

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750225

研究課題名(和文) イオン伝導性高分子ナノファイバーを用いた有機ナノイオニクス現象の実証と応用

研究課題名(英文) Demonstration and application of organic nanoionics using ion conductive polymer nanofibers

研究代表者

田中 学 (Tanaka, Manabu)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00531831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：新しいイオン輸送材料としてイオン伝導性高分子ナノファイバーに着目し、有機・高分子材料におけるナノイオニクス現象を実証することを目的とした。エレクトロスピンニング法により直径百～数百nmの均一なイオン伝導性ナノファイバーを作製し、ナノファイバー単体のプロトン、アニオン伝導度の測定に成功した。その結果、ナノファイバーは通常の電解質膜と比較して非常に高いイオン輸送特性を有することが明らかになった。さらに、エネルギー変換デバイスへの応用に向け、イオン伝導性ナノファイバーを用いた複合電解質膜を作製し、燃料電池用電解質膜として評価、ナノファイバーに由来する優れた電解質特性を達成した。

研究成果の概要(英文)：Ion conductive polymer nanofibers were designed for novel ion transport materials based on organic nanoionics.

A series of ion conductive polymer nanofibers with their diameters ranging from a hundred to several hundreds nanometers were fabricated by an electrospinning method. The proton or anion conductivities of the nanofibers were much higher than those of conventional polymer electrolyte membranes. The ion conductive nanofibers were applied to polymer electrolyte composite membrane for fuel cell applications. The nanofiber composite membranes showed distinguished membrane properties for fuel cell application.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子電解質 イオン伝導性高分子 ナノファイバー エレクトロスピンニング 燃料電池 プロトン伝導 アニオン伝導

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノイオニクス(nanoionics)と呼ばれる「ナノスケールにおけるイオン移動に関与する界面・表面現象」が注目を集めつつある。例えば、無機固体酸であるリンタングステン酸微粒子と硫酸水素セシウムの複合体において、ナノ界面での新たな水素結合ネットワークの形成により、そのイオン伝導度が飛躍的に(各成分単独のイオン伝導度の数千倍)に向上する現象が報告されている。このようなナノイオニクス現象、すなわち特異で優れたイオン移動特性を応用することで、燃料電池などエネルギー変換デバイスの高性能化が期待されている。

しかしながら、現状のナノイオニクス研究は主に高温での無機材料のヘテロ界面における高速イオン移動現象に限定されており、有機・高分子材料においては国内外ともに全く議論されていない。このナノイオニクス現象を有機・高分子材料に適用することができれば、従来の性能を大幅に上回る革新的な有機デバイスが構築できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、ナノスケールのイオン移動現象を評価する全く新しい材料として「イオン伝導性高分子ナノファイバー」に着目し、ナノファイバー内部および表面(界面)におけるイオン伝導挙動(図 1)を検証、有機・高分子材料におけるナノイオニクス(研究代表者はこれを新しい概念として「有機ナノイオニクス」と名付ける)を実証することを目的とする。

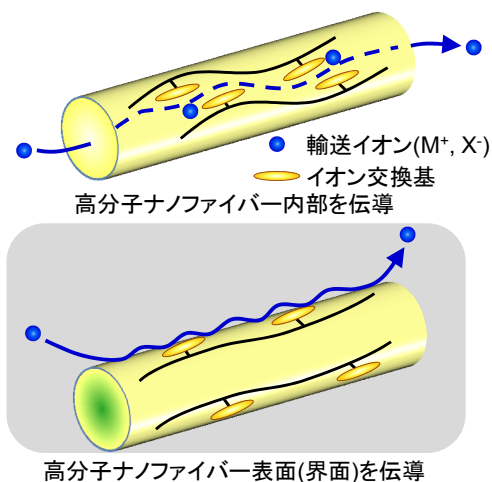


図1. イオン伝導性高分子ナノファイバー

ナノファイバー固有の特徴として、超分子配列効果、超比表面積効果、ナノサイズ効果が知られており、それら効果を利用した吸着材料やフィルターなどの様々な応用が数多く報告されている。一方、ファイバー内部での物質移動、特にイオン伝導に関する報告例はほとんどない。

本研究で利用するエレクトロスピンニング(電解紡糸)法(図 2)により作製されるイオン伝導性高分子ナノファイバーは、直径百~数百 nm、長さ数μm 以上という一次元の異方

