

## Press Release

報道機関各位



2017年10月26日  
山梨大学

# 革新的な非フッ素系電解質膜の開発に成功 次世代燃料電池への搭載に期待

## ポイント

- ・現在のPEFC<sup>注1</sup>には、フッ素系電解質膜が広く用いられている。
- ・次世代のPEFCには、コスト、効率、性能の大幅な改善が見込める非フッ素系電解質膜の搭載が強く期待されているが、耐久性が不十分であった。
- ・本研究により、高性能と高耐久性を両立する革新的な非フッ素系電解質膜の設計指針を見出した。PEFCの性能・耐久性向上にも大きな貢献が見込める。

## 概要

山梨大学クリーンエネルギー研究センターの三宅純平助教、宮武健治教授らは、PEFC用の電解質膜に求められる特性を示す革新的な非フッ素系電解質膜の開発に成功した。

現在のPEFC用の電解質膜には、フッ素系電解質膜が広く用いられている。次世代のPEFCには、コスト、効率、性能の大幅な改善が見込める非フッ素系電解質膜の搭載が強く期待されているが、性能と耐久性を同時に両立する非フッ素系電解質膜は、これまで存在しなかった。ポリフェニレンアイオノマー<sup>注2</sup>は、その極めて優れた化学的安定性ゆえに最も有望な候補と考えられてきたが、溶解性、成膜性、機械特性（特に柔軟性）に問題があった。これらは、長い間、ポリフェニレンアイオノマー固有の問題と見なされ、実用的な燃料電池への応用は困難であると考えられてきた。

本研究では、ポリフェニレン主鎖の結合位置が異なるパラフェニレンとメタフェニレンの組成比を最適化することで、優れた化学的安定性（特に酸化に対する）と高い柔軟性（膜厚が20 μmでも靱性を示す）を有する新規ポリフェニレンアイオノマー薄膜の合成に成功した。この膜は、PEFC用の電解質膜に求められる性能と耐久性を同時に満たす非フッ素系電解質膜として従来の定説を覆す発見であり、次世代燃料電池への搭載が、強く期待される。

この研究成果は、米国科学振興協会（AAAS）が発行する Science 姉妹誌「Science Advances」のオンライン版に、2017年10月25日14:00（米国東部標準時）付けで掲載された。

尚、本研究は NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 / 普及拡大化基盤技術開発 / セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）」による支援を受けて行われた。

背景

高効率、低公害の発電装置である PEFC は、エネルギー、環境問題解決の観点から注目を集めており、定置用燃料電池 (ENE FARM) や燃料電池自動車 (FCEV) として既に実用化されている。次世代の PEFC では、個々の構成材料およびシステム全体のコスト効率、性能および耐久性を更に改善することで、将来的な普及拡大を目指している。

現行の PEFC には、性能と耐久性に優れるフッ素系電解質膜が利用されているが、燃料効率 (ガス透過性)、環境適合性、コスト等の観点から、構成元素にフッ素を含まない非フッ素系 (炭化水素系) 電解質膜が、次世代膜として期待されている。

しかし、これまでに開発されてきた非フッ素系電解質膜は、個別の物性においてはフッ素系電解質膜の物性を凌駕する材料はあるものの、全ての物性を考慮するとフッ素系電解質膜に置き換わる非フッ素系電解質膜は存在しなかった。特に、プロトン導電性、機械的安定性、化学的安定性には明確なトレードオフ関係が存在し、これを打破するための有効なアプローチの開発が急務であった。

三宅助教、宮武教授らの研究グループは極めて安定性に優れるポリフェニレン構造に着目し、この構造を基に緻密に最適化して電解質とすることで、PEFC の作動条件下で高性能と高耐久性を同時に満たす革新的な非フッ素系電解質膜の設計指針を見出した。

研究結果

1. 新規ポリフェニレンアイオノマー (SPP-QP) の設計と合成

検討したポリマーの分子構造を図 1 に示す。なお、SPP はスルホン酸化ポリフェニレン、QP はキンケフェニル<sup>注3</sup>の略語であり、SPP-QP はこれらのランダム共重合体を意味する。ここで、疎水部 QP の結合位置とその組成に注意されたい。分子動力学シミュレーションの結果、パラフェニレン : メタフェニレン = 1 : 4 の組成を有するポリフェニレンが、一般的な屈曲性高分子と同程度に高い屈曲性を有する、という予測に基づいている。SPP-QP は、純粋なポリフェニレンアイオノマー (分岐のない線状ポリフェニレンにスルホン酸基のみが置換された構造) であるにも拘らず、非プロトン性極性溶媒 (DMF, DMSO 等) に良好な溶解性を有し、溶液キャスト法により透明で柔軟な薄膜 (約 20 μm ~) を形成した。

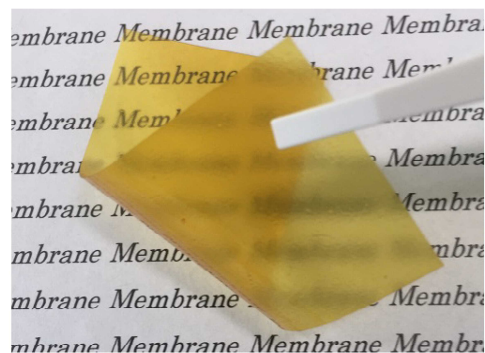
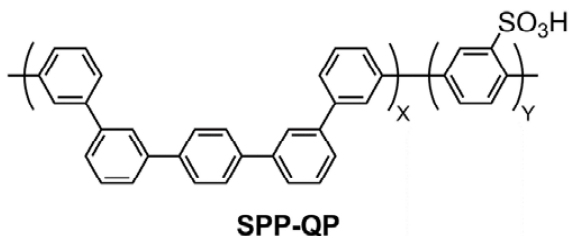


図 1 . SPP-QP の分子構造と薄膜写真

2. SPP-QP の物性

図 2 に 80°C における SPP-QP 膜の含水率，プロトン導電率の湿度依存性を示す．SPP-QP はフッ素系電解質膜の代表例である Nafion に比べてイオン交換容量（IEC: スルホン酸基の濃度に相当）が大きいため，含水率およびプロトン導電率も高い値を示し，40%相対湿度以上においては Nafion を大きく上回る高いプロトン導電率を示した．

SPP-QP 膜の機械特性については，動的粘弾性（DMA）および引張試験により評価した．まず，80°C における DMA の湿度依存性測定の結果，乾燥状態（約 0%相対湿度）と湿潤状態（約 90%相対湿度）における機械特性はほぼ同等であり，SPP-QP 膜は湿度に対して安定な機械特性を有することが確認された．また，80°C，60%相対湿度における引張試験においては，ヤング率が約 1.3 GPa，引張強度が約 34 MPa，破断伸びが約 68%であり，これまでに報告されているいずれのポリフェニレンアイオノマー膜と比較して，極めて優れた機械特性を示した．

次に，燃料効率や安定性に拘わる物性として，80°C における水素，酸素の透過率測定を行った．その結果，SPP-QP 膜の水素，酸素の透過率は，90%相対湿度という高温条件においても，Nafion の約 20%，15%とそれぞれ低く，優れたガスバリア特性を示した．

