

燃料電池材料の新しい設計方法を実証 —高効率・低コスト膜の開発に道—

ポイント

- 燃料電池の水素イオン交換膜の開発自由度を上げるためにポリマーの配向制御を提案していた
- 伝導性の向上が見られるものの、既存材料の特性値は上回ってなかった
- 今回、既存材料(Nafion)の水素イオン伝導性を5倍も上回ることに成功
- ポリマー配向制御が水素イオン交換膜の開発に有効であり、今後の高効率化・低コスト化が期待

北陸先端科学技術大学院大学（学長・片山 卓也、石川県能美市）マテリアルサイエンス研究科の長尾 祐樹 准教授と名古屋大学（総長・濱口 道成、愛知県名古屋市）ベンチャービジネスラボラトリー（工学研究科）の永野 修作 准教授らは、燃料電池材料の心臓部にあたる水素イオン交換膜の水素イオン伝導性をポリマーの配向性を利用することで高性能化することに成功しました。

次世代エネルギーの一つとして注目されている燃料電池の多くの材料には、高性能化や低コスト化が求められています。固体高分子形燃料電池の心臓部である水素イオン交換膜に対しても、高性能と低コストを両立させる設計方針が求められてきました。

今回、長尾らは、剛直な主鎖骨格を有するポリイミドの配向性を利用することで室温における水素イオン伝導性を従来材料である Nafion 膜と比較して約5倍高めることに成功しました。成果のポイントは、ポリマーの配向性を利用し分子の方向を揃え、水素イオンが流れる道を揃えたことにあります。

この成果により、次世代エネルギーで注目される燃料電池における、水素イオン交換膜に対して、低コストを維持したまま従来膜よりも高い水素イオン伝導性を得ることができるようになりました。この成果を応用することで将来的には、高効率・低コストな水素イオン交換膜の作成など、環境にやさしい燃料電池（例えばエネファームや燃料電池自動車）への応用展開が期待されます。

本成果は英国王立化学会(RSC)の「Journal of Materials Chemistry A」で近く公開されます。

論文タイトル：Proton Conductivity Enhancement in Oriented, Sulfonated Polyimide Thin Films
(配向性スルホン化ポリイミド薄膜におけるプロトン伝導の増大)

著者：Karthik Krishnan, Hiroko Iwatsuki, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Yuki Nagao

なお、本成果は名古屋大学との共同開発成果であり、名古屋大学「分子・物質合成プラットフォーム」事業（文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業）の支援を受けました。

本開発成果は、以下の研究助成によって得られました。

事業名：日本学術振興会 最先端・次世代研究開発支援プログラム

開発課題名：「ナノプロトニクス燃料電池の創成」

チームリーダー：長尾祐樹（北陸先端科学技術大学院大学 准教授）

研究開発期間：平成22～25年度

<開発の背景と経緯>

次世代エネルギーの一つとして注目されている燃料電池の多くの材料には、高性能化や低コスト化が急務の課題です。水素-酸素型燃料電池やメタノール形燃料電池のような固体高分子形燃料電池¹⁾の心臓部である水素イオン交換膜²⁾に対しても、その解決が求められており、これまで多くの材料開発が試みられてきました。現在、燃料電池に広く利用されている水素イオン交換膜はNafionと呼ばれるものが使われています。その構造は、家庭にあるフライパン上の頑丈なテフロンコートのような水を弾く疎水性部分の中に、水と親和性が高い強酸性の親水性部分が埋まっていると考えられています。この2つの部分の組み合わせや量の比を調整するなど多くの研究が行われてきましたが、合成がますます複雑になるため、その製造コストも含めて考えると、新しい材料が必要とされる状況になっています。

これまで長尾らは、ポリマーの分子配向をそろえることで水素イオン伝導性を向上させる新しい開発アプローチを示してきました。(2013/5/29 プレスリリース)従来材料のNafionは配向させることが難しく、このアプローチでは伝導性を高めることができませんでした。今回、より配向しやすい材料であるポリイミドに着目した結果、ポリイミドが配向構造を有した状態の場合、水分子を取り込むことで水素イオン伝導性が増大し、Nafionの水素イオン伝導性を超えることを見出すことができました。

<作成方法>

本成果のポリイミドは、強酸性のスルホン酸基が側鎖に付いたスルホン化ポリイミドというものです(図1)。この材料の特徴は、剛直な主鎖構造や豊富な分子間相互作用、高い化学的安定性等が挙げられます。合成は、3,3'-ジヒドロキシベンジジンの両末端のアミノ基を、アセチル基で保護した後に、1,3-プロパンスルホン酸を水酸化ナトリウム下で用いることで、ヒドロキシ基の部分に、スルホン酸基を導入します。次に、陽イオン交換樹脂(アンバーリスト)を用いて、スルホン酸基部分のナトリウムをプロトンに交換します。最後に、塩酸を用いて、アセチル基を脱保護してモノマー原料である3,3'-ビス(3-スルホプロポキシ)ベンジジンをモノマーとして得ます。このモノマーを1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物と反応させることでスルホン化ポリイミドを得ることができます。

配向膜の作製は、石英基板上にスピコート法³⁾により成膜するだけでできます。配向膜の同定は、赤外分光法の一つである多角入射分解分光法(MAIRS)⁴⁾で行いました(図2)。得られた薄膜の電気伝導特性(室温)を調べると、Nafion膜よりも5倍高い $2.6 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ (ジーメンスパーセンチメートル、伝導率の単位)であることを見出しました(図3)。また、微小角入射X線小角散乱⁵⁾により、この配向膜はライオトロピック液晶性を有することがわかり、水とポリマーの層が層状にサンドイッチ構造になったラメラ構造を有することもわかりました(図4)。湿度を上げていくと、配向膜の状態のまま層間に水分子を取り込むことがわかり、水素イオンが流れる道が広がっていくこともわかりました。それに伴って水素イオン伝導性が向上していると考えられます。

<今回の成果>

これまで我々は、ポリマーの配向性が水素イオン伝導性を高めることができることを実証してきました。今回、ポリイミド材料に展開することで、我々は初めて、既存材料であ

る Nafion 膜よりも高い水素イオン伝導性を得ることができました。今回のポイントの一つとしては、Nafion はアモルファス（無定形物質）であるのに対して、本成果のポリイミドは結晶性（規則的な構造）を有することです。そのため、分子の形成するナノ構造と水素イオン輸送の明確な相関について知ることができるようになりました。よって、今まで以上に水素イオンの輸送機構に関して重要な知見を得ることができるようになり、材料設計指針へのフィードバックがしやすくなります。この成果のポイントは、ポリマーの配向性、具体的には水素イオンが流れる道のナノ構造を制御することが水素イオン伝導性向上のために有用であることを示すことができたことにあります。

<今後の展開>

この成果を応用することで将来的には、高効率・低コストな水素イオン交換膜の作成など、環境にやさしい燃料電池など（例えばエネファームや燃料電池自動車）への応用展開が期待されます。

<参考図>

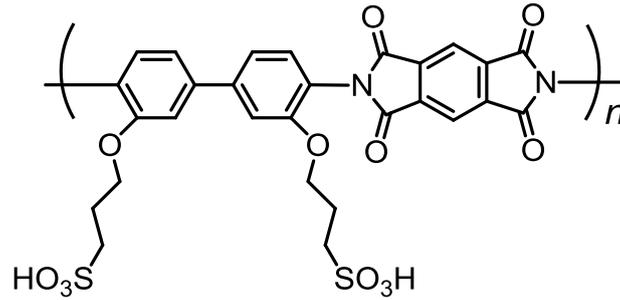


図1 今回配向膜に用いたスルホン化ポリイミド

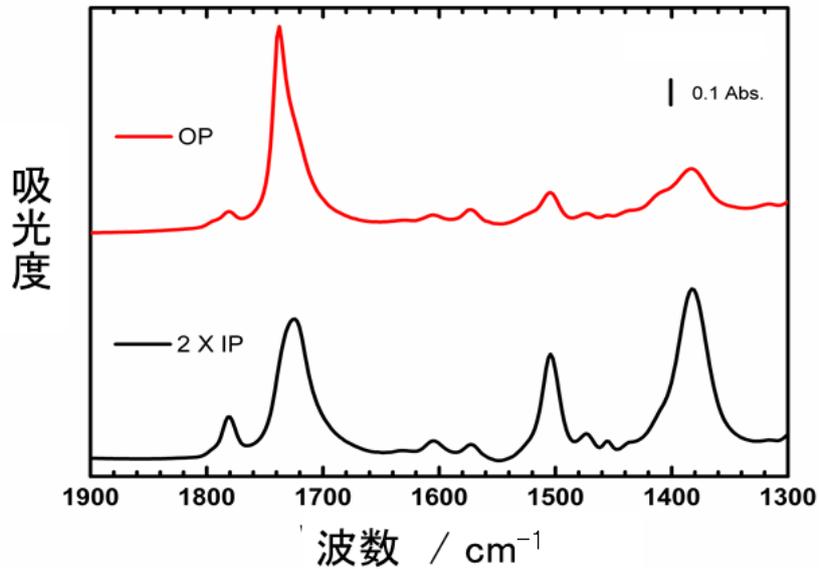


図2 多角入射分解分光法(MAIRS)による配向膜の同定。縦軸は吸光度で、高いほど赤外光が吸収され、官能基が存在することを示す。横軸は波数で、この値からどんな官能基が試料中に存在するかが推測できる。黒線は基板と平行方向に分子振動している成分で、赤線は基板と垂直方向に分子振動している成分である。赤線と黒線のスペクトルの吸光度は異なっており、黒線の吸光度が大きいことからポリイミドの主鎖は基板の面内方向に倒れており、分子の鎖の向きが部分的にそろった状態(配向状態)であることがわかる。

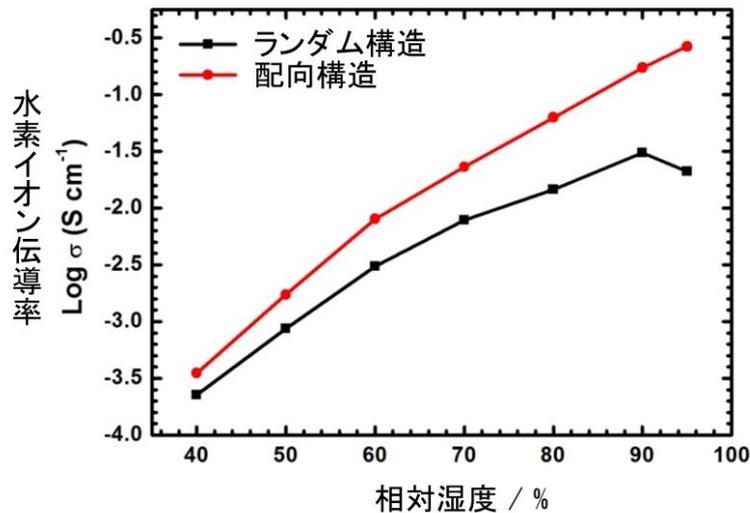


図3 粉を圧縮成型したランダム配向のペレット状サンプル（黒）と、配向構造を有するサンプル（赤）の水素イオン伝導率の湿度依存性。縦軸は対数表示の水素イオン伝導率で上に行くほどより高い値である。横軸は湿度。温度は室温。高湿度下では黒のサンプルは伝導率が低下してしまうが、赤の配向膜のサンプルは増加し続け、高い伝導率を示すことがわかる。湿度 95%における伝導率は $2.6 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であり、既存材料の Nafion の伝導率を超えた。

