

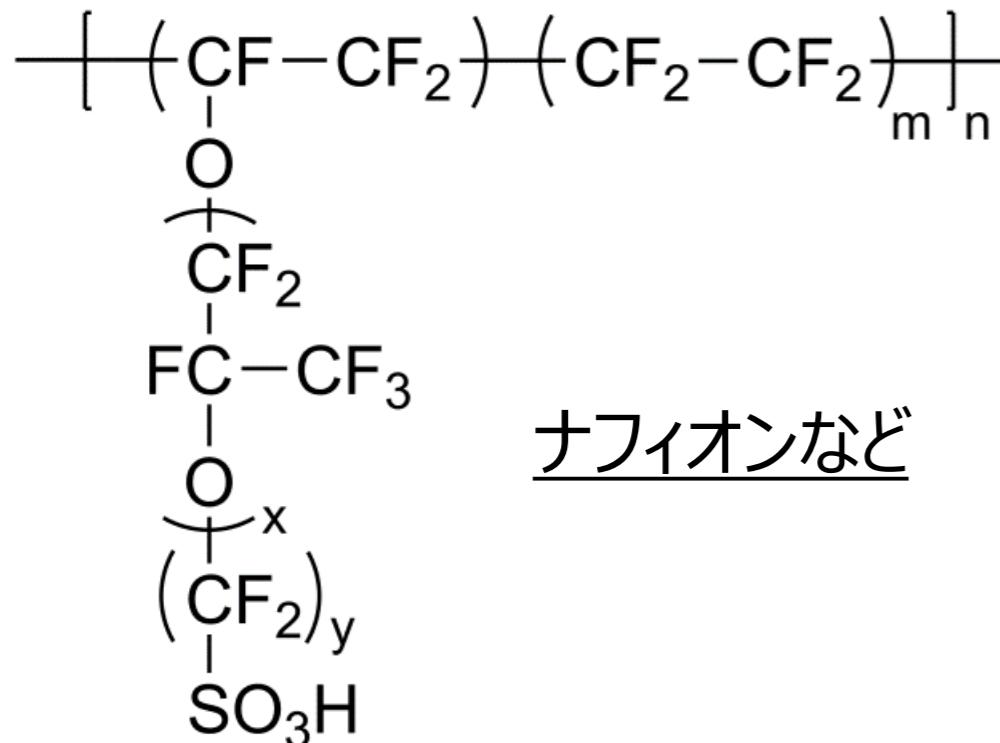
エネルギー材料を志向した イオン伝導性セルロース膜の開拓

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
准教授 三宅 純平

2025年10月2日

従来技術とその問題点

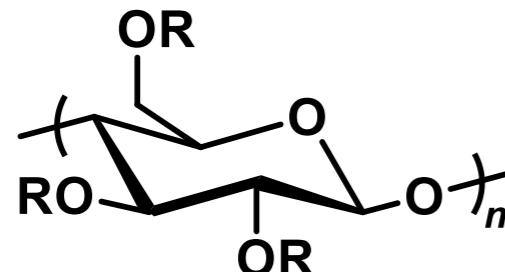
パーカーフルオロ型PEM



- ・プロトン交換膜(PEM)は、燃料電池等のエネルギー変換デバイスで利用
- ・ナフィオン等のパーカーフルオロ型PEMは性能が高いため、ベンチマークPEMとして広く使用
- ・製造コストが高いだけでなく、構造中にフッ素を多く含むため、環境負荷が高いことも問題

新技術の特徴・従来技術との比較

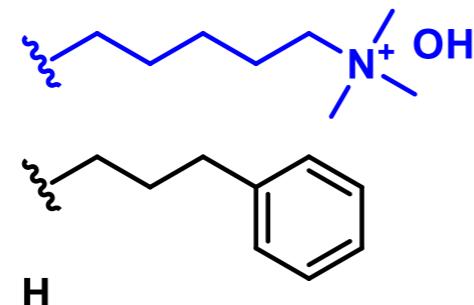
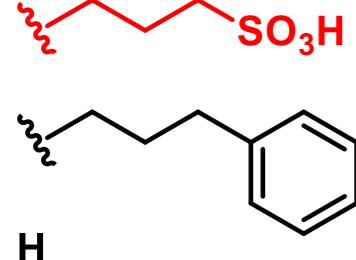
セルロース型PEM,AEM



