

2023年 4月 18日

報道機関 各位

高密度に酸基を有する高伝導高分子電解質膜を開発 ～次世代燃料電池・水電解装置開発等に資する脱炭素技術～

【本研究のポイント】

- ・従来まで合成の難しかった高密度に酸基^{注1)}を有する高伝導高分子電解質膜^{注2)}を新たに開発。
- ・酸基の密度は従来型のものに比べて5倍以上。
- ・燃料電池^{注3)}を使用する一般的な温湿度^{注4)}下(たとえば80°C、90%RH)で、従来型電解質膜が示す伝導率^{注5)}の6倍以上の伝導率(0.93 S/cm)。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の野呂 篤史 講師(未来社会創造機構 マテリアルイノベーション研究所及び脱炭素社会創造センター兼務)らの研究グループは、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)が実施する「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業(革新FC事業)」において、次世代燃料電池・水電解^{注6)}装置等での利用が期待される、高密度に酸基を有する高伝導高分子電解質膜を新たに開発しました。

本研究では、従来まで合成の難しかった高密度に酸基を有する高分子電解質膜(従来型のものに比べて酸基の密度が5倍以上)を開発しました。燃料電池を使用する一般的な温湿度下(たとえば80°C、90%RH)において、従来型の電解質膜が示す伝導率(0.15 S/cm)を大きく上回り、6倍以上の高伝導率(0.93 S/cm)を示すことが確認されました。

2040年代の燃料電池は、現在よりもはるかに厳しい作動条件(すなわち、より高い温度、より低い湿度)での使用が想定されています。今回の電解質膜開発で用いた技術は、厳しい作動条件でも高伝導率を示す高分子電解質膜の合成・開発に資する脱炭素技術です。

本研究成果は、2023年4月19日午後9時(日本時間)付でアメリカ化学会雑誌「ACS Applied Polymer Materials」のオンライン版にオープンアクセス論文として掲載されます。

【研究背景と内容】

固体高分子形燃料電池や水電解装置などで用いられる高分子電解質膜は、プラス電荷を帯びた水素イオン^{注7)}（プロトン）を輸送する役割を担っています。特に水素と酸素を電解質膜によって隔てた状態の燃料電池（図1）では、水素より生じるプロトンが高分子電解質膜中を移動し、膜面の反対側まで移動したプロトンが酸素と出会って水を生成することで電気エネルギーを発生させます。このように、燃料電池は二酸化炭素を発生させずにクリーンに発電できることから、重要な脱炭素技術の一つとして注目を集めており、すでに燃料電池自動車（図2）や家庭用燃料電池コジェネレーションシステム（エネファーム）等に採用されています。現在、市販の電解質膜としてパーフルオロスルホンポリマー^{注8)}膜（たとえばナフィオンTM）やスルホン化ポリスチレン^{注9)}膜（たとえばセレミオンTM）などが知られており、一般的な使用条件（たとえば80℃、90%RHの温湿度）下で0.1 S/cm程度の伝導率（≒プロトン輸送能）を発現することが求められています。

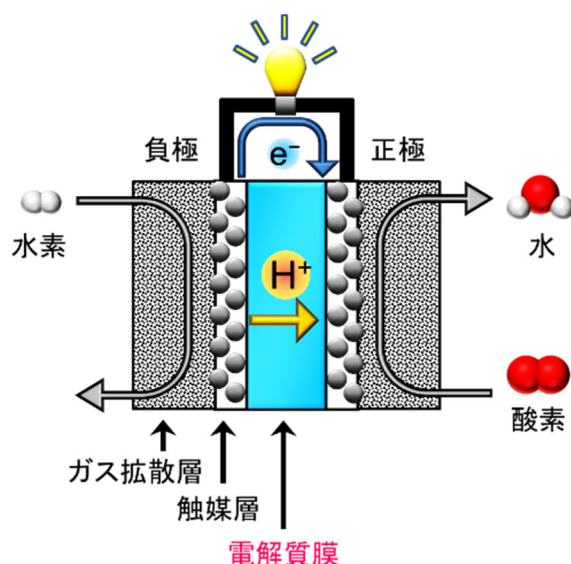


図1. 固体高分子形燃料電池の模式図.

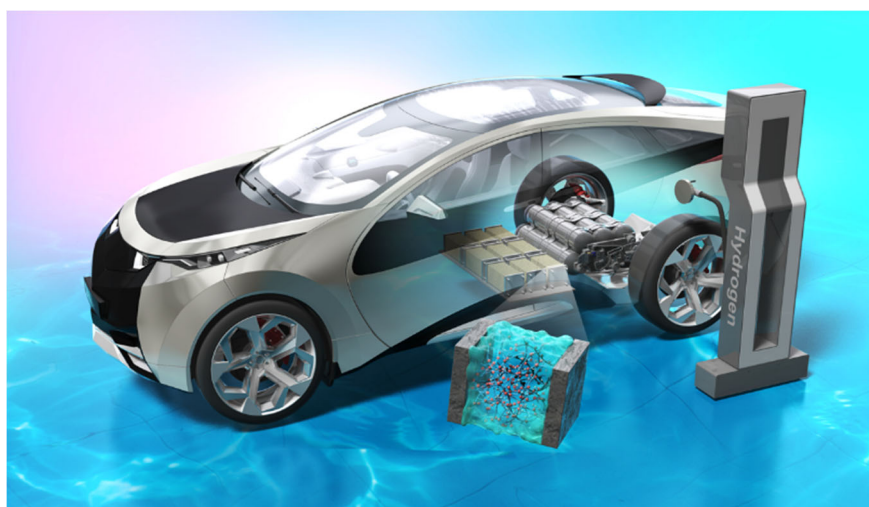


図2. 燃料電池自動車のイラスト.

高伝導率を発現する電解質膜を燃料電池に組み込むことでより多くの電気を取り出すことができるため、そのような電解質膜に対して大きな期待が寄せられています。電解質膜の伝導率は、電解質膜中の酸基の密度（イオン交換容量^{注10} IEC でおおよそ表現が可能。単位は meq/g。）と強い相関関係があるとされるため、高密度に酸基を有する高 IEC の電解質膜の開発に興味を持たれてきました。一方で IEC=1.0 meq/g 以上の電解質膜の合成は一般には難しく、市販用では IEC=0.9 meq/g 程度の電解質膜が用いられていました。

【成果の意義】

IEC=1.0 meq/g 以上の高密度に酸基を有する高分子電解質膜を合成するために、本研究では、保護基^{注11} でキャップした酸基を有するモノマー^{注12} を重合^{注13} してポリマーを合成し、電解質膜としました（図 3）。保護基は比較的マイルドな条件で外して保護基でキャップされていない酸基とし、このようにすることで IEC=5.0 meq/g の電解質膜を合成することができました。従来型のものとは比べて 5 倍以上の酸基密度を有する電解質膜を開発できたこととなります。燃料電池の一般的な使用条件（たとえば 80°C、90%RH の温湿度）下で、IEC=約 0.9 meq/g の酸基密度を有する従来型の市販のパーフルオロスルホン酸ポリマー膜（A 膜）や、スルホン化ポリスチレン膜（B 膜）の伝導率は、それぞれ 0.15 S/cm、0.091 S/cm であったのに対し、今回開発した高密度に酸基を有する電解質膜では、同条件において 6 倍以上の極めて高い伝導率（具体的には 0.93 S/cm）を示しました（図 4）。学術誌においては、世界でトップクラスの高酸基密度の電解質膜（IEC=3.14 meq/g）が報告され、90°C、98%RH の高加湿下で 1.2 S/cm の高伝導率が確認されています。今回開発した高密度に酸基を有する高分子電解質膜はさらに高い IEC 値（IEC=5.0 meq/g）を示しており、現在までに学術誌で報告されてきた優れた電解質膜の伝導率に匹敵するものであることが確認されました。

