

## 機能性ポリイミドナノファイバーの作製

首都大院 都市環境 竹森諒平・田村卓也・川上浩良

Tel: +81-42-677-1111(ext.4972), Fax: +81-42-677-2821, E-mail: kawakami-hiroyoshi@c.metro-u.ac.jp

**[緒言]** 近年、ナノファイバーが注目を集めているが、簡便にナノファイバーを作製できるエレクトロスピンニング(ES)法は特に盛んに研究が進められている。ES法よりナノファイバー不織布を作製し、ティッシュエンジニアリングの分野におけるスキャホールドとしての応用を目指した研究、その高い多孔度を利用したろ過フィルターの開発、ドラッグデリバリーシステムへの応用、高い比表面積を利用した触媒活性材料、センサーへの応用など、様々な分野への応用が世界中で検討されている<sup>1-3)</sup>。

しかし、その不規則な構造を有する不織布ナノファイバー膜を用いた応用には限界がある。ナノファイバー膜の構造が不規則であるため、比表面積やファイバーに囲まれた空孔のサイズ、それらの空孔の多孔度などを細かく制御することが困難なことである。ナノファイバー膜の性能のさらなる向上と様々な産業へのさらなる応用のためには、より規則的な構造を有するナノファイバー膜の作製が必要不可欠である。一方向に配列した構造を有するナノファイバー膜を作製する方法としては、ドラム式のコレクターを用いる方法が一般的である。しかしこの方法では、ナノファイバーの一方向への配列が限界であり、任意の方向へファイバーを配列させることはできない。さらに、ファイバー同士の間隔の制御など細かいナノファイバー膜構造の制御が難しいなどといった問題もある。

一方、導電性基板を二つ使い、その間を橋渡すようにエレクトロスピンニングされたナノファイバーを配列させる方法もある<sup>4)</sup>。我々は、導電性基板を二つ使い任意の方向へナノファイバーを配列できる自作コレクターを作製し(Fig.1)、そのコレクター上へエレクトロスピンニングを行いナノファイバー膜を作製し、その機能を検討した。

ナノファイバーは、超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果などの特性を有しているが、その多くは不織布であるため、必ずしもそれら効果が有効には利用されていない。本発表では、ナノファイバーを三次元で構造制御した集合体の作製法と、その手法を用いて作製したプロトン伝導性ナノファイバーを含有した高分子形固体電解質膜の燃料電池特性について報告する。

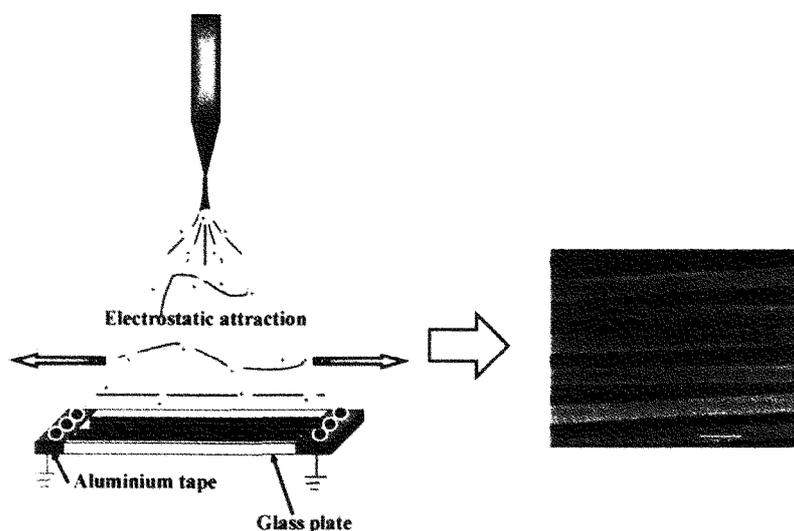


Fig.1 Preparation of nanofiber .

**[実験]** 化学イミド化法により合成したスルホン化ポリイミド(NTDA-BDSA-r-APPF, Fig.2)をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させた後、コレクター間で電位差を生じさせることができる特殊なコレクター上でエレクトロスピンニング法により均一な径を有するナノファイバーを配列させた。さらに、Fig.3に示す条件により作製した配列ナノファイバーの含有量が1, 5, 10wt%となるように複合膜を作製した。この際、配列ナノファイバーをリングで固定し、ポリマー溶液を加え製膜した。膜面方向に対するプロトン伝導性や膜安定性(フェントン試験、加水分解安定性試験)、気体透過性(O<sub>2</sub>透過性)などの電解質膜特性を評価した。

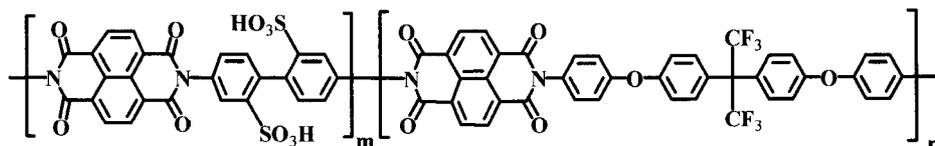


Fig.2 Chemical structure of NTDA-BDSA-r-APPF.

