

炭化水素系電解質膜の前処理過程におけるプロトン伝導パスの形成メカニズム

Formation mechanism of proton conductive path on preprocess of hydrocarbon-based electrolyte membrane

山田 悟史¹⁾

Norifumi YAMADA

大平 昭博²⁾

Akihiro OOHIRA

¹⁾ 高エネルギー加速器研究機構

²⁾ 産業技術総合研究所

(概要)

カーボンニュートラルに向けた取り組みの一環として、水電解技術の鍵となるコンポーネントの1つであるアイオノマーについて、汎用エンジニアリングプラスチックをベースにプロトン伝導度と高温環境における安定性の両立を図ったアイオノマーの開発を行っている。本研究では、アイオノマーにプロトン伝導を持たせる際に必要な温水処理過程において、アイオノマー内部で生じる構造変化を調べるために中性子小角散乱を用いた評価を行った。得られた結果は温水処理によってアイオノマー内部にナノ構造が形成されることを示しており、これは水が浸透し、プロトンの伝導パスとなる水のネットワーク構造がアイオノマー内部に形成されることに対応していると考えられる。

キーワード:

アイオノマー、プロトン伝導、中性子小角散乱

1. 目的

近年、温暖化を抑制するための手段として、カーボンニュートラル(CN)に向けた研究開発が活発に行われてきている。CNを実現するためには、太陽光や風力などの変動性再生可能エネルギーの導入拡大が必須であるが、不安定な電源である再エネを安定的に活用するためには、変動する電力を調整し、必要な時に電力の出し入れを可能とする大規模な蓄電池や長期保管や輸送性に優れ、エネルギーの地産地消に期待が寄せられる水素への転換技術の開発が鍵となる。電力を利用した水素への転換技術として有望視されているのが水電解技術であり、中でも固体高分子形水電解(SPE)は水素生成速度が大きく、世界中で研究開発が行われている。この際、性能向上の鍵となる要素の一つがプロトン伝導を担う電解質膜で、現在はスルホン酸系アイオノマーであるナフィオンが広く用いられているが、ナフィオンは100℃付近にガラス転移温度を有するために高温環境においては安定性が失われ、性能が低下するという課題がある。

この問題に対し、我々は汎用エンジニアリングプラスチックをベースにプロトン伝導度と高温環境における安定性の両立を図るために、スルホン化ポリエーテルスルホン(図1)やスルホン化ポリエーテルケトンを用いて検討を進めているが、これらの電解質膜は耐熱性には優れているものの、プロトン伝導度がナフィオンに比べて低いことが課題である¹⁾。このような状況の中、申請者らは電解質膜の水処理温度を上げるという簡便な処理によって、図1のようにイオン交換容

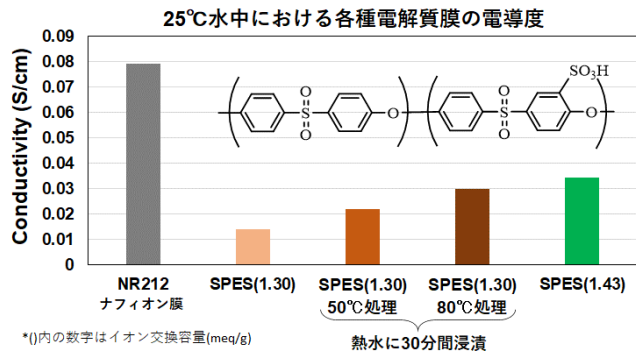


図1: 各種アイオノマーのプロトン伝導度。本研究で着目するスルホン酸系アイオノマーは、温水による前処理でプロトン伝導度が大きく向上する。

量を増加させた場合と同様にプロトン伝導度が増加することを確認した。これは、膜内に水が浸透し、プロトンパスの連結性が向上したものと考えられ、そのメカニズムを明らかにすることで、より高性能な炭化水素アイオノマーの設計・開発に繋がることを期待される。

本研究の目的は、前述の温水による前処理過程において、プロトン伝導パスの形成過程を観測し、プロトン伝導度が向上するメカニズムを理解することである。このパスはアイオノマーに取り込まれた水の構造に対応しており、中性子小角散乱装置 SANS-J II で観測可能な Q 領域にピークが観測される。図 2 は X 線小角散乱(SAXS)を用いた予備実験の結果を示しており、50°Cにおける温水処理の前後でプロトン伝導パスの相関に対応するピークが成長していることがわかる。これは、電気伝導度の向上と関連があると考えられるが、定量的に評価するためには、水のコントラストのみを変化させる実験が有効である。そこで、本研究では水のコントラストを変えた SANS 実験により、プロトン伝導パスの形成過程を定量的に評価することを試みる。

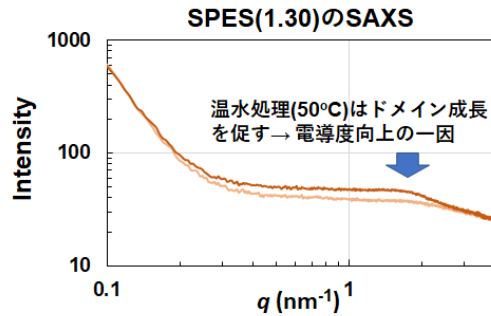


図 2 : SAXS による予備実験の結果。温水処理による構造変化を確認できた。

2. 方法

中性子小角散乱実験は JRR-3 の SANS-J を用いて行った。実験はカメラ長 2m と 10m で切り替えながら行い、低 Q 領域は 2m の小角バンクを、高 Q 領域は 10m の前置検出器(30.5deg)を用いることによって 0.2 nm⁻¹から 5 nm⁻¹の広い Q 領域のデータを測定した。

試料は厚さ 0.02~0.03 mm の試料を 10 枚積層し、これを 0.5 mm 厚の試料セル中に浸漬して実験を行った。作成した試料は未処理のものを最初に測定し、これに 4 時間アニール処理を加えた試料と比較することにより、ナノ構造がどのように変化するかを評価した。

3. 結果及び考察

図 3 に得られた典型的な SANS プロファイルを示す。水に浸漬した直後の試料は水の種類によらず、共にフラットなプロファイルを示している。これは、アイオノマー内部にナノ構造が存在していないことを意味しており、水が内部に浸透できず、アイオノマーが一様に分布していることを示唆している。一方、温水処理後の試料については低 Q 側でシグナルが立ち上がり、特に Q=1 nm⁻¹付近に特徴的なショルダーを有するプロファイルが観察された。これは温水処理によって水が内部に浸透し、その水がアイオノマー中でプロトンの伝導パスとなるネットワーク構造を形成していると考えることができ、特に重水と軽水のコントラスト差を評価することによって、構造因子と形状因子を分離することが可能となる。

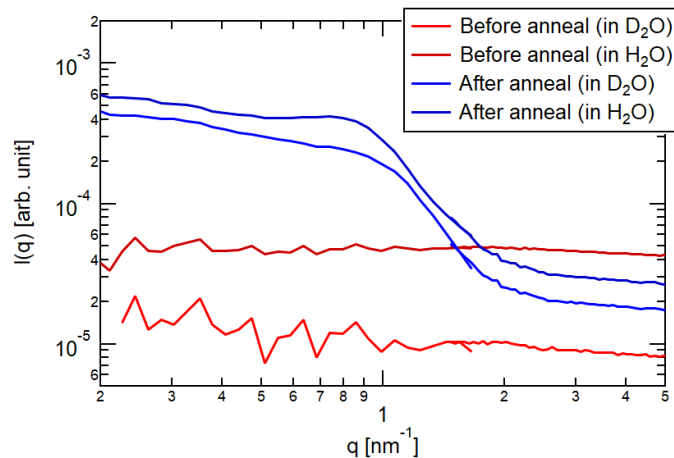


図 3 : SANS 実験の結果。温水処理前の試料では内部構造が存在しないため平坦なプロファイルとなっているが、温水処理により内部に水が浸透し、そのネットワーク構造に起因したピークを観測することに成功した。

詳細については現在解析中で、2023 年度に行う実験の結果と合わせて論文としてまとめる予定である。

4. 引用(参照)文献等

1. A. Ohira *et al.*, *Int J Energy Res.* 2021, **45**, 19405–19412.