

[緒言]

燃料電池は、発電効率の高い次世代の発電装置として実用化されており、とりわけ、高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池膜(PEFC)は、リン酸型、熔融炭酸塩、固体酸化物形などの他の燃料電池システムと比較して、出力密度が高く、室温付近の比較的低温から発電できる特徴を持っている。固体高分子形燃料電池膜の代表例として、フッ素系イオン交換膜がある。小角 X 線散乱(SAXS)の結果から、主鎖由来の長周期構造と側鎖由来のイオン会合体の相関に起因するピークが確認されている。長周期構造は主鎖が結晶を作ることによって形成される。一方、イオン会合体の相関は極性基である側鎖が水を束縛し内包することによって形成される。その中でも、イオン会合体は吸水することによってイオンチャンネルを形成し、イオン伝導性を向上させる。しかし、イオン会合体がイオン伝導性、力学物性などの諸物性に対してどのように影響を与えるかは正確にわかっていない。そのため今回、固体高分子形燃料電池膜に着目し、分子量依存性の観点から、吸水した燃料電池膜に対して X 線構造解析を用いて広い空間スケールにおける構造を評価した。

[実験方法・条件]

試料は、AGC 株式会社製のフッ素系イオン交換膜を用いた。分子量の異なる燃料電池膜をそれぞれ Sample1(低分子量)、Sample2(中分子量)、Sample3(高分子量)の三種類準備した。各試料を一週間、三週間、二ヵ月半、七ヵ月水に純水中に浸漬させた。そのうち一週間浸漬させた試料について、小角 X 線散乱を SPring8 BL05XU、極小角 X 線散乱を SPring8 BL19B2 を用いて吸水による構造変化を評価した。さらに長時間浸漬させた試料については、Rigaku 社製 Nanoviwer を用いてサブミクロンスケールでの時間発展を評価した。また、散乱ベクトル q は $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (散乱角 2θ 、波長 λ) とする。

[結果・考察]

Fig.1 に各試料のイオン会合体の相関の大きさの吸水時間依存性を示す。イオン会合体の相関長は、吸水時間に依存して拡大した。さらに、七ヶ月にわたって相関長は増大していることから、燃料電池膜は非常に長時間の緩和プロセスを持つことが示された。しかし、Sample 3(高分子量)は一週間から三週間の吸水時間では、イオン会合体の相関の大きさの変化が見られなかった。

さらに、詳細に解析するために、Fig.2 に各 Sample のイオン会合体の相関長の吸水時間依存性を両対数グラフとして示す。

Sample1(低分子量)、Sample 2(中分子量)においては、長い時間スケールにおいてべき乗的な関係が成り立つことがわかった。これは、イオン会合体の相関長が吸水時間に対してスケーリング則的な関係にあると考察した。一方、Sample3(高分子量)のイオン会合体の相関長は、吸水時間に対して、べき乗的に増大しておらず、スケーリング則的な関係が見られなかった。

これらのことから、各試料におけるイオン会合体間の相関長の時間発展を考察した。まず、比較的分子量の低い Sample1、Sample2 においては、燃料電池膜内における分子鎖同士の絡み合いが少ないため、イオン会合体形成への障害が小さい。よって、長時間吸水させたときのプロセスはフィルム中の水分子の拡散のみに依存する。一方、分子量が十分高い場合 (Sample3) においては、分子鎖の絡み合いの数が増大するため、イオン会合体を形成する側鎖のイオン基を拘束する。そのため長時間吸水のプロセスには水分子の拡散だけでなく、分子鎖同士の絡み合いにも依存していると考えられる。

[結論]

燃料電池膜には、吸水による長時間緩和プロセスが存在していることがわかった。また、その長時間緩和プロセスは、分子量が比較的低い時、吸水時間に対してスケーリング則的であり、高分子量の時では、スケーリング則が成立しない。

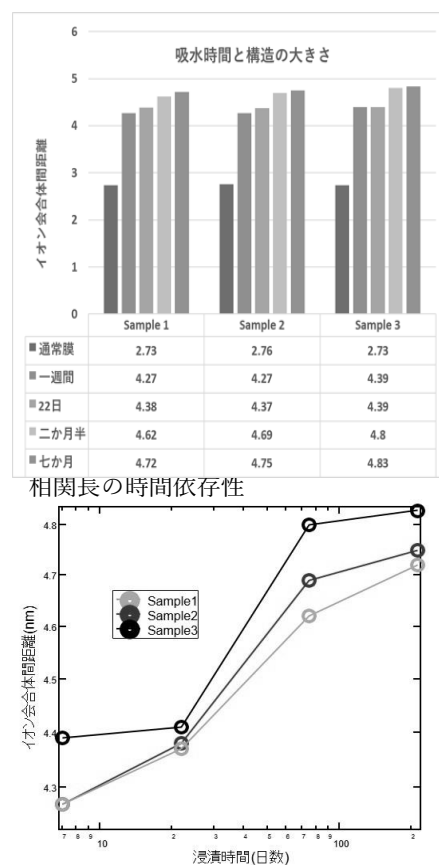


Fig.2 各サンプルのイオン会合体間の相関長の吸水時間依存性