオンの数密度の大小関係と導電率の大小関係が一致した。

5. 参考文献

- (1) S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources*, **130**, 61-76 (2004)
- (2) S.S. Araya, F. Zhou, V. Liso, *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 21310-21344 (2016)
- (3) S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 9349-9384 (2010)
- (4) T. Uchida, *et al.*, *J. Photopol. Sci. Technol.* **28**, 163-167 (2015)
- (5) Zeis Roswitha, Beilstein, *J. Nanotechnol.*, **6** (1), 68-83 (2015)
- (6) A. K. Arof, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 1856-1867 (2014)
- (7) Jn-Patrick Melchior, Klaus-Dieter Kreuer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 587-600
- (8) Ivori K., *et al.*, *J. Org. Chem.*, 6202-6208 (2000)
- (9) Song, Yang *et al.*, *Journal of Catalysis*, **344**, 263-272 (2016)