

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17721

研究課題名(和文)高アルカリ耐性多孔性アニオン伝導イオノマーによる物質移動制御

研究課題名(英文)Controlling of mass transporting property by using porous anion conducting ionomer with high alkaline durability

研究代表者

宮西 将史(Shoji, Miyanishi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教

研究者番号：00770413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体アルカリ燃料電池の化学反応場である膜電極複合体にイオン、燃料ガスを効率よく移動させるイオノマーとして、多孔性アニオン伝導高分子を開発した。全芳香族骨格を持つ高分子を設計することで化学耐久性に優れた材料が得られること、分子内細孔を用いて、少ない水で効率的にイオンを伝導できる事を明らかにし、ギ酸塩を用いた燃料電池に実際に用いることで高い発電性能と耐久性を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体アルカリ燃料電池では、化学耐久性に優れ、化学反応サイトにイオン、燃料ガスを効率良く移動させるアニオン伝導材料の開発が重要である。本研究では、高分子骨格中に分解の起点を持たない全芳香族高分子を用いることで高い化学耐久性が得られる事、多孔性高分子の分子細孔を用いることで、効率良くイオンや燃料ガスを透過させる事が可能であるという事を明らかにし、固体アルカリ燃料電池に使用するイオノマーの、重要な材料開発指針を提供できた。

研究成果の概要(英文)：In this study, new porous anion conducting polymer was developed as an ionomer of membrane electrode assembly in solid alkaline fuel cell to efficiently transfer anion and fuel gas to the electrochemical reaction site. It is clarified that the developed polymer has high chemical durability owing to its all-aromatic backbone and also has high anion conductivity despite of lower water uptake by using porous structure in molecular level for ion transporting passway.

研究分野：固体高分子電解質

キーワード：電解質 燃料電池 物質移動 イオノマー イオン伝導 耐久性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アニオン伝導高分子を電解質材料として用いた固体アルカリ燃料電池は、電極触媒に卑金属を利用できる、多様な燃料を利用可能であるという長所から近年注目を集めているが、電解質材料の化学耐久性が低く、実際の燃料電池の運転には化学耐久性に優れた材料の開発が不可欠である。また、燃料電池性能の高性能化には、化学反応場である膜電極複合体にイオン、燃料ガス、水などを効率よく移動供給させる電解質イオノマーが必要であり、これらの物質移動を合理的に制御できる電解質材料が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、固体アルカリ燃料電池の膜電極複合体に用いるイオノマーとして化学耐久性に優れた多孔性高分子電解質に着目した。多孔性高分子の分子細孔を用いて、イオノマーのイオン伝導性、燃料透過性、含水特性を合理的に制御し、燃料電池性能の高性能化を目指すこととした。我々がこれまでの研究で得ているアニオン伝導材料の分解機構の知見をもとに、高い化学耐久性が期待される全芳香族骨格に、スピロ構造を導入した高分子を多孔性高分子電解質として設計した。

3. 研究の方法

化学耐久性に優れた多孔性アニオン伝導高分子を合成するに当たり、スピロビフルオレンをポリフェニレン骨格に導入した全芳香族高分子を設計した。合成した材料の化学構造・分子量・細孔構造の評価には、NMR、GPC、BET 吸着法を用い、得られた材料のイオン伝導性や含水特性を交流インピーダンス法や水分収着実験により測定した。また、得られた材料の化学耐久性をアルカリ耐久性試験、フェントン試薬を用いた加速酸化試験により評価した。最後に開発した材料を、ギ酸塩を燃料として用いた燃料電池の膜電極複合体のイオノマーとして用い、得られた燃料電池性能や耐久性を評価した。

4. 研究成果

本研究では、スピロビフルオレンを主鎖骨格に導入した全芳香族アニオン伝導高分子(図1: PSBF-1 及び PSBF-2)を合成した。剛直な主鎖骨格にスピロ構造を導入することで、得られた高分子は分子内細孔を構築する。

