

令和元年6月25日現在

機関番号：51501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13611

研究課題名（和文） 共役系 - イオン液体型共重合体をビルディングブロックとした混合伝導体の創成

研究課題名（英文） Development of mixed-conductive materials with pi-conjugated molecules - ionic liquids as a building block

研究代表者

正村 亮 (Shomura, Ryo)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：50757599

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は混合伝導を有する新規有機材料の創成を行ない、構造と電子・イオン伝導性との相関を明らかにすることを目的とした研究を推進した。とりわけプロトン伝導に特化したイオン液体型ポリマーに関しては、イオン液体型ポリマーのPEFC用電解質への応用を拓く材料となり、波及効果が大きい。本研究で合成したイオン液体含有のプロトン伝導性電解質を評価した結果、水素雰囲気下で、明らかなプロトン伝導が確認できた。現在、純粋なプロトン伝導度のみを計測する手法として、直流測定を用いた測定系の確立も進めており、実用化を見据えた研究を推進中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発電効率、発電コストを考慮すると、固体高分子型燃料電池（PEFC）の動作温度は、150℃以上が理想である。しかしながら現在用いられている電解質は、プロトン伝導機構として水が必要なため、100℃以上の動作温度では発電性能が著しく低下する。本研究で合成した材料では、プロトン伝導に水ではなくイオン液体を用いるため、100℃以上の高温においても、発電性能が低下しない画期的なPEFCの材料としての利用が可能となりうる。

研究成果の概要（英文）：Novel organic materials with mixed-conductive were developed, and progressed research aimed at investigation the correlation between the structure and electron and ion conductivity. In particular, to ionic liquid type polymers specialized for proton conduction, they become materials that open up the applied for ionic liquid type polymers to PEFC electrolytes, and their ripple effect is large. In this study, the proton conduction electrolyte containing ionic liquid was synthesized and measured proton conductivity. As a result, clearly proton conductivity was confirmed in hydrogen atmosphere. Now, As a method of confirm proton conductivity, measurement system using direct current method are being established. And we are promoting research aimed at practical use under going.

研究分野：有機材料、高分子材料

キーワード：共役系 イオン液体 電解質 高分子材料 混合伝導 プロトン伝導

1. 研究開始当初の背景

二次電池や燃料電池に用いられる電極は、電子伝導性とイオン伝導性の両方が不可欠であり、どちらかが欠けても電極の内部抵抗の上昇につながり、出力特性が低下する。すなわち電子伝導-イオン伝導を同時に有する高分子材料は、電極内抵抗を極限まで低減させた小型軽量かつフレキシブルな電池電極材料として用いることが可能である。

申請者はこれまで、共役系分子(高分子)、イオン液体(高分子)に関する研究を行ってきた。このように、電子(正孔)伝導体とイオン伝導体という、伝導メカニズムの異なる有機伝導物質を扱ってきた経緯から、共役系分子とイオン液体の複合材料である、“共役系-イオン液体型共重合体”を着想した。

このような共重合体は、電子伝導性材料である導電性高分子に、イオン液体の特性(イオン伝導性、難燃性、耐熱性、デザイン性)を付与できることから、1種類の分子から、それぞれ独立した電子伝導チャンネルとイオン伝導チャンネルの設計が可能となり、電子伝導-イオン伝導を同時に有する新規材料となる。

2. 研究の目的

本研究は電子(正孔)伝導体である共役系高分子とイオン伝導体であるイオン液体型高分子を複合化させ、電子およびイオン輸送チャンネルが共存する新規有機材料の創成を行う。そのために、精密に構造が制御された“共役系高分子とイオン液体型高分子の共重合体”を合成し、共重合体の自己組織化により形成されるマイクロ相分離構造と、(電子・イオン)伝導性との相関を明らかにする。

このような共重合体では、電子・イオンそれぞれが独立した伝導性を示す、あるいはお互いが協同的な伝導性を示すことも考えられ、興味深い。この材料の電池電極としての可能性について検討し、二次電池や燃料電池をはじめとした、エネルギー貯蔵デバイスへの応用を目指す。

