

---

# 伝導性・耐久性に優れた燃料電池用の 芳香族系高分子電解質膜の開発

## Development of Aromatic Polymer Electrolyte Membrane with High Conductivity and Durability for Fuel Cell

後藤幸平\*  
Kohei Goto\*

イーゴリ・ロジャンスキー  
Igor Rozhanskii

山川芳孝  
Yoshitaka Yamakawa

大月敏敬  
Toshihiro Ohtsuki

内藤雄二  
Yuji Naito

This report describes a design, preparation and evaluation data of a novel polymer electrolyte membrane, which have been successfully developed for the use in fuel cell vehicles (FCV). This membrane is prepared from the aromatic block copolymer, consisting of alternating hydrophilic stiff sulfonic acid-bearing segments and hydrophobic flexible polymeric sub-units. A bicontinuous microphase-separated morphology of the membrane has been attested, contributing to its excellent water resistance with keeping high proton conductivity. The JSR membrane exhibits actually the same chemical stability as a conventional poly(perfluorosulfonic acid) one, while outperforming the latter in power output of the fuel cell, life time and temperature range. In particular, a cold start of FCV has been first demonstrated at -20 °C, using this material. A manufacturing of the JSR membrane in the semi-industrial scale is established. This technology has been officially approved for the extension through the public road examination. The Award of the Society of Polymer Science, Japan (SPSJ) in 2006 was given for developing novel aromatic polymer electrolyte membrane with high performance for the practical use.

### 1 はじめに

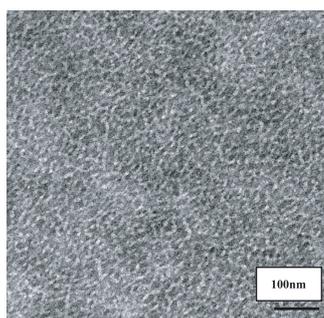
燃料電池は発電効率の高い次世代の発電装置として実用化が期待されている。とりわけ、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、リン酸型、熔融炭酸塩、固体酸化物型などの他の燃料電池システムと比較して、出力密度が高いことや室温付近の比較的低温から発電できる特長がある。そのため、水素を燃料として用いる自動車用、都市ガスなどの改質からの水素を用いる住宅用 (定置用)、メタノール/水を燃料として用いる携帯用 (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell) の電源として、大きな市場展開の期待のもとに活発に開発が進められている。

PEFCの構造はセル構造の中心にプロトン伝導能を有す

る高分子電解質膜を配し、両側から電極を挟み込んだ構成からなり、アノードの燃料極で生成したプロトンは電解質膜を通じてカソードの空気極へ移動し、電子伝導体を通じての電子の流れを電気として利用している。従って、電解質膜の性能が燃料電池の発電能を左右する重要な中枢部材となっている。高分子電解質膜には、高い発電特性に繋がる高いプロトン伝導性、発電耐久性、力学的性質、耐熱性に加えて燃料 (ガス、または液体) の不透過性などの種々の特性を満たすことが必要である。

現在、図1に示すパーフルオロ炭化水素ポリマー構造の電解質膜 (フッ素系膜) がPEFCの標準膜として使用されている。しかしながら、PEFCの実用化普及には、現行のフッ素系膜の未解決の主要な技術課題; 1) 現行 0 °C





Controlled domain size of 10 nm order  
Multi-Block Copolymer

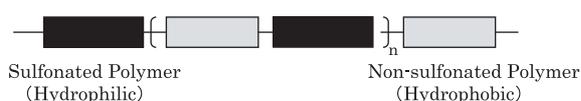


Figure 3 TEM of phase-separated JSR membrane.

ジャイロイド構造の相分離のモデル構造<sup>2)</sup>が相当する。この図では、黒い部分が親水性のスルホン酸ポリマーからなるプロトン伝導相を示し、白い部分がスルホン化されていない疎水性ポリマーからなる補強相を表している。伝導チャンネルは3次元の連続相によって確保すると同時に3次元の非スルホン酸ポリマーが強度と耐水性を発現する連続相とが相互に貫入した相分離構造の分子複合材料 (Molecular Composite) の設計になっている。

筆者らは、相分離を発現させるポリマー構造とモルフォロジー制御を可能にする新規なスルホン酸(誘導体)モノマーと非スルホン酸セグメントからのブロック共重合体から、優れた燃料電池特性を有する電解質膜の調製に成功した。(図3)に開発した電解質膜(JSR膜)の透過顕微鏡写真(TEM: Transmission Electron Micrograph)を示す。黒く染色された部分が親水性のスルホン酸構造のプロトン伝導相、白い部分が疎水性の非スルホン酸ポリマーの補強相からなっており、両相が連続相でその相分離構造の大きさは10 nmオーダーからなるドメインを形成している。設計のイメージの相分離構造に制御された電解質膜になっていることがわかる。

### 3 実際の電解質膜の機能設計

#### 3.1 スルホン酸構造

プロトン伝導性能発現に最も重要なスルホン酸構造の必要条件を以下のように考えている。1) 耐久性の観点から、①骨格となる高分子主鎖の結合エネルギーを高くする構造、②スルホン酸の脱離反応をより高温にシフトさせる安定

<i>Poly (p-phenylene)</i>	<i>Poly (m-phenylene)</i>
<p><b>Insoluble in water</b> <b>Soluble in hot water</b></p>	<p><b>Soluble in water</b></p>
<p><b>Insoluble in hot Water</b></p>	<p><b>Soluble in hot water</b> <b>Insoluble in water</b></p>

Comparison at approximately the same concentration of  $-SO_3H$

Figure 4 Water resistance data of sulfonated poly (phenylene)s.

