

平成21年6月8日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350121
 研究課題名（和文） 高分子電解質の高次構造制御と階層化
 研究課題名（英文） Control of high ordered structure and hierarchy for polymer electrolytes
 研究代表者
 陸川 政弘（RIKUKAWA MASAHIRO）
 上智大学・理工学部・教授
 研究者番号：10245798

研究成果の概要：化学的手法により高分子電解質における高次構造制御を確立し、さらに物理的手法により、高分子電解質の階層化を試みた。系統的なブロック型の炭化水素系高分子電解質の合成に成功し、さらに製膜法の改良により、高次構造制御と階層化が可能になった。その結果として、今までの一次構造による材料検討では成しえなかった性能のトレードオフの関係を打破し、幅広い温度、湿度域で高い発電能力を示す高分子電解質が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2007年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子電解質、燃料電池、プロトン伝導、共重合、相分離、階層化

1. 研究開始当初の背景

本研究グループの十年來の研究により、一連の炭化水素系電解質膜（HC 電解質膜）を合成し、フッ素系電解質膜に匹敵する性質を有しながら、安価で特長のある HC 電解質膜の開発の道を築いた。HC 電解質膜は以下に示す特長を有することから、次世代の高分子電解質形燃料電池（PEFC）用電解質膜として期待できる。

- ・汎用のエンジニアリングプラスチックを原料に用いるので安価な材料開発が可能である。
- ・化学構造に多様性があり、ブロック、グラフト共重合によって高次構造の制御も容易である。
- ・フッ素などのハロゲンを含まないため焼却

処理、リサイクルが容易である。

- ・高い吸水性と保水性を有するため高温無加湿作動の PEFC の実現に寄与する。
- ・メタノールなどの燃料透過性が低く、高性能 PEFC や DMFC の開発に寄与する。

ポリパラフェニレン系電解質膜はその代表例であり、我々が世界に先駆けて特許化と実用化研究を行った。（US Patent 5,403,675(1995)）これに追従する形で、国内では JSR と本田技研のグループによるポリパラフェニレン類の研究、海外では DOE のグループによるポリパラフェニレン高重合体の合成研究が行われている。

スルホン化したポリパラフェニレン（S-PPBP）は、膜の機械的強度を保ちつつ、

イオン交換容量 (IEC) を最大で 2.8meq/g にすることができた。IEC の増加とともにそのプロトン伝導性は向上し、その値は市販の Nafion 膜と同等となった。その膜を用いた PEFC は、80°C で 700-800 mW/cm² 程度の出力が得られ、1A/cm² の定電流長期耐久試験では、3000 時間以上でも電圧の低下が見られなかった。

このように、我々の研究によりフッ素系電解質膜との性能比較が可能な電気化学的特性と耐久性を有した HC 電解質膜を提供できるようになった。HC 電解質膜の開発に関しては種々の報告があるが、本系統の HC 電解質膜のように、複数の研究機関において、フッ素系電解質並みの性能を有することが実証された例はない。

2. 研究の目的

HC 電解質膜を実用化するには、低加湿下でのプロトン伝導性、ラジカル耐性、膨潤収縮時の形体安定性など、未だに多くの点で改良が望まれる。これらの問題を解決するために、種々の化学構造を有する HC 電解質膜を開発したが、一部の特性を改良することは可能ではあるが、その反面他の性質が低下するといった性能のトレードオフの関係があることが明らかになった。この問題を解決するには、いわゆる炭化水素系、フッ素系と言った高分子電解質の一次化学構造の選択では限界があり、燃料電池特有の反応、物質移動の方向性、偏在性、傾斜性に対応して、電解質膜の高次構造の制御と階層化が必要となる。

このように、本研究では化学的な手法により高分子電解質における高次構造制御を確立し、さらに物理的な手法により、高分子電解質の階層化を試みることで、今までの一次構造による材料検討では成しえなかった性能のトレードオフの関係を打破し、より実用性の高い PEFC 用の HC 電解質膜を提供することを目的とする。

この目的を達成するために、具体的には以下の事項を明らかにする。

(1) ポリフェニレン共重合体の精密重合

化学的な手法により、ポリフェニレン系電解質の高次構造制御を可能にするために、ポリフェニレンとポリスルホン、またはポリアリルエーテルとのブロック共重合体を合成し、化学構造、ブロック鎖長、ブロック度と高次構造の関係を明らかにする。

