

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350089

研究課題名(和文) 超安定型アニオン交換膜の創製とアルカリ形燃料電池の高性能化

研究課題名(英文) Development of highly stable anion exchange membranes for high performance alkaline 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,600,000円、(間接経費) 4,680,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ形燃料電池の高性能化および高耐久化を目指して、新型のアニオン交換膜の設計および合成を行った。芳香族ポリエーテルブロック共重合体に着目し、剛直な主鎖から成る疎水部ブロックとアンモニウム基を高密度で置換した親水部ブロックからなるアニオン交換膜を合成した。得られたアニオン交換膜は水中で高いアニオン導電性と優れた安定性を示した。ヒドラジンを燃料に用いたアルカリ形燃料電池では、高い性能を達成した。

研究成果の概要(英文)：Anion conductive aromatic multiblock copolymers containing ammonium-substituted fluorene groups, were synthesized. The quaternized multiblock copolymers produced ductile, bendable, and transparent membranes. A well-controlled multiblock structure was responsible for the developed hydrophobic/hydrophilic phase separation and interconnected ion transporting pathway, as confirmed by scanning transmission electron microscopic observation. The ionomer membranes showed high hydroxide ion conductivities in water. The durabilities of the membranes were evaluated under severe, accelerated-aging conditions, and minor degradation was recognized. A noble metal-free direct hydrazine fuel cell was operated with the QPE membrane at 80 degree C. High maximum power density was achieved.

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 アニオン伝導 高分子電解質 ブロック共重合体

1. 研究開始当初の背景

低炭素化社会を実現するため、純水素を燃料とする燃料電池自動車 (FCV) や天然ガスを高効率利用する定置型コジェネレーション燃料電池 (エネファーム) の広汎な普及が強く望まれている。固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、FCV 用駆動電源、エネファームや可搬型電源の心臓部分であり、これらの社会実装に向け世界的に研究開発競争が活発に展開されている。このような燃料電池技術は、我が国が次世代に向け世界の低炭素社会の構築を先導し、エネルギー・環境・資源問題解決に貢献しつつ発展を遂げるための重要な国家戦略技術である。我が国の燃料電池研究は、産官学による開発投資を継続したことにより、世界トップの座を確保している。しかし、燃料電池の広範な普及のためには更なる高性能化、高信頼化に加えて、低コスト化が必須である。特に、希少資源である貴金属触媒 (白金など) や高価な強酸性プロトン交換膜に替わる新材料の開発がその成否を決めると言っても過言でない。

最近、アニオン交換膜型 (アルカリ形) 燃料電池に注目が集まり始めている。強酸性のプロトン交換膜型と異なりアニオン交換膜型では使用環境がアルカリ性となるため、ニッケルなどの非貴金属触媒を用いることができる。電極反応速度も増大するため、原理的には高性能で安価な燃料電池を実現することが可能である。しかし、既存のアニオン交換膜は安定性が乏しく、実用性に欠けている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、安定性の高い新型アニオン交換膜を設計・合成し、それを用いた高性能燃料電池を実現することである。安定性を向上させたオニウム基を高分子構造中に巧みに導入し、耐久性と導電性を兼ね備えた革新的アニオン交換膜の創製を目指す。最終的には、燃料電池セル中での性能と寿命を確認する。

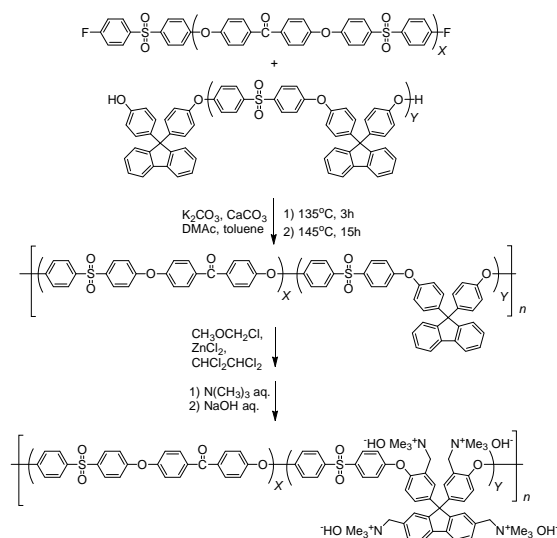
3. 研究の方法

芳香族ポリエーテルブロック共重合体は、求核置換重縮合により重合した。得られたポリマーのクロロメチル化反応を行い、溶液キャスト法により製膜を行った。この前駆体高分子膜をトリメチルアミン水溶液に浸漬させることで四級アンモニオ化し、続いて 1M の水酸化ナトリウム水溶液を用いたイオン交換により、OH⁻ 型の淡黄色透明の強靱な膜として得た。得られたアニオン膜の構造を解析し、各種物性、燃料電池特性を解析した。

4. 研究成果

芳香族高分子にアンモニオ基を導入したアニオン交換膜において、ブロック共重合

化の効果を検討した。芳香族ポリエーテルブロック共重合体は、疎水性ブロックの長さ (X) と親水性ブロックの長さ (Y) を調節して合成を行った (式 1)。全てのブロック共重合体は高分子量体 (重量平均分子量は 90 kDa 以上) であり、キャスト製膜により強靱で柔軟な膜を得た。クロロメチル化反応時間を変化させることでクロロメチル基の導入率の制御が可能であり、続いて四級アンモニオ化反応により様々なイオン交換容量 (IEC=0.4~1.9 mequiv/g) を有する電解質膜 (QPE-bI-1) を作製した。透過型電子顕微鏡観察から、ランダム共重合体膜 (rQPE) に比べてミクロ相分離構造が発達していることが確認できた。QPE-bI-1 膜の水中におけるイオン導電率の温度依存性を測定したところ、QPE-bI-1 膜は rQPE 膜に比べて IEC が低いにもかかわらず、高いアニオン導電率を示した (図 1)。例えば、IEC が 1.44 mequiv/g の QPE 膜は、80 において 77 mS/cm という高いヒドロキシイオン導電率を示した。QPE 膜の化学的安定性 (10wt%-HH、1M-KOH、燃料: 5wt%-HH + 1M-KOH) を試験したところ、いずれの試験でも 500h 経過後も膜形状に大きな変化は認められず、優れた安定性を示した。また、80 の水中においては 5000 時間後においても高いアニオン導電率を保持した (図 2)。



式 1 新規アニオン導電性高分子電解質 (QPE-bI-1) の合成。

アニオン導電性電解質膜の更なる安定性向上を目的として、前駆体ポリマーとしての安定性が高い主鎖構造を用いたトリメチルアンモニオ基以外のイオン交換基の安定性を比較した。モデル反応により最適化した様々な三級アミンの四級化反応条件をクロロメチル化ポリマーに適用することで、異なるイオン交換基を持つアニオン交換膜の合成に成功した。アニオン交換膜の水中における導電率は、イオン交換基に依存して

いた。この依存性は、イオン交換基の疎水性、塩基性および陽電荷の局在化に起因していると考えられる。同程度の IEC で比較すると、トリメチルアンモニウム型が最も高い導電率を示した。膜の含水率は、導電率にほぼ対応しており、含水に伴うアニオンの解離と水がイオン導電に寄与していることが確認できた。ヒドラジン水溶液中における加速劣化試験では、イオン交換基の種類にかかわらず全ての膜で機械強度が低下し、高分子主鎖構造の分解が起こったものと推察される。また、試験後ではイオン導電率と含水率も低下したことから、イオン交換基の分解も同時に起きたと考えられる。他方、KOH 水溶液中では比較的高い安定性を示し、膜の脆化などは認められなかった。