化構造。2)伝導性の観点から、③耐水性を維持できる高濃度/高密度のスルホン酸となる構造、を挙げることができる。

まず、1)①の高い結合エネルギーからなる骨格で耐水性を維持した高濃度のスルホン酸の導入可能性についての考え方を示す。主鎖の結合エネルギーが大きいことは分子量低下に繋がる分解反応を抑制できる耐久性の観点から重要な因子である。主鎖構造となりうるC-C結合の結合エネルギーを比較すると、芳香環を連結する $C_6H_5-C_6H_5$ 結合の結合エネルギーは103 kcal/mol<sup>6)</sup>、パーフルオロ炭化水素を連結する $CF_3-CF_3$ 結合の結合エネルギーは97 kcal/mol<sup>6)</sup>、脂肪族炭化水素を連結する $CH_3-CH_3$ 結合の結合エネルギーは83 kcal/mol<sup>6)</sup>の序列となる。この結合エネルギーの観点から、主鎖は芳香環が連なったポリフェニレン構造の芳香族系高分子が耐久性に好ましいことが理解できる。ただ、ポリフェニレン構造では溶解性などの加工性に問題が生じるので、側鎖導入による加工性の改良手法を採用する必要がある。その側鎖構造についても燃料電池の使用環境での化学安定性についても考慮しなければならない。ここでは、ポリフェニレンを合成するカップリング重合の重合反応性をも考慮し、フェノキシベンゾフェノン<sup>20)</sup>とベンゾフェノン側鎖を導入したスルホン酸構造を検討した。側鎖構造を考慮した主鎖のポリフェニレン構造の位置異性体であるポリ(*p*-フェニレン)構造とポリ(*m*-フェニレン)構造を同一スルホン酸濃度で比較した非スルホン酸ユニットとのブロック共重合体の熱水への溶解性を比較した。結果を(図4)に示す。主鎖構造では、ポリ(*p*-フェニレン)構

造がポリ(*m*-フェニレン)構造よりも優れており、側鎖構造では、ベンゾフェノン構造がフェノキシベンゾフェノンよりも優れている。すなわち、(図4)の左下に示す3-スルホベンゾフェノンを側鎖に持つ剛直性のポリ(*p*-フェニレン)構造が耐水性の観点から、好ましい骨格構造であることが確認できた。言い換えれば、この構造を有する重合体が耐水性を維持し、高濃度のスルホン酸を導入でき、高いプロトン伝導性を発現する構造となりうることを示している。

次に1)②のスルホン酸ポリマーの熱安定化構造について考えてみる。スルホン化反応は脱スルホン酸反応との可逆反応であり、置換ベンゼンスルホン酸の置換基構造と脱スルホン酸反応の関係については、電子供与性の置換基は反応を加速し、電子吸引性基は反応を抑制させることは古くから知られている<sup>7)</sup>。すなわち、電子供与性の置換基は脱スルホン酸温度を低下させるのに対し、電子吸引性基はスルホン酸の脱スルホン酸温度を高くし、安定化させる。このことは、ベンゼンスルホン酸の熱安定性付与のためには、電子吸引性の置換基が必須であることを意味している。実際に脱スルホン酸温度と構造の関係を熱重量分析(TGA: Thermogravimetric Analysis)によって測定すると、電子供与性のエーテル酸素置換のスルホフェノキシベンゾフェノン型ポリマーの脱スルホン酸の熱分解開始温度が230℃を示すのに対し、電子吸引性基のカルボニル置換体のスルホベンゾフェノン型ポリマーでは310℃と、熱安定性が約80℃向上したことから確認できている。このカルボニル基の電子吸引性の置換スルホン酸は耐熱性向上の他にも、高分子量体のポリ(*p*-フェニレン)を合成するためのアリアル-アリアルのカップリング重合の活性基としての機能<sup>8)</sup>も兼ねることができる。

2)の伝導性からみても、高濃度/高密度のスルホン酸構造は高伝導発現の伝導チャンネルを形成するための重要な構造因子となる。また、高濃度/高密度、言い換えれば、小さいスルホン酸当量(EW: Equivalent Weight for Sulfonic Acid)のスルホン酸構造を採用することを意味する。このことは、高い伝導性能を維持させながら、強度の性質、耐水性を改良できる非スルホン酸ポリマーとの組成を変動した設計も可能となるので、電解質膜の機能設計の多様性からも有利である。(図5)にいくつかの代表的なスルホン酸ポリマーの繰り返し単位のEWの比較についてまとめた。ポリ(*p*-フェニレン)の主鎖構造で、電子吸引性基を持たせた最小のEWの構造は、2',5'-ジイル置換のポリ(*p*-フェニレン)ベンゾフェノンスルホン酸ポリマーである。このホモポリマーのEWは260で、別の言葉で言えば、イオン交換容量(IEC: Ion Exchange Content)は3.84 meq/gに相当する。これまで報告されている電解質膜、フッ素系、ポリスチレン系、ポリイミド系、ポリエーテル系、と比較しても今回のポリフェニレン系のEWは小さいことが理解できる。具体的にみると、フッ素系の場合でも、計算上最も小さいEWは444である。ポリイミド、ポリエーテル系の最小のEWはそれぞれ、288<sup>9)</sup>、277<sup>10)</sup>であるが、これらは実用的に満足した性能レベルには達した電解質膜として認められていない。今回提示のポリ(*p*-フェニレン)構造のEW260より低いのは、ポリスチレンスルホン酸のEW184やフッ素化ポリスチレンスルホン酸のEW238がある。しかしながら、いずれもスルホン酸ポリマーで実用的な発電耐久性能は十分ではない<sup>11)</sup>。開発したスルホン酸ユニットは優れた耐水性を維持しながら、高濃度スルホン酸構造となっていることがわかる。

