

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）



世界最高の水酸化物イオン伝導性を示すナノシートを発見

～高効率な固体アルカリ燃料電池等の実現に期待～

配布日時：平成29年4月12日14時

解禁日時：平成29年4月15日3時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の馬仁志准主任研究者、佐々木高義拠点長らの研究グループは、層状複水酸化物ナノシート^(1,2)が 10^{-1} S/cm に達する非常に高い水酸化物イオン伝導性⁽³⁾を示すことを発見しました。この伝導率は従来の水酸化物イオン伝導体と比べ10～100倍という高い値で、無機アニオン伝導体の中でも世界最高であり、固体電解質としてアルカリ燃料電池⁽⁴⁾や水電解装置⁽⁵⁾等への応用が期待されます。

2. クリーンなエネルギー変換技術として注目される燃料電池では、電解質として水素イオン伝導体（例えばNafion®）を用いる方式が主流です。しかし、強酸性環境中での動作となるため、使える触媒が白金系金属にほぼ限定されるなどの制約があります。伝導イオンとして水素イオンの代わりに水酸化物イオンを用いる方式も可能です。その場合アルカリ性環境中での動作となるため、Fe, Co, Ni等の遷移金属元素を触媒として使用できるため、コストを大幅に低減できると期待されています。しかしながら、既存の水酸化物イオン伝導体は、水酸化物イオンの伝導率が 10^{-3} ～ 10^{-2} S/cm と低いことが大きなネックとなっています。実用化に向けては、水素イオン伝導体に匹敵する 10^{-1} S/cm 前後のイオン伝導率を持つ材料の開発が強く求められていました。

3. 今回の研究では、層状複水酸化物を化学反応により層1枚にまで剥離し、得られた単層ナノシートのイオン伝導度を測定しました。その結果、室温付近で 10^{-1} S/cm に達する極めて高い値を示すことを見出しました。単層ナノシートの表面が多く水分を吸着し、水酸化物イオンが自由に動くことができるようになり、イオン輸送特性が著しく向上するためではないかと考えられます。この伝導率はこれまでに報告されている水酸化物イオン伝導体の中で最も高い値であることに加えて、ナノシートの厚み方向の伝導率に比べて4～5桁も高く、究極の2次元ナノ構造に由来した機能であると解釈されます。

4. 今回の成果は長年待望されていた水酸化物イオン駆動型の固体燃料電池実現に向けて大きな一歩となると期待されます。今後は、発見した優れた2次元イオン伝導機能が最大限に発揮できるようなデバイス構造の設計が燃料電池や水電解装置の固体電解質層として応用するための鍵となります。

5. この研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究（B）「低次元ナノ構造水酸化物の形態や構造制御による機能チューニング」の支援を受けて得られたものです。

6. 本研究成果は、現地時間4月14日午後2時（日本時間15日午前3時）に米国科学雑誌 Science Advances のオンライン版で発表される予定です。（DOI: 10.1126/sciadv.1602629）

研究の背景

クリーンエネルギー社会の実現へ向けて化石燃料に依存しない高効率なエネルギー貯蔵・変換装置の開発がますます重要となり、燃料電池はその中核をなす技術の一つとして活発に研究開発が進められています。燃料電池の構成素材の中で、イオンを高速的に伝導させる電解質はその性能を左右する重要な部材です。内部抵抗による損失を小さくするためにはできるだけ高いイオン伝導率をもつ電解質を用いることが必要となります。現在主流の高分子電解質型燃料電池にはプロトン交換性のカチオン（陽イオン）交換膜 Nafion® が広く使われています。その反対に、アルカリ燃料電池にはアニオン（陰イオン）である水酸化物イオン交換膜が必要です。しかし、市販のアニオン交換膜は 4 級アンモニウム高分子をベースとしており、その多くは導電率が低い ($10^3 \sim 10^2$ S/cm) 上に、熱的、化学的安定性が不十分といった欠点があります。

