

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350116

研究課題名(和文) 高分子電解質材料におけるナノアーキテクチャーの開発

研究課題名(英文) Development of nano-architecture 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円、(間接経費) 4,560,000円

研究成果の概要(和文)：新規なモノマーの分子設計と触媒移動型重縮合法により、分子量制御したジブロック共重合体の合成に成功した。これら高分子電解質において、低分子量分散を維持しつつ親水性、疎水性ブロックの鎖長と組成を制御することが可能であった。組成や鎖長により、ラメラ状、ジャイロイド状などのマイクロ相分離構造が形成され、電解質材料のナノ構造制御が可能になった。これら材料は、そのナノ構造に対応したプロトン伝導性やガス透過性を示し、燃料電池の電解質膜または触媒層のアイオノマーとして機能することが分かった。特に高い燃料ガスを示すジブロック共重合体は、既存のナフィオン溶液より優れたアイオノマー特性を示した。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized block copolymer electrolytes by using novel monomer design and catalyst transfer polycondensation method, which can control the composite ratios of the hydrophilic and hydrophobic blocks and the block chains with maintenance of low molecular weight dispersity. Micro-phase separation such as lamella and gyroid structures was formed by changing the block chain length and composite ratios. Proton conductivity and fuel gas permeation were affected by the nano-structure formed by the micro-phase separation. These diblock copolymers showed excellent properties as electrolyte membranes and catalyst layer ionomer of polymer electrolyte fuel cells. Especially, the diblock polymers with high fuel gas permeability provided higher ionomer characteristics than commercialized ionomer (Nafion solution) under low humidity conditions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子電解質 触媒移動型重縮合 ブロックポリマー ミクロ相分離 プロトン伝導 燃料電池 アイオノマー ガス透過性

1. 研究開始当初の背景

20年度で終了の基盤研究Bと我々の十年来の研究により、一連の炭化水素系(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。さらに、高次構造制御と超階層化によって、以下の特長を有する革新的なHC電解質膜の開発に成功した。

- 親水性のブロック構造の導入により、従来のHC電解質膜より、イオン交換容量(IEC)の低減に成功し、化学的安定性が向上した。
- 芳香族系重縮合高分子において、明瞭な相分離構造とイオン伝導性チャンネルの形成に成功した。
- 高温、低湿度におけるプロトン伝導性の低下を抑制することができた。
- HC電解質膜に柔軟性を付与することができ、数 μm オーダーの薄膜化が可能になった。

その一例として、我々が開発したポリパラフェニレン系電解質膜の技術とブロック共重合化に代表される高次構造制御技術によって、高い特性のPEFCが得られた。80、66%RHの比較的高温、低湿度下において、開放電圧0.96V、短絡電流密度 1850 mAcm^{-2} 、最高出力 680 mWcm^{-2} の性能になり、同条件で測定したフッ素系電解質であるナフィオンを上回る発電特性が得られた。今まで、HC電解質膜でも高温高加湿(例えば、85、100%RH)でナフィオン膜と同等な性能は得られていたが、低湿度下ではナフィオン系電解質を越える性能は得ることができなかった。これらの結果は、すべて高次構造制御と超階層化技術の開発によって成し得たものであり、これまでの研究指針の正当性を裏付けるものとなった。また、これらの技術により、HC電解質膜とそれを用いた燃料電池の実用化が促進されることになった。

2. 研究の目的

高次構造制御と超階層化によって、日本発の技術であるHC電解質膜の高性能化に成功したが、性能のトレードオフの関係が完全に解消したわけではない。いまだに、プロトン伝導性、含水性などの一部の特性を改良することは可能ではあるが、その反面、燃料透過性、生産性などの性質が低下するといった問題が残されている。これは親水-疎水の相分離構造の確立とイオンチャンネルの形成には成功したものの、相分離構造の形状、連続性、配向性などの制御に至っておらず、結果として性能向上に限界を与えているためと考えられる。そこで本研究では、精密なブロックユニットの合成、系統的なブロック重合の検討、ブロック構造のシーケンス制御の検討により高精度のナノアーキテクチャーを有する新規なHC電解質材料を開発することでこの問題を解決し、最終的にはHC電解質膜の実用化を図る。