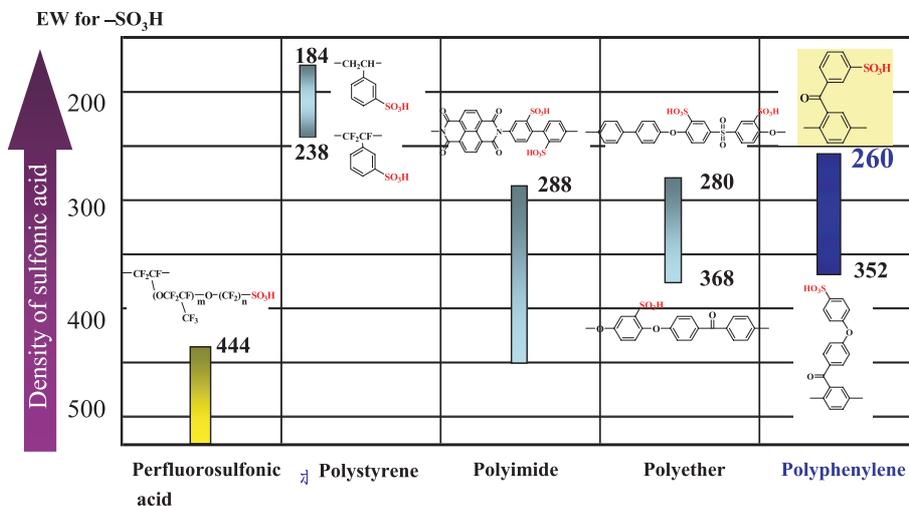


Figure 5 Comparative equivalent weights of sulfonated repeat units.

### 3.2 ブロック共重合体

機能設計の基本的な考え方は、先に述べたように、スルホン酸ポリマーの強度的性質の低下や熱水溶解性、膨潤変形などの耐水性の低下を非スルホン酸構造のポリマーとのブロック共重合体の構成から抑制させることにある。量産化の観点からもブロック共重合体の組成と分子量を制御する製造法とこれに関する品質管理の確立は重要な技術課題である。

実際には、スルホン酸ポリマー合成に対応するモノマー構造、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸、またはその塩からのカップリング重合では、高分子量のスルホン酸ポリマーを得るのは難しい。それゆえ、スルホン酸前駆体を用いて重合活性を上げる考えが必須となる。さらに親水性のスルホン酸を疎水性誘導体に転換するのも、非スルホン酸の疎水性ユニットとのブロック共重合過程での重合反応の均質性を維持することからも好ましいことになる。そのような疎水的な前駆体として、対応するスルホン酸前駆体から合成の容易なスルホン酸エステル誘導体考えた。

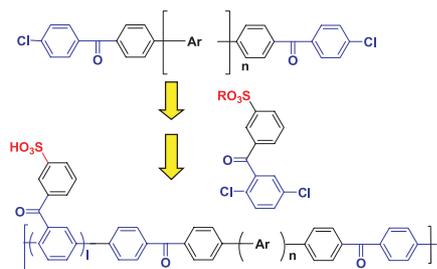
(図6)に電解質膜のモルフォロジーを制御する2段階からなるブロック共重合体合成の概略的な反応スキームを示す。1段目の反応によって、もともと疎水性である非スルホン酸重合体と疎水性に転換したスルホン酸エステル誘導体から、スルホン酸前駆体構造を含む疎水性ブロック共重合体を得る。次いで、2段目の反応から、スルホン酸エステル構造を脱保護反応で親水性のスルホン酸構造に

し、親水性と疎水性からなるブロック共重合体を合成する。この一連の反応によって、狙いの構造の芳香族スルホン酸高分子の電解質が調製できる。

ここで用いる保護基の必要条件は、1) 共重合過程で脱保護基反応は起こらず、高分子量ポリマーが得られる安定性、2) 温和、かつ短時間の条件で定量的に保護基が容易に脱離できる反応性、を満たさなければならない。適切な保護基の選択が、この電解質膜の機能設計における非常に重要な合成上のポイントとなっている。保護基の選択にあたり、一連の保護基を有したモノマーの重合活性、脱保護反応の関係について検討した結果を(図7)にまとめた。

スルホンアミド、フェニルスルホン酸エステル誘導体モノマーは高分子量の対応するポリマーが得られるが、温和な条件、短時間では脱保護反応は進行しない。アルキルスルホン酸エステルでは、1級炭素置換>2級炭素置換>

Termination with chrolobenzoyl units for hydrophobic aromatic polymer



Block Copolymerization and controlling morphology

Figure 6 Synthesis of block copolymer.

