

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289254

研究課題名(和文) フッ素フリー燃料電池の高性能化・高耐久化に関する研究

研究課題名(英文) Study on performance and durability of fluorine-free fuel cells

研究代表者

宮武 健治 (MIYATAKE, Kenji)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：50277761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素を全く含まない炭化水素系電解質を設計し、主鎖にエーテルなどの極性基を含まない新規な芳香族系高分子電解質膜の開発に成功した。フッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電性、化学安定性を達成した。また、部分フッ素化スルホン酸化高分子電解質膜が電極触媒層との界面の改善に著しく効果的であることを明らかにした。これらの新型電解質により優れた燃料電池発電特性を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：A novel hydrocarbon ionomer membranes containing no fluorine atoms have been designed and synthesized. The membrane exhibited high proton conductivity and chemical stability, similar to or even better than those of the existing perfluorinated ionomer membranes. In addition, introducing a small portion of fluorinated aliphatic groups into hydrocarbon ionomer membranes was found to be effective in improving interfacial problems between the membranes and catalyst layers. With these ionomer membranes, high fuel cell performance was obtained.

研究分野：燃料電池

キーワード：燃料電池 機能性高分子 イオノマー 膜電極接合体

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は水素と酸素の化学エネルギーを直接電気エネルギーへ変換し、副産物は水のみであるクリーンな発電デバイスであるため、次世代の電力供給源として有望視されている。なかでもプロトン導電性の高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、原理的に高出力密度と小型軽量化が可能であり、電気自動車や家庭用電熱供給への実用化が進められており波及効果が極めて大きい。PEFC が社会に浸透し広範に普及するためには現状よりも更なる高性能化、高耐久化、低コスト化が達成されなければならず、主要構成材料である高分子電解質膜と電極触媒において技術革新を成し遂げられるかどうかにかかっている。

現在用いられている高分子電解質膜はフッ素系高分子 (PFSA) であり、プロトン導電性や化学的安定性は優れているが、ガラス転移温度が低い (約 100 ) ため高温運転には不向きであり、反応物質 (水素、酸素) の透過率が大きい、高コスト、廃棄やリサイクルが困難、などの問題点がある。これらの課題を本質的に解決する新型膜材料として、フッ素を含まない炭化水素系高分子電解質に大きな期待が寄せられている。炭化水素系高分子電解質は合成が容易で構造の自由度が高く、薄膜 (10 μm 以下) にしても優れた機械強度を保持できる、などフッ素系高分子電解質膜にはない魅力的な特徴を持つ。炭化水素系高分子電解質膜に関する研究は国内外で活発に進められているが、燃料電池用電解質膜としての機能を付与するための分子構造的な検討が十分でない。そのため、プロトン導電率や化学安定性があまり高くなくフッ素系高分子電解質膜を凌駕する存在に成り得ていない。

### 2. 研究の目的

本研究ではこれら課題を解決することを目的として、分子構造的な観点からプロトン導電膜、電極触媒層イオノマーそれぞれに関して適切な炭化水素系高分子電解質の設計と開発を行う。プロトン導電膜に関しては、研究代表者の開発した技術で既に優れた物性を達成できているので、膜内の物質移動に関する物理化学的な解析に焦点を絞り、高分子主鎖構造、置換基、膜のモルフォロジー (相分離構造) と、気体および水分子の移動特性の定量的な相関解明を目指す。イオノマーに関しては触媒との界面形成に焦点を絞り、高機能性電極触媒構造を創製する。具体的には、分子径や極性基の配向を揃えた構造規制型の高分子電解質を合成し、この電解質またはその前駆体を低粘性で界面張力が小さな溶液として触媒上に均一超薄膜被覆することにより、気体・電子・イオンが効率よく反応するためのナノ触媒場を構築する。薄膜におけるプロトンと水の移動度を解析し、気体拡散電極の酸素四電子還元活性を最大限に向上させる。これにより貴金属触媒の低減を

わせて実現するナノ空間制御した革新的な電極構造により電子移動と物質拡散を両立させ、現高性能な PEFC を可能とする炭化水素系高分子電解質を提案することを目指す。