セルロースPEM

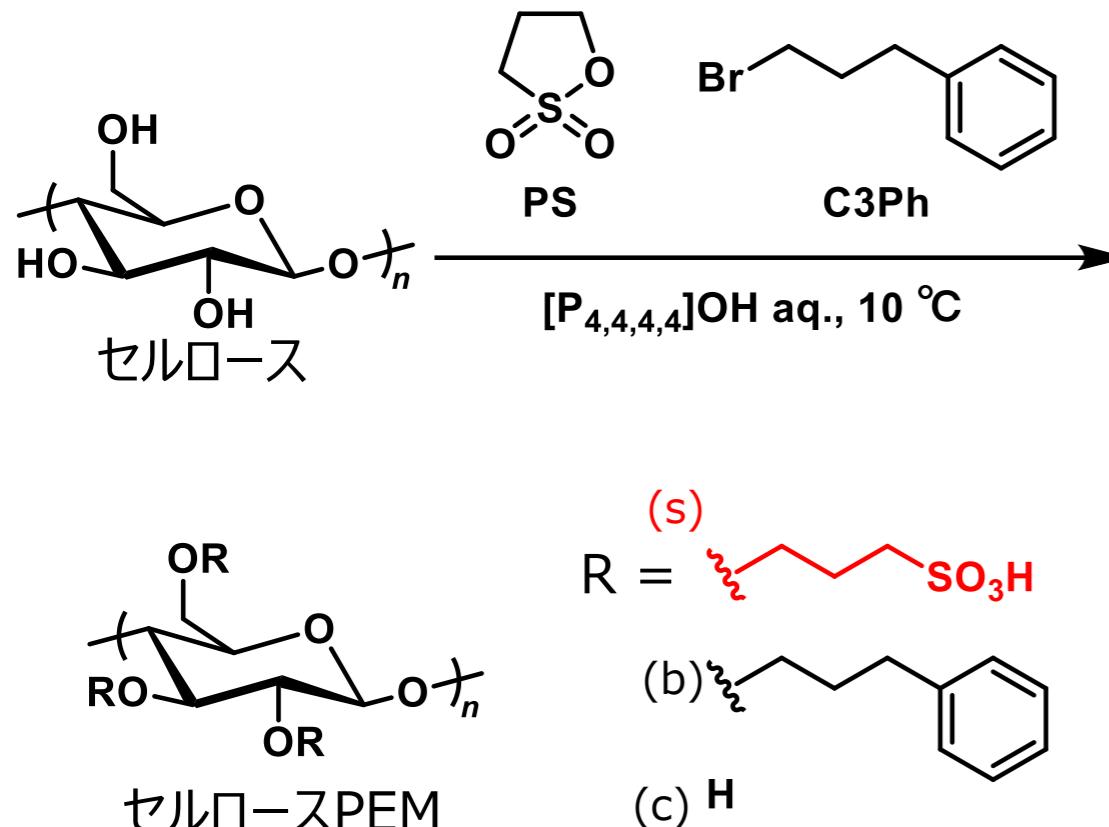
セルロースAEM

R =



- ・バイオマスであるセルロースから1工程で、フッ素を含まず、高いイオン伝導性を有するセルロースPEMの合成に成功
- ・同様の手法は、陰イオンを伝導するアニオン交換膜(AEM)合成にも適用可能
- ・原料のセルロースとして、脱脂綿や天然コットンも使用でき(AEMで実証)、環境負荷低減のみならずコスト削減が期待

セルロースPEM: 合成法



- ・セルロースをイオン液体($[P_{4,4,4,4}]OH$)を含む水溶液に溶解
- ・その溶液に、PS(スルホン酸基のもと), C3Ph(疎水基のもと)を加えて攪拌
- ・反応は普遍的なサンプル管内で実施可能であり、特殊な合成環境は不要

J. Miyake*, JACS Au [DOI: 10.1021/jacsau.5c00547]

“Cellulose Proton Conductor: Both Sulfonic Acid and Hydrophobic Group Functionalization Enable High Proton Conductivity”

1工程、フッ素フリー

セルロースPEM:構造

サンプル	供給モル比 ^a		観測された分子構造						
	PS	C3Ph	イオン交換容量(IEC, mmol g ⁻¹) ^b	組成 ^c			置換度 (DS) ^d	硫黄含有率 (wt.%)	
				s	b	c		計算 ^e	元素分析
1	1.2	8.8	1.07	0.44	1.54	1.02	1.98	3.45	3.36
2	1.3	8.7	1.23	0.55	1.72	0.73	2.27	3.96	3.69
3	1.4	8.6	1.33	0.63	1.85	0.52	2.48	4.27	3.99
4	1.5	8.5	1.34	0.53	1.34	1.13	1.87	4.31	4.14
5	1.6	8.4	1.49	0.65	1.55	0.80	2.20	4.76	4.49

^aセルロース繰り返し単位を1とする。

^b酸塩基滴定から算出。

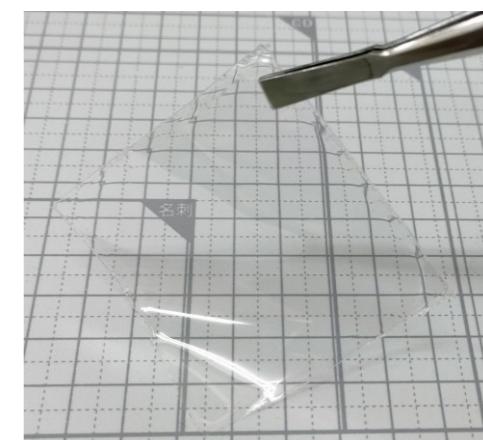
^c滴定と¹H NMRスペクトルから算出。

^d置換度のこと(*s+b*)。理論上最大DS値は3。

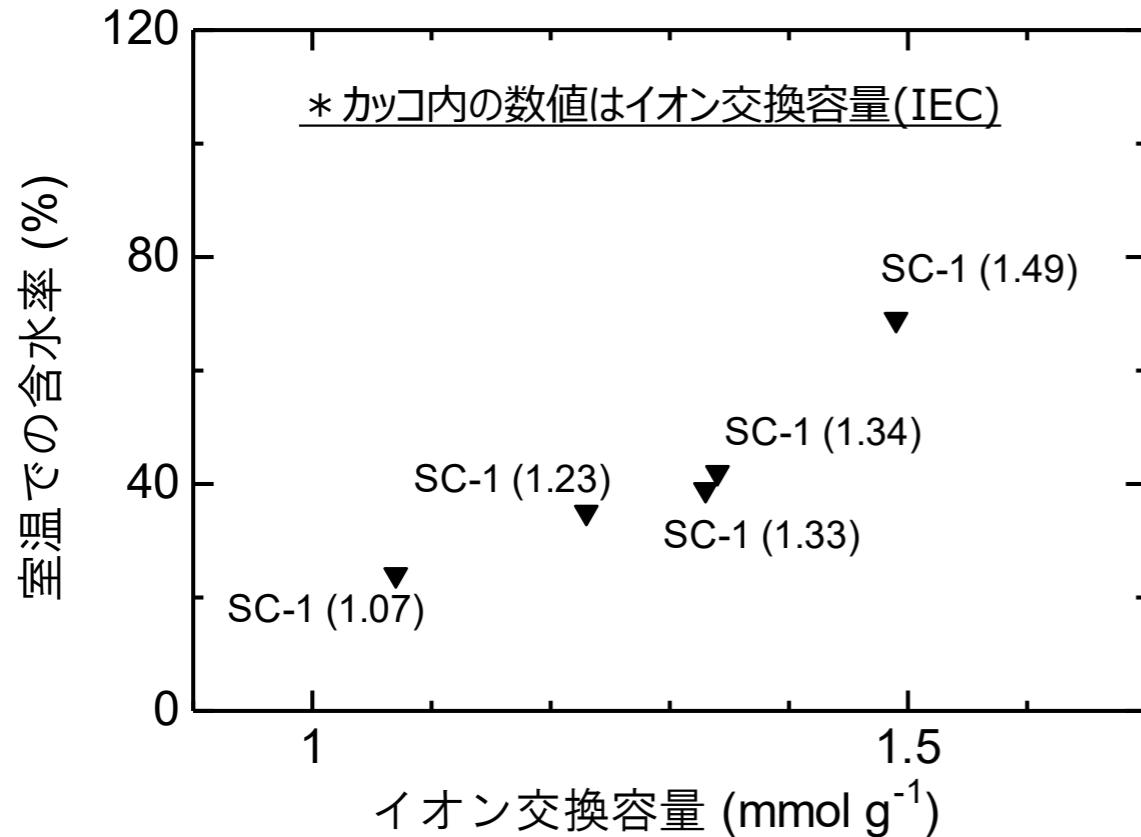
^e組成から算出。

- 高い置換度(DS)で、幅広いイオン交換容量(IEC)を有するSC-1の合成に成功

- SC-1は透明で柔軟な膜(セルロースPEM)を形成

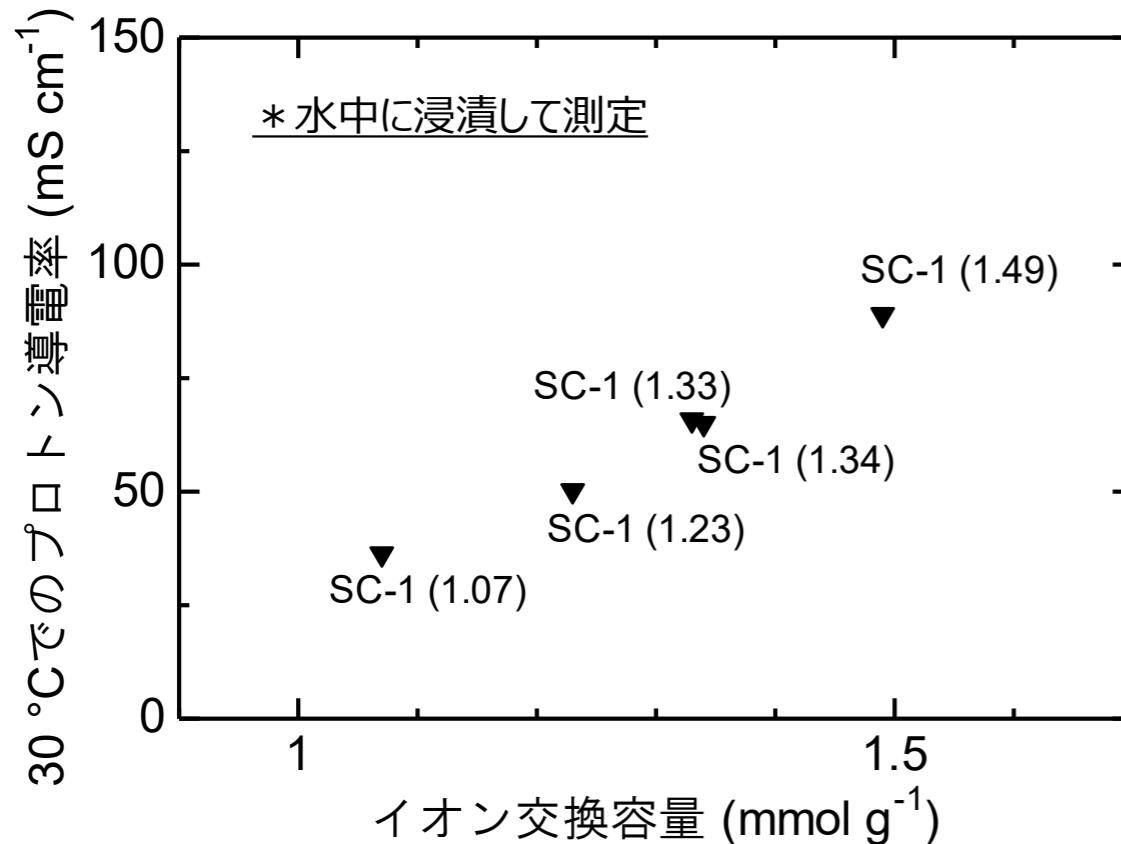


セルロースPEM: 含水率