まず初めに材料の化学耐久性を評価した所、アルカリにおいては 1M NaOH80 の条件で 1 週間以上劣化が観察されず、フェントン溶液(3wt%過酸化水素, 3ppm Fe²⁺)中でも 60、8 時間浸漬後も重量減少はほとんど見られなかった。主鎖にエーテルを有するポリエーテルスルホン等の一般的な芳香族系高分子電解質では同様のアルカリ条件でイオン伝導性が大きく低下し、フェントン溶液中で著しく重量が減少する。この事から、主鎖にエーテルなどのヘテロ元素を持たない全芳香族骨格のアニオン伝導高分子を設計することで確かに化学耐久性に優れた材料が得られることを明らかにした。

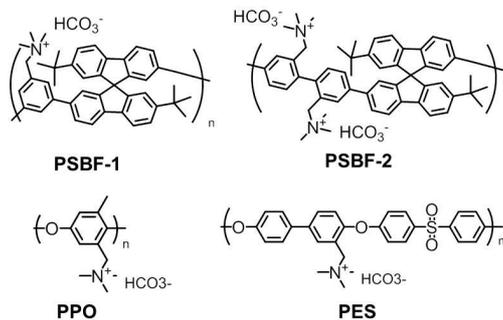


図1 本研究で開発した多孔性アニオン伝導高分子(PSBF-1 及び PSBF-2)と一般的なポリフェニレンオキシド(PPO)及びポリエーテルスルホン(PES)アニオン伝導高分子

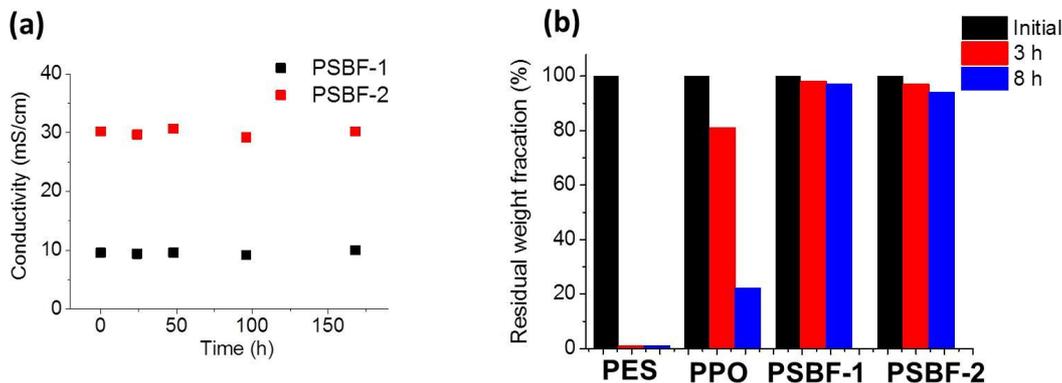


図2:合成した材料のアルカリ耐久性及び酸化耐久性 (a) 1M NaOH 水溶液 80 に浸漬後のイオン伝導度変化 (b) フェントン溶液 60 に浸漬後の重量変化

次に得られたアニオン伝導高分子の含水率及びイオン伝導性を評価した。通常の電解質材料では、イオンは水の拡散と共に移動するため、含水量の多さに伴いイオン伝導性が大きくなる。しかし、今回開発した材料 PSBF-2 では、イオン官能基当たりの水分子が少ないにもかかわらず、86mS/cm もの高いOH-イオン伝導性(70 水中)が得られた。このことから合成した材料が細孔構造を持つことで、水分子が少ない状態でも高いイオン伝導性が得られることが明らかになった。今回合成した材料の含水率が通常のポリエーテル系芳香族系電解質と比較して低いのは、主鎖骨格にエーテルなどの極性部位を持たず、イオン官能基以外の部分は全て非極性の構造で構成されている事、骨格の剛直性が高く含水による構造変化が起こりにくい事に由来する。通常イオン交換基密度の高い材料は含水時の膨潤により燃料ガスの透過経路が阻害されるが、今回開発した材料は膨潤しにくいいため、分子内細孔を通して燃料ガスを反応サイトに効率的に供給することが可能となる