### 3. 研究の方法

スルホン酸化非フッ素系高分子電解質膜 (SHC) は、スルホン酸基を含むジクロロモノマー (bis(4-chlorophenyl)ketone, 2,5-dichlorobenzene sulfonic acid など) と両末端にクロロ基を置換した芳香族オリゴマーを重縮合することにより合成した。部分フッ素化スルホン酸化高分子電解質膜 (PFSHC) は対応する前駆体高分子を合成し、スルホン酸化反応を行うことにより得た。各電解質膜は溶媒キャスト法により製膜した。燃料電池特性は、日本自動車研究所標準セルを用いて評価した。

### 4. 研究成果

市販されているフッ素系電解質膜 (PFSA) およびスルホン酸化非フッ素系高分子電解質膜 (SHC) の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を図 1(a) に示す。TEM 像において、PFSA は約 5nm 程度の大きさの親疎水相分離構造を形成していることがよくわかる (プロトンを鉛イオンで置換しているため、黒色部分を親水部ドメイン、白色部分を疎水部ドメインとみなすことができる)。一方、SHC 膜において観察されるモルフォロジーは帯状であり、その幅も約 20nm 程度であり PFSA に比べてかなり大きな相分離構造が発達していることが分かった。このドメインサイズは、共重合体の繰返し単位の構造やその配列によってある程度制御が可能であった。80 におけるプロトン導電率はいずれの電解質膜も良好な値であり、SHC 膜は幅広い湿度範囲にわたって

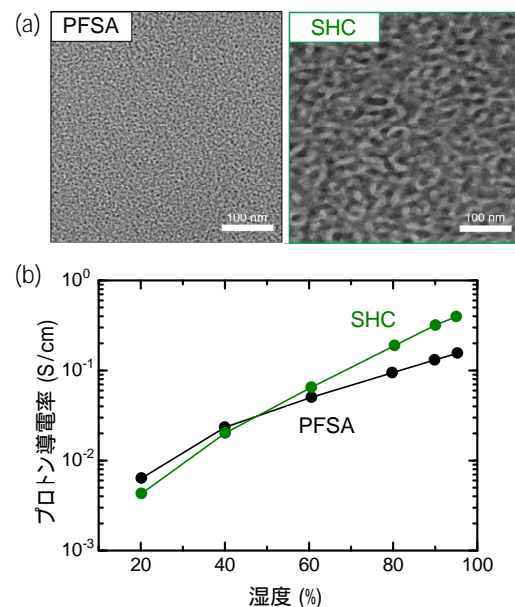


図 1 PFSA および SHC 膜の (a) 透過型電子顕微鏡写真および (b) プロトン導電率の湿度依存性。

PFSA と同等以上の導電率を示した(図 1(b))。大きな親水部ドメインが連結している構造が、超強酸基を持たないSHC 膜でも高プロトン導電率の発現につながる事が分かった。

PFSA および SHC 膜の 80 , 100%RH における燃料電池発電特性を図 2(a)に示す。セル抵抗はいずれの膜を用いた場合も同程度(約 35m Ω cm<sup>2</sup>)であり、膜の厚みとプロトン導電率から計算される値にほぼ対応していた。他方、いずれも同じ電極触媒層を用いているにもかかわらず、抵抗分を取り除いたセル電圧はSHC 膜のほうが低い値であった。そこで触媒の活性を評価するためにセル電圧 0.85V におけるカソード触媒の質量活性を算出し、湿度の関数として図 2(b)に比較した。SHC 膜を用いたセルの 100%RH における質量活性は PFSA 膜の質量活性に比べて半分以下の値であり、同じ電極触媒層を用いているにもかかわらず SHC 膜と組み合わせると触媒が有効に機能していないことが明らかとなった。湿度を低下させるといずれの膜を用いた場合にも質量活性は低下するが、最も低い湿度(30%RH)においても SHC 膜のほうが低い値であった。

