

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05197

研究課題名（和文）強酸性官能基を有した架橋ポリマーからなる無水高分子電解質膜の創製

研究課題名（英文）Preparation of anhydrous polymer electrolyte membrane composed of chemically-crosslinked polymer having strongly acidic functional groups

研究代表者

野呂 篤史（Noro, Atsushi）

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：90377896

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：一般的に、高加湿で高伝導率を示す電解質膜は低加湿でも良好な伝導率を示し、加湿条件に関わらず高伝導率を示す電解質膜が求められている。電解質膜の伝導率は、電解質膜中の酸基密度と強い相関関係があるとされており、高密度に酸基を有する電解質膜開発に大きな関心が寄せられてきた。本研究では、比較的マイルドな合成法である脱保護法を用い、高スルホン酸基密度の架橋ポリ（4-スチレンスルホン酸）膜を合成した。この膜は80、90 %RHで0.93 S/cmと非常に高い伝導率を示した。ちなみにNafion 212膜は同条件下で0.15 S/cmであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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システムで、重要な脱炭素技術の一つであり、すでに燃料電池自動車（FCV）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）等に採用されており、本研究は、燃料電池の普及に資するものであり、今後行われる燃料電池関連研究に対し、重要な学術的示唆を与えるものである。

研究成果の概要（英文）： Generally, polymer electrolyte membranes that exhibit high conductivities at high humidities also exhibit good conductivities at low humidities, and electrolyte membranes that exhibit high conductivities independent of humidity conditions are desired. The conductivity of the electrolyte membrane is strongly dependent on the density of acid groups in the electrolyte membrane, and there has been great interest in developing electrolyte membranes with a high density of acid groups. In this study, a crosslinked poly(4-styrenesulfonic acid) membrane with a high sulfonic acid group density was synthesized using relatively mild synthesis by deprotection. The membrane exhibited a very high conductivity of 0.93 S/cm at 80 °C and 90% RH. By comparison, the Nafion 212 membrane exhibited 0.15 S/cm under the same conditions.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：燃料電池 電解質膜 脱保護 伝導率 架橋 ポリスチレンスルホン酸 イオン交換容量 スルホン酸 エステル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

燃料電池 (FC) は、水の電気分解とは逆の原理を用い、水素と酸素を電気化学的に反応させることで電気エネルギーを生じさせる装置である (図 1)。特に高分子電解質膜を用いた固体高分子形燃料電池 (PEFC) においては、FC 反応に用いられる水素と酸素を高分子電解質膜で隔てており、高分子電解質膜はプラス電荷を帯びた水素イオン (プロトン) を輸送する役割を担っている。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する。FC 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 (FCV) 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) 等に採用されている。

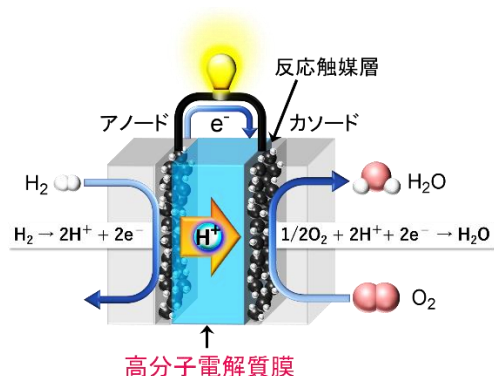


図 1 PEFC の模式図

市販の電解質膜としてパーフルオロスルホンポリマー膜 (たとえばナフィオン) やスルホン化ポリスチレン膜 (たとえばセレミオン) (図 2) などが知られており、一般的な使用条件 (たとえば 80°C、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) を発現するとされており、これにより良好な発電特性 (高出力) を示す。しかし加湿がなければプロトン伝導率はほとんど示さず、実質的に PEFC を作動 (発電) させることはできない。一方、加湿のためには加湿器 (または加湿システム) が必要であり、また水の沸点である 100°C 以下で作動させることも余儀なくされ、そのような要求により PEFC システムは大型化し、高価な触媒を多用することとなり、高コストとなってしまう。PEFC のさらなる普及のためには、加湿に頼らず、かつ 100°C 以上で発電可能な PEFC、すなわち加湿に頼らずとも (すなわち低加湿でも) 0.1 S/cm 程度の高いプロトン伝導率を示す無水高分子電解質膜の開発が不可欠である。