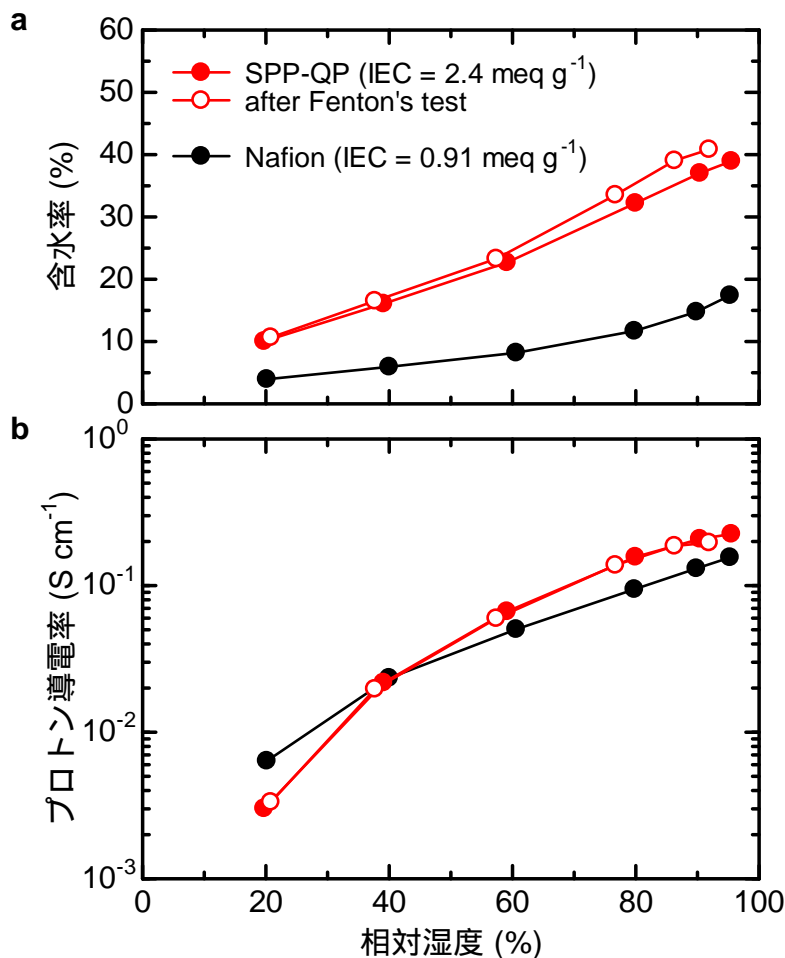


図 2 . 80°C における (a) 含水率，(b) プロトン導電率の相対湿度依存性

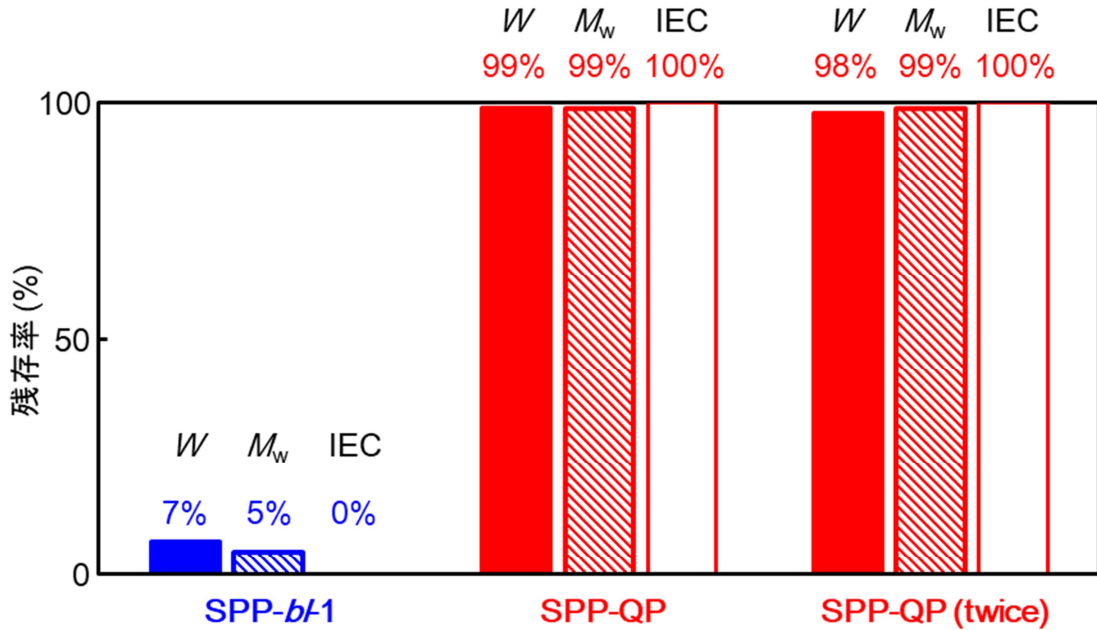


図 3 . フェントン試験後に残存する SPP-QP ( IEC = 2.4 meq g<sup>-1</sup> ) 膜の重量 , 分子量 , IEC

一般に , 燃料電池実作動条件下においては , 副生成物である過酸化水素やそれから派生する OH ラジカル等が , 電解質膜を酸化的に劣化させることが知られている . そこで , SPP-QP の酸化安定性を検討するために , その環境を模擬した加速劣化試験であるフェントン試験<sup>注4</sup>を実施した . 図 3 にフェントン試験後の SPP-QP ( IEC = 2.4 meq g<sup>-1</sup> ) 膜の重量 ,  $M_w$  ( 重量平均分子量 ) , IEC の残存率を示す . SPP-QP 膜は試験後においても , 膜の柔軟性や透明性を維持し ( 図 1 ) , 重量 ,  $M_w$  , IEC もほとんど変化しなかった . 他方 , スルホン酸基部分の構造は同じ ( SPP ) で , 疎水部が芳香族エーテル , スルホン , ケトンから構成される参考電解質膜 ( SPP-bl-1 ) は , 試験後の膜試料を回収するのが困難なほど著しく分解し , 重量 ,  $M_w$  , IEC の残存率は 10% 以下と極めて低い値となった . 従って , SPP-QP 膜の極めて高い酸化安定性は , 化学的に弱い構成要素 ( エーテル , スルホン , ケトン等 ) を構造中に含まない分子設計に起因すると考えられる . さらに , 試験後の SPP-QP 膜は , 含水率やプロトン導電率 ( 図 2 ) だけでなく , DMA や引張特性 ( 機械強度 ) 等の物性もほとんど変化しなかった . これらの結果から , SPP-QP 膜はプロトン導電性 , 機械的安定性 , 化学的安定性を併せ持つ有望な非フッ素系電解質膜であることが示されたため , 燃料電池発電における性能と耐久性を評価した .

### 3. SPP-QP の燃料電池発電試験

図 4a , b に 80°C における SPP-QP 膜を用いた燃料電池の発電特性 ( H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ) を示す . 100% 相対湿度での開回路電圧 ( OCV , 1.04 V ) から , 高いガスバリア性が確認された . オーム抵抗は , 湿度を低下させると僅かに増加したが , 低湿度条件でも良好な発電特性を示した . 図 4c に , 80°C , 30% 相対湿度 ( H<sub>2</sub>/air ) における OCV 保持試験の結果を示す . 本試験にお

いては、過酸化水素および OH ラジカル等が発生して電解質膜が加速的に劣化することが知られている。例えば、Nafion 膜を用いた燃料電池の OCV は、約 140 時間で大きく低下する。他方 SPP-QP 膜を用いた燃料電池の OCV は、緩やかに低下（低下率は約  $226 \mu\text{V h}^{-1}$ ）し、1,000 時間試験後においても高い OCV を維持した。試験後の SPP-QP 膜の分子構造の変化は僅かであり、燃料電池発電においても極めて高い安定性が実証された。

