

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：13501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011-2012

課題番号：23656427

研究課題名（和文）超強酸基を有する高分子プロトン導電体に関する研究

研究課題名（英文）Study on proton conductive polymers with superacid groups

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(PEFC)の高性能化を目的として、芳香族高分子への超強酸基の導入効果を検討した。ヨウ素あるいは臭素を置換した前駆体ポリアリーレンエーテルを合成し、Ullmann 反応により超強酸基を導入した。超強酸基を導入することにより、ポリアリーレンエーテル電解質膜の相分離構造が発達すること、プロトン導電率が向上することを明らかにした。特に、親水部と疎水部の配列を制御したブロック共重合体でその効果が顕著であった。超強酸置換型ポリアリーレンエーテル電解質膜は、燃料電池運転試験においても優れた性能を示した。

研究成果の概要（英文）： The objective of the research is to evaluate the effect of superacid groups on the properties of aromatic polymers as ion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). The title polymers were synthesized by Ullmann coupling reaction of iodo- or bromo-substituted poly(arylene ether)s. It was found that the superacid groups significantly improved the hydrophilic/hydrophobic phase separation and proton conductivity of the poly(arylene ether) ionomer membranes. The effect was more pronounced for the block copolymers compared to the homopolymers and random copolymers. The superacid-modified poly(arylene ether) ionomer membranes showed excellent fuel cell performance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：燃料電池、超強酸、プロトン伝導、電解質膜

## 1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導体は、電気化学セル(電池や電気分解)や水素センサーの隔膜、p型半導体のドーパントなどとして有効に用いられている。とりわけ近年のエネルギー・環境問題の解決に向けて、高効率で無公害の発電装置である燃料電池への応用に大きな期待が寄せられている。プロトン伝導性高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)は、電気自動車や携帯機器の電源、熱・電気併給システムとして適しており、経済的な波及効

果も大きい。

PEFCに用いられる高分子電解質膜には、

- (1) プロトン伝導性(0.01 Scm<sup>-1</sup>以上)
- (2) 化学・熱・機械安定性(5000時間以上、膜痩せや破断が起らないこと)
- (3) 気体不透過性(水素や酸素の透過係数が10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・sec・kPa以下)、の物性を満たすこと

が要求される。これらの要求に近い性能を示す材料として、現在ではフッ素系高分子電解質(du Pont社のNafionなど)が用いられてい

るが、

(4) リサイクル性(または環境適合性)

(5) 低コスト(3000 円/m<sup>2</sup>以下)

を考慮するとフッ素を全くまたはほとんど含まない高分子化合物に注目が集められている。

例えば、スルホン酸基やホスホン酸基を置換した芳香族高分子がこれまで数多く検討されているが、酸性度が低いため伝導度が低く安定性も不十分であるため、フッ素系高分子電解質を超える性能は得られておらず、課題解決のための明確な指針も示されていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、熱的・化学的に安定な芳香族高分子に超強酸基を導入してプロトン伝導特性を大きく向上させることである。特に、主鎖構造として芳香族ポリエーテルに焦点を絞り、側鎖に導入する超強酸基の置換数と位置を精密に制御した一連の新規高分子化合物群を合成する。これまでその可能性が指摘されながらも全く検討がなされていなかった超強酸基が膜の高次構造やモルフォロジー、プロトン移動度などの物性に及ぼす効果を明らかにする。

本研究で検討する高分子プロトン伝導体の特色と独創性は、

- (1) 超強酸基を導入した芳香族高分子電解質を世界で初めて展開すること
- (2) 主鎖骨格として研究代表者らが独自に提案し、合成や基礎物性に関する知見を集積してきた芳香族ポリエーテルを用いること
- (3) ブロック共重合化の効果も併用して親疎水場を構築することにより、高温・低湿度でのプロトン移動度を著しく向上できる可能性があること

である。これにより、芳香族炭化水素の高い疎水性と超強酸基の親水性を一つの分子に併せ持った構造が達成されることとなり、イオン伝導特性を掌る新しい分子設計指針となるだけでなく、燃料電池を始めとする各種電気化学デバイス分野の高効率化にもつながることが期待される。

## 3. 研究の方法

(1) 超強酸置換ポリアリーレンエーテル電解質の合成と製膜

9-フルオレンをヨウ素化し、フェノールとの縮合反応により 2,7-ジヨード-9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを合成した。これとデカフルオロビフェニルまたはビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)中炭酸カリウム存在下で求核置換反応により重合し、前駆体ポリマ