この研究目的を達成するために、具体的に

は以下の事項を検討する。

- (1) 精密なブロックユニットの合成：ブロック共重合体の原料となる親水または疎水性ブロックユニットの精密合成技術を確立して、ブロック長を自由に制御し、かつ単分散に近いブロックユニットを得る。
- (2) 系統的マルチブロック体の合成：上述の精密に制御したブロックユニットを用いて、ブロック長、ブロック組成を変化させたポリフェニレンブロック共重合体を系統的に合成する。
- (3) ブロック形体とナノアーキテクチャーの関係：ブロック長、ブロック組成とナノアーキテクチャーの関係を理解し、それらの知見から燃料電池に求められる構造体の合成を試みる。
- (4) ナノアーキテクチャーを有するバインダー電解質：ガス透過性の高いブロックユニットとプロトン伝導性の高いブロックユニットを用いたA-BまたはA-B-Aブロック共重合体、またはそれを微粒子に担持したバインダー電解質の合成を検討し、ブロック型のHC電解質からなる触媒層を構築する。
- (5) ナノアーキテクチャーとPEFC発電特性の相関関係：上述によって得られたナノアーキテクチャーHC電解質膜とバインダー電解質を用いて、PEFCを作製する。これらの発電特性の検討を行うことで、電解質の構造と電気化学特性の相関関係を明らかにする。

3. 研究の方法

精密なブロックユニットの合成、系統的なブロック重合体の合成、ブロック構造のシーケンス制御、応用展開に分けて研究を進める。精密なブロックユニットの合成では、触媒移動型重縮合法を中心に、分散度の低い親水、疎水ブロックユニットの合成を検討する。系統的なブロック重合では、得られた精密なブロックユニットを用いて系統的に鎖長と組成を調整したブロック共重合体を作成し、鎖長と組成とプロトン輸送の関係を明らかにする。また、ブロック構造のシーケンス制御ではジブロック、トリブロック、マルチブロック構造の電解質を作り分け、構造と特性の関係を明らかにする。さらに、応用として、高分子電解質形燃料電池の電解質膜と触媒層のバインダー(アイオノマー)として展開を試みる。最終的にはナノアーキテクチャーと物性の関係を明らかにすることで、燃料電池の特性向上を図る。

(1) 精密なブロックユニットの合成

Ni(0)カップリング重合反応の最適化

両末端反応性のモノマーに対して片末端反応性のモノマーを希望のブロック長になるように加えることで、ブロックユニットの合成を行ってきた。カップリング反応条件(配位子、反応温度、触媒など)を検討することによって、ある程度の分子量分散を抑え

ることが可能であった。特に配位子と助配位子の選択が、分散度と立体規則性に影響を与えることが明らかになった。今後もこれらの反応条件を検討することで分散度を2以下に抑えたブロックユニットの検討を行う。

触媒移動型重縮合法の利用

横澤や McCullough によって触媒移動型重縮合法によるポリチオフェンやポリフェニレン等の重合が報告されており、単分散に近い重合体を得られている。我々は、これらの反応をブロックユニットの合成に適用し、上述の方法では得にくい分子量分散の少ないブロックユニットの合成を試みる。

現在までの報告では、電子供与性の側鎖官能基を有するフェニレンモノマーの合成例がある。しかし、本研究に必要とされる電子吸引性の官能基を有するモノマーでの合成例がない。モノマー構造の最適化、触媒等の反応条件、保護基導入などを検討することで、新たな合成手法を見出したい。現在は、疎水性モノマーと親水性モノマーを用いたブロックユニットの合成を試み、分散度が1.5以下であるブロックユニットの合成に成功した。

