籠状シリケート高分子を支持体とした電解質材料の評価

Evaluation of Electrolyte Materials with Support Membranes of Cage-Forming Silicate Polymers

奥田　寛大、藤田　正博、竹岡　裕子、陸川　政弘
Kanta Okuda, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa
上智大学　理工学部物質生命理工学科
Department of Materials and Life Sciences, Sophia University

概要：燃料電池の電解質膜にプロトン性イオン液体を応用するにあたり、漏出防止のための新規疑似固体化方法を検討している。本研究では籠状シリケートとメタクリル酸メチルのコポリマーからなる多孔質モノリスにプロトン性イオン液体を含浸させ、それらの物性を評価した。モノリスの骨格径、空隙率はコポリマーの共重合比によって制御することができた。XPS、XRD の結果、作製したモノリス中において、無機成分であるシルセスキオキサン（POSS）の籠状構造は均一に存在していることがわかった。イオン液体を含浸させた多孔質モノリスの５％熱重量減少温度は290 ℃以上であり、電解質膜として用いるのに十分な耐熱性を示した。イオン液体を含浸させた多孔質モノリス膜のイオン伝導度は、室温において 10^{-3} S cm^{-1} 程度であった。多孔質モノリスの成分および共重合比がイオン液体のイオン伝導性に影響を及ぼすことが分かった。

Abstract: In order to develop polymer electrolyte membranes for fuel cells, porous monoliths were fabricated from copolymers of cage-formed silicate and methyl methacrylate and were impregnated with a protic ionic liquid. The properties of composite membranes were evaluated. The skeletal diameter and porosity of monolith could be controlled by the polymerization ratio. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) which was an inorganic component existed uniformly in the monolith as a result of XPS and XRD. The onset thermal decomposition temperatures of monoliths were more than 290 ℃, indicating that the thermal stability was enough as polymer electrolyte membranes. The ionic conductivity value of the membranes impregnated with the IL was about 10^{-3} S cm^{-1} at room temperature.

***Key Words*:** Polymer monolith, Thermally induced phase separation, Protic ionic liquid, Composite, Polymer electrolyte membrane

１．はじめに

固体高分子膜形燃料電池（PEMFC）は高い理論発電効率[1]や連続的発電が特長であり、コージェネレーションシステム化が可能であるため、さらなる普及が期待される。100 ℃以下での作動に関しては高い水準で進歩を遂げているものの、稼働温度の限定[2]、白金触媒の使用、燃料精製のコスト、低温での稼働のため排熱の利用が難しいといった課題の解決がさらなる普及には不可欠である。より高温下での稼働が電極反応を促進し、かつ一酸化炭素への耐性の向上による燃料の前処理の簡略化が可能となり[3]、コストの削減につながる。Nafion® のような商用レベルのパーフルオロ系の電解質膜[4]においても、高湿下におけるプロトン伝導性が特筆されているものの、稼働温度を 100 ℃以下の温度に制限しており、中温燃料電池のアプリケーションは制限されているのが現状である。上記の理由により、無加湿高温条件における稼働が望まれる。

イオン液体（IL）は室温で液状の塩であり、難揮発性、難燃性を特長とする液体である[5]。熱的安定性が高く、水を媒体とせずにイオン伝導性も高いため、IL を燃料電池用電解質として応用できれば、無加湿高温条件下での稼働が期待される。Brønsted 酸・塩基の中和反応により形成されるプロトン性イオン液体（PIL）[6)－8)]が燃料電池用電解質として注目を集めている。渡邉らは特定の PIL 中において HOR、ORR が進行し、燃料電池への応用が可能であることを報告した[9]。一方、液体である IL を電解質として応用するには漏出等を防ぐための固体化が必要である。これまで IL の固体化方法として、IL のゲル化[10]やポリマーとの複合膜[11]などが研究されてきた。従来系はマトリックスであるポリマーと IL が相溶するため、ポリ

マーの含有量が増加するにつれてイオン伝導度が単調に低下する。

本研究では、マトリックスとしてポリマーモノリスに着目した。モノリスとは多孔質物質であり、空隙と骨格が三次元的に連続した構造体である[12]。ポリマーモノリスにILを含浸した複合膜は非相溶系であり、ILの特長を損なうことなく疑似固体化が可能になる。さらに、モノリスは空隙率が高いことも特長であるため、ILの含有量を高めることもできる。今回はPILとしてdiethylmethylammonium trifluoromethane sulfonate（[dema][OTf]）を合成し、籠状シリケート系多孔質モノリスに含浸させることで複合化を行い、それら複合膜の諸特性を評価した。

2．実験方法

既報[13]に従い、重合開始剤としてazobisisobutyronitrile を用いたmethacryl isobutyl POSS（MAPOSS）とmethyl methacrylate （MMA）のラジカル重合をトルエン中で行うことにより、コポリマーであるP*r*Mを合成した（図1）。精製はメタノールにより再沈殿を行った。仕込み比は重量比でPOSS : MMA = 0 : 100、1 : 99、5 : 95、10 : 90とした。これらをP*xr*M*y*と表記し、*x*と*y*はそれぞれMAPOSSとMMAの重量比を示す。^{1}HNMRおよび元素分析により同定を行い、GPCにより分子量を求めた。

各P*xr*M*y*をエタノールと水の混合溶媒（体積比 4 : 1）に60℃で溶解させた後、室温まで放冷し白色固体を析出させた。それら白色固体をイオン交換水で洗浄し、60℃において減圧乾燥することで多孔質モノリスを得た。PILである[dema][OTf]を既報に従い合成した[14]。減圧下において各P*xr*M*y*モノリスに[dema][OTf]を含浸させ、P*xr*M*y*複合膜を作製した。モノリスの空隙率は以下の式に従い算出した。

$$x = \{1 - (m_m/d_p)/V_m\} \times 100$$

ここで、x：空隙率、m_m：モノリスの質量、d_p：ポリマーの密度、V_m：モノリスの体積である。

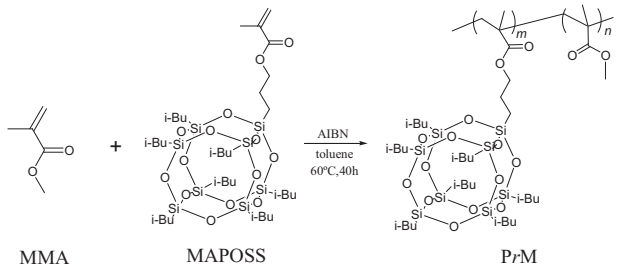

図1　P*r*Mの合成
Fig. 1　Synthesis of P*r*M.

合成したコポリマー、モノマーであるMAPOSSについて、X線回折測定（XRD、CuKα、Rigaku RINT 2000）を行った。走査型電子顕微鏡（SEM、日立製作所 S-4500）を用いてポリマーモノリスの微細構造を評価した。X線光電子分光装置（XPS、PHI 5000 Versa Probe Ⅱ, ULVAC-PHI, Inc.）を用いてモノリス表面の組成を調査した。各P*xr*M*y*モノリスおよびIL含浸P*xr*M*y*複合膜の熱重量分析（TG、日立ハイテク　TG-DTA 7200、温度：25℃～500℃、昇温速度：10℃ min^{-1}）を行った。レーザーラマン分光光度計（日本分光 NRS-3100、励起波長 532.03 nm）を用いて、各P*r*M、[dema][OTf]、およびIL含浸P*xr*M*y*複合膜のラマン分光測定を行った。各共重合比のIL含浸P*xr*M*y*複合膜のインピーダンス測定（インピーダンスアナライザーSI 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE/ ANALYZER、Solartron、恒温槽：SH-241、ESPEC CORP.、温度：－40℃～60℃、各温度での保持時間20 min、セル：密閉型）を行った。サンプルは測定前に真空加熱乾燥し、セルはアルゴン雰囲気下のグローブボックス内において密閉した。

3．結果および考察

各重合比のモノリスの断面をSEMによって観察した結果を図2に示す。いずれのポリマーにおいても多孔質な構造体を形成していることが確認された。P0*r*M100モノリスの骨格径は約460（±40）nmであった。P1*r*M99、P5*r*M95およびP10*r*M90モノリスの骨格径は、それぞれ約810（±80）、約620（±60）、約530（±70）nmとなり、いずれもP0*r*M100モノリスの骨格径よりも大きく、POSSの共重合比の増加に伴いモノリスの骨格径は微細化する傾向を示した。分子サイズの大きなPOSSが含有されることで骨格径が増加したことと、POSS共重合比の増加に伴

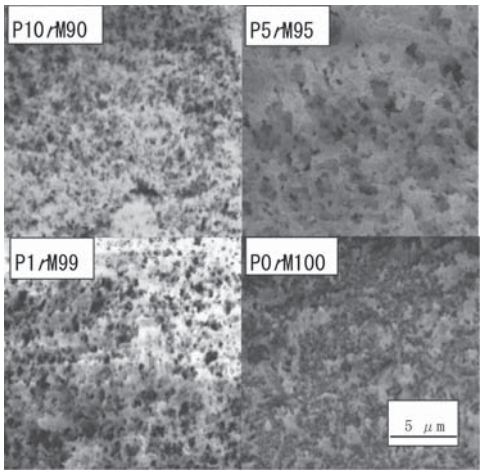

図2　P*xr*M*y*モノリスの電子顕微鏡像
Fig. 2　SEM images of P*xr*M*y* monoliths.

い、溶媒への溶解性が低下し、相分離の速度が向上したことで骨格径の成長が抑えられたことに因るものと考えられる。P0 *r*M100、P1 *r*M99、P5 *r*M95 および P10 *r*M90 モノリスの空隙率は、それぞれ 84、81、83、86％であった。モノリスの骨格径と空隙率は相関を示した。P0 *r*M100、P1 *r*M99、P5 *r*M95 および P10 *r*M90 の密度は、それぞれ 1.180、1.182、1.223、1.252 g cm^{-3}であった。POSS の共重合比の増加に伴いポリマーの密度は増加する傾向を示した。各モノリス作製は同質量の P*xr*M*y* を用いて行ったため、ポリマーの密度が高いモノリスほど空隙率が増加したと推察される。

MAPOSS と各 P*xr*M*y* の XRD 測定の結果を図 3 に示す。PMMA ホモポリマーである P0 *r*M100 は非晶質であり、結晶質に由来する回折は観測されなかった[15]。MA-POSS モノマーにおいては、結晶構造に起因する回折が 9°（9.8 Å）および 18°（4.9 Å）に観測された。籠状構造内の Si-O-Si 距離はおよそ 5 Å であり[16]、18° の回折と一致した。POSS は結晶性凝集体を形成し[17]、その結晶構造は六方晶系である[18]。9° の回折は籠状骨格より大きいため、POSS の分子間距離に基づく回折と考えられる。結晶性を有する POSS を含有するコポリマー（P1 *r*M99、P5 *r*M95、P10 *r*M90）に関して、POSS の結晶構造に由来する特徴的な回折は見られず、アモルファスであることが示唆された。比較のため、POSS の共重合比がさらに高い P 75 *r*M 25 と P60 *r*M40 を合成し、X 線回折測定を行った。これらのポリマーにおいては POSS に起因するブロードな回折がモノマーと同じ位置に観測された。POSS の共重合比が低い P0 *r*M100、P1 *r*M99、P5 *r*M95、P10 *r*M90 においては、ポリマー中における POSS 濃度が低いために POSS 同士の凝集が観測されなかったものと考えられる。P10 *r*M90 モノリスの XPS 測定の結果を図 4 に示す。モノリス表面においてポリマー中の C、O、Si の電子軌道由来のスペクトルが観測された。モノリスの形成機構は熱誘起による液－液相分離とそれに伴う析出である。溶媒に対して親和性の低い POSS が核となってモノリス骨格の成長が起きることで表面に現れている Si の割合は共重合比に比べて低くなると予想された。しかし、ポリマーバルクの Si、C、O 組成比と XPS で見積もられたモノリス表面における組成比は同じ程度であり、P*xr*M*y* モノリス中で POSS は偏在することなく、均一に分散していることが分かった。これらの結果は P*xr*M*y* がランダム共重合体であり、POSS 分子間の距離が広いためと考えられる。

IL を含浸した複合膜の熱分析の結果、いずれの P*xr*M*y* 複合体も 5％熱重量減少温度は 290 ℃以上であった。5％熱重量減少温度がいずれも 260 ℃以下であった P*xr*M*y* モノリスよりも優れた耐熱性を示した。5％熱重量減少温度が 319 ℃である [dema][OTf] の高い耐熱性に基づくと考えられる。

図 5 に P10 *r*M90、[dema][OTf]、[dema][OTf] を含浸した P10 *r*M90 複合膜のラマンスペクトルを示す。P10 *r*M90 のスペクトルでは ν (C-O-C) が 811 cm^{-1} に観測された。[dema][OTf] のスペクトルでは ν (S=O) が 1226、1031 cm^{-1} に、ν (S-O) が 759 cm^{-1} に観測された。[dema][OTf] 含浸 P10 *r*M90 複合膜において、新たな吸収は観測されなかったが、ν (S=O) がそれぞれ 1228、1033 cm^{-1} に観測され、高波数側にシフトした。P10 *r*M90 と [dema][OTf] の複合化によってモノリス表面の PMMA と IL の間に物理的相互作用が生起したもの

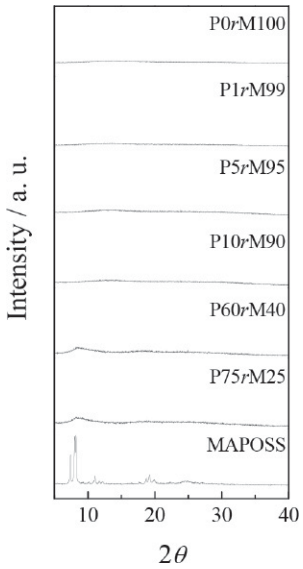

図３　P*xr*M*y*およびMAPOSSのXRDパターン
Fig. 3　XRD patterns of P*xr*M*y*s and MAPOSS.

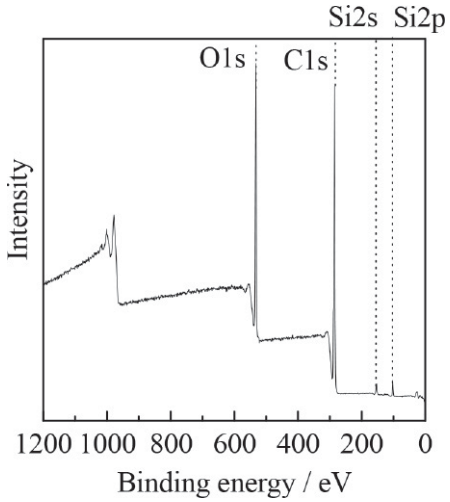

図４　P10*r*M90のXPSスペクトル
Fig. 4　XPS spectra of P10*r*M90 monolith.

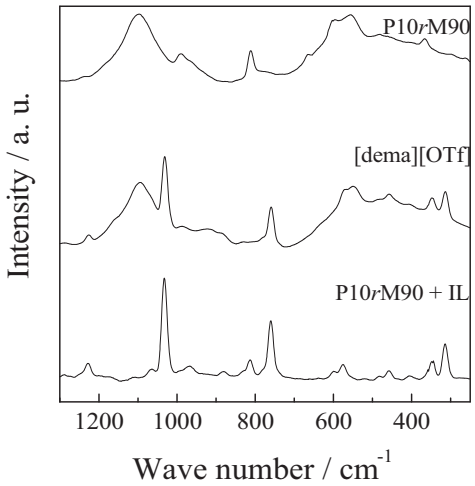

図５　P10*r*M90、[dema][OTf]、IL含浸P10*r*M90複合膜のラマンスペクトル

Fig.５　Raman spectra of P10*r*M90, [dema][OTf], P10*r*M90/IL composite membrane.