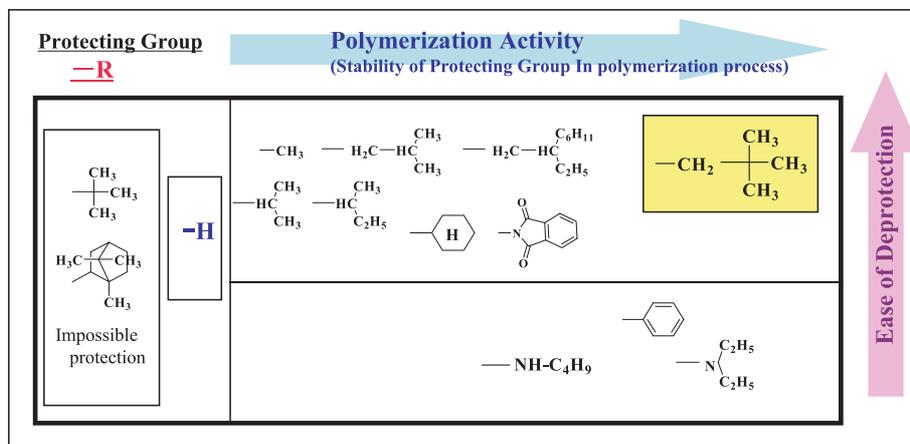


Figure 7 Relationship between the polymerization activity and the ease of deprotection reactions.

3級炭素置換の序列で対応するポリ(*p*-フェニレン)誘導体の重合活性が高くなり、また、大きなアルキル鎖の保護基ほど高分子量体が得られる傾向を示している。一方、脱保護の反応性は、3級炭素置換>2級炭素置換>1級炭素置換と重合反応とは逆の序列となる。しかしながら、このトレードオフ関係のなかから、ネオペンチル(2,2-ジメチルプロピル)誘導体は重合活性も高く維持でき、副反応も伴わず、温和な条件で脱保護反応が定量的に進行する保護基であることを見出した。この特異的な挙動は、ネオペンチル基が1級炭素置換でかつ、立体的な高高さの効果によるものと推定された。検討結果として、ネオペンチル3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸エステルが構造制御されたブロック共重合体合成の必須モノマー構造であることを見出した。

疎水性の非スルホン酸構造は、基本的には芳香族エングジニアリングプラスチック系の耐熱性に優れた重合体の構造であり、燃料電池が稼動する酸性条件下での耐加水分解性・耐水性を考慮して、アミド、イミド、エステル結合を除外した構造から選択した。また、吸水性の低い疎水性構造、延性的な破壊挙動を示す屈曲結合、溶解性、加工温度を考慮した非晶性の構造をも考慮した。さらにはポリフェニレンのモノマー構造の2,5-ジクロロベンゾフェノン構造と共重合可能となる分子末端にクロロベンゾイル基が導入できる構造を選択した。(図6)に示した反応から得ら

れたブロック共重合体は、製膜工程を経て、(図3)のTEMで示した相分離構造のモルフォロジーを示すようになる。

### 3.3 親水性/疎水性の相分離構造制御

相分離構造は以下の主要な4つの因子、1)スルホン酸ポリマー/非スルホン酸ポリマーの組成、2)非スルホン酸ポリマーブロックの化学構造、3)各ブロックの連鎖長、4)製膜条件、によって支配されている。発現する相分離構造とモルフォロジーのいくつかのTEMの観察結果を(図8)に示す。これらの制御因子を変化させると、多様な相分離構造とモルフォロジーが発現することがわかる。これらの一連の検討から、スルホン酸重合体、非スルホン酸重合体の両相が(図3)に示す連続相になっていることが電解質膜として、最も好ましいモルフォロジーであることも確認できた。

### 3.4 開発した製造技術

新規な電解質膜の開発で確立した製造技術は以下のようになる。

- 1) 高濃度/高密度スルホン酸構造となる2,5-ジクロロベンゾフェノンからのスルホン酸誘導体モノマーの合成法、
- 2) ネオペンチルエステルの保護基としての特異的な効果を見出し、保護基導入/脱保護によるスルホン酸ポリマーの重合反応の開発、
- 3) クロロベンゾイル末端とするテレケリック重合体の合成方

ブロック共重合体の相分離構造の制御

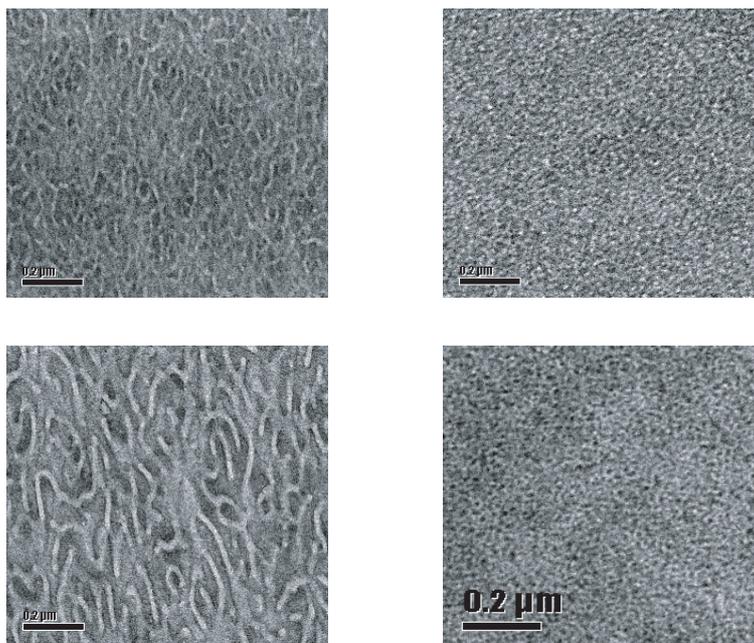


Figure 8 TEM with examples of morphologies appeared in block copolymers.

