

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05201

研究課題名（和文）高分子ナノファイバーを利用した異種官能基の協働効果による高速プロトン伝導体の創製

研究課題名（英文）Development of Fast Proton Conductors Using the Cooperative Effects of Hetero-functional Groups on Polymer Nanofibers

研究代表者

田中 学（TANAKA, MANABU）

東京都立大学・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：00531831

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高分子膜において生体膜に類似する効率的なプロトンホッピング伝導を実現し、その従来とは異なるプロトン伝導機構を利用することで、次世代型燃料電池などの課題解決に繋がる革新的な高速プロトン伝導体を創製することを目的としている。高分子ナノファイバーに「超強酸」「双性イオン高分子」などを修飾した新規表面修飾ナノファイバー複合電解質膜を作製し、特に低湿度条件においてプロトン伝導度が向上することを明らかにした。本研究により、高分子ナノファイバー内部または表面における異種官能基の協働効果（申請者の提唱する「有機ナノイオニクス」現象）を活用することで、高速プロトン伝導体が創製できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高分子ナノファイバーに着目し、その内部あるいは表面における異種官能基の協働効果により、高速プロトン伝導を実現できることを明らかにした。本研究成果は、高温低湿作動が求められる次世代固体高分子形燃料電池をはじめ、各種エネルギー変換デバイスの高性能化、小型・軽量化、コストダウンに繋がることが期待され、社会的な意義は大きい。さらに、分光測定や計算化学シミュレーションなどを用いて新たなプロトン伝導メカニズムを検証するなど、学術的にも多数の新しい知見が得られ、当該分野の発展に貢献している。

研究成果の概要（英文）：This study aims to realize efficient proton hopping conduction in polymer membranes and to develop innovative high-speed proton conductors that can solve problems in next-generation fuel cells and other applications by utilizing their unconventional proton conduction mechanism. Novel surface-modified nanofiber composite electrolyte membranes were fabricated by modifying polymer nanofibers with "super-strong acid" or "zwitter ionic polymers," to show enhanced proton conductivity, especially under low humidity conditions. This study demonstrated that high-speed proton conductors can be fabricated by utilizing the cooperative effects of different functional groups inside or on the surface of polymeric nanofibers.

Translated with DeepL.com (free version)

研究分野：高分子化学、機能性高分子材料

キーワード：高分子電解質 ナノファイバー プロトン伝導 有機ナノイオニクス

## 1. 研究開始当初の背景

水素イオン(プロトン)が介在する現象は幅広く存在し、生体内ではアデノシン三リン酸(ATP)産生において膜タンパクの非常に速いプロトン輸送が利用されている。生体膜における高速プロトン伝導の起源は、膜タンパクのチャネル構造内で複数の官能基(酸性アミノ酸由来のカルボン酸基、塩基性アミノ酸由来のアミノ基、イミダゾール基など)が高密度に集積され、各官能基および官能基により固定された水分子間の水素結合ネットワークを介してプロトンホッピングすること由来する[R. B. Gennis, *et al.*, *Science* **1999**, 286, 252]。一方、人工的に合成され燃料電池などに利用されてきたプロトン伝導性を有する高分子膜は、多くはスルホン化高分子から成り、スルホン酸基から解離したプロトンが多数の水和水を伴って伝導する異なる機構が利用されている[K. D. Kreuer, *et al.*, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637]。過去数十年、高分子一次構造の検討や膜モルフォロジーの最適化などプロトン伝導膜研究は大きな進歩を遂げてきたものの、従来のプロトン伝導機構では、水和水を伴うため生体膜に匹敵する高速プロトン伝導は困難であり、さらに十分な水和水が存在しない低湿度あるいは無加湿条件でプロトン伝導度が著しく低下する課題がある。これら課題の解決は、高効率化・低コスト化に繋がる高温無加湿条件下での燃料電池発電などに繋がるため、産業界からの期待も大変大きい。

