

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18258

研究課題名(和文) 主鎖にヘテロ原子を含まない高安定・高性能プロトン伝導性芳香族高分子に関する研究

研究課題名(英文) Molecular design of chemically-stable proton-conducting aromatic polymers for fuel cell membranes

研究代表者

三宅 純平 (MIYAKE, Junpei)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：30581409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：主鎖にヘテロ原子を含まない分子設計指針に基づき、フッ素を全く含まない新規な芳香族系高分子電解質膜の開発に成功した。この新型電解質膜は、フッ素系電解質膜や既存の芳香族系(ヘテロ原子を主鎖に含む)電解質膜を上回るプロトン伝導性、化学的安定性を有するとともに、燃料電池発電において、優れた性能と耐久性を併せ持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Based on the molecular design principle (i.e., no heteroatom linkages in the polymer main chain), a novel fluorine-free aromatic ionomer membrane has been designed and synthesized. Compared with the existing perfluorinated or aromatic (i.e., containing heteroatom linkages in the polymer main chain) ionomer membrane, the novel membrane exhibited higher proton conductivity and chemical stability. In addition, the membrane also exhibited high fuel cell performance, with excellent durability under practical conditions.

研究分野：燃料電池

キーワード：高分子合成 機能性高分子 プロトン伝導 高分子電解質 膜 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

高効率、クリーンな発電デバイスである固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、エネルギー、環境問題解決の観点から注目を集めている。これを搭載した定置用燃料電池や燃料電池自動車の市場導入は周知の通りである。PEFC が社会に浸透し、より広範に普及するためには、コスト、性能、耐久性を大幅に改善することが必要である。そのため、個々の構成材料は勿論のこと、システム全体の技術革新を目指した研究が盛んに行われている。

PEFC の主要な構成材料の一つとして高分子電解質膜が挙げられる。現行の PEFC には、プロトン導電性や化学的安定性に優れたフッ素系電解質膜 (Nafion など) が用いられているが、ガラス転移温度が低い、ガス透過性が高い、高コスト、などの問題点がある。これらの課題を解決する次世代材料として、フッ素を構造中に含まない非フッ素系電解質膜が強く期待されている。これまでに、多様な構造を有する非フッ素系電解質膜が開発され、個別の物性においてはフッ素系電解質膜を凌駕することが、国内外の研究者によって見いだされている。しかし、複数の物性を同時に向上させることが難しく、特にプロトン導電性と安定性との間にはトレードオフがある。つまり、実用的な観点からはフッ素系電解質膜を凌駕するような革新的な非フッ素系電解質膜は現在のところ存在しない。

2. 研究の目的

本研究では、芳香族主鎖を主骨格とする高分子電解質膜 (芳香族系電解質膜)、特に、主鎖にヘテロ原子を含まない分子設計指針に基づき、プロトン伝導性や安定性 (化学・熱・機械) 等の主要な物性を規制する分子構造因子を明らかにする。この知見に基づき、特に高温低湿条件下における高いプロトン伝導性と高い安定性 (化学・熱・機械) を併せ持つ新型電解質構造を提案する。この電解質膜について様々な運転条件下 (広い温度・湿度範囲) で燃料電池発電試験を実施し、性能と安定性の両観点から、既存のフッ素系 (Nafion 等)、芳香族系 (ヘテロ原子を主鎖に含む) 電解質膜と比較することにより、本研究の分子設計コンセプト (ヘテロ原子を主鎖に含まない芳香族系電解質膜) の優位性、及び、更なる高性能・高耐久・低環境負荷・低コストへの指針を明らかにする。

3. 研究の方法

スルホン酸基を含むモノマー (親水部) と含まないモノマー (疎水部) を共重合することにより、新型高分子電解質を合成した。高分子電解質の一次構造は、核磁気共鳴や赤外吸収スペクトルにより解析し、分子量はサイズ排除クロマトグラフィーにより測定した。溶液キャスト法により製膜し、膜の物性・構造を解析した。

