

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：51501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685051

研究課題名(和文)プロトン伝導性イオン液体ポリマーを用いた新規固体高分子形燃料電池の開発

研究課題名(英文)Development of a novel solid electrolyte using protic ionic liquid-type polymer

研究代表者

森永 隆志(MORINAGA, Takashi)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・その他

研究者番号：30467435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 23,100,000円、(間接経費) 6,930,000円

研究成果の概要(和文)：電解質のプロトン伝導に水が不可欠であるという固体高分子形燃料電池(PEFC)の駆動条件の制約を解決するために、新規PEFC用固体電解質の開発を行った。具体的には、プロトン伝導に水を必要とせず、熱的・化学的安定性に優れる重合性イオン液体を新規に合成し、リビングラジカル重合により合成したイオン液体型ポリマー付与シリカ複合微粒子を基材としたイオン液体系固体電解質を作製した。この電解質は高いイオン伝導性を有しており、これを搭載したPEFCは無加湿条件下での駆動が可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)： We have developed a novel solid electrolyte for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEFC) that operates under nonhumidified conditions. A protic type of ionic liquid-carrying methacrylate with comical and thermal stability was newly synthesized, and was polymerized via living radical polymerization producing silica particles grafted with ionic liquid-type polymer brush.

The composite films of the hybrid particle and protic ionic liquid were prepared. The ionic conductivity of the solid electrolyte was extremely high. We demonstrated that such newly designed protic solid electrolyte enabled the PEFC operation without humidification.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子繊維材料

キーワード：複合材料・物性 高分子合成 高分子構造・物性 燃料電池 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者の所属するグループでは、イオン液体の優れた特性（不燃性・不揮発性・高イオン伝導性）を電池材料に活用する試みを行ってきた。最近では、イオン液体のカチオン分子内に重合性の置換基を導入したイオン液体モノマー（DEMM-TFSI）を新規に合成している。このイオン液体モノマーはラジカル重合により、poly(DEMM-TFSI)すなわちイオン液体ポリマーとなる。このポリマーは高い耐熱性と難燃性を備えており、固体電解質膜の素材として高いポテンシャルを有していることが明らかになっている。

(2) 申請者はこれまでに、イオン液体モノマーを用いたリビングラジカル重合法を確立し、単分散シリカ微粒子上での表面開始リビングラジカル重合技術を DEMM-TFSI に適用することで、シリカ微粒子上に分子鎖長の揃ったイオン伝導性濃厚ポリマーブラシの導入に成功している。この複合微粒子を主成分とする微粒子積層型固体電解質は、イオン液体ポリマーのみで構成される膜と比較して 2~3 桁も高いイオン伝導性を示した。この現象は複合微粒子を構成するブラシ末端の高い分子運動性に起因して、濃厚ポリマーブラシ/シリカ微粒子複合体の集積膜は粒子間隙に連続したイオン伝導ネットワークチャネルを形成するために発現すると考えられる。つまり、イオン液体ポリマーの構造制御によってイオン伝導を促進することが可能であることが示唆された。本研究室において、この固体電解質を搭載した全固体型リチウムイオン電池の駆動に既に成功している。

(4) 申請者は前述のコンセプトを PEFC 用固体電解質のプロトン伝導にも適用できるのではないかと考え、プロトン伝導性イオン液体モノマー（DEMH-TFSI）を新規に合成した。DEMH-TFSI をラジカル重合することで生成する poly(DEMH-TFSI) は、難燃性のプロトン伝導性ポリマーとして PEFC 用電解質への応用が期待される。事実、申請者はアゾイソブチロニトリルを開始剤とする従来型のラジカル重合で合成した poly(DEMH-TFSI) ポリマー膜を電解質とする燃料電池のセル試験において、従来の PEFC では駆動できない中温域（120℃）かつ無加湿状態での発電が可能であることをすでに実証している。