無機層状化合物の一つである層状複水酸化物は、金属水酸化物からできたホスト層が間に炭酸イオンなどの陰イオンを挟み込んで数千層も積み重なった構造を有します。ホスト層面に豊富な水酸基を有することと、アルカリ性環境下での安定性が高く、炭酸塩劣化に対して抵抗性が高いため、水酸化物イオンの無機電解質として注目が集まっています。これまで、アルカリ燃料電池および水の電解装置への応用が数件報告され、有効性が確認されていますが、層状複水酸化物そのもの（層状微結晶の集合体）を用いた場合イオン伝導率が 10^3 S/cm 程度にとどまり、実用化に向けては伝導率の大幅な向上が課題となっていました。

研究内容と成果

今回の研究では、層状複水酸化物を層 1 枚にまでバラバラに剥離して得られる単層ナノシートに注目しました（図 1）。ナノシートは厚さが分子レベル（1 ナノメートル前後）である一方、横方向にはその数百倍以上拡がりを持つ究極的な 2 次元物質であり、極めて大きな表面積を有します。そのためシート面上をイオンが高速で伝導する可能性が期待されます。作製したナノシートを楕形微小電極に堆積させ、シート面内方向に沿ってイオン伝導特性を測定しました（図 2）。測定した交流抵抗の実数成分を横軸に、虚数成分を縦軸にした典型的なプロットを図 3 に示します。原点近くのプロット拡大図が半円に近似される曲線を描き、矢印で示すように、円弧の横軸を切る点が抵抗値に相当します。この抵抗値からイオン伝導率を求めたところ、ナノシートのイオン伝導率は温度（30-60°C）と相対湿度 RH（50, 80%）の増大とともに増加し、80%RH と 60°C の環境下ではほぼ 10^4 S/cm に達することが分かりました（図 4）。この値はこれまでのアニオン伝導体の中で最も高く、実用化済みの燃料電池に用いられている Nafion® のプロトン伝導率にも匹敵します。一方、剥離する前の層状複水酸化物板状結晶を同じく楕形電極上に堆積し、その横方向に沿って測定された伝導率（ 10^4 S/cm \sim 10^3 S/cm）はナノシートより 1~3 桁小さいことから、剥離してナノシート化したことがイオン輸送特性の向上に大きく寄与していることは明らかです。またナノシートの厚み方向の伝導率は非常に低く、約 10^6 S/cm 程度です。すなわち、シート横方向のイオン輸送はその垂直方向よりはるかに早く、ナノシートの独特の究極的 2 次元構造に起因していると考えられます。

イオン伝導性の材料においては、周囲の温度および湿度等によってイオンの移動速度が変化することが知られています。水酸化物イオン伝導性も温度および湿度の影響を強く受けることが実証されています（図 4）。活性化エネルギー（E）は湿度の増加により減少し、水の存在が水酸化物イオン伝導を促進していることが分かります。ナノシートの場合、剥離により表面が最大限に露出していることにより、シート表面に水分を含ませて、豊富な面上イオン伝導チャネルを提供しうると考えられます。層が幾重にも積み重なった構造を有する層状複水酸化物と比べて、単層ナノシートの表面がより多くの水分を吸着し、水酸化物イオンが自由に動くことができるようになり、それに応じてイオン輸送特性が著しく向上されると考えられます。今回の研究は、層状化合物を最小基本単位である層 1 枚にまで剥離したナノシートにすることによって、新奇な物理的および化学的特性をもたらす可能性をあらためて示す結果と言えます。

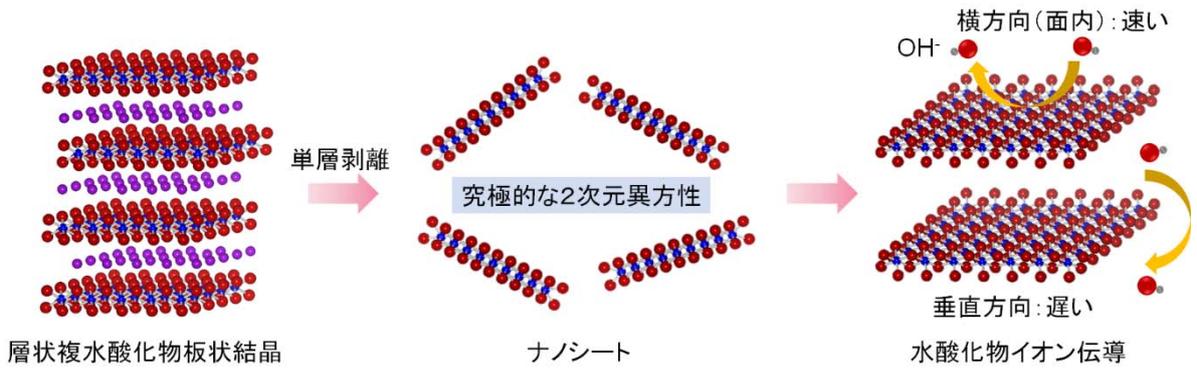


図1. 層状複水酸化物板状結晶を最小基本単位である層1枚にまで剥離したナノシートが高い異方性イオン伝導特性を示す。

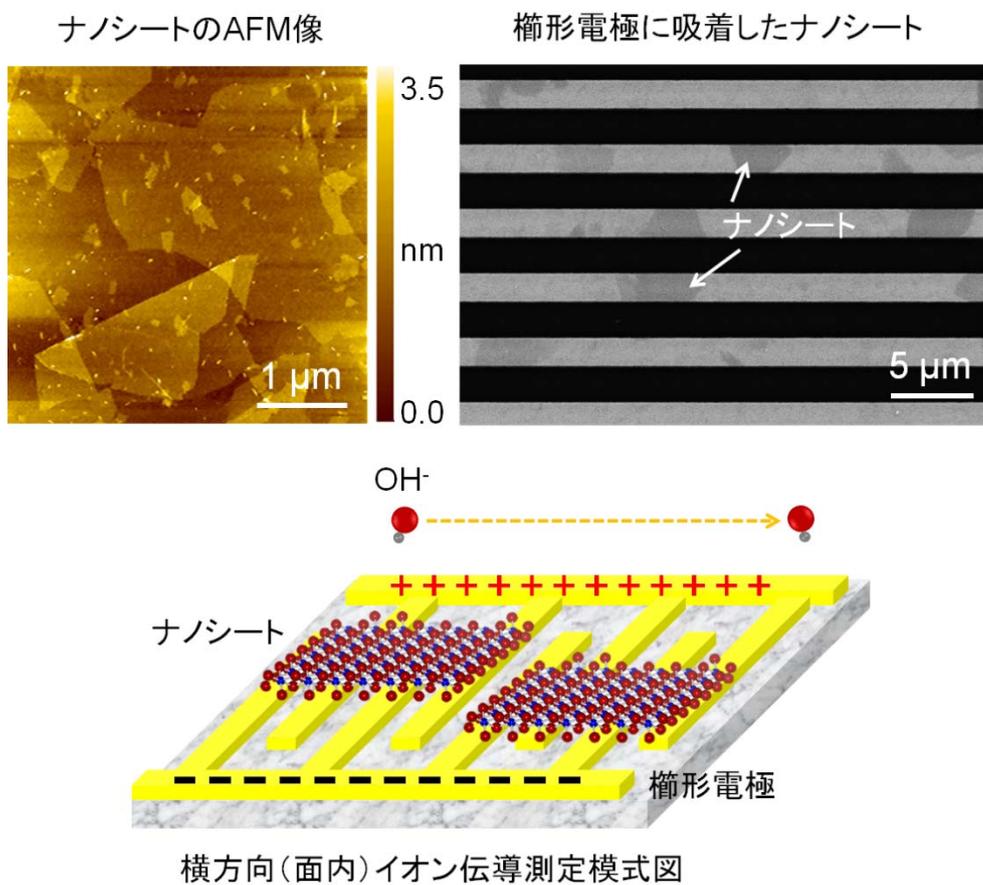


図2. 厚さが約0.8nm、横方向のサイズが数μmの単層ナノシートを楕形微小電極上にまばらに堆積させた。2つの対向する楕歯を連結する橋渡しのナノシートと、単一の楕歯または隙間に位置するものを観察できるが、橋渡しナノシートのみがイオン伝導特性測定に寄与する。

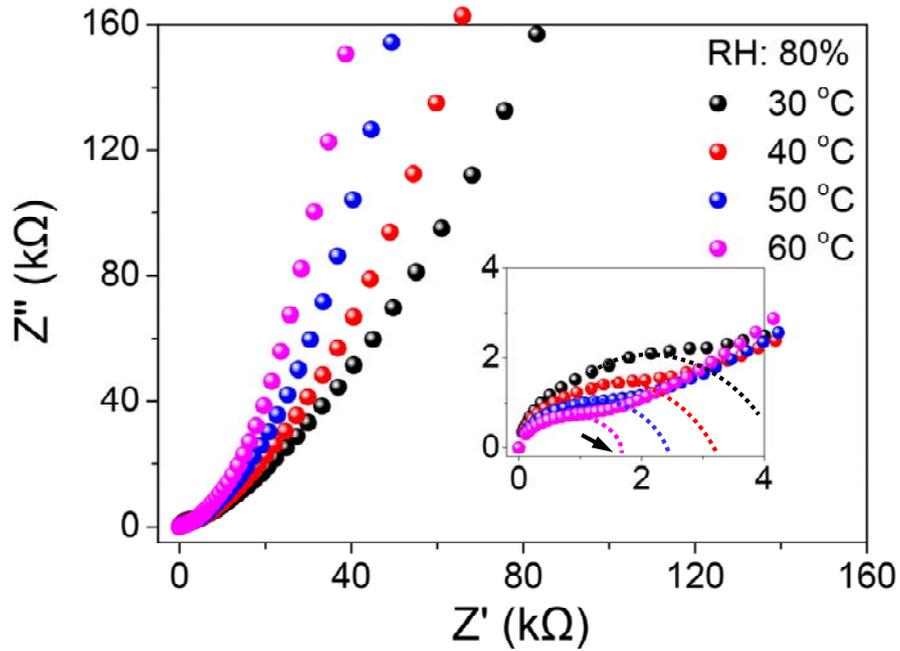


図3. 80% RH と温度 30-60°C において測定したナノシートの交流抵抗の実数成分を横軸に、虚数成分を縦軸にしたプロットを示す。図中にある小さなグラフは原点近くのプロット拡大図である。矢印が示す点が抵抗値に相当する。

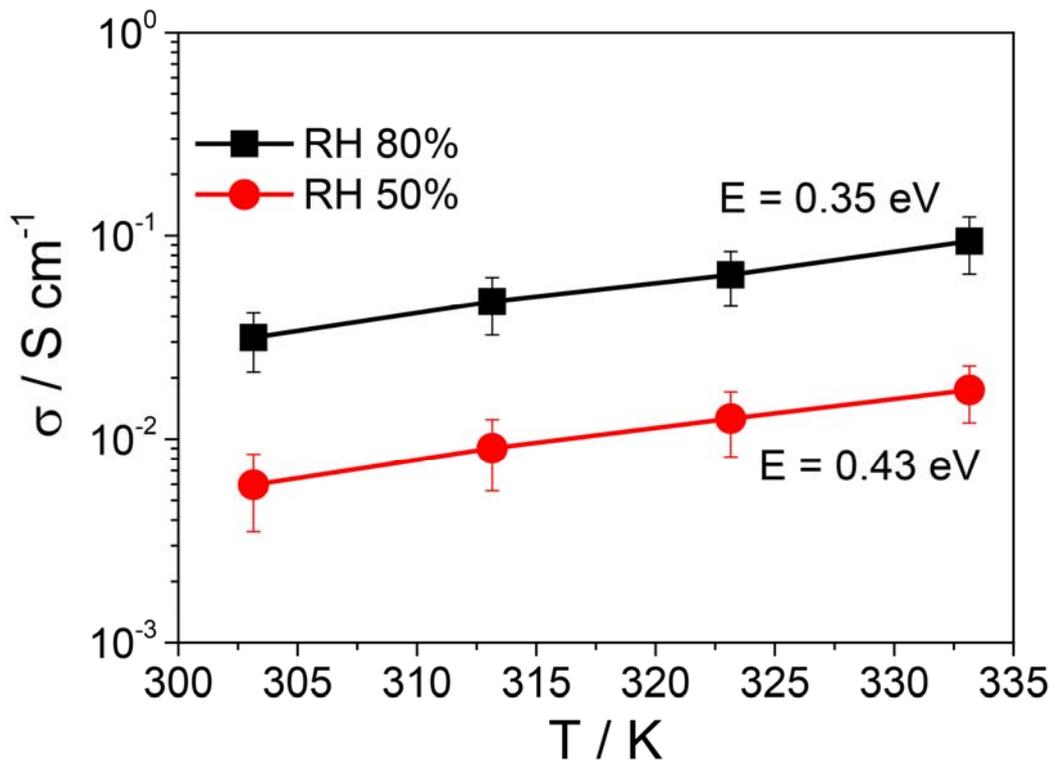


図4. ナノシートのイオン伝導率は温度と湿度の増大とともに増加し、80%RH と 60°C の環境下で 10^{-1} S/cm に達することが分かる。

今後の展開

今回発見したナノシートの高い陰イオン伝導性は、電気化学的エネルギー貯蔵および変換、触媒、センシングならびに分離膜など広範な用途に技術革新をもたらすことが期待されます。今後はナノシート

を固体電解質材料として、効率的に電気を発生する燃料電池、または水を電気分解する水電解装置の開発に重点的に展開していく予定です。イオン伝導体または交換膜を製造するために、ナノシートの高い異方性を示すイオン伝導特性を考慮し、面内伝導が最大化されると同時に垂直方向への輸送が最小限に抑えられる最適な電解質層設計が求められます。

掲載論文

題目：Single-layer nanosheets with exceptionally high and anisotropic hydroxyl ion conductivity

著者：Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Xueyin Bai, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, Takayoshi Sasaki

雑誌：Science Advances

掲載日時：現地時間 2017 年 4 月 14 日午後 2 時（日本時間 15 日午前 3 時）

DOI: 10.1126/sciadv.1602629

用語解説

- (1) 層状複水酸化物：粘土鉱物の一種で、正電荷を帯びた水酸化物層の間に陰イオンが挟まれて積層した構造を有する。
- (2) ナノシート：層状化合物を化学的な処理により層 1 枚にまでバラバラに剥離することにより得られる 2 次元物質。厚さは分子レベル（～1 nm）、横方向にはその数百倍以上の広がりを持ち、すべて表面原子からできているとも表現されるユニークな物質。
- (3) イオン伝導：陽または陰イオンの移動による電気伝導。電解質溶液、融解塩、イオン化ガスなどで生じる。水酸化物イオン伝導は酸素原子が電子 1 個を受け入れ、水素原子と共有結合した陰イオン（OH⁻）の伝導率のこと。イオン伝導の単位は S/cm（ジーメンズ毎センチメートル）。S はジーメンズと呼び、電気抵抗 Ω の逆数。
- (4) 燃料電池：電気化学反応によって燃料の化学エネルギーから電力を取り出す（＝発電する）電池を指す。イオン伝導性をもつ電解質を、燃料極と空気極で挟んだ構造が最も一般的である。電気化学反応と電解質の種類によって幾つかの方式に分けられる。本成果は、現在主流の水素イオン伝導型発電方式から電解質膜を通るイオンの極性と向きが反対になるアルカリ燃料電池に大きな展開をもたらす可能性が期待される。
- (5) 水の電解：燃料電池と逆の電気化学反応であり、水に電圧をかけることで、陰極で還元反応、陽極で酸化反応を起こして水素と酸素に電気分解すること。

問い合わせ先：

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ソフト化学グループ

准主任研究者 馬仁志（ま るんじ）

E-mail：MA.Renzhi@nims.go.jp

TEL：029-860-4124

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

拠点長 佐々木高義（ささき たかよし）

E-mail：SASAKI.Takayoshi@nims.go.jp

TEL：029-860-4313

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL:029-859-2026 FAX：029-859-2017

E-mail：pressrelease@ml.nims.go.jp