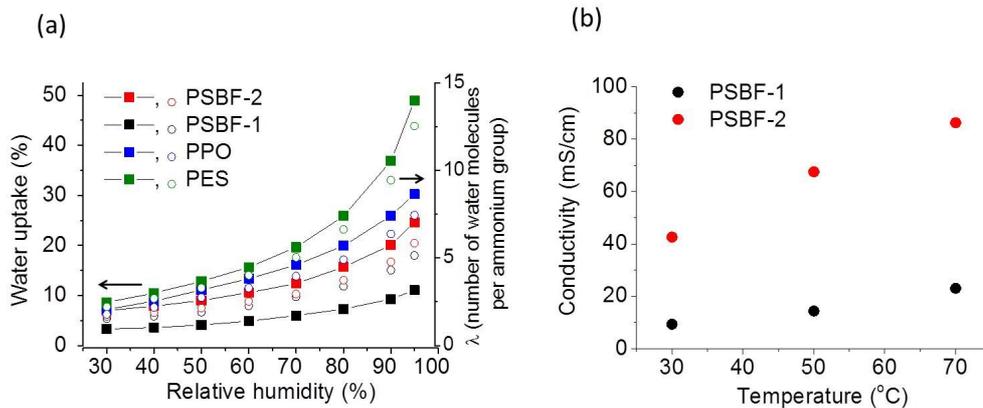


図 2 合成した材料の(a)含水率及び 1 官能基当たりの水分子数 (80)、(b)OH-イオン伝導度の温度依存性(水中)

最後に開発した材料をイオノマーとして用いて、ギ酸塩を燃料とする電池を作製した所、200mA/cm² を超える世界トップレベルの高性能を達成し、80 の高温下での運転でも 1 週間以上安定な電池性能が得られることを初めて示した。このことから、本研究で提案する全芳香族骨格をベースとした多孔性高分子材料を用いることで、膜電極複合体内部で効率良くイオン伝導、燃料拡散が起こり高い発電性能が得られること、80 の高温運転にも耐えられるイオノマーが開発できることを実証した。