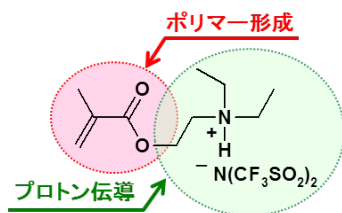


図1 DEMH-TFSI の化学構造

2. 研究の目的

(1) PEFC は、高出力密度、低温作動等の特徴を活かした燃料電池自動車、定置用コージェネレーションシステム、可搬電源、情報機器用電源等としての普及が期待されている。現在の PEFC では、プロトン伝導膜としてパーフルオロスルホン型イオン交換膜が一般に使用されており、その代表例がナフィオンである。ナフィオン膜中でプロトンは水分子と相互作用しながら移動するため、湿潤状態でなければプロトン移動は生じず、従って、水分が凝固する 0℃ 以下や水分蒸発が問題となる高温（動作温度は 80℃ 程度が上限）では運転できない。このため、メタノールや天然ガスを燃料として用いる際の高温の改質ガスや、発電により生じる熱で電池温度が上昇する場合には、電池の冷却の必要が生じ、総合エネルギー効率を下げる要因となっている。

(2) 前述の通りプロトン伝導性イオン液体ポリマーである poly(DEMH-TFSI) を電解質とする PEFC の中温域無加湿運転に成功したが、その発電性能は電流密度にして 0.1 mW/cm² に満たないものであり実用的な性能であるとは言い難い。そこで申請者らはこの高温・無加湿駆動 PEFC の高性能化のために、poly(DEMH-TFSI) による微粒子積層型電解質の開発を行う。これにより電解質のプロトン伝導性は約 2~3 桁上昇し、電流密度は 50~100 mW/cm² まで向上すると期待される。また、難燃性のイオン液体を主成分としているため、さらに高温での駆動も可能となると予想され、これまでに報告されているものとは一線を画する革新的な PEFC の開発に繋がるものである。

3. 研究の方法

(1) DEMH-TFSI のリビングラジカル重合は塩化銅/ピリジン錯体を用いた原子移動ラジカル重合（ATRP）を第一の候補として検討した。理由として合成に用いるすべての試薬が安価で市販されているために、コスト面で極めて優位性が高いことが挙げられる。しかしながら DEMH-TFSI の ATRP は未知の系であるため、上記の系では十分な制御が難しい可能性もあると考えられたため、リガンドとして用いる試薬をピリジンから、さらに配位能力の高い Me₆TREN を用いた系も検討した。コスト面で若干不利にはなるものの、重合特性の大幅な改善が見込まれる。

(2) ATRP の開始基を有するシランカップリング剤を合成し、これを用いてシリカ微粒子表面に ATRP の開始基の固定化を行った。さらに、ATRP 開始基を固定化したシリカ微粒子上に上記で確立した重合系に添加し、シリカ微粒子表面を開始点とする DEMH-TFSI の ATRP を行った。この工程により poly(DEMH-TFSI) が高密度にグラフト化さ

れたシリカ微粒子が生成する。

(3) poly(DEMH-TFSI)グラフトシリカ微粒子の積層化には、既に DEMM-TFSI 系において確立されているアセトニトリルを溶媒とするキャスト製膜法を適用した。複合微粒子単体ではパウダー状となることが予想されるため、自立性の固体膜を形成するためには、可塑剤として低分子イオン液体の添加が必要であると考えられる。本研究で用いる低分子イオン液体にはプロトン伝導性を有するものを選定した。さらに作成した固体電解質について、イオン伝導性測定を評価した。

(4) 作成した固体電解質を実際に PEFC に搭載し、その発電性能を評価した。本プロジェクトで開発する固体電解質は自立性のフィルムであるため、電極となるカーボクロスと直接的に接合して膜電解質複合体を作成することが可能である。唯一の懸念材料はキャスト製膜の際にピンホールが生成しクロソオーバーが起きてしまうことであるが、高い空隙率を有する PTFE 不織布を支持体とする含浸充填によりこの問題の解決を試みた。

