

# 添加剤により誘起される炭化水素系電解質膜における プロトン伝導パスの形成メカニズム

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

山田 悟史<sup>1)</sup>

Norifumi YAMADA

大平 昭博<sup>2)</sup>

Akihiro OOHIRA

<sup>1)</sup> 高エネルギー加速器研究機構

<sup>2)</sup> 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向上させる添加剤について、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。得られた結果は添加剤によってアイオノマー内部にナノ構造が大きく変化することを示しており、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<sup>1)</sup>。このような状況の中、我々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

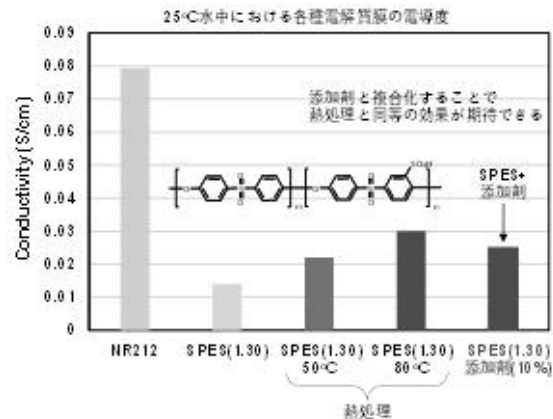


図1：各種アイオノマーのプロトン伝導度。添加剤を加えた系では熱処理と同レベルのプロトン伝導度を示す。

えられ、2022 年度に採択された課題により、それを確認することができた (図 2)。一方、イミダゾール環を有する添加剤を別の電解質膜に混合すると水のナノチャンネルが形成され、プロトン伝導が促進されたという報告がある<sup>2</sup>。実際、SPES にこれを適用すると熱処理と同等レベルのプロトン伝導度を示すことが確認されており (図 1)、有望な改質手法として期待できる。

そこで本課題では、温水処理に引き続き、添加剤による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を目的に実験を行った。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。この水の構造は、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り、これを用いる事で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。

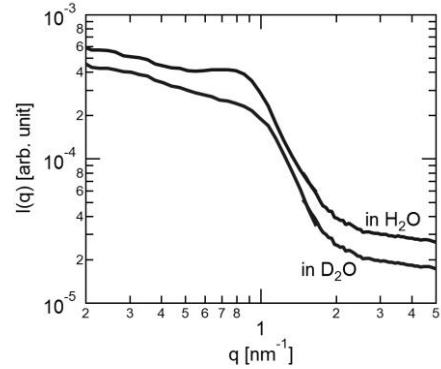


図 2 : SANS による予備実験の結果。温水処理による構造変化を確認でき

## 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 2 m と 10 m で切り替えながら行い、低  $q$  領域は 2 m の小角バンクを、高  $q$  領域は 10 m の前置検出器(30.5deg.)を用いることによって  $0.2 \text{ nm}^{-1}$  から  $5 \text{ nm}^{-1}$  の広い  $Q$  領域のデータを測定した。試料は厚さ  $0.01 \text{ mm}$  の試料を 10 枚積層し、これを  $0.5 \text{ mm}$  厚の試料セル中に浸漬して実験を行った。

## 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。無添加の試料は  $1 \text{ nm}^{-1}$  を超える高い  $q$  領域で水のネットワークに対応するピークが現れたのに対し、添加剤を加えた試料では  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  程度までピーク位置が低  $q$  領域にシフトしている。これはネットワーク構造の相関距離が添加剤により大きくなっていることを意味しており、イオン交換容量(IEC)の増加によっても大きくなっている。また、添加剤を加えた場合のみ、IEC が少ない試料において低  $q$  領域で強い立ち上がりが観測された。興味深いことに、この立ち上がりが観察された試料は、イオン交換容量が小さいにもかかわらず、高い電気伝導度を示しており、添加剤による電気伝導度向上のメカニズムを理解する鍵になると期待できる。

詳細については現在解析中で、他の実験結果を組み合わせることにより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.* **45** (2021) 19405–19412.
2. D. Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 4051.

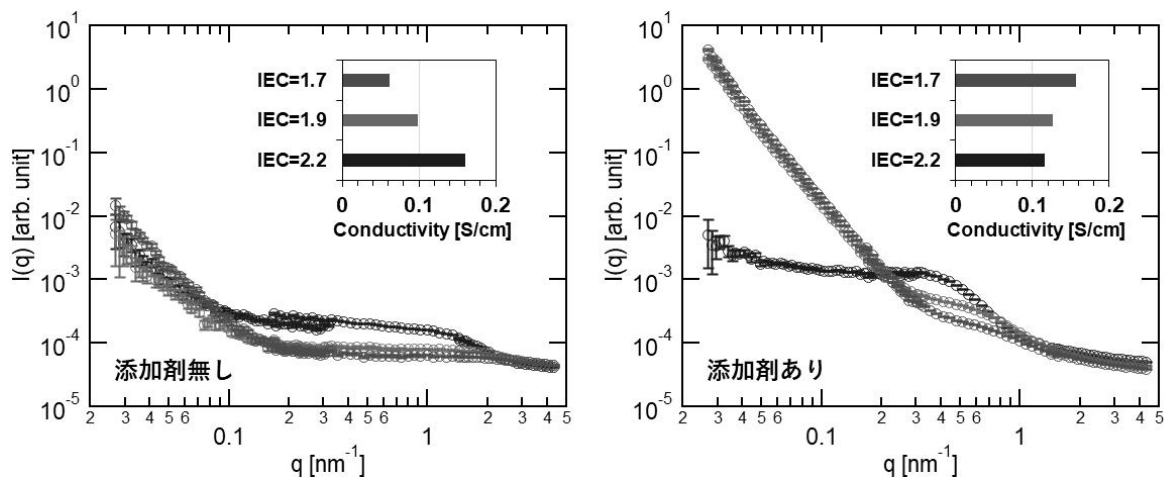


図 3 : SANS 実験の結果。添加剤の有無とイオン交換容量(IEC)の違いによって水のネットワーク構造の構造因子に起因したピーク位置や低  $q$  領域の立ち上がりの有無が変化することが示された。