

機関番号：13501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350086

研究課題名（和文） 高性能燃料電池を目指した炭化水素系膜電極接合体に関する研究

研究課題名（英文） Study on hydrocarbon membrane electrode assemblies for high performance fuel cells

研究代表者

宮武 健治 (MIYATAKE KENJI)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・教授

研究者番号：50277761

研究成果の概要（和文）： 固体高分子形燃料電池の高性能化を目指した新規高分子電解質材料とそれを用いた膜電極接合体(MEA)の創製が本研究の目的である。芳香族系高分子電解質において、安定性や気体透過性を損なうことなくプロトン導電性を大幅に向上させる分子構造を明らかにした。酸性基を高密度に集積した親水部を有するブロック型のポリアリーレンエーテルが、従来の高分子電解質膜に比べて著しく高いプロトン導電率を示すことを見出した。この電解質材料を用いて、100℃、30%RH(相対湿度)という厳しい条件においても高い燃料電池特性を達成した。

研究成果の概要（英文）： The objective of this research is to produce novel polymer electrolyte materials and membrane electrode assemblies (MEAs) therewith for high performance polymer electrolyte fuel cells. Structural requirements have been proposed in aromatic polymer electrolytes for improving proton conducting properties at no expense of stability and gas permeability. It was found that multiblock poly(arylene ether)s containing highly dense acidic groups in hydrophilic blocks showed extremely high proton conductivity. Superior fuel cell performance was achieved with the electrolyte materials under severe operating conditions of 100 ° C and 30% RH (relative humidity).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	1,898,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：燃料電池・高分子電解質・膜電極接合体

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究の背景

燃料電池は水素と酸素の化学エネルギーを直接電気エネルギーへ変換し、水のみを副生するクリーンな発電装置であるため、実用化に大きな期待が寄せられている。特にプロトン伝導性の高分子電解質膜を用いる固体

高分子形燃料電池(PEFC)は、原理的に高出力密度・小型軽量化が可能であり、電気自動車や携帯機器、家庭用電熱併給への応用が見込まれるため波及効果が極めて大きい。PEFCの実用化には数多くの技術的課題が残されており、とりわけカソード(酸素還元)過電圧が電池効率ロスの約80%を占めることが大

きな問題である。膜電極接合体(MEA)における高分子電解質/触媒/反応気体が接する三層界面の精密な構築と制御が、最重要課題である。

(2) 本研究を提案した経緯

①ナノ親疎水場の構築とプロトンの移動制御 高分子電解質の疎水性主鎖と親水性イオン側鎖の構造と組成を適切に組み合わせることにより、親水性ナノクラスターの形成を制御できることを見出した。プロトン移動の支配因子である含水量、クラスターの径と密度、およびそれらの分布と連続性の厳密に規制できた。これにより、嵩高い疎水基を導入したポリイミド電解質膜において、クラスター中の水分量が疎水基含量の増加ともなつて極大値を示すという従来の常識を覆す特異な現象を見出した(Chem. Commun., 368, 2003)。疎水基が形成する硬いナノ空間に水分子が閉じ込められる概念を、実験的に初めて実証し、これにより高分子電解質のプロトン伝導度の世界最高値(120℃で 1.7 S/cm)を達成した(Macromolecules, 37, 4956 & 4961, 2004)。

②立体・電子構造の規制による加水分解・酸化分解の抑制 親水クラスターが高分子主鎖近傍(数Å以内)に存在すると高温で水分子による求核攻撃がおこるため、高分子主鎖が加水分解するという問題があった。イオン性基と主鎖間に電子供与性のスペーサ基を導入して改善を試みる全く新しい着想に基づき、側鎖型電解質構造を構築した。スルホフルオレニル基を側鎖に持つポリエーテルは、過酷な条件下(140℃飽和水蒸気下、10000 時間以上)でも安定で優れた電解質特性を保持できた(Macromolecules, 38, 7121, 2005; J. Am. Chem. Soc., 129, 3879, 2007)。

3) 燃料電池特性 この新型の高分子電解質を用いて膜/電極接合体を作製し、水素/酸素を用いた燃料電池において非フッ素系電解質膜としては初めての例となる 5000 時間の長期運転に成功した(J. Am. Chem. Soc., 128, 1762, 2006)。

③燃料電池特性 この新型の高分子電解質を用いて膜/電極接合体を作製し、水素/酸素を用いた燃料電池において非フッ素系電解質膜としては初めての例となる 5000 時間の長期運転に成功した(J. Am. Chem. Soc., 128, 1762, 2006)。

2. 研究の目的

燃料電池の電極は、気体(水素や酸素)が固体触媒(白金)上で反応してイオンや電子が伝導し、同時に生成水が効率よく系外へ排出される機能を有していなければならない。現

在では、電子導電性カーボンブラック担体に白金ナノ粒子を担持した触媒に、プロトン伝導性の高分子電解質(Nafion などのフッ素系高分子電解質)を被覆したものが用いられている。しかしフッ素系高分子電解質は分子サイズが大きく線形構造であるため、白金ナノ粒子の 80%以上が存在するカーボン担体の微細孔(一次孔<50nm)を均一に薄膜被覆することは極めて困難であり、そのため触媒の利用率は低い。加えて二次孔(>50nm)に余分な電解質が存在するため酸素の拡散を阻害し、大きな電流を取り出すことができない。フッ素系電解質は合成的な見地から分子構造の修飾・変更が容易でなく、コスト、環境適合性、リサイクル性の点からも将来的に問題が残る。非フッ素系電解質材料で電極のナノ空間を制御し、酸素気体が効率よく反応する三相界面を構築できれば、燃料電池の大幅な性能向上に繋がるのが期待できる。

本研究では上記課題の抜本的解決を目指したものであり、そのための「新型高分子電解質膜と膜電極接合体」を提案する。触媒の低減をあわせて実現するナノ空間制御した革新的な電極構造により電子移動と物質拡散を両立させ、現在技術では 30%以下という低い貴金属触媒利用率を 60%以上にまで向上させることが目標である。具体的には、プロトン伝導度と気体透過性を規制した新型の高分子電解質を提案し、これにより高機能性な膜/電極触媒構造を創製する。特に、①分子径や極性基の配向を揃えた構造規制型の高分子電解質を合成し、②この電解質またはその前駆体を低粘性で界面張力が小さな溶液として触媒上に均一超薄膜被覆することにより、気体・電子・イオンが効率よく反応するためのナノ触媒場を構築する。③プロトンの移動度や水の保持性も解析しながら、気体拡散電極の酸素四電子還元活性を最大限に向上させる。最終的には、④燃料電池デバイスとしての性能や耐久性評価にまで展開する。

3. 研究の方法

ポリエーテルブロック共重合体(B-PE)は、求核置換重縮合法により合成した。B-PEはクロロ硫酸を用いてスルホン酸化を行い、疎水成分(X)と親水成分(Y)の重合度が異なる一連のブロック型 B-SPE(イオン交換容量 IEC=1.0~2.5 meq/g)を合成した。B-SPEは溶液キャスト法により製膜した。B-SPEの分子構造及び分子量は核磁気共鳴(NMR)スペクトルおよびゲル浸透クロマトグラフ(GPC)により解析し、イオン交換容量(IEC)は滴定により測定した。膜のプロトン伝導率は、交流インピーダンス法により測定した。モルフォロジーは、鉛イオンで染色した膜を透過型電子

顕微鏡 (STEM) で観察した。B-SPE 電解質材料を膜や電極用バインダーとして用いて膜電極接合体を作製し、様々な運転条件下で燃料電池の特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 新型ブロック共重合電解質の合成と物性

フルオレニル基を有するスルホン酸化ポリエーテル (SPE) 電解質膜が高い安定性とプロトン導電特性を示すことを明らかにしてきたが、SPE 電解質膜の性能をさらに向上させることを目的として、ブロック共重合化の効果を検討した。具体的に検討した B-SPE ブロック共重合体の分子構造を図 1 に示す。高密度にスルホン酸化した親水部 (スルホン酸化フルオレニリデンビフェニレン基) を有することが特徴である。疎水部としてテトラメチルビスフェノール A (B-SPE-1) あるいはベンゾフェノン (B-SPE-2) 骨格を含む 2 種類のブロック共重合体を合成した。重合度を規制した末端官能性のオリゴマーを合成し、求核置換重縮合反応によりマルチブロック化することにより前駆体ポリエーテル (B-PE) を得た。B-PE のスルホン酸化反応は効率よく進行し、特に B-SPE-2 では 100% スルホン酸化率を達成できた。¹H NMR スペクトルにより、フルオレニリデンビフェニレン基に選択的かつ定量的にスルホン酸基が導入されていることを確認した。得られた B-SPE の数平均分子量は 50 kDa、重量平均分子量は 200 kDa 以上であり、溶液キャスト法により柔軟で強靱な膜として得られた。

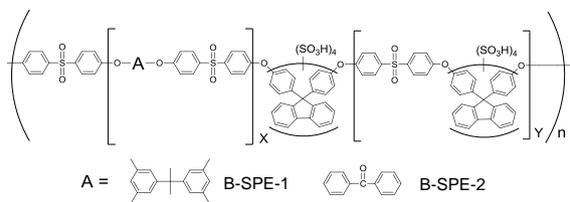


図 1 B-SPE の化学構造。

B-SPE 電解質膜の 80°C におけるプロトン導電率と含水率の湿度依存性を、同様の分子構造を持つランダム型 SPE (R-SPE) 電解質膜と比較して図 2 に示す。B-SPE 電解質膜は R-SPE 電解質膜と同程度の含水率を示すにもかかわらず、導電率が大きく向上していることが明らかとなった。プロトン導電率は IEC の増大とともにさらに向上し、IEC=1.86 meq/g の B-SPE-2 膜は 40%RH 以上で Nafion NRE 膜に匹敵する値を示した。親水成分と疎水成分のブロック長の効果を検討したところ、ブロック長が長い方が高い導電率を示すことがわかった。また、B-SPE-1 に比べて B-SPE-2 のほうが高いプロトン導電率を示した。

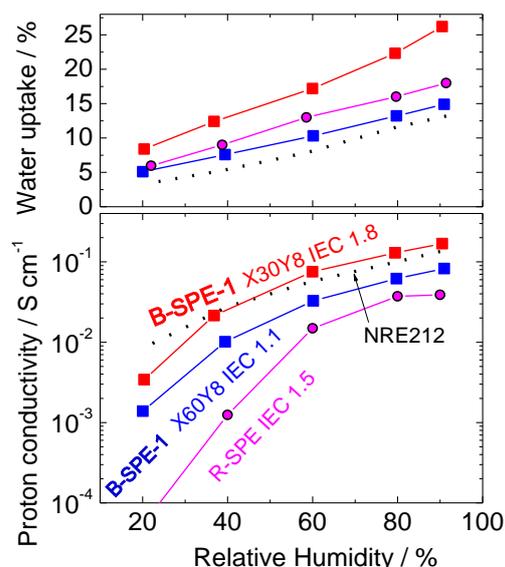


図 2 80°C における B-SPE 電解質膜の含水率とプロトン導電率の湿度依存性。

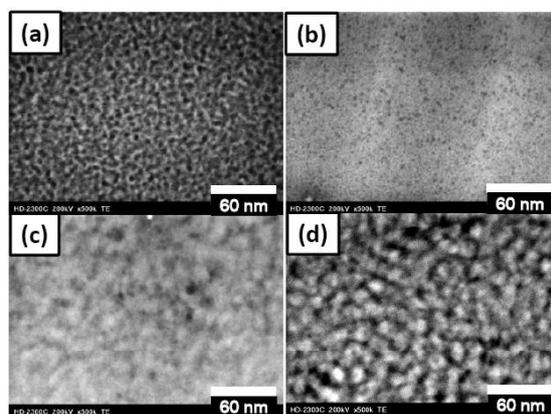


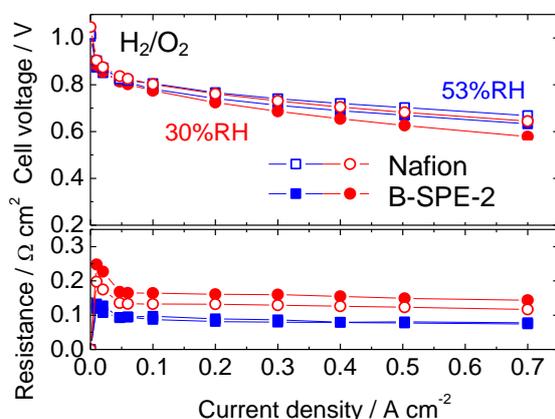
図 3 (a) Nafion, (b) R-SPE (2.0 meq/g), (c) B-SPE-1 (1.6 meq/g), (d) B-SPE-2 (1.3 meq/g) の STEM 像。

B-SPE 電解質膜のスルホン酸基を鉛イオンで置換したサンプルの電子顕微鏡 (STEM) 像を、Nafion 膜および R-SPE 電解質膜と比較して図 3 に示す。R-SPE 膜では親水部が凝集したクラスター (黒色部分) が小さくそれぞれが分離しているのに対し、B-SPE 膜では親水クラスターが大きく発達しており、良く連結していることが認められた。特にスルホン酸化率が 100% である B-SPE-2 電解質膜では親水クラスターが明確であり、これは親水部および疎水部のブロック長が長くなるほどより発達することが分かった。このような特徴ある B-SPE-2 膜の相分離構造が、高いプロトン導電率の発現に繋がったものと考えられる。

(2) B-SPE-2 電解質の MEA 化と燃料電池特性

B-SPE-2 を用いて MEA を作製し、単セル運転試験を行い Nafion と比較した。80°C で水素/酸素を用いて運転を行ったところ、相対湿度 30-80%RH、電流密度 0-0.7 A/cm² の運転条件において Nafion と B-SPE-2 はほぼ同程度の性能を示した。セル抵抗値はプロトン導電率から計算される値とほぼ同じであり、B-SPE-2 が有効に機能していることが確認できた。80°C で水素/空気を用いた運転では >53%RH では Nafion と B-SPE-2 は同程度の性能を示したが、30%RH では膜の乾燥のため B-SPE-2 セルの性能は若干低下した。さらに厳しい条件として 100°C において水素/酸素 (図 4)、水素/空気それぞれの条件で運転を行った。ガス拡散電極との接合性や水保持性 (水の拡散性) など解決しなければならない課題があるが、100°C、30%RH でも優れた燃料電池性能を達成することができた。

図 4 B-SPE-2 および Nafion を用いた燃料電池性能 (100°C)。



池性能 (100°C)。

(3) まとめと展望

炭化水素系高分子電解質の最大の利点は、その分子構造の自由度にある。主鎖構造、置換基、側鎖構造、酸性基、合成方法、など様々な選択肢があり、これらを最適化することにより従来物質では困難であった物性や新機能発現の可能性を秘めている。本研究により、酸性基高密度ブロック共重合体が電解質物性 (特に高温低加湿条件でのプロトン導電率) を向上させる効果があることが明らかとなった。さらに、MEA 化により高性能燃料電池を達成することができた。今後は、これらの効果をうまく組み合わせながら一層の性能向上を図るとともに、耐久性向上の課題にも取り組む予定である。

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 20 件)

- ① "Polyimide Ionomer Containing Superacid Groups", J. Saito, M. Tanaka, M. Hirai, M. Nanasawa, K. Miyatake, M. Watanabe, *Polym. Adv. Tech.*, DOI: 10.1002/pat.1924、査読有。
- ② "Synthesis and Properties of Anion Conductive Ionomers Containing Fluorenyl Groups for Alkaline Fuel Cell Applications", M. Tanaka, M. Koike, K. Miyatake, M. Watanabe, *Polym. Chem.*, 2, 99-106 (2011)、査読有。
- ③ "Synthesis and Properties of Multiblock Copoly(arylene ether)s Containing Superacid Groups for Fuel Cell Membranes", T. Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 49, 452-464 (2011)、査読有。
- ④ "Sulfonated Block Poly(arylene ether sulfone) Membranes for Fuel Cell Applications via Oligomeric Sulfonation", B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, 44, 3884-3892 (2011)、査読有。
- ⑤ "Proton-Conductive Aromatic Ionomers Having Highly Sulfonated Blocks for High-Temperature-Operable Fuel Cells", B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 317-320 (2010)、査読有。
- ⑥ "Gas Diffusion Electrodes Containing Sulfonated Poly(arylene ether) Ionomer for PEFCs Part 2. Improvement of the Cathode Performance", T. Yoda, T. Shimura, B. Bae, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 55, 3464-3470 (2010)、査読有。
- ⑦ "Anion Conductive Aromatic Ionomers Containing Fluorenyl Groups", M. Tanaka, M. Koike, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, 43, 2657-2659 (2010)、査読有。
- ⑧ "Sulfonated Poly(arylene ether sulfone ketone) Multiblock Copolymers with Highly Sulfonated Block. Synthesis and Properties", B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, 43, 2684-2691 (2010)、査読有。
- ⑨ "Proton Conductive Polyimide Ionomer Membranes: Effect of NH, OH, and COOH Groups", J. Saito, M. Tanaka, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 48, 2846-2854 (2010)、査読有。
- ⑩ "Poly(arylene ether)s Containing

- Superacid Groups as Proton Exchange Membranes”, T. Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 1714-1721 (2010)、査読有。
- ⑪ “Synthesis, Properties, and Fuel Cell Performance of Perfluorosulfonated Poly(arylene ether)s”, T. Shimura, K. Miyatake, M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 960-968 (2010)、査読有。
- ⑫ “Sulfonated Poly(arylene ether sulfone ketone) Multiblock Copolymers with Highly Sulfonated Block. Fuel Cell Performance”, B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 114, 10481-10487 (2010)、査読有。
- ⑬ “Durability of a Novel Sulfonated Polyimide Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation”, A. Kabasawa, J. Saito, H. Yano, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 54, 1076-1082 (2009)、査読有。
- ⑭ “Effects of the Decomposition Products of Sulfonated Polyimide and Nafion Membranes on the Degradation and Recovery of Electrode Performance in PEFCs”, A. Kabasawa, J. Saito, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 54, 2754-2760 (2009)、査読有。
- ⑮ “Effect of the Hydrophobic Component on the Properties of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s”, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, 42, 1873-1880 (2009)、査読有。
- ⑯ “Oxygen Reduction at the Pt/Carbon Black-Polyimide Ionomer Interface”, K. Miyatake, T. Omata, D. A. Tryk, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7772-7778 (2009)、査読有。
- ⑰ “Synthesis and Properties of Sulfonated Block Copolymers Having Fluorenyl Groups for Fuel-Cell Applications”, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1, 1279-1286 (2009)、査読有。
- ⑱ “Gas Diffusion Electrodes Containing Sulfonated Poly(arylene ether) Ionomer for PEFCs Part 1. Effect of Humidity on the Cathode Performance”, T. Yoda, T. Shimura, B. Bae, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 54, 4328-4333 (2009)、査読有。
- ⑲ “Aromatic Ionomers with Superacid Groups”, K. Miyatake, T. Shimura, T. Mikami, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 6403-6405 (2009)、査読有。
- ⑳ “Poly(arylene ether) Ionomers Containing Sulfofluorenyl Groups: Effect of Electron-withdrawing Groups on the Properties”, T. Shimura, K. Miyatake, M. Watanabe, *Eur. Polym. J.*, 44, 4054-4062 (2008)、査読有。
- [学会発表] (計 17 件)
- ① “燃料電池用高分子電解質膜：芳香族系高分子の展開と可能性”(依頼講演)、高分子学会東海支部第 85 回東海懇談会、2011 年 3 月 10 日、名古屋、宮武健治
- ② “高温・低加湿対応の新規電解質材料に関する研究開発”(依頼講演)、第 7 回国際燃料電池展(FC EXP02011)、2011 年 3 月 3 日、東京、宮武健治
- ③ “山梨大学における燃料電池教育研究活動の取り組み—高分子電解質膜の開発研究を一例として—”(依頼講演)、早稲田応用化学会第 17 回交流会講演会、2010 年 11 月 27 日、東京、宮武健治
- ④ “高性能燃料電池を目指した芳香族高分子電解質膜の開発”(依頼講演)、高分子学会関東支部第 73 回武蔵野地区高分子懇話会、2010 年 11 月 5 日、山梨、宮武健治
- ⑤ “Novel Hydrocarbon Ionomer Membranes for High Temperature/Low Humidity Operable Fuel Cells” (Invited lecture), 2nd CARISMA International Conference on Progress in MEA Materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, September 19-22, 2010, La Grande Motte, France, K. Miyatake, B. Bae, and M. Watanabe.
- ⑥ “Superacidic Poly(arylene ether) Membranes for Fuel Cell Applications” (Invited lecture), European Materials Research Society 2010 Fall Meeting, September 13-17, 2010, Warsaw, Poland, K. Miyatake, T. Shimura, T. Mikami, and M. Watanabe.
- ⑦ “非フッ素系高分子電解質膜の最近の進展”(依頼講演)、化学技術戦略推進機構第 7 回機能性材料分科会講演会、2010 年 8 月 23 日、東京、宮武健治
- ⑧ “The Oxygen Reduction Reaction at the Ionomer-Platinum Interface” (Invited lecture), 4th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-4), November 8-12, 2009, Taipei, Taiwan, D. A. Tryk, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe.

- ⑨ "Poly(arylene ether) Block Copolymer Membranes: Synthesis, Properties and Durability" (Invited lecture), 216th Meeting of the Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria, K. Miyatake, B. Bae, T. Yoda, H. Uchida and M. Watanabe.
- ⑩ Molecular Consideration on Sulfonated Poly(arylene ether) Ionomers for PEFC Applications" (Invited lecture), 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, August 2-6, 2009, Yokohama, Japan, K. Miyatake, B. Bae, T. Mikami, T. Shimura, M. Watanabe.
- ⑪ "燃料電池用高分子電解質膜の最近の進展" (依頼講演)、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009 年 6 月 11 日、東京、宮武健治
- ⑫ "固体高分子形燃料電池用電解質膜の現状と展望" (依頼講演)、電気化学会電気化学セミナー 1 最先端電池技術-2009、2009 年 1 月 21 日、東京、宮武健治
- ⑬ "燃料電池用電解質膜の最近の動向" (依頼講演)、ナノテクノロジービジネス推進協議会燃料電池分科会、2008 年 11 月 27 日、東京、宮武健治
- ⑭ "次世代燃料電池を目指した炭化水素系電解質膜の開発" (依頼講演)、電気化学会第 101 回燃料電池研究会セミナー、2008 年 9 月 17 日、東京、宮武健治
- ⑮ "燃料電池用電解質膜：非フッ素系材料でどこまでできるか?" (依頼講演)、関東高分子若手研究会 2008 春の講演会、2008 年 6 月 14 日、東京、宮武健治
- ⑯ "Polyimide Ionomer Membranes for Fuel Cell Applications" (Invited lecture), 6th Asian Conference on Electrochemistry, May 11-14, 2008, Taipei, Taiwan, K. Miyatake, M. Watanabe.
- ⑰ "炭化水素系電解質膜の開発と MEA 化：現状と課題(燃料電池開発最前線～高分子材料への期待)" (依頼講演)、高分子学会 08-1 ポリマーフロンティア 21、2008 年 4 月 17 日、東京、宮武健治

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：高分子電解質およびその利用
 発明者：宮原崇泰、渡辺政廣、宮武健治
 権利者：山梨大学、カネカ
 種類：特許
 番号：特願 2010-181657
 出願年月日：平成 22 年 8 月 16 日
 国内外の別：国内

名称：高分子電解質、高分子電解質膜、およびその利用

発明者：宮原崇泰、渡辺政廣、宮武健治

権利者：山梨大学、カネカ

種類：特許

番号：特願 2009-216280

出願年月日：平成 21 年 9 月 17 日

国内外の別：国内

名称：高分子電解質、および該電解質を含む燃料電池用電解質

発明者：松野宗一、黒松秀一、渡辺政廣、宮武健治

権利者：山梨大学、カネカ

種類：特許

番号：特願 2009-173335

出願年月日：平成 21 年 7 月 24 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.clean.yamanashi.ac.jp/>

<http://www.ab11.yamanashi.ac.jp/~mwatanab/index.html>

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispInfo.Scholar/8/B2D169872D1B3FE3.html

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispInfo.Scholar/8/B2D169872D1B3FE3.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮武 健治 (MIYATAKE KENJI)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・教授

研究者番号：50277761

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

裴 柄贊 (BAE BYUNGCHAN)

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・講師

研究者番号：10432163