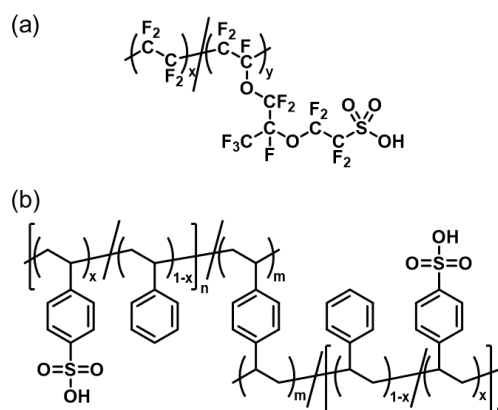


図 2 (a) ナフィオンと (b) セレミアンの化学構造式

一般的に高加湿で高伝導率を示す電解質膜は低加湿でも良好な伝導率を示すため、高加湿において 0.1 S/cm より高い伝導率を示す電解質膜が求められている。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 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関心が寄せられてきた。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、たとえば高 IEC のポリスチレンスルホン酸架橋物を得るためには、発煙硫酸やクロロスルホン酸などの強酸化性の物質を用いた厳しい条件で反応を行う必要があるが、このような反応ではポリマーの主鎖や架橋点の切断などの副反応も生じてしまう。そこで、市販用では IEC=0.9 meq/g 程度の電解質膜 (高加湿下で 0.1 S/cm 程度の伝導率を発現) が用いられており、より高い伝導率を示すと期待される高 IEC のポリスチレンスルホン酸架橋物の合成は難しいとされてきた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、副反応を生じにくい比較的マイルドな脱保護法を用い (図 3)、高スルホン酸基密度 (高 IEC) の架橋ポリ (4-スチレンスルホン酸) 膜を合成することを目的とした。具体的には、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、スルホン酸基が保護されたモノマーであるスチレンスルホン酸エステルとして、4-スチレンスルホン酸 n-ブチルモノマーを合成し、これとジビニルベンゼンとをラジカル共重合することで、架橋されたポリ (4-スチレンスルホン酸 n-ブチル) (CL-nBsS) 膜を調製することとした。その後、マイルドな条件で塩基を用いてエステルのアルキル基を脱保護し、酸を用いてプロトン化することで、従来まで合成の困難とされてきた高スルホン酸基密度 (スルホン化率がほぼ 100 mol%) の架橋ポリ (4-スチレンスルホン酸) (CL-sSA) 膜を合成することにし、さらに CL-sSA 膜の伝導率を測定し、従来型の低スルホン酸基密度の膜や Nafion 膜が示す伝導率と比較することとした。

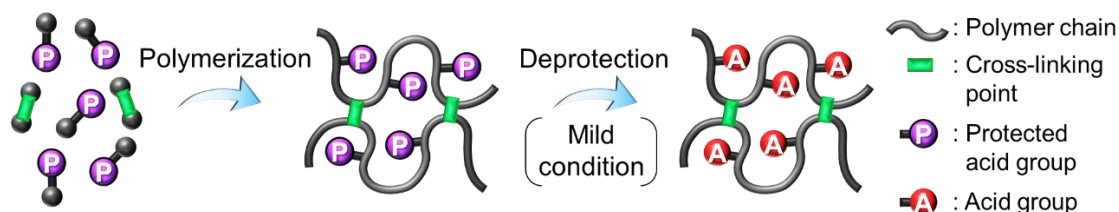


図3 比較的マイルドな条件を用いた架橋ポリ(4-スチレンスルホン酸)膜の合成スキームの模式図

3. 研究の方法

4-スチレンスルホン酸のナトリウム塩を銀塩に変換し、さらにヨードブタンと反応させることでスルホン酸基が保護された4-スチレンスルホン酸 *n*-ブチルモノマーを合成した。得られた4-スチレンスルホン酸 *n*-ブチルとジビニルベンゼンとを99:1のモル比で混合し、ラジカル共重合することでCL-nBsS膜を合成した(図4)。得られた膜を塩基性条件(比較的マイルドな条件)で脱保護し、塩酸を用いてプロトン化することで保護基でキャップされていない酸基を有したCL-sSA膜を得た。滴定法により、CL-sSA膜と対照試料のNafion 212膜、およびSelemion HSFN膜のIECを見積もった。また交流インピーダンス法により、これらの膜の80℃、60~90%RHにおける伝導率を測定した。

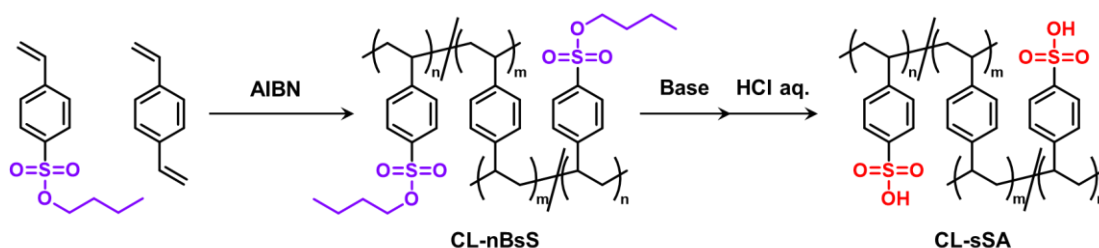


図4 CL-sSAの合成スキーム

4. 研究成果

滴定法により見積もられた電解質膜(CL-sSA、従来型電解質膜のNafion 212、及びSelemion HSFN膜)のIECはそれぞれ5.0、0.90、0.85 meq/gであり、CL-sSAは従来膜と比べて5倍以上IECが高く、高酸基密度であることがわかった。

