

汎用樹脂とシリカ微粒子からなる高プロトン伝導セパレータの創製

研究代表者

有田稔彦 東北大学多元物質科学研究所 助教

共同研究者

増原陽人 山形大学大学院理工学研究科 准教授

松井淳 山形大学理学部 准教授



1. 研究の背景と達成目標

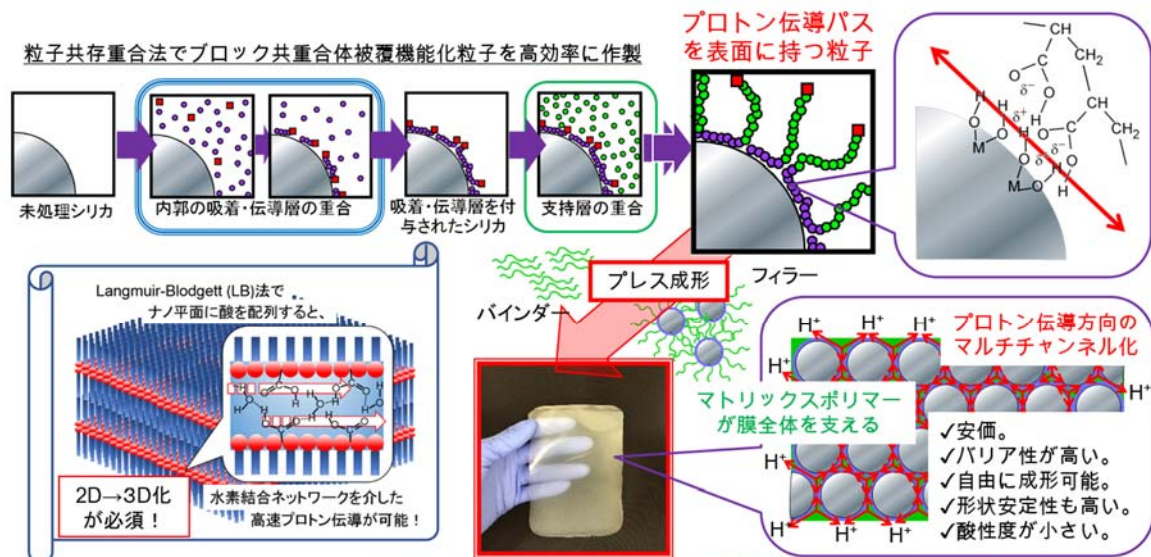
すべて汎用の安価な材料を用い、ナノ構造を仔細に設計・製作することで、Nafion®での代替材料がないと言われている、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用電解質高分子膜を作製することを目的とし、研究を推進した。まず、粒子表面に高速プロトン伝導チャンネルを有する、高分子表面機能化シリカ微粒子を、研究代表者が発明した粒子共存重合法で高効率に作製する。これを膜支持体高分子へ高充填化し、高速プロトン伝導チャンネルの 3D ネットワークを膜内に形成することで、新プロトン伝導モデルを提案・実証する。本研究により創生されたファイラー充填高分子膜は、PEFC 用電解質膜に求められる多くの機能 (例えば、バリア性、堅牢性、低熱膨張性、低酸性、そしてもちろんプロトン伝導性) を高次元でバランスよく有し、まさに次世代型高分子電解質膜たりうる。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ 粒子最表面に高速プロトン伝導路を持つシリカファイラーの設計・製作及び 3D プロトン伝導路形成
これまで、電解質高分子に単にファイラーをブレンドすることで強度やバリア性向上を図る事例ばかりであった。そこに、ファイラー最表面にプロトン伝導チャンネルをあらかじめ形成し、それを連結し、ネットワーク化することで 3 次元方向に高速プロトン伝導性を示す機能性ファイラーの可能性を示したことは、プロトン伝導性高分子開発の分野にとって大きな試金石となっている。他の電解質高分子にも本研究によるものと同様の伝導モデルは応用可能であり、今後の電解質高分子の分子設計に大きな影響を与えた。
- ・ バインダー樹脂内での 3D 高速プロトン伝導路の構築
上で作製したファイラー最表面にプロトン伝導チャンネルを持つ粒子間の接合が、バインダー樹脂中でも形成可能なことは、実用面において大きな成果である。これにより、本研究による電解質膜を利用した PEFC 開発熱が高まり、安価な PEFC への道が開けた。
- ・ 無加湿状態でも動作可能なプロトン伝導性高分子の分子設計並びに合成
既存の材料を用いてファイラー充填電解質高分子膜を作製するだけでなく、我々のファイラー充填電解質高分子膜にも適用可能な新しい電解質高分子 (のモノマー) 開発も行った。無加湿条件下での駆動が期待できる新規電解質高分子により、我々のファイラー充填電解質膜を用いた PEFC デバイス製作を加速できると期待している。

