

—中性子小角散乱は生きたままを見る分析技術— 作動状態の燃料電池の内部を可視化する

小泉 智

強相関超分子系研究グループ

Satoshi Koizumi

Reserach Group for Strongly Correlated Supramolecules



私たちは物質・材料研究機構、理化学研究所との3機関連携研究(「量子ビームを利用した燃料電池システム用キーマテリアルの開発」)をきっかけに燃料電池研究に関わり、その後新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)や文部科学省の外部資金を交えて燃料電池研究に供する新しい中性子計測技術の開発、研究炉の高度化に着手しています。ここで主役を演じているのは研究用原子炉(JRR-3)の中性子小角散乱装置(SANS-J-II)⁽¹⁾であり、この手法は「生きたままをみる分析技術」です⁽²⁾。

固体高分子形燃料電池は水素の燃焼エネルギーを電力に変換するシステムですが、その心臓部とも言えるのが高分子電解質膜です。この膜の厚みは数十マイクロメートル(μm)で、両面は白金触媒層でコートされ膜電極接合体(MEA)として存在します。MEAはガス供給を担うマクロサイズの流路(しばしばセパレータと呼ばれる)や、ガス拡散シートに挟まれて燃料電池の奥部に位置します。燃料の水素ガスはアノード極の白金触媒で活性化されプロトンになり、高分子電解質膜内部の水路(チャンネル)を経てカソード極へ伝導し、酸素と反応し水になります。この営みを繰り返すことで発電が持続するわけです。

燃料電池には燃焼反応による生成水、ガスによって運ばれる加湿水など様々な履歴の水が存在し、これらはやがて電解質膜を膨潤しプロトン伝導を担うパートナーとなります。プロトン伝導機構は複雑で、伝導チャンネルの膨潤の程度、すなわち高分子電解質膜を作る素材の組み合わせや運転条件に支配されます。一方で過剰な水は電池の各所(セパレータやガス拡散層)に停留し、燃料ガスの輸送を妨げる要因ともなります。燃料電池の全体にわたって水を可視化できる技術があれば水管理が可能となり、発電特性を最適化することができます。そこでNEDO(「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/基礎的・共通的課題に関する技術開発/物質輸送現象可視化技術」、実施期間平成20~21年度)の支援を受け、中性子小角散乱とラジオグラフィーを結合した可視化技術を完成させました⁽³⁾。中性子小角散乱法はMEA内部のナノメートルサイズのチャンネル構造を可視化します。これにマイクロメートル以上の分解能をもつ中性子ラジオグラフィーを組み合わせ、セパレータなどに存在するマクロ水も同時に可視化する。中性子のすぐれた物質透過性を活かして作動状態にある電池の内部を透かして見ようという試みです。

さらに、原子力基礎盤戦略研究イニシアティブ(研究炉・ホットラボ等活用研究プログラム)(実施期間H21~23年度)による研究資金では、原子炉から散乱装置までのビームラインをスーパーミラー導管(3Qc)に置き換え、冷中性子輸送効率を約10倍向上させます。またマルチワイヤ型2次元検出器を製作し、高検出効率の中性子小角散乱計測を実現する予定です。これにより中性子小角散乱の時間変化を効率よくとらえて、MEAにおける水・プロトンの動きを短時間(0.1秒刻み)で追跡することを目指しています。

ところで燃料電池による発電メカニズムは、生命のエネルギー獲得の仕組みと類似しています。ミッチェルの化学浸透圧説⁽⁴⁾によれば、生体は電子伝達系で獲得したプロトンを生体膜の片側に偏在させ、この電気化学ポテンシャルを利用して合成酵素(モータータンパク質)を働かせATPを合成しています。生体膜は数ナノメートルという厚みですが、人類がこれを再現しようとするれば数十 μm の高分子電解質膜の燃料電池となります。高分子電解質膜は単なる「もの」ですが、アノードとカソード極の間に位置して非平衡条件を作り出す境界の役目を担い、プロトン伝導を制御して水素を持続的に燃焼反応させます。この機能はまさに生き物のようです。非平衡解放系の条件のもとでイオンチャンネルなどの階層構造を持つ素材がさらに積層体としてのシステムに組み上げることが「もの」が「生きもの」に転じる瞬間なのではないでしょうか。燃料電池が包含するこのような基礎研究の魅力も、中性子を用いて照らし出せると期待しています。

※本研究は先端基礎研究センター 山口大輔、岩瀬裕希(現在 東京大学物性研究所)、ブトラアナンダらと推進しています。また量子ビーム応用研究部門(前川康成ら)とは放射線プロセスで合成した高分子電解質膜の構造評価を進めています。また同部門(松林政仁ら)には中性子ラジオグラフィーの基本をご教授いただきました。茨城大学堤泰行教授には燃料電池の基本操作に関して丁寧なご指導をいただきました。また研究炉の高度化は、東京大学物性研究所(吉澤英樹教授、山室修准教授ら)、研究炉加速器管理部(佐川尚司、田村格良ら)との共同研究であり、同部業務課(曾根卓也ら)には多大な支援を受けています(敬称略)。

- (1) S. Koizumi, H. Iwase, J. Suzuki, T. Oku, R. Motokawa, H. Sasao, H. Tanaka, D. Yamaguchi, H. M. Shimizu and T. Hashimoto. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, s474.
- (2) 高分子先端技術 One Point「高分子分析技術最前線」2007年高分子学会編集(共立出版)
- (3) H. Iwase, S. Koizumi, H. Ikura, M. Matsubayashi, D. Yamaguchi, Y. Maekawa, T. Hashimoto. *Nucl Inst & Meth in Phys Res A* **605** (2009) 95-98.
- (4) Mitchell, P. "Correlation of chemical and osmotic forces in biochemistry". *J. Biochem.*, **97**, 1-18 (1985).