疎水性ブロックユニットの最適化

疎水性ブロックユニットは、高分子電解質膜の力学的特性と燃料透過性に大きな影響を与える。研究当初は、疎水性ブロックユニットとして親水性ブロックユニットと同様な基本骨格を有するポリフェニレン誘導体を用いるが、ポリエーテルケトンやポリスルホンなどのエンジニアリングプラスチックを基本骨格に用い、一次化学構造と膜物性の関係を明らかにする。

(2) 系統的マルチブロック体の合成

上述の検討により見いだされたブロックユニットの精密合成法を用いて、ブロック長の異なる親水性、疎水性ブロックユニットを系統的に合成する。現在までの研究で、親水・疎水両者の適切なブロック長は5-15量体であることが明らかになっているので、この範囲でブロック長の異なるブロックユニットを合成し、さらにその成分組成を系統的に変化させる。

得られた親水、疎水のブロックユニットを連続的または多段階でカップリングすることにより、マルチブロック共重合体を得る。このマルチブロック共重合体においては、マルチ度と特性の関係、または耐久性について検討する。現在までに、様々なタイプの芳香族縮合系マルチブロック共重合体が合成されているが、共重合後のブロック構造の維持（ブロック性）やマルチ度に関して十分な報告がない。本研究の主要構造であるポリフェニレン骨格は、共重合時に起こりえる交換反応によるブロック性の低下がほとんどなく、しかも分子量測定が容易なことからマルチ度を容易に見積もることができる。

(3) ブロック構造のシーケンス制御

これまでの研究と本研究により、親水性ホモポリマー、ランダム共重合体、ブロック共重合体を得ることができる。しかし、その末端ブロックユニットは電解質材料の耐久性や高次構造制御に大きな影響を与えることが予想される。マルチ度があまり高くない縮合系芳香族マルチブロックにおいては、末端の影響を精査し、必要であれば末端ブロックの選択性を合成手法に盛り込む必要がある。我々は、これらの問題を解決するために、モデル材料としてジブロック共重合体やトリブロック共重合体を合成して、末端ブロックユニットの影響を調査する。

さらに、ジブロックやトリブロック材料は、マルチブロックとは異なる高次構造や、ブロック鎖長を系統的に変化させることでその制御が可能であると予想される。電解質膜に限らず、下記に示すように触媒層に用いるバインダー電解質（アイオノマー）への応用も検討する。

(4) ブロック形体と高次構造の関係

上述の方法により、系統的にブロック長、ブロック組成、さらにはブロックシーケンスを調整した共重合体と高次構造の相関関係を明らかにする。親水・疎水性ブロックユニットからなる共重合体であることから、調湿度下での高次構造の変化を観察する必要がある。そこで、本研究では調湿度下で測定可能な原子間力顕微鏡（AFM）を高次構造の観察に用い、ブロック形体と高次構造の関係を明らかにする。さらに、膜厚方向の構造は透過型電子顕微鏡（TEM）を用い、高次構造と熱的、機械的特性の関係を明らかにするために、調湿度下で測定可能な粘弾性スペクトロメータ（DMS）を用いることで明らかにする。得られた情報をもとに、燃料電池用の高分子電解質に望まれる特性を有する高次構造を解明し、それを分子設計と合成にフィードバックする。

(5) 物理的または機械的手法による高次構造の配向制御

現在までの研究ではラメラ構造や共連続構造を示す相分離構造は形成されるが、理想的なチャンネル構造の形成には至っていない。この問題を解決するために、薄膜形成のプロセスによる制御を試みる。特に、温度、圧力などの製膜条件の検討、延伸、電場、磁場印可などの物理的な配向制御技術を用いた検討を試みる。さらには、既研究における成果である超階層構造の構築に関しても、得られたブロック構造体を用いて再検討する。ここでは、膜厚方向で親水性ブロックユニットの組成が階層的に変化する構造の構築を目指したい。これにより、応用対象である燃料電池の電解質膜において、アノードからカソードへの濡れ性、水透過性、物質移動性にグラデーションを有する電解質膜が得られ、画期的な出力特性を有する燃料電池の開発につながる可能性がある。

(6) バインダー-電解質 (アイオノマー) の構築

ブロック構造体のもう一つの興味として、親水性と疎水性ブロックユニットからなる A-B または A-B-A ブロック構造体の開発がある。上述のマルチブロックとは異なり、これらのジブロック体やトリブロック体は、選択したブロックユニットの性質をより濃く反映し、また A-B と A-B-A、または A-B-A と B-A-B では全く異なる性質を示すことがある。さらに、これらの多くは、表面に吸着またはグラフト化することで深さ方向にもある程度意味を持つ機能表面を形成することができる。本研究では、これらの興味深い性質を燃料電池の触媒層に用いるアイオノマーに応用する。微粒子に担持したバインダー-電解質の合成を検討し、ブロック型の HC 電解質からなる触媒を構築する。A-B または A-B-A ブロック構造体によるミセル状微粒子、または微粒子担体にグラフト化したものを用いて、物理的にガス透過性が高く、電解質としての性能が優れたバインダー-電解質を開発する。

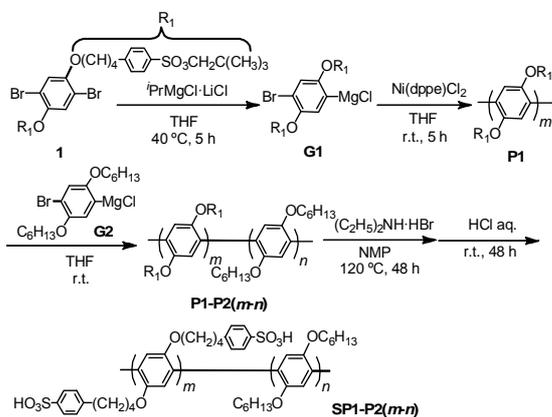
(7) 高次構造制御と PEFC 発電特性の相関関係の解析

本研究で得られた電解質材料の燃料電池発電特性の検討を行うことで、電解質材料のブロック構造と高次構造が、燃料電池内部で見られる電解質材料の電気化学性質、機械的性質、化学的性質に与える影響について明らかにする。具体的には、高次構造とセル全体のプロトン伝導挙動、それにともなう水の輸送挙動の関係を実験的に観察することで、ナノアーキテクチャーにより燃料電池内でプロトン輸送経路の形成と高速輸送が可能であるかを明らかにする。また、HC 電解質膜の課題とされる材料の耐久性に関しても、セル内の物質輸送が密接に関係するので、セル内挙動を解析することで高耐久化の手法を模索する。

4. 研究成果

(1) ブロック形体と高次構造の関係

上式のように系統的にブロック鎖長、ブロック組成、さらにはブロックシーケンスを調



式 1. P1-P2($m-n$)と SP1-P2($m-n$)の合成

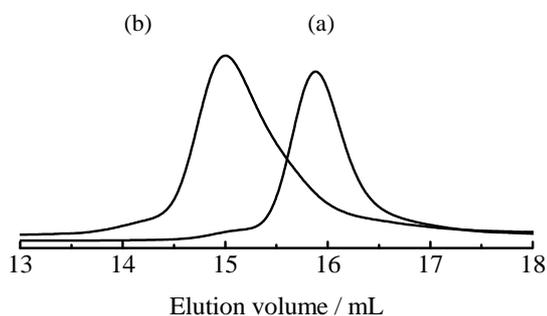


図 1. P1(74) ($M_n = 43600$, $M_w/M_n = 1.14$) (a) と P1-P2(74-164) ($M_n = 82600$, $M_w/M_n = 1.15$) (b) の GPC プロファイル

整したブロック共重合体構造の高分子電解質を合成した。図 1 のように、触媒移動型重縮合法を用いることで、分子量 (鎖長) と分散度を精密に制御したジブロック共重合体を得られた。

キャスト膜の構造を AFM と S-TEM により観察した結果、図 2 のように球状、ラメラ状、ジャイロイド状、シリンダー状のミクロ相分離構造が確認された。親水部ブロック鎖長とイオン交換容量 (IEC) が連動して変化するため、親水部ブロック鎖長が長い (IEC が高い) 共重合体が高いプロトン伝導性を示した。しかも、構造に由来する現象も見られ、共重合組成のみならずそのミクロ相分離構造の

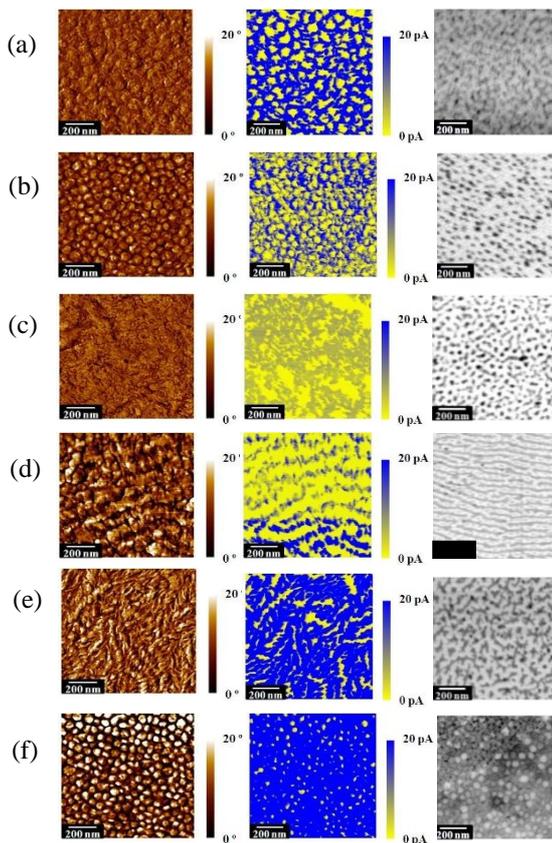


図 2. SP1-P2(28-262) (a), SP1-P2(44-178) (b), SP1-P2(34-141) (c), SP1-P2(44-141) (d), SP1-P2(62-141) (e), SP1-P2(74-164) (f) 膜の AFM 位相像 (左), 電流像 (中央), S-TEM 像 (右)

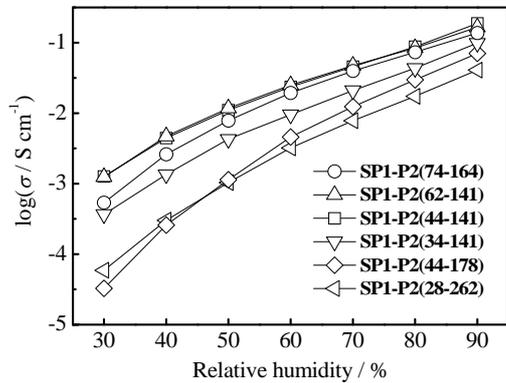


図 3. ジブロック共重合体の導電率の湿度依存性(80%)

状態もプロトン伝導性に寄与することが明らかになった。(図3)

同等の IEC 値を有するランダム共重合体のプロトン伝導性と比較すると、最大で 100 倍程度の違いが見られ、ブロック構造体がプロトン伝導の向上に寄与していることが明らかになった。

(2) 物理的または機械的手法による高次構造の配向制御

分子量制御したジブロック共重合体は、マルチブロック共重合体より明瞭なマイクロ相分離構造を示した。各種溶媒に可溶であることから、キャスト溶媒、乾燥条件によって、高次構造の配向性が異なることが明らかになった。特に、膜表面近傍に大きな影響を与えることが分かった。一方、電場、磁場印可などの物理的な配向制御技術ではあまり変化がないことが分かった。

水溶液中または希薄溶液からのキャストを行い、ジブロック共重合体の凝集状態を調査した。図4の動的光散乱測定の結果から、水溶液中では、ミセル状の凝集体が観察され、100nm 程度の直径を有する球状凝集体であることが分かった。さらに、希薄溶液からのキャストでは、水中ミセルが基板表面に高密度に堆積していることが観察された。これらの挙動は、基板の種類にも大きく影響され、球状微粒子、板状結晶が観察された。

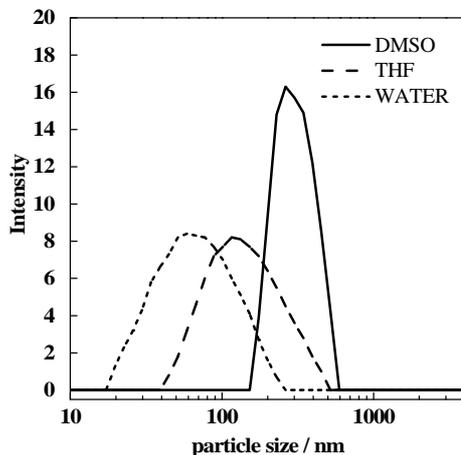


図 4. SP1-P2(33-10)の動的光散乱プロファイル

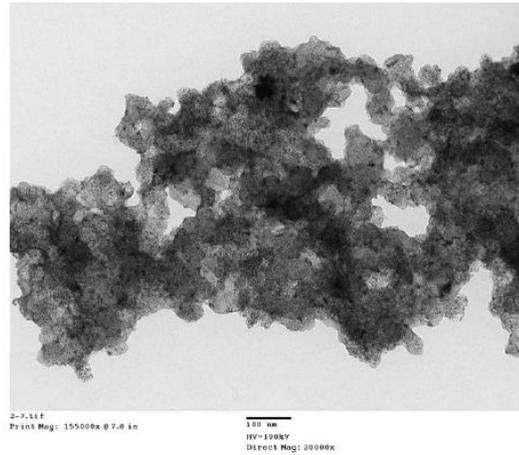


図 5. アイオノマーに SP1-P2(44-178)を用いた触媒層の TEM 像

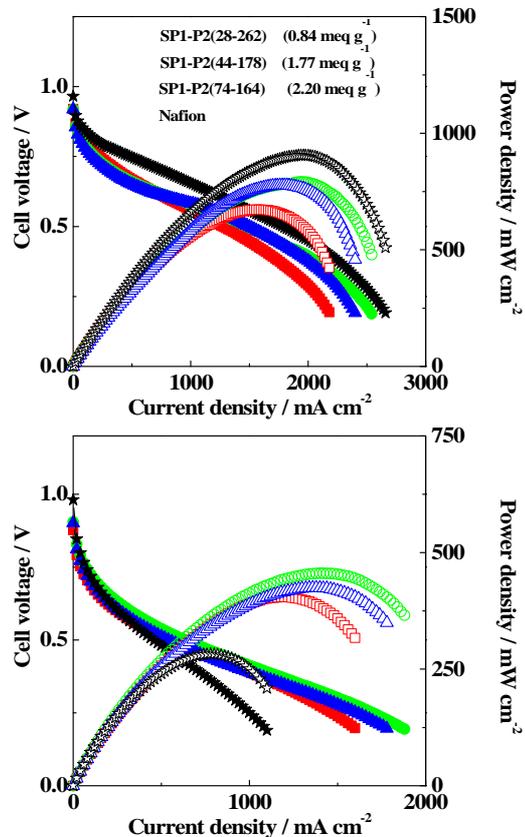


図 6. ジブロック体をアイオノマーに用いた MEA の発電特性; 80%、80%RH(上)、30%RH(下)