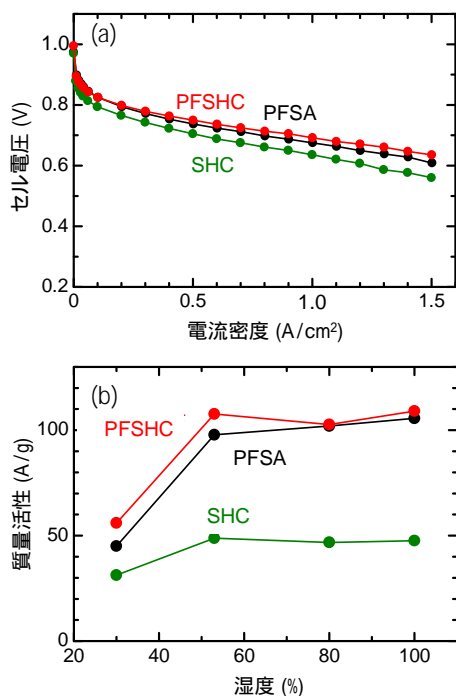


図 2 PFSA, HSC, PFSHC 膜を用いた燃料電池の(a)電流密度/電圧曲線および(b)質量活性の湿度依存性。

非フッ素系電解質膜として高いプロトン導電率を示す SHC 膜は、フッ素系電解質膜に比べて大きな相分離構造を有している。このモルフォロジーはバルク構造として観察されたものであるが、電流検出型原子間力顕微鏡(EC-AFM)像において膜表面においても同様な構造が認められている。すなわち、膜表面にはプロトンや水が存在しない約 20nm の疎水部ドメインが分布していることになる。

この疎水部ドメインと接する触媒粒子には、電解質膜からプロトンが十分に供給されないため電気化学反応に対して不活性となり、その結果、触媒の利用率低下につながるものと考えられる(図 3(a))。

電解質膜と触媒層の物質移動の壁を改善(不活性サイトを減少)することを目的として、HC 系電解質膜の新たな構造を設計した。スルホン酸化芳香族からなる親水部と PFSA と同様の疎水部からなる共重合ならば、親水・疎水部のドメインサイズを調節でき界面構造が改善するはずとの設計指針に基づいた部分フッ素化スルホン酸化高分子電解質膜(PFSHC)を合成した。PFSHC 膜はランダム共重合体であるが、構成成分(部分フッ素基とスルホン酸化炭化水素基)の親疎水差が顕著であるため、PFSA 膜と同様の微細な相分離構造を形成することが分かった。親水・疎水部ドメインのサイズはいずれも約 2nm 程度で均一に揃っており、PFSA 膜のドメインサイズよりも小さく、分子設計から期待される通りのモルフォロジーが得られた。

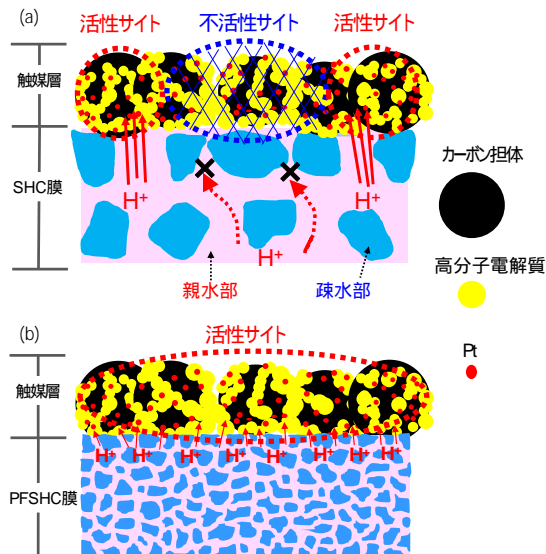


図 3 (a)SHC 膜および(b)PFSHC 膜 と電極触媒層の界面構造模式図。

PFSHC 膜を用いて上述と同様の条件で燃料電池発電試験を行ったところ優れた特性が得られ、セル電圧は SHC 膜だけでなく PFSA 膜を用いた場合よりも高い値であった(図 2(a))。開回路電圧は 1.0V を超えており、気体バリア性が高いことも確認できた。図 2(b)に示すようにカソード触媒の質量活性も高い値を示しており、幅広い湿度条件において SHC 膜を用いた場合に比べて著しい向上が認められ、PFSA 膜の場合と同等以上の活性を達成できた。微細な相分離構造を有する PFSHC 膜と触媒層界面において、水やプロトンの物質移動特性が改善し、多くの触媒が電気化学的に活性になったためであると考えている(図 3(b))。パーフルオロアルキル鎖長、共重合組成や各成分の配列、スルホン酸化度など

を調節することにより、PFSHC 膜のプロトン導電率や触媒層の特性を更に改善できる可能性があり、異種材料界面の壁を乗り越えるための新しい材料設計指針を得ることができた。

#### 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 20 件)

"High Hydroxide Ion Conductivity with Enhanced Alkaline Stability of Partially Fluorinated and Quaternized Aromatic Copolymers as Anion Exchange Membranes", A. M. A. Mohmoud, A. M. M. Elsaghier, K. Otsuji, K. Miyatake, *Macromolecules*, in press (2017)、査読有。

DOI:

"Fluorine-free Sulfonated Aromatic Polymers as Proton Exchange Membranes", J. Miyake, K. Miyatake, *Polym. J.*, 49, in press (2017)、査読有。

DOI: 10.1038/pj.2017.11

"Partially Fluorinated and Ammonium-Functionalized Terpolymers: Effect of Aliphatic Groups on the Properties of Anion Conductive Membranes", H. Ono, J. Miyake, K. Miyatake, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 55, 1442-1450 (2017)、査読有。

DOI: 10.1002/pola.28513

"Anion Conductive Polymers Containing Aliphatic and Ammonium-functionalized Fluorene Groups", M. Shimada, R. Akiyama, H. Ono, J. Miyake, K. Miyatake, *Chem. Lett.*, 46, 374-377 (2017)、査読有。

DOI: 10.1246./cl.161073

"電極触媒層との界面構造を考慮した燃料電池用電解質膜の設計"、宮武健治、*高分子*、66, 58-60 (2017)、査読無。

"Effect of Thermal Crosslinking on the Properties of Sulfonated Poly(phenylene sulfone)s as Proton Conductive Membranes", Y. Zhang, J.-D. Kim, K. Miyatake, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 44218 (1-8) (2016)、査読有。

DOI: 10.1002/APP.44218

"Simple, Effective Molecular Strategy for the Design of Fuel Cell Membranes: Combination of Perfluoroalkyl and Sulfonated Phenylene Groups", T. Mochizuki, M. Uchida, K. Miyatake, *ACS Energy Lett.*, 1, 348-352 (2016)、査読有。

DOI: 10.1021/acsenerylett.6b00198

"Anion Conductive Aromatic Copolymers from Dimethylaminomethylated Monomers:

Synthesis, Properties and Applications in Alkaline Fuel Cells", R. Akiyama, N. Yokota, E. Nishino, K. Asazawa, K. Miyatake, *Macromolecules*, 49, 4480-4489 (2016)、査読有。

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00408

"Effect of Ammonium Groups on the Properties of Anion Conductive Membranes Based on Partially Fluorinated Aromatic Polymers", A. M. A. Mohmoud, A. M. M. Elsaghier, K. Miyatake, *RSC Advances*, 6, 27862-27870 (2016)、査読有。

DOI: 10.1039/c6ra03256g

"Effect of Sulfonated Triphenylphosphine Oxide Groups in the Aromatic Block Copolymers as Proton Exchange Membrane", J. Miyake, I. Hosaka, K. Miyatake, *Chem. Lett.*, 45, 33-35 (2016)、査読有。

DOI: 10.1246/cl.150895

"Ladder-Type Aromatic Block Copolymers Containing Sulfonated Triphenylphosphine Oxide Moieties as Proton Conductive Membranes", Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama, K. Miyatake, *Polymer*, 77, 152-155 (2015)、査読有。

DOI: /10.1016/j.polymer.2015.09.034

"Effect of the Hydrophilic Component in Aromatic Ionomers: Simple Structure Provides Improved Properties as Fuel Cell Membranes", J. Miyake, T. Mochizuki, K. Miyatake, *ACS Macro Lett.*, 4, 750-754 (2015)、査読有。

DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00385

"A Proton Conductive Aromatic Block Copolymer Containing Dibenzofuran Moieties", J. Miyake, M. Saito, R. Akiyama, M. Watanabe, K. Miyatake, *Chem. Lett.*, 44, 964-966 (2015)、査読有。

DOI: 10.1246/cl.150242

"Synthesis and Properties of Sulfonated and Brominated Poly(arylene ether)s as Proton Conductive Membranes", T. Hoshi, J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, 183-191 (2015)、査読有。

DOI: 10.1246/bcsj.20140237

"Synthesis and Properties of Sulfonated Block Poly(arylene ether)s Containing m-Terphenyl Groups as Proton Conductive Membranes", J. Miyake, M. Sakai, M. Sakamoto, M. Watanabe, K. Miyatake, *J. Membr. Sci.*, 476, 156-161 (2015)、査読有。

DOI: 10.1016/j.memsci.2014.11.032

"Aromatic Copolymers Containing Ammonium-Functionalized Oligophenylene Moieties as Highly Anion Conductive Membranes", N. Yokota, M.

Shimada, R. Akiyama, E. Nishino, K. Asazawa, J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *Macromolecules*, 47, 8238-8246 (2014)、査読有.

DOI: 10.1021/ma5019878

"Anion Conductive Aromatic Block Copolymers Containing Diphenyl Ether or Sulfide Groups for Application to Alkaline Fuel Cells", N. Yokota, H. Ono, J. Miyake, E. Nishino, K. Asazawa, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 17044-17052 (2014)、査読有.

DOI: 10.1021/am5046586

"Double Layer Ionomer Membrane for Improving Fuel Cell Performance", T. Mochizuki, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 13894-13899 (2014)、査読有.

DOI: 10.1021/am503295y

"Ammonium-functionalized Poly(arylene ether)s as Anion Exchange Membranes", J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *Polym. J.*, 46, 656-663 (2014)、査読有.

DOI: 10.1038/pj.2014.56

"Intrapolymer Heck Reaction for Proton Conductive Ladder-type Aromatic Block Copolymers", J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *RSC Advances*, 4, 21049-21053 (2014)、査読有.

DOI: 10.1039/c4ra02582b

[学会発表](計 25 件)

"炭化水素系電解質膜：耐久性と界面構造の改善に向けて" (招待講演)、宮武健治、高分子学会 16-2 水素・燃料電池材料研究会、首都大学東京 (東京都) 2017 年 1 月 27 日

"Chemically Stable Aromatic Ionomers as Proton Exchange Membranes", The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), K. Miyatake, J. Miyake, R. Taki, R. Akiyama, R. Shimizu, Fukuoka Convention Center (Fukuoka, Japan), December 13-16, 2016

"Aromatic Ionomers as Alternative Fuel Cell Membranes: Issues and Possibilities" (Invited lecture), K. Miyatake, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016 (PRiME 2016), Hawaii Convention Center (Hawaii, USA), October 2-7, 2016

"燃料電池への応用を目指した芳香族系イオン伝導膜の開発" (招待講演)、宮武健治、第 363 回ゴム技術フォーラム月例会、山梨大学 (山梨県) 2016 年 9 月 21 日

"新規スルホン酸化ポリフェニレンの合成と物性評価"、三宅純平、滝隆之介、秋山

良、清水瞭、宮武健治、第 65 回高分子討論会、神奈川大学 (神奈川県) 2016 年 9 月 14-16 日

"Anion Exchange Membranes Containing Perfluoroalkyl Groups" (Invited lecture), K. Miyatake, H. Ono, and J. Miyake, Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications, Haus am Meer (Bad Zwischenahn, Germany), June 28-29, 2016

"キンケフェニレン構造を有する芳香族系プロトン導電性高分子の合成と物性評価"、三宅純平、滝隆之介、秋山良、望月崇史、宮武健治、第 65 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場 (兵庫県) 2016 年 5 月 25-27 日

"芳香族高分子電解質膜の合成と物性評価"、三宅純平、宮武健治、日本膜学会第 38 年会、早稲田大学 (東京都) 2016 年 5 月 10-11 日

"燃料電池用炭化水素系高分子膜の現状と課題" (招待講演)、宮武健治、高度材料イノベーションセンター平成 27 年度第 9 回セミナー、三重県産業支援センター (三重県) 2016 年 1 月 27 日

"Ladder-Type Aromatic Block Copolymers Containing Triphenylphosphine Oxide Moiety as Proton Conductive Membranes", Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama, K. Miyatake, 2015 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15-20, 2015

"Effect of the Interfacial Structure of Proton Conducting Ionomers on the Fuel Cell Performance", T. Mochizuki, J. Miyake, M. Uchida, H. Uchida, K. Miyatake, 2015 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Hawaii Convention Center (Hawaii, USA), December 15-20, 2015

"次世代燃料電池を目指した非フッ素系電解質膜の開発" (招待講演)、宮武健治、高分子学会第 24 回ポリマー材料フォーラム、タワーホール船堀 (東京都) 2015 年 11 月 27 日

"スルホフェニレン構造を有するプロトン導電性芳香族共重合体の合成と物性評価"、滝隆之介、三宅純平、秋山良、宮武健治、高分子学会第 24 回ポリマー材料フォーラム、タワーホール船堀 (東京都) 2015 年 11 月 27 日

"スルホン酸化芳香族系高分子電解質膜における親水部構造の効果"、三宅純平、種田麗華、秋山良、望月崇史、宮武健治、第 64 回高分子討論会、東北大学 (宮城県) 2015 年 9 月 15-17 日

"次世代燃料電池に貢献する新型電解質膜への挑戦" (招待講演)、宮武健治、化学工

- 学会第 47 回秋季大会、北海道大学（北海道）、2015 年 9 月 10 日  
 "次世代燃料電池を目指した電解質膜の開発：技術課題と展望"（招待講演）、宮武健治、日本イオン交換学会第 28 回イオン交換セミナー、上智大学（東京都）、2015 年 7 月 10 日  
 "水素社会を支える燃料電池の技術課題と展望"（招待講演）、宮武健治、タスクフォース「未来社会創成の会」第 3 回フォーラム、早稲田大学（東京都）、2015 年 6 月 19 日  
 "Proton Conductive Ladder-Type Polymers Containing Triphenylphosphine Oxide Moiety", Febrina Tri Hartanti, Zhang Yaojian, 秋山良、三宅純平、渡辺政廣、宮武健治、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター（北海道）、2015 年 5 月 25-27 日  
 "ホスフィンオキシド基を親水部に含むスルホン酸化芳香族ブロック共重合体の合成と物性"、保坂伊吹、Febrina Tri Hartanti, Zhang Yaojian, 秋山良、三宅純平、渡辺政廣、宮武健治、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター（北海道）、2015 年 5 月 25-27 日  
 "プロトン導電性梯子型高分子の合成と物性"、三宅純平、酒井麻由、Zhang Yaojian、渡辺政廣、宮武健治、第 63 回高分子討論会、長崎大学（長崎県）、2014 年 9 月 24-26 日
- 21 "スルホン酸化ポリエーテルブロック共重合体における疎水部構造の効果(2)"、齊藤正樹、秋山良、三宅純平、渡辺政廣、宮武健治、第 63 回高分子討論会、長崎大学（長崎県）、2014 年 9 月 24-26 日
- 22 "Hydrocarbon Ionomer Membranes: Current Issues and Future Prospects" (Keynote lecture), K. Miyatake, J. Miyake, and M. Watanabe, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, SwissTech Convention Center (Lausanne, Switzerland), August 31-September 5, 2014
- 23 "Aromatic Ionomer Membranes with Improved Chemical and Mechanical Stability" (Invited lecture), K. Miyatake, J. Miyake, and M. Watanabe, 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Vancouver Convention Center (Vancouver, Canada), June 1-5, 2014
- 24 "Ammonium-containing Aromatic Polymer Membranes for AFC Applications", K. Miyatake, N. Yokota, M. Shimada, H. Ono, R. Akiyama, J. Miyake, M. Watanabe, Fuel Cells 2014 Science & Technology A Grove Fuel Cell Event, NH Grand Krasnapolsky (Amsterdam, Netherland), April 3-4,

2014

- 25 "Synthesis and Properties of Aromatic Block Copolymers Containing Ammonium-functionalized Fluorenyl Groups as Anion Exchange Membranes", M. Shimada, J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, Fuel Cells 2014 Science & Technology A Grove Fuel Cell Event, NH Grand Krasnapolsky (Amsterdam, Netherland), April 3-4, 2014

〔その他〕

ホームページ等

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

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

<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profile/s/339/0033834/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮武 健治 (MIYATAKE, Kenji)

山梨大学・総合研究部・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

三宅 純平 (MIYAKE Junpei)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：3 0 5 8 1 4 0 9

(4) 研究協力者

なし