3. 研究成果

直径数 100nm の球形シリカファイラー最表面にプロトン伝導チャンネルを粒子共存重合法により作製し、高伝導性とその他、PEFC 用に要求される物性をバランスよく有した電解質膜の (我々の提唱原理に対する) 原理検証を行った。結果、アクリル酸のような弱酸を用いた場合でも、0.21eV という小さい活性化エネルギーでプロトン伝導出来ることが分かった。この値はプロトン伝導が水素結合ネットワークを介して行われる、グロッタス機構 ($E_a=0.1 \sim 0.4\text{eV}$) によるものであることを示唆する結果であり、図に示すような 3D プロトン伝導路を持つ電解質膜が形成



水素結合ネットワークを介した3次元イオン伝導チャンネル形成可能なことを示した。今後、PtフリーMEAの作製に取り掛かり、高性能かつ安価なPEFCを作製し、「普及促進」に貢献したい。

図 表面の高分子配列を制御した高性能ファイラーにより物性のバランスに優れた新奇電解質膜を創生

できることが分かった。この低活性化エネルギーでのプロトン伝導性という性能は、酸をリン酸系に変換しても同様であり、更に膜を支えるバインダー高分子と混和し、製膜しても失われなかった。また、無加湿下でも起動可能なレベルのプロトン伝導性を有する新電解質モノマー及びポリマーの開発も行った。この新電解質を我々のファイラー充填プロトン伝導膜に応用することで、膜の性能向上実現に目下のところ取り組んでいる。

4. 今後の展開

先にも述べたように、本研究によるファイラー充填高分子電解質膜のデザインは、斬新なモデルであり電解質膜やイオン伝導材料が必要な研究分野、業界に大きな影響を与えてきている。今後も同様のモデルで多くの電解質高分子の改良がなされ、技術として定着し、電池や関連分野での日本の国際競争力向上に役立てるように努力を続けてゆく。有機エレクトロニクスの研究が盛んな東北地方のものづくり企業へ対する、今後発展可能なシーズ提供となり、地域経済の活性化の一助となれば幸いである。粒子共存重合法をファイラーの高機能化技術として定着させることも、高分子材料の高性能化へ向け有用であり、継続して研究・開発を行う。

5. 発表実績

【特許出願】

- [1] 特願 2015-157669 「イオン交換膜及び電池並びにその製造方法」、国立大学法人東北大学、国立大学法人山形大学(出願人)、有田稔彦、増原陽人、松井淳、志藤慶治、2015/08/07 出願

【総説・講演】

- [1] 有田稔彦, "粒子共存重合法による汎用高分子材料用高分子表面機能化ファイラー", Colloid & Interface Communication, 41 巻, 1 号, pp10-12 (2016. 3).
- [2] 第 24 回ポリマー材料フォーラム プレスリリース(発表日:2015/11/16), 汎用高分子とシリカ微粒子からなる高プロトン伝導膜の創製, 志藤慶治, 増原陽人, 松井淳, 有田稔彦.
- [3] 東北大学新技術説明会 2016, JST 東京本部別館 (2016/7/7), 粒子共存重合による高分子表面機能化ファイラー, 有田稔彦