

機能性高分子ナノファイバー構造体からなる複合電解質膜の開発

(都立大院 都市環境) ○川上浩良

【概要】

高分子を用いた固体電解質膜は、発電性、耐久性、低コスト化の観点から期待され多くの研究がなされてきた。しかし、(1) 高分子材料のイオン伝導度が実用化で求められ伝導度を実現できないこと、(2)イオン伝導度と膜耐久性にTrade-offが存在し電池性能と耐久性を同時に満たすことが困難である、などの理由から高分子固体電解質膜の社会実装は進んでいない。我々は、3次元的にイオンチャネルが結合したPercolation輸送に基づく機能性ナノファイバーフレームワークを開発することで、従来のイオン伝導性を凌駕し、かつ膜耐久性も同時に向上されることに成功したので報告する。

【諸言】

脱炭素の観点から、自動車を含めたあらゆる移動体での電動化が進められている。日本の運輸部門が排出する CO₂ 排出量の 50%以上は大型トラック、船舶、鉄道、および建機・農機・フォークリフトなどの産業用車両をはじめとする HDV (Heavy Duty Vehicle) の移動体である。バッテリーからの電力供給では、通常稼働に十分なエネルギー供給が困難なことから、世界各国では燃料電池車(FCV)を大型・商用モビリティ (HDV) へ利用する計画が進められている。日本の HDV 用燃料電池ロードマップでは、電解質膜には 30%RH~100%RH の湿度範囲、-30℃~120℃の温度範囲で高いプロトン伝導性を実現し、加えて 50,000 時間以上の膜耐久性も求められている^{1,2)}。つまり、幅広い温度と湿度をカバーしてプロトンを輸送し、かつ優れた膜耐久性を実現する必要がある。

一方、乗用車での電気自動車(EV)の本格普及には、電池の安全性、高エネルギー密度化、高速充電、広い温度範囲で利用できる全固体 Li イオン電解質膜が必要である。この実現には少なくとも、室温下で Li イオン伝導性が 10⁻³(S/cm)を超える膜性能が不可欠だが、現状その実現には至っていない。

本稿では、我々が開発した 3 次元的にイオンチャネルが結合した Percolation 輸送に基づく機能性ナノファイバーフレームワーク(NfF)を含む電解質膜が従来のイオン伝導性を凌駕し、かつ膜耐久性も同時に向上されることに成功したので紹介する。この材料は燃料電池用電解質膜、全固体 Li イオン電池用電解質膜、アルカリ型電解質膜、水電解用電解質膜に加え、全固体 Li 空気電池、全固体 Na イオン電池などの今後の発展が期待されている新しい電池用固体電解質膜としての可能性も見出している。

1 ナノファイバーフレームワークを用いた燃料電池用電解質膜

広い温度・湿度域で優れたプロトン伝導性を持つ電解質膜の開発は長年の課題である。単一高分子材料でそれを実現することは容易ではなく、特に NEDO から示された 2030 年ロードマップ記載のプロトン伝導性を満たすフッ素系高分子、炭化水素系高分子、酸ドーピング型高分子の報告は未だない。

一方我々は、プロトン伝導性を有するナノファイバーフレームワーク(NfF)を合成し、NfF に高分子電解質マトリックスを流し込んで電解質膜を作製することで、マトリックス内の相分離を利用したプロトン輸送に加え、NfF 内部、表面で起きる迅速なプロトン輸送も惹起させた協働効果により、高分子電解質膜単独では達成できない高いプロトン伝導性に加え、高い膜耐久性も達成できると考えた。

その実現のため

(1)NfF自体の優れたイオン伝導度(NfF内部とNfF表面をプロトン輸送)

(2)NfFによる膜耐久性(NfFでガスバリア性を高めクエンチ剤を固定化することで高耐久性向上を目指す)