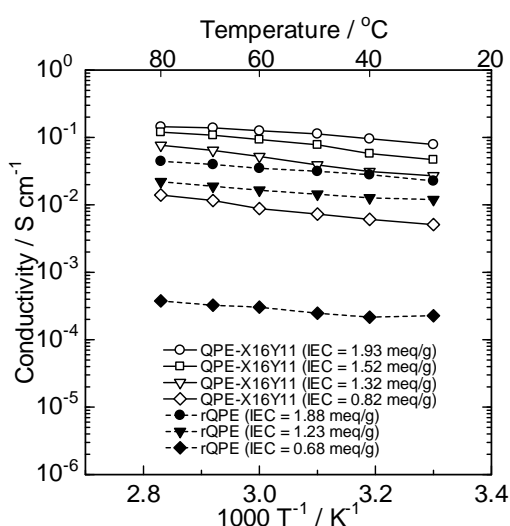


図 1 新規アニオン導電性高分子電解質膜の導電率の温度依存性。

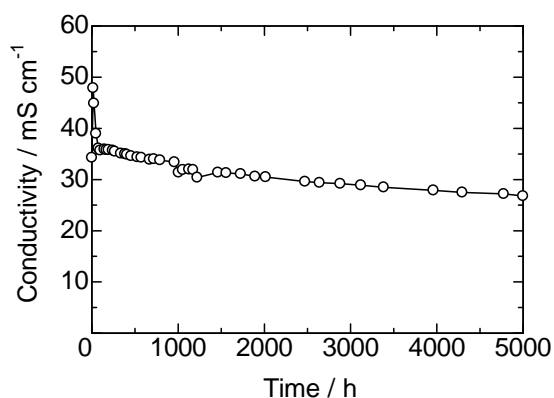


図 2 新規アニオン導電性高分子電解質膜の導電率の安定性。

QPE-bI-1 膜を用いて膜電極接合体(MEA)を作製した。アノード触媒にはニッケル粉末、カソード触媒にはコバルト/ポリピロー

ル錯体を用いて、触媒コート(CCM)法によって作製した。この MEA を用いて、ヒドラジン水溶液を燃料とする燃料電池運転実験を行った。燃料にはヒドラジニウムの生成抑制と電解質膜の導電率向上、カソードにおける酸素還元反応促進のために水酸化カリウムを加えた。この燃料電池の開回路電圧(OCV)は、酸素および空気を酸化剤に用いた場合にそれぞれ 0.76V、0.71V であった(図 3)。水素を燃料に用いた一般的な燃料電池(OCV=ca. 1.0V)に比べて OCV は低いのは、電解質膜中をヒドラジンが透過するためである(30 における電解質膜中のヒドラジン透過率は 2.3g mm/m² h)。出力特性も良好であり、最高出力は酸素および空気を酸化剤に用いた場合にそれぞれ 297mW/cm²(電流密度 826mA/cm²)、161mW/cm²(電流密度 446mA/cm²)を達成した。QPE-bI-1 膜がアルカリ形燃料電池において優れた特性を示すことを実証できた。

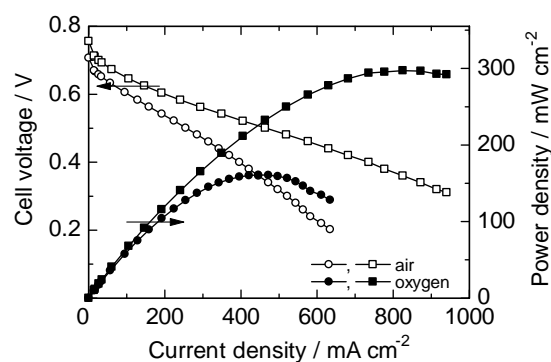


図 3 QPE-bI-1 膜を用いた膜電極接合体の燃料電池発電特性。

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 2 1 件)

"Temperature- and Humidity-Controlled SAXS Analysis of Proton-Conductive Ionomer Membranes for Fuel Cells", T. Mochizuki, K. Kakinuma, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, K. Miyatake, *ChemSusChem*, 7, 729-733 (2014)、査読有。

DOI: 10.1021/ja204166e

"Reversible/irreversible Increase in Proton-conductive Areas on Proton-exchange-membrane Surface by Applying Voltage Using Current-sensing Atomic Force Microscope", M. Hara, D. Hattori, J. Inukai, M. Hara, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 716, 158-163 (2014)、査読有。

DOI: 10.1021/ja204166e

"Effect of Ammonium Groups on the Properties and Alkaline Stability of Poly(arylene ether)-based Anion Exchange Membranes", J. Miyake, K. Fukasawa, M. Watanabe, K. Miyatake, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 52, 383-389 (2014)、査読有。
DOI: 10.1021/ja204166e

"燃料電池の高性能化を目指したイオン伝導膜の開発 - 芳香族高分子からのアプローチ -", 宮武 健治, *現代化学*, 514, 1, 48-52 (2014)、査読無。
<http://tkd-pbl.hondana.jp/book/b147661.html>

"Proton Conductive Aromatic Block Copolymers from A New Bistriazole Monomer", R. Akiyama, D. Hirayama, M. Saito, J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *RSC Advances*, 3, 20202-20208 (2013)、査読有。
DOI: 10.1021/ja204166e

"Sulfonated Poly(arylene ether phosphine oxide ketone) Block Copolymers as Oxidatively Stable Proton Conductive Membranes", J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 5903-5907 (2013)、査読有。
DOI: 10.1021/ja204166e

"Imaging Individual Proton-Conducting Spots on Sulfonated Multiblock-Copolymer Membrane under Controlled Hydrogen Atmosphere by Current-Sensing Atomic Force Microscopy", M. Hara, D. Hattori, J. Inukai, B. Bae, T. Hoshi, M. Hara, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 117, 3892-3899 (2013)、査読有。
DOI: 10.1021/ja204166e

"Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Poly(arylene ether) Block Copolymers Containing Ammonium Groups as Anion Conductive Membranes", H. Ono, J. Miyake, B. Bae, M. Watanabe, K. Miyatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86, 663-670 (2013)、査読有。
DOI: 10.1021/ja204166e

"ATR-FTIR Analysis of State of Water in Sulfonated Block Poly(arylene ether sulfone ketone) Membrane and Proton Conductivity Measurement During Hydration/Dehydration Cycle", K. Kunimatsu, K. Yagi, B. Bae, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 117, 3762-3771 (2013)、査読有。
DOI: 10.1021/jp310258u

"Effect of Platinum Loading on Fuel Cell Cathode Performance Using Hydrocarbon Ionomers as Binder", T. Omata, H. Uchida, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, K. Miyatake, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 16713-16718 (2012)、査読有。
DOI: 10.1039/c2cp42997g

"Durability of an Aromatic Block Copolymer Membrane in Practical PEFC Operation", T.

Okanishi, T. Yoda, Y. Sakiyama, T. Miyahara, K. Miyatake, M. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, 24, 47-49 (2012)、査読有。
DOI: 10.1016/j.elecom.2012.08.010

"Sulfonated Polybenzophenone/Poly(arylene ether) Block Copolymer Membranes for Fuel Cell Applications", T. Miyahara, T. Hayano, S. Matsuno, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 2881-2884 (2012)、査読有。
DOI: 10.1021/am300821v

"Block Poly(arylene ether sulfone ketone)s Containing Densely Sulfonated Linear Hydrophilic Segments as Proton Conductive Membranes", K. Miyatake, D. Hirayama, B. Bae, M. Watanabe, *Polym. Chem.*, 3, 2517-2522 (2012)、査読有。
DOI: 10.1039/c2py20318a

"Micro-Raman Study on Water Distribution inside a Nafion Membrane during Operation of Polymer Electrolyte Fuel Cell", M. Hara, J. Inukai, B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 82, 277-283 (2012)、査読有。
DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.099

"Preparation and Fuel Cell Performance of Catalyst Layers Using Sulfonated Polyimide Ionomers", T. Omata, M. Tanaka, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 730-737 (2012)、査読有。
DOI: 10.1021/am201360j

"Durability of Sulfonated Polyimide Membrane in Humidity Cycling for Fuel Cell Applications", K. Miyatake, H. Furuya, M. Tanaka, M. Watanabe, *J. Power Sources*, 204, 74-78 (2012)、査読有。
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.039

"Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(arylene ether) Block Copolymers as Proton Conductive Membranes", T. Hoshi, B. Bae, M. Watanabe, K. Miyatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85, 389-396 (2012)、査読有。
DOI: 10.1246/bcsj.20110305

"Sulfonated Poly(arylene ether sulfone ketone) Multiblock Copolymers with Highly Sulfonated Blocks. Long-Term Fuel Cell Operation and Post-Test Analyses", B. Bae, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, Y. Sakiyama, T. Okanashi, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2786-2793 (2011)、査読有。
DOI: 10.1021/am200579z

"Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(arylene ether)s Containing Azole Groups", B. Bae, S. Kawamura, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 49, 3863-3873 (2011)、査読有。

DOI: 10.1002/pola.24824

"Polybenzimidazole Block Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Ionomers", F. Ng, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 8895-8897 (2011), 査読有.

DOI: 10.1039/c1cc12266e

- 21 "Anion Conductive Block Poly(arylene ether)s: Synthesis, Properties, and Application in Alkaline Fuel Cells", M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 10646-10654 (2011), 査読有.

DOI: 10.1021/ja204166e

[学会発表](計22件)

"電流検出原子間力顕微鏡によるアニオン交換固体高分子電解質膜の解析", 中村拓哉、原正則、犬飼潤治、原雅也、島田愛生、宮武健治、渡辺政廣: 電気化学会第81回大会、関西大学、2014年3月30日

"Proton and Anion Conductive Aromatic Polymers for Fuel Cell Applications" (Invited lecture), K. Miyatake, Rensselaer Polytechnic Institute Chemistry and Chemical Biology Department Seminar, New York, USA, October 29, 2013.

"Synthesis and Properties of Proton and Anion Conductive Aromatic Polymers for Fuel Cells" (Invited lecture), K. Miyatake, 9th World Congress of Chemical Engineering (WCCE9), Seoul, Korea, August 20, 2013.

"高性能電池を実現する高分子材料" (招待講演)、宮武健治、高分子学会第58回高分子夏季大会、広島国際会議場、2013年7月18日

"燃料電池と高分子電解質膜" (招待講演)、宮武健治、電気化学会関西支部第53回電気化学セミナー、大阪府立大学、2013年6月26日

"ジフェニルエーテルを親水部に含むアニオン導電性芳香族高分子電解質膜", 横田尚樹、西野英里子、小野英明、朝澤浩一郎、田中裕久、三宅純平、渡辺政廣、宮武健治: 第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、2013年5月30日

"フルオレニル基を親水部に含むアニオン導電性芳香族高分子電解質膜", 島田愛生、西野英里子、朝澤浩一郎、田中裕久、三宅純平、渡辺政廣、宮武健治: 第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、2013年5月30日

"Anion Conductive Aromatic Block Copolymer Membranes Containing Diphenyl Ether or Diphenyl Sulfide Moieties", H. Ono, N. Yokota, J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, 223rd Meeting of the Electrochemical Society, Toronto, Canada, May 15, 2013.

"芳香族系高分子電解質膜の最近の進展" (招待講演)、宮武健治、高分子学会12-2燃料電池材料研究会、甲府湯村ホテル、2012年12月21日

"新規なアニオン導電性ブロック共重合体膜の合成と物性析", 小野英明、宮武健治、渡辺政廣: 第53回電池討論会、ヒルトン福岡シーフォーク、2012年11月16日

"燃料電池の高性能化を目指した高分子電解質膜の展開" (招待講演)、宮武健治、高分子学会第7回超分子研究会講座、上智大学、2012年11月9日

"炭化水素系電解質: プロトンおよびアニオン伝導膜としての展開" (招待講演)、宮武健治、電気化学会燃料電池研究会第117回セミナー、電気化学会、2012年11月2日

"Emerging Hydrocarbon Membranes for PEMFCs and AEMFCs" (Invited lecture), K. Miyatake, The fuel cell 12th Forum for Producers and Users, Stuttgart, Germany, October 9, 2012.

"燃料電池用プロトン導電性芳香族ブロック共重合体膜" (招待講演)、第22回日本MRS 学術シンポジウム、宮武健治、横浜ワールドポーターズ、2012年9月24日

"Performance and Durability of MEAs with Hydrocarbon Membranes and Binders" (Invited lecture), K. Miyatake, Gordon Research Conference: Fuel Cells, Rose Island, USA, August 5-10, 2012.

"燃料電池への応用を目指した縮合系高分子の設計と合成" (招待講演)、宮武健治、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012年5月31日

"主鎖にフッ素を含有したアニオン導電性ブロック共重合体膜の合成と評価", 小野英明、ベピョンチャン、宮武健治、渡辺政廣: 日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学、2012年3月27日

"Ion Conductive Aromatic Polymers for Fuel Cells" (Invited lecture), K. Miyatake, M. Watanabe, 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-12), Nagoya, Japan, January 26, 2012.

"Aromatic Ionomers as Proton and Anion Exchange Membranes" (Invited lecture), K. Miyatake, M. Watanabe Hydrogen and Fuel Cells Conference, Cancun, Mexico, December 3, 2011.

"貴金属フリーヒドラジン燃料電池用の芳香族アニオン交換膜", 西野英里子、深澤啓太、ベピョンチャン、宮武健治、渡辺政廣、山口進、山田浩次、田中裕久: 高分子学会第60回討論会、岡山大学、2011年9月29日

- 21 "Aromatic Anion Exchange Membranes for Precious Metal Free Hydrazine Fuel Cells", E.

Nishino, K. Fukasawa, B. Bae, K. Miyatake,
M. Watanabe, S. Yamaguchi, K. Yamada, H.
Tanaka 62nd Annual Meeting of the
International Society of Electrochemistry,
Niigata, Japan, September 8, 2011.

- 22 "アニオン交換ポリエーテルブロック共重
合体膜の合成と評価"、深澤 啓太、ベビ
ョンチャン、宮武 健治、渡辺 政廣：第
60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議
場、2011 年 5 月 26 日

〔その他〕

ホームページ等

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

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

<http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/>

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispatchDetail.Sc
holar?fid=0&id=B2D169872D1B3FE3](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispatchDetail.Sc
holar?fid=0&id=B2D169872D1B3FE3)

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：5 0 2 7 7 7 6 1

(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：1 0 4 3 2 1 6 3