- 法と2, 5-ジクロロベンゾフェノンスルホン酸ネオペンチルからのブロック共重合体の製造方法,
- 4) 理想的なモルフォロジーの発現とその制御法として, 非スルホン酸ブロックの化学構造, ブロック共重合工程, 製膜化工程の量産化技術の確立.

## 4 電解質膜の性能

### 4.1 プロトン伝導性

開発したJSR膜は, 耐水性に優れた剛直鎖骨格のため, 従来の屈曲性に富んだフッ素系膜に比べて高濃度にスルホン酸を導入することができた. その結果, 高いプロトン伝導性能を発現することが期待できる. (図9)はJSR膜とフッ素系膜(Nafion®112, 以後, 比較膜として使用)のプロトン伝導度の温度依存性を示す. いずれの温度領域においてもフッ素系膜に比べ, おおよそ20-50%高いプロトン伝導性能を示している.

先に示したようにJSR膜のスルホン酸構造はスルホン酸当量も小さく, 高密度, さらに高濃度に存在できることから, プロトン伝導チャンネルが形成しやすいことを意味している. このことは電解質膜のスルホン酸領域に含水して存

在する水分子との相互作用密度も大きくなることも期待でき, その結果として, 凍らない, もしくは, 凍結温度の下がった水の含量を高めることにも繋がる. (図10)には含水時の膜中に含まれる不凍水量と凍結温度の下がった水の量, いわゆる束縛水量, をフッ素系膜と比較して示した. 不凍水量, 凍結温度の下がった水の量は, それぞれ, ポリマー1 gあたり0.50 gでフッ素系膜の約2倍存在していることがわかった.

(図11)にJSR膜と従来のフッ素膜の膜抵抗の低温領域での温度依存性の比較を示す. JSR膜はフッ素膜に比べ, 低温領域でも低い膜抵抗を示し, 低温伝導度にも優れている. フッ素系膜は膜抵抗の絶対値から, 0℃が発電下限温度となるのに対し, JSR膜ではその絶対値を示す温度は-20℃に相当し, -20℃でも発電始動できる膜抵抗(伝導性能)を維持していることを示している. JSR膜は(図9)で示したようにフッ素膜比較での高いプロトン伝導性の発現の他に不凍水, 束縛水量が多いこととあいまって, 氷点下においても低い膜抵抗(高伝導性能)を示した結果といえる. このデータから, JSR膜使用のFCVの氷点以下での始動性発現の可能性が示唆された.

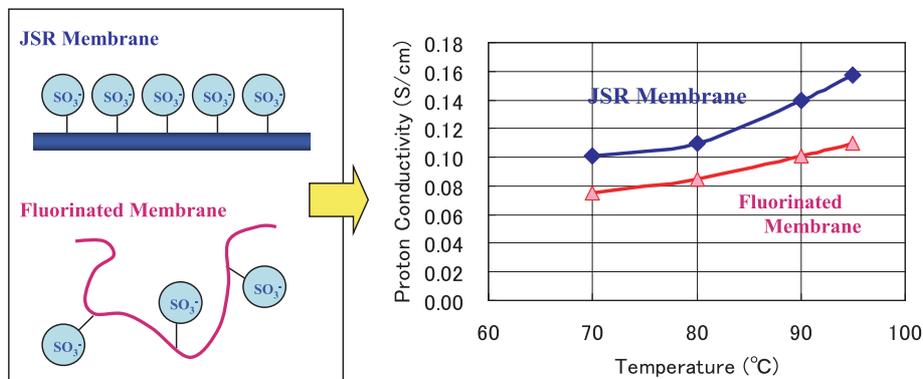


Figure 9 Proton conductivity of membranes.

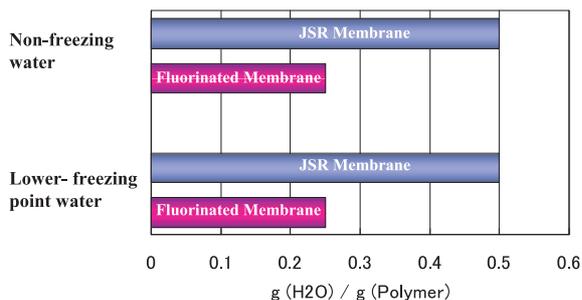


Figure 10 Amounts of bounded water.

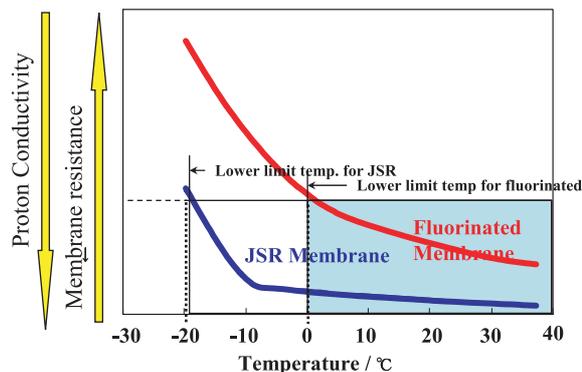


Figure 11 Membrane resistance at lower temperature.

## 4.2 耐熱性

(図12)は動的貯蔵弾性率弾性率(@1 kHz)のドライ条件下での温度依存性を示している。フッ素系膜のゴムのな100 MPaオーダーの比較的低い弾性率が、80 °C付近からガラス転移によって大きく低下している。この温度がフッ素系膜の使用温度の上限となる。一方、JSR膜は150 °Cを超える高温でも樹脂的な1 GPaオーダー、フッ素系膜比較で約10倍、の高い弾性率を維持しており、耐熱性の高い材料であることを示している。このデータからも、JSR膜は高温発電使用に耐えうるポテンシャルを有した電解質膜であることが理解できる。

(図13)は、実際の使用環境の極端な例として温熱水中での動的貯蔵弾性率弾性率(@1 kHz)の挙動を示す。温熱水中でも弾性率の低下は起こるものの、JSR膜は、この条件下でもフッ素系膜比較でおおよそ10倍高い弾性率を維持していることがわかり、ガラス転移温度、弾性率からの耐熱性においてもJSR膜の優位性を示している。

## 4.3 応力-歪挙動

(図14)に常温(23 °C, 50%RH)の応力-歪挙動を示す。JSR膜は弾性率1.8 GPa, 降伏応力83 MPa, 破断強度130 MPa, 破断伸び100%, を示す強靱な樹脂材料であることがわかる。フッ素系膜と比較して、弾性率は約

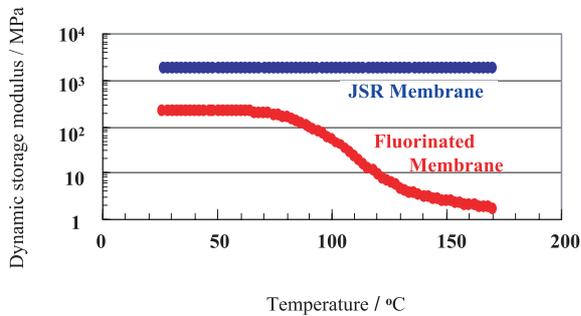


Figure 12 Temperature dependence of dynamic storage modulus at dry condition.

10倍、破断強度は2.6倍を示している。また、降伏挙動を示すことから、延性的な材料でもある。この優れた強度的性質は耐久性能の維持に対しても有利に働く。JSR膜はブロック共重合体からマイクロ相分離構造を形成し、非スルホン酸構造の芳香族エンプラの耐熱性と優れた強度的性質を連続相とすることで高性能を反映させている。

## 4.4 環境安定性

95 °Cの熱水中、ドライ雰囲気下での1000時間経過後の電解質膜の安定性評価を行った。結果を(図15)に示す。安定性はIECの変化と重量変化を指標とした。JSR膜、従来のフッ素膜ともにこの環境条件では変化がなく、

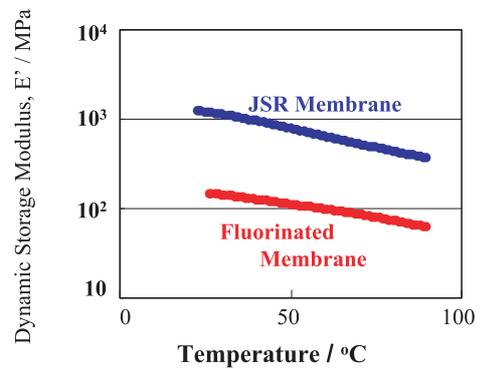


Figure 13 Temperature dependence of dynamic storage modulus in hot water.

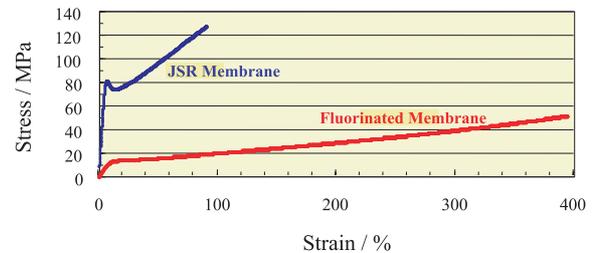


Figure 14 Stress-strain curves at ambient conditions (23 °C, 50%RH).