これまで研究代表者らは、高分子膜中に異種の酸官能基(スルホン酸基およびホスホン酸基)を共存させることによる新しいプロトン伝導機構の可能性[M. Tanaka, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23767]、ナノファイバー表面にスルホン酸基とホスホン酸基を高密度集積することによる低湿度でのプロトン伝導性の向上[M. Tanaka, *et al.*, *J. Power Sources* **2017**, 342, 125]を示してきた。一般にホスホン酸基はスルホン酸基よりプロトン伝導性に乏しいことが知られるが、両者を組み合わせることでそれぞれ単独を超える非常に興味深い結果が得られ、これら知見から「プロトン供与性と受容性など他にも多様な官能基を組み合わせれば、異種官能基の協働効果により、さらに効率的なプロトン伝導が可能になるのではないかと着想するに至った。また、生体膜では特定の官能基が高密度に集積することで高速プロトンホッピング伝導が行われており、「官能基の高密度集積を実現する場を提供する材料として、大きな比表面積と三次元に連結した構造を有する高分子ナノファイバーが有効である」と考えた(図1)。

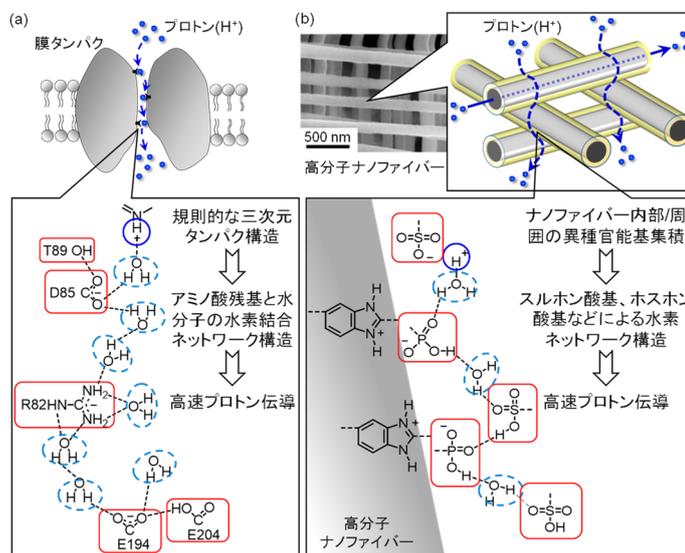


図 1. (a) 本研究提案の基となった生体内におけるプロトンホッピング、および(b)本研究で提案するナノファイバー表面における異種官能基の協働効果による高速プロトン伝導の模式図

## 2. 研究の目的

本研究では、高分子膜において生体膜に類似する効率的なプロトンホッピング伝導を実現し、その従来とは異なるプロトン伝導機構を利用することで、次世代型燃料電池などの課題解決に繋がる革新的な高速プロトン伝導体を創製することを目的とする。

具体的には、以下の課題を設定して取り組んだ。

- (1) ナノファイバー内部に異種酸官能基を共存させることによる高速プロトン伝導の実証

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

- (2) 分光測定や計算化学シミュレーション、モデル解析などによるプロトン伝導機構の解析
- (3) ナノファイバー表面を塩基性高分子や双性イオン高分子で修飾することによる効率的なプロトン伝導経路の構築
- (4) 新規ナノファイバー複合膜の燃料電池応用

### 3. 研究の方法

各種プロトン伝導性高分子電解質を合成、構造同定した。また、双性イオン高分子など、表面修飾用分子等も合成した。ナノファイバーを与える材料として、イオン輸送能、安定性、ファイバー形成能および相界面構築工程などを総合的に考慮して選択し、高分子ナノファイバーの作製方法として、原理・装置が簡便なエレクトロスピンニング法を用いた。エレクトロスピンニング法により作製したナノファイバーおよび表面修飾を施したナノファイバーの各種物性を評価した。続いて、マトリクス電解質と複合化してナノファイバー複合膜を作製し、電解質膜のプロトン伝導性、熱物性、機械物性、ガスバリア性、化学的安定性などを評価した。さらに FT-IR、X 線光電子分光などによる評価を取り入れ、ナノファイバー内部あるいは表面の異種官能基共存がプロトン伝導性に与える影響を検証した。また、新規ナノファイバー複合膜を用いた燃料電池セルを作製し、本研究のコンセプトが燃料電池特性に与える影響を検証した。