(3)NfFによる超薄膜化で膜抵抗の低減と材料使用量低下による低コスト化

を有する NfF を開発することが重要で、それによりプロトン輸送チャネルの構築(ナノ空間の量と質)とその三次元的連結性により連結型 NfF によるパーコレーション輸送を提案している(図 1)。

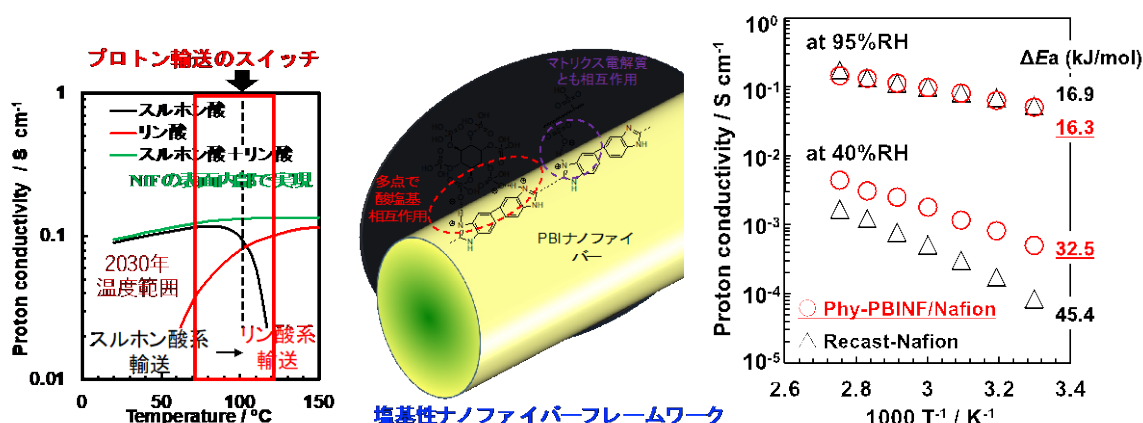


図 1 3次元連結型 NfF 表面に形成されたスルホン酸,リン酸 (あるいはホスホン酸) によるプロトン輸送。

これまでの高分子材料の研究では温度、湿度に依存してスルホン酸やリン酸を使い分けてきた。しかし、2030 年度以降の燃料電池ではその両特性を高分子に組み込む必要がある(図 1 左図, 中央図)。つまり、温度、湿度に応じてプロトン輸送チャネルが切り替わる伝導パスを高分子膜内に構築し、広作動域に対応させる考えだ。筆者らはそれを実現するため、エレクトロスピンニング法を用いて塩基性 NfF(ポリベンズイミダゾール: PBI)を作製し、その表面を酸塩基反応場として利用することで NfF 表面でのプロトン輸送を行う NfF 複合電解質膜を開発した(図 1 左図, 中央図)^{3,4)}。リン酸に代わりフィチン酸(Phy:6 つのリン酸から形成され、NfF と 2 点で相互作用)を PBI 表面にドーブした Phy-PBI-NfF を合成、Phy-PBI-NfF 表面ではフィチン酸-スルホン酸(マトリックスより)が選択的に配置された酸濃縮構造が形成されることで、温度・湿度環境に依存してプロトン輸送が切り替わるプロトン輸送チャネルを実証した。つまり、95%RH の加湿条件下でのプロトンは主に高分子マトリックス(Recast-Nafion)内のスルホン酸を介して輸送されるが、40%RH の高温低加湿下でのプロトンは PBI-NfF 表面に形成されたフィチン酸-スルホン酸を介した伝導パスが主流となり輸送されることとなる(図 1 右図)。

しかし Phy-PBI-NfF ではプロトン輸送は未だ PBI 表面に限定されるため、さらにプロトンを効率的に輸送するには超速輸送が可能なナノファイバー (NF) 内部のプロトン輸送を利用する必要がある。そこで NF 内部のプロトン輸送を行うため、塩基性 NF を基本材料(補強層として機能を担保するため)として、そこに酸系高分子 (スルホン化高分子、ホスホン化高分子) をブレンドした 2 元系ブレンド NfF、3 元系ブレンド NfF を合成し、NfF 表面に加えて内部もプロトン伝導が可能な新たな NfF 複合電解質膜の検討

を進めている(図 2)。

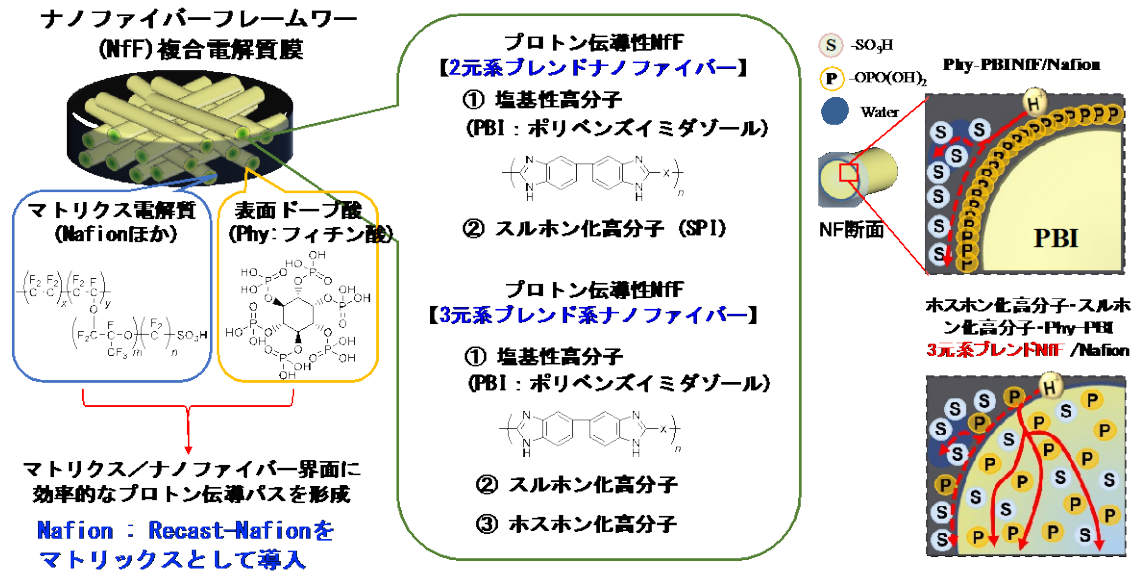


図 2 ブレンド NfF によるプロトンのパーコレーション輸送。

表 1 にはブレンド NfF 複合電解質膜の 80℃、80%RH と 120℃、30%RH 条件下でのプロトン伝導性を示す。80℃、80%RH では、2 元系ブレンド NfF/Nafion 膜、3 元系ブレンド NfF/Nafion 膜(Recast-Nafion がマトリックス)の伝導度は NR211, Recast-Nafion 膜、第 2 世代(Gen2)-MIRAI 膜のそれを超え、NfF 表面・内部のプロトン伝導チャネルの効果が明らかとなった。その効果は 120℃、30%RH 条件下ではさらに顕著となり、特に 3 元系ブレンド NfF/Nafion 膜の伝導度は Recast-Nafion の 10 倍以上、NR211 の約 5 倍向上し、NF 内部のスルホン化高分子とホスホン化高分子間のプロトン輸送が迅速に機能していることが示され、2030 年度 NEDO プロトン伝導度目標値は大凡クリアすることが可能となった。今後は伝導度のさらなる改善と膜耐久性の向上への取り組みを加速させていく (Data の 1 部は非公開)。

表 1 NEDO2030 年目標値との比較。

伝導度 (S/cm)	2030年 NEDO目標値	Gen2-MIRAI	新規NfF複合膜
80℃, 80%RH	0.12	0.106	0.2
120℃, 30%RH	0.032	0.018	0.051

2 ナノファイバーフレームワークを用いた全固体 Li 二次電池

全固体 Li イオン電池用の NfF ではプロトン輸送とは異なる表面機能が求められる。現状、塩から解離した Li イオンがマトリックス高分子の PEO などのエーテル酸素と複数で強く配位結合を形成する、あるいは室温で高分子が結晶構造を形成するなどの理由から、迅速にイオンが高分子内を移動することができない。そのため、高分子マトリックスとの結合緩

和やその結晶化抑制は Li イオン輸送には有効と考えられる。そこで NfF 表面には、以下の機能を付与させた^{5),6)}。

- (a) ナノファイバーの内部あるいは表面に高いリチウムイオン伝導性を付与 (図 3(a))
- (b) 分極を有するナノファイバーがリチウム塩のアニオンや PEO のエーテル鎖と相互作用することで Li イオンの相互作用を低減 (図 3(b))
- (c) ナノファイバーのナノサイズ空隙により PEO などのマトリクス高分子電解質の結晶化を抑制 → 低温での高イオン伝導性 (図 3(a),(b))
- (d) 力学特性の向上(ナノファイバーの 3 次元連結構造 → リチウムデンドライトの抑制)
- (e) 薄膜形成能 → 膜抵抗の低減 (図 3(a),(b)で膜厚 10mm 程度実現)

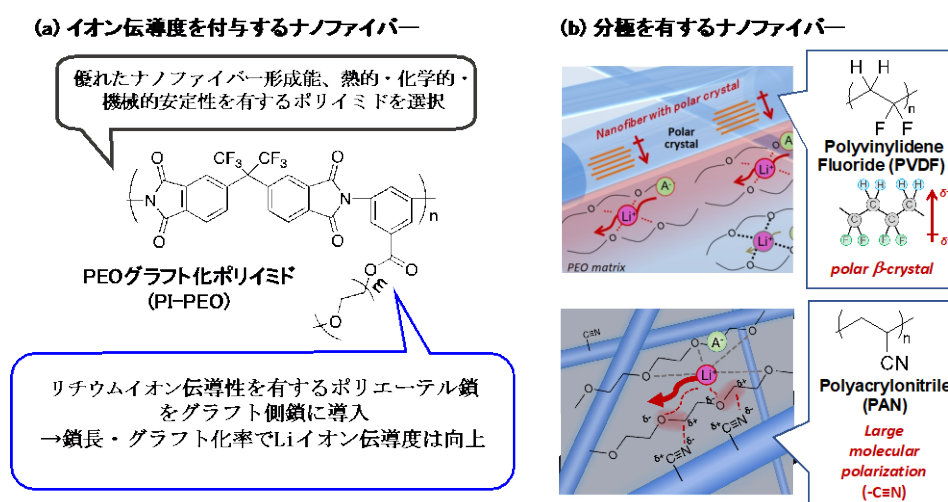


図 3 NfF による Li イオンのパーコレーション輸送による全固体 Li 二次電池。

【結論】

連結型 NfF によるパーコレーション輸送は、イオン種を選ばずに様々なイオンを迅速に輸送できるため、燃料電池、全固体 Li 二次電池を含めた水電解などへの展開を進めている。特に近年、室温で $10^{-3}(\text{S/cm})$ を超える NfF 複合電解質膜の Li イオン伝導度が達成できたこと、さらには Li 空気電池など、他の電池分野での可能性も見出している。

【参考文献】

- [1] 燃料電池技術開発ロードマップ, NEDO, 2022 年 3 月
- [2] 燃料電池技術開発ロードマップ, NEDO, 2023 年 2 月
- [3] H. Kawakami, et al., *J. Power Sour.*, **342**, 125-134 (2017).
- [4] H. Kawakami, et al., *Electrochimica Acta* **296**, 1042-1048 (2019).
- [5] H. Kawakami, et al., *J. Power Sour.*, **423**, 255-262 (2019).
- [6] H. Kawakami, et al., *Electrochimica Acta*, **394**, 139114 (2021).