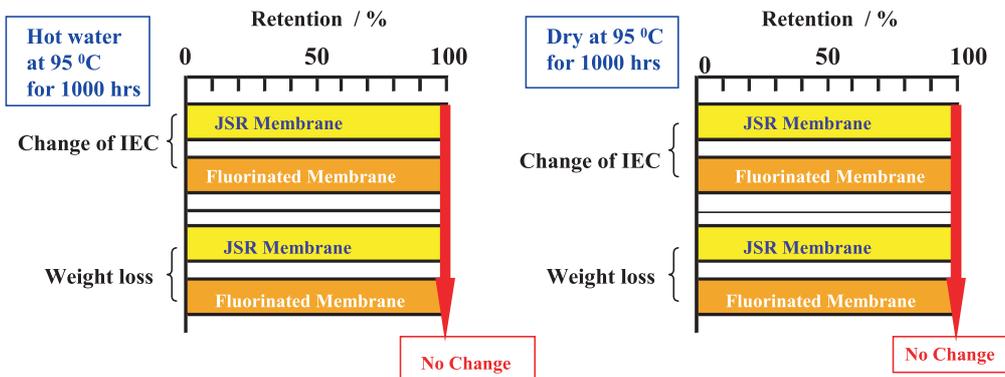


Figure 15 Data of environmental stability tests.

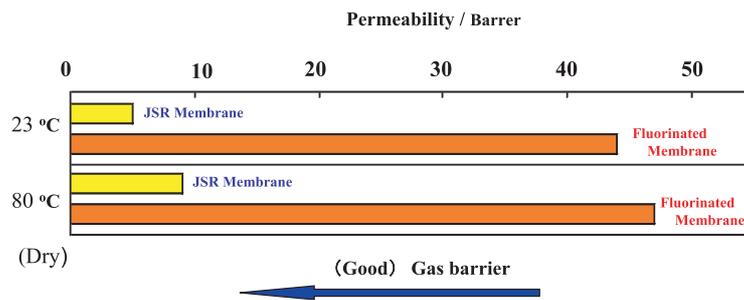


Figure 16 Gas barrier property for hydrogen gas.

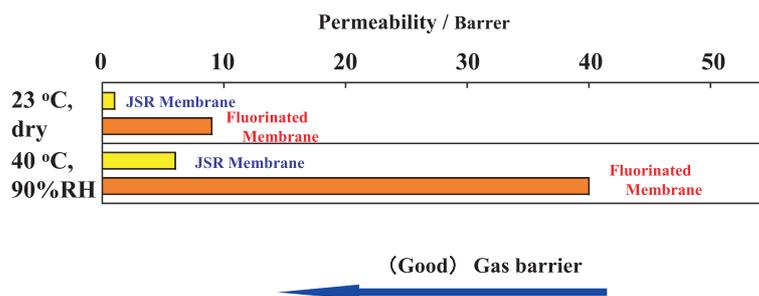


Figure 17 Gas barrier property for oxygen gas.

化学的安定性に優れていることがわかった。また、JSR膜では環境安定性試験前後での分子量変化もないことはGPCからも確認した。

#### 4.5 ガス透過性(遮断性)

室温と80 °Cの2水準で真空法による燃料の水素ガス透過性をJSR膜と従来のフッ素系膜の比較評価した結果を(図16)に示す。遮断性から言えば、ガス透過量が小さいほど優れていることを表している。高温側でガス透過性は上がるものの、JSR膜はフッ素系膜に比べ、透過量は、おおよそ、1/10~1/8と小さく、燃料ガスのクロスオーバーを著しく抑制した燃料電池用電解質膜に適した膜材料を示している。(図17)は酸素ガス透過性をJSR膜と従来のフッ素系膜との比較した結果を示す。温度を上げた高温側でガス透過性は上がるものの、JSR膜はフッ素系膜に比べ、酸素ガス透過量は1/10~1/8と小さく、酸素ガスの遮断性にも優れ、酸化耐性が維持され、耐久性に期待が持てる膜材料のポテンシャルを示している。

#### 4.6 開回路電圧(OCV)特性

(図18)に耐久性の評価となる開回路電圧(OCV: Open Cell Voltage)の測定例(@110 °C, 50%RH)を示す。これは耐久時間における保持電圧の関係を示している。このOCV条件では、フッ素系膜の保持電圧が120時間で大きく低下するのに対し、JSR膜は1000時間でもまだ発電可能な保持電圧を維持していることを確認できている。JSR膜の優れた発電耐久性を示唆する結果である。

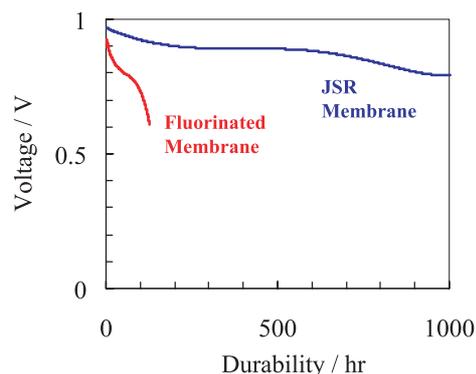


Figure 18 Endurance test upon open circuit voltage.

#### 4.7 特性のまとめ

JSR膜は、環境安定性はフッ素系膜と同等を示しているが、プロトン伝導性能、発電性能、強度的性質やガス遮断性などの必要特性はフッ素系膜を大きく上まわっている。実用化への具体的な技術課題である発電温度領域については、実際のPEFCでは、フッ素系膜の0 °C~80 °Cの温度範囲を-20 °C~95 °Cに拡げることができ、発電耐久性についてもフッ素系膜以上に向上したことが確認された。JSR膜は従来のフッ素系膜比較での性能優位性を示すことができた。



Figure 19 Semi-commercial plant and an example of product.