4. 研究成果

(1) プロトン伝導性イオン液体モノマー (DEMH-TFSI) のリビングラジカル重合 (LRP) は、コスト面で極めて優位性が高い塩化銅/ピリジン錯体を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP) を第一の候補として検討を行った。その結果、反応時間の増加に伴う重合溶液の変色が確認され、得られたプロトン伝導性イオン液体ポリマーである poly(DEMH-TFSI) の分子量分布も広く、構造が制御されているとは言い難いものであった。原因として、DEMH-TFSI 自体が有する Brønsted 酸性が錯体の酸化還元平衡に予想以上に悪影響を及ぼしたことが考えられる。そこで、錯体の配位子を配位能力の高いアミン系化合物である Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me₆TREN) に変更し、酸化還元平衡が自律的に調整される ARGET 機構を重合系に導入したところ、重合率は反応時間に対して若干の誘導期を経たのち、1次プロットにおける良い直線性を示した (図2)。これは、ラジカル濃度が重合反応を通して定常状態となっていることを意味しており、ARGET 機構の導入により、塩化銅/ピリジン錯体系の ATRP では不可能であった酸化還元平衡の維持が達成されていることを支持する結果である。数平均分子量は、重合率に比例して大きくなり、分子量分布指数は 1.3 以下となった。この結果は、ARGET 機構を有する ATRP による DEMH-TFSI の規制重合が可能であり、構造の明確な poly(DEMH-TFSI) の合成経路の確立を意味するものである。

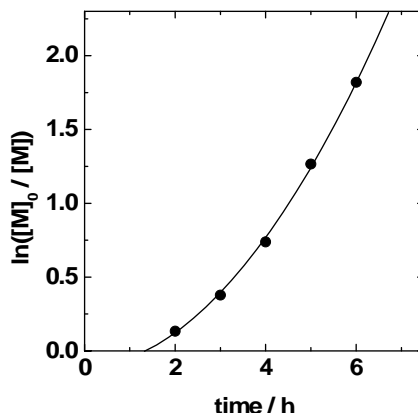


図2 DEMH-TFSI の ARGET-ATRP における重合速度の1次プロット

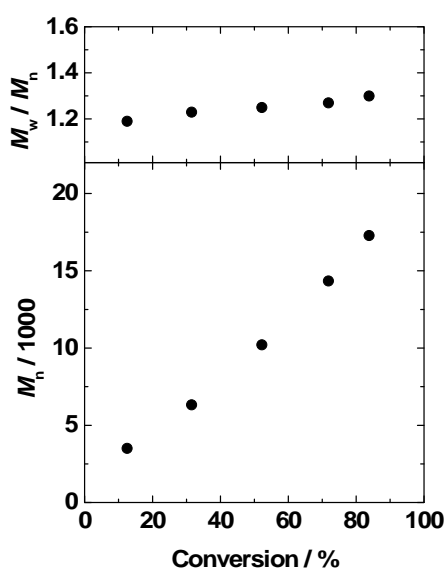


図3 DEMH-TFSI の ARGET-ATRP における数平均分子量と分子量分布

(2) さらに、上記の反応系に LRP 開始基修飾シリカ微粒子を添加した重合系においても同様に、良好な LRP 特性を確認した。シリカ微粒子表面への poly(DEMH-TFSI) のグラフト密度は 1 nm² あたり 0.15 本であり、生成した複合微粒子の表面は濃厚ブラシ領域に達する高いグラフト密度の poly(DEMH-TFSI) 層を有していることが確認された。