性を有しており、その連続的なファイバー内部および表面を上手に利用することで、バルク高分子膜と比較して飛躍的にイオン伝導度が向上すると期待される。また研究代表者のグループは、エレクトロスピンニング法を用いた一軸配列や格子状配列など規則的なナノファイバー構造体(図 2)の作製に成功しており、その構造設計自由度の高さから、電解質・電極・触媒担体などエネルギー変換デバイスにおける様々な部材への応用が可能と考える。

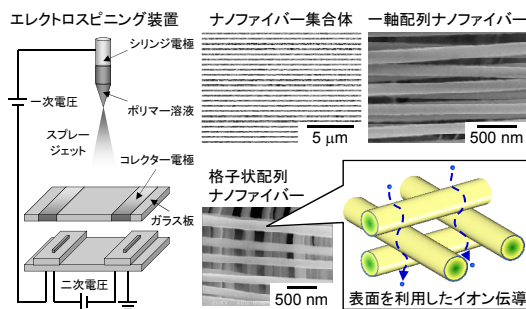


図2. ナノファイバーの作製法とSEM像(一例)

3. 研究の方法

イオン伝導性ナノファイバーの構造として、熱的・機械的・化学的安定性に優れた芳香族ポリイミドやポリエーテル主鎖骨格と、カチオン伝導性のスルホン酸基あるいはアニオン伝導性の四級アンモニウム基を選択する。エレクトロスピンニング法によるナノファイバー作製条件を詳細に検討し、直径数十から数百 nm の均一なファイバーを作製する。電極上に各種一軸配列ナノファイバーを配置し、イオン伝導度を様々な温度・湿度条件下で評価、分子構造とイオン伝導特性の相関を検証する。また、ファイバー形状や内部ナノ形態を注意深く評価し、ナノ寸法の一次元ファイバーがイオン伝導に与える影響を考察して、有機・高分子材料におけるナノイオニクス現象を実証する。さらに、燃料電池などのエネルギー変換デバイスへ応用を目指し、イオン伝導性ナノファイバーを用いた電解質膜を試作し、全く新しいコンセプトに基づく革新的な燃料電池材料としての可能性を提示する。

4. 研究成果

(1) スルホン化ポリイミド(SPI)ナノファイバー単体のプロトン伝導性評価

プロトン伝導性とナノファイバー形成能のバランスを考慮し、各種スルホン化ポリイミド(SPI)を設計、合成した。エレクトロスピンニング条件を詳細に検討し、直径百~数百 nm のナノファイバーの作製に成功した。また、平行板ナノファイバーを用いて一軸方向に配列したナノファイバーを作製し、電気化学インピーダンス測定によりナノファイバー単体のプロトン伝導度をはじめて明らかにした。新規に得られたナノファイバー単体のプロトン伝導度は、同一組成の高分子膜よ

り 2 桁以上も高い値 (90°C、95%RH 下で 1 S/cm 以上) を示すことを見出した (図 3)。これは、ナノファイバーの内部あるいは表面が、膜の場合とは異なり非常に高いイオン伝導度を有していることを示唆しており、有機ナノイオニクス現象の最初の実例と考えている。

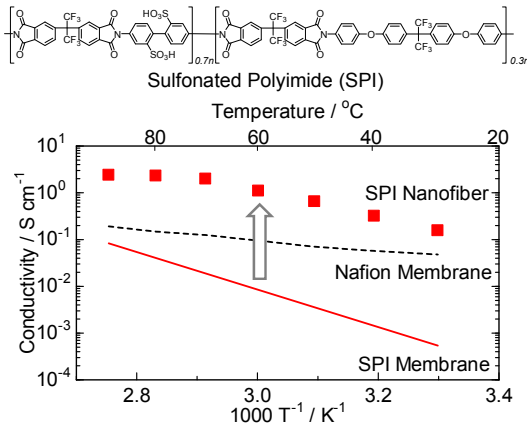


図3. スルホン化ポリイミドナノファイバーの化学構造とイオン伝導度

(2) ナノファイバー構造・作製条件とプロトン伝導度の相関

一軸配列ナノファイバー作製時の二次電圧 V_2 (平行板電極間に印加する電圧) を 0.5、1.0、3.0 kV と変更し、それぞれナノファイバーを作製した。各種ナノファイバーと対応する SPI 電解質膜、比較となる Nafion 膜の伝導度の結果を図 4 に示す。二次電圧の増加に伴い、プロトン伝導性が上昇することが明らかとなった。ナノファイバー中の高分子鎖配向性を検証するため、各種配列ナノファイバーの偏光 IR 測定を行った結果、高電圧印加時にナノファイバー内部の高分子鎖配向性が向上することが見出された (図 5)。ナノファイバーにおけるプロトン伝導度の大幅な向上は、ナノファイバー内部での高分子鎖配向による効率的なプロトン伝導チャネルの形成によるものと考えられる。

また、高分子構造がナノファイバーのプロトン伝導性に及ぼす影響も検証した。ランダム構造の SPI に加え、ブロック構造やグラフト構造を有する SPI を同様にナノファイバー化し、そのプロトン伝導性も評価した。

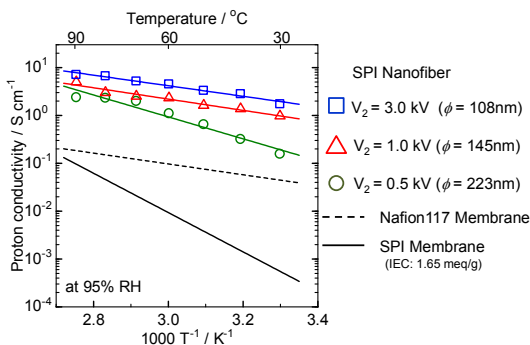


図4. SPIナノファイバー ($V_2 = 0.5, 1.0, 3.0$ kV)、SPI膜、Nafion膜のプロトン伝導度の温度依存性

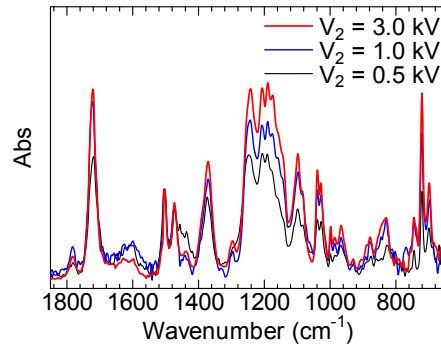


図5. SPIナノファイバー ($V_2 = 0.5, 1.0, 3.0$ kV) の偏光IRスペクトル

(3) アニオン伝導性ナノファイバーの作製とアニオン伝導度評価

アニオン伝導性高分子として四級アンモニオ基置換ポリアリーレンエーテルスルホン設計、種々のイオン交換容量やカウンターイオンを有する一連の高分子を合成した。適切なエレクトロスピンニング条件 (溶媒・濃度・印加電圧など) の選択により寸法や形状の異なる各種ナノファイバーを得た (図 6)。アニオン伝導性ナノファイバーおよび対応する電解質膜のアニオン (Cl^-) 伝導度測定の結果、プロトン伝導性ナノファイバーの場合と同様、ナノファイバー化により大幅なアニオン伝導性の向上が確認された。また、ナノファイバーの方が同一組成からなる電解質膜より低い活性化エネルギーを有することが示された。さらに、イオン交換容量やカウンターイオン種によるアニオン伝導性の差異も明らかにした。アニオン伝導性高分子のナノファイバー化およびそのアニオン伝導度測定は初めての報告であり、有機ナノイオニクス現象がナノファイバーのプロトン伝導に限らないことが示された。

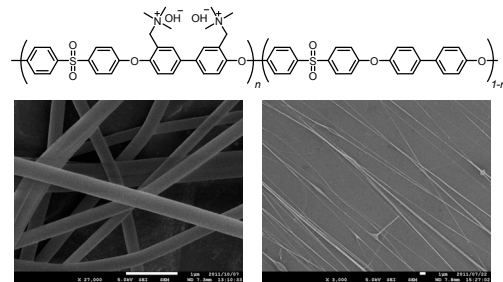


図6. (上図)四級アンモニオ基置換ポリアリーレンエーテルスルホンの化学構造、(下図) ナノファイバーのSEM像(左: 不織布、右: 配列ナノファイバー)

(4) アニオン伝導性ナノファイバー複合膜の作製とアルカリ燃料電池電解質膜評価

イオン伝導性ナノファイバーの応用可能性を示すため、アニオン伝導性ナノファイバーを含有した複合電解質膜を作製した。ナノファイバー不織布に対し、同一組成のマトリクス高分子を流し込むことで、ナノファイバー複合膜を得た (図 7)。アニオン伝導度、酸素ガス透過性、化学的安定性など電解質膜特性を評価した結果、ナノファイバー複合膜は、

単独膜より優れたアニオン伝導性、ガスバリア性、還元分解安定性を有することを見出した(表 1)。これは、非常に高いアニオン伝導性を有するナノファイバーの効果で複合膜の伝導度が向上したのに加え、高分子鎖が密にパッキングしたナノファイバーの存在により、膜中のガス拡散や還元剤である塩基等の拡散が阻害されたためと考えられる。この結果より、イオン伝導性ナノファイバーの燃料電池応用の適用可能性が示された。

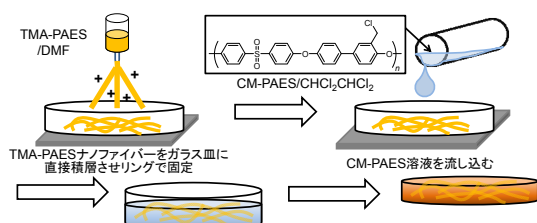


図7. アニオン伝導性ナノファイバー複合膜の作製方法

表1. 複合膜および単独膜の各種特性

	アニオン伝導度 [S/cm]		酸素透過係数 [cm ² (STP)/cm ² sec cmHg]
	90°C (95%RH)	30°C (95%RH)	
TMA-PAES単独膜	2.5×10^{-2}	2.3×10^{-3}	3.0×10^{-11}
ナノファイバー含有 TMA-PAES複合膜	3.5×10^{-2}	7.1×10^{-4}	9.1×10^{-7}

以上本研究により、イオン伝導性ナノファイバーによる有機・高分子材料におけるナノイオニクス現象を実証することができ、従来材料とは異なる新しい燃料電池材料としての応用が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Ryouhei Takemori, Genki Ito, Manabu Tanaka, and Hiroyoshi Kawakami, "Ultra-high proton conduction in electrospun sulfonated polyimide nanofibers", *RSC Advances*, **4**, 20005-20009 (2014) 査読有り
- ② 田中 学, "イオンを伝導する高分子ナノファイバー", *繊維と工業(繊維学会誌)*, **69**, p57-62 (2013) 査読無し

[学会発表] (計 5 件)

- ① 田中 学, 武田 康, 川上 浩良, "ポリベンズイミダゾールナノファイバーを基本骨格とする電解質超薄膜の作製と燃料電池特性評価", 第 54 回電池討論会(大阪国際会議場), (2013 年 10 月 9 日)
- ② 田中 学, 武田 康, 川上 浩良, "ポリベンズイミダゾールナノファイバー含有電解質超薄膜の作製と特性評価", 第 62 回高分子討論会(金沢大学), (2013 年 9 月 12 日)
- ③ 田中 学, 川上 浩良, "イオン伝導性ナノファイバーの燃料電池用高分子電解質

への応用", 第 62 回高分子学会年次大会(国立京都国際会館), (2013 年 5 月 29 日)

- ④ 田中 学, 茨木 拓, 川上 浩良, "ポリベンズイミダゾールナノファイバー含有スルホン化ポリイミド複合膜の作製と評価", 第 53 回電池討論会(ヒルトン福岡シーホーク), (2012 年 11 月 16 日)
- ⑤ 田中 学, 渡辺 司, 木戸浦 佳佑, 川上 浩良, "アニオン伝導性ナノファイバーの作製と燃料電池用電解質膜への応用", 第 61 回高分子討論会(名古屋工業大学), (2012 年 9 月 20 日)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ナノファイバー、複合膜、高分子電解質膜、燃料電池用触媒層及び燃料電池
 発明者: 川上 浩良, 田中 学, 渡辺 司
 権利者: 首都大学東京
 種類: 特許
 番号: 特開 2013-237942
 出願年月日: 2012 年 5 月 14 日
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.comp.tmu.ac.jp/m-tanaka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 学 (TANAKA MANABU)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
 研究者番号: 00531831