

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410229

研究課題名(和文) 中高温動作燃料電池の高性能化に資する新規イオン液体型アニオンポリマーの開発

研究課題名(英文) Development of novel ionic liquid-type polymers for PEFC with medium-high temperature operation

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・准教授

研究者番号：30467435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では従来のイオン液体型カチオンポリマーとは異なり、移動性の遊離カチオンが発電キャリアとなるように設計されたイオン液体型アニオンポリマーを新規に合成し、この設計により高いイオン電導性を発現することを明らかにした。さらに、イオン液体型アニオンポリマーでは室温領域においてもガラス転移が起こらず、高いイオン電導性が維持されることも見出した。また、電解質設計においては微粒子積層型構造がプロトン伝導に有利に作用することを示唆する結果を得た。

上記の通り、本研究においてポリマー分子設計と電解質構造設計の両面において中高温・無加湿駆動PEFC用電解質の設計指針を示すことができた。

研究成果の概要(英文)： In this work, for the first time we developed a new ionic liquid monomer of acyl sulfonamide producing ionic-liquid type anionic polymer by radical polymerization. Anionic polymer type solid electrolyte is expected to attribute an improvement of the performance thanks to the weak static interaction between Li ion and the counter ion, and the immobilized anions therefore might lead to a favored cationic charge transport. An ionic-liquid type anionic polymer exhibited higher ionic conductivity than that of cationic polymers. Then the ionic-liquid type anionic polymer maintained high conductivity at ambient temperature because ionic liquid structure prevented glass transition.

Furthermore, an effect of promoting proton conduction was found in solid electrolyte in which the ionic liquid-type polymer brush-modified particles are three-dimensionally self-assembled, forming a continuous ion-conductive channel.

研究分野：高分子化学

キーワード：イオン液体 リビングラジカル重合 ポリマー電解質

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型モノマー（DEMM-TFSI）を新規に合成している。このイオン液体型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型ポリマーとなる。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。申請者は近年、上記のイオン液体型ポリマーを応用し、各種蓄電デバイスを対象とする高性能固体電解質の創製に取り組んでいる。具体的にはイオン液体型モノマーのリビングラジカル重合法（LRP）を確立し、シリカ微粒子上に分子鎖長の揃ったイオン液体型濃厚ポリマーブラシの導入に成功している。

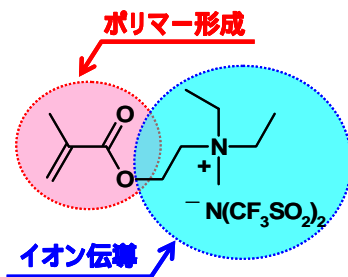


図1 イオン液体型モノマーの化学構造

これにより、イオン液体を分散媒とした複合微粒子の高濃度化を実現し、イオン伝導性コロイド結晶の固体化（微粒子積層型固体電解質の創製）に成功した結果、イオン液体型ポリマーのみで構成されるキャスト膜と比較して2~3桁も高いイオン伝導性を示した。最大のブレークスルーは、イオン液体型濃厚ポリマーブラシを微粒子表面に導入することにより、イオン液体と複合微粒子の相溶性を極限まで高めつつ、濃厚ブラシ効果を発現させたことにある。事実、上記設計のキーテクノロジーであるイオン液体型ポリマーと濃厚ブラシ構造のいずれかが欠如すると、高いイオン伝導性は失われることも確認されている。

(2) 上記研究成果のデバイスへの応用として、微粒子積層型固体電解質を搭載したリチウムイオン電池の駆動に既に成功し、高い性能を有する全固体リチウムイオン電池（LiB）の開発に成功している。申請者は現在、この創製コンセプトが固体高分子形燃料電池（PEFC）用固体電解質に適用可能であると考え、プロトン性イオン液体を基材とする微粒子積層型固体電解質の創製に取り組んでいる。最近の成果として、プロトン性イオン液体を可塑剤とする微粒子積層型固体電解

質の作製とPEFCの無加湿条件下における駆動に成功し、微粒子積層型固体電解質の創製コンセプトがPEFCにも有効であることを実証した。

2. 研究の目的

(1) 前述のとおり、LRPによるイオン液体型ポリマーの構造制御により独自の設計を有する新規固体電解質の開発と各種電気化学デバイスのへの応用に成功しているが、実際の発電メカニズムに関わるイオン種（リチウムイオン、プロトン性アミニウム）がいずれもカチオンであることを考慮すると、ポリマー側鎖にカチオンを有するpoly(DEMM-TFSI)のようなイオン液体型カチオンポリマー構造よりも、側鎖にアニオンが配置され、カチオンが遊離・移動可能な構造の方が電池材料としては望ましい。そこで申請者はアニオンをポリマー側鎖に有し、対カチオンを移動性イオンキャリアとして担持可能な新規イオン液体型アニオンポリマーの開発を行う。具体的にはイオン液体のアニオンに重合性官能基を有するイオン液体型アニオンモノマーを新規に合成し、LRPにより構造の制御されたイオン液体型アニオンポリマーを合成する。

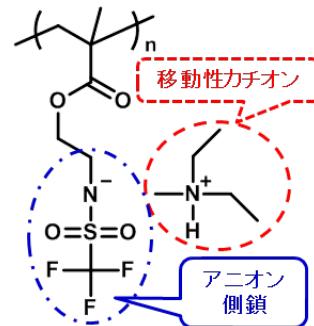


図2 イオン液体型アニオンポリマー構造設計の一例

(2) 上記設計により、電解質内の数十%を占めるイオン液体型ポリマーに発電キャリア輸送機能が付与されるため、イオン電導性が大幅に向上することが予想される。アニオン型側鎖の導入による効果とイオン液体型構造の導入による効果を個別かつ定量的な比較が可能な合成系ならびに評価系を構築し、各因子における効果を検証する。

3. 研究の方法

(1) イオン液体型アニオンポリマーを用いた電池材料の創製を実現するため、アニオンに重合性の官能基を有する新規イオン液体型モノマーを合成し、リビングラジカル重合（LRP）特性の解明とその最適化を行った。この工程により、移動性の遊離カチオンが発電キャリアとなるように設計されたイオン液体型ポリマーを電池材料の設計に組み込むことが可能となった。

上記計画で合成したモノマーのLRP特性は、ゲル透過クロマトグラフィーより算出さ

れる、数平均分子量 (M_n) と分子量分布指数 (M_w/M_n) により確認を行った。併せて、核磁気共鳴法 (NMR)、示差熱分析 (DSC)、インピーダンス測定により、イオン液体型アニオンポリマーの特性解析を行った。

(2) これまでに行ってきた交流インピーダンス測定によるイオン電導性の評価に加え、固体高分子形燃料電池 (PEFC) への応用を視野に入れた直流系でのプロトン伝導性評価法の開発も行った。

4. 研究成果

(1) 当初の計画では、アミノ基を有するメタクリレート化合物を出発物質とし、トリフルオロメチルスルホン化を行うことで、前駆体となるアニオンモノマーの合成を予定していたが、より分子構造がコンパクトでイオンキャリア密度が高くなると期待される構造へと改善を施した。

実際に合成したイオン液体型アニオンモノマーは、トリフルオロメチルスルホン酸と塩化メタクリロイルを反応させることで生成するトリフルオロメチルスルホンメタクリルアミド (MTFSA) に水素化リチウムを反応させ、イオン液体型アニオンモノマーのリチウム塩型前駆体 (MTFSA-Li) を得た。上記合成過程の収率は 71% であり、500mL スケールの実験で約 50g の収量を確保可能な実験系の構築に成功した。

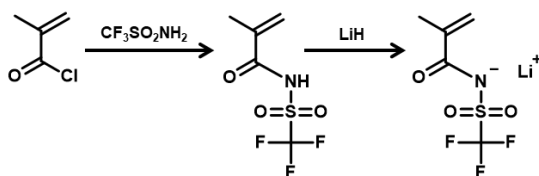


図3 イオン液体型アニオンモノマー前駆体の合成経路

(2) リビングラジカル重合 (LRP) は、合成に用いるすべての試薬が安価で市販されており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) を第一候補として重合条件の最適化を行ったところ、イオン液体型アニオンモノマーの前駆体 (MTFSA-Li) において、良好な反応系を見出すことに成功した。

