

大項目／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

中項目／共通課題解決型基盤技術開発

小項目／配位高分子を用いた中温作動燃料電池の研究開発

発表者名	世登 裕明
団体名	株式会社 デンソー 京都大学（再委託先）
発表日	2022年 7月28日

連絡先：  
株式会社 デンソー  
<https://www.denso.com/jp/ja/>

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2020年 7月

終了 : 2022年 6月末

## 2. 最終目標と成果・進捗概要

開発	項目	最終目標	成果・進捗概要
電解質膜	伝導率 (120°C)	100mS/cm以上	種々の材料検討から伝導率・耐水性を個別に目標達成可能な材料は発見。 一方で <u>両立は未達成</u> 。 樹脂複合時の伝導体の体積分率低下による プロトン伝導率低下を考慮し、低下分を底上げ可能な <u>支持体の調査を一通り完了</u> 。
	耐水性	使用環境下で不溶	
	薄膜化	10μmでMEA形成	
アイオノマ電極	伝導率 (120°C)	30mS/cm	<u>100°C超の中温作動に特化した各物性評価環境の立上げ</u> を完了し、 種々開発材の物性データを評価。 電解質、アイオノマの <u>すべてを配位高分子化したMEA</u> を試作。
	耐水性	使用環境下で不溶	
	酸素透過	0.7V-3Acm <sup>-2</sup> 目途付け	
	被毒		
	三相界面形成	Pt利用率>90%	
MEA性能	IV特性	0.7V-3Acm <sup>-2</sup>	
耐久性	定常発電	車両耐用期間以上	<u>100°C超の中温耐久ベンチを立ち上げ</u> 。 劣化挙動を観察可能な <u>加速耐久条件を決定</u> 。

# 1. 事業の位置付け・必要性

## ■ 商用車の電動化



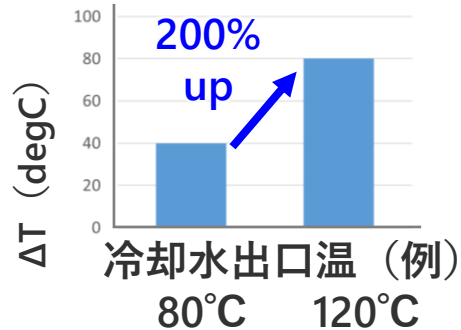
[https://www.meti.go.jp/shingikai/energy\\_environment/suiso\\_nenryo/pdf/024\\_05\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/pdf/024_05_00.pdf)

