

## 緩和時間を利用した電解質膜中の水の同定

産総研 FC-Cubic, 大窪 貴洋, 貴傳名甲, 大平昭博

Analysis of water state in polymer electrolyte membrane  
by using  $^1\text{H}$  NMR relaxometry

Takahiro Ohkubo, Koh Kidena, Akihiro Ohira

Polymer Electrolyte Fuel Cell Cutting-Edge Research Center, AIST

$^1\text{H}$  NMR relaxation time ( $T_1$  and  $T_2$ ) of water in polymer electrolyte membranes (PEMs) for fuel cell were evaluated by assuming discrete and continuous distribution relaxation time. The relaxation time of water in N117, which is typical perfluorinated PEM, indicated a single relaxation time for discrete analysis and a single sharp peak for continuous distribution analysis. On the other hand, hydrocarbon PEMs showed multiple relaxation time and broad distribution of relaxation time. It seems that the distinction between perfluorinated and hydrocarbon PEMs reflects structure of water channel regarding proton conductivity.

【緒言】固体高分子形燃料電池の構成要素である電解質膜は、様々な環境下でプロトンを効率良く伝導させる機能が求められる。プロトン伝導は、高分子材料である電解質膜中のスルホン酸基周りに形成されるナノメータオーダーでの水チャンネルを介して起こると考えられ、より高機能な新規電解質膜開発のためには、水チャンネルの構造評価および水の状態解析が必要である。これまでに、NMRによる電解質膜中の水の解析として、緩和時間を利用した水の運動性評価や多重の緩和時間を仮定した解析により複数の水の状態を識別した研究が報告されている[1]。しかしながら、Kimらが指摘しているように、離散化した緩和時間による解析は、電解質膜中のプロトンを識別する手法としては単純化した解析であり、実際の水の状態を理解するためには、連続的に分布した緩和時間を仮定して解析する必要がある。そこで本研究では、電解質膜中の水の評価を行うため、NMR測定から得られる減衰信号に対して、従来の離散化した緩和時間を仮定した解析に加え、ラプラス逆変換に相当する処理を適用することにより連続的な緩和時間分布を仮定した解析を行ったので報告する。

【実験】NMR測定は、日本電子製 ECA-500 を用い、室温( $26.0 \pm 0.5$ )で行った。縦緩和時間( $T_1$ )の測定は、Inversion Recovery法により行った。0.001 ~ 5s の範囲で指数関数的に変化させた回復時間 $\tau$ (50ポイント)に対して、NMR信号を観測した。 $\tau=5\text{s}$ の信号に基づいて位相補正を行った後、FIDの最初の2ポイントを強度としてカウントした。 $\tau=5\text{s}$ の信号強度を  $M(\tau)$  として、 $M(0) - M(\tau)$  の減衰曲線を求め、各データポイントでランダムノイズを仮定して解析を行い、 $T_1$  分布を得た。横緩和時間( $T_2$ )の測定は、信号が完全に減衰するエコー時間を 50–200 $\mu\text{s}$  の範囲で設定し、4096ポイントのエコートレインを観測した。解析は、位相補正を行った後、バックグラウンド信号の影響を考慮して 500 $\mu\text{s}$  以下の信号をカットした減衰曲線に対して行った。緩和時間の離散(DISCRETE)および連続分布(CONTIN)を仮定した解析は、DISCRETE[2]および CONTIN[3]を組み込んだ自作プログラムにより行った。

電解質膜は、フッ素系としてナフィオン(N117)および炭化水素系としてイオン交換容量(IEC)の異なる 3 種類(1.4(PPS14), 1.6(PPS16), 1.8(PPS18) meq/g)の poly(phenylene sulfide)を用いた。電解質膜のプロトン伝導性は、相対湿度(RH)に強く依存することが知られていることから、全ての膜を  $K_2SO_4$  飽和水溶液にて RH=97% に調湿した後、NMR 測定を行った。