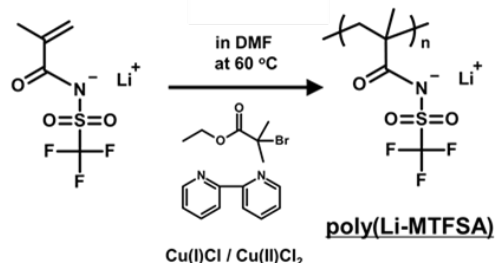


図4 MTFSA-Li における LRP の重合条件

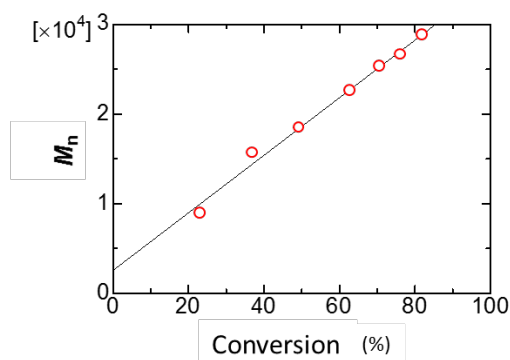


図5 MTFSA-Li の LRP における数平均分子量とモノマー転化率の関係

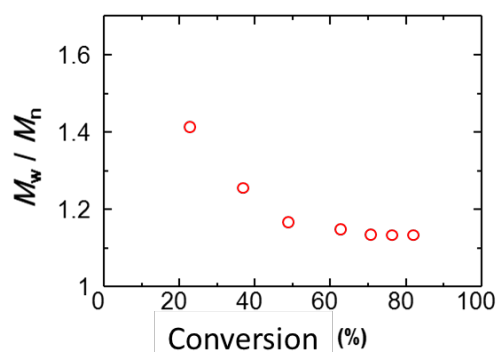


図6 MTFSA-Li の LRP における分子量分布指数とモノマー転化率の関係

生成したイオン液体型アニオンポリマー前駆体を GPC 測定によって、数平均分子量 (M_n) と分子量分布指数 (M_w/M_n) を評価した結果を図5に示す。良好な LRP 特性の指標は、モノマー転化率に対する M_n の直線的増加と低い M_w/M_n (1.3 以下) であるが、上記結果はその両方を満たしており、構造の制御されたイオン液体型アニオンポリマー前駆体の合成に成功したと言える。

(3) 続いて図7に示すように、イオン液体型アニオンポリマーのリチウム塩型前駆体にテトラグライム (G4) を反応させることで、イオン液体型アニオンポリマーとした。また、図8に示す核磁気共鳴法 (NMR) による構造解析の結果、G4 がリチウムイオンに配位していることを示唆する結果も得た。

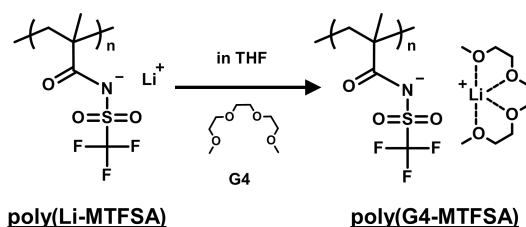


図7 高分子反応によるイオン液体型アニオンポリマーの合成スキーム

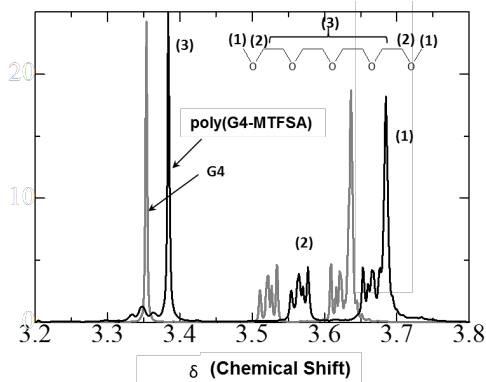


図8 イオン液体型アニオンポリマーの¹H NMR 測定結果

さらに、イオン液体型アニオンポリマーの示差走査熱量分析 (DSC) を行ったところ、リチウム塩型の前駆体ポリマーと比較してガラス転移温度 (T_g) が大きく異なることが明らかとなった。具体的な現象としては、前駆体の T_g が室温付近 (32.3 °C) であったことに対して、イオン液体型アニオンポリマーの T_g は -74.2 °C であった。一般的に T_g を下回る温度域では分子運動が著しく抑制されるため、電解質などの分子輸送を目的とする用途には適さないことが知られているが、イオン液体型ポリマーの特徴である低い T_g の発現は、電解質として用いる際に大きなアドバンテージとなることが期待される。

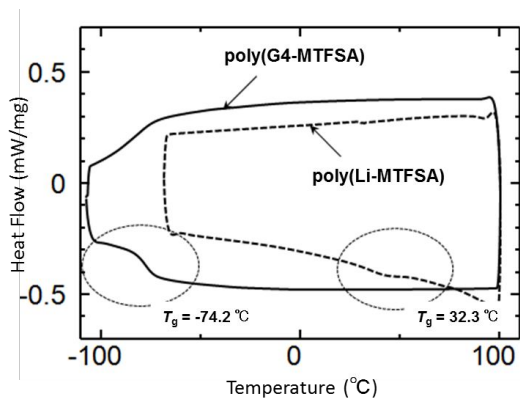


図9 イオン液体型アニオンポリマーのDSC 測定結果

(4) 材料を電解質として利用する際の有効な指標となるイオン電導性に関して、交流インピーダンス測定による比較を行ったところ、イオン液体型アニオンポリマーでは 35 °C において 2.1×10^{-5} S/cm であった。リチウム塩型の前駆体ポリマーでは 35 °C において 4.0×10^{-7} S/cm であり、イオン液体型構造の導入によって約 2 桁のイオン電導性の向上が発現した。これは、ガラス転移温度の低下によって室温近傍での分子の運動性が大きく向上するという仮説を実証するものである。また、イオン液体型ポリマーであっても従来のカ

チオンポリマーでは、 1.0×10^{-8} S/cm を下回るイオン電導性しか発現しないことを考慮すると、アニオン型側鎖構造の導入による寄与も大きく、イオン液体型構造とアニオン型側鎖構造の組み合わせが極めて有効に機能していると考えられる。

(5) 本研究におけるポリマー電解質設計の中で、重要な因子である濃厚ブラシ効果に関する検証実験も併せて行った。これまでの研究成果で、交流インピーダンス測定による活性化エネルギーの低減は確認されており、全固体リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタの駆動にも成功している。そこで本研究では、直流系デバイスである固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用電解質としての評価を行うために、直流系でのプロトン伝導性評価を行うとともに、微粒子積層型電解質構造 (図 10) のプロトン伝導メカニズムに対する効果の検証を行った。

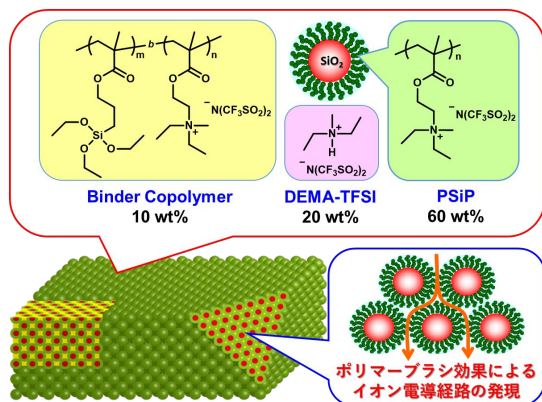


図10 微粒子積層型電解質設計の概略図

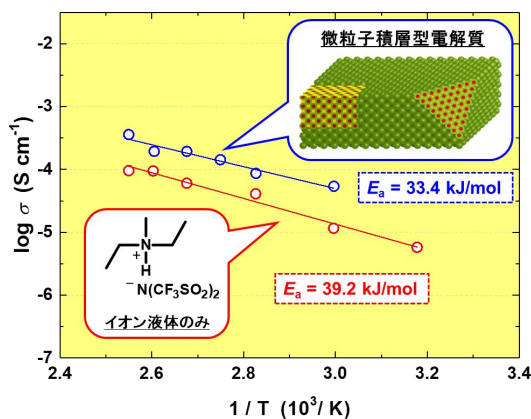


図11 直流系におけるプロトン伝導性の比較

PEFCの発電状態を模したセル構成として、白金担持カーボンで電解質を挟み、無加湿水素雰囲気下でプロトン伝導性の測定を行った結果を図 11 に示す。プロトン伝導性の向上に加え、活性化エネルギーの低減も確認されており、微粒子積層型設計の導入がプロトン伝導においても有効であることが明らかとなった。

本研究において、以下の3つの要素がイオン電導ならびにプロトン伝導の促進に有効に機能することが明らかとなった。

イオン液体型構造
アニオン型側鎖
微粒子積層型設計

現在、これらの要素を集約した電解質の作成と特性評価を行っている。各要素で1~2桁のイオン電導性の向上が見込まれるため、各要素のポテンシャルを最大限に活かしつつ設計の最適化が達成されれば、 10^{-2} S/cmオーダーを上回るイオン液体系固体電解質の作成が可能になると期待される。

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5件)

Hiroyuki Arafune, Saika Honma, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Miki Miura, Hidemitsu Furukawa, Takaya Sato, “Highly Robust and Low Frictional Double-Network Ion Gel, *Advanced Materials Interfaces*”, 2017 DOI: 10.1002/admi.201700074 (査読有)

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takeo Ishizuka, Toshio Kamijo, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, “Synthesis of Monodisperse Silica Particles Grafted with Concentrated Ionic Liquid-Type Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Use as a Solid State Polymer Electrolyte”, *Polymers*, Volume 8, Issue 4, pp.146-158, 2016

DOI:10.3390/polym8040146 (査読有)

Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara, “Lubrication Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements”, *Langmuir*, Vol. 31, pp.13265-13270, 2015

DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03354 (査読有)

Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, “A Robust Lubrication System Using an Ionic Liquid Polymer Brush”, *Adv. Mater. Interfaces*, 2015

DOI: 10.1002/admi.201500187 (査読有)

Takaya Sato, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Yoshinobu Tsujii, “High voltage electric double layer capacitor using a novel solid-state polymer electrolyte”, *Journal of Power Sources*, Vol. 295, pp.108-116, 2015

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.116

(査読有)

[学会発表](計15件)

森永 隆志、チョウ チョウフ、松本 名央子、正村 亮、佐藤 貴哉、「リビングラジカル重合によるアニオン性イオン液体型ポリマー合成」、第26回日本MRS年次大会、B3-P19-017、2016/12/19、横浜情報文化センター

遠藤 嵩土、本間 彩夏、正村 亮、森永 隆志、佐藤 貴哉、森 利之、大野 工司、辻井 敬亘、「イオン液体型バインダーコポリマーとポリマーグラフト微粒子を用いたプロトン性イオン液体含有ポリマー電解質の開発」、第26回日本MRS年次大会、B3-P19-016、2016/12/19、横浜情報文化センター

正村 亮、森永 隆志、松本 名央子、本間 彩夏、高橋 研一、森 利之、辻井 敬亘、佐藤 貴哉、「プロトン性イオン液体含有PSiPs固体電解質のプロトン伝導性評価」、第26回日本MRS年次大会、B3-P19-013、2016/12/19、横浜情報文化センター

金内 理矩、本間 彩夏、正村 亮、森永 隆志、佐藤 貴哉、「様々な粒子径をもつシリカ微粒子にグラフト化したイオン液体ポリマーを使用した高分子電解質の開発」、第26回日本MRS年次大会、B3-P19-011、2016/12/19、横浜情報文化センター

T. Morinaga, S. Honma, T. Kamijo, T. Sato and Y. Tsujii, “Synthesis of Monodisperse Silica Particles Grafted with Concentrated Ionic Liquid-Type Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Use as a Solid State Polymer Electrolyte”, 2016 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, M13, Centro Culturale Candiani (Cultural Centre of the City of Venice), Venice, Italy, 2016/9/6

Chaofu Zhang, Ryo Shomura, Takashi Morinaga, Takaya Sato, “A Novel Ionic-Liquid type Polymer Electrolyte of Methacryl Sulfonamide for Lithium ion Batteries”, 第65回高分子学会年次大会, 2F24, 2016/5/26, 神戸コンベンションセンター

Yuki Maruyama, Shoko Marukane, Saika Honma, Takashi Morinaga, Takaya Sato, “Preparation of novel multivalent type ammonium salt for an electric double layer capacitor electrolyte, International Conference of Global Network for Innovative Technology (IGNITE)”, Evergreen Laurel Hotel, Penang, Malaysia, 2016/1/29

Saika Honma, Takashi Morinaga, Ryo Shomura, Takaya Sato, Toshiyuki Mori, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Development of protic ionic liquidbased polymer electrolytes with toughness for polymer electrolyte fuel cells”, 2015 International Chemical Congress

of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, Honolulu, HAWAII, 2015/12/18

Takaya Sato, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Yoshinobu Tsujii, “New low friction systems based on ionic liquid / polymer composite”, European Polymer Federation Congress 2015, International Congress Centre, Dresden, Germany, 2015/6/25

中村 翼、森永 隆志、本間 彩夏、正村 亮、佐藤 貴哉、森 利之、「リン酸型メタクリレートポリマーの合成とリン酸ドーブ PBI 膜型 PEFC 用イオノマーへの応用」、日本 MRS 第 25 回年次大会、B1-P10-016、2015/12/9、横浜情報文化センター

森永 隆志、本間 彩夏、正村 亮、佐藤 貴哉、高橋 研一、森 利之、大野 工司、辻井 敬亘「イオン液体型バインダーコポリマーを用いたプロトン性高強度電解質膜の開発」、日本 MRS 第 25 回年次大会、B1-I9-008、2015/12/9、横浜情報文化センター（招待講演）

佐藤 貴哉、丸金 祥子、本間 彩夏、森永 隆志、辻井 敬亘、「イオン液体型ポリマーブラシ付与微粒子を用いた固体電解質の特徴と機能」第 64 回高分子討論会、2S16、2015/9/16、東北大学 S 会場講義棟 A 棟 1F A101

Takashi Morinaga, Saika Honma, Ryo Shomura, Takaya Sato, Toshiyuki Mori, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Development of ionic liquid-type polymer materials for polymer electrolyte fuel”, IUMRS-ICA2014, Symposium :A-7 : Design of Advanced Fuel Cell Materials, Devices and Systems, A7-O26-004, Fukuoka University, Fukuoka, Japan, 2014/8/26

森永 隆志、正村 亮、本間 彩夏、丸金 祥子、佐藤 貴哉、森 利之、大野 工司、辻井 敬亘、「イオン液体系固体電解質の構造設計」、第 63 回高分子討論会、長崎大学文教キャンパス（2014/09/24）

丹野 駿、本間 彩夏、佐藤 貴哉、大野 工司、辻井 敬亘、森永 隆志、森 利之、「ARGET-ATRP 法によるプロトン性イオン液体型ポリマーの制御重合と燃料電池用電解質への応用」、平成 26 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀、2014/06/11

〔図書〕(計 1 件)

Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Takaya Sato and Kazue Kurihara, “Behavior of Ionic Liquids under Nanoconfinement Greatly Affects Actual Friction”, InTech-Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, 2017

<http://www.intechopen.com/articles/show/title/behavior-of-ionic-liquids-under-nanoconfinement-greatly-affects-actual-friction>.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称：複合体およびその製造方法
発明者：佐藤 貴哉、荒船 博之、森永 隆志、本間 彩夏、上條 利夫、中野 健、辻井 敬亘
権利者：独立行政法人国立高等専門学校機構
種類：特許
番号：特願 PX16069
出願年月日：平成 29 年 3 月 3 日
国内外の別：国内

名称：モノマー化合物、ポリマー化合物、ポリマー複合体、それらの製造方法、電解質材料、および、それを利用した用途
発明者：佐藤 貴哉、森永 隆志、正村 亮、チョウ チョウフ
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2016-212318
出願年月日：平成 28 年 10 月 28 日
国内外の別：国内

名称：ダブルネットワークゲル-固体物ハイブリッド構造体
発明者：森永 隆志、佐藤 貴哉、上條 利夫、荒船 博之、古川 英光
権利者：独立行政法人国立高等専門学校機構
種類：特許
番号：特願 2015-019366
出願年月日：平成 27 年 2 月 3 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
創造工学科 (化学・生物コース)・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
創造工学科 (化学・生物コース)・教授
研究者番号：30399258

森 利之 (MORI Toshiyuki)
独立行政法人物質・材料研究機構
グループリーダー
研究者番号：80343854

辻井 敬亘 (TSUJII Yoshinobu)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：00217308