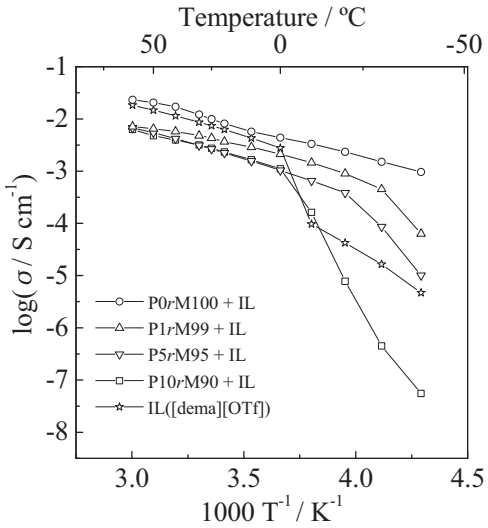

図６　[dema][OTf]および[dema][OTf]含浸P*xr*M*y*複合膜のイオン伝導度のアレニウスプロット

Fig.６　Arrhenius plots of ionic conductivities for [dema][OTf] and P*xr*M*y* composite membranes impregnated with [dema][OTf].

と考えられる。シフト幅は狭いため、P10 *r*M90 複合膜中においてPMMAと[dema][OTf]の相互作用は弱いことが示唆された。PMMAと疎水性ILは均一に混ざり合い、イオンゲルとなることが報告されている[19), 20)]。一方、親水性ILである1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborateの場合、モノマーであるMMAとILが相分離し、均一に混ざらない[21)]。[dema][OTf]は親水性であるため、PMMAとの相互作用は弱いと推察され、ラマンスペクトルの結果と一致する。P*xr*M*y*複合膜を圧縮するとILの漏出が観察された。ILを含浸させたP10 *r*M90複合膜を洗浄してILを除去した後にSEM観察を行ったところ、モノリス構造が保持されることを確認した。ポリマーモノリスとILは非相溶系であり、物理的に含浸状態が保たれていることが示唆された。

ILを含浸したP*xr*M*y*複合膜のイオン伝導度のアレニウスプロットを図6に示す。測定した温度域において、[dema][OTf]含浸P0 *r*M100複合膜は[dema][OTf]よりも高いイオン伝導度を示した。さらに、ILの結晶化に基づくイオン伝導度の急激な低下は観測されず、−50℃においても10^{-3} S cm^{-1}以上の値を示した。これらP*xr*M*y*複合膜のイオン伝導度は既報のポリマー/IL複合膜[11)]やイオンゲル[10)]と同等の値であるが、モノリス電解質は従来系にはない特異的なイオン伝導挙動を示した。イオン伝導度の変曲点はPOSS含有量の増加に伴い上昇し、P10 *r*M90複合膜ではILの変曲点と一致した。モノリス表面のPMMAとの相互作用によりILの結晶化が抑制されたためと考えられる。P*xr*M*y*複合膜のイオン伝導度はPOSS含有量の増加に伴い低下した。これらの結果から、多孔質モノリスの成分および共重合比、それによって形成されるモノリスの表面エネルギーと形状が、含浸したILのイオン伝導性に協奏的に影響を及ぼすことがわかった。

４．まとめ

MAPOSSとMMAの共重合によりコポリマーP*xr*M*y*を合成し、それらを用いてモノリス構造体を作製した。SEM観察の結果、いずれのコポリマーにおいても多孔質なモノリス構造が観察された。XRD測定やXPS測定の結果より、P*xr*M*y*モノリス中ではPOSSが局在化せず均一に分散していることに起因していると考えられ、ブロック共重合体等にした際には異なる効果が得られることが予想される。[dema][OTf]を含浸したP*xr*M*y*複合膜は、広い温度範囲でILと同等の高いイオン伝導度を示した。コポリマーの成分および共重合比がイオン伝導性に影響を及ぼすことがわかった。モノリスを構成するポリマーの化学構造とモノリス構造を適切に選択または設計することで、イオン伝導性の向上と疑似固体化が可能であると考える。