## 5 おわりに

これまでのフッ素系膜を使用したPEFCにおいては、伝導度特性と熱的特性から、運転領域が0℃～80℃の範囲に限られていたのに対し、主鎖構造がポリ(*p*-フェニレン)連鎖からなる芳香族系電解質膜の開発により、-20℃～95℃に拡大することが可能となった。特に、低温の氷点下領域を拡大したことは、FCVにおいて冬季における運転地域の拡大に寄与できる画期的な技術として評価された。また、公道走行を通じて、普及への確かな技術として実証された。

現在、JSRでは、筑波研究所にセミコマーシャルプラントを保有し、顧客の要望に対応できる製造、品質保証、出荷の体制を整え、電解質膜を製造供給している(図19)。さらなる高性能化膜の研究開発の継続に引き続き注力している。

なお、本開発技術に対し、高分子学会から、平成18年度高分子学会賞が授与された。

## 追記

2006年1月26日にJSRは本電解質膜の開発について以下の内容をプレスリリースした<sup>12)</sup>。“JSRは、(株)本田技術研究所との共同研究により新規な電解質膜である「アロマティック電解質膜」を開発した。本田技研工業(株)の燃料電池システム「Honda FC STACK」は、「アロマティック電解質膜」の使用などにより、高温運転(95℃:従来は80℃)と低温始動性(-20℃:従来は0℃)を実現し、発電温度領域を大きく拡大した<sup>13)</sup>。この特性はPEFCの実用化への大きなブレークスルーと位置づけられる。低温始動性は、ポリマー構造を最適化して、0℃で凍結しない水の含

量を増やすことによって実現している<sup>14)</sup>。同スタックは、従来の電解質膜を使用したものに比べ、約4倍の高温発電耐久性を示している。”<sup>15)</sup>

なお、上記のJSRの発表よりも以前の2003年10月10日に本田技研工業(株)からは「アロマティック電解質膜」を用いた氷点下20℃での始動が可能で次世代型燃料電池スタック「Honda FC STACK」の開発とFCVの「FCX」へ搭載され、公道実験の開始がプレスリリースされていた<sup>13)</sup>。

## 謝辞

JSRの開発電解質膜の長所を引き出すようにディスカッションを通じ、ご教示いただきました(株)本田技術研究所の関係者の方々に感謝申し上げます。また、JSR(株)の物性分析室(筑波)、プロセス開発室、新事業開発部、研究開発部、知的財産部の関係者にも、ご支援いただきましたこと併せて感謝申し上げます。

## 発表先

高分子学会賞(平成18年度)受賞論文として、*Polymer Journal*, **41**, (No.2), p. 95-104(2009)に発表した。

## 引用文献

- 1) M. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath: *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
- 2) a) A. Noshay, and L. M. Robeson: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).  
b) K. D. Kreuer: *Solid State Ionics*, **97**, 1 (1997).  
c) T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata: *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).

- 
- d) K. D. Kreuer: *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
- e) K. Miyatake, Y. Chikashige, and M. Watanabe: *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003).
- 3) a) M. Ueda, H. Toyota, T. Ochi, J. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, and T. Teramoto: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 853 (1993).
- b) F. Wang, M. Hickner, Q. Li, W. Harrison, J. Mecham, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath: *Macromol. Symp.*, **175**, 387 (2001).
- c) K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, and M. Watanabe: *Chem. Commun.*, 368, (2003).
- d) B. Bae, K. Miyatake, and M. Watanabe: *J. Membrane Sci.*, **310**, 110 (2008).
- 4) a) N. Asano, K. Miyatake, and M. Watanabe: *Chem. Mater.*, **16**, 2841 (2004).
- b) K. Miyatake, N. Asano, and M. Watanabe: *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **41**, 3901 (2003).
- c) K. Okamoto, K. Matsuda, Z. Hu, K. Chen, N. Endo, and M. Higa: *ECS Transactions, 2007 Fuel Seminar & Exposition*, **12** (2008).
- 5) D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, and J. L. Fetters: *Macromolecules*, **27**, 4063 (1994).
- 6) H. Mita: "Degradation and Stabilization of Polymers", H. H. Jellinek edited, Elsevier (1978), Chapter 6.
- 7) 大饗茂: "有機イオウ化合物の化学(下)", 化学同人 東京 (1969), 10章スルホン酸とその誘導体, p. 415.
- 8) a) I. Colon, and D. R. Kelsey: *J. Org. Chem.*, **51**, 2675 (1986).
- b) M. Ueda, and F. Ichikawa: *Macromolecules*, **23**, 926 (1990).
- c) Y. Wang, and R. P. Quirk: *Macromolecules*, **28**, 3495 (1995).
- 9) C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri: *Polymer*, **42**, 359 (2001).
- 10) a) F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath: *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
- b) M. T. Bishop, F. E. Karasz, P. S. Russo, and K. H. Langley: *Macromolecules*, **18**, 86 (1985).
- 11) D. S. Watkins: "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York (1993).
- 12) <http://www.jsr.co.jp/news/2006/news060125.shtml>.
- 13) <http://www.honda.co.jp/news/2003/4031010.html>.
- 14) a) <http://www.honda.co.jp/news/2004/4040226.html>.
- b) <http://www.honda.co.jp/news/2004/4041117a.html>.
- c) <http://www.honda.co.jp/news/2005/4050127-fcx.html>.
- 15) <http://www.honda.co.jp/factbook/auto/fcx/200412/04.html>.