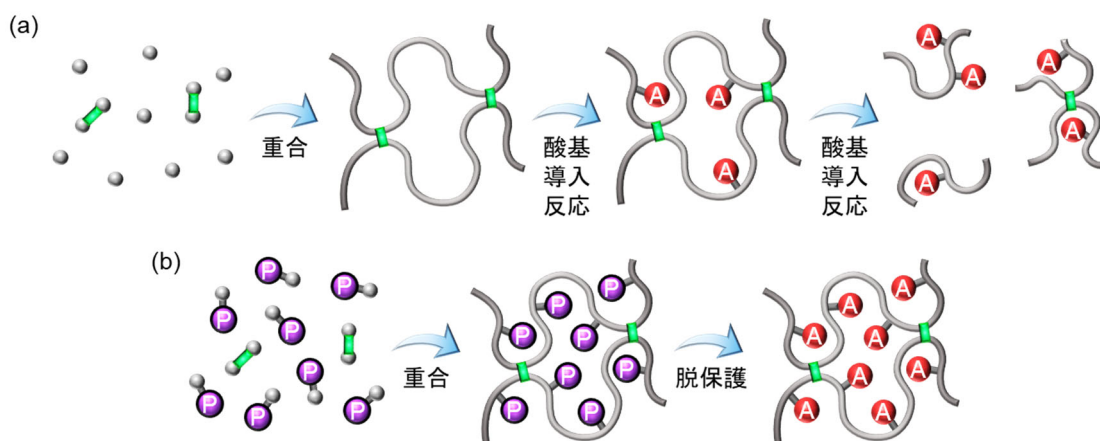


図 3. (a) 従来型の電解質膜の合成スキーム. (b) 開発膜の合成スキーム. 灰色の線は高分子の主鎖, 緑色の長方形は架橋^{注14} 点を表し, P は保護基でキャップされた酸基, A は酸基そのものを表す.

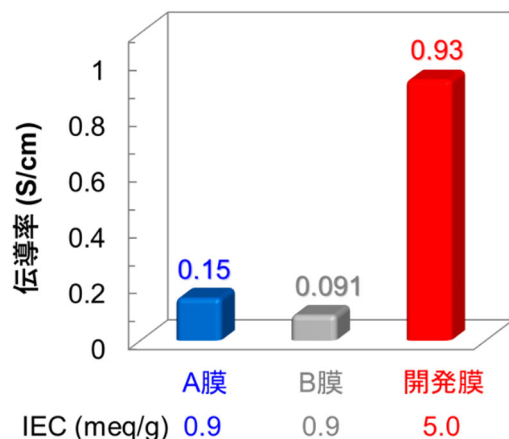


図 4. 従来膜と開発膜の伝導率.

NEDO より発表されている NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ^{注 15)}において、2040 年頃の燃料電池に対しては、現在よりもはるかに厳しい作動条件（すなわち、より高い温度、より低い湿度）を前提として到達目標値が定められています。今回の電解質膜開発で使用した技術は、そのような厳しい作動条件でも 0.1 S/cm 程度の伝導率を示す高分子電解質膜の合成・開発に資する技術でもあります。脱炭素社会の実現を大目標とし、高性能な次世代高伝導高分子電解質膜の開発を目指し、引き続き研究を進めていきます。

本研究は、2020 年度から始まった新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業（革新 FC 事業）」の支援のもとで行われたものです。また文部科学省 科学研究費補助金も受けて研究を実施しました。

【用語説明】

注 1) 酸基：

酸性の官能基（特定の化学構造を持つ基、原子団。）。たとえばスルホン酸基—SO₃H。

注 2) 高分子電解質膜：

固体高分子形燃料電池で使用される重要構成パーツ。ポリマー（分子量の大きな高分子）からなり、膜内において水素イオン（プロトン）を輸送する能力を持つ。高分子電解質膜を構成するポリマーは通常スルホン酸基を有する。電解質膜とも呼ばれ、英語では Polymer electrolyte membrane と記すため、略して PEM（膜）とも呼ばれる。

注3) 燃料電池：

水素と酸素を電気化学的に反応させて電気を発生させる装置。反応時に水を生成する。二酸化炭素は生成しない。燃料電池自動車や家庭用燃料電池コージェネレーションシステム（エネファーム）等に用いられている。固体高分子形燃料電池（PEFC）や固体酸化物形燃料電池（SOFC）など、いくつかの種類がある。燃料電池は英語では Fuel cell と記すため、略して FC と呼ばれる。

注4) 温湿度：

温度と湿度。温度は摂氏温度で、単位は℃。湿度は相対湿度で、その空気中に含んでいる水蒸気量（分圧）を、同一温度下で空気中に含みうる水蒸気の最大量（飽和水蒸気圧）で割ったもの。単位は%RH。現在使用されている固体高分子形燃料電池の一般的な使用条件は 60～90℃、70～90%RH。

注5) 伝導率：

高分子電解質膜中におけるプロトンの移動のしやすさ、輸送のされやすさ。プロトンの伝導のしやすさ。単位は S/cm。燃料電池の一般的な使用条件（たとえば 80℃、90%RH の温湿度）下で 0.1 S/cm 程度の伝導率を発現することが求められる。

注6) 水電解：

水の電気分解。電気エネルギーを用いて水を分解し、水素と酸素を生成させる反応。燃料電池の逆反応。

注7) イオン：

電荷を帯びた原子、または原子団。マイナスの電荷を帯びたものは陰イオン、プラスの電荷を帯びたものは陽イオン。プラスの電荷を帯びた水素原子は水素イオン（プロトン）と呼ばれる。高分子電解質膜中ではプロトン移動（輸送）が生じる。

注8) パーフルオロスルホン酸ポリマー：

ポリマー鎖上の炭素原子に直接結合している水素原子をすべ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しているポリマー。代表的なものに DuPont 社により開発されたナフィオン™ が挙げられる。1 モノマー単位あたりに 10～20%程度スルホン酸基を有する。

注9) スルホン化ポリスチレン：

プラスチックのお箸や DVD ケース、発砲スチロール等に使用されるポリスチレンに対し、スルホン酸基を化学的に組み込んだポリマー。一般には架橋されたポリスチレンに対し、厳しい条件を用いて化学反応によりスルホン酸基を組み込むため、スルホン酸基の高密度化は難しく、1 モノマー単位あたりに 10～20%程度スルホン酸基を有しているものが多い。

注 10) イオン交換容量：

電解質膜中のイオン交換可能な官能基（たとえばスルホン酸基）が、イオン交換反応により保持・吸着できる最大のイオン量。英語では **Ion exchange capacity** と記すため、略して **IEC** と呼ばれる。イオン交換可能な官能基の密度が高いほど大きな **IEC** 値を示す。単位は **meq/g** で示すことが多い。一般的なパーフルオロスルホン酸ポリマー膜、スルホン化ポリスチレン膜の **IEC** は **0.9 meq/g** 程度。

注 11) 保護基：

炭化水素をベースとした官能基で、特定の官能基（たとえばスルホン酸基）が化学反応によって失われないようにするために、特定の官能基を保護する目的で使用される。特定の官能基に対して保護基を付けるとき、保護する、キャップすると言う。保護基は比較的簡単に外すことができ、保護基を外すことを脱保護と呼ぶ。

注 12) モノマー：

ポリマー（分子量の大きな分子、重合体）の構成単位、繰り返し単位となる分子量の小さな分子。単量体。モノマーを重合することでポリマーを得ることができる。

注 13) 重合：

ポリマーをつくりあげる化学反応で、ポリマーの構成単位、繰り返し単位であるモノマーを多数つなげていく反応。

注 14) 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 15) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ：

NEDO が策定している燃料電池・水素技術開発に関する大まかな時系列での目標・計画、ロードマップ。2005 年に第一版が作成されており、これまでに複数回の改訂がなされている。URL：https://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html

【論文情報】

雑誌名：ACS Applied Polymer Materials

論文タイトル：Synthesis of a Cross-linked Polymer Electrolyte Membrane with an Ultra-High Density of Sulfonic Acid Groups

著者：佐藤克海（元名古屋大学大学院生）、梶田貴都（名古屋大学研究員）、野呂篤史（名古屋大学講師）

DOI：10.1021/acsapm.3c00150

URL：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsapm.3c00150>