3. 研究の方法

共重合体を構成する各モノマーの合成および、各モノマーから構成される共重合体の精密合成を行う。分子設計に関しては、以下の点を考慮するとともに、分子軌道計算を併用することで、最適なモノマー構造の探索を行う。電池材料として考えた場合、電気化学的に安定であることが必要条件であることや、当研究グループにて脂肪族骨格を有するイオン液体型高分子(poly-DEMM-TFSI)をすでに合成しており、重合条件などの詳細な知見を有していることから、イオン液体モノマーはN,N'-diethyl-N-(2-methacryloylethyl)-N-methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (DEMM-TFSI)を第一候補とした。

電子伝導性、イオン伝導性の評価には直流導電率測定法を用い、最大限デバイス中の状態を模倣した形での算出を目指す。とりわけ、新規なプロトン伝導膜の開発においては、電解質を構成する分子設計はもとより、膜・電極接合体(MEA)としての評価が不可欠となる。このMEAの評価方法の多くは、交流法による導電率測定が用いられているが、燃料電池デバイスは直流デバイスのため、直流導電率測定技術を確立することで、PEFCの高性能化に資する分子設計を含んだ、MEA作成技術の議論が可能となることが期待される。

イオン伝導は系内の拡散係数に依存するため、固体中でのイオン伝導が予想よりも遅いことが考えられる。その場合、イオン液体を可塑剤として少量添加することで、流動性を高める。この際、イオン液体型高分子と同じ骨格のイオン液体を用いることで、相溶性を極限まで高めることが可能であり、相分離構造に対する影響は最小限であると考えられる。

4. 研究成果

(1)モノマーおよびポリマーの分子設計と電解質膜の作成

共役系モノマー、イオン液体モノマーの分子設計・高分子重合をおこない、各ポリマーの導電率測定を行った。イオン液体ポリマーに関しては、当研究グループで報告しているpoly-DEMM-TFSIを用いた。さらに、プロトン伝導性に焦点を当てた材料設計をおこなったため、プロトン伝導性が期待されるプロトン性イオン液体をポリマーの可塑剤として添加して、プロトン伝導膜を作成し、プロトン伝導度を詳細に評価した。その結果、イオン液体型ポリマーをシリカ微粒子上にグラフト重合させて、その微粒子を積層させた微粒子積層型電解質中では、バルクのイオン液体よりも、イオン液体型ポリマー電解質の方が、プロトン伝導度が高い結果を得た。これは予想とは異なる結果であり、本研究の根幹にも関わる知見であるため、より詳細な検討が必要となった。

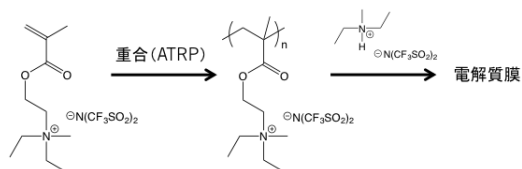


図1 プロトン伝導膜の合成

(2) 粒子径の異なる微粒子を用いた積層型電解質膜における伝導性評価

微粒子径の異なる微粒子積層型電解質を合成した。そこにプロトン性のイオン液体を可塑剤として添加し、キャスト法によって高分子膜を作成した。この高分子膜を、白金触媒が塗布されたカーボン電極で挟み込むことにより、燃料電池用 MEA を作成し、直流測定法により伝導度を測定した。その結果、作成した微粒子積層型電解質膜の伝導度は、窒素雰囲気下では、ほぼ絶縁体と同程度のものであった。しかしながら、水素雰囲気下にて同様に測定したところ、伝導度の増加が確認できた。水素雰囲気下にて伝導度が増加したことから、この伝導度はプロトン伝導に起因するものであると考えられる。このとき、各温度での伝導度測定からプロトン輸送の活性化エネルギーを算出したところ、いずれも約 48 kJ/mol となり、現在多くの PEFC に用いられているプロトン伝導膜中での、プロトン輸送の活性化エネルギーよりも大きくなっている事が分かり、混合伝導が発現していることが示唆された。現在、この直流法を用いた測定法の確立と、詳細なプロトン伝導機構の解析をおこなっており、イオン液体を用いた燃料電池の実用化に向けた研究を推進している。

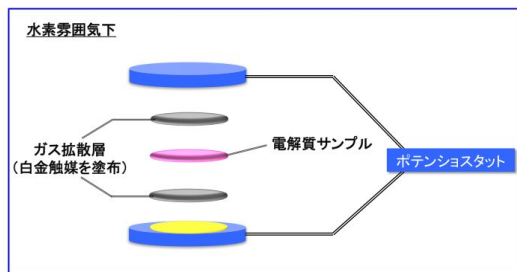


図 2 直流法での MEA 伝導度測定システム

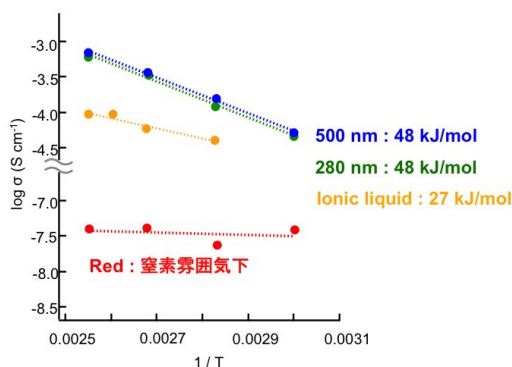


図 3 様々な電解質膜における伝導度評価

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) Yuki Maruyama, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, Saika Honma, Toshio Kamijo, Ryo Shomura, Takaya Sato, “New design of polyvalent ammonium salts for a high-capacity electric double layer capacitor”, *Journal of Power Sources*, **2019**, *412*, 18–28. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.093 (査読あり)

〔学会発表〕(計 19 件)

(1) Mari Aoyag, Ryo Shomura, Gen Masuda, Takaya Sato, “Synthesis of novel Ionic liquid and its physico-chemical properties”, 2019 Chang Gung University - Tsuruoka Kosen Bilateral Symposium on Engineering Technology (2019 年 3 月)

(2) Takashi Morinaga ,Ryo Shomura ,Ryo Satoh ,Saika Honma ,Shoko Marukane ,Takaya Sato, “リビングラジカル重合法によるイオン液体型ポリマーの合成と電気化学デバイスへの応用”, 第 28 回日本 MRS 年次大会 ,(2018 年 12 月)

(3) Takashi Morinaga , Ryo Shomura , Ryo Satoh , Takaya Sato, “イオン液体型アニオンポリマーの合成と電解質材料への応用”, 第 28 回日本 MRS 年次大会 ,(2018 年 12 月)

(4) Mari Aoyagi, Ryo Shomura, Gen Masuda, Takaya Sato, “新規イオン液体の開発とその物理化学特性”, 第 28 回日本 MRS 年次大会 (2018 年 12 月)

(5) Ryo Shomura, Takashi Morinaga, Shigeharu Ito, Saika Honma, Toshiyuki Mori, Yoshinobu Tsujii, Takaya Sato, “プロトン性イオン液体を含む固体電解質膜の開発とプロトン伝導性評価”, 第 28 回日本 MRS 年次大会 (2018 年 12 月)

(6) Ryo Shomura, Keita Sakakibara, Takashi Morinaga, Shoko Marukane, Hideo Iwai, Yoshinobu Tsujii, Takaya Sato, “リチウムイオン電池の高容量化に向けた電解液の開発 -イオン液体添加剤と正極 SEI 分析-”, 第 28 回日本 MRS 年次大会 (2018 年 12 月)

(7) 青柳 茉莉, 正村 亮, 増田 現, 佐藤 貴哉, “液晶性イオン液体とその設計と合成”, 平成 30 年度東北地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム (2018 年 11 月)

(8) Mari Aoyag, Ryo Shomura, Gen Masuda, Takaya Sato, "Synthesis of novel Ionic liquid and its physico-chemical properties", THE 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART SYSTEMS ENGINEERING 2018, (2018年10月)

(9) 金内 理矩、本間 彩夏、正村 亮、森永 隆志、佐藤 貴哉、“様々な粒子径をもつイオン液体型ポリマーグラフト微粒子を用いたイオン液体含有ポリマー電解質の開発とイオン電導性評価” 第27回日本MRS年次大会(2017年12月)

(10) 森永 隆志、本間 彩夏、正村 亮、上條 利夫、佐藤 貴哉、“表面開始 ATRP 法によるイオン液体型濃厚ポリマーブラシ/シリカ複合微粒子の合成” 第27回日本MRS年次大会(2017年12月)

(11) 正村 亮、森永 隆志、佐藤 里菜、松本 名央子、井本 恵美、本間 彩夏、高橋 研一、森 利之、辻井 敬亘、佐藤 貴哉、“イオン液体ポリマーを基盤としたイオン伝導材料の開発と界面設計” 第27回日本MRS年次大会(2017年12月)

(12) Takashi MORINAGA, Chaof ZHANG, Ryo SHOMURA, Saika HONMA, Shoko MARUKANE, Takaya SATO, “Characteristics of Ionic Liquid-type Anionic Polymer Synthesized by Living Radical Polymerization” IUMRS-ICAM 2017 (2017年8月)

(13) Ryo SHOMURA, Takashi MORINAGA, Naoko MATSUMOTO, Saika HONMA, Kenichi TAKAHASHI, Toshiyuki MORI, Yoshinobu TSUJII, Takaya SATO, “Proton Conductivity in Nano-Architecture Electrolyte Composed of PSiPs under Water-Free Conditions” IUMRS-ICAM 2017 (2017年8月)

(14) 金内 理矩、本間 彩夏、正村 亮、森永 隆志、佐藤 貴哉、“様々な粒子径をもつシリカ微粒子にグラフト化したイオン液体ポリマーを使用した高分子電解質の開発” 第26回日本MRS年次大会 2016年12月19~22日

(15) 遠藤 嵩士、本間 彩夏、正村 亮、森永 隆志、佐藤 貴哉、森 利之、大野 工司、辻井 敬亘、“イオン液体型バインダーコポリマーとポリマーグラフト微粒子を用いたプロトン性イオン液体含有ポリマー電解質の開発” 第26回日本MRS年次大会 2016年12月19~22日

(16) 森永 隆志、Chaofu Zhang、松本 名央子、正村 亮、佐藤 貴哉、“リビングラジカル重合によるアニオン性イオン液体型ポリマー合成” 第26回日本MRS年次大会 2016年12月19~22日

(17) 正村 亮、森永 隆志、松本 名央子、本間 彩夏、高橋 研一、森 利之、辻井 敬亘、佐藤 貴哉、“プロトン性イオン液体含有 PSiPs 固体電解質のプロトン伝導性評価” 第26回日本MRS年次大会 2016年12月19~22日

(18) Chaofu Zhang, Ryo Shomura, Takashi Morinaga, Takaya Sato, “A Novel Ionic-Liquid type Polymer Electrolyte of Methacryl Sulfonamide for Lithium ion Batteries” 第65回高分子学会年次大会 2016年5月25~27日

(19) 正村 亮、森永 隆志、松本 名央子、本間 彩夏、高橋 研一、森 利之、辻井 敬亘、佐藤 貴哉、“プロトン性イオン液体から構成される PEFC 用固体電解質膜のプロトン伝導性評価” 第65回高分子学会年次大会 2016年5月25~27日

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: モノマー化合物、ポリマー化合物、ポリマー複合体、それらの製造方法、電解質材料、および、それを利用した用途

発明者: 佐藤 貴哉、森永 隆志、正村 亮、ZHANG Chaofu

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2016-212318

出願年: 2016年

国内外の別: 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

氏名：正村 亮

ローマ字氏名：Shomura Ryo

所属研究機関名：鶴岡工業高等専門学校

部局名：創造工学科

職名：講師

研究者番号 (8 桁): 50757599

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。