ーを得た。また、同様の手法で親水部・疎水部となるオリゴマーをそれぞれ合成し、これらを重合させることにより前駆体ブロック共重合体を得た。得られた前駆体ポリアリーレンエーテルとテトラフルオロ-2-(テトラフルオロ-2-ヨードエトキシ)エタンスルホン酸カリウムを銅触媒存在下で反応させて超強酸基を導入、パーフルオロスルホン酸基を有するポリアリーレンエーテル電解質(FSPE)を合成した。FSPEは溶液キャスト法により製膜し、1N 硝酸水に浸漬してプロトン化した。

(2) 物性解析と燃料電池特性

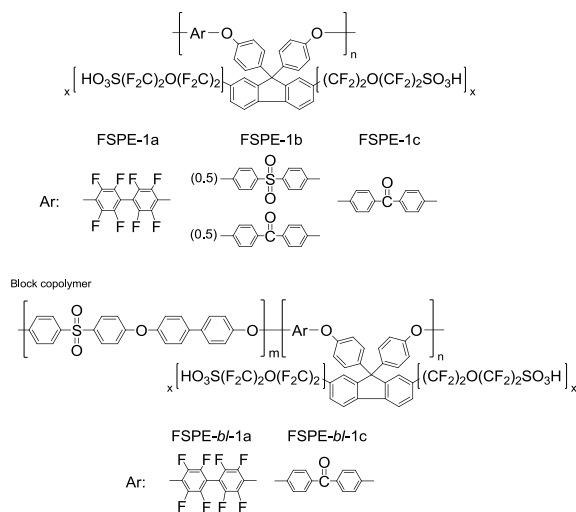
FSPE膜のモルフォロジーは重金属イオンでスルホン酸基を染色し、走査型透過電子顕微鏡(STEM)により観察した。相対湿度(RH)を変化させながら80℃におけるプロトン導電率を交流インピーダンス法により測定した。また、同一チャンバー中で磁気浮遊天秤を用いて含水率を測定した。これら構造・物性を従来のSPE膜と比較した。

FSPE膜を2枚のガス拡散電極で挟持して膜電極接合体(MEA)を作製し、様々な運転条件下で燃料電池発電特性を評価した。

## 4. 研究成果

(1) 超強酸置換ポリアリーレンエーテル電解質の合成

ヨウ素を置換したフルオレニルジフェノールは4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとの重合では比較的分子量体(PE-1c; Mw<15kDa)のみを生成したが、デカフルオロビフェニルやビス(4-フルオロフェニル)スルホンとの重合では高分子量体(PE-1a, b; Mw>67kDa)を与えた(式1)。また、ブロック共重合体も高分子量体(PE-b1-1a, c; Mw>150kDa)として得られた。



式1 超強酸置換ポリアリーレンエーテル電解質の合成

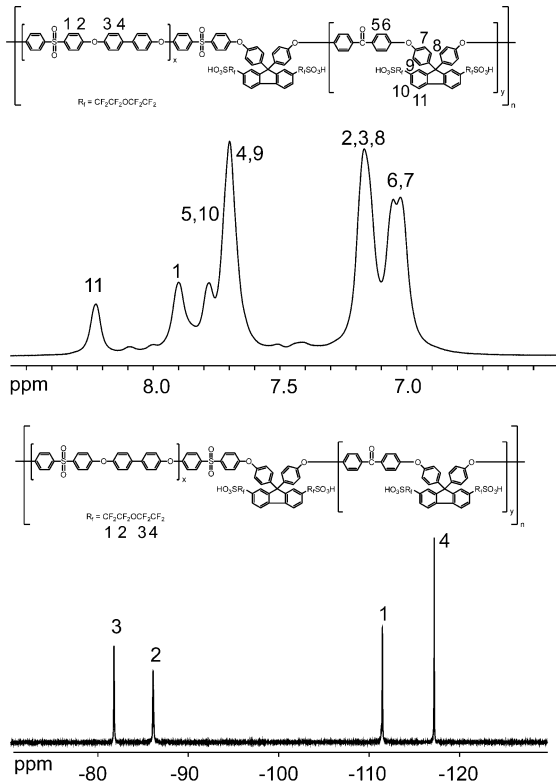


図1 FSPE-b1-1cの<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F NMR スペクトル

パーフルオロスルホン酸基の導入は銅触媒を使用した不均一反応(Ullmann 反応)のため一般的に導入率は低いですが、ナノサイズ粒径の銅粉末を使用するなど反応条件の最適化により、90%以上の高い導入率を達成できた。得られたFSPEはDMAc等の非プロトン性極性有機溶媒に対して高い溶解性を示し、核磁気共鳴(NMR)スペクトルにより構造を解析した。<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F NMR スペクトル(図1)により設計通りの分子構造を有していることを確認した。FSPEは溶液キャスト法により、褐色透明で十分な強度を有する膜として製膜することができた。