【結果】膜中の水の緩和時間について、DISCRETE および CONTIN により解析した結果を Fig. 1 に示す。図中のパルス状のラインは、2 成分を仮定した DISCRETE、連続的な分布曲線は、CONTIN の結果を示す。縦軸は、それぞれの成分の相対頻度を示す。まず DISCRETE の結果は、N117 が  $T_1$  および  $T_2$  で 1 成分の緩和時間を示すのに対し、IEC に関係なく PPS は 2 成分の緩和時間を示した。電解質膜中のプロトンサイトは、スルホン酸基に結合したプロトンおよび水分子のプロトンが考えられる。これらプロトンは、NMR の時間スケールよりも早く交換していることが知られており、緩和時間は、これらプロトンが持つ緩和時間の平均として決定されると考えられる。言い換えれば、プロトンが交換可能なバルク水とスルホン酸基のモル比で緩和時間が決定されることから、緩和時間は、水チャンネルのサイズを反映していると考えられる。このような観点から、PPS に対して観測された 2 つの緩和成分は、異なるサイズの、互いに交換することのできない非交換な水チャンネルのプロトンに相当し、不連続な水チャンネルの存在を示唆している。CONTIN 解析の結果は、N117 の緩和時間分布が単一でシャープな分布を示すのに対し、PPS は、複数のピークを持った幅広な分布を示した。PPS の緩和時間が非常に幅広な分布を示す理由として、水チャンネルのサイズ分布を反映していることが考えられる。

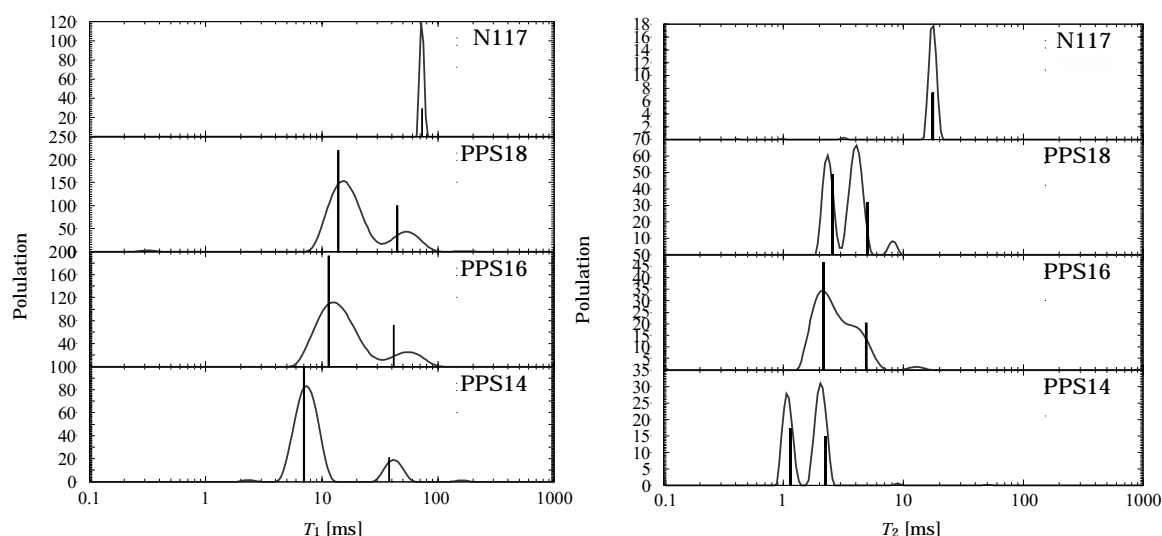


Fig. 1 Comparison of DISCRETE and CONTIN analyses for relaxation time of water in polymer electrolyte membranes. (a) spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ). (b) spin-spin relaxation time ( $T_2$ ).

謝辞 本研究は経済産業省 資源エネルギー庁ならびに独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構「燃料電池先端科学研究事業」により行われた。

#### 参考文献

- [1] Y. S. Kim et al, *Macromolecules*, **36**, 6281-6285 (2003)
- [2] S. W. Provencher, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2772-2777 (1976)
- [3] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Comm.*, **27**, 213-227 (1982)