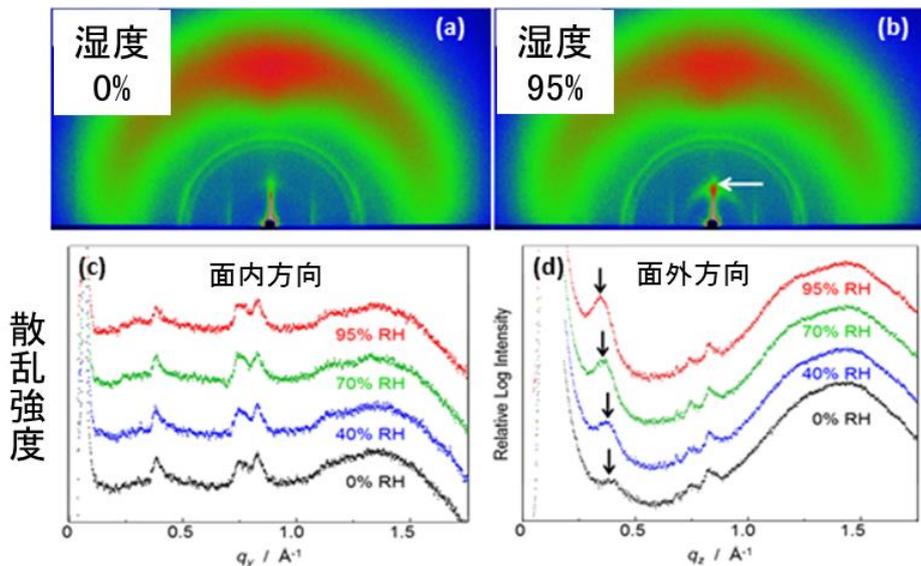


図4 微小角入射X線小角散乱の結果。(a) (b) 図の横方向は基板面内方向、縦方向は基板垂直方向の構造情報を表している。青から赤くなるほど散乱が強いことを表しており、湿度が増加すると白矢印の基板垂直方向のスポットが強くなっていくことが明らかになった。これは、水分子が試料内に挿入され、結晶性が増したことを示している。基板面内方向の散乱は湿度に依存しないことから、試料は水とポリマーがサンドイッチ状に積層されたラメラ構造であることが明らかになった。本成果ではこの水分子の含有と水素イオン伝導性が相関することがわかった。

<用語説明>

1) 固体高分子形燃料電池

次世代の電気エネルギー発電デバイスの1つ。電池という名称が入っているが、リチウム充電機のように充電によってエネルギーを蓄えて使うものではなく、水素と酸素から電気エネルギーを直接生む。エネルギー効率が高く、環境負荷が小さいのが特徴である。燃料にはアルコールを用いることもでき、燃料を供給し続ければ電池が切れることがないので、スマートフォンなどの携帯機器にも利用が期待されている。燃料電池は可搬性に優れており、東日本大震災の時に、電気が来ない地域に発電システムを車に載せて移動させ、給電を行った実績がある。

2) 水素イオン伝導膜

固体高分子形燃料電池の心臓部で、水素イオンは流すが電子は流さない膜状物質である。高分子であることが多い。燃料電池の場合、水素ガスやアルコール燃料と酸素ガスを分離する分離膜としても機能する。燃料電池には通常はNafionと呼ばれるフッ素系の高分子が用いられている。

3) スピンコート法

厚さが均一な薄膜を作成する方法の1種。薄膜にしたいサンプル溶液を基板上に少量滴下した後、基板を高速回転させることでその遠心力で溶液を広げながら乾燥させる。サンプル溶液の濃度等を変えることで薄膜の厚さを調節することができる。

4) 多角入射分解分光法(MAIRS)

2002年に現京都大学の長谷川 健 教授によって開発された赤外分光法の1種。薄膜中の官能基ごとの配向状態を分析することができる。これまでの赤外分光法では基板に対して分子が何度傾いているかを調べるのは容易ではなかったが、この手法が開発されたおかげで、誰もがそれを解析できるようになった。燃料電池分野だけでなく、有機ELや有機太陽電池などの有機デバイス分野での利用が期待されている。

5) 微小角入射X線小角散乱

液晶などの原子配置よりも長い構造を調べるのがX線小角散乱であり、X線を小さい入射角度で膜試料に入射し、膜内部の2次元的構造を取得する手法が微小角入射X線小角散乱である。名古屋大学分子・物質合成ナノテクプラットフォームでは、様々な環境下にて薄膜の構造解析が可能な斜入射X線小角散乱測定装置を開発し、その共同利用を進めている。本共同成果では、燃料電池等の開発に重要な加湿下のその場X線構造解析を行い、水素イオン交換膜の伝導構造を明らかにした。

<関連リンク>

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科

<http://www.jaist.ac.jp/ms/index.php>