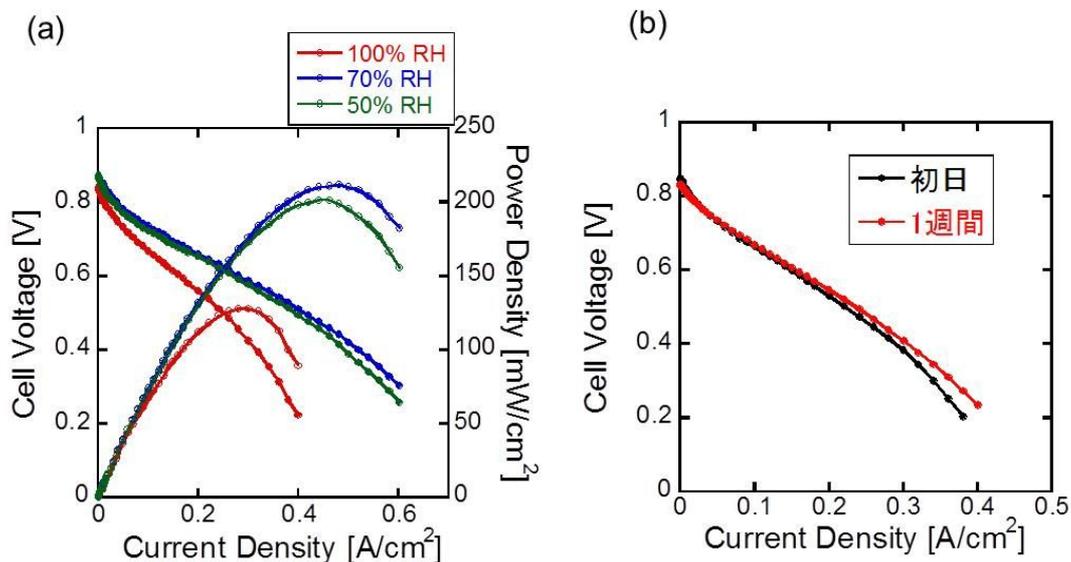


図 3 PSBF-2 をイオノマーとして用いたギ酸カリウム燃料電池(アノード：2M HCOOK, 2M KOH, カソード：酸素)の性能及び耐久性 (a) カソード湿度を変えた際の燃料電池の性能変化(b) 80 における燃料電池の耐久性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hidenori Kuroki, Shoji Miyanishi, Ayaka Sakakibara, Yuhei Oshiba, and Takeo Yamaguchi	4. 巻 438
2. 論文標題 Highly stable membrane electrode assembly using ether-linkage-free spirobifluorene-based aromatic polyelectrolytes for direct formate solid alkaline fuel cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 226997
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226997	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Highly conductive mechanically robust high Mw polyfluorene anion exchange membrane for alkaline fuel cell and water electrolysis application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1039/D0PY00334D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi	4. 巻 7
2. 論文標題 Highly durable spirobifluorene-based aromatic anion conducting polymer for a solid ionomer of alkaline fuel cells and water electrolysis cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2219-2224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8TA08400A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hafis P. R. Graha, Shinji Ando Shoji Miyanishi and Takeo Yamaguchi	4. 巻 54
2. 論文標題 Development of a novel durable aromatic anion exchange membrane using a thermally convertible precursor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10820-10823
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CC05371E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji miyanishi, Takeo yamaguchi	4. 巻 41
2. 論文標題 Analysis of the degradation mechanism of the polyarylene ether anion-exchange membrane for alkaline fuel cell and water-splitting cell applications	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 8036-8044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7NJ00883J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Development of highly durable anion conductive membrane with all-aromatic backbone for alkaline fuel cell application
3. 学会等名 236th ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Hidenori Kuroki, Shoji Miyanishi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Highly durable membrane electrode assembly using carbon-free connected platinum iron catalyst for direct formate solid alkaline fuel cells
3. 学会等名 APPCHE2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Takeo Yamaguchi, Shoji Miyanishi, Hafis Pratama Rendra Graha, Hidenori Kuroki
2. 発表標題 Highly Durable Aromatic Anion Exchange Membranes and Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells
3. 学会等名 The 12th conference of the Aseanian Membrane Society (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Hafis Pratama Rendra Graha,Shoji Miyanishi, Shinji Ando,Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Anion Exchange Membrane with Thermally Convertible Unit for Alkaline Water Electrolyzer
3. 学会等名 236th ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Hafis Pratama Rendra Graha,Shoji Miyanishi, Shinji Ando,Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Anion exchange membrane with thermally convertible polymer system for alkaline water electrolysis application
3. 学会等名 APPChE2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮西 将史 山口 猛央
2. 発表標題 ポリフェニレンを基盤とした全芳香族主鎖骨格を有するアルカリ燃料電池用アニオン伝導膜の設計開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮西将史,Hafis Pratama Rendra Graha,山口猛央
2. 発表標題 エーテルフリーな芳香族主鎖骨格を有するアルカリ 燃料電池用アニオン伝導高分子の開発とその特性評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮西 将史 Hafis Pratama Rendra Graha, 山口猛央
2. 発表標題 エーテルフリー骨格を有するアルカリ燃料電池用高耐久性アニオン伝導高分子の開発
3. 学会等名 2019膜シンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 佐々木英乃, 黒木秀記, 宮西将史, 山口猛央
2. 発表標題 直接ギ酸塩溶液SAFCのための高耐久アニオン伝導細孔フィリング膜の開発
3. 学会等名 2019膜シンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮西将史、山口猛央
2. 発表標題 固体アルカリ燃料電池用高耐久性アニオン伝導膜の設計開発
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hidenori Kuroki、Shoji Miyanishi、Ayaka Sakakibara、Takanori Tamaki、Sankar Sasidharan、Gopinathan M Anilkumar、Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Highly-durable Membrane Electrode Assembly for Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells
3. 学会等名 AiMES 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Takeo Yamaguchi, Ayaka Sakakibara, Shoji Miyanishi, Takanori Tamaki, Sanker Sasidharan, Gopinathan M. Anilkumar