(2) ポリフェニレン共重合体による高次構造制御

熱処理、加工方法などの物理的な手法により、得られたブロック共重合体の高次構造を制御する。

(3) 固体酸化合物によるイオンチャンネルの制御

高次構造を制御したブロック共重合体の親

水部位に、選択的にスルホン化フラーレン、リン酸ジルコニウム等の固体酸を固定化することにより、構造制御や構造特異性を誘起する。

(4) マルチレイヤー電解質による階層化

異なる特性を有する複数の電解質膜を階層化することにより、傾斜機能性を有する新規な電解質材料を開発する。

(5) 階層界面制御による超階層化

マルチレイヤー化にともない、多層界面に新たなミキシングレイヤーを導入し、界面抵抗を極限まで抑えた超階層構造体を構築する。

(6) 高次構造制御と PEFC 発電特性の相関関係の解析

本研究で得られた高次構造制御した HC 電解質膜を用いて、PEFC または DMFC の発電特性の検討を行う。それにより高次構造と電気化学特性の相関関係を明らかにして、PEFC 用材料開発の指針を確立する。

3. 研究の方法

(1) ポリフェニレン共重合体の精密重合

図 1 に示すように、ポリフェニレンの側鎖長を調整 (I)、またはポリフェニレンとポリスルホン (II)、またはポリアリルエーテルケトン (III) とのブロック共重合体を合成することで、得られる HC 電解質膜の高次構造を制御する。

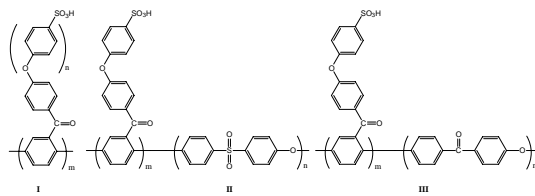


図 1 本研究で用いる側鎖型ブロック共重合体 (I) と主鎖型ブロック共重合体 (II、III)

これら主鎖、側鎖タイプのブロック共重合体は、スルホン酸基を含む親水性ブロックと疎水性ブロックとの相分離によって、明瞭な共連続相やラメラ構造などの特殊な高次構造を形成する。HC 電解質膜が吸水することで、この構造はより明瞭になり、親水部が高速のプロトン伝導を可能にするイオンチャンネルとして機能する。したがって、相分離のない均一的な HC 電解質膜と比較すると、吸水率を抑制しつつ、高いプロトン伝導性を実現することができる。本研究では、親水・疎水部の化学構造、ブロック鎖長、ブロック度を系統的に変化させ、それら条件と相分離状態やイオンチャンネル形成能の関係を明らかにする。

(2) ポリフェニレン共重合体による高次構造制御

ポリフェニレン共重合体は、剛直な主鎖骨格と柔軟な側鎖骨格の存在により、液晶性を示す。そのため、膨潤率の異方性が発現し、含水時の膨潤は膜厚方向に集中し、含水時に

膜面の膨潤がほとんど生じない。この性質は、PEFC の耐久性に大きな影響を与えることが今までの研究で明らかになった。

高耐久性を電解質膜に付与するには、含水時に膜面方向に膨潤しない膜が望まれる。このような液晶性は、ブロック鎖長やブロックのバランスによって制御されるが、熱処理、膜形成条件、磁場、電場印加などの物理的な手法によっても、その割合、配向性、形体を制御することができる。特に熱処理によって、相分離構造を明確化し、そのサイズを変化させる。さらに、磁場配向によって、親水部で形成されるドメイン（イオンチャンネル）を膜厚方向に配列させることを試みる。そして、各方向のプロトン伝導性を評価することで、構造と物性の関係を明らかにする。

(3) 固体酸化化合物によるイオンチャンネルの制御

高プロトン伝導性、高効率な吸水性、保水性を付与するために、固体酸を親水部が形成する高次構造に選択的にドーブし、新たなイオンチャンネルを形成させる。スルホン化フラーレン、リン酸ジルコニウム等の一部の固体酸は、高分子電解質の親水部で特殊な凝集体構造を形成する。また、親水部内で極性基と擬似架橋構造を形成することが今まで研究で明らかになっている。本研究では、上述のように固体酸を高分子電解質膜のイオンチャンネルへドーブすることを試みるとともに、PEFC における触媒層にもこれらの材料をドーブすることで、新たな3相界面の形成を試みる。

(4) マルチレイヤー電解質による階層化

単一物質による電解質膜に特性限界が存在することは不可避なことである。この問題を抜本的に解決して、電解質膜の飛躍的な性能向上を実現するには多層化による機能傾斜性を導入する必要がある。つまり、反応、物質移動の方向性に対応して、それぞれの特定部位に適合した機能だけを強化した電解質膜を配置すれば、性能向上におけるトレードオフの関係が解消される。ある性能に特化した電解質薄膜を適切な配置で積層すれば、複数の特化機能を有する傾斜機能性電解質膜が得られると期待できる。

(5) 階層界面制御による超階層化

マルチレイヤー化により傾斜機能性の電解質膜の作製が期待されるが、同時に多層化界面を制御し、多層界面抵抗を軽減する必要がある。実際には、化学構造が類似したポリフェニレン系電解質を用いるので、大きな界面抵抗の増大は考えられない。しかし、界面抵抗の問題に限らず、耐久性の面でも界面の制御はある程度必要と考えられる。そこで、本研究では、界面の左右に存在する電解質のオリゴマーを合成し、さらにこれをカップリングしたジブロック体を合成する。

(6) 高次構造制御と PEFC 発電特性の相関関係の解析

高次構造制御した HC 電解質膜を用いて PEFC を試作し発電試験を行うことで、構造と発電性能の関係を明らかにする。この基礎的な構造と物性の相関を明らかにすることで、今まで解析が困難であった PEFC における物質移動のメカニズムとエネルギー変換反応について明らかにしていきたい。特に、物質移動に関しては、多くの物質移動が同時平行的に単純構造の電解質膜中で起こっているために、種々の分析手法や計算化学によって、解析を繰り返してきたが未だに実態がつかめていない。本研究系のように、電解質膜を複数のモジュールとして構成した場合、局所多点的な解析が可能になると共に、複雑な物質移動を部分的に閉塞させて、それ自体を単純化できるなどの利点がある。

4. 研究成果

(1) ポリフェニレン共重合体の精密重合

耐熱性、高機械的特性、及び低メタノール透過性を有するポリエーテルケトン誘導体である poly(arylene ether ketone6F) (PAEK6F)、poly(arylene ether ketone4M) (PAEK4M) と S-PPBP とのブロック共重合体を合成し、S-PPBP において問題となる特性の改善を目的とした。ブロック共重合体は組成により、形状や特性を変化させることができるため、合成したブロック共重合体の組成を変化させた。

重縮合反応により、ジクロロ末端の PAEK6F (PAEK6F-Cl)、PAEK4M (PAEK4M-Cl) を合成した。また、PAEK6F-Cl の鎖長はモノマーの仕込み量を変化させることで制御でき、3種の鎖長を有する PAEK6F-Cl の合成に成功した。PAEK6F-Cl、PAEK4M-Cl と 2,5-ジクロロ-4'-ジクロロベンゾフェノンとの Ni(0)カップリング反応によりブロック共重合体の合成を試みた。PAEK4M-Cl を用いた重合は、反応の進行途中でポリマーの不溶化により合成が不可能であった。PAEK6F-Cl を用いた場合は合成に成功し、3種の鎖長の PAEK6F-Cl を使い、PPBP と PAEK6F のユニット比を変化させた種々のブロック共重合体 PPBP-b-PAEK6F を合成した。

PAEK6F ユニットへのスルホン酸基の導入の有無を確認するため、濃硫酸と水で希釈した硫酸によりスルホン化を行なったところ、濃硫酸を用いた場合はスルホン酸基の導入が起り、希釈した硫酸では起こらないことがわかった。また、PPBP においても希釈した硫酸を用いスルホン化を行なったところ、濃硫酸を用いた場合と同様であることがわかった。種々の PPBP-b-PAEK6F を濃硫酸と希釈した硫酸を用いてスルホン化を行ない、S-(PPBP-b-PAEK6F)、S-(PPBP-b-PAEK6F)-D

を合成した。濃硫酸を用いた場合に得られた S-(PPBP-b-PAEK6F)は PPBP と PAEK6F ユニットへのスルホン酸基の導入が確認され、希釈した硫酸を用いた場合に得られた S-(PPBP-b-PAEK6F)-D は PPBP ユニットのみのスルホン酸基の導入が確認された。

これ以外にも、親水性ポリフェニレンとポリアリールスルホン、親水性ポリフェニレンと疎水性ポリフェニレンによるブロック共重合体の合成に成功した。さらに、スルホン化の位置選択性の問題を解決するために、スルホン基を有するモノマーの合成、ならびにそれを用いたブロック共重合体の合成を行った。

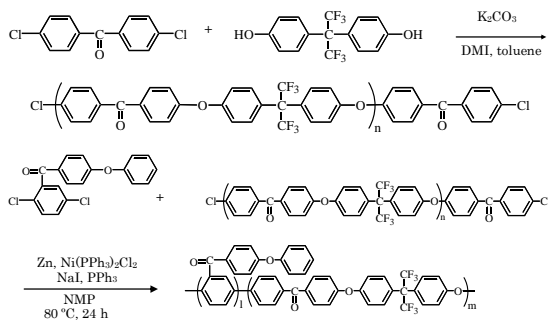


図2 ポリフェニレン-ポリアリールエーテル系ブロック共重合体の合成

(2) ポリフェニレン共重合体による高次構造制御

成膜方法を変えることで、高次構造制御を試みた。その中で、キャスト膜を作成する際に用いる基材が、膜の高次構造に大きな影響を与えることが明らかになった。

前項のように合成したポリフェニレン系ブ

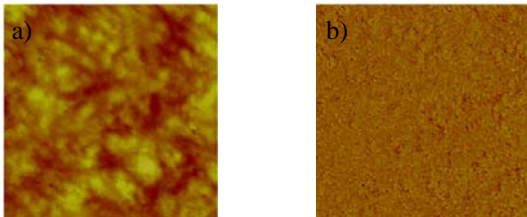


図3 ガラス基板を用いて作成した S-43(1:1) の AFM 像 a) height 像 b) 位相像 (空気面)

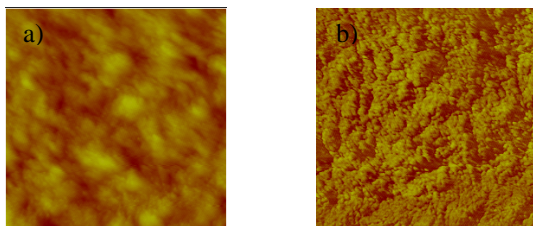


図4 ガラス基板を用いて作成した S-43(1:1) の AFM 像 a) height 像 b) 位相像 (ガラス面)

ロック共重合体をガラス、ニッケル、ステンレス基板を用いてキャスト製膜した。図3-b)と4-b)の位相像から、空気面とガラス面のいずれにおいても微粒子状の相分離構造が見られ、特に空気面の方がより細かい位相差が見られた。一方、図3-a)、4-a)の height 像も、それぞれ異なった高低差を示した。

ニッケル(Ni)基板とステンレス基板を用いた S-PPBP-PBP43(1:1)キャスト膜でも、相分離構造が観察された。Ni 基板のキャスト膜では、height 像と phase 像とに相関が見られ、ガラス基板の膜と比較するとより明瞭な相分離構造が観察された。ガラス基板とニッケル基板とは同じ S-43(1:1)膜でも導電率に大きな差が生じ、ガラス基板による膜の方が一貫して高い値を示した。ニッケル基板を用いた膜では、ガラス基板膜よりも明部が太く、高範囲に渡って分布していることから、面内方向の親水チャンネルがガラスよりも小さかったことが推測される。

(3) 固体酸化合物によるイオンチャンネルの制御

スルホン化フラーレンは、高濃度に HC 高分子電解質に固溶化することが明らかになった。10wt.%程度のスルホン化フラーレンを HC 電解質を溶解させると、透明な電解質膜を得ることができ、電子顕微鏡観察においても相分離などは確認されなかった。ドーブ前後のプロトン伝導性にはほとんど変化はないが、低湿度下においては、高いプロトン伝導性を示した。また、100%RH 加湿による湿潤試験において、固体酸をドーブした膜は、無ドーブの膜より形状安定性が高く、膜厚、膜面方向ともに膨潤率の低下が観察された。結果的に、これらの特性が高い燃料電池発電特性をもたらす、さらに低湿度、高温運転でも高い出力特性を示した。これらは、固体酸化合物が、HC 電解質膜の親水部分に多く固溶化され、有効なイオンチャンネルを形成したためと推察される。固体酸の局在化の実証を得るために、現在 AFM や TEM 観察を行っている。

スルホン化フラーレンのような固体酸は、上述の効果とともにラジカルクエンチャーとしての効果もあり、電解質膜の耐久性、化学的安定性にも寄与することが明らかになった。スルホン化フラーレンをドーブした HC 電解質膜は無ドーブの膜と比較するとフェントン耐性が優れており、実電池試験においても長期間の耐久性を示した。

(4) マルチレイヤー電解質による階層化

リン酸基を有する HC 高分子電解質膜 poly(phosmer PP) (PPHP)膜は、含水性が低く、リン酸基の熱架橋により網目構造を形成することから、燃料透過を抑制し、プロトンを選択的に透過させることが期待される。本研究では、PEM の燃料透過性を抑制することを目

的とし、S-PPBP 膜に PPHP 膜を重ねた階層型 PEM を作製し、その諸特性評価を行った。溶液キャスト法により、ガラス基板上に S-PPBP 膜を作製し、その上に PPHP のメタノール溶液を直接キャストすることにより、S-PPBP/PPHP 階層膜を作製した。走査型電子顕微鏡(SEM)により、作製した S-PPBP/PPHP 階層膜の断面を観察したところ、二層間の優れた接着性が確認された。階層膜(S40/P43)の導電率は、90 %RH、30 °C において $9.71 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、高いプロトン伝導性を持つことが分かった。また、階層膜(S40/P43)のメタノール透過率は、 $9.49 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$ であり、S-PPBP の約 1/24 であった。

(5) 階層界面制御による超階層化

触媒移動型縮合重合法を用いて、分子量制御された低分散度のジブロック共重合体の合成を試みた。疎水部に poly(2,5-hexyloxy benzene)(PDHB)、親水部に Poly sulfonated benzene (PSB)を用いた。親水部のスルホン酸基をネオペンチル基で保護 (NS-DBB) してからブロック共重合体を合成した。合成は、Method A(触媒移動型縮合重合法のみ)と Method B (Ni(0)カップリング併用法) の二つの方法で行った。Method A は疎水性オリゴマーを合成後、NS-DBB を追加して一段階で PDHB-NS-DBB を合成した。Method B では疎水性オリゴマーを合成後、NS-DBB と Ni(0)カップリング反応により PDHB-NS-DBB を合成した。NS-DBB を触媒移動型縮合重合により重合し、そのリビング性を検討した。第一段階を 40 °C で行ったときに変色したが、重合は 3 量体で停止し、Method A では合成が不可能であることがわかった。Method B では、あらかじめ触媒移動型縮合重合で得た PDHB ($M_w=8,770$, $M_n/M_w=1.09$) を用いた。GPC 測定により、得られた PDHB-NS-DBB の分子量は、 $M_w=13,600$, $M_n/M_w=2.53$ であった。分子量が増加したことからジブロック体の合成を確認した。

(6) 高次構造制御と PEFC 発電特性の相関関係の解析

S-(PPBP-*b*-PAEK6F)、S-PPBP、及び Nafion® 膜を用いて、セル温度 80 °C、相対湿度 100、66、及び 42 %における PEFC 発電試験を行った。100 %RH において、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 2:1、1:1、1:2、(11) 2:1 膜は、S-PPBP、及び Nafion® 膜と同等の高い発電特性を示すことがわかった。また、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 2:1、(8) 1:1、及び(11) 2:1 膜において、同程度の IEC である S-PPBP (2.2 meq g⁻¹)膜の発電特性と比較すると、低加湿条件下において特性の向上が見られた。さらに、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 2:1、1:1 膜は S-PPBP (2.2 meq g⁻¹)膜より低い含水率を示し、AFM 観察からもマイクロ相分離構造の形成が観察された。これより、これら 2 つの試料膜におい

て有効なプロトンパスの形成による発電特性の向上が示唆された。

S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 膜において、100 %RH では PAEK6F 導入量による発電特性の差は見られなかった。66 %RH において、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 2:1、1:1 膜は高い発電特性を維持できたのに対し、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 1:2 膜の発電特性は大幅に低下した。S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 2:1、1:1 膜は、マイクロ相分離構造が形成され、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8) 1:2 膜ではこの構造が形成されていないことから、マイクロ相分離構造の形成が低加湿条件下の発電特性に大きく起因することが考えられる。

S-(PPBP-*b*-PAEK6F) 2:1 膜においては、S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (8)、(11)膜が全ての条件下で同程度の発電特性と示し、これらと比較すると S-(PPBP-*b*-PAEK6F) (3)膜の発電特性は大幅に低下することがわかった。したがって、PAEK6F の鎖長と特性は、比例関係がなく、極大値を有することが示唆された。

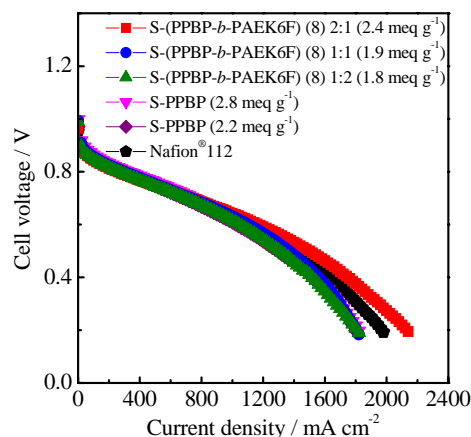


図5 ブロック共重合体の発電特性
H₂ (500 ml min⁻¹, 0.1 MPaG), 空気(1000 ml min⁻¹, 0.1 MPaG), セル温度: 80 °C, 湿度 100 %RH.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ①N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Hydration Behavior of Perfluorinated and Hydrocarbon-Type Proton Exchange Membranes: Relationship between Morphology and Proton Conduction, *Polymer*, **50**, 534-540 (2008).(査読有り)
- ②N. Takimoto, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Surface Morphology and Proton Conduction Imaging of Nafion Membrane, *Chem. Lett.*, **37**, 164-165 (2008). (査読有り)
- ③N. Sugiyama, R. Kunibu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Aizawa, M. Rikukawa, Ring-opening Bulk Polymerization of L-Lactide

in Porous Hydroxyapatite, *Chem. Lett.*, **36**, 1476-1477 (2007). (査読有り)

④ Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, Systematic Studies on Chain Lengths, Halide Species, and Well Thicknesses for Lead Halide Layered Perovskite Thin Films, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1607-1613 (2006). (査読有り)

⑤ Y. Takeoka, M. Fukasawa, T. Matsui, K. Kikuchi, M. Rikukawa, K. Sanui, Intercalated Formation of Two-Dimensional and Multi-layered Perovskites in Organic Thin Films, *Chem. Commun.*, 378-379 (2005). (査読有り)

〔学会発表〕 (計5件)

① 陸川政弘、高分子電解質の高次構造制御とPEFC特性の関係、高分子学会燃料電池材料研究会講座 (招待講演)、2008年10月2日、化学会館

② 陸川政弘、炭化水素系高分子電解質膜の構造と機能の関係、日本化学会第88春季年会 (招待講演)、2008年3月27日、立教大学

③ M. Rikukawa, Super-hierarchical Structures and Their Properties Fabricated by Fullerene Derivatives, The 2nd International Workshop on Super-Hierarchical Structures, 2007.9.30, Osaka University

④ 陸川政弘、燃料電池用高分子電解質膜：デザインと機能、第56回高分子学会年次大会 (招待)、2007年5月31日、国立京都国際会館

⑤ 陸川政弘、炭化水素系高分子電解質のデザイン、第15回ポリマー材料フォーラム (招待講演)、2006年11月16日、千里ライフサイエンスセンター

〔図書〕 (計2件)

① 竹岡裕子、陸川政弘、CMC出版、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、2009年、39-44

② 陸川政弘、CMC出版、機能物質の集積膜と応用展開、2006年、257-268

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜とその製造方法

発明者：川原光泰、高見昌宜、陸川政弘、竹岡裕子、藤田正博

権利者：トヨタ自動車株式会社

種類：公開特許公報 (A)

番号：特許公開2008-218299

出願年月日：2007.3.7

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ

<http://www.ch.sophia.ac.jp/polymer/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陸川 政弘 (RIKUKAWA MASAHIRO)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：10245798

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし