

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 11 日現在

機関番号：22604
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22760536
 研究課題名（和文） 高キャリア濃度を有するアニオン伝導性高分子の合成と燃料電池への展開
 研究課題名（英文） Synthesis of Anion Conductive Polymers Bearing High Carrier Concentrations and Their Fuel Cell Application
 研究代表者
 田中 学 (TANAKA MANABU)
 首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
 研究者番号：00531831

研究成果の概要（和文）：効率的なアニオン輸送パスの形成を目指し、アニオン交換基を局所的かつ高濃度に導入した新規アニオン伝導性高分子を分子設計し、精度高く合成した。得られた高分子電解質膜は優れた化学的・機械的・熱的安定性を有していた。高分子骨格中にブロック構造を導入した新規電解質膜は非常に優れた水酸化物イオン導電率を示し、その発電特性も良好であった。以上より、新しいアニオン伝導性高分子の分子設計指針を示すと同時に、アルカリ燃料電池への適用を実証した。

研究成果の概要（英文）：Novel anion conductive polymer electrolytes bearing high carrier concentrations were synthesized to achieve the construction of effective anion transport pathway. Obtained electrolyte membranes showed good chemical, mechanical, and thermal stabilities. The novel block polymer membranes possessed distinguished anion conductivities and cell performances, which promise their potential application to future alkaline fuel cells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：機能性高分子材料

1. 研究開始当初の背景

今日様々な機能性高分子材料が開発されているが、優れたアニオン伝導性と安定性を兼ね備えた高分子の合成はほとんど報告されていない。アニオン伝導性材料は電池やセンサーなど多くの応用が期待されているが、中でも燃料電池用の電解質膜としての適用が特に注目されている。

燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するため、環境・エネルギー問題の解決に大きく貢献する発電方式である。中でも「固体高分子形燃料電池」は作動温度が低く、小型・高出力化が可能であり、次世代自動車や家庭用電源として注目を集めている。その実用化に向けた重要な課題として①高イオン伝導性の高分子電解質膜の

開発、②アノード・カソードに用いられる電極触媒の脱白金化が挙げられる。

近年、水酸化物イオンなどを伝導する「アニオン伝導性電解質」が注目され始めている。強酸性のプロトン伝導性電解質と異なりアニオン伝導性電解質では使用環境がアルカリ雰囲気になるため、非白金系触媒でも溶解の問題が回避できる。さらに、その作動原理よりカソード過電圧が大幅に減少、電極反応速度が増大するため、非白金系触媒でも十分な触媒能を示すという利点がある。加えて、アノードにおける白金の一酸化炭素による被毒の問題も回避でき水素製造工程を含めた大幅なコストダウン、システムの簡便化を実現することが期待されている(表 1)。しかしながら、燃料電池用電解質膜に供しうる優れた熱的・機械的・化学的安定性を有し、高いアニオン伝導性を示す炭化水素系電解質膜に関する報告例は少なく、その研究開発が急務である。また、現時点でアニオン伝導性電解質の研究はまだ初期段階であり、その燃料電池セルとしての評価はほぼ皆無である。

表1. アニオンおよびカチオン伝導性電解質の比較

アニオン伝導性電解質膜		カチオン伝導性電解質膜
水酸化物イオン(OH ⁻)	主な伝導イオン	水素イオン(H ⁺)
炭化水素系(全フッ素系は困難)	電解質	フッ素系、炭化水素系
☆非Pt系触媒の適用が可能 ⇒ 電池価格の大幅なコストダウン ☆カソード反応に有利(低過電圧、透過燃料に対し不活性)	特長	☆高イオン伝導性 ☆豊富な研究データの蓄積(コスト性)
▼イオン伝導性の向上 ▼CO ₂ による導電性低下(カウンターイオン交換)	課題	▼触媒のコストダウン ▼燃料透過性の低減 ▼COによる触媒被毒

2. 研究の目的

- (1) アニオン伝導性に寄与する官能基を分子内に局所的かつ密度高く導入した高キャリア濃度を有する新規アニオン伝導性芳香族高分子の設計を行う。
- (2) アニオン伝導性に寄与する官能基の導入方法を検討し、最適な高分子骨格と組み合わせで優れた伝導特性を有する高分子電解質をあらたに合成する。
- (3) 分子構造と各種電解質特性(イオン伝導性、熱的・機械的・化学的安定性など)の相関を議論し、実用に耐える最適な物性を有する電解質を見い出す。
- (4) 最適な物性を有する電解質を用いて燃料電池セルを作製、発電特性を評価し、新規アニオン伝導性高分子材料としての可能性を実証する。

3. 研究の方法

新規アニオン伝導性電解質の構造として、熱的・機械的・化学的に優れた安定性を有するポリエーテル構造および高いアニオン伝導性を示す 4 級アンモニウム基を選択する。電解質の高キャリア濃度化を目指して、嵩高

く剛直な構造で、アンモニウム基を局所的かつ密度高く導入することができるフルオレニル基に着目し、側鎖にフルオレニル基を導入した電解質を分子設計する。種々の主鎖構造、イオン交換容量を有する新規アニオン伝導性高分子を合成し、水酸化物イオン導電率や熱物性、機械強度測定をはじめとする各種電解質特性を通して分子構造と電解質特性の相関を明らかにし、新たな分子構造設計指針にフィードバックする。さらに、優れた特性の電解質を電解質膜および触媒層用イオノマーとして用い、最適な条件で燃料電池セルを作製、燃料電池材料としての新規アニオン伝導性高分子の可能性を実証する。

4. 研究成果

(1) 新規アニオン伝導性電解質の設計・合成

高い耐熱性や機械的強度を有し化学的安定性に優れた芳香族ポリエーテル構造に着目し、アニオン伝導性官能基である 4 級アンモニウム基を導入した新しい電解質を分子設計した。その際、①十分なイオン交換容量(IEC)を有すること、②官能基密度を高くし有効なイオンチャンネルが形成すること、③アンモニウム基の脱離に伴う主鎖骨格の分解を抑制することを目指し、嵩高く剛直な構造で、かつアンモニウム基を局所的かつ密度高く導入することができる「フルオレニル基」に注目した。モノマーの組み合わせ、反応条件を最適化し、アンモニウム基導入量を制御し種々の IEC を有する各種アニオン伝導性電解質を合成した(図 1)。

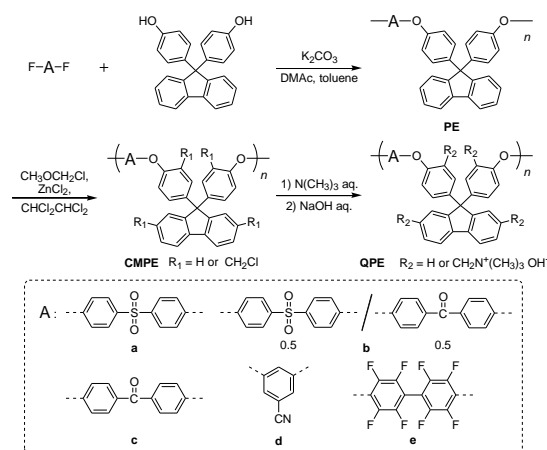


図1. アニオン伝導性高分子の合成スキーム

(2) 電解質膜特性評価

新たに合成した各種アニオン伝導性高分子電解質を溶液キャスト法により製膜した。交流インピーダンス法により測定した代表的なアニオン伝導性高分子膜(QPE-b および QPE-e)のアニオン伝導度の結果を図 2 に示す。いずれの電解質膜も温度上昇に伴いアニオン伝導度が向上することが示され、水酸化物

イオン伝導度の活性化エネルギーは QPE-b 膜で 11.5 kJ/mol、QPE-e 膜で 7.6 kJ/mol と従来報告されているアニオン伝導膜より低い値であった。イオン伝導度測定の他、電解質膜の水取り込み量や熱的・機械的安定性評価なども行い、良好な電解質膜物性を示すことを明らかにした。

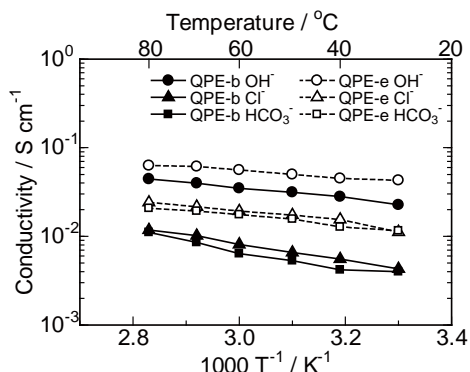


図3. QPE-b (IEC = 1.88 meq/g)およびQPE-e (IEC = 1.56 meq/g)膜の水中アニオン伝導特性

(3) 特性評価結果の分子設計へのフィードバックと新規電解質膜の作製

上記成果より、アニオン交換基を分子内に局所的かつ密度高く導入した高キャリア濃度を有する高分子において、期待された通り高いアニオン伝導性を達成できることが明らかとなった。この指針をさらに発展させ、アニオン交換基を有する親水性部分と疎水性部分を相分離させ効率良いアニオン伝導チャンネルを形成する新たな電解質膜の作製を目指した。アニオン交換基の導入反応条件を踏まえ、目的部位のみに選択的にアニオン交換基を導入した親/疎水マルチブロック構造を有する新たなアニオン伝導性高分子電解質を合成した(図3)。親水(Y)/疎水(X)比率の異なる各種ブロックポリマーを溶媒キャスト法により製膜し、電解質膜を得た。

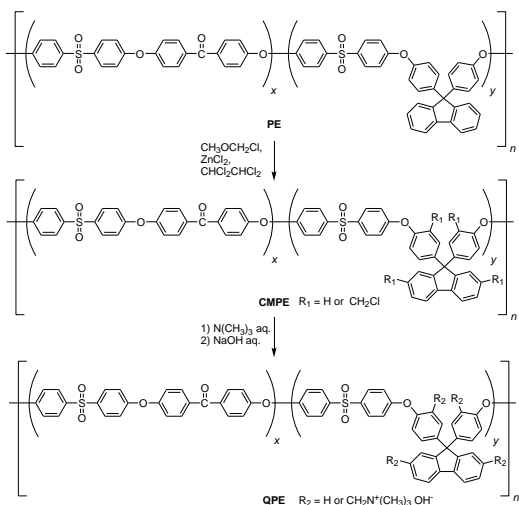


図3. 新/疎水マルチブロック構造を有するアニオン伝導性高分子の合成スキーム

(4) ブロック型電解質膜の特性評価

QPE-X16Y11膜(IEC = 1.52 meq/g)の親水部分をイオン交換により染色した後 TEM 観察を行った。ランダム型電解質膜(QPE-b 膜)では観測できなかったマイクロ相分離構造がブロック膜では観測され、アニオン伝導チャンネルの形成が示唆された。

種々の IEC を有するアニオン伝導性電解質膜の水取り込み量と水酸化物イオン伝導度を、ランダム型およびブロック型電解質膜と比較した結果を図4に示す。水取り込み量は、同 IEC においてブロック鎖長の増大に伴い低下し、電解質膜安定性の観点から、ブロック鎖長が長い方が有利であることが明らかとなった。一方、水酸化物イオン伝導度は、ランダム型電解質膜と比較しブロック型電解質膜では高い値を示し、特にブロック鎖長の増大が高アニオン伝導性に繋がることが明らかとなった。水酸化物イオン伝導度は、80°C水中において、最大 144 mS/cmを示し、これまでに報告されているアニオン伝導性電解質膜中で最大の値を示した。

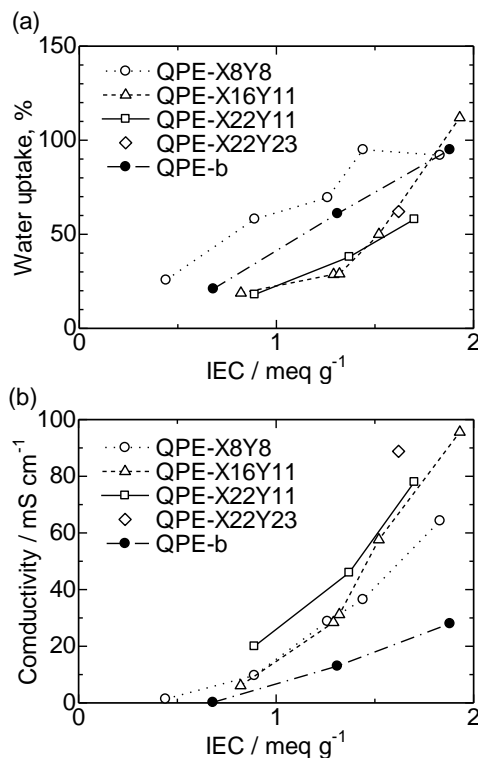


図4. 各種ブロック型QPE膜およびランダム型QPE-b膜の(a)水取り込み量と(b)水酸化物イオン伝導度(30°C水中)

(5) 長期安定性試験と発電特性

本研究で作製した新規アニオン伝導性電解質膜の実用性を評価するため、高温水中での長期安定性試験を行った。QPE-X8Y8膜(IEC = 1.26 meq/g)を 80°C水中に長時間浸漬させ、その伝導度変化を観察した結果、初期に残存二酸化炭素によるカウンターアニオン交換

により伝導度が若干低下したものの、その後はほぼ安定した値を維持し、5000 時間後も高い伝導度を保持した。その平均伝導度低下は $1.9 \mu\text{S/h}$ 程度であり、実用にも十分供しうる優れた値であった(図 5)。

最後に、本研究で得られた最良の電解質膜を用いてアルカリ燃料電池としての発電特性を評価した。80°Cで水素と空気あるいは酸素を供給して発電した結果、開回路電圧 0.71 V(空気)、0.76 V(酸素)を示し、最大電流密度 446 mA/cm^2 において最大出力 161 mW/cm^2 (空気)、最大電流密度 826 mA/cm^2 において最大出力 297 mW/cm^2 (酸素)が得られた(図 6)。この値はアニオン伝導性高分子電解質膜を用いたアルカリ燃料電池として非常に優れた特性であり、高いアニオン伝導度を有する電解質膜に由来する結果であると言える。

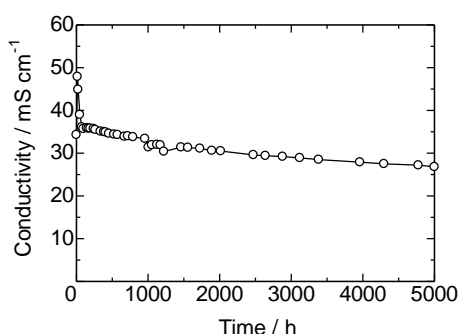


図5. OPE-X8Y8膜(IEC = 1.26 meq/g)の長期安定性試験

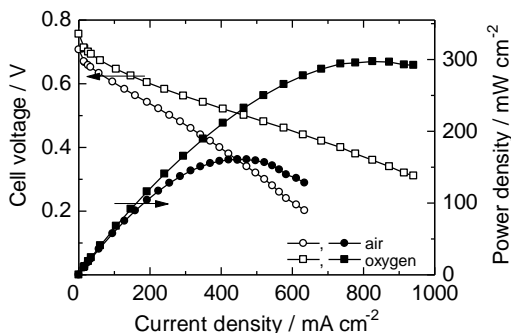


図6. 新規アニオン伝導性高分子電解質膜(OPE-X16Y11, IEC = 1.93 meq/g)を用いた80°Cでの燃料電池発電特性

以上本研究により、新しいアニオン伝導性高分子の分子設計指針を示すとともに、アルカリ燃料電池への適用を実証した。

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 Manabu Tanaka, Keita Fukasawa, Eriko Nishino, Susumu Yamaguchi, Koji Yamada,

Hirohisa Tanaka, Byungchan Bae, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe, "Anion Conductive Block Poly(arylene ether)s: Synthesis, Properties, and Application in Alkaline Fuel Cells", *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 10646-10654 (2011).

- ② Manabu Tanaka, Masaki Koike, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe, "Synthesis and properties of anion conductive ionomers containing fluorenyl groups for alkaline fuel cell applications" *Polymer Chemistry*, **2**, 99-106 (2011).

- ③ Manabu Tanaka, Masaki Koike, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe, "Anion Conductive Aromatic Ionomers Containing Fluorenyl Groups", *Macromolecules*, **43**, 2657-2659 (2010).

[学会発表] (計 3 件)

- ① 深澤 啓太, 田中 学, 西野 英理子, 山口 進, 山田 浩次, 田中 裕久, 裴 柄贊, 宮武 健治, 渡辺 政廣, 新規なアニオン交換型芳香族ブロック共重合体膜の合成と物性解析, 電気化学会第 78 回大会, (横浜国立大学), 2A02, (2011 年 3 月 30 日).

- ② Manabu Tanaka, Masaki Koike, Keita Fukasawa, Kenji Miyatake, and Masahiro Watanabe, Anion Conductive Aromatic Ionomers Containing Fluorene Groups For Alkaline Fuel Cell Applications, 218th ECS Meeting (Las Vegas, USA), ECS Preprint p912, (2010 年 10 月 14 日).

- ③ 田中 学, 小池 将貴, 深澤 啓太, 宮武 健治, 渡辺 政廣, アンモニオ基を有するアニオン導電性芳香族ポリエーテル電解質膜, 第 59 回高分子学会討論会(北海道大学), 3U01, (2010 年 9 月 17 日).

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 陰イオン交換樹脂、および該陰イオン交換樹脂を含む燃料電池
 発明者: 渡辺政廣、宮武健治、田中 学、松野宗一
 権利者: 山梨大学、カネカ
 種類: 特許

番号：PCT/JP2010/071290
出願年月日：2010年11月29日
国内外の別：国際出願

名称：陰イオン交換樹脂、および該陰イオン
交換樹脂を含む燃料電池
発明者：渡辺政廣、宮武健治、田中学、松野
宗一
権利者：山梨大学、カネカ
種類：特許
番号：特願 2010-028599
出願年月日：2010年2月12日
国内外の別：日本

〔その他〕

ホームページ

<http://www.comp.tmu.ac.jp/m-tanaka/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 学 (TANAKA MANABU)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号：00531831