### 4. 研究成果

- (1) ナノファイバー内部に異種酸官能基を共存させることによる高速プロトン伝導の実証

研究代表者らのこれまでの研究において、塩基性高分子であるポリベンズイミダゾール(PBI)をナノファイバー(Nf)化し、一分子あたり6つのホスホン酸基を有するフィチン酸(Phy)をNf表面に修飾したPhy-PBINfを用い、代表的な高分子電解質であるNafionと複合したPhy-PBINf/Nafion複合膜が、低湿度でも高いプロトン伝導性を示すことを明らかにしている[M. Tanaka, et al., *J. Power Sources* **2017**, *342*, 125]。ただし、その効率的なプロトン伝導経路はNf表面に限定され、Nf内部をプロトン伝導パスとして活用することができていなかった。本研究では、PBIにスルホン化ポリマーを2元ブレンド、あるいはスルホン化ポリマーとホスホン化ポリマーを3元ブレンドすることで、NF内部に異種酸官能基を共存させ、効率的なプロトン伝導パスの構築を試みた(図2)。

適切なポリマー、溶媒、溶液濃度を選択し、エレクトロスピンニング条件を最適化することで、2元ブレンド、3元ブレンドともに、直径数百nmの均一なブレンドNfを得ることができた。さらに、Nafionと複合化することで、それぞれ新規Nf複合膜を得た。

図3には、スルホン化ポリイミド(SPI)を用いて作製した2元ブレンドNF複合膜(Phy-PBI:SPI Nf/Nafion)およびホスホン化ポリマーとしてポリビニルホスホン酸(PVPA)を用いて作製した3元ブレンド複合膜(SPI:PVPA:PBI Nf/Nafion)のプロトン伝導性結果を示す。従来のNfを含まないRecast-Nafion膜やPhy-PBINf/Nafion膜と比べ、SPIをブレンドしたことでPhy-PBI Nf/Nafionよりも高い伝導度を示した。さらに、PVPAをブレンドしたことでSPI:PBI Nf/Nafionより高い伝導度を示した。これは、スルホン酸基-ホスホン酸基間の効率的なプロトン伝導パスが、従来のNf表面近傍に加え、ナノファイバー内部でもSPIとPVPAのブレンドにより生じた効果と考えられる。本研究により、異種酸官能基をNf内部で共存させる伝導度向上効果が明らかとなった。

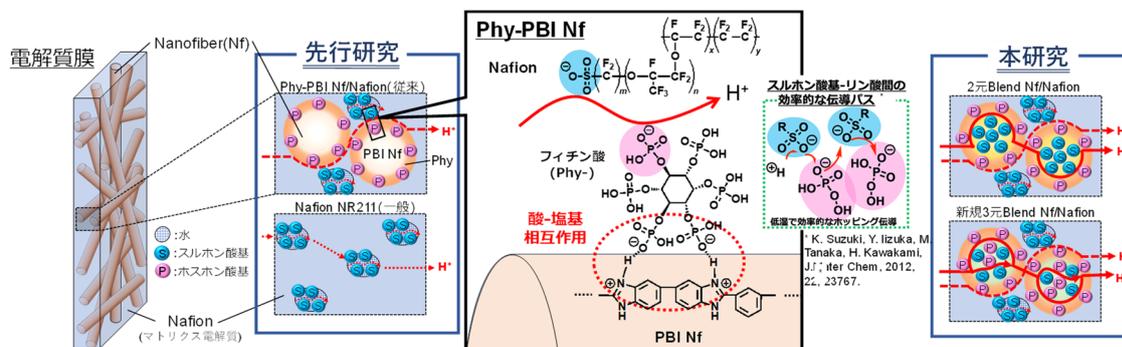


図2. 先行研究(表面修飾ナノファイバー複合膜)に対する、本研究(表面修飾ブレンドナノファイバー複合膜)の位置づけ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

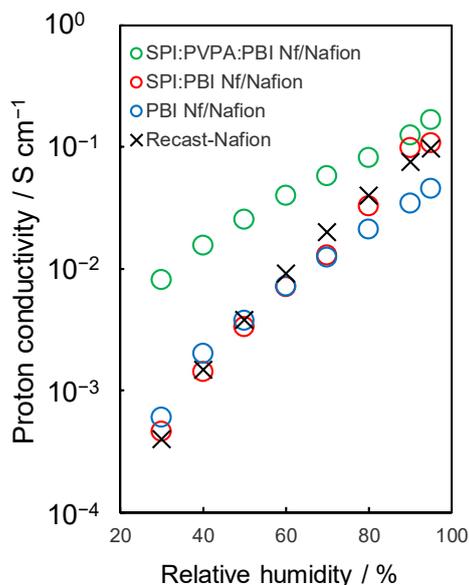


図 3. 3 元ブレンド Nf 複合膜(SPI:PVPA:PBI Nf/Nafion)、2 元ブレンド Nf 複合膜(Phy-PBI:SPI Nf/Nafion)、従来の Nf 複合膜(Phy-PBINf/Nafion)および Nf を含まない Recast-Nafion 膜のプロトン伝導度の湿度依存性(80°C 一定)

## (2) 分光測定や計算化学シミュレーション、モデル解析などによるプロトン伝導機構の解析

ブレンド Nf 複合膜におけるプロトン伝導機構を解明すべく、各種分光測定や計算化学シミュレーションを実施した。2 元ブレンド Phy-PBI:SPI Nf/Nafion 複合膜、Phy-PBINf/Nafion 複合膜および Recast-Nafion 膜のプロトン(H<sup>+</sup>)およびナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)伝導度を比較すると、Na<sup>+</sup>伝導度は 3 種の電解質膜で大きな差が無かったのに対し、H<sup>+</sup>伝導度は特に低湿度で大きな差を示した。イオン伝導機構として、Na<sup>+</sup>の場合は水和したイオンが伝導するビークル機構のみしか存在しないのに対し、H<sup>+</sup>は水素結合の組み換えにより官能基間をホッピングするグロータス機構が存在することが知られている。Nf 複合膜、特に 2 元ブレンド Nf 複合膜において、低湿度で顕著に高い H<sup>+</sup>伝導性を示したことから、Nf 複合膜において効率的なプロトンホッピング伝導が可能であることが示唆された。

## (3) ナノファイバー表面を塩基性高分子や双性イオン高分子で修飾することによる効率的なプロトン伝導経路の構築

Nf 内部を活用する方法と併行して、Nf 表面修飾による効率的なプロトン伝導経路の構築を試みた。塩基性高分子である PDDA と Phy を交互に Nf 上に修飾することで、3 層あるいは 5 層修飾した新規 Nf を得た。5 層修飾構造では 3 層よりさらに高い伝導性を示し、表面修飾により効率的なプロトン伝導経路が増大していることが示された。また、塩基性高分子の代わりに、一部スルホン酸基を導入した多分岐アミン分子(メンシュトキン反応により分子内にアンモニウム基とスルホネート基を有する双性イオン分子)で修飾することで、新規表面修飾 Nf 複合膜(Phy-ZI-Phy-PBINf/Nafion)を得た。この Nf 複合膜はさらに高い伝導性を示し、双性イオン分子修飾による、異種官能基の共存によるプロトン伝導性への効果が明確に示された。

## (4) 新規ナノファイバー複合膜の燃料電池応用

図 4 には、本研究で開発した 2 元ブレンド Nf 複合膜を用いた燃料電池発電特性の結果を示す。新規 Nf 複合膜を用いることで、市販 Nafion 膜を用いたセルより優れた燃料電池発電特性が得られた。これは、Nf 内部に低湿度でも効率的なプロトン伝導経路が構築され、電解質膜自体が高いプロトン伝導性を有することに由来すると考えられる。プロトン伝導性の他、Nf 複合化により電解質膜の機械強度やガスバリア性の向上も示された。

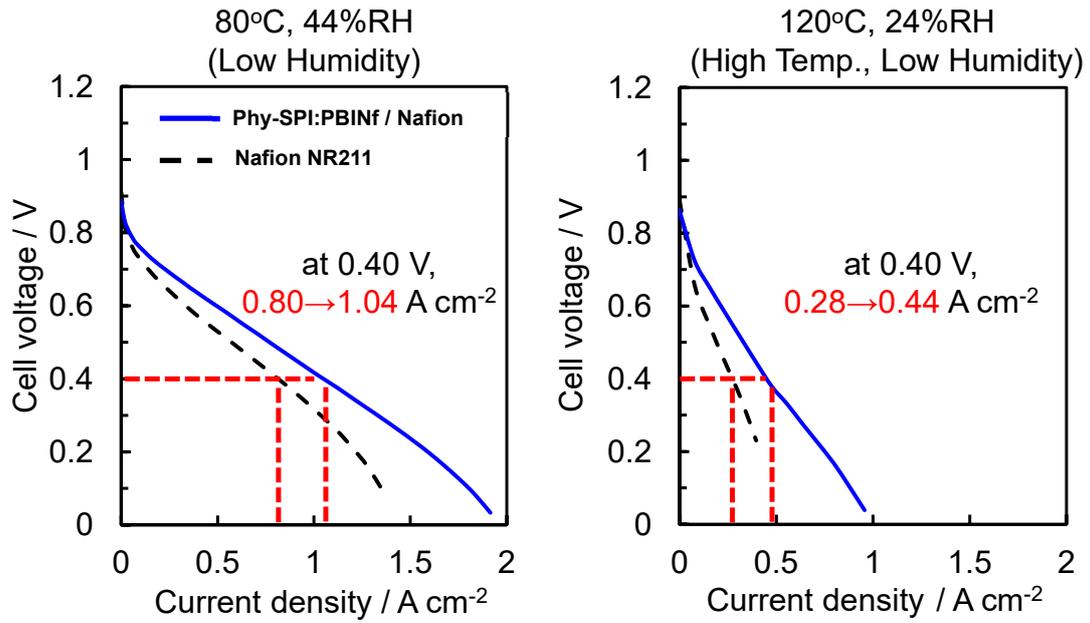


図 4. 低湿度条件(44%RH)および高温低湿条件(120°C, 24%RH)における 2 元ブレンド Nf 複合膜および市販 Nafion NR211 膜を用いた燃料電池発電特性

#### 結論

Nf 内部あるいは表面に異種官能基を高密度に共存させた環境を構築することで、特に低湿度条件において、従来の水和したプロトンの伝導機構(ビークル機構)に依らない効率的なプロトン伝導を実現することに成功した。実際の燃料電池セル評価においても期待通りの結果が得られており、本研究コンセプトである Nf 内部あるいは表面における異種官能基の協働効果(申請者の提唱する「有機ナノオニクス」現象)を活用することで、次世代型燃料電池などの課題解決に繋がる革新的な高速プロトン伝導体を創製する足掛かりを得ることができた。本コンセプトを拡張していくことで、さらなる特性向上が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6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 1件）

1. 著者名 Yuri Nara, Manabu Tanaka, Kensaku Nagasawa, Yoshiyuki Kuroda, Shigenori Mitsushima, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 33
2. 論文標題 Development of highly alkaline stable anion conductive polymers with fluorene backbone for water electrolysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers for Advanced Technology	6. 最初と最後の頁 2863-2871
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pat.5752	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 Ogura Takahiro, Suzuki Kazuto, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Fabrication and Characterizations of Polymer Electrolyte Composite Membranes Consisted of Polymer Nanofiber Framework Bearing Connected Proton Conductive Pathways	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 463 ~ 468
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.34.463	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 Wakiya Takeru, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Fabrication and Electrolyte Characterizations of Nanofiber Framework-Based Polymer Composite Membranes with Continuous Proton Conductive Pathways	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 90 ~ 90
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/membranes11020090	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 TANAKA Manabu, KAWAKAMI Hiroyoshi	4. 巻 89
2. 論文標題 Development of Polymer Nanofiber-based Electrolyte Membranes for PEFCs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 273 ~ 277
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/denkikagaku.21-FE0026	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 Suzuki Kazuto, Tanaka Manabu, Kuramochi Masahiro, Yamanouchi Shun, Miyaguchi Noriko, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of Blend Nanofiber Composite Polymer Electrolyte Membranes with Dual Proton Conductive Mechanism and High Stability for Next-Generation Fuel Cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5177 ~ 5188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscpm.3c00656	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 Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Electrospun sulfonated polyimide nanofibers for polymer electrolyte composite membranes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polyimides - Advances in Blends and Nanocomposites	6. 最初と最後の頁 325 ~ 351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-323-90294-6.00002-3	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13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Manabu Tanaka
2. 発表標題 Recent Advances on Anion Exchange Membrane Water Electrolysis
3. 学会等名 2nd UK-Japan Symposium on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Development of All-Solid-State Lithium Ion Batteries based on Polymer Nanofiber Composite Electrolyte Membranes
3. 学会等名 13th International Congress on Membranes and Membrane Process (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 学
2. 発表標題 プロトン伝導性高分子ナノファイバーフレームワークの燃料電池応用
3. 学会等名 日本MRS水素科学技術連携研究会 第10 回トピックス研究会 ~化学分科会~ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 学, 川上 浩良,
2. 発表標題 電池の高性能化に寄与する電界紡糸ナノファイバーの電解質膜応用
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 学
2. 発表標題 有機ナノイオニクスに基づく電池材料の開発
3. 学会等名 第49回東北地区若手研究会夏季ゼミナール (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 学, 横田のはら, 山同健太, 藤橋亮乃, 川上浩良
2. 発表標題 各種高分子ナノファイバー複合電解質膜の作製とリチウムイオン伝導機構解析
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Kazuto Suzuki, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Proton Conductive Nanofibers-based Polymer Electrolyte Composite Membranes for Fuel Cells
3. 学会等名 MRS-J 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木千翔, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 高温低加湿燃料電池作動を志向した酸/塩基ブレンド高分子ナノファイバー複合電解質膜の作製と評価
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 鈴木千翔, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 幅広い温度と低加湿での燃料電池作動を目指した高分子ブレンドナノファイバー複合電解質膜の作製と評価
3. 学会等名 第28回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Ogura, Kazuto Suzuki, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Fabrication and Characterizations of Polymer Electrolyte Composite Membranes Consisted of Polymer Nanofiber Framework Bearing Connected Proton Conductive Pathways
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木千翔, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 高温低加湿での燃料電池作動を目指した酸ドープ型ブレンドナノファイバー複合電解質膜の作製と評価
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木千翔, 田中学, 倉持政宏, 山内俊, 宮口典子, 川上浩良
2. 発表標題 高温低湿下でプロトン輸送をアシストする機能性ナノファイバー補強層
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中学, 松田優, 川上浩良
2. 発表標題 水蒸気透過抑制能を有するナノファイバー複合電解質膜からなるリチウム空気電池の作製と評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 奈良 悠里, 川上 浩良, 田中 学	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 225
3. 書名 メタネーションとグリーン水素の最新動向 第7章 第3節, p208-215	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京都立大学 都市環境学部 環境応用化学科 准教授 田中 学のホームページ  
<https://m-tanaka.fpark.tmu.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
---------	---------