4. 研究成果

(1) 新型ポリフェニレンアイオノマー (SPP-QP) の設計と合成

図 1 に検討したポリマー (SPP-QP) の分子構造を示す。なお、SPP はスルホン酸化ポリフェニレン、QP はキンケフェニルの略語であり、SPP-QP はこれらのランダム共重合体である。ここで、疎水部 (QP) の結合位置 (パラ or メタ) とその組成比に注意されたい。これは、パラフェニレン : メタフェニレン = 1 : 4 の組成を有するポリフェニレンが、一般的な屈曲性高分子と同程度に高い屈曲性を有する、という分子動力学シミュレーションの結果に基づいている。SPP-QP は、純粋なポリフェニレンアイオノマー (分岐のない線状ポリフェニレンにスルホン酸基のみが置換された構造) であるにも拘らず DMF や DMSO 等の非プロトン性極性溶媒に良好な溶解性を有し、溶液キャスト法により透明で柔軟な薄膜を形成した。

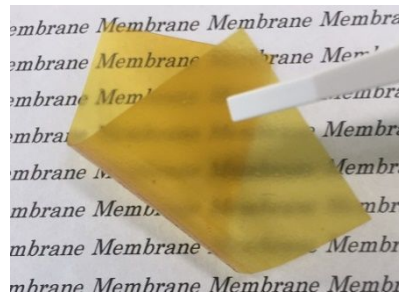
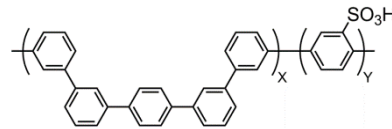


図 1 SPP-QP の分子構造と膜写真。

(2) SPP-QP 膜の物性

80°C における SPP-QP 膜の含水率、プロトン導電率の湿度依存性を図 2 に示す。SPP-QP はフッ素系電解質膜の代表例である Nafion に比べて IEC (イオン交換容量) が大きいいため、含水率およびプロトン導電率も高い値を示し、40% RH 以上においては Nafion を大きく上回る高いプロトン導電率を示した。

SPP-QP 膜の機械特性については、同様の条件下における動的粘弾性 (DMA) および引張試験により評価した。まず、80°C における DMA の湿度依存性測定の結果、乾燥状態 (約 0% RH) と湿潤状態 (約 90% RH) における機械特性はほぼ同等であり、SPP-QP 膜は湿度に対して安定な機械特性を有することが確認された。また、80°C、60% RH における引張試験においては、ヤング率が約 1.3 GPa、引張強度が約 34 MPa、破断点伸びが約 68% であり、これまでに報告されているいずれのポリフェニレンアイオノマー膜と比較して、極めて優れた機械特性を示した。

さらに、性能や耐久性に拘わる物性として、80°C における水素、酸素のガス透過試験を行

った。その結果、SPP-QP 膜の水素、酸素のガス透過係数は、90% RH という高温条件においても、Nafion の約 20%、15%とそれぞれ低く、優れたガスバリア特性を示した。

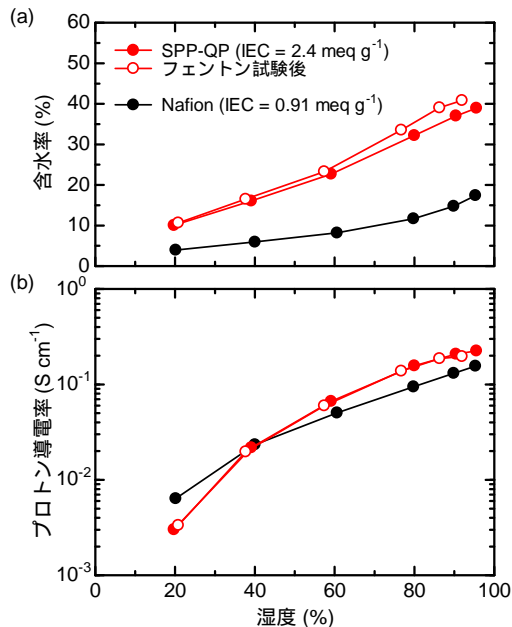


図 2 (a) 含水率, (b) プロトン導電率の湿度依存性。

燃料電池実作動条件下においては、副生成物である過酸化水素 (H₂O₂) やそれから派生する OH ラジカル等が、電解質膜を酸化的に劣化させることが知られている。そこで、SPP-QP の酸化安定性を評価するために、その環境を模擬した加速劣化試験であるフェントン試験 (2ppm の Fe²⁺ と 3% の H₂O₂ を含む溶液中に膜を 80°C, 1 時間浸漬) を実施した。フェントン試験後の SPP-QP (IEC = 2.4 meq g⁻¹) 膜の重量, 分子量 (M_w, 重量平均分子量), IEC の残存率を図 3 に示す。SPP-QP 膜は試験後においても、膜の柔軟性や透明性を維持し (図 1), 重量, 分子量, IEC もほとんど変化しなかった。他方、スルホン酸基部分の構造は同じ (SPP) で、疎水部が芳香族エーテル, スルホン, ケトンから構成される参考電解質膜 (SPP-*bl*-1) は、試験後の膜試料を回収するのが困難なほど著しく分解し、重量, 分子量, IEC の残存率は 10% 以下と極めて低い値となった。従って、SPP-QP 膜の極めて高い酸化安定性は、化学的に弱い構成要素 (特に、芳香族エーテル) を構造中に含まない分子設計に起因すると考えられる。さらに、フェントン試験後の SPP-QP 膜は、含水率やプロトン導電率 (図 2) だけでなく、DMA や引張特性等の物性もほとんど変化しなかった。以上の結果から、SPP-QP 膜はプロトン導電性、機械的・化学的安定性を併せ持つ有望な非フッ素系電解質膜であることが示されたため、燃料電池発電における性能と耐久性を評価した。

