

発表No.A2-9

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

2025年7月16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

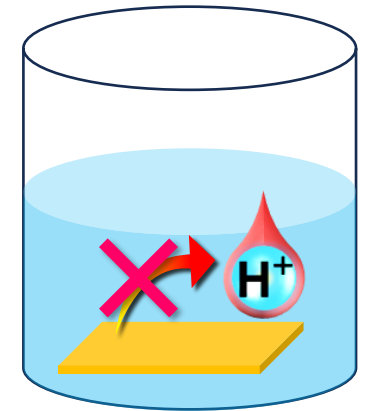
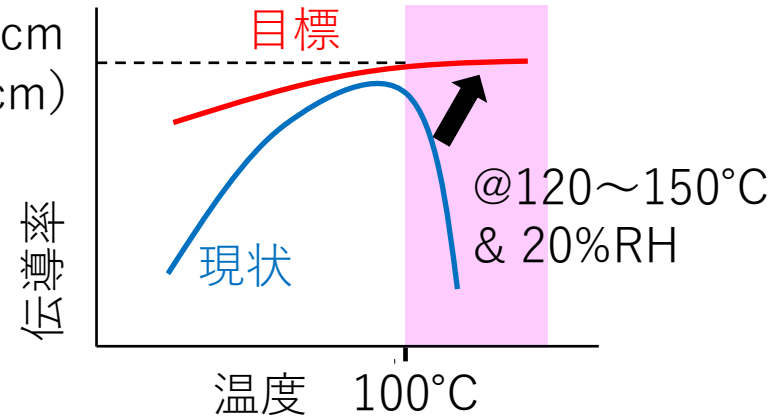
開始：2020年7月

終了：2025年3月

## 2. 最終目標

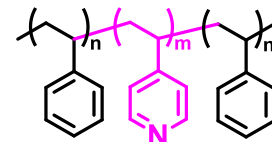
- ・  $>0.1 \text{ S/cm}$  ( $100 \text{ mS/cm}$ ) @ $120^\circ\text{C}$ & $20\%\text{RH}$   
の伝導率を示す電解質膜の開発
- ・ 高温域での継続使用に耐える電解質膜に関する課題抽出  
(特に、強酸性液体の膜からの溶出抑制の指針だし)

$0.1 \text{ S/cm}$   
( $100 \text{ mS/cm}$ )

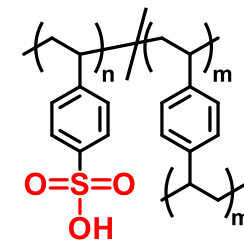
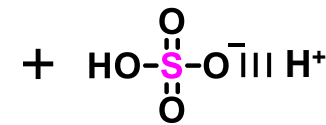


## 3. 成果・進捗概要

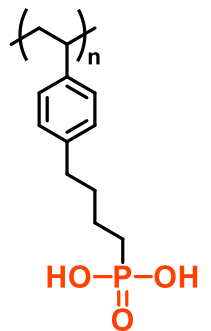
- ・ 塩基性ブロックポリマー (S-P-S) と無機酸からなる電解質膜を作製  
( $140 \text{ mS/cm}$  @ $95^\circ\text{C}$ &無加湿)
- ・ スルホン酸基を高密度に有する架橋ポリマー (CL-sSA) からなる電解質膜を作製  
( $930 \text{ mS/cm}$  @ $80^\circ\text{C}$ & $90\%\text{RH}$ )
- ・ 水に不溶な、側鎖にスパーサーを介してホスホン酸基を有する新規ポリマー (sbPA) を合成・膜作製  
( $1.1 \text{ mS/cm}$  @ $120^\circ\text{C}$ & $20\%\text{RH}$ )



S-P-S



CL-sSA

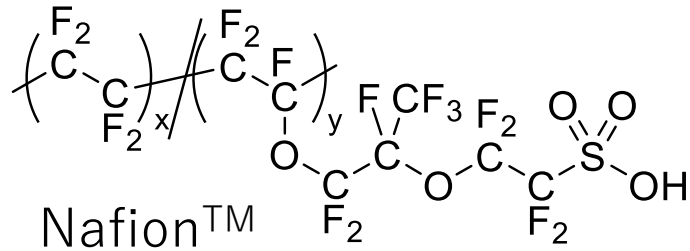


sbPA

(・ さらに優れた膜作製に関する取り組み)

# 1. 事業の位置付け・必要性

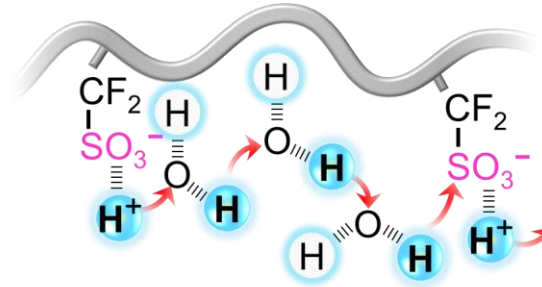
## 現状の加湿系PEFCと電解質膜



伝導率 (S/cm)

最大出力密度 (W/cm<sup>2</sup>)

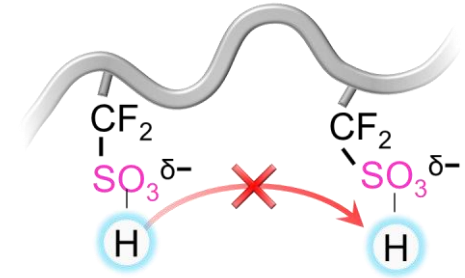
低温 (< 100°C) ・ 高湿度



約0.1 (100 mS/cm)

1以上

⇔ 高温 (> 100°C) ・ 低湿度



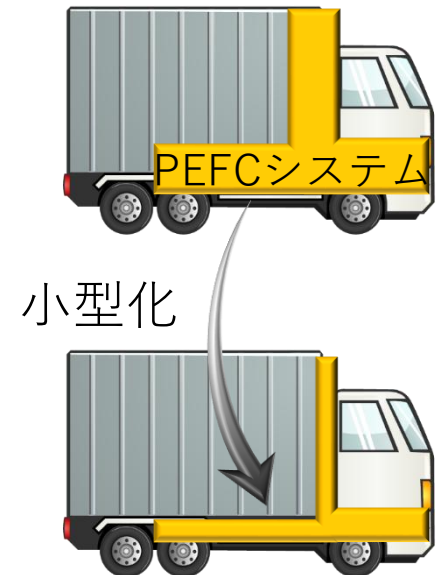
ほぼ0

ほぼ0

## ニーズ

- ・ 冷却システムの小型化
- ・ 低触媒量で高伝導率・高出力密度 @高温・低湿度  
(0.05 S/cm (50 mS/cm) & 1.7 W/cm<sup>2</sup> @120°C&30%RH)  
【2024年公開 NEDO燃料電池技術開発ロードマップ】
- ・ PFAS規制に対応、耐久性を備えた材料
- ・ 大量合成、成膜が容易な材料

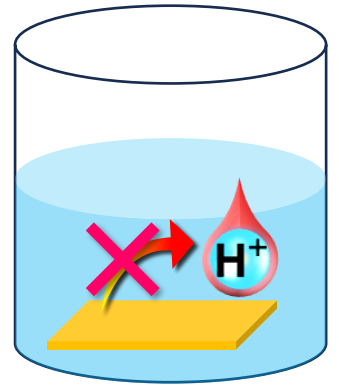
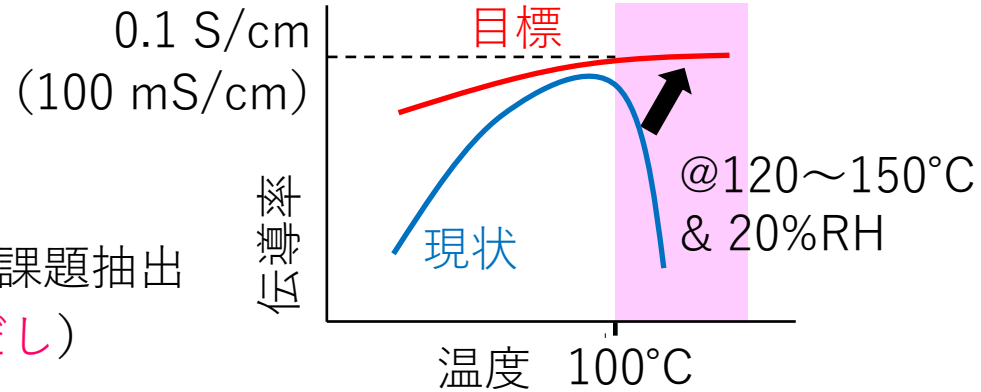
研究開発の目的 上記ニーズに対応した電解質膜の開発



## 2. 研究開発マネジメントについて

### 研究開発の目標（再掲）

- ・  $>0.1 \text{ S/cm}$  (100 mS/cm) @120°C&20%RH (100 mS/cm) の伝導率を示す電解質膜の開発
- ・ 高温域での継続使用に耐える電解質膜に関する課題抽出 (特に、強酸性液体の膜からの溶出抑制の指針だし)

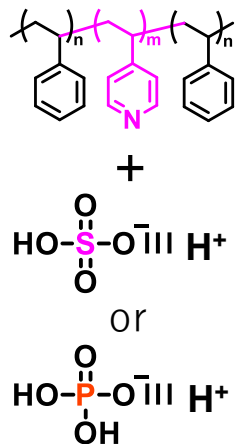


### 目標設定の考え方（根拠）

2017年公開 NEDO燃料電池技術開発ロードマップの2030~35年目標の達成  
(2025年公開の最新ロードマップの2035年目標は、 $0.05 \text{ S/cm}$  (50 mS/cm) @120°C&30%RH)

### 研究開発の展開状況

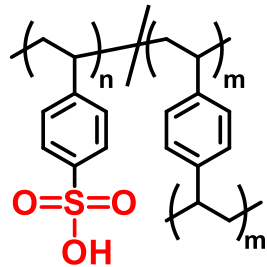
2020~2022年



無機酸  
不使用



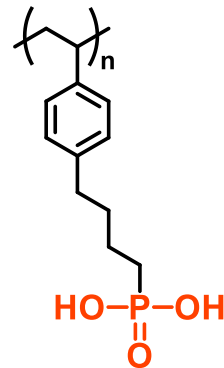
2022~2023年



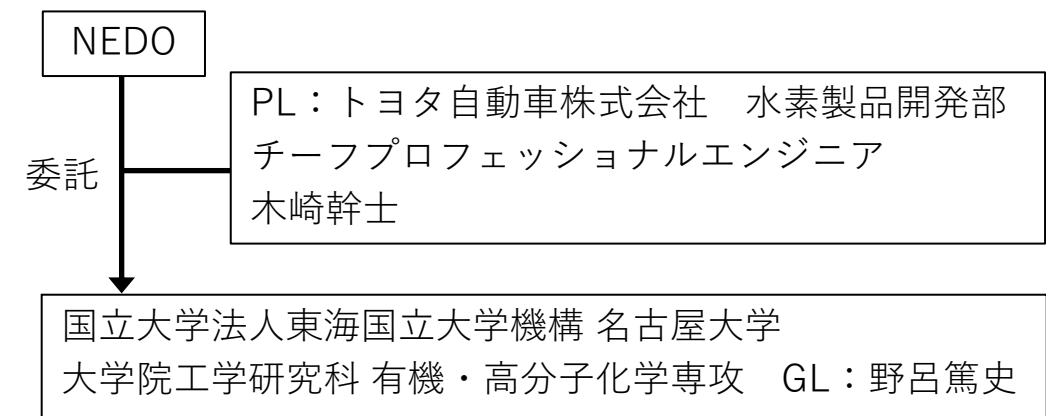
- ・ 架橋  
不使用
- ・ ホスホン  
酸基使用



2023~2024年



### 研究開発の実施体制



適宜、LOI企業からの協力

### 3. 研究開発成果について (1)

#### ① 塩基性ブロックポリマーと無機酸からなる無水系電解質膜

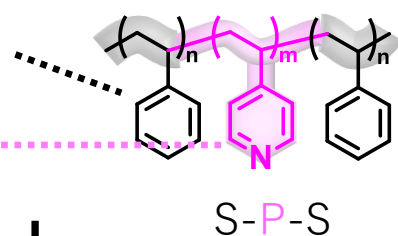
関連特許出願：特願2021-056359

無機酸の酸性度が伝導率に及ぼす影響

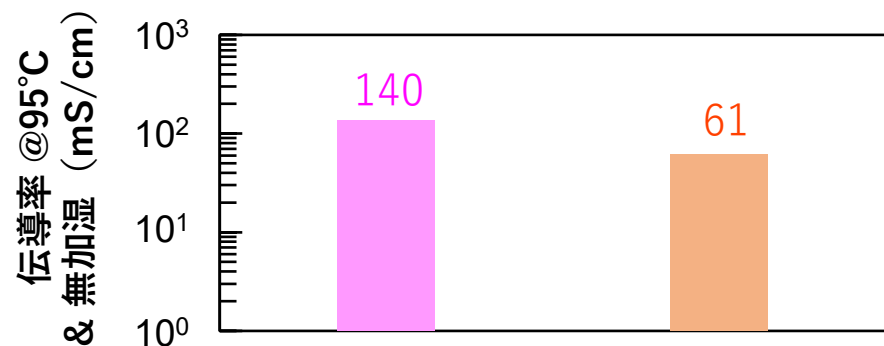
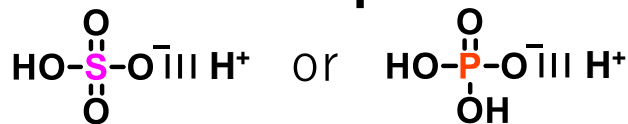
*RSC Adv.* **2021**, 11, 19012-19020. (Open Access)

ポリスチレン (無機酸に不溶)

ポリ(4-ビニルピリジン)  
(塩基性)



酸含有量  
80 wt%



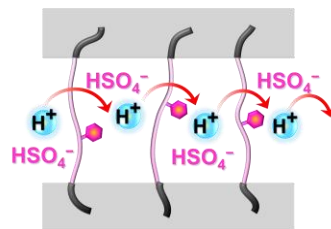
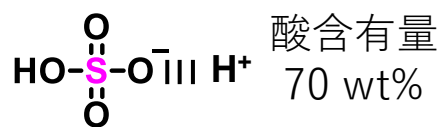
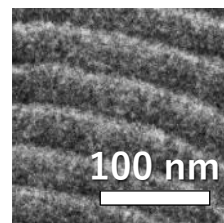
- ・ 100°C付近、無加湿下で100 mS/cm程度の高伝導率
- ・ 酸性度が高い方がより高伝導率

ナノ相分離構造が機械特性と伝導率に及ぼす影響

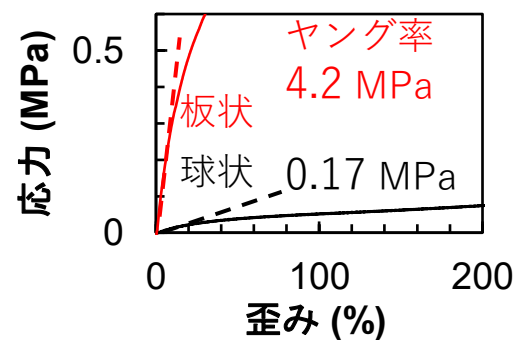
*ACS Omega* **2023**, 8, 1121-1130. (Open Access)



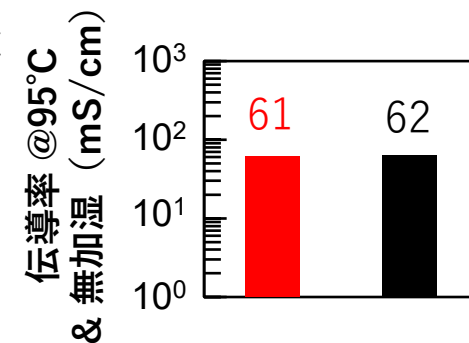
S-P-S(I)  
S体積分率20%



連続的な板状



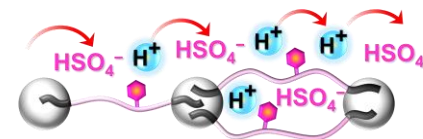
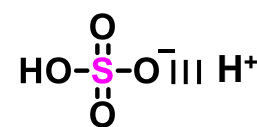
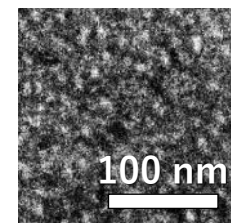
板状の方が高ヤング率  
(硬い層の連続性に由来)



伝導率はほぼ同じ  
(構造の影響は小さい)



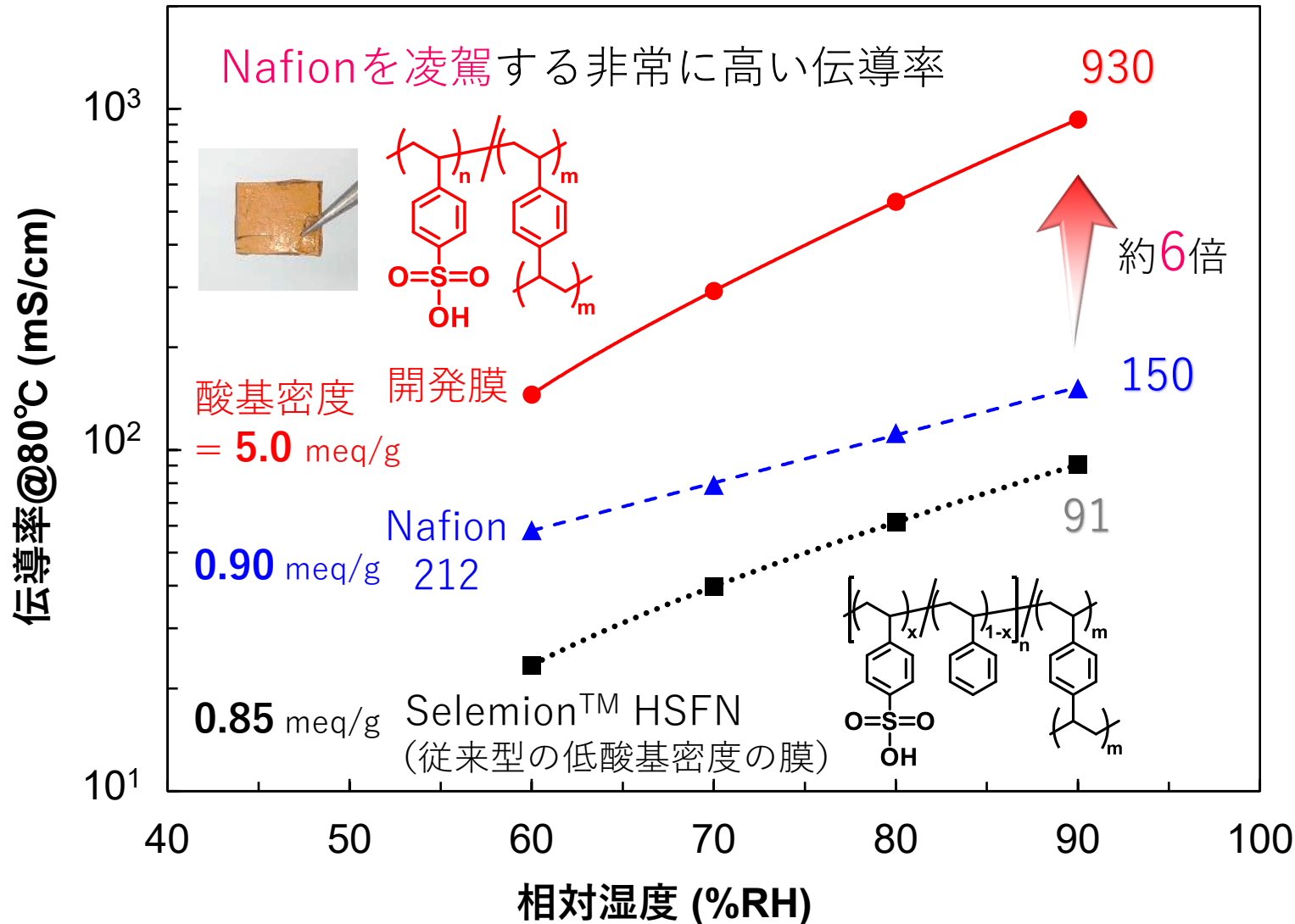
S-P-S(s)  
S体積分率8%



不連続な球状

### 3. 研究開発成果について (2)

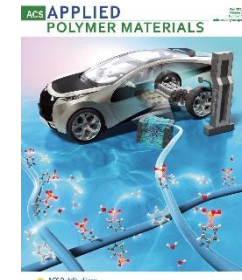
#### ② スルホン酸基を高密度に有する架橋ポリマーからなる電解質膜



ACS Appl. Polym. Mater. **2023**, 5, 3480-3488.  
(Open Access)

関連特許出願：PCT2022/047787

名古屋大学 日英同時プレスリリース  
(2023/4/19)



Highlighted on  
Cover of the journal

YAHOO! ニュース  
JAPAN  
(2023/4/26)

マイナビ  
ニュース TECH  
(2023/4/21)

NIKKEI  
BUSINESS  
DAILY  
日経産業新聞

日本経済新聞 電子版

日経産業新聞  
(2023/4/28 9面)

日経電子版  
(2023/4/21)

SciTechDaily  
(2023/5/15)

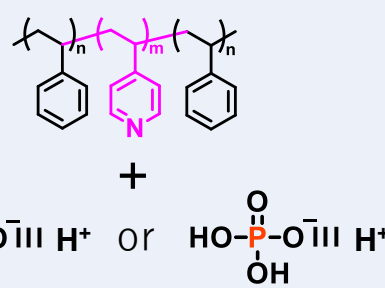
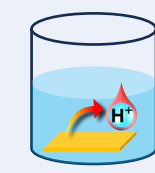
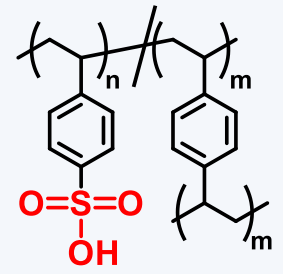
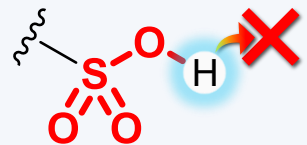
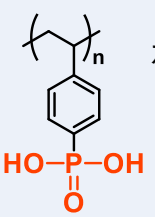
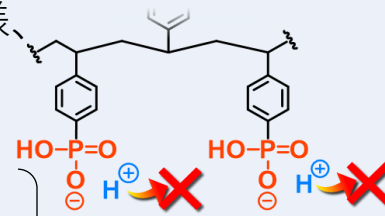
AZO  
MATERIALS

(2023/4/20)

等、国内・海外webメディア 6

### 3. 研究開発成果について（3）

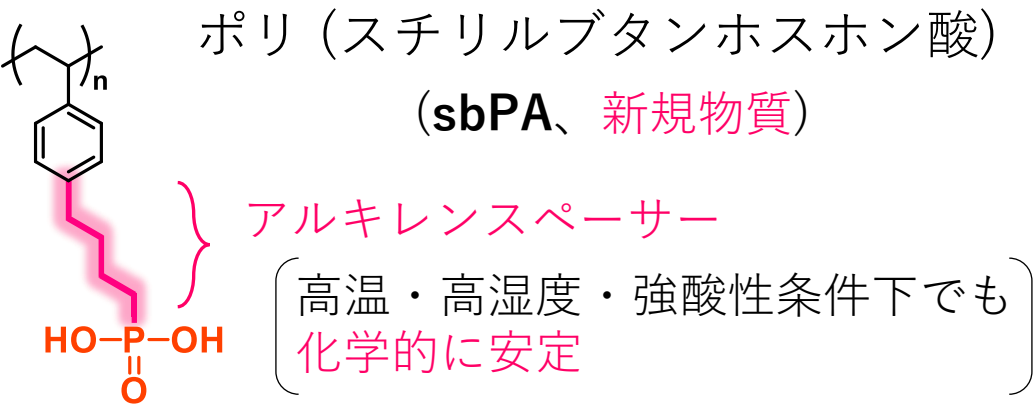
#### これまでの膜の問題点

|                                                                                                                                              | 水との接触時                                                                                                             | 高温（> 100℃）<br>低湿度（≦ 20 %RH）条件下                                                                                                                                                                                                                  | 対応策                                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| ①の膜<br>                                                     | 無機酸が<br>容易に溶出<br><br>(致命的問題)<br> | —                                                                                                                                                                                                                                               | リン酸分子のような<br>官能基をポリマー<br>主鎖に化学結合<br>すれば良い           |
| ②の膜<br>                                                     | —                                                                                                                  | <ul style="list-style-type: none"><li>スルホン酸基の電離が生じにくい<br/>(&lt; 1 mS/cmの低伝導率)</li><li>劣化しやすい<br/>(C-S結合は切れやすい)</li></ul> <br>→ 100℃以下の運転に限定<br>(高温低湿度での利用不可) | ホスホン酸<br>ポリマーの使用<br>すれば良い<br><br>〔C-P結合は<br>化学的に安定〕 |
| 一般的な<br>ホスホン酸ポリマー膜<br><br>例  ポリ(p-スチレン<br>ホスホン酸)<br>(sPA) | 水と溶媒和を<br>起こし、溶解<br><br>→ 膜として使用する<br>には、加工性を<br>犠牲に架橋が必要                                                          | スルホン酸ポリマーと同様、<br>低湿度では低い伝導性<br>(≦ 0.1 mS/cm)<br><br>〔酸基の移動の自由度が<br>低く、プロトン授受が困難〕<br>                                                                       | 疎水性及び<br>酸基の移動の<br>自由度を向上<br>させれば良い                 |



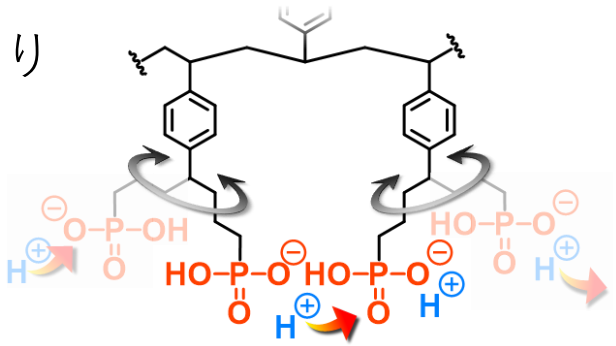
3. 研究開発成果について（4）

③ 側鎖にアルキレンスパーサーを介してホスホン酸基を有するポリマーからなる電解質膜  
問題解決のアプローチ



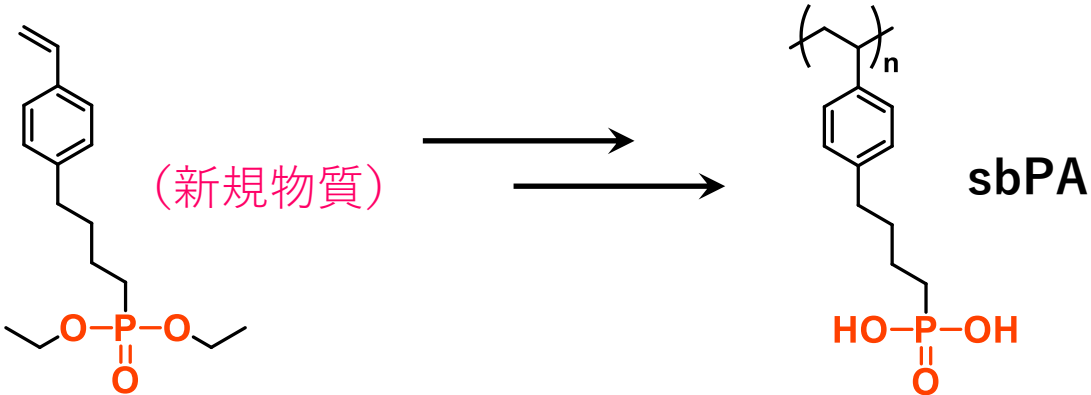
1. 疎水部の割合が高く、水に不溶

2. スパーサーにより  
酸基の移動の  
自由度が高い



水がなくてもホスホン酸基間でプロトンを授受

モノマー・ポリマーの合成



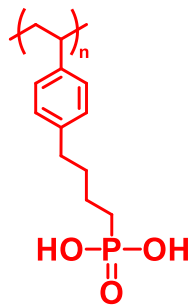
比較試料

| 試料    | <br>sPA | <br>Selemion™ HSFN |
|-------|---------|--------------------|
| 官能基   | ホスホン酸   | スルホン酸              |
| スパーサー | ナシ      | ナシ                 |
| 架橋    | ナシ      | アリ                 |

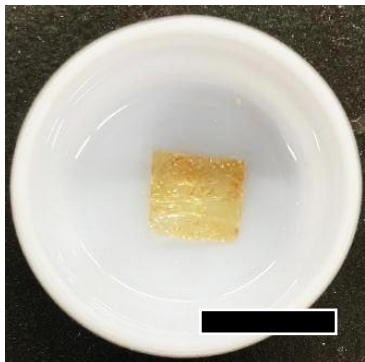


### 3. 研究開発成果について (5)

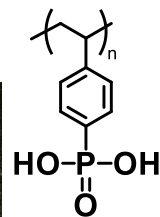
sbPA



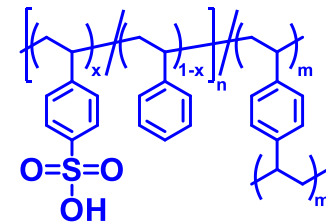
水浸漬前



sPA



Selemion HSFN



水浸漬後  
(60°C, 3 h)

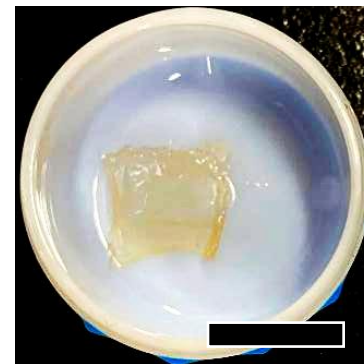


さらに  
フェントン  
試験\*後：  
重量保持率  
> 99%

溶解



架橋膜のため不溶  
ただし大きく膨潤



スケール  
バー：  
1 cm

架橋がなくても不溶、サイズ変化も小さい  
[膜の内部構造の影響?]

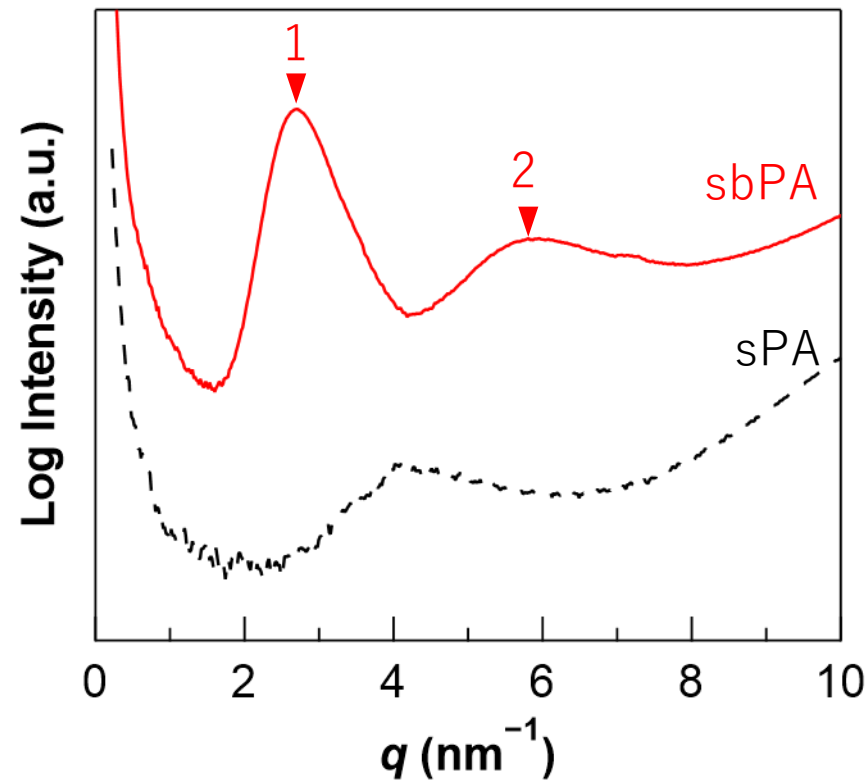
\*試験条件 80°C、1 h、FeSO<sub>4</sub>濃度：2 ppm、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度：3.5%

### 3. 研究開発成果について (6)

考察：sbPA膜が水に不溶なことについて

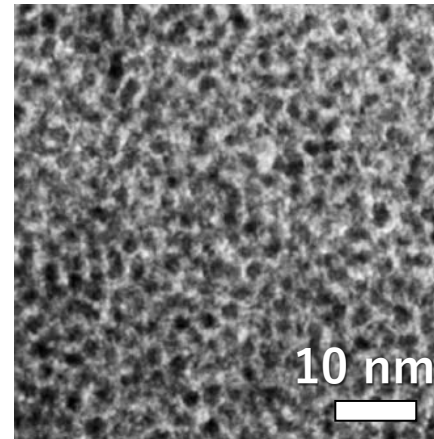
膜の内部構造の確認

- ・ X線散乱測定 (評価解析PFに測定依頼)



ドメイン間距離  $D = 2\pi / q_1$   
 $q_1 = 2.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $D = 2.4 \text{ nm}$

- ・ sbPA膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察



(評価解析PFに観察依頼)

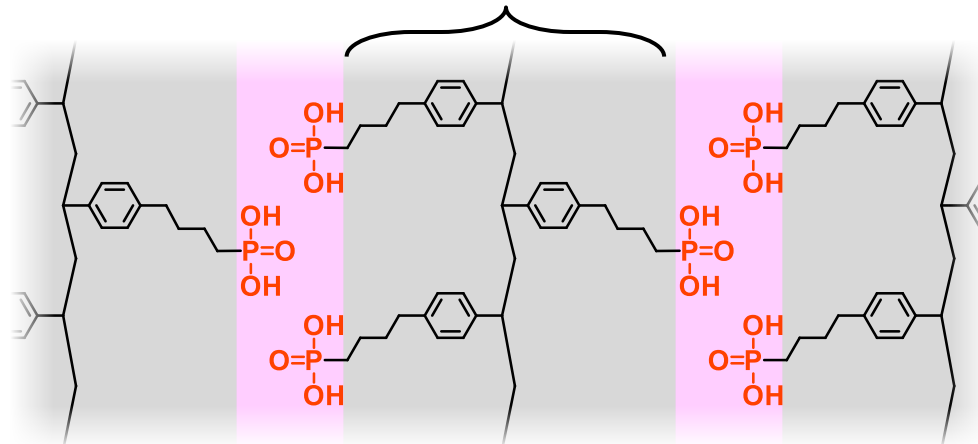
RuO<sub>4</sub>染色

□：主鎖&スパーサーの相

■：ホスホン酸基の相

ホスホン酸基の相は筒状 or 柱状

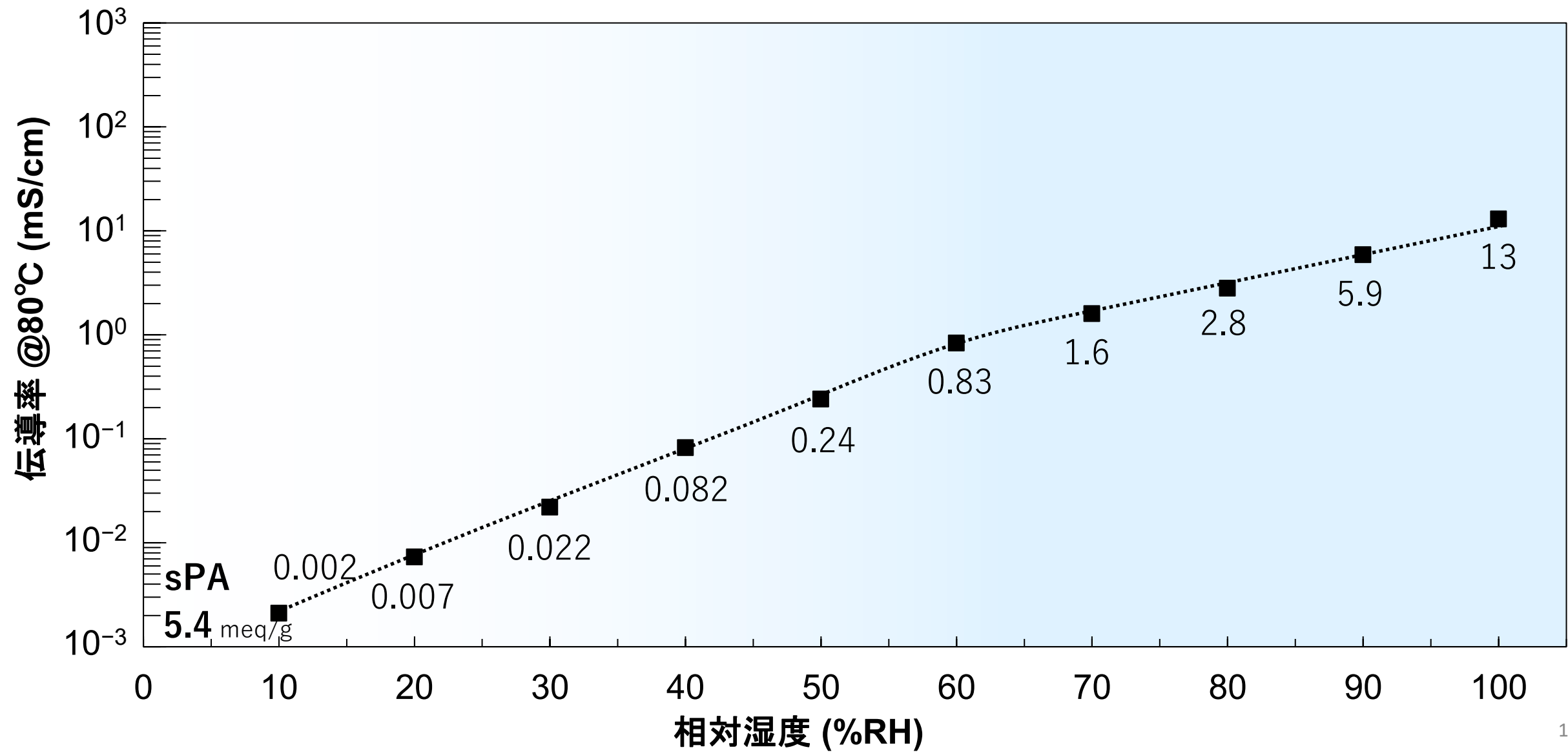
疎水性成分には水が入り込みにくい



十分な溶媒和が生じない  
(水に不溶)

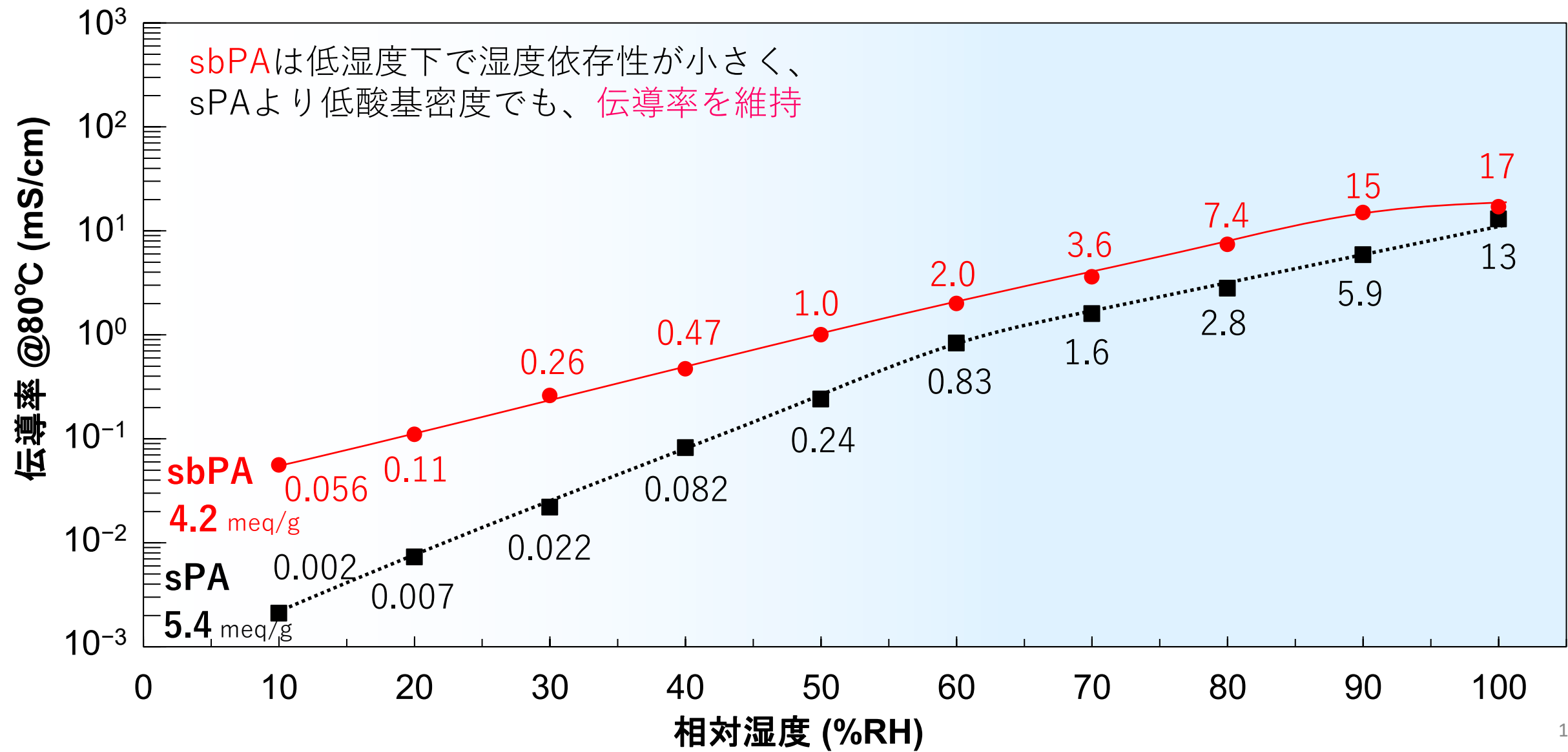
### 3. 研究開発成果について（7）

伝導率 @80°C



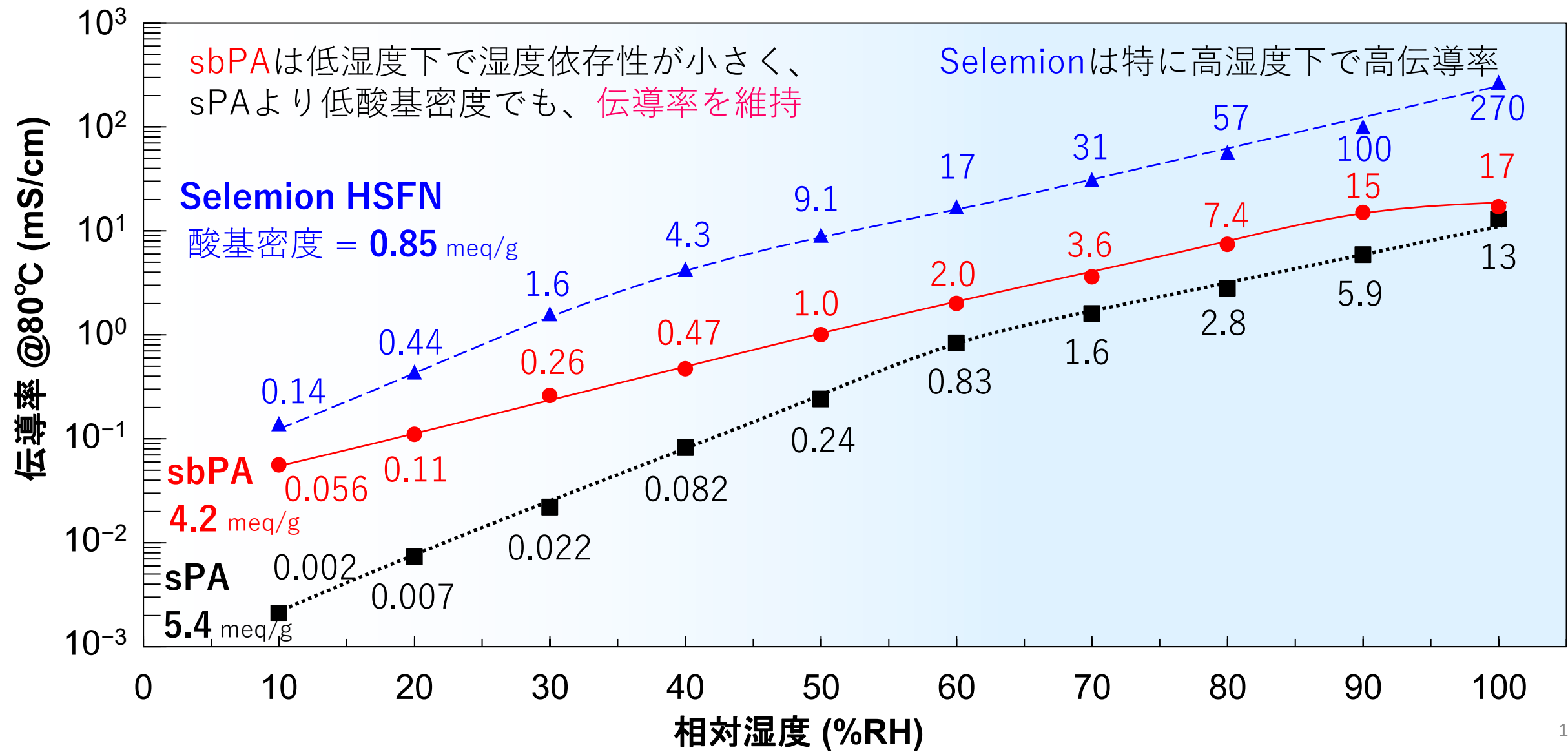
### 3. 研究開発成果について（7）

伝導率 @80°C



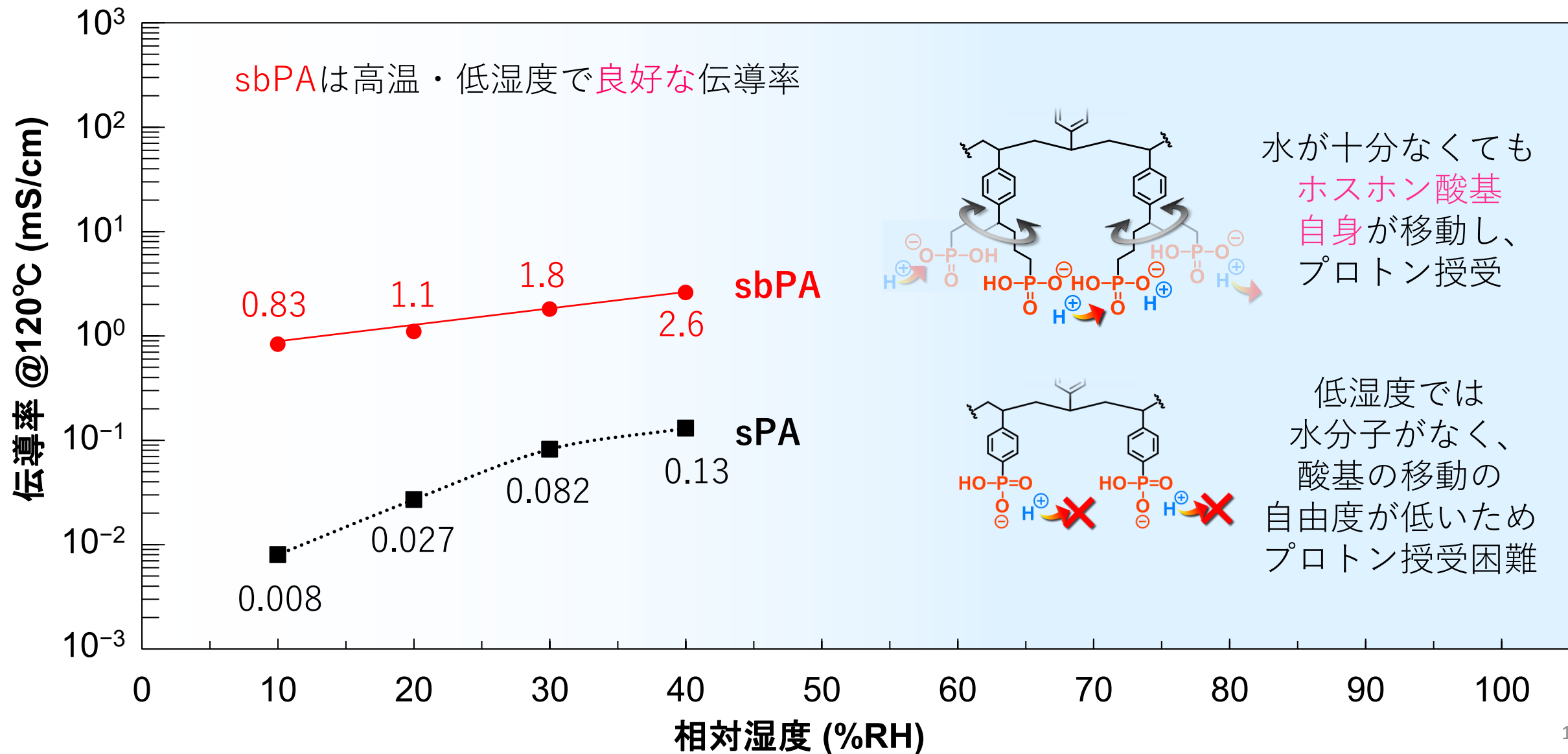
### 3. 研究開発成果について（7）

伝導率 @80°C



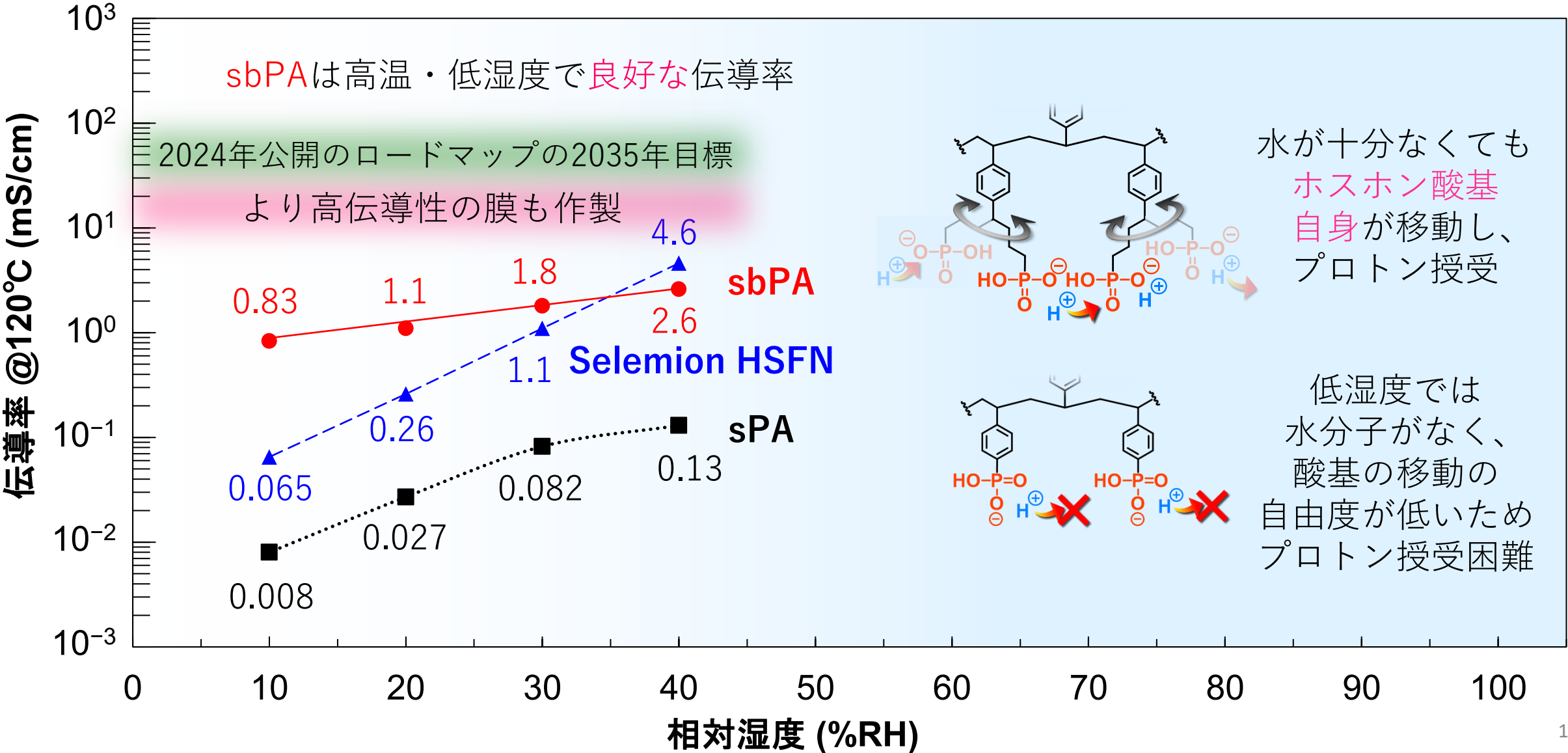
### 3. 研究開発成果について (8)

伝導率 @120°C



### 3. 研究開発成果について（8）

伝導率 @120°C





# 3. 研究開発成果について（9）

## ③に関する特許や論文

- ・ 関連特許出願：特願2022-055156、特願2022-118214、PCT2022/047787、22911432.7(EP)、特願2023-569590、202280085460.1(CN)、18/723,015(US)、10-2024-7020356(KR)
- ・ 論文：ACS Appl. Polym. Mater. **2024**, 6, 15150-15161. (Open Access)

## ③に関する広報等の取り組み

Press Release

 名古屋大学  

配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会、大阪科学・大学記者クラブ、兵庫県政記者クラブ、中濃圏県民センター記者クラブ、西濃圏県民局記者クラブ

報道機関 各位

2024年12月11日

次世代燃料電池向け電解質材料の新設計コンセプト  
～100℃以上の高温・低湿度で良好な伝導率実現、PFAS 規制に対応～



名古屋大学 日英同時プレスリリース (2024/12/11, 12/13)

 次世代燃料電池向け電解質材料の新設計コンセプト ～100℃以上の高温・低湿度で良好な伝導率実現、PFAS規制に対応～ (プレスリリース)

公開日  
2024年12月11日

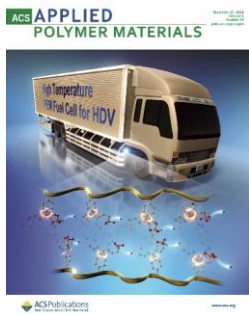
いいね! 0

BL40B2(SAXS BM)

2024年12月11日  
名古屋大学  
高輝度光科学研究センター

SPRING-8  
プレスリリース  
(2024/12/11)

## ③に関するメディア等への取り上げ



Highlighted on Cover  
of the journal



日本経済新聞  
(2024/12/24 19面)  
日経電子版  
(2024/12/22)

日刊工業新聞  
(2024/12/12 23面)

**yahoo!news**  
Yahoo.com  
(2024/12/11)

**YAHOO! ニュース**  
JAPAN

Yahoo!Japan ニュース  
(2024/12/15)

**日経 XTECH**  
日経クロステック  
(2024/12/25)



マイナビニュースのTECH+  
(2024/12/12)

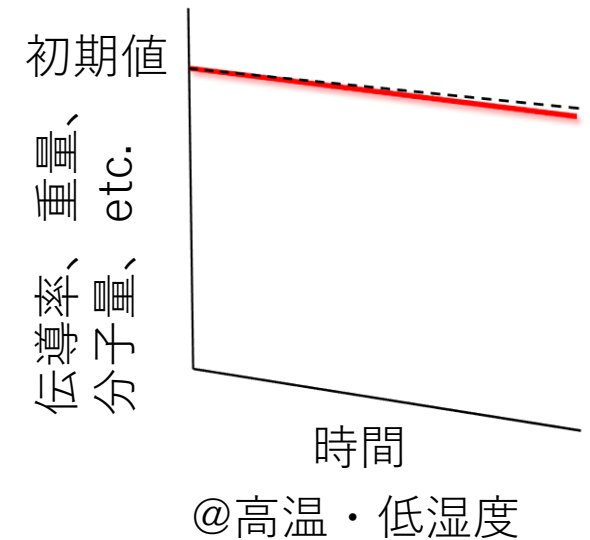
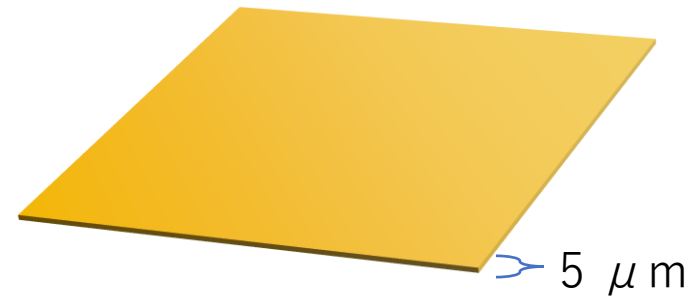
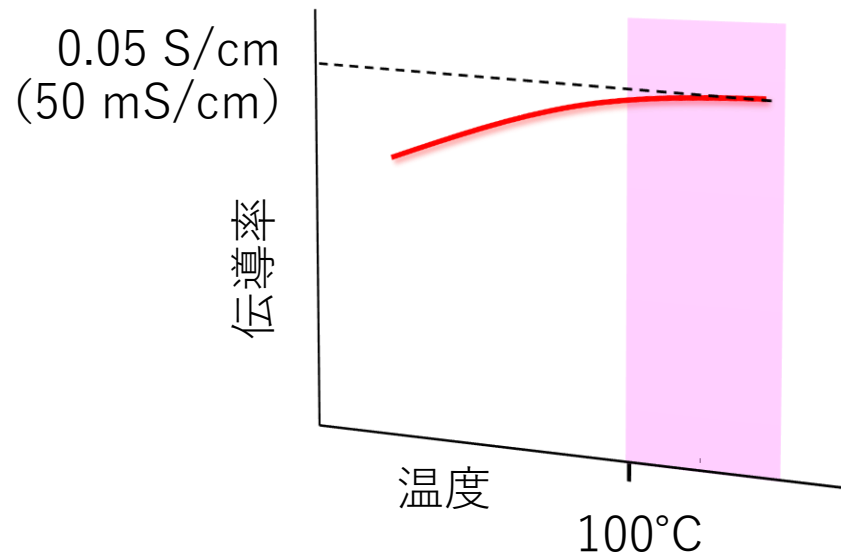
 **Microsoft Start**  
MSN.com  
(2024/12/11)

等、国内・海外webメディア

## 4. 今後の見通しについて

### NEDOロードマップ目標値及び解決すべき課題

- ・ 高伝導率 (0.05 S/cm (50 mS/cm) )  
@高温・低湿度
- ・ 薄い膜厚 (5  $\mu\text{m}$ ) を  
実現できる機械強度
- ・ 高温・低湿度での  
化学的耐久性



### 対応方針

スパーサーを介してホスホン酸基を有するポリマーをベースコンセプトとしてさらなる高性能化