

令和元年 5 月 29 日

記者會、記者クラブ 各位

新たな燃料電池膜を創製 ～ 無加湿下でも従来膜以上の高い性能を発揮 ～

名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻の 野呂 篤史 講師、松下 裕秀 教授らの研究グループは、トヨタ自動車株式会社との共同研究で、次世代燃料電池^{注1} 自動車での使用が期待される新たな燃料電池膜を創製しました。

燃料電池では、気体の水素をプラス電荷の水素イオン（プロトン）とし、このプロトンを酸素と反応させることで電気を発生させています。そして、燃料電池の性能は、水素と酸素の分離やプロトン輸送の役割を担っている「プロトン伝導膜^{注2}」のプロトン輸送能に大きく依存しています。市販の燃料電池自動車などで利用されているプロトン伝導膜（従来膜）では、高いプロトン輸送能を実現するために膜を水蒸気で加湿することが必須であり、加湿システム^{注3}がなければ燃料電池を作動（発電）させられないのが現状でした。

今回の共同研究では、ポリマー^{注4}と不揮発性^{注5}の酸性液体とを適切に複合化することで新規材料を創製し、膜としました。従来膜が加湿下で示すプロトン輸送能と同じかそれ以上の性能（プロトン伝導率^{注6} $> 100 \text{ mS/cm}$ ）を無加湿下でも示す伝導膜であることが確認（ 95°C で 140 mS/cm ）されており、特に、水の沸点（ 100°C ）以上ではプロトン伝導率がほぼゼロであった従来膜とは異なり、無加湿下、 100°C 以上でも 100 mS/cm 以上の高いプロトン伝導率（ 120°C で 160 mS/cm 、 160°C で 220 mS/cm ）を示すことが確認されました。上記研究成果は加湿システムの不要な次世代燃料電池の研究開発を加速させるものであり、実用レベルで求められる各種性能をすべて満たした伝導膜を創製すべく、さらなる研究を展開していきます。

本研究成果は、令和元年 5 月 3 日付で英国王立化学会の雑誌「Journal of Materials Chemistry A」のオンライン版で速報（Communication）として掲載され、その研究内容が広く公開されています。また、印刷版発行時には雑誌の裏表紙でもその研究内容がハイライトされる予定です。

【ポイント】

- 燃料電池の発電性能はプロトン伝導膜のプロトン伝導率に大きく依存
- 従来のプロトン伝導膜は加湿しなければプロトン伝導率はほぼゼロで、無加湿下では発電不能
- ポリマーを架橋^{注7)}し、遊離したプロトンを多数含んだ不揮発性酸性液体を浸みこませる分子設計（図1）を本伝導膜作製に適用
- 本伝導膜では、100°C付近において、膜としての自立性、無加湿下 100 mS/cm 程度の高プロトン伝導率を同時に実現

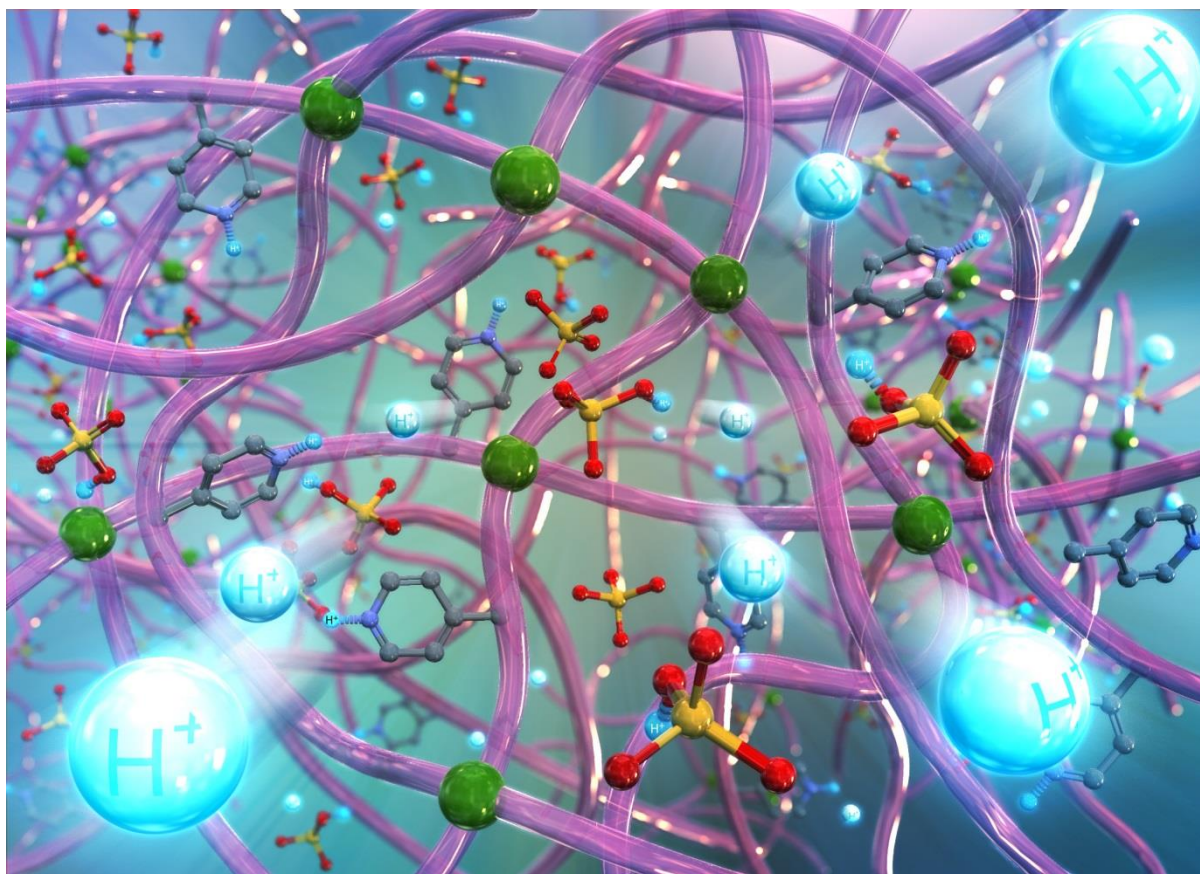


図1. 本研究で創製したプロトン伝導膜の分子スケールでの描像

【研究背景と内容】

燃料電池で用いられるプロトン伝導膜は、燃料電池反応で用いられる水素と酸素を分離させ、水素から生じる水素イオン（プロトン）を酸素側へ輸送させる役割を担っており、このプロトンの輸送能力（プロトン伝導率）が燃料電池の発電性能を大きく左右しています。現在、市販の燃料電池自動車などにおいて使用されているプロトン伝導膜の多くは、パーフルオロスルホン酸ポリマー^{注8)}膜（たとえばナフィオン[®]^{注9)}）であり、これらの膜（従来膜）で高いプロトン伝導率（>100 mS/cm）を実現するためには、膜を水蒸気で加湿することが不可欠でした。そのため、加湿システムがなければ、これら従来膜のプロトン伝導率はほぼゼロとなるため、このような従来膜を組み込んだ燃料電池は無加湿下では発電させることができませんでした。

そこで、加湿システムが不要で、無加湿下でも燃料電池を作動させることが可能と考えられる、無加湿下で高プロトン伝導率を実現するプロトン伝導膜を開発すべく多くの研究が進められてきました。しかし、膜としての自立性を有していても約 100°C、無加湿下では 100 mS/cm 未満のプロトン伝導率を示すのにとどまったり、反対に、無加湿下で 100 mS/cm 以上（約 100°C）の高いプロトン伝導率を実現できる物質であっても、その物質の状態は液状であったり、膜にしづらい無機固体でした。そのため、①膜としての自立性、②無加湿下で 100 mS/cm 程度の高いプロトン伝導率（約 100°C）の 2 点を同時に実現できるプロトン伝導膜の開発が望まれていました。

【成果の意義】

膜としての自立性と無加湿下で 100 mS/cm 程度の高いプロトン伝導率（約 100°C）を同時に実現するために、本研究では伝導膜の合成設計を分子レベルから見直しました。通常、膜を構成しているのはポリマーという紐状の分子で、従来膜ではパーフルオロスルホン酸ポリマーが用いられていました。今回、無加湿下で高いプロトン伝導率を実現するために、ポリマー中に遊離プロトンを多く含む不揮発性の酸性液体（たとえば硫酸）を浸みこませることを考え、浸みこませた後も膜形状を維持し、浸み出しが容易には生じないようにポリマーの種類を選択し、さらにポリマーに架橋も施しました（図 1）。このような分子設計に基づいて作製したところ、膜形状維持、無加湿下での高いプロトン伝導率（95°Cで 140 mS/cm）の 2 点を両立するプロトン伝導膜が得られました（図 2）。さらに、水の沸点（100°C）以上ではプロトン伝導率がほぼゼロであった従来膜とは異なり、今回開発した伝導膜では無加湿下、100°C以上でも高いプロトン伝導率（120°Cで 160 mS/cm、160°Cで 220 mS/cm）を示すことが確認されました。

今回の研究成果、すなわち無加湿下で高プロトン伝導率を発現するプロトン伝導膜の創製に関する研究成果は、加湿システムが不要な燃料電池の開発研究を加速させるものと考えられます。一方で実用レベルでの使用に耐える伝導膜とするには、プロトン伝導率以外の特性に関する課題を明確化し、それらを解決することが重要です。無加湿下で使用可能なプロトン伝導膜の実用化を目指し、さらなる研究を展開していきます。

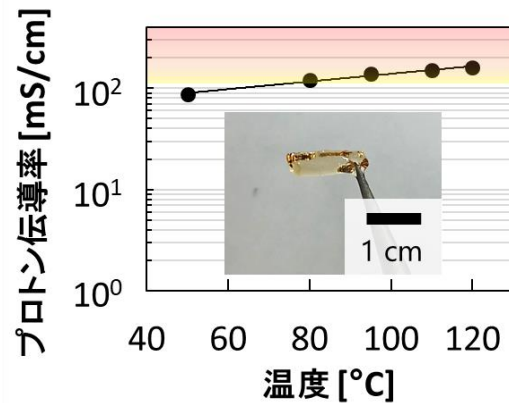


図 2. 本研究で得られた膜の写真と温度に対する無加湿下でのプロトン伝導率

【用語説明】

注 1) 燃料電池：水素と酸素を化学反応させて電気を発生させる装置。燃料電池自動車や家庭用燃料電池（エネファーム）などに用いられている。

注 2) プロトン伝導膜：燃料電池膜の主要構成パーツ。膜中で水素イオン（プロトン）を輸送させる能力を有する。

- 注3) 加湿システム：従来型のプロトン伝導膜で高いプロトン伝導率を実現するために必要とされている水蒸気を膜に供給し続けるための、水蒸気の循環システム。
- 注4) ポリマー：炭素、窒素、酸素などの原子が共有結合で結ばれた巨大分子であり、一般には単量体分子（モノマー）を繰り返して得られる長鎖分子のこと。
- 注5) 不揮発性：液体などが常温常圧で大気中にほとんど揮発・蒸発しない性質。
- 注6) プロトン伝導率：膜中におけるプロトンの輸送のしやすさ、プロトンの伝導のしやすさ。単位は $\text{mS/cm} = 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。加湿した従来膜のプロトン伝導率は 100 mS/cm 程度。
- 注7) 架橋：2つ以上のポリマーを結合で繋ぎ、その結合点（架橋点）からの分岐数は3以上となっており、架橋点間をポリマーで橋架けすること。
- 注8) パーフルオロスルホン酸ポリマー：ポリマー主鎖、側鎖上の炭素原子に直接結合している水素原子を全てフッ素原子に置き換えたポリマーで、かつスルホン酸基を有するポリマー。
- 注9) ナフィオン®：パーフルオロスルホン酸ポリマーの一つで、DuPont 社により開発された、テトラフルオロエチレンとパーフルオロフッ化スルホニルビニルエーテルからなる共重合体。

【論文情報】

雑誌名：Journal of Materials Chemistry A

論文タイトル：Acidic liquid-swollen polymer membranes exhibiting anhydrous proton conductivity higher than 100 mS cm^{-1} at around $100 \text{ }^\circ\text{C}$

著者：Takato Kajita,^a Haruka Tanaka,^a Atsushi Noro,^{*a} Yushu Matsushita^a, and Naoki Nakamura^b

^aDepartment of Molecular and Macromolecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

^bAdvanced Material Engineering Division, Advanced R&D and Engineering Company, Higashifuji Technical Center, TOYOTA Motor Corporation, 1200 Mishuku, Susono, Japan

DOI：[10.1039/C9TA01890E](https://doi.org/10.1039/C9TA01890E)