参考文献

１）Jianlu Zhang, Zhong Xie, Jiujun Zhang, et al.,：High temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources*, **160**, 872-891（2006）

２）S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir.,：Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 9349-9384（2010）

3）J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, et al.,：Improved polybenzimidazole films for H_3PO_4-doped PBI-based high temperature PEMFC, *J. Memb. Sci*., **306**, 47-55（2007）
4）G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, et al.,：Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells（110-160℃）, *J. Membr. Sci*. **185**, 73-81（2001）
5）J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko,：Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 965-967（1992）.
6）T.L. Greaves, C.J. Drummond,：Protic Ionic Liquids： Properties and Applications, *Chem. Rev*., **108**, 206-237（2008）
7）Jean-Philippe Belieres, Don Gervasio, C. Austen Angell,：Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid elecrolytes for >100℃ fuel cells, *Chem. Commun*., 4799-4801（2006）
8）Masahiro Yoshizawa, Wu Xu, C.Austen Angell,：Ionic Liquids by Proton Transfer：Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpKa from Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc*., **125**, 15411-15419（2003）
9）Seung-Yul Lee, Atsushi Ogawa, Michihiro Kanno, et al.,：Nonhumidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc*., **132**, 9764-9773（2010）
10）Wen-hao Luo, Lian-hua Zhao,：Inorganic-organic hybrid membranes with anhydrous proton conduction prepared from tetraethoxy silane, 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, trimethyl phosphate and diethylethylammonium trifluoromethanesulfonate, *J. Membr. Sci*., **451**, 32-39（2014）
11）Seung-Yul Lee, Tomohiro Yasuda, Masayoshi Watanabe,：Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells, *J. Power Sources*, **195**, 5909-5914（2010）
12）Sung-Bin Park, Takashi Fujimoto, Eiichi Mizohata, et al.,：Fabrication of Poly（γ-glutamic acid）Monolith by Thermally Induced
Phase Separation and Its Application, *J. Microbiol. Biotechnol*., **27**, 942-952（2013）
13）Kopesky, E. T., Haddad, T. S., Cohen, R. E., et al.,：Thermomechanical Properties of Poly（methyl methacrylate）s Containing Tethered and Untethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Macromolecules*, **37**, 8992-9004（2004）
14）Janice L. Lebga-Nebane, Simon E. Rock, Joshua Franclemont, et al.,：Thermophysical Properties and Proton Transport Mechanisms of Trialkylammonium and 1-Alkyl-1H-imidazol-3-ium Protic Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res*., **51**, 14084-14098（2012）
15）C. Silvestre, S. Cimmino, E. Martuscelli, et al.,：Poly（ethylene oxide）/poly（methyl methacrylate）blends：Influence of tacticity of poly（methyl methacrylate）on blend structure and miscibility, *Polymer*, **28**, 1190-1199（1987）
16）R.A. Mantz, P.F. Jones, K.P. Chaffee, et al.,：Thermolysis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane（POSS）Macromers and POSS-Siloxane Copolymers, *Chem. Mater*., **8**, 1250-1259（1996）
17）A.J. Waddon, E.B. Coughlin,：Crystal Structure of Polyhedral Oligomeric Silsequioxane（POSS）Nano-materials： A Study by X-ray Diffraction and Electron Microscopy, *Chem. Mater*., **15**, 4555-4561（2003）
18）Lei Zheng, Sheng Hong, Grégoire Cardoen et al.,：Polymer Nanocomposites through Controlled Self-Assembly of Cubic Silsesquioxane Scaffolds, *Macromolecules*, **37**, 8606-8611（2004）
19）Md. Abu Bin Hasan Susan, Taketo Kaneko, Akihiro Noda, et al.,：Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes, *J. Am. Chem. Soc*., **127**, 4976-4983（2005）
20）Mark P. Scott, Christopher S. Brazel, Michael G. Benton, et al.,：Application of ionic liquids as plasticizers for poly（methyl methacrylate）, *Chem. Commun*., **13**, 1370-1371（2002）
21）Akihiro Noda, Masayoshi Watanabe,：Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts, *Electrochim. Acta*, **45**, 1265-1270（2000）