

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 14 日現在

機関番号：82704

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820355

研究課題名(和文) ナノ相分離構造の制御を基盤とする高性能燃料電池の構築

研究課題名(英文) Construction of High-Performance Fuel Cells Based on a Control of Nano-phase Segregation Structures

研究代表者

安藤 伸治 (ANDO, SHINJI)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・高効率次世代燃料電池プロジェクト・研究員

研究者番号：10525348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高性能な燃料電池の実現には、親水部と疎水部が、それぞれナノサイズの集団として相分離し、プロトン輸送部位が明瞭かつ高密度なチャンネル構造を形成して集積化できる新規材料の開発が重要である。本研究では、その特異な集積構造を分子レベルから設計し、ナノ相分離構造を制御した新奇なプロトン伝導体及び電解質膜を構築することに成功した。さらに本研究過程において、急角度に捻れた立体構造と水素結合部位を有する新奇な疎水性ユニットが、プロトン伝導性分子との自己集合により、一次元状に集積した高密度な伝導チャンネルを形成する現象を偶然発見し、明瞭なナノ相分離構造を構築するための新たな自己集合法を開拓することに成功した。

研究成果の概要(英文)：For the realization of high-performance fuel cells, a key issue is to develop self-assembly strategies that enable each hydrophilic and hydrophobic molecule to form a clear phase-separated nanostructure with a densely packed proton conduction channel. In the present study, we succeeded in constructing a novel class of proton conductors and polymer electrolytes with the controlled regular nanostructure by using a concerted strategy. Along with this achievement, we also serendipitously discovered that a novel hydrophobic unit based on an orthogonal geometry and hydrogen bond can spontaneously accumulate proton conductive guest molecules to form a high-density proton conduction channel favorable for efficient proton transfer.

研究分野：有機化学

キーワード：プロトン伝導体 ナノ相分離構造 自己集合 ヘテロ原子間相互作用 水素結合 平面構造 直交構造
燃料電池

1. 研究開始当初の背景

近年注目を集める燃料電池は、高効率・低環境負荷型の次世代発電システムとして非常に期待されている分野である。とりわけ、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、リン酸型や溶融炭酸塩、固体酸化物型など、他の燃料電池システムと比較しても、出力密度が高いことや室温付近での発電が可能であることから、定置用・移動用・携帯用などの電源として、活発に研究開発が進められている。その中でも PEFC 用のプロトン伝導体・電解質膜は、発電性能や発電環境を左右する重要な中枢部材であり、その高性能化に向けた新規材料の創成やデザインコンセプトの構築が、この分野のブレイクスルーに必要不可欠である。当初、この電解質材料の主流をなしていたのが、Nafion に代表されるフッ素樹脂であったが、この材料では、ガラス転移温度が低いため耐熱性が乏しく、さらに低湿度高温条件のような水の少ない環境において、著しくプロトン伝導性が低下するといった問題を抱えていた。さらに、本研究分野のもうひとつの問題点として、耐熱性を有する芳香族系電解質材料においては、エンジニアリングプラスチックを基盤に研究開発がなされているため、明瞭な親水性・疎水性がなく、すなわち、積極的なナノ相分離構造の制御がなされていない状況であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、上記状況を打破するため、分子の立体構造と分子間相互作用を協奏的に利用したデザイン戦略に基づき、プロトン伝導部位(親水性ユニット)と膨潤抑制部位(疎水性ユニット)の分離集積構造の制御が可能で、かつ優れた熱的・化学的安定性と輸送特性を有する特異なプロトン伝導体・電解質膜を創成し、新たなデザインコンセプトを提示することを目的とした。

3. 研究の方法

具体的には、立体および平面構造に強力な分子間相互作用を導入した新奇なプロトン伝導部位と膨潤抑制部位を構築し、それらをコンポーネントとした芳香族系プロトン伝導体・電解質ポリマーの合成研究と、立体構造の相違に基づいたナノ相分離構造の制御である。新たに開発した物質群の構造は、単結晶 X 線構造解析、粉末 X 線構造解析および固体 NMR 法を用いて検討し、熱的・化学的な安定性評価については、示差走査熱量(DSC)測定や熱量計測・質量分析測定(TGA-MS)、加水分解・フェントン試験を用いて評価した。さらにプロトン輸送特性においては、交流インピーダンス法および温度可変固体 NMR 法によって調査した。