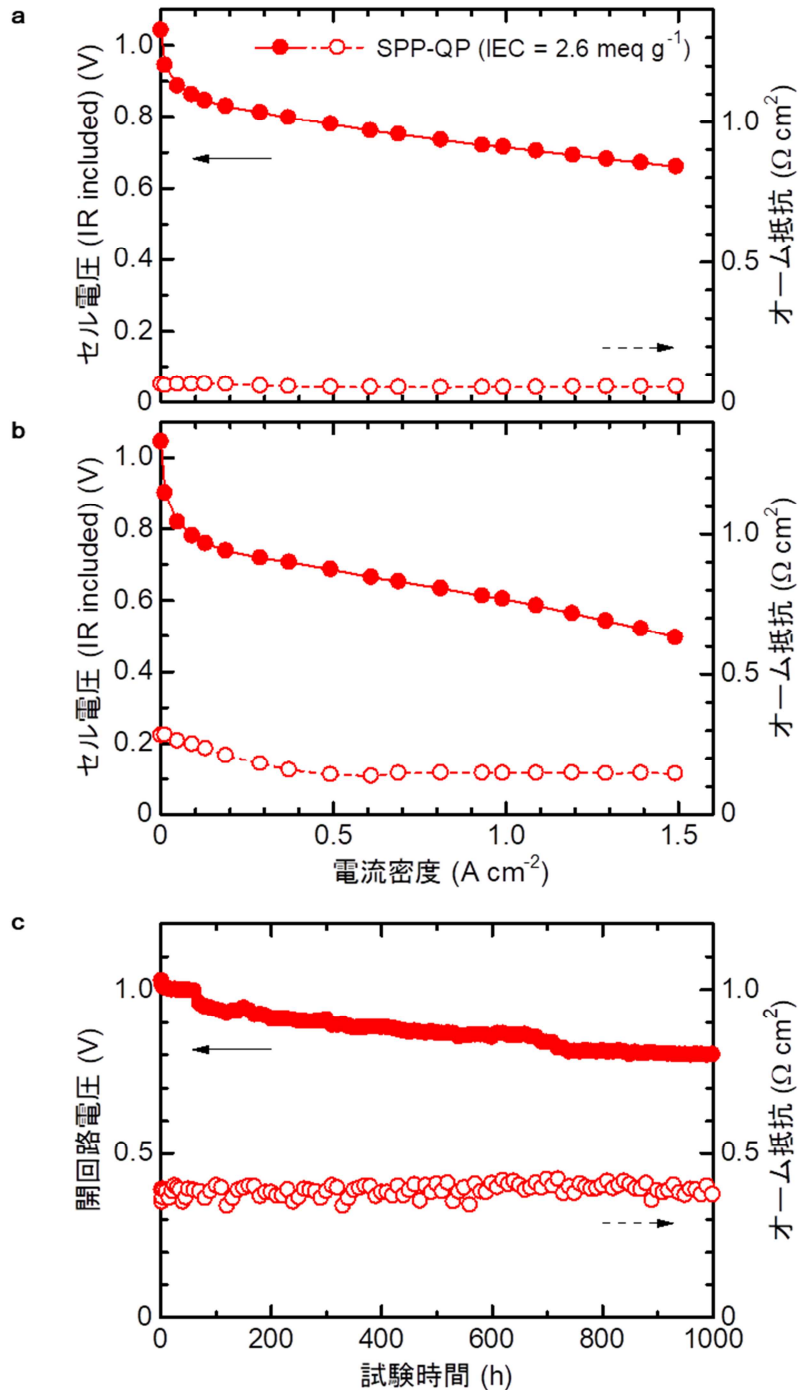


図 4 . 80°C における燃料電池発電特性 ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ ), (a) 100%相対湿度, (b) 30%相対湿度 . (c) 80 °C , 30%相対湿度 ( $\text{H}_2/\text{air}$ ) における開回路保持試験



### まとめ

本研究で開発された SPP-QP 膜は、高性能と高耐久性を両立する革新的な非フッ素系電解質膜である。ここで示された分子設計指針を発展的に展開することで、将来的には次世代 PEFC への搭載が期待される。

### 掲載論文情報

・雑誌名

Science Advances ( AAAS 発行 , Science 姉妹誌 )

・論文名

Design of flexible polyphenylene proton-conducting membrane for next-generation fuel cells

・著者名

Junpei Miyake,<sup>1</sup> Ryunosuke Taki,<sup>1</sup> Takashi Mochizuki,<sup>1</sup> Ryo Shimizu,<sup>1</sup> Ryo Akiyama,<sup>2</sup> Makoto Uchida,<sup>2</sup> Kenji Miyatake<sup>1,2\*</sup>

・所属機関

1. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター

2. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター

・リンク

<http://advances.sciencemag.org/content/3/10/eaao0476>

・DOI

10.1126/sciadv.aao0476

### 用語説明

注1) PEFC

Polymer Electrolyte Fuel Cell の略語で固体高分子形燃料電池のこと。

注2) ポリフェニレンアイオノマー

主鎖がベンゼン環のみから成る芳香族系高分子で、側鎖にイオン基（ここではスルホン酸基）を有する高分子のこと。

注3) キンケフェニル

ベンゼン環が五つ繋がった構造のこと。

注4) フェントン試験

ここでは、2 ppm の硫酸鉄 ( FeSO<sub>4</sub> ) と 3% の過酸化水素を含む水溶液 ( フェントン溶液 ) 中に、膜を 80°C , 1 時間浸漬させて酸化安定性を評価する手法のこと。

### お問い合わせ先

・研究内容について

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 教授 宮武健治

Tel&FAX: 055-220-8707

E-mail: miyatake@yamanashi.ac.jp

・取材について

山梨大学 総務部総務課 広報企画室

Tel: 055-220-8006, FAX: 055-220-8799

E-mail: koho@yamanashi.ac.jp