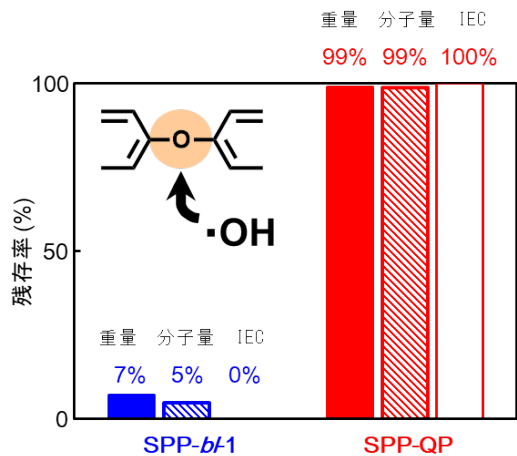


図 3 フェントン試験後に残存する重量, 分子量, IEC。

(3) SPP-QP 膜の燃料電池発電試験
80°C における SPP-QP 膜を用いた燃料電池の発電特性 (H₂/O₂) を図 4a, b に示す。

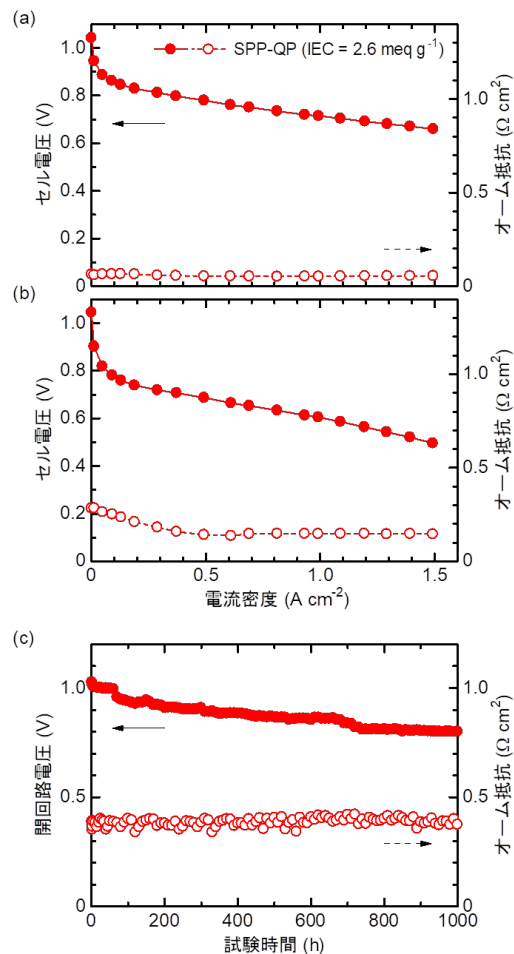


図 4 燃料電池発電特性, (a) 100% RH, (b) 30% RH. (c) 開回路電圧保持試験。

100% RH での開回路電圧 (OCV, 1.04 V) から、高いガスバリア性が確認された。湿度を低下させると、オーム抵抗は僅かに増加したが、低湿度条件でも良好な発電特性を示し

た. 80°C, 30% RH (H₂/air) における OCV 保持試験の結果を図 4c に示す. 本試験においては, H₂O₂ および OH ラジカル等が発生して電解質膜が加速的に劣化することが知られている. 例えば, Nafion 膜を用いた燃料電池の OCV は, 約 140 時間で大きく低下することが報告されている. 他方, SPP-QP 膜を用いた燃料電池の OCV は, 緩やかに低下 (約 226 μV h⁻¹) し, 1,000 時間試験後においても高い OCV を維持した. OCV 保持試験後の SPP-QP 膜の分子構造の変化は僅かであり, 燃料電池発電においても極めて高い安定性が実証された.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

"次世代燃料電池用の電解質膜の課題と可能性", 三宅純平, 宮武健治, *電気化学*, 86, 20-24 (2018), 査読無.

DOI: 10.5796/denkikagaku.18-FE0004

"Remarkable Reinforcement Effect in Sulfonated Aromatic Polymers as Fuel Cell Membrane", Junpei Miyake, Masato Kusakabe, Akihiro Tsutsumida, Kenji Miyatake, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 1233-1238 (2018), 査読有.

DOI: 10.1021/acsaem.7b00349

"Sulfonated Phenylene/Quinquephenylene/Perfluoroalkylene Terpolymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells", Yaojian Zhang, Junpei Miyake, Ryo Akiyama, Ryo Shimizu, Kenji Miyatake, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 1008-1015 (2018), 査読有.

DOI: 10.1021/acsaem.7b00162

"Mechanism of H₂O₂ Decomposition by Triphenylphosphine Oxide", Takao Tsuneda, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, *ACS Omega*, 3, 259-265 (2018), 査読有.

DOI: 10.1021/acsomega.7b01416

"Robust Anion Conductive Polymers Containing Perfluoroalkylene and Pendant Ammonium Groups for High Performance Fuel Cells", Hideaki Ono, Taro Kimura, Aoi Takano, Koichiro Asazawa, Junpei Miyake, Junji Inukai, Kenji Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, 5, 24804-24812 (2017), 査読有.

DOI: 10.1039/c7ta09409d

"Design of Flexible Polyphenylene Proton-conducting Membrane for Next-generation Fuel Cells", Junpei Miyake, Ryunosuke Taki, Takashi Mochizuki, Ryo Shimizu, Ryo Akiyama, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, *Sci. Adv.*, 3, eaao0476 (2017), 査読有.

DOI: 10.1126/sciadv.aao0476

"Durability of Sulfonated Phenylene Poly(Arylene Ether Ketone) Semiblock Copolymer Membrane in Wet-Dry Cycling for PEFCs", Hiroshi Ishikawa, Yusuke Fujita, Junichi Tsuji, Masato Kusakabe, Junpei Miyake, Yasushi Sugawara, Kenji Miyatake, Makoto Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 164, F1204-F1210 (2017), 査読有.

DOI: 10.1149/2.1471712jes

"Copolymers Composed of Perfluoroalkyl and Ammonium-Functionalized Fluorenyl Groups as Chemically Stable Anion Exchange Membranes", Mizuki Ozawa, Taro Kimura, Ryo Akiyama, Junpei Miyake, Junji Inukai, Kenji Miyatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 1088-1094 (2017), 査読有.

DOI: 10.1246/bcsj.20170185

"Fluorine-free Sulfonated Aromatic Polymers as Proton Exchange Membranes", Junpei Miyake, Kenji Miyatake, *Polym. J.*, 49, 487-495 (2017), 査読有.

DOI: 10.1038/pj.2017.11

"Partially Fluorinated and Ammonium-Functionalized Terpolymers: Effect of Aliphatic Groups on the Properties of Anion Conductive Membranes", Hideaki Ono, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 55, 1442-1450 (2017), 査読有.

DOI: 10.1002/pola.28513

"Anion Conductive Polymers Containing Aliphatic and Ammonium-functionalized Fluorene Groups", Manai Shimada, Ryo Akiyama, Hideaki Ono, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, *Chem. Lett.*, 46, 374-377 (2017), 査読有.

DOI: 10.1246/cl.161073

"Anion Conductive Aromatic Polymers Containing Fluorenyl Groups: Effect of the Position and Number of Ammonium Groups", Manai Shimada, Shigefumi Shimada, Junpei Miyake, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 54, 935-944 (2016), 査読有.

DOI: 10.1002/pola.27928

"Anion-exchange Membranes Containing Fluorinated Poly(arylene ether)s: Properties and Application in Pt-free Hydrazine Fuel Cell", Eriko Nishino, Junko Yamada, Koichiro Asazawa, Susumu Yamaguchi, Manai Shimada, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, *Chem. Lett.*, 45, 664-666 (2016), 査読有.

DOI: 10.1246/cl.160161

[学会発表](計 11 件)

"Synthesis and Properties of

Sulfonated Terpolymers Containing Quinquephenylene Groups as Proton Exchange Membranes", Yaojian Zhang, Junpei Miyake, Ryo Akiyama, Ryo Shimizu, Kenji Miyatake, 第 66 回高分子討論会、2017 年

"High Performance Ion Conductive Membranes for Energy Applications", Kenji Miyatake, Junpei Miyake, 第 66 回高分子討論会、2017 年

"高耐久性芳香族系高分子電解質膜", 三宅純平、滝隆之介、望月崇史、清水瞭、秋山良、内田誠、宮武健治、第 24 回燃料電池シンポジウム、2017 年

"Ionomer Layer Design of the Electrode Using PGM-free Electrocatalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells", Koichiro Asazawa, Aoi Takano, Eriko Nishino, Susumu Yamaguchi, Junpei Miyake, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016 (PRiME 2016)、2016 年

"Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Anion Exchange Membranes Containing Ammonium-Functionalized Fluorenyl Groups", Mizuki Ozawa, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016 (PRiME 2016)、2016 年

"新規スルホン酸化ポリフェニレンの合成と物性評価", 三宅純平、滝隆之介、秋山良、清水瞭、宮武健治、第 65 回高分子討論会、2016 年

"フッ化アルキルとオリゴフェニレン骨格からなる新規アニオン交換膜の合成と物性", 小野英明、三宅純平、島田盛史、内田誠、宮武健治、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年

"キンケフェニレン構造を有する芳香族系プロトン導電性高分子の合成と物性評価", 三宅純平、滝隆之介、秋山良、望月崇史、宮武健治、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年

"親水部にオリゴフェニレン構造を有するアニオン導電性高分子の合成と物性評価", 横田尚樹、秋山良、三宅純平、宮武健治、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年

"新規アニオン交換膜を用いたダイレクトヒドラジン燃料電池", 西野英里子、山田純子、朝澤浩一郎、横田尚樹、秋山良、三宅純平、宮武健治、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年

"芳香族高分子電解質膜の合成と物性評価", 三宅純平、宮武健治、日本膜学会第 38 年会、2016 年

{その他}

ホームページ等

<http://www.clean.yamanashi.ac.jp/>

<http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/>

<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profile/s/339/0033864/profile.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三宅 純平 (MIYAKE, Junpei)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：30581409

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし