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

Paper

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 °C, 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 Paper

局論又

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 PrM 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 PxrMy と表記し、x とy は それぞれ MAPOSS と MMA の重量比を示す。¹HNMR 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 PxrMy 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 PxrMy モノリスに [dema][OTf] を含浸させ、 PxrMy 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。

 $x = \{1 - (m_{\rm m}/d_{\rm p})/V_{\rm m}\} \times 100$

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 PrMの合成 Fig. 1 Synthesis of PrM.

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 PxrMy モノリスおよび IL 含浸 PxrMy 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 PrM、[dema][OTf]、および IL 含浸 PxrMy 複 合膜のラマン分光測定を行った。各共重合比のIL含浸 PxrMy 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SI1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE/ ANA-LYZER、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。P0rM100モ ノリスの骨格径は約460(±40)nm であった。P1rM99、 P5rM95およびP10rM90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 P0rM100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 PxrMyモノリスの電子顕微鏡像 Fig.2 SEM images of PxrMy 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。P0rM100、P1rM99、P5rM95およびP10rM90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。P0rM100、 P1rM99、P5rM95およびP10rM90の密度は、それぞれ 1.180、1.182、1.223、1.252g 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PxrMy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 PxrMyの XRD 測定の結果を図3に示 す。PMMAホモポリマーである P0rM100 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 rM99、P5 rM95、 P10rM90)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 rM40 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P0rM100、P1rM99、P5rM95、P10rM90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。P10rM90 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、PxrMy 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 PxrMy 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 PxrMy 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 PxrMy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P10rM90、[dema][OTf]、[dema][OTf]を 含浸したP10rM90複合膜のラマンスペクトルを示す。 P10rM90のスペクトルではv(C-O-C)が811 cm⁻¹に 観測された。[dema][OTf]のスペクトルではv(S=O) が1226、1031 cm⁻¹に、v(S-O)が759 cm⁻¹に観測され た。[dema][OTf]含浸P10rM90複合膜において、新 たな吸収は観測されなかったが、v(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。 P10rM90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





Paper

- 図5 P10rM90、[dema][OTf]、IL含浸P10rM90複合膜のラマン スペクトル
- Fig. 5 Raman spectra of P10rM90, [dema] [OTf], P10rM90/IL composite membrane.

と考えられる。シフト幅は狭いため、P10rM90 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。PxrMy 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 P10rM90 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 PxrMy 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 P0rM100 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 PxrMy 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、 P10rM90 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。PxrMy 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



- 図6 [dema] [OTf] および[dema] [OTf] 含浸PxrMy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 PxrMy composite membranes impregnated with [dema] [OTf].

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PxrMy 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、PxrMy 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 PxrMy 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

- Jianlu Zhang, Zhong Xie, Jiujun Zhang, et al., : High temperature PEM fuel cells, *J. Power Sourc*es, 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 H₃PO₄-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 °C), *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 °C 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)
- Seung-Yul Lee, Tomohiro Yasuda, Masayoshi Watanabe, : Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for nonhumidified 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, *Mac-romolecules*, **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)
- 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)