CL-sSAとNafion 212、Selemion HSFN膜の80℃、60~90%RHにおける伝導率を図5に示した。CL-sSAは比較的低い湿度である60%RHにおいても0.15 S/cmと高伝導率で、さらに湿度が上昇するにつれてより高伝導率となり、90%RHでは0.93 S/cmと非常に高い値を示した。一方、加湿系の燃料電池用電解質膜としてよく用いられるNafion 212膜は90%RHで0.15 S/cmで、CL-sSA膜のほうが6倍以上高い伝導率であった。また、低酸性基密度のSelemion HSFN膜は、90%RHで0.091 S/cmであり、CL-sSA膜のほうがずっと高い伝導率を示していた。CL-sSA膜の伝導率がNafion膜やSelemion HSFN膜よりも高かったのは、CL-sSA膜のIECが5.0 meq/gで、Nafion膜やSelemion膜のIEC(約0.90 mmol/g)よりも5倍以上高く、スルホン酸基から電離したプロトンと水とからなるヒドロニウムイオンの膜中密度が非常に高かったためと考えられる。以上のように、高IECのCL-sSA膜を合成し、この膜は従来膜と比べて非常に高い伝導率を示すことが確認された。

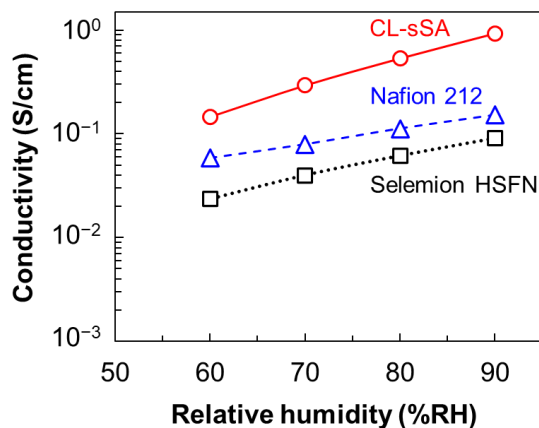


図5 CL-sSA(赤丸)、Nafion 212(青三角形)、およびSelemion HSFN(黒四角形)膜の80℃における伝導率の湿度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kajita Takato, Tanaka Haruka, Ohtsuka Yumiko, Orido Tsuyoshi, Takano Atsushi, Iwamoto Hiroyuki, Mufundirwa Albert, Imai Hideto, Noro Atsushi	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of a Nanophase-Separated Structure on Mechanical Properties and Proton Conductivity of Acid-Infiltrated Block Polymer Electrolyte Membranes under Non-Humidification	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1121 ~ 1130
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c06514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sato Katsumi, Kajita Takato, Noro Atsushi	4. 巻 5
2. 論文標題 Synthesis of a Cross-Linked Polymer Electrolyte Membrane with an Ultra-High Density of Sulfonic Acid Groups	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 3480 ~ 3488
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.3c00150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kajita Takato, Noro Atsushi, Seki Takahiro, Matsushita Yushu, Nakamura Naoki	4. 巻 11
2. 論文標題 Acidity effects of medium fluids on anhydrous proton conductivity of acid-swollen block polymer electrolyte membranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 19012 ~ 19020
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA01211H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中山孟紀、佐藤克海、梶田貴都、野呂篤史
2. 発表標題 架橋したポリアクリル酸架橋物と無機酸からなる無水系電解質膜の調製
3. 学会等名 2022年電気化学会 東北支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山孟紀、佐藤克海、梶田貴都、野呂篤史
2. 発表標題 ポリアクリル酸架橋物とリン酸からなる無水系電解質膜の調製
3. 学会等名 第33回エラストマー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梶田貴都、野呂篤史、関隆広、松下裕秀、安藤雅樹、中村直樹
2. 発表標題 ブロック共重合体をベースとした無水系電解質膜のプロトン伝導率に及ぼす酸性度の影響
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野呂篤史
2. 発表標題 非共有結合性ソフトマテリアルの設計と開発
3. 学会等名 日本ゴム協会 東海支部 10月度地方講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野呂篤史
2. 発表標題 高分子の架橋を利用した無水系高分子電解質膜の創製
3. 学会等名 2021年 電気化学会 東海支部-東北支部合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤克海、中山孟紀、梶田貴都、野呂篤史
2. 発表標題 ポリアクリル酸架橋物と強酸からなる無水系電解質膜の調製
3. 学会等名 第32回エラストマー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤克海、中山孟紀、梶田貴都、野呂篤史
2. 発表標題 架橋したポリアクリル酸と強酸からなる無加湿系電解質膜の調製
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

〔産業財産権〕

〔その他〕

高密度に酸基を有する高伝導高分子電解質膜を開発 https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/upload/20230512_engg.pdf 研究者詳細 - 野呂 篤史 https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100002210_ja.html 名古屋大学 野呂篤史講師 https://phys-chem-polym.chembio.nagoya-u.ac.jp/member-noro.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	梶田 貴都 (Kajita Takato)	名古屋大学・大学院工学研究科・研究員 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------