

平成 19 年 2 月 28 日

氏名 原 伸生



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

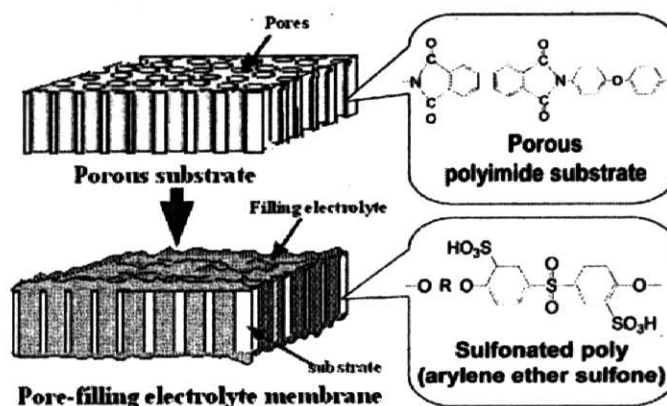
“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏 名	原 伸生	生 年 月 日
所 属 機 関 名	東京大学大学院	
所 在 地	東京都文京区本郷 7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程 1 年	
研 究 題 目	固体高分子型燃料電池用全芳香族細孔フィリング電解質膜の構造・性能の 解析	
指導教員の所属・氏名	工学系研究科化学システム工学専攻山口(猛)助教授	

I 研究の成果 (1000 字程度)

Nafion®は固体高分子形燃料電池(PEFC・DMFC)の電解質膜として広く用いられているが、コストが高いこと、フッ素系のため廃棄時の環境負荷が高いことが問題である。特にDMFCにおいてはメタノールクロスオーバーによる出力低下やエネルギー密度低下が問題となる。本研究室では、Nafion®に代わる炭化水素系の高分子電解質膜としてポリエチレン等の多孔質基材細孔中でビニル系電解質ポリマーを架橋充填重合した細孔フィリング電解質膜を提案し、高いメタノール透過阻止性能を持ちポータブル用に適用できることを示した。さらに耐熱性・耐酸化性・メタノール透過阻止性を向上させた膜として、スルホン化ポリエーテルスルホン(SPES)を多孔質ポリイミド基材の細孔中において架橋充填重合した、全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜を開発した。この電解質膜はプロトン伝導性は Nafion®と同程度の $0.02\text{--}0.03[\text{S}/\text{cm}]$ である一方で、メタノール透過性は Nafion®の約 $1/300$ に抑え、高い耐熱性・耐酸化性を有する。さらに、DMFC だけでなく PEFC にも適用できると見込まれる。



ここで用いた電解質ポリマーのスルホン化ポリエーテルスルホン(SPES)は、スルホン酸基が集合した数十 nm 程度の大きさの親水的なマイクロ相分離構造を形成して相互に接続することによってプロトン伝導パスを形成する。スルホン化度が高いとプロトン伝導性も高くなるが、キャスト膜ではポリマーが膨潤するためメタノールの透過性も高くなる。一方、全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜は、高いスルホン化度においても多孔質ポリイミド基材の膨潤抑制効果によって含水率が低く抑えられ、メタノールの透過が抑えられていると考えられる。本発表では、SPES のキャスト膜と細孔フィリング電解質膜について、スルホン酸基周辺の水の構造やポリマーのマイクロ構造を解明し、それに基づいてプロトン伝導性やメタノール透過性について考察する。

本研究ではスルホン化度の異なる SPES を合成し、得られたポリマーの溶液を用いてキャスト膜を作製し、同じポリマー溶液を用いて多孔質ポリイミド基材の細孔中に充填する方法で細孔フィリング膜を作製した。示差走査熱量計(DSC)を用いて昇温過程における水の融解熱を測定し、自由水・束縛水・不凍水の定量を行った。交流インピーダンス法によるプロトン伝導性の測定、メタノール透過性の測定を行った。

低温 DSC 測定から、キャスト膜とは異なり細孔フィリング電解質膜では自由水が全く無く束縛水も少なく抑えられ、水の構造が変化していることが分かった。キャスト膜と細孔フィリング電解質膜における、水の構造とポリマーのマイクロ相分離構造について総合的に考察した結果、プロトン伝導性とメタノール透過性が水の構造やスルホン酸基密度などと密接な関係を持つことが明らかとなった。

氏 名 原 伸生

Ⅱ（１） 学術雑誌等に発表した論文A（掲載を決定されたものを含む。）

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

（著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入）

■ T. Yamaguchi, H. Zhou, S. Nakazawa, N. Hara, An Extremely Low Methanol Crossover and Highly Durable Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells, *Advanced Materials*, 19(4), 592-596 (2007)

役割：投稿手続き

Ⅱ (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

- FCEXPO 東京 2007 年 2 月 7-9 日 11. ○原伸生、伊藤大知、山口猛央 「PEFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜の構造と性能」
- 高分子俯瞰シンポジウム 山上会館 2007 年 1 月 15-16 日 11. ○原伸生、伊藤大知、山口猛央 「PEFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜の構造と性能」
- BK21 and COE Joint Seminar In Seoul 2006 Seoul National University 2006 年 12 月 11-12 日 UT213 Nobuo Hara 「Development, Structure and Properties of A Novel Wholly Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane for PEMFCs and DMFCs」
- 第 47 会電池討論会 タワーホール船堀 2006 年 11 月 20-22 日 2B20 ○原 伸生、山口猛央 「PEFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜の構造と性能」
- American Institute of Chemical Engineers Annual meeting San Francisco 2006 年 11 月 16 日 08a 589c ○Nobuo Hara, Takeo Yamaguchi 「Development, Structure and Properties of Novel Wholly Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane for Pemfcs and Dmfcs」
- 東京大学 21 世紀 COE 第 4 回合同シンポジウム 東京大学弥生講堂 2006 年 10 月 10~11 日 P-65 ○原伸生・山口 猛央 「Development, structure and properties of novel wholly aromatic pore-filling electrolyte membrane for PEMFCs and DMFCs」
- 化学工学会 第 38 回秋季大会 福岡大学 2006 年 9 月 16~18 日 O305 ○原 伸生・山口 猛央 「PEFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜の構造と性能」
- 日本膜学会第 28 年会 北海道大学学術交流会館 2006 年 6 月 8~9 日 人-22 ○原 伸生・山口猛央 「PEFC 及び DMFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜のミクロ構造の解明」
- 電気化学会第 73 回大会 首都大学東京 2006 年 4 月 1 日~3 日 3O08 ○原伸生、山口猛央 「PEFC 及び DMFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜のミクロ構造の解明」
- 化学工学会第 71 年会 東京工業大学 大岡山キャンパス 2006 年 3 月 28 日~30 日 M203 ○原伸生、山口猛央 「PEFC 用全芳香族炭化水素系細孔フィリング電解質膜のミクロ構造の解明」