板状結晶では盤面状に親水部が直線上に配向した構造が観察された。

(3) バインダー-電解質(アイオノマー)の構築

親水性と疎水性ブロックユニットからなる A-B または A-B-A、B-A-B ブロック構造体を系統的に合成した。親水性、疎水性ブロックユニットともに柔軟なアルキル基を導入したこと、また比較的長い側鎖を導入したことにより、燃料電池の燃料ガスである水素と酸素の透過性が著しく向上し、アイオノマーとして多く用いられている Nafion に代表されるフルオロ系電解質材料より高い燃料ガ

ス透過性を示した。また、上述のように水などの極性溶媒中で本ブロック共重合体は約100nm サイズのミセル状微粒子を形成し、成膜プロセスではそれが堆積することにより膜が形成されることから、比較的多孔質な膜が形成することが分かった。

(4) 高次構造制御と PEFC 発電特性の相関関係の解析

開発したジブロックとトリブロック共重合体を燃料電池の触媒層中のアイオノマーとして用いることを検討した。市販の白金担持カーボン触媒と混合後、膜電極接合体を作成し、この時の触媒層を TEM により観察した。図5のように触媒である白金担持カーボンを、開発したアイオノマーが均一(厚み 数 nm)に被っていることが分かった。

これらの触媒層からなる膜電極接合体の発電特性を調査した。図6に見られるように、炭化水素系高分子電解質では、得ることが困難であった高い発電特性を示した。また、低湿度下の発電では、一般に用いられているナフィオンアイオノマーより、高い出力特性が得られた。これらの特性は、HC 電解質において現在世界最高性能を示しており、開発したナノアーキテクチャーが燃料電池の電解質材料の開発に著しい効果を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計20件)

Y. Takeoka, F. Saito, M. Rikukawa, Synthesis of optically active regioregular polythiophenes and their self-organization at the air-water Interface, Langmuir, 査読有, Vol.29, 2013, 8713-8727

DOI: 10.1021/la4015527

K. Umezawa, T. Oshima, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Synthesis of Hydrophilic-Hydrophobic Block Copolymer Ionomers Based on Polyphenylenes, ACS Macro Lett, 査読有, Vol.1, 2012, 969-972

DOI: 10.1021/mz300290x

I. Tonzuka, M. Yoshida, K. Kaneko, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Considerations of polymerization method and molecular weight for proton-conducting poly(p-phenylene) derivatives, Polymer, 査読有, Vol.52, 2011, 6020-6028

DOI: 10.1016/j.polymer.2011.10.057

[学会発表](計65件)

陸川政弘、炭化水素系アイオノマーの合成と評価、第20回燃料電池シンポジウム、2013年05月28日、タワーホール船堀(東京)

陸川政弘、次世代燃料電池用電解質膜のナノ構造制御と解析、高分子学会超分子

研究会、2012年1月23日、山上会館(東京)

[図書](計1件)

陸川政弘他、情報機構、燃料電池要素技術 触媒・電解質膜・MEAとその低コスト・高信頼・高機能化 高分子固体電解質膜の合成とその評価について、2011、213-220

[産業財産権]

出願状況(計3件)

名称: 核酸検出剤及び核酸検出方法
発明者: 陸川政弘、山口絵里佳、竹岡裕子
権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-033360

出願年月日: 2014年02月24日

国内外の別: 国内

名称: 燃料電池用高分子電解質、これを用いた燃料電池用触媒電極および燃料電池

発明者: 陸川政弘、大島龍也、瀬戸康平、竹岡裕子

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-235635

出願年月日: 2013年11月14日

国内外の別: 国内

名称: 燃料電池用電解質およびそれを用いた燃料電池、並びに燃料電池用電解質の製造方法

発明者: 陸川政弘

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-56148

出願年月日: 2012年3月13日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.mls.sophia.ac.jp/~polymer/index.html>

新聞報道

日経産業新聞 2012年10月23日

化学工業日報 2012年10月9日

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