**FCEVへの期待：大型・長距離向け商用車**

## ■ 冷却系小型化のアプローチ

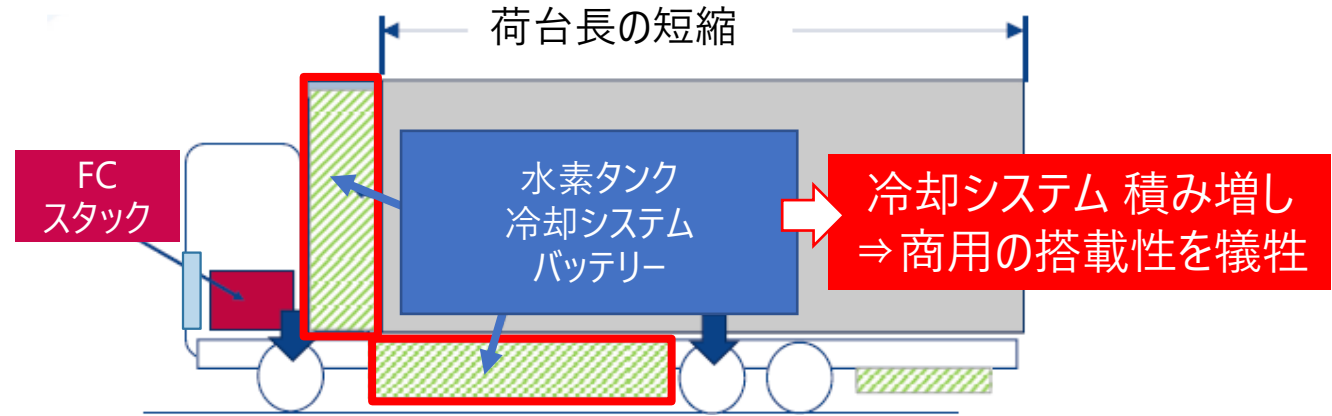
冷却の理論式： $Q = K_f(T_{FC} - T_{air})$

$\Delta T [degC]$



**FC作動温度の高温化がキー**

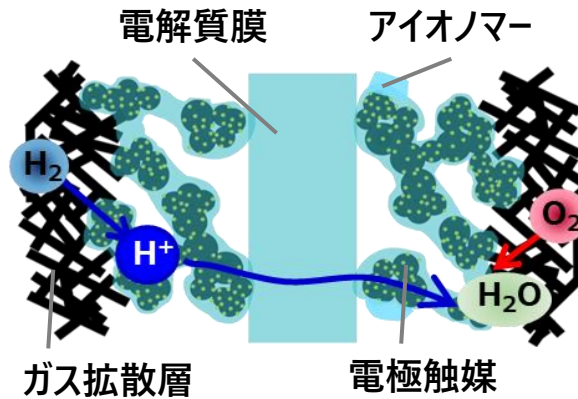
## ■ 商用FCシステムの課題



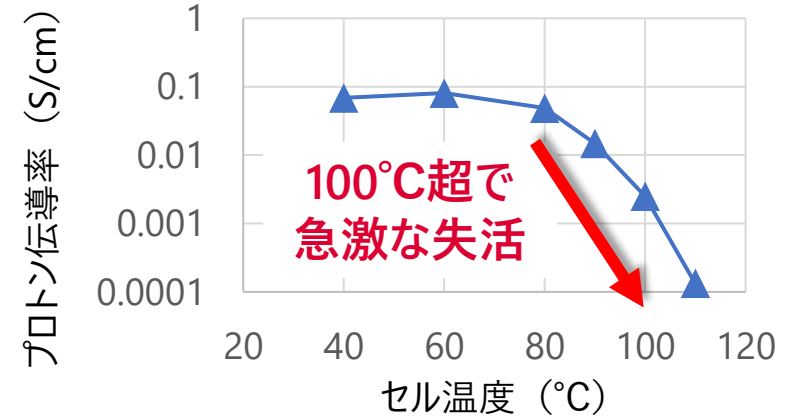
**冷却系の小型化が必要**

## ■ FC高温作動化の課題

〈PEFCセル〉



〈Nafionの温特（無加湿下）〉



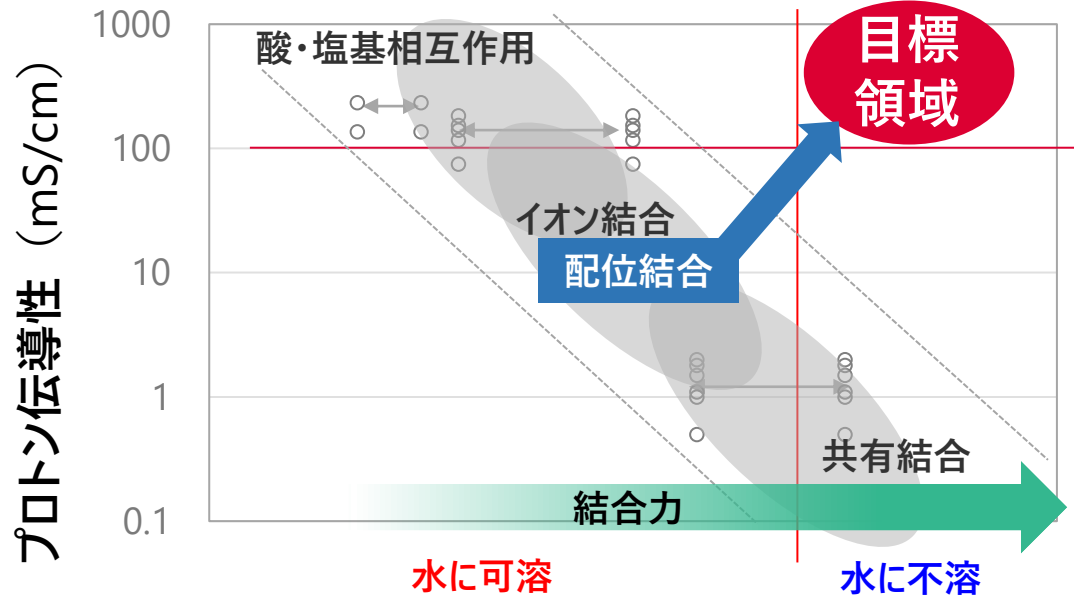
**FCV普及拡大のキーはNafionに代わる100°C超作動プロトン電解質の開発**

