

発表No.A-23

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/  
水素利用等高度化先端技術開発/  
高伝導無水系電解質膜の研究開発

野呂篤史

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

7月28日

連絡先：国立大学法人  
東海国立大学機構 名古屋大学  
E-mail:noro@nagoya-u.jp  
TEL:052-789-4587

# 事業概要

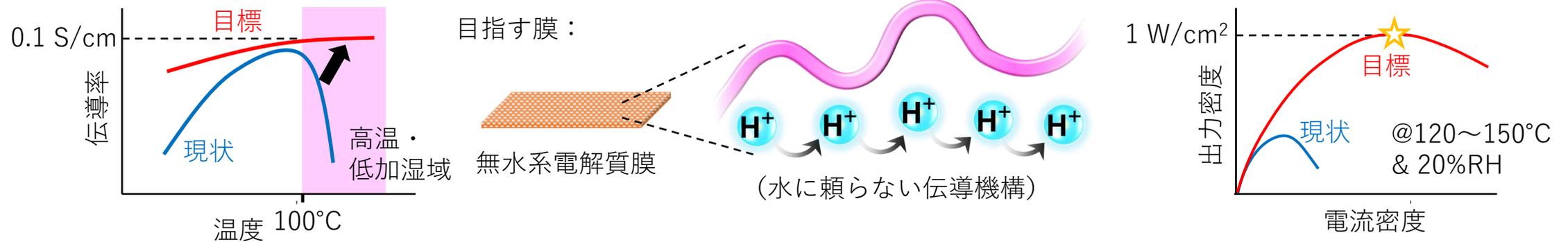
## 1. 期間

開始 : 2020年7月

終了 (予定) : 2025年3月

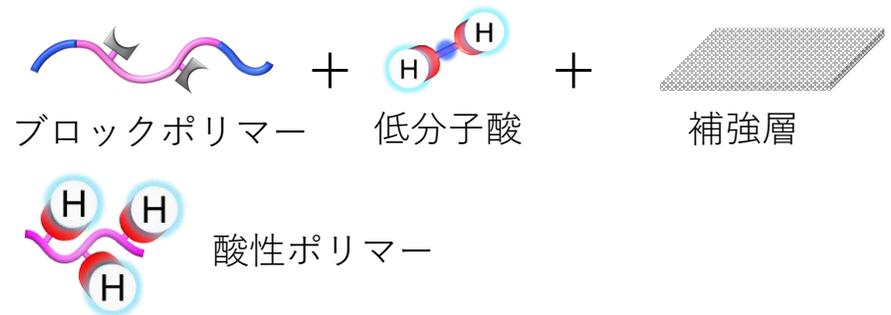
## 2. 最終目標

高温・低加湿下 ( $120\sim 150^{\circ}\text{C}$  &  $20\%\text{RH}$ ) で高伝導率 ( $>0.1\text{ S/cm}$ ) を発現する電解質膜を開発、さらに上記条件でPEFCとして最大出力密度  $>1\text{ W/cm}^2$  (加湿ナフイオンを上回る性能) を達成



## 3. 成果・進捗概要

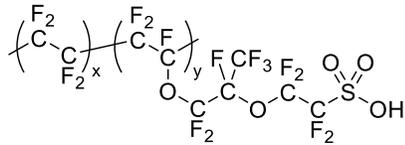
- 塩基性官能基を有するブロックポリマーをベースとした電解質膜の調製  
 $0.1\text{ S/cm}$ 程度@ $125^{\circ}\text{C}$  & 無加湿 (低分子酸含有時)
- 補強層と複合化した電解質膜の調製  
中程度の機械強度 ( $10\text{ MPa}$ 弱)、ヤング率 ( $30\text{ MPa}$ )
- 酸性ポリマーをベースとした電解質膜調製  
 $>0.01\text{ S/cm}$ @ $80^{\circ}\text{C}$  &  $30\%\text{RH}$ 、 $>0.1\text{ S/cm}$ @ $80^{\circ}\text{C}$  &  $80\%\text{RH}$



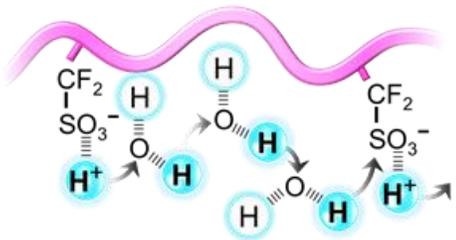
2022年6月末時点の中間目標値をおおよそ達成

# 1. 事業の位置付け・必要性

## 現状の加湿系PEFCと電解質膜 (e.g. Nafion®)



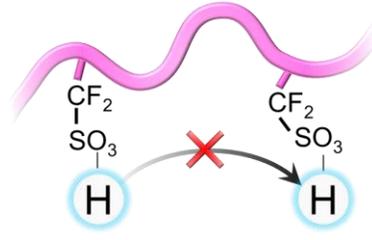
低温 (< 100°C) ・ 高加湿 ↔ 高温 (> 100°C) ・ 低加湿



伝導率: 0.1 S/cm程度

最大出力密度: 1 W/cm<sup>2</sup>程度

作動には低温・高加湿、冷却システムが必要



低伝導率

低出力密度

## 課題

- ・ 高温・低加湿下では電解質膜の伝導率は低く、上記条件ではPEFCの出力密度も低い
- ・ 冷却のために余分にエネルギーを消費し、余分にスペースも必要 (特にHDV向けPEFC)

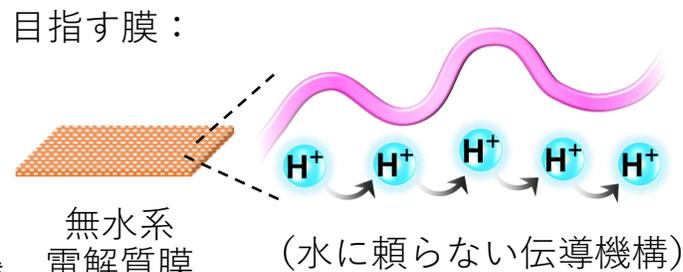
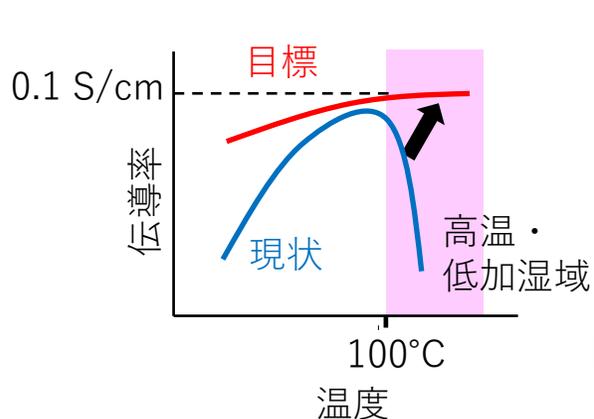


## ニーズ

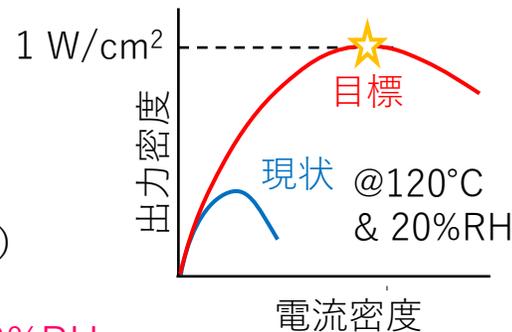
冷却システム小型化、少ない触媒量での高出力密度を可能とするような、高温・低加湿 (例: 120°C & 20%RH) で0.1 S/cm以上の伝導率を示す膜、及び上記条件で最大出力密度 > 1 W/cm<sup>2</sup>を発現するPEFC

(NEDO燃料電池技術開発ロードマップ (FCV・移動体は2017年、HDV用は2022年に策定) でも類似の目標が設定)

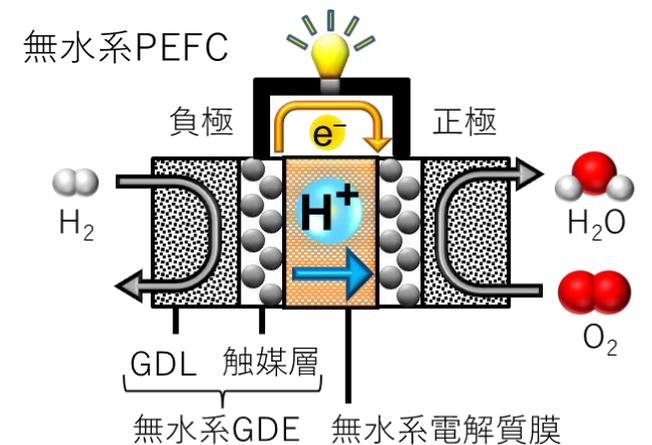
## 本研究開発



目標: >0.1 S/cm @ 120~150°C & 20%RH  
を示すPEFC用無水系電解質膜



目標: >1 W/cm<sup>2</sup> @ 120~150°C & 20%RH



## 2. 研究開発マネジメントについて

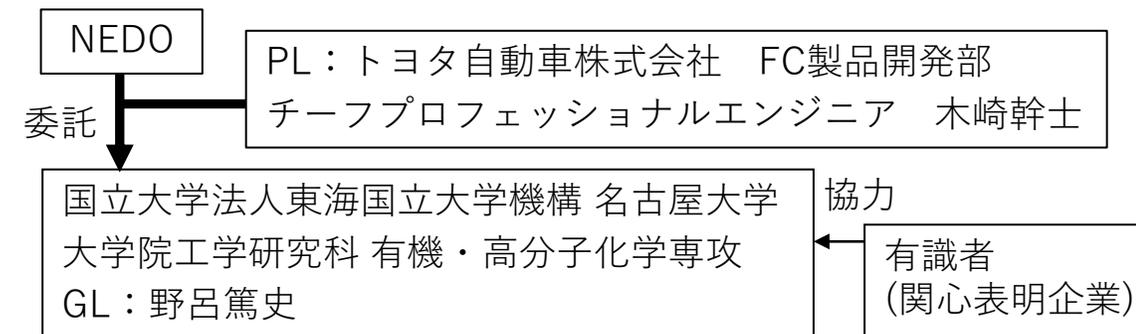
### 研究開発の目標と目標設定の考え方（根拠）

	2022年6月末目標（中間目標）			2025年3月目標（最終目標）		
目標	<p>伝導率 [S/cm]</p> <p>温度 [°C]</p> <p>0.1 S/cm程度 @120~150°C &amp; 無加湿</p>	<p>応力 [MPa]</p> <p>歪み [%]</p> <p>ヤング率&gt;5 MPa、 引張強度&gt;10 MPa</p>	<p>酸性ポリマーを ベースとした 電解質膜調製</p>	<p>出力密度 [W/cm<sup>2</sup>]</p> <p>電流密度 [A/cm<sup>2</sup>]</p> <p>・最大出力密度： 1 W/cm<sup>2</sup>以上 @120~150°C &amp; 20%RH</p> <p>・伝導率：0.1 S/cm以上 @120~150°C &amp; 20%RH</p>		
目標設定の考え方	<ul style="list-style-type: none"> <li>無加湿で高伝導率を示す膜</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>長期にわたって自立膜として使用可</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>低分子酸の使用量低減</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>公募要領の基本方針：研究開発項目Ⅰ (大目標：最高運転温度100°C以上)を凌駕する性能 = 現状の加湿ナフイオンを上回る性能</li> </ul>		
目標達成に向けたアプローチ	<ul style="list-style-type: none"> <li>より高酸性度の低分子酸の使用</li> <li>酸性ポリマーの使用</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ブロックポリマーの組成・相構造最適化</li> <li>補強層の組み込み</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>酸性ポリマー合成法の確立</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>無水系電解質膜と、無加湿下で機能する触媒層を含んだ無水系MEAの開発</li> </ul>		

### 研究開発スケジュール

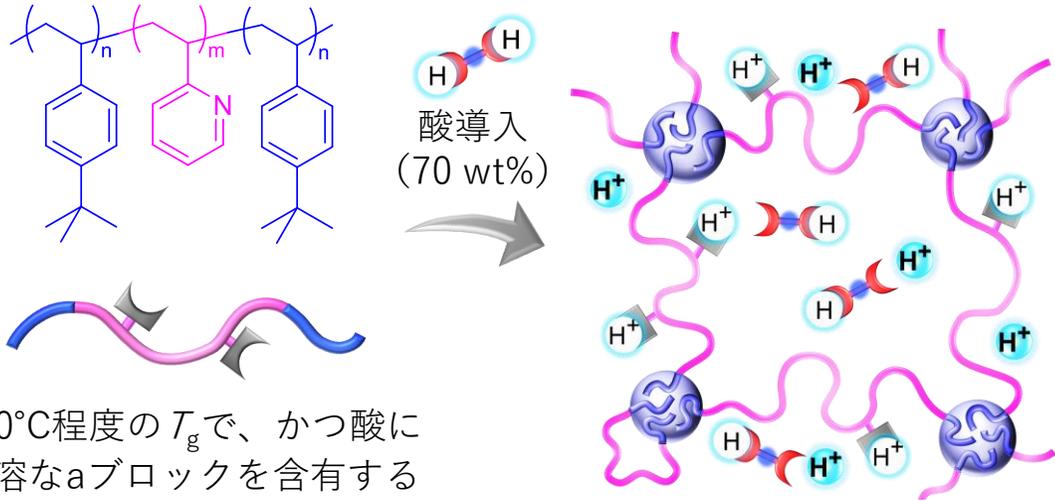


### 研究開発の実施体制

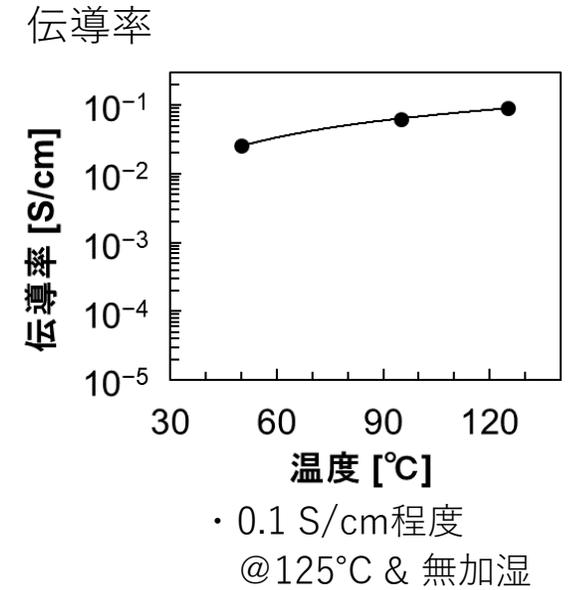
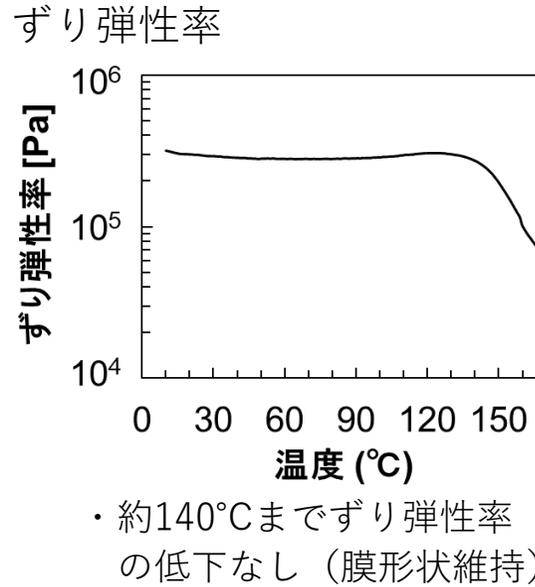


# 3. 研究開発成果について (1)

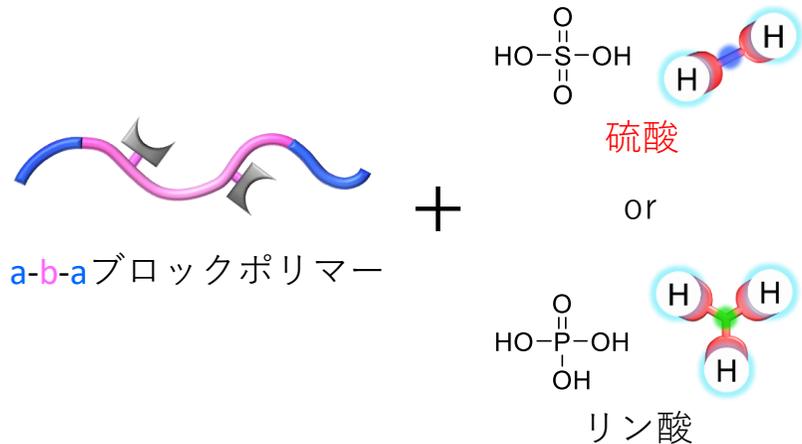
120°C程度で高伝導率 (0.1 S/cm程度) を示すブロックポリマーベースの電解質膜の作製



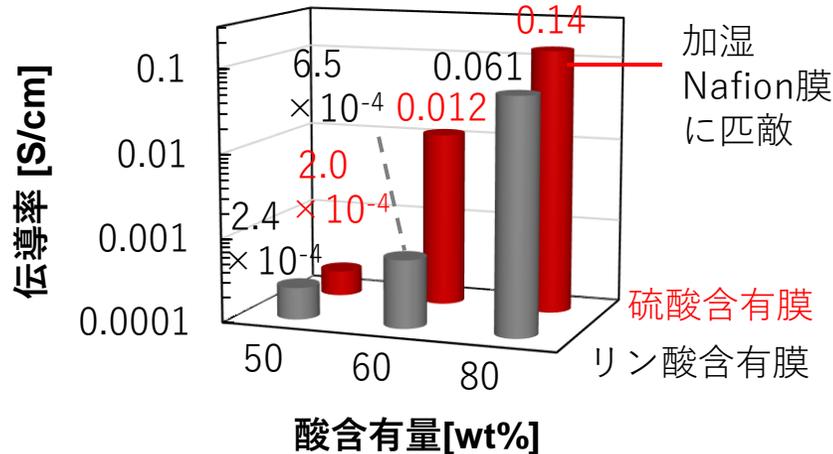
150°C程度の  $T_g$  で、かつ酸に不溶なaブロックを含有する a-b-aブロックポリマー



## 低分子酸の種類の影響評価



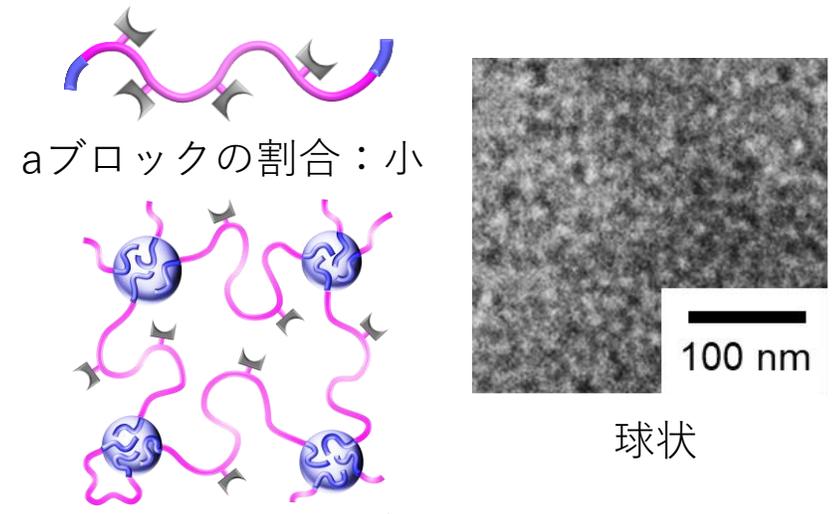
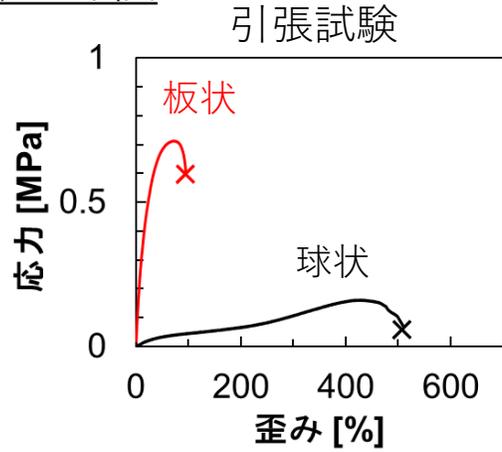
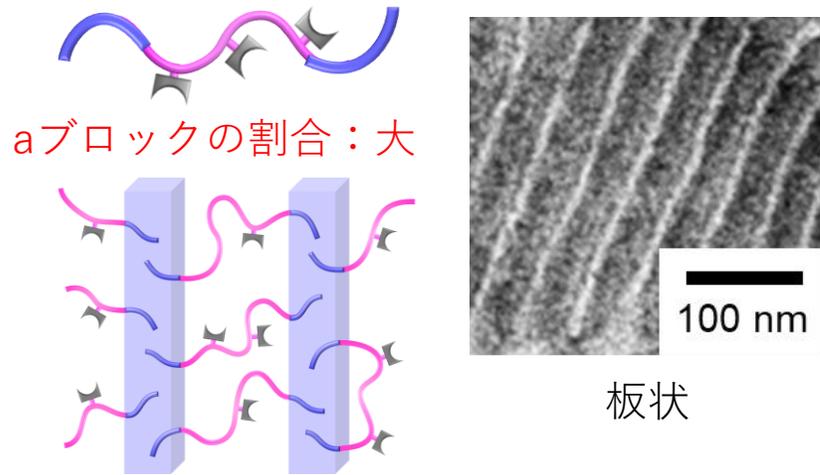
伝導率@95°C & 無加湿



- ・いずれも酸含有量が大きいほど高伝導率 (酸から放出されるプロトンの密度が高くなるため)
- ・同じ酸含有量では硫酸含有膜の方が高伝導率 (硫酸の方が酸性度が高いため)

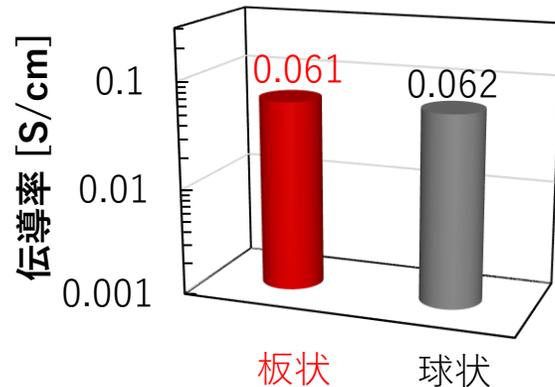
# 3. 研究開発成果について (2)

相分離構造が機械強度、伝導率に及ぼす影響の評価

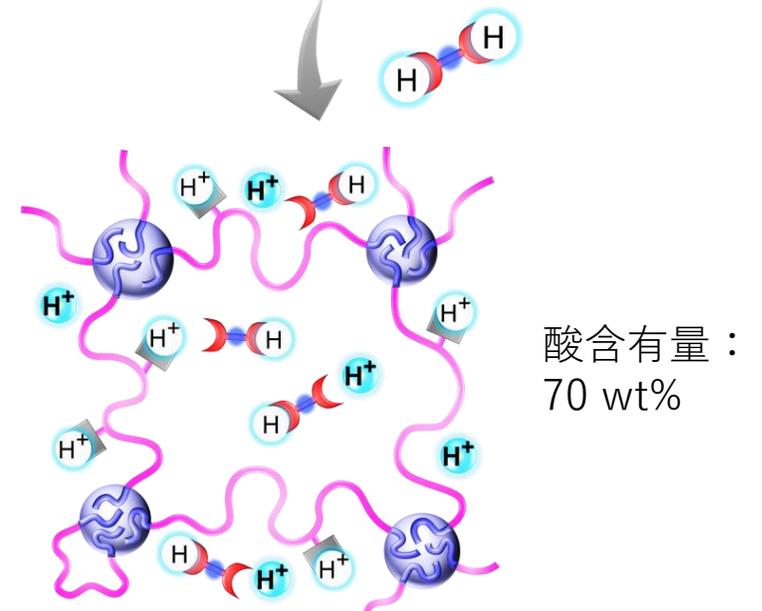
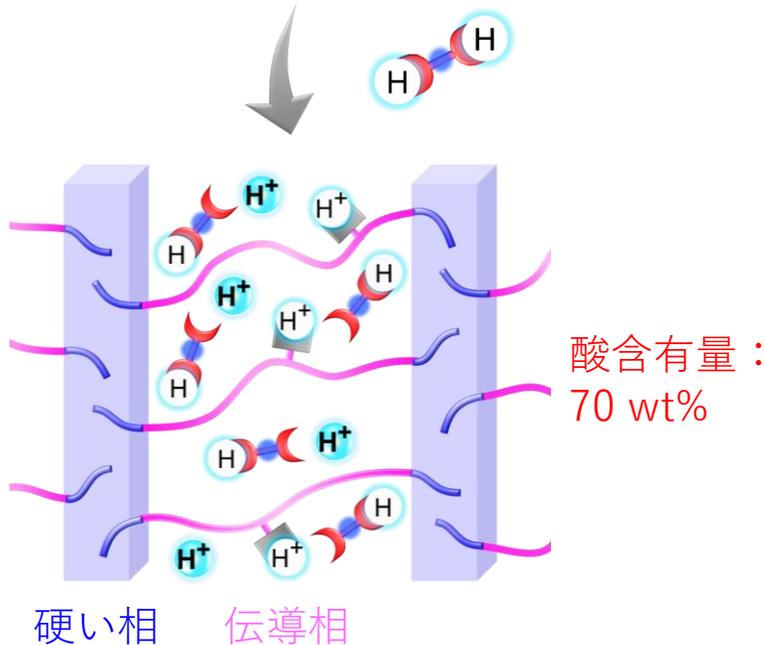


・板状の方が**高ヤング率** (10 MPa弱)  
(酸に不溶な硬い板状の相が存在するため)

伝導率@95°C & 無加湿

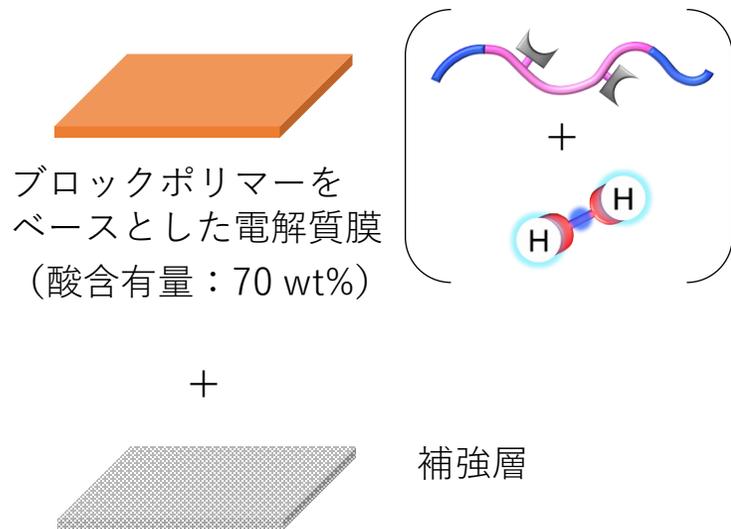


・いずれも**中程度の伝導率**でほぼ同じ  
(相分離構造の影響は小さく、  
プロトンの密度が同程度であるため)

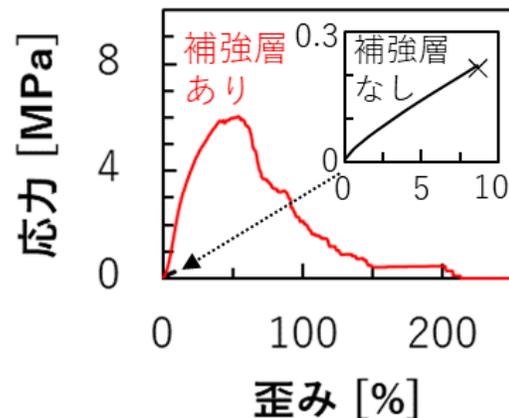


### 3. 研究開発成果について (3)

#### 補強層を有する複合電解質膜の調製

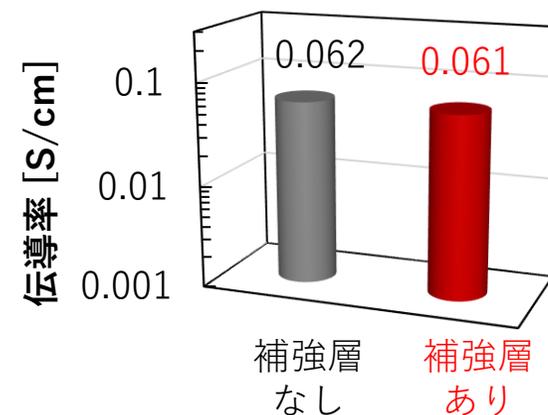


#### 引張特性



- ・ 中程度の機械強度 (10 MPa弱)
- ・ ヤング率 (30 MPa)

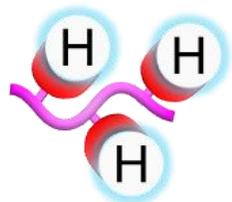
#### 伝導率@95°C & 無加湿



- ・ 補強層なしと比べて同レベルの伝導率

2022年6月末時点の目標値おおよそ達成

#### 酸性ポリマーの合成・膜調製



- ・ 合成法を確立
- ・ 電解質膜を調製
- ・  $>0.01 \text{ S/cm@}80^\circ\text{C} \ \& \ 30\%RH$ 、 $>0.1 \text{ S/cm@}80^\circ\text{C} \ \& \ 80\%RH$

#### 2021年度の特許や論文、学会発表

- |      |  |
|------|--|
| 特許   | ・ 出願2件   |
| 論文   | ・ <i>RSC Advances</i> , <b>2021</b> , 11, 19012-19020. |
| 学会発表 | ・ 第70回高分子討論会、他1件                                       |

# 4. 今後の見通しについて（今後の課題と対応方針）

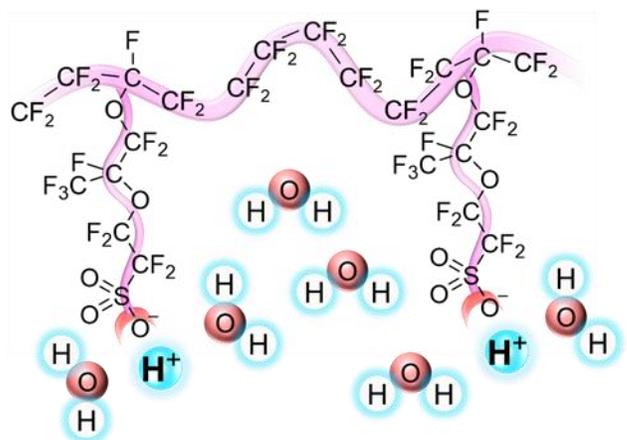
最終目標（2025年3月）：高温・低加湿下（120~150°C & 20%RH）で $>0.1 \text{ S/cm}$ を発現する電解質膜を開発、さらに上記条件でPEFCとして最大出力密度  $>1 \text{ W/cm}^2$ を達成

## 従来型の電解質膜の現状

Nafion膜  
（加湿系膜の代表例）

低温・高加湿  
で高伝導率

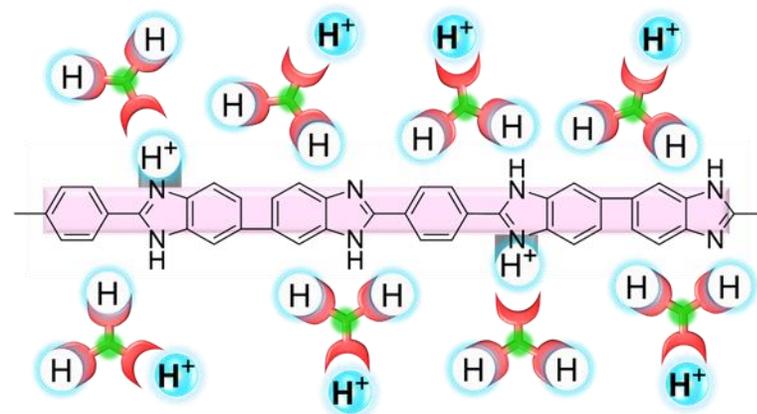
課題  
高温・低加湿  
で低伝導率



リン酸ドーピングPBI  
（無加湿系膜の代表例）

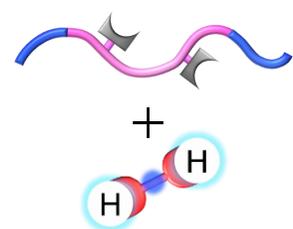
高温・低加湿  
で伝導性発現

課題  
酸を大量に含有  
（80~90 wt%以上）

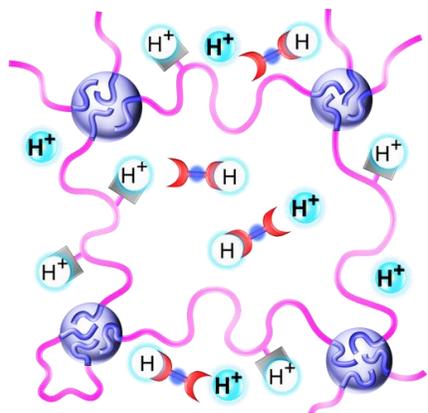


塩基性官能基を有するブロックポリマー  
をベースとした電解質膜（我々の無加湿系膜）

高温・低加湿で高伝導率

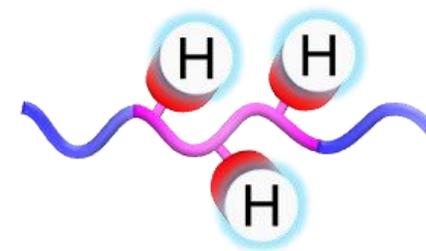


課題  
酸を大量に含有（70~80wt%）



対応方針：酸性ポリマーをベースとした電解質膜

酸性ポリマーを用いれば、  
低分子酸使用量が小さくても、  
低分子酸を多く含む無加湿系  
電解質膜と同レベルの伝導率？



酸性官能基を有する  
ブロックポリマー