2. 発表標題	Highly Durable Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells Using New Aromatic Anion Exchange Polymer and Carbon Free Electro-Catalysts
3. 学会等名	18AIChE (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	山口猛央、黒木秀記、大柴雄平、宮西将史、田巻孝敬
2. 発表標題	燃料電池および水電解の材料システム設計
3. 学会等名	第28回日本MRS年次大会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Hafis Pratama Rendra Graha, Shinji Ando, Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題	New Strategy for Developing Highly Conductive and Highly Durable Anion Exchange Membranes for Solid Alkaline Fuel Cells (SAFCs)
3. 学会等名	AiMES 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Hafis Pratama Rendra Graha, 宮西将史, 安藤 慎治, 山口猛央
2. 発表標題	Development of Flexible Ether-free Aromatic Anion Exchange Membrane for Fuel Cells and Water Splitting Application
3. 学会等名	化学工学会第84年会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 Hafis Pratama Rendra Graha, 宮西将史, 安藤 慎治, 山口猛央
2. 発表標題 Development of Durable and Highly Conductive Anion Exchange Membrane Using Thermally Convertible Group
3. 学会等名 分離技術会年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hafis Pratama Rendra Graha, Shinji Ando, Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Hydrogen society and systematic material design for fuel cells and electrolysis
3. 学会等名 1st G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hafis Pratama Rendra Graha, Shinji Ando, Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Thermally Convertible Polymer System for Preparing Highly Durable All-Aromatic Anion Exchange Membrane
3. 学会等名 13TH KOREA-JAPAN SYMPOSIUM ON MATERIALS AND INTERFACES (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hafis Pratama Rendra Graha, 宮西将史, 安藤 慎治, 山口猛央
2. 発表標題 Strategy for Suppressing Water Uptake in High IEC Anion Exchange Membranes with Thermally Convertible Polymer System
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎健輝、大柴雄平、黒木秀記、宮西将史、山口猛央
2. 発表標題 カーボンアロイ触媒を用いた酸-アルカリハイブリッド型燃料電池の開発
3. 学会等名 分離技術会年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎健輝、大柴雄平、黒木秀記、宮西将史、山口猛央
2. 発表標題 カーボンアロイ触媒を用いた酸-アルカリハイブリッド型燃料電池の開発電特性
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎健輝、大柴雄平、黒木秀記、宮西将史、山口猛央
2. 発表標題 カーボンアロイ触媒を用いた高分子電解質燃料電池システムの開発
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenki Yamazaki、Yuhei Oshiba、Hidenori Kuroki、Shoji Miyanishi、Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Acid-Alkaline Hybrid Fuel Cells Using Carbon Alloy Catalysts
3. 学会等名 13TH KOREA-JAPAN SYMPOSIUM ON MATERIALS AND INTERFACES (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮西将史、黒木秀記、山口猛央
2. 発表標題 スピロ構造を主鎖に導入した高耐久性アニオン伝導膜の開発とアルカリ燃料電池への応用
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shoji Miyanishi, Hidenori Kuroki, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Highly durable spirobifluorene-based aromatic anion exchange membrane for alkaline fuel cell application
3. 学会等名 2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮西将史、黒木秀記、山口猛央
2. 発表標題 スピロピフルオレンを有する芳香族アニオン伝導高分子の開発と燃料電池への応用
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 榊原朱夏、宮西将史、大柴雄平、黒木秀記、富田育義、山口猛央
2. 発表標題 固体アルカリ燃料電池の高耐久化へ向けた芳香族系高分子電解質膜の開発
3. 学会等名 膜シンポジウム2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takeo Yamaguchi、Shoji Miyanishi、Hidenori Kuroki
2. 発表標題 Highly Durable Aromatic Anion-Exchange Membranes for Solid Alkaline Fuel Cells
3. 学会等名 2017 AIChE Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 宮西将史, 山口猛央	4. 発行年 2019年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 310
3. 書名 最近の化学工学67 進化する燃料電池・二次電池	

1. 著者名 Naotoshi Nakashima (Editor)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 275
3. 書名 Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches	

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 ポリマー、プリカーサ、ポリマーの製造方法、電解質膜、燃料電池、水電解および電解技術	発明者 宮西 将史 山口 猛央	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-160703	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 ポリマー、プリカーサ、ポリマーの製造方法 ほか	発明者 宮西 将史 山口 猛央	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-033869	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 新規化合物 ほか	発明者 宮西将史、山口猛央	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-072214	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ポリマー、電解質膜、及び固体高分子形燃料電池	発明者 山口猛央、宮西 将 史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-032254	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<http://www.res.titech.ac.jp/news/research/201907yt.html>

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----