

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01650

研究課題名（和文）高温で高性能・高安定なプロトン伝導性高分子に関する研究

研究課題名（英文）Study on proton-conductive membrane with high performance and stability at high temperature

研究代表者

三宅 純平（Miyake, Junpei）

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：30581409

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高温でも安定して性能を発現可能な芳香族系プロトン伝導性高分子に関する研究を実施した。親水部は主にスルホン酸化フェニレンに焦点を絞り、様々な疎水部構造を検討した。特に、これまでの課題であった乏しい柔軟性（すなわち小さい破断伸び）の改善に焦点を絞り、その向上を目指した。

その結果、オクタフルオロビフェニレン基を主鎖の一部に有するSPP-6P8Fが高いプロトン導電率を有するだけでなく、高い機械強度を有することを確認し、オクタフルオロビフェニレン基をスルホン酸化ポリフェニレン主鎖の一部に導入するアプローチは、薄膜強度の向上に効果的である可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池や水電解水素製造装置において、イオン伝導性高分子は重要な部材の一つである。膜として利用する場合、高いイオン伝導性は当然のことながら、高い薄膜強度も求められる。特に、薄膜化が進めば進むほど、膜の機械強度への要求も厳しくなるが、本研究はそのような社会的要請に応え得る成果を含んでいるため、学術的意義のみならず、社会的意義も高いと言える。

研究成果の概要（英文）：Aromatic ionomers have received tremendous attentions because of the high potential for a number of applications in clean energy devices involving ion-conducting membrane technology such as fuel cells and water electrolyzers. Since aromatic ionomers (as a membrane and/or a binder) experience harsh environments (e.g., highly oxidative, acidic, or basic conditions), it is becoming a general polymer design principle for such applications that the polymer main chains should be constructed solely of carbon-carbon bonds without any chemically-vulnerable linkages such as aromatic ethers. However, most membranes have suffered from low mechanical strength. To improve the mechanical strength, in this study, a novel sulfonated polyphenylene containing octafluorobiphenylene group in the main chain was investigated. In particular, the effect of the octafluorobiphenylene group on the membrane properties such as water uptake, proton conductivity, mechanical strength was investigated.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 燃料電池 高分子電解質 膜 プロトン伝導

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

燃料電池や水電解水素製造装置において、イオン伝導性高分子は重要な部材の一つである。特に、プロトン伝導性を有する高分子薄膜(PEM)を用いる固体高分子形燃料電池(PEMFC)は、昨今、広く普及が進められている。PEMとして現在のところ、ナフィオンなどのパーフルオロスルホン酸(PFSA)膜がベンチマーク膜として活用されているが、PFAS 問題やコスト面から改善が求められている。

この問題を解決するために、芳香族を主骨格とする芳香族系アイオノマーが注目されている。中でも、スルホン酸化ポリフェニレンは、高いプロトン伝導性、ガスバリア性、化学的安定性を有するため最も有望視されているが、その薄膜強度は充分でなく、改善が必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究では、PEMの薄膜強度の改善を目的に、スルホン酸化ポリフェニレン主鎖の一部にオクタフルオロピフェニレン基を導入する検討を行った。この分子構造変換が、プロトン伝導性を損なうことなく、薄膜強度の向上に効果的であるかどうか検討を行った。

3. 研究の方法

オクタフルオロピフェニレン基を導入したスルホン酸化ポリフェニレン(SPP-6P8F)は、(i)疎水部モノマー(6P8F)の合成、(ii)親水部モノマー(SP)と6P8Fとの共重合(Ni(cod)₂を用いた重合)により合成した。得られたSPP-6P8Fの分子構造は¹H, ¹⁹F NMR スペクトル、分子量および分子量分布はGPCにより取得した。溶媒キャスト法により製膜し、PEMを酸処理した後、プロトン導電率や含水率、機械強度などの物性を研究した。

4. 研究成果

図1に疎水部モノマー(6P8F)の合成スキームを示す。鈴木・宮浦カップリングにより47%収率で目的の構造を有する6P8Fの合成に成功した。

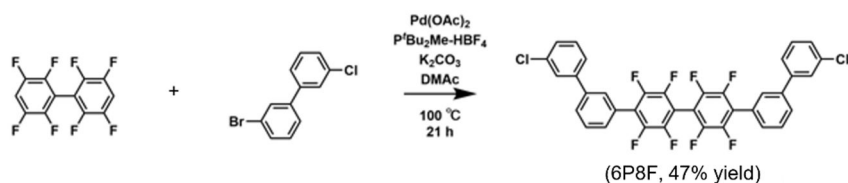


図1 疎水部モノマー(6P8F)の合成

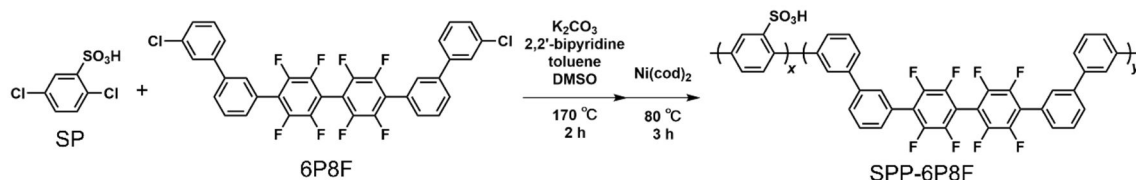


図2 SPP-6P8Fの合成

図2にSPP-6P8Fの合成スキームを示す。初期合成検討として、様々なSP/6P8Fモル比(すなわち仕込みIEC値)、Ni/塩素のモル比について検討し、得られるポリマーが高い分子量と溶解性を併せ持つ重合条件の最適化を行った。その結果、Ni/塩素のモル比が1.1、仕込みIEC(IEC_{Feed}) = 4.1 mmol g⁻¹において得られたSPP-6P8F-4.1が、高い溶解性と高い分子量(Mn = 20 kDa, Mw = 244 kDa)を併せ持つことを見出した。溶媒キャスト法により製膜することで、柔軟かつ丈夫な薄膜(IEC_{Titration} = 3.26 mmol g⁻¹)を得ることに成功した(図3)。