**[結果・考察]**

エレクトロスピンニング法により作製した NTDA-BDSA-r-APPF ナノファイバーは、約 200nm の径を示しコレクター上の一軸方向に配列した。ナノファイバーを含んだ複合膜の膜面方向に対するプロトン伝導度は、ナノファイバーの配列方向のプロトン伝導度 ( $\sigma_{//}$ ) と、ナノファイバーに対し垂直方向のプロトン伝導度 ( $\sigma_{\perp}$ ) から評価した。ナノファイバーの含有量増加に伴い、配列方向のプロトン伝導度は増加し、含有量 5wt%の時、緻密膜の 2 倍以上の値を示した。

Table 1 IEC and proton conductivity of composite membrane containing aligned nanofiber.

Membrane (NTDA-BDSA-r-pAPPF)	Weight ratio(%) Membrane : Nanofiber	IEC value <sup>a)</sup> (experiment /theory)	Proton conductivity(S/cm) <sup>b)</sup>	
			$\sigma_{//}$ <sup>1)</sup>	$\sigma_{\perp}$ <sup>2)</sup>
Membrane	100 : 0	1.42/1.50	0.036	0.034
Composite membrane	99 : 1	1.43/1.50	0.067	0.047
Composite membrane	95 : 5	1.44/1.50	0.081	0.061

a) : By titration method of membrane that immersion 1N NaOH.

b) : 80°C、98%RH

1) : Proton conductivity in parallel direction to nanofiber.

2) : Proton conductivity in perpendicular direction to nanofiber.

これは、ナノファイバー内でプロトンが効率的に輸送される部位が形成された結果であると考えられる。また、ナノファイバーの配列に対する垂直方向のプロトン伝導度は、含有量増加に伴い増加したが、配列方向の増加率よりも低かった。このことから、ナノファイバーの配列方向にプロトン輸送の異方性が存在することが示された。

さらに、ナノファイバー含有複合膜のラジカル安定性、加水分解安定性試験は、配列ナノファイバーの含有量が 5wt%の時、ラジカル安定性で緻密膜より 1 時間向上し、加水分解安定性は、膜が溶解するまでの時間で約 2 倍の向上が認められた。これによりナノファイバーの配列効果により複合膜の安定性は著しく改善されたことが考えられる。

**Table 2 Coefficient of thermal expansion, Fenton stability, and hydrolytic stability of composite membrane containing aligned nanofiber.**

Membrane	Weight ratio(%)	Fenton stability <sup>b)</sup> (h)	Hydrolytic stability <sup>c)</sup> (h)
	Membrane : Nanofiber		
Membrane	100 : 0	10	750
Composite membrane	99 : 1	10	1000
Composite membrane	95 : 5	11	1400

a) : Fenton stability was characterized by the time that the membranes dissolved completely in 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> containing 2ppm FeSO<sub>4</sub> at 80°C.

b) : Hydrolytic stability was characterized by the time that the membranes dissolved completely in water at 80°C.

ナノファイバー含有複合膜の酸素透過係数はナノファイバーの含有量が増加するに従い低下し、ナノファイバーを含有させることでガスクロスオーバーの抑制が可能であることも示された。

**Table 3 Gas permeability coefficient, gas diffusion coefficient, and gas solubility coefficient of composite membrane containing aligned nanofiber.**

Membrane	Weight ratio (%)	PO <sub>2</sub> (barrer) <sup>a)</sup>	DO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>
	Membrane: Nanofiber			
Membrane	100 : 0	2.2	0.96	2.2
Composite membrane	99 : 1	2.1	0.94	2.3
Composite membrane	95 : 5	1.9	0.93	2.1

a) Barrer: 10<sup>-10</sup>(cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>sec cmHg)

b) DO<sub>2</sub>: 10<sup>-9</sup>(cm<sup>2</sup>/sec)

c) SO<sub>2</sub>: 10<sup>-2</sup>(cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>sec cmHg)

## Reference

- 1) Jiaying H.; Richard B. Kaner, Nature Mater. 2004, 3, 783-786.
- 2) Dzenis, Y. Science 2004, 305, 1917-1919.
- 3) Formo, E.; Lee, E.; Campbell, D.; Xia, Y. Nano Lett. 2008, 8, 668-672.
- 4) Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. Nano Lett. 2003, 3, 1167-1171.