## 2. 研究開発マネジメント

### ■ 研究開発目標と設定の考え方

※ プロトンとキャリアの結合力として定義  
論文・特許を基に分類  
結合種類・結合力・耐水性は推定を含む

〈100°C超プロトン伝導率と耐水性の関係〉



耐水性とプロトン伝導の両立設計が必要

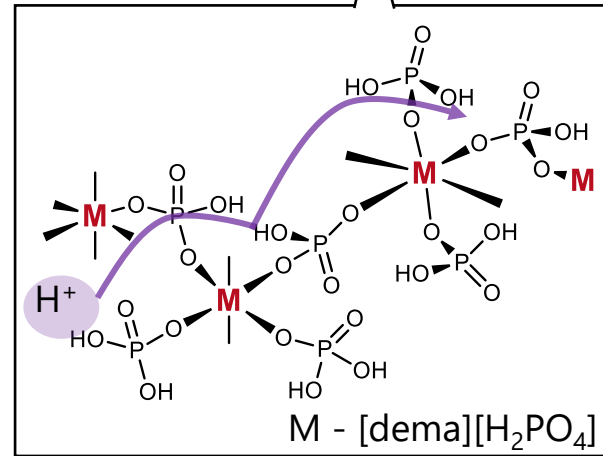
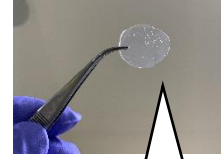
### ■ 研究開発の実施体制と計画

委託先  
デンソー  
材料合成、MEA化  
性能評価

再委託先  
京都大学  
材料合成  
物性解析

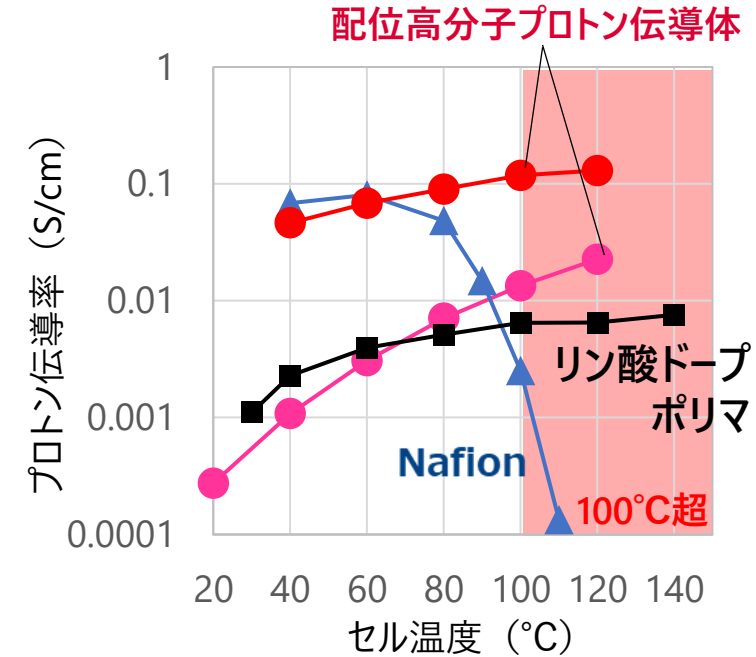
### ■ キーコンセプト 配位高分子プロトン伝導体

〈配位高分子ガラス〉



Chem. Sci. 11, 5175-5181, (2020)

〈プロトン伝導率 (無加湿)〉



伝導率100mS/cm超を確認するも耐水性低い

Step 1 配位高分子プロトン伝導体のメカニズム解明

Step 2 プロトン伝導と耐水性の両立設計

Step 3 電解質薄膜化/MEA化

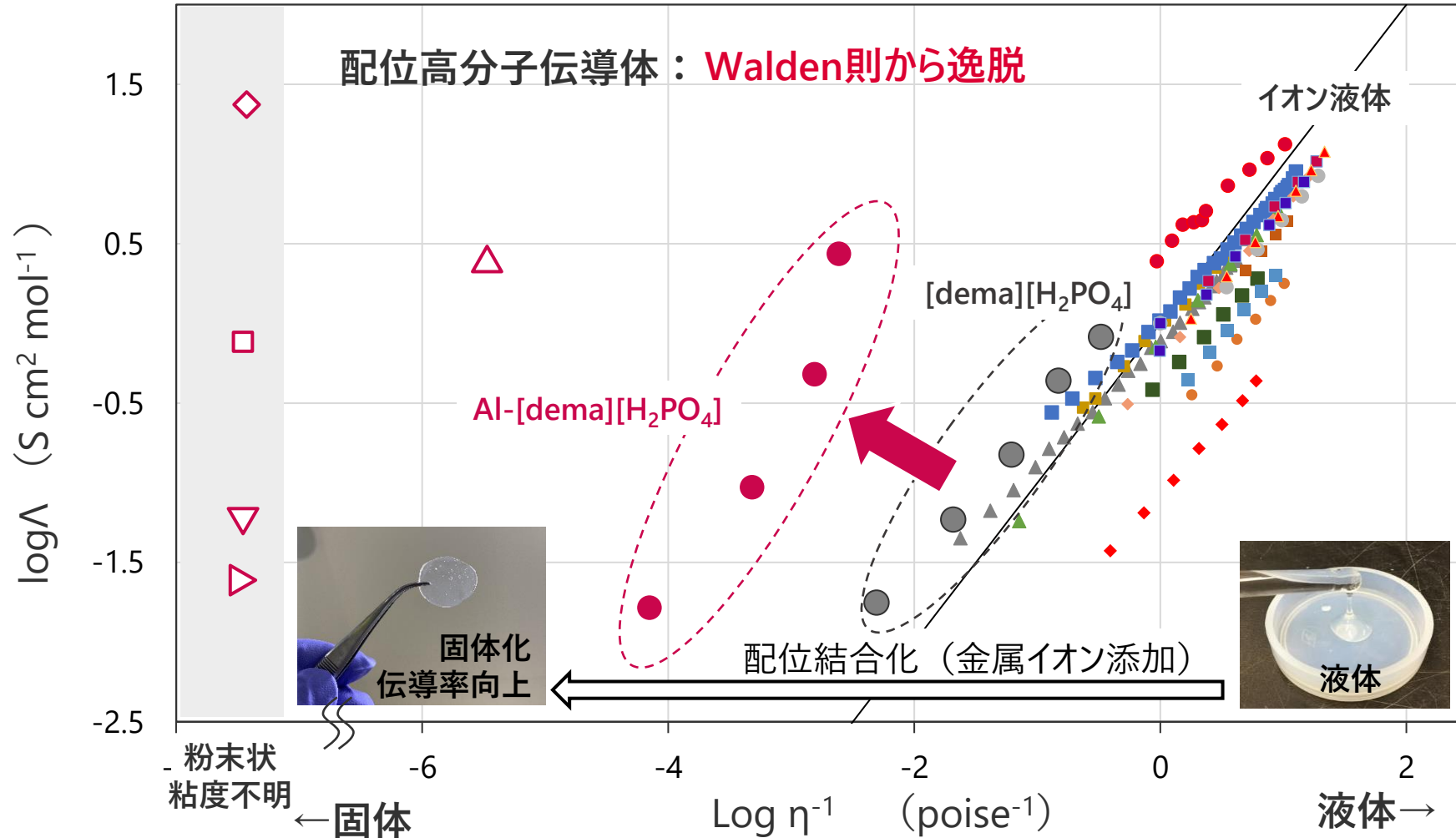
Step 4 MEA性能/耐久性向上

詳細報告

■ 配位高分子プロトン伝導体の特異性

〈粘度と伝導率の関係を示す Walden plot〉

Chem Commun 2011, 47, 11612-11614.  
 Phys Chem Chem Phys 2018, 21, 418-426.  
 J. Phys. Chem. B 2007, 111, 18, 4926-4937

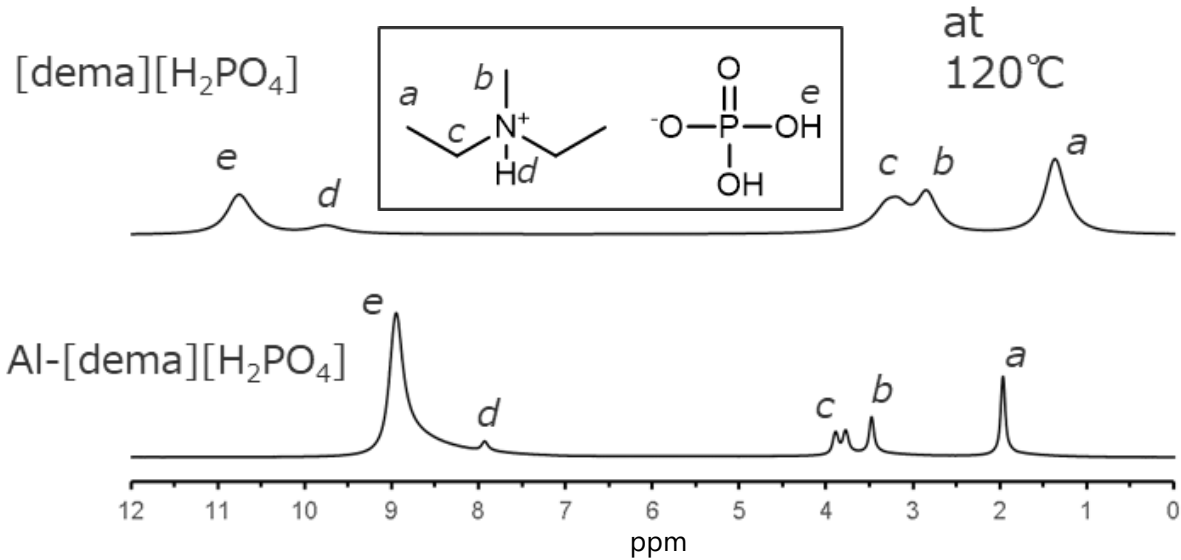


配位高分子プロトン伝導体の伝導メカニズム解明が必要

### ■ プロトン伝導機構

〈パルス磁場勾配NMR〉 各水素原子の自己拡散係数を測定

1D-<sup>1</sup>H-NMR spectrum



自己拡散係数  $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

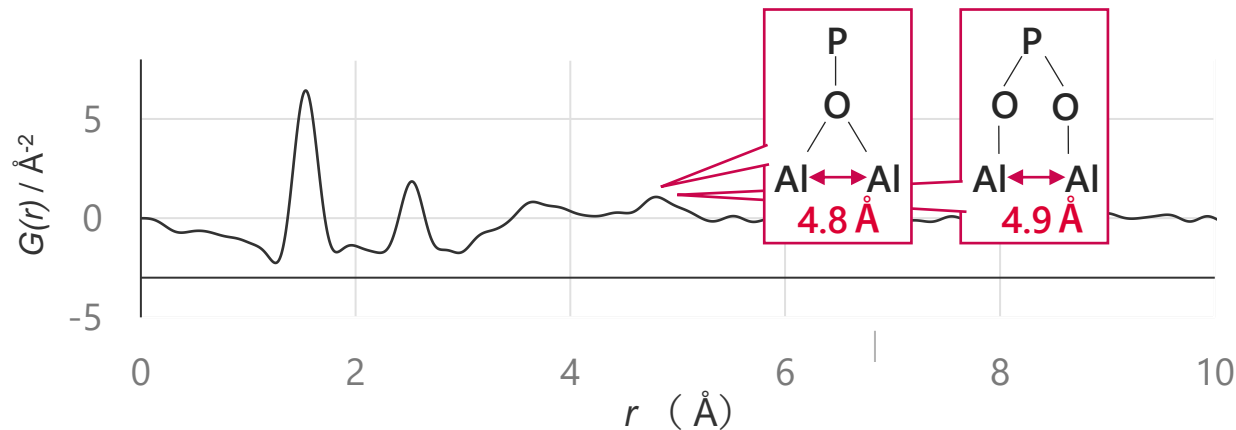
	$D \times 10^{-12}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) at 120°C					
	$D_{Ha}$	$D_{Hb}$	$D_{Hc}$	$D_{Hd}$	$D_{He}$	$D_p$
[dema][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	6.0	6.0	6.0	-	9.0	4.1
Al - [dema][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1.0	0.9	1.0	1.2	<b>3.5</b>	<b>0.48</b>

配位高分子化により、リン酸基中プロトンのみが高い拡散係数  
⇒ Grotthuss機構によるプロトン伝導

### ■ プロトン伝導パス

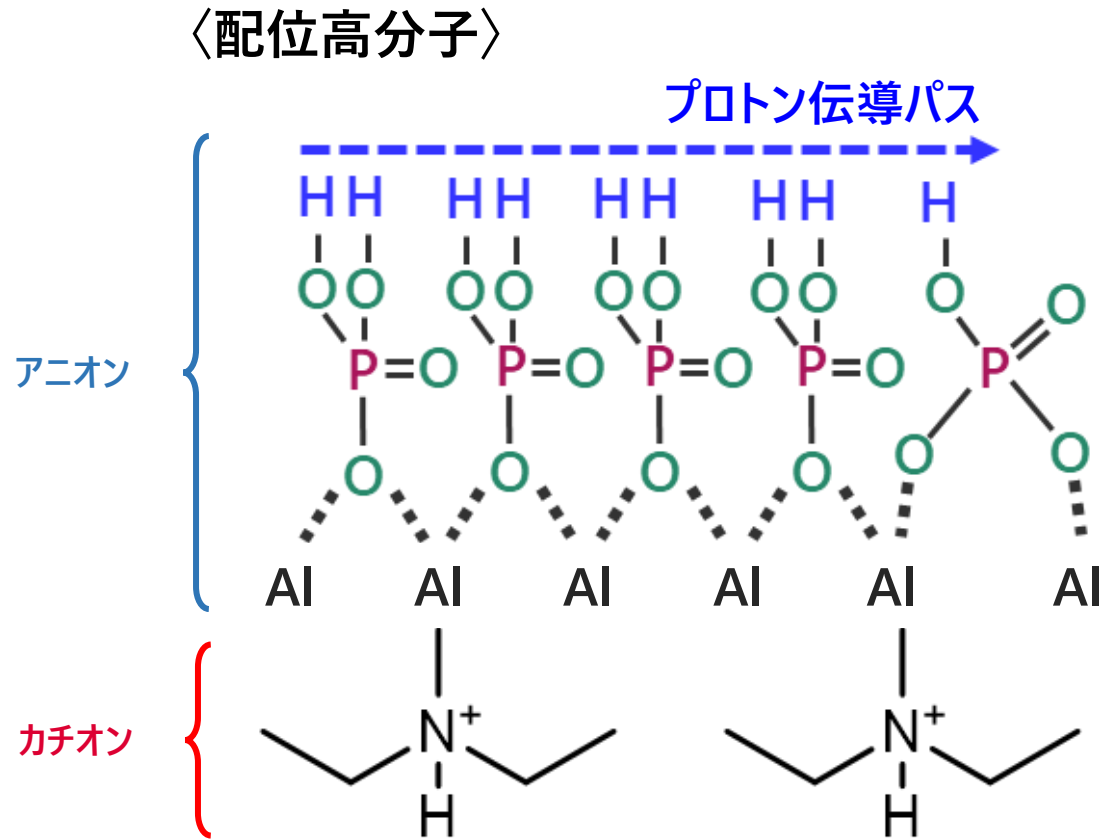
〈全散乱測定 SPring-8〉

PDF解析結果 (二体相関分布関数)

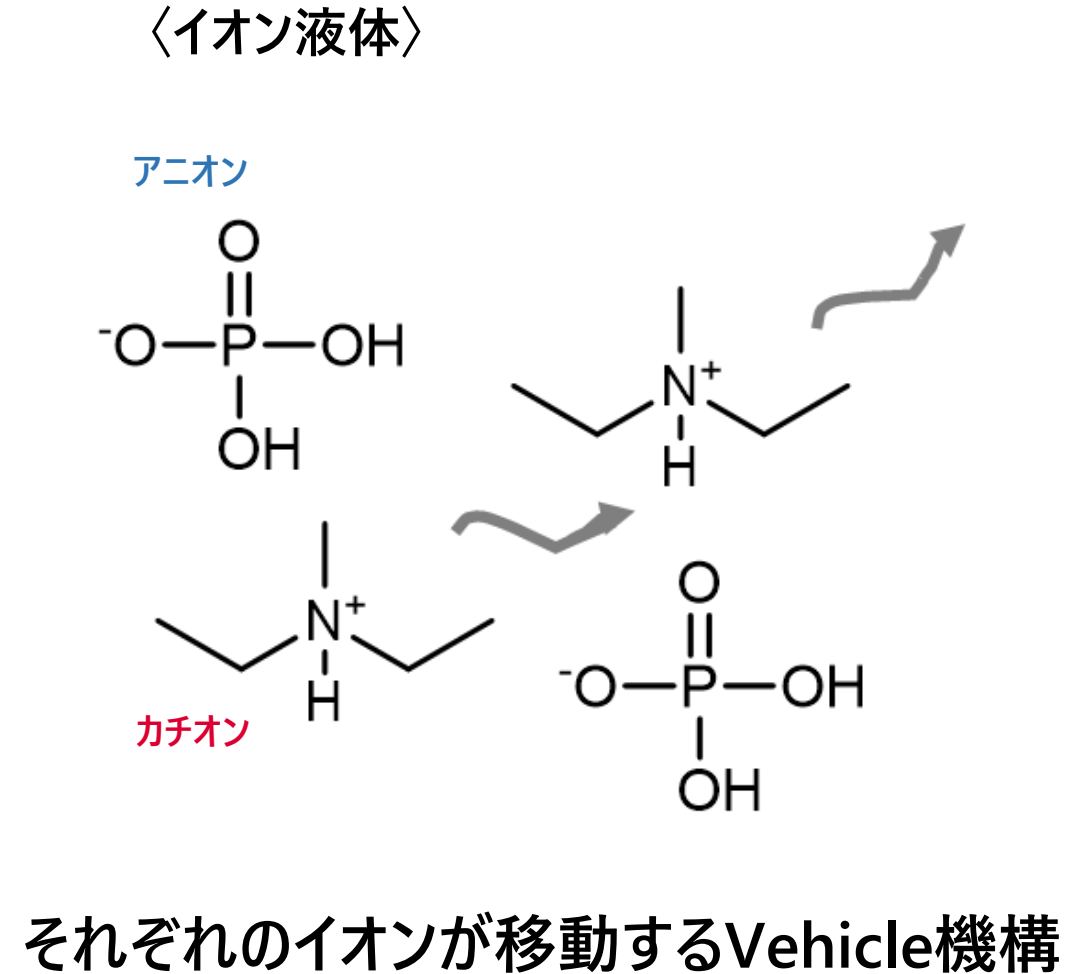


金属-リン酸-金属-リン酸-...の  
5 Å 程度の周期構造が存在

## ■ プロトン伝導パスの推定

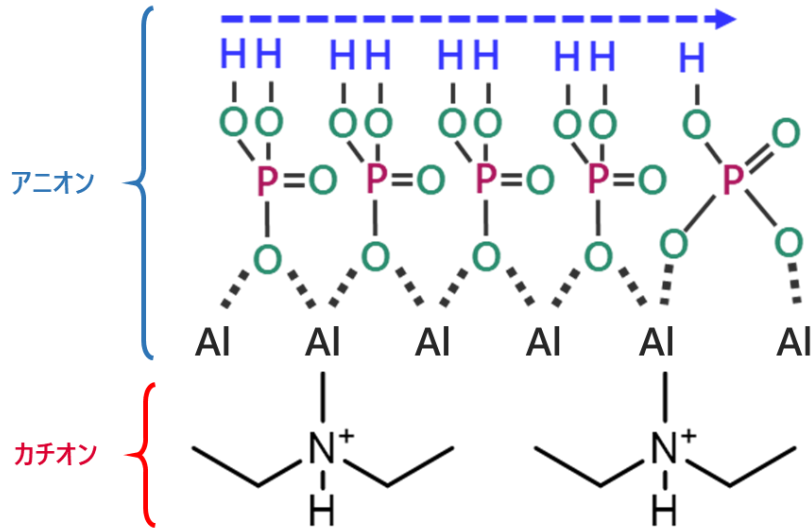


配位結合により形成された  
プロトン伝導パスに基づくGrotthuss機構



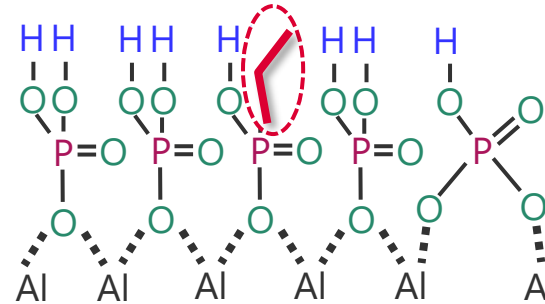
### ■ プロトン伝導率と疎水性の両立

〈配位高分子〉



〈疎水性付与の考え方〉

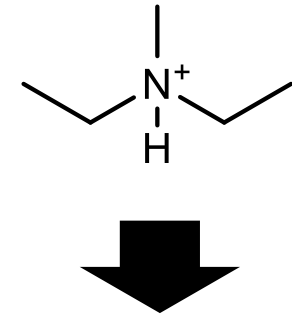
① アニオンの修飾



背反：プロトンパス断絶による  
伝導率低下

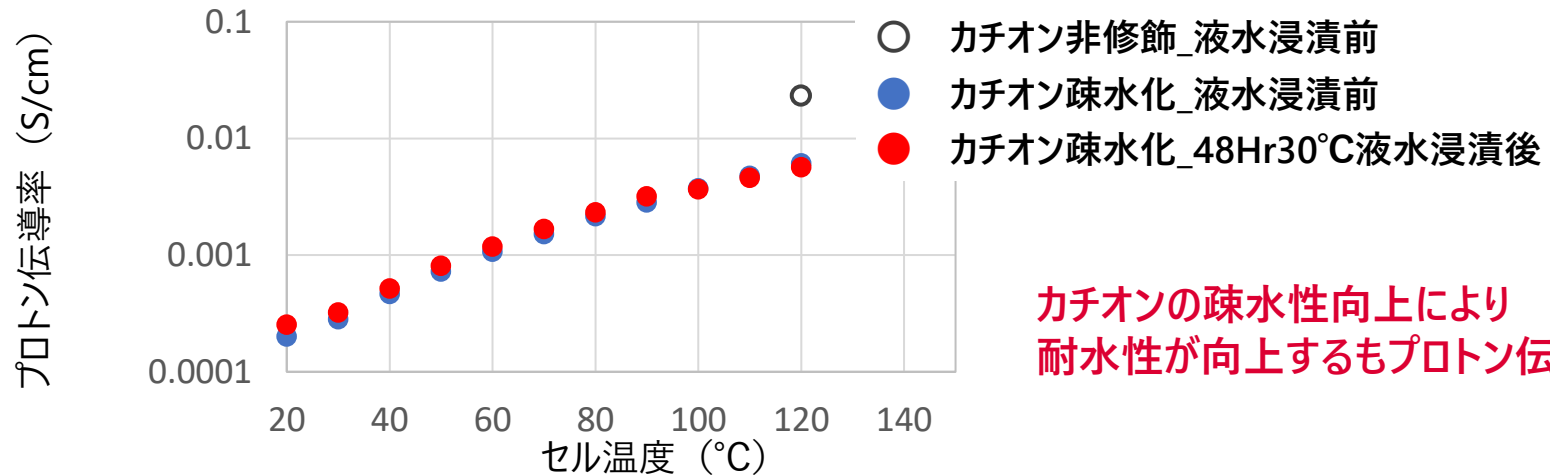
可能性検証

② カチオンの修飾



疎水性の高いカチオンの適用  
例) フッ素基、長鎖基の置換

〈プロトン伝導率測定 (カチオン疎水化) 〉



カチオンの疎水性向上により  
耐水性が向上するもプロトン伝導率が低下



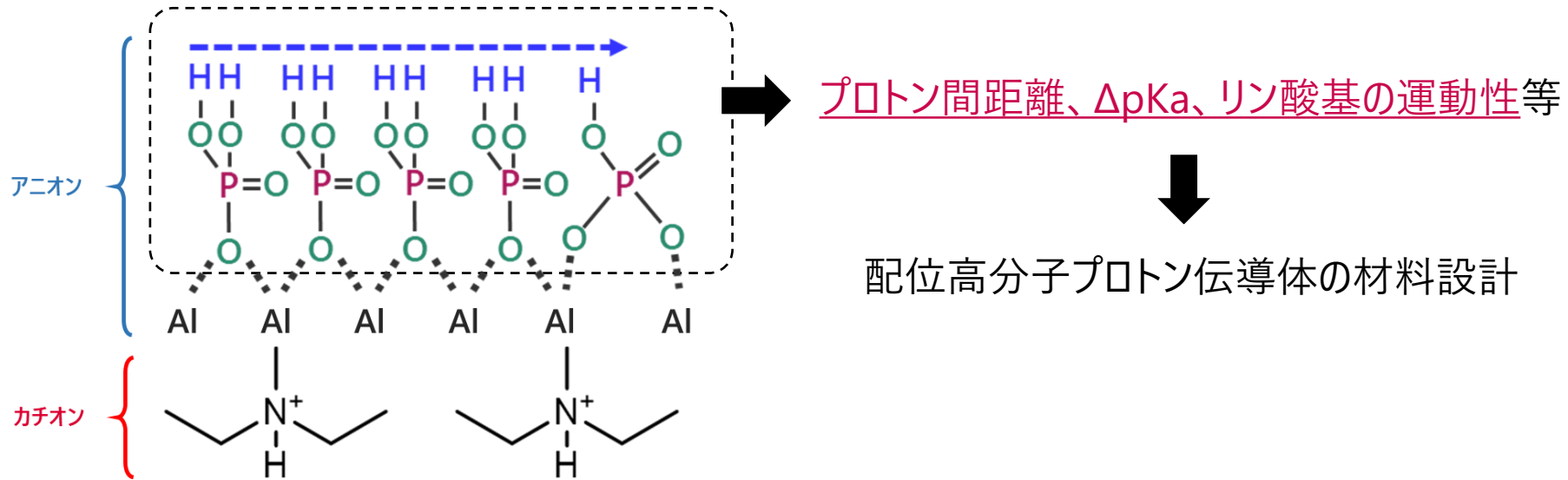
# 4. 今後の見通しについて

## ■ 結論

開発	項目	最終目標	成果・進捗概要
電解質膜	伝導率 (120°C)	100mS/cm以上	種々の材料検討から伝導率・耐水性を個別に目標達成可能な材料を確認。 一方で両立は未達成。
	耐水性	使用環境下で不溶	

## ■ 今後の進め方

・プロトン伝導メカニズム（高プロトン伝導化）の精査、指針導出



・配位高分子プロトン伝導体からなるMEA試作、発電性能評価