4. 研究成果

1) ベンゾチアジアゾール骨格を利用した新規芳香族系電解質膜の開発

本研究では、分子の立体構造と分子間相互作用(疎水性相互作用・ヘテロ原子間相互作用)を協奏的に利用した設計戦略に基づき、親水性および疎水性ユニットの集積構造形態を巧みに制御し、高効率な化学-電気エネルギー変換を実現する新規な含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の創製を目指している。その一環として、高い平面構造と強い S-N 相互作用を有するベンゾチアジアゾール(BT)骨格をフェニルエーテルスルホン(PES)から成る疎水部へ導入した一連の BT ポリマー群を構築し、それらポリマーの熱的・化学的安定性や、キャスト膜の含水率・膨潤度、プロトン伝導性および集積構造の解析を行った。その結果、この BT ポリマー群は、強力なヘテロ原子間相互作用に起因して、高い耐熱性と化学的安定性を示し、親水部と疎水部が明瞭に相分離した集積構造を与えることを見出した。さらにこの BT 骨格の導入率を増加させたところ、キャスト膜の含水率・膨潤度が大幅に抑制され、高いイオン交換基容量(IEC)を有する新規含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の開発に成功した。これらの要因に起因して、構築した電解質膜は、高温・広湿度条件において、ナフィオンに匹敵する高いプロトン伝導性を示し、水の少ない環境においても、その伝導性を大きく向上させることが明らかになった。以上のことから、S-N 相互作用を有する BT 骨格は電解質膜の高 IEC 化と膨潤抑制を両立し、良好なプロトン伝導チャンネルを形成することが可能な優れたビルディングブロックであることを提示した(RSC Adv 2016)。

2) 自己集合型有機フレームワーク：均質かつ高密度に集積した新奇なプロトン伝導チャンネルの構築

本研究では、急角度に捻れた直交構造と水素結合を協奏的に利用したデザイン戦略を基に、簡便な合成手法を用いて、特異な自己集合挙動を示す新たな有機フレームワーク(疎水性ユニット)の構築に成功した。この分子は、従来の多孔質材料とは異なり、様々な機能性ゲスト分子を、そのサイズや形状に応じて、均質かつ高密度にナノ集積化することを見出した。とりわけ、この有機フレームワークと不揮発性プロトンキャリアであるイミダゾールゲスト分子(親水性ユニット)との自己集合は、耐水性・耐熱性を有する一次元状の無加湿プロトン伝導チャンネルを形成し、そのプロトン移動サイトが極端に近接化(N-N 間距離: 2.48 Å)することが分かった。この特異なチャンネル構造の発現に起因して、ナノ空間内のプロトン輸送は、少ないキャリア濃度においても、低い活性化エネ

ルギーによって、高速で進行することを明らかにした。また温度可変固体 NMR の解析結果から、内包されたイミダール分子は、回転運動が大きく抑制され、ホッピング機能に支配されていることを見出した。すなわち、異なる機能が自発的にナノ相分離するための構造モチーフと新たな自己集合化手法を提示し、加えて、これまでとは異なる伝導メカニズムの発現が示唆された (Chem. Mater. 2016)。

3) 酸吸着型有機フレームワーク：螺旋状に集積した新奇なプロトン伝導チャンネルの構築

本研究では、前年度に開発した自己集合型有機フレームワークを基に、塩酸やホスホン酸のような無機酸の吸着挙動を用いた、新規プロトン伝導体の構築に成功した。この有機フレームワークは、従来の酸吸着型ポリベンズイミダゾールとは異なり、様々な無機酸を高密度かつタイトに吸着することを見出した。また構築したプロトン伝導体は、優れた耐水性・耐熱性を有し、高温・広湿度条件において、高いプロトン伝導性 (10^{-4} – 10^{-2} S/cm) を示すことが分かった。また塩酸を吸着させたプロトン伝導体の単結晶構造解析を行ったところ、有機フレームワークと塩酸の間に働いている強い分子間相互作用が、特異な物理的性質の発現に重要な役割を果たしていることが明らかになった。さらに、不揮発性プロトンキャリアであるホスホン酸を吸着させたプロトン伝導体は、140 度の高温条件でも作動することができる無加湿プロトン伝導体として機能することを見出した。すなわち、有機フレームワークのプロトン輸送は、異なる無機酸の吸着によって、劇的に変調できることを提示した。

4) チアゾロチアゾール骨格を利用した新規芳香族系電解質膜の開発

本研究では、初年度に開発した BT ポリマー群の知見を基に、高い平面構造と強い S-S 相互作用を有するチアゾロチアゾール (TT) 骨格をフェニルエーテルスルホン (PES) から成る疎水部へ導入した一連の TT ポリマー群を簡便に構築することに成功した。この TT ポリマー群は、BT ポリマー群と同様に、強力なヘテロ原子間相互作用に起因して、高い耐熱性と化学的安定性を示し、親水部と疎水部が明瞭に相分離した集積構造を与え、さらに親水部のドメインを増大させることを見出した。またこの TT ポリマーの構造化に起因して、作成した電解質膜は、高温・広湿度条件において、BT ポリマー群よりも良好なプロトン伝導性を示し、低い活性化エネルギーでプロトン輸送が進行することが明らかになった。以上のことから、S-S 相互作用を有する TT 骨格は優れたプロトン伝導チャンネル

を有する電解質膜の作成に有用なビルディングブロックであることを提示した。

以上の研究成果は、「RSC Advances」や「Chemistry of Materials」に掲載され、国内特許も出願している。また高分子学会や化学工学会、日本膜学会などの国内会議や ECS や AMS などの国際会議にも多数参加して積極的に社会に発信することができた。

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 3 件)

1) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、Discrete Self-Assembly and Functionality of Guest Molecules in an Organic Framework、Chemistry of Materials、査読有、28 巻、2016、5847-5854、DOI. 10.1021/acs.chemmater.6b02230.

2) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、Development of Polymer Electrolyte Membranes Based on a Benzothiadiazole Unit for PEFCs、RSC Advances、査読有、6 巻、2016、99433-99436、DOI. 10.1021/acs.chemmater.6b02230.

3) 赤池幸紀、安藤伸治、江野澤英穂、小阪敦子、梶谷孝、福島孝典、An Electron-Accepting Molecular Unit Exhibiting An Orientational Preference Favorable for Organic Photovoltaic Applications、Thin Solid Films、査読有、583 巻、2015、34-39、DOI 10.1016/j.tsf.2015.03.002.

[学会発表](計 36 件)

1) Graha Hafis、安藤伸治、山口猛央、Easily-Processable Novel Anion Exchange Membrane Composed of Wholly Aromatic Backbone、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日、芝浦工業大学・豊洲キャンパス(東京都)

2) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、ヘテロ原子間相互作用を利用した新規酸高密度型芳香族系電解質膜の開発、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日、芝浦工業大学・豊洲キャンパス(東京都)

3) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、Synthesize and Physical Properties of Novel Proton Exchange Based on Heterocyclic Ring Systems、The Fifth International Education Forum on Environment and Energy Science、2016 年 12 月 18 日、サンディエゴ(米国)

4) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、高効率なプロトン伝導を発現する PEFC 用含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の開発、膜シンポジウム 2016、2016 年 12 月 1 日、関西大学 100 周年記念会館（大阪府）

5) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、Effect of Heterocyclic Ring Systems on Properties of Aromatic Proton Exchange Membranes for PEFCs、PRiME 2016/230th ECS Meeting、2016 年 10 月 6 日、ハワイコンベンションセンター(米国)

6) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、カチオン性有機フレームワーク：一次元状に集積したアニオン伝導チャンネルの構築、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日、神奈川大学・横浜キャンパス（神奈川県）

7) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、ヘテロ原子間相互作用を基盤とした新規 PEFC 用芳香族系高分子電解質膜の開発、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日、神奈川大学・横浜キャンパス（神奈川県）

8) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、優れた耐膨潤性を有する PEFC 用含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の開発、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 8 日、徳島大学・常三島キャンパス（徳島県）

9) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、Discretely Self-Assembled Organic Framework for the Formation of Anhydrous Proton-Conducting Channels、The 10th Conference of Aseanian Membrane Society、2016 年 7 月 27 日、奈良春日野国際フォーラム（奈良県）

10) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、Self-Assembled Organic Frameworks: Crystalline Proton Conductors Based on Inorganic Acid Adsorption、The 10th Conference of Aseanian Membrane Society 2016 年 7 月 27 日、奈良春日野国際フォーラム（奈良県）

11) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、Synthesis and Characterization of Novel Multiblock Copolymer with Benzothiazazole unit for PEM、The 10th Conference of Aseanian Membrane Society 2016 年 7 月 27 日、奈良春日野国際フォーラム（奈良県）

12) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、自己集合型有機フレームワーク：近接水素結合ネットワークを有する特異な無加湿プロトン伝導チャンネルの構造と物性、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 25 日、神戸国際

会議場・展示場（兵庫県）

13) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、自己集合により誘起される高密度な無加湿プロトン伝導チャンネルの構造と物性、日本膜学会第 38 年会、2016 年 5 月 10 日、早稲田大学（東京都）

14) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、ベンゾチアジアゾール骨格を基盤とした高い膨潤抑制能を有する新規芳香族系高分子電解質膜の開発、2016 年 5 月 11 日、早稲田大学（東京都）

15) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、自己集合能を有する有機フレームワークを利用した高密度プロトン伝導チャンネルの構築、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日、関西大学・千里山キャンパス（大阪府）

16) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、PEFC 用芳香族系高分子電解質膜におけるベンゾチアジアゾール骨格導入の効果、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日、関西大学・千里山キャンパス（大阪府）

17) 北沢暢祐、安藤伸治、山口猛央、新規芳香族系ホスホン酸ポリマーを用いた燃料電池用電解質膜の合成と物性、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日、関西大学・千里山キャンパス（大阪府）

18) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、Development of Novel Polymer Electrolyte Membrane with Heterocyclic Ring Systems、The Fourth International Educational Forum on Environment and Energy Science、2015 年 12 月 7 日、ハワイコンベンションセンター(米国)

19) 安藤伸治、山口猛央、無加湿プロトン伝導チャンネルを形成する新規な自己集合法、神奈川県ものづくり技術交流会技術フォーラム、2015 年 10 月 29 日、神奈川県産業技術センター（神奈川県）

20) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、立体構造と水素結合を制御したプロトン伝導体の構築、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日、東北大学・川内キャンパス（宮城県）

21) 北沢暢祐、安藤伸治、山口猛央、含 β -ジフルオロホスホン酸芳香族系ポリマーを基盤とした新規電解質膜の開発、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日、北海道大学・札幌キャンパス（北海道）

22) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、Self-Assembled Organic Framework: Wholly Organic Anhydrous Proton Conductor、19th

European Symposium on Organic Chemistry
2015年7月14日、リスボン大学(ポルトガル)

23) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、分子フェンス：自己集合を利用した分子ケージとその機能、第64回高分子学会年次大会、2015年5月27日、北海道大学・札幌キャンパス(北海道)

24) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、高いイオン交換容量及び膨潤抑制能を有するPEFC用含ヘテロ芳香族系電解質膜の開発、日本膜学会第37年会、2015年5月15日、早稲田大学(東京都)

25) 北沢暢祐、安藤伸治、山口猛央、新規ペンダント構造を有する芳香族系マルチブロックポリマーの開発と燃料電池用電解質膜への応用、日本膜学会第37年会、2015年5月15日、早稲田大学(東京都)

26) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、ヘテロ原子間相互作用を基盤とした新規固体高分子形燃料電池用電解質膜の開発、化学工学会第80年会、2015年3月20日、芝浦工業大学・豊洲キャンパス(東京都)

27) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、Development of New Proton Exchange Membrane with Heterocyclic Ring Systems for Polymer Electrolyte Fuel Cells、The Third International Educational Forum on Environment and Energy Science、2014年12月13日、パース(豪国)

28) 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、有機ナノ空間を基盤とした新規プロトン伝導体の開発、膜シンポジウム2014、2014年11月27日、神戸大学瀧川記念学術交流会館(兵庫県)

29) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、ヘテロ原子間相互作用を用いた固体高分子形燃料電池用新規電解質膜の開発、化学工学会関東大会、2014年11月22日、新潟大学・五十嵐キャンパス(新潟県)

30) 安藤伸治、有馬大介、黒木秀記、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、Pore-Filling and Thermally Cross-Linked Polyethersulfone Membranes with High Ion Exchange Capacity and Thermal Stability for PEFCs、226th Meeting of The Electrochemical Society、2014年10月9日、カンクン(メキシコ)

31) 安藤伸治、橋爪大輔、福島孝典、山口猛央、アントラノール-アクリジンダイアド：有機ナノ空間を利用した高温型プロトン伝導体の創製、2014年電気化学会秋季大会、2014年9月27日、北海道大学高等教育推進機構(北海道)

32) 安藤伸治、有馬大介、黒木秀記、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、ポリイミド多孔質膜の開発と応用、第63回高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学・文教キャンパス(長崎県)

33) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、PEFC用含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の構造と性能、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月19日、九州大学・伊都キャンパス(福岡県)

34) 安藤伸治、有馬大介、黒木秀記、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、Development of Pore-Filling Aromatic Polymer Electrolyte Membranes with High Ion Exchange Capacity for Fuel Cell Application、10th International Congress on Membranes and Membrane Processes 2014、2014年7月20日、蘇州(中国)

35) 安藤伸治、有馬大介、黒木秀記、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、高温耐性及び高イオン交換容量を有する全芳香族細孔フィリング電解質膜の開発、日本膜学会第36年会、2014年5月12日、(東京都)

36) 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、含ヘテロ芳香族系マルチブロックポリマーの合成と電解質膜への応用、日本膜学会第36年会、2014年5月12日、(東京都)

〔図書〕(計1件)

1) (株)エヌ・ティー・エス 表面・界面ハンドブック：「固体高分子形燃料電池用電解質膜の開発」安藤伸治、山口猛央 著(2015年)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：プロトン伝導性材料、電解質膜及び固体高分子形燃料電池

発明者：山口猛央、安藤伸治、甘利俊太郎

権利者：(公財)神奈川科学技術アカデミー

種類：国内特許

番号：特願2014-169879

出願年月日：2014年8月22日

国内外の別：国内

〔その他〕

http://www.newkast.or.jp/innovation/lab/o/yamaguchi_project.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤伸治 (ANDO, Shinji)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・高効率次世代燃料プロジェクト・研究員

研究者番号：10525348