## (2) 物性解析と燃料電池特性

図2にFSPE-1a(イオン交換容量, IEC=1.52 meq/g)膜とFSPE-b1-1a(IEC=1.22 meq/g)膜のSTEM写真(スルホン酸基を鉛イオンで置換しているため、黒い部分が親水部、白い部分が疎水部)を示す。FSPE-1aでは小さな親水クラスター(約2-3 nm)が均一に分布しているが、FSPE-b1-1aでは親水クラスターが凝集して10nm程度の大きさになっていることが認められた。FSPE-b1-1aが低いIECであるにも拘らずこのような発達した相分離構造を示しており、ブロック化の効果によるものと考えられる。このようなブロック化による相分離構造促進効果は超強酸基を含まない芳香族ポリエーテル電解質(SPE)膜においても認められており、超強酸基を置換することによっても変化しないことが明らかとなった。

族ポリエーテル電解質(SPE)膜においても認められており、超強酸基を置換することによっても変化しないことが明らかとなった。

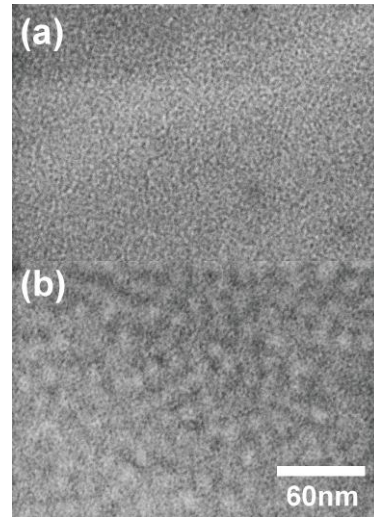


図2 (a) FSPE-1a (IEC=1.52meq/g)および(b) FSPE-b1-1a (IEC=1.22meq/g)のSTEM像

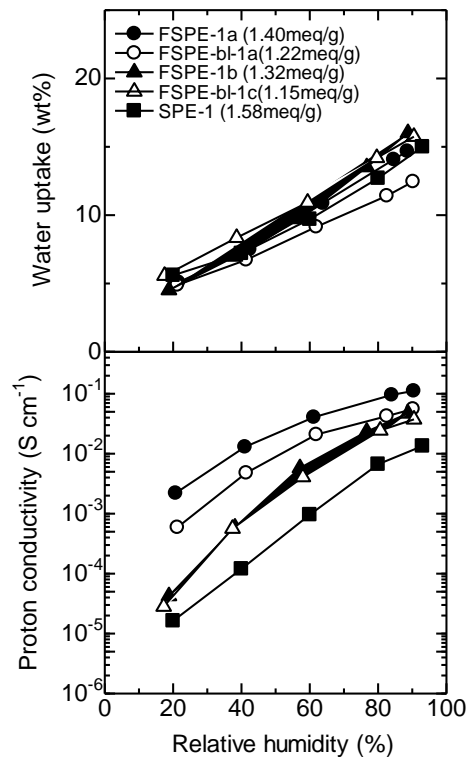


図3 FSPEおよびSPE膜の80°Cにおける含水率とプロトン導電率の湿度依存性

FSPE膜の含水率とプロトン導電率の80°Cにおける相対湿度(Relative humidity: RH)

依存性を図 3 に示す。主鎖構造にもよるが、FSPE 膜は SPE 膜に比べて若干高い含水率を示した。特に、FSPE-b1 (ブロック型) でその傾向が認められた。FSPE 膜は SPE 膜よりも高いプロトン導電率を示し、その差は低湿度で顕著となった。なかでも FSPE-1a (IEC=1.40 meq/g) 膜が最も高い導電率を示し、その値は 80°C、20%RH で  $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm であった。FSPE-b1-1c (IEC=1.15 meq/g) は FSPE-1b (IEC=1.32 meq/g) に比べて低い IEC でありながらほぼ同程度のプロトン導電性を示しており、ブロック化により導電率が向上することが確認できた。この導電率向上効果は、図 2 で示した相分離構造とイオンチャンネルの発達によるものであると考察することができる。