そこで、この複合微粒子を用いて微粒子積層型電解質を作成することで、高いプロトン伝導性を有する PEFC 用固体電解質の創製を試みた。poly(DEMH-TFSI) グラフトシリカ微粒子の積層化には、アセトニトリルを溶媒とするキャスト製膜法を適用した。前述のとおり、複合微粒子単体ではパウダー状となることが予想されるため、自立性の固体膜を形成するためには、可塑剤として低分子イオン液体の添加が必要であるが、本研究ではプロトン伝導性を有するイオン液体 Diethylmethyl ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (DEMA) を合成し、可塑剤として用いた。

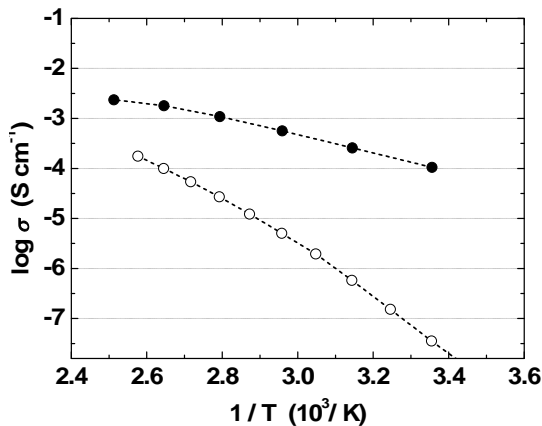


図4 イオン伝導性のアレニウスプロット
 : 微粒子積層型固体電解質
 : イオン液体型ポリマーフィルム

複合微粒子と DEMA をアセトニトリルを溶媒として混合し、キャスト製膜を行うことで固体電解質が得られるが、複合微粒子と DEMA の重量分率が 65/35 となる組成において自立性の固体膜となり、PEFC 用電解質として用いるには十分な強度を有するものであった。図4に示す通り、このプロトン伝導性固体電解質は同様の化学構造を有するイオン液体型ポリマーのキャスト成形フィルムに比べ約3桁も高いイオン伝導性の発現を確認した。

(3) イオン液体系における電極反応メカニズムは従来の水媒体のプロトン伝導と異なることが報告されているが、本系においても PEFC の無加湿駆動が可能であった。膜電解質複合体 (MEA) 設計の最適化による発電特性の向上への取り組みとして、電極と電解質膜の圧着条件を最適化し、ブレイクイン過程の導入などの実用化を見据えた PEFC セルの発電試験を行ったところ、無加湿条件下 (80 °C) において 1 cm^2 あたり 20 mW を超える出力密度を達成した。この値はポリマーフィルム型の電解質を用いた場合と比べて数百倍に及ぶ高い発電特性であり、微粒子積層型電解質の創製コンセプトが PEFC においても有効に機能することを実証した。

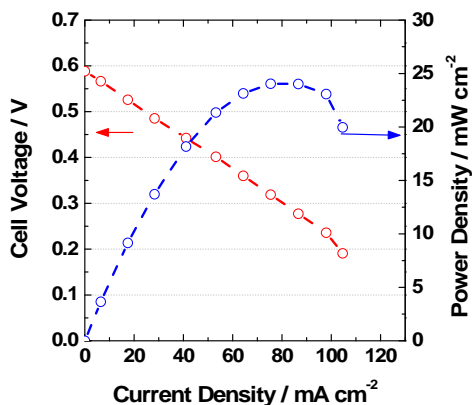


図5 微粒子積層型電解質を搭載した PEFC における発電特性 (無加湿・80 °C)

(5) 本研究において、当初の目的通りに高いイオン伝導性を有するプロトン伝導性微粒子積層型固体電解質の創製に成功し、無加湿条件下で発電可能であることを確認した。それに伴い、高温条件下における電解質の物理的強度の低下による開回路電圧の低下 (ガスクロスオーバー) および電極 - 電解質間において三相界面を有効に形成していない可能性が高いことなど、本研究における課題が明確となった。そこで、現状の MEA 設計において支持体として用いている PTFE 不織布を必要としない新規電解質設計として、イオン液体型ポリマーを主成分とするバインダーポリマーの合成による微粒子間への架橋構造の導入による電解質設計の改良を行った。その結果、高いイオン伝導性を損なうことなく機械的強度を大幅に向上させることに成功し、電解質膜の薄膜化 ($100 \mu\text{m}$) も達成している。これを電解質として MEA を作成し PEFC セルの発電試験を行った結果、120 °C においても開回路電圧の低下は起こらず、これまでの課題であった中高温条件下での運転にも対応可能な設計であることを実証した。また、本研究課題で開発した新規イオン液体型バインダーポリマーは、電解質 - 電極界面設計に資するアイオノマーとしても利用可能であり、更なる MEA 設計の改善が期待されるものである。

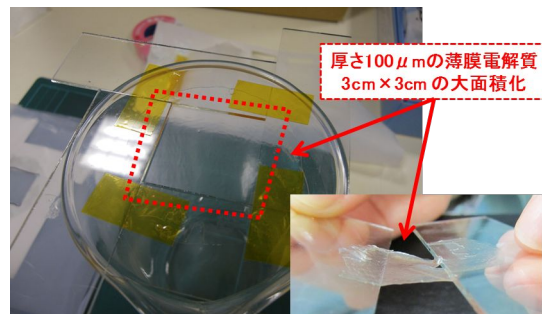


図6 微粒子積層型電解質の架橋・薄膜化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Yasuyuki Nakamura, Kouji Nakanishi, Shigeru Yamago, Yoshinobu Tsujii, Kenichi Takahashi, Takashi Morinaga, Takaya Sato, "Controlled Polymerization of Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET-ATRP and TERP", Macromolecular Rapid Communications, Vol. 35, pp. 642-648, 2014

DOI: 10.1002/marc.201300855 (査読有)

Ryosuke Taniki, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Kan Hachiya, Takashi Morinaga, Takaya Sato, "Highly Conductive Plastic Crystals Based on Fluorohydrogenate Anions", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 117, pp.955-960, 2013

DOI: 10.1021/jp311558h (査読有)

Takaya Sato, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, Taichi Uemura, Kunihiro Fukumoto, Satoshi Yamazaki, “A thin layer including a carbon material improves the rate capability of an electric double layer capacitor”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp.2835-2840, 2011
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.095

(査読有)

Takaya Sato, Takashi Morinaga, Shoko Marukane, Takuya Narutomi, Tatsuya Igarashi, Yuko Kawano, Kohji Ohno, Takeshi Fukuda, Yoshinobu Tsujii, “Novel solid-state polymer electrolyte of colloidal crystal decorated with ionic-liquid polymer brush”, *Advanced Materials*, Vol. 23, pp.4868-4872, 2011
DOI: 10.1002/adma.201101983 (査読有)

[学会発表] (計 2 0 件)

Takashi Morinaga, “Precise synthesis of ionic liquid-type polymer by living radical polymerization and its application for polymer electrolytes”, *Energy Technology Research Workshop*, Session 2: Solar Thermal Energy, *Steigenberger Alpenhotel*, *Gstaad-Saanen*, Switzerland, 2014/3/10 (若手招待講演)

森永 隆志、本間 彩夏、丸金 祥子、佐藤 貴哉、森 利之、大野 工司、辻井 敬亘、「イオン液体型濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子を用いた燃料電池用電解質の開発」第23回日本MRS年次大会、A-I10-007、2013/12/10、横浜情報文化センター(招待講演)

Shun Tanno, Saika Honma, Takashi Morinaga and Takaya Sato, “Controlled Synthesis of Protic Ionic Liquid-type Polymer by ARGET-ATRP”, *The 3rd international Symposium on Technology for Sustainability (ISTS2013)*, Session 20-P2: Applied Science III, ID29, *THEi Hall Hong Kong Institute of Vocational Education*, *Tsing Yi*, Hong Kong, 2013/11/20 (査読有)

森永 隆志、本間 彩夏、丸金 祥子、佐藤 貴哉、大野 工司、辻井 敬亘、「リビングラジカル重合によるイオン液体型ポリマーの構造設計と電池材料への応用」第62回高分子討論会、3C09、2013/9/13(依頼講演)

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Development of a Protic Polymer Electrolyte for Fuel Cell using Ionic Liquid-type Polymer”, *IUPAC 44th World chemistry Congress*, *Material Science*, P-0399, *Istanbul Lutfi Kırdar Congress and Exhibition Center*, *Istanbul Turkish*, 2013/8/12

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Fabrication of Protic Solid-State Polymer Electrolyte using Silica Particles Grafted with Ionic Liquid Polymer Brush”, *1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials*,

ICEAN-2012, 6E-IL-2, October 22-25, 2012, *Royal On the Park Hotel*, *Brisbane*, *Australia*, 2012/10/24 (招待講演)

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Development of a Novel Polymer Electrolyte for Fuel Cell using Silica Particles Grafted with Concentrated Ionic-Liquid Polymer Brush”, A2-O27-016, *IUMRS-International Conference on Electronic Materials*, *IUMRS-ICEM 2012*, *Pacifico Yokohama*, *Yokohama*, *Japan*, 2012/9/27

森永 隆志、本間 彩夏、佐藤 貴哉、大野 工司、辻井 敬亘、「機能性イオン液体によるPEFC用電解質膜の新規設計」平成24年度第43回繊維学会夏季セミナー、P34、2012/8/9

Takashi Morinaga, “Development of Novel Polymer Electrolyte using Concentrated Polymer Brush and Ionic-Liquids”, *The 4th GREEN Symposium*, *NIMS*, *Namiki Site*, 2012/6/26

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Fabrication of protic solid-state polymer electrolyte of colloidal crystal decorated with ionic liquid polymer brush”, S5P16-17, *International Association of colloid and interface scientists*, *Conference*, *IACIS2012*, *Sendai International Center*, *Sendai*, *Japan*, 2012/5/16

[図書] (計 2 件)

Takaya Sato, Takashi Morinaga, Takeo Ishizuka, “Preparation, physicochemical properties and battery applications of a novel poly(ionic liquid)”, Chapter27 in *Ionic Liquids – New Aspects for the Future*, edited by: *Dr. Jun-ichi Kadokawa*, ISBN 980-953-51-0937-2, *InTech-Open Access Publisher*, *Rijeka*, *Croatia*, 2013

Takaya Sato, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, “Ionic Liquids for the Electric Double Layer Capacitor Applications”, Chapter 6 in *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, edited by: *Prof. Scott Handy*, ISBN 979-953-307-202-8, *InTech-Open Access Publisher*, *Rijeka*, *Croatia*, 2011

[産業財産権]

出願状況 (計 2 件)

名称 : ケイ素化合物およびその製造方法、並びにその利用

発明者 : 菱川 靖浩、小島 正章、森永 隆志、佐藤 貴哉

権利者 : 東洋ゴム工業株式会社 / 独立行政法人国立高等専門学校機構

種類 : 特許

番号 : 特願 2012-84289

出願年月日：平成 24 年 4 月 2 日
国内外の別： 国内

名称：ゴムまたはプラスチック補強材および
その製造方法、並びにゴム組成物及びプラスチック組成物

発明者：菱川 靖浩、小島 正章、森永 隆志、佐藤 貴哉

権利者：東洋ゴム工業株式会社 / 独立行政法人国立高等専門学校機構

種類：特許

番号：特願 2012-84290

出願年月日：平成 24 年 4 月 2 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://ts.tsuruoka-nct.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

森永 隆志 (MORINAGA Takashi)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・

准教授

研究者番号：30467435

(2)連携研究者

佐藤 貴哉 (SATO Takaya)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：30399258

辻井 敬亘 (TSUJII Yoshinobu)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：00217308