図3 SPP-6P8F膜の写真

80 °CにおけるSPP-6P8F-4.1のプロトン導電率は(図4)、95% RHにおいて 427 mS cm^{-1} 、20% RHにおいて 7.4 mS cm^{-1} であり、非常に高い値を示した。これらの値は、過去に合成した同様のPEMと比較して、特に95% RHで高い値を有することが明らかとなった。

さらに、80 °C、60% RHにおける引張試験を行ったところ、SPP-6P8F-4.1は、引張強度 = 33.2 MPa 、破断伸び = 84.7%、破壊エネルギー = 23.9 MJ m^{-3} を示した(図5)。これは、スルホン酸化ポリフェニレン膜の中では高水準の高い柔軟性を有することを示すデータであり、オクタフルオロビフェニレン基をスルホン酸化ポリフェニレン主鎖に導入するアプローチは、PEMの機械強度の改善に効果的であることが示された。

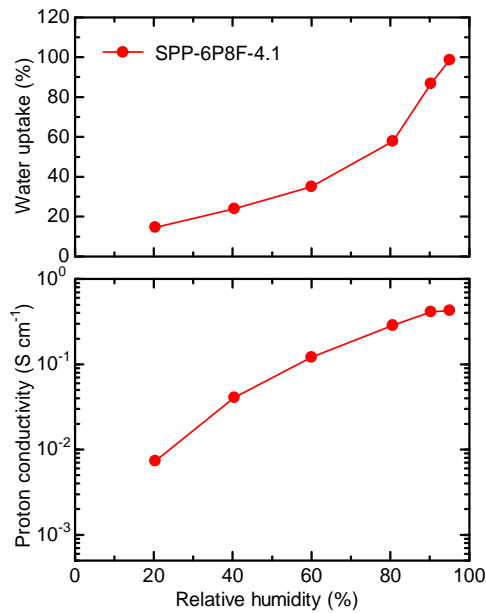


図4 80 °Cにおける含水率、プロトン導電率の相対湿度依存性

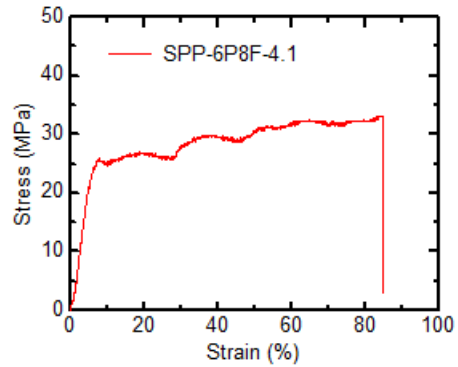


図5 80 °C、60% RHにおける応力-ひずみ曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miyake Junpei, Watanabe Takayuki, Shintani Haruhiko, Sugawara Yasushi, Uchida Makoto, Miyatake Kenji	4. 巻 1
2. 論文標題 Reinforced Polyphenylene Ionomer Membranes Exhibiting High Fuel Cell Performance and Mechanical Durability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Materials Au	6. 最初と最後の頁 81-88
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmaterialsau.1c00002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Liu Fanghua, Ahn Jinju, Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 12
2. 論文標題 Poly(<i>para</i> -phenylene) ionomer membranes: effect of methyl and trifluoromethyl substituents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6101-6109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1py01141c	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 宮武健治、小柳津研一、三宅純平	4. 巻 46
2. 論文標題 リチャージャブル燃料電池	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 水素エネルギーシステム	6. 最初と最後の頁 6-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 K. Miyatake, K. Shiino, J. Miyake, T. Otomo, T. Yamada, H. Arima, K. Hiroi, and S. Takata	4. 巻 2
2. 論文標題 Morphological Analysis of Sulfonated Polyphenylene Membranes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MLF Annual Report 2020	6. 最初と最後の頁 37-39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小澤佳弘, 三宅純平, 宮武健治
2. 発表標題 アニオン導電性三元共重合体の合成と薄膜物性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊王廉, 三宅純平, 宮武健治
2. 発表標題 パーフルオロアルキル基を含むスルホン酸化三元芳香族高分子の合成と物性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 F. Liu, J. Ahn, J. Miyake, and K. Miyatake
2. 発表標題 Effect of Substituents on Sulfonated Poly(p-phenylene)s
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Miyake and K. Miyatake
2. 発表標題 Development of Proton-Conductive Membrane with High Performance and Stability at High Temperature
3. 学会等名 第70回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 宮武健治、三宅純平	4. 発行年 2022年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 8
3. 書名 モビリティ用電池の化学 (Part II 第17章 アルカリ形高分子電解質膜)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター http://www.clean.yamanashi.ac.jp/ 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター https://fc-nano.yamanashi.ac.jp/
--

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------