FSPE-b1-1c 膜のヘリウム中における熱重量/質量分析結果を図 4 に示す。三段階の重量減少が認められており、それぞれ、吸着水の脱離 (室温から約 150°C)、側鎖超強酸基の脱離 (約 200°C から 300°C)、ポリアリーレンエーテル主鎖の分解 (300°C 以上) に基づくことを明らかにした。また、示差熱曲線ではガラス転移などの明確な転移は認められなかった。これらの熱物性は SPE 膜と同等であり、超強酸基の導入は耐熱性に影響を及ぼさないことが分かった。

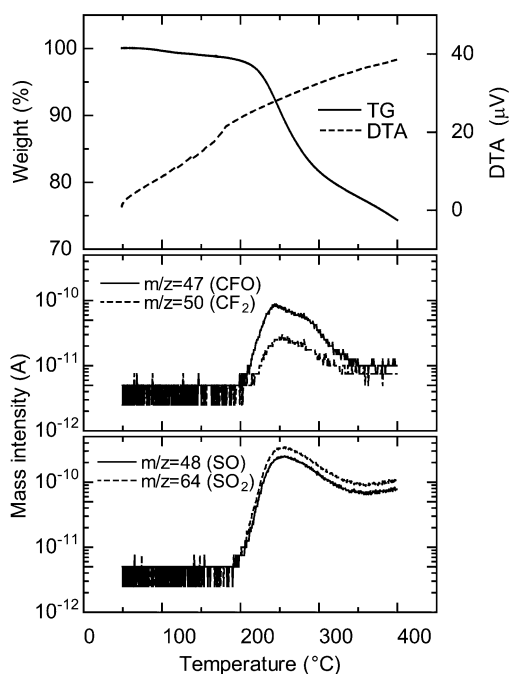


図 4 FSPE-b1-1c 膜の TG/DTA-MS 曲線

図 5 に 80°C における FSPE 膜の燃料電池特性を示す。開回路電圧はいずれの相対湿度条件においても 1.0V 以上であり、FSPE 膜の優れたガスバリア性によるものと考察できる。電

圧/電流特性は高湿度で優れており、フッ素系電解質膜に匹敵する性能が得られた。また、電解質膜のプロトン導電率に由来するセル抵抗は低く抑えられており、FSPE 膜が実セルでも優れた性能を示すことを確認した。

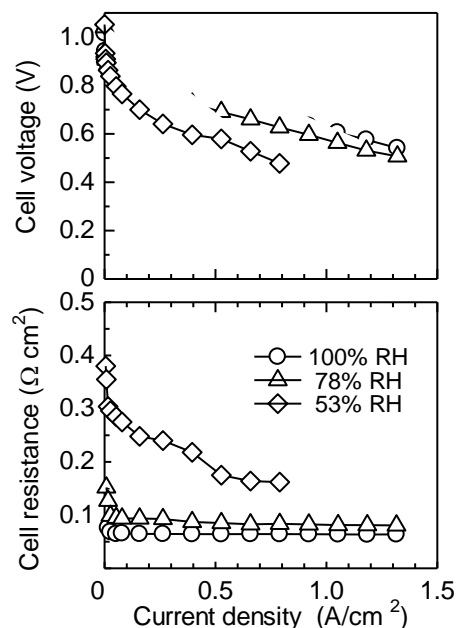


図 5 FSPE 膜の燃料電池発電特性

## 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 7 件)

- ① "次世代燃料電池を目指した高分子電解質膜の最近の進展", 宮武 健治、渡辺 政廣、未来材料、12, 35-40 (2012)、査読無。  
<http://www.nts-book.co.jp/mirai/bn2012.html>
- ② "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
- ③ "Synthesis of Superacid-Modified Poly(arylene ether sulfone)s via Post-Bromination", T. Shimura, M. Watanabe, K. Miyatake, *RSC Advances*, 2, 5199-5204 (2012)、査読有。  
DOI: 10.1039/c2ra20444d
- ④ "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

- ⑤ "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
- ⑥ "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
- ⑦ "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

[学会発表] (計 18 件)

- ① "Poly(arylene ether) Multiblock Ionomer Membranes with Densely Sulfonated Hydrophilic Block: Evaluation of Connecting Groups", *Advances in Polymer electrolyte Membrane Fuel Cell Systems 2013*, February 17-20, 2013, Asilomar, USA, T. Hoshi, B. Bae, M. Watanabe, K. Miyatake.
- ② "Sulfonated Poly(arylene ether) Multiblock Copolymer Membranes: Effect of Hydrophilic Blocks" (Invited lecture), *Advances in Polymer electrolyte Membrane Fuel Cell Systems 2013*, February 17-20, 2013, Asilomar, USA, K. Miyatake
- ③ "燃料電池用プロトン導電性芳香族ブロック共重合体膜"、第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム 2012、横浜、2012 年 9 月 24 日、宮武 健治、渡辺 政廣
- ④ "ポリアリーレンエーテルブロック共重合電解質膜における親水部ブロックの効果"、高分子学会第 61 回討論会、名古屋、2012 年 9 月 21 日、宮武 健治、平山 太悟、宮原 崇泰、渡辺 政廣
- ⑤ "炭化水素系燃料電池膜材料 SABC の劣化

解析 -初期品の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR の帰属-"、高分子学会第 61 回討論会、名古屋、2012 年 9 月 21 日、高崎 万里、中川 義嗣、木村 一雄、佐藤 信之、ベ ビヨンチャン、宮武 健治、渡辺 政廣

- ⑥ "イオン伝導性高分子の合成と燃料電池への展開"(日立化成賞受賞講演)、第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月 20 日、宮武 健治
- ⑦ "イオン導電性芳香族高分子: 設計、合成と燃料電池への応用"(依頼講演)、高分子学会 12-3 ポリマーフロンティア 21、東京、2012 年 9 月 7 日、宮武 健治
- ⑧ "Performance and Durability of MEAs with Hydrocarbon Membranes and Binders" (Invited lecture), Gordon Research Conference: Fuel Cells, August 5-10, 2012, Rose Island, USA, K. Miyatake
- ⑨ "ポリエーテル系炭化水素電解質膜を用いた PEFC の氷点下起動特性"、電気化学会第 79 回大会、浜松、2012 年 3 月 31 日、望月 崇史、内田 誠、宮武 健治、内田 裕之、渡辺 政廣
- ⑩ "燃料電池の高性能化を目指した新型高分子電解質への挑戦: 炭化水素系材料の可能性"(招待講演)、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 27 日、宮武 健治
- ⑪ "新規スルホン酸化ポリエーテルブロック共重合体膜の合成と特性評価"、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 27 日、星 高行、ベ ビヨンチャン、宮武 健治、渡辺 政廣
- ⑫ "次世代燃料電池を目指した高分子電解質膜の開発"(依頼講演)、新化学技術推進協会エネルギー・資源技術部会 エネルギー分科会講演会、東京、2012 年 2 月 6 日、宮武 健治
- ⑬ "Ion Conductive Aromatic Polymers for Fuel Cells" (Invited lecture), 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-12), January 24-27, 2012, Nagoya, Japan, K. Miyatake and M. Watanabe
- ⑭ "Sulfonated poly(arylene ether sulfone) block copolymers with imide and imidazole groups in hydrophobic blocks"、第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月 20 日、ヌ フェイフェイ、齋藤 隼平、ベ ビヨンチャン、宮武 健

治、渡辺 政廣

- ⑮ "Sulfonated Block Poly(arylene ether sulfone) Membranes via Oligomeric Sulfonation" (Invited lecture), European Materials Research Society 2011 Spring Meeting, May 9-13, 2011, Nice, France, K. Miyatake, B. Bae, and M. Watanabe
  
- ⑯ "高スルホン酸基密度を有するスルホン酸化ポリエーテルブロック共重合体膜の合成と物性"、高分子学会第 60 回討論会、岡山、2011 年 9 月 29 日、平山 太悟、ベビョンチャン、宮武 健治、渡辺 政廣
  
- ⑰ "超強酸性基を導入した芳香族高分子電解質膜の合成および物性"、第 60 回高分子学会年次大会、大阪、2011 年 5 月 26 日、志村 拓哉、三神 武文、宮武 健治、渡辺 政廣
  
- ⑱ "炭化水素系電解質膜の高性能化・高耐久化を目指した分子構造の検討"、第 18 回燃料電池シンポジウム、東京、2011 年 5 月 18 日、宮武 健治、ベビョンチャン、渡辺 政廣

[その他]

ホームページ等

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

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

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_Dispatch/Scholar?fid=0&id=B2D169872D1B3FE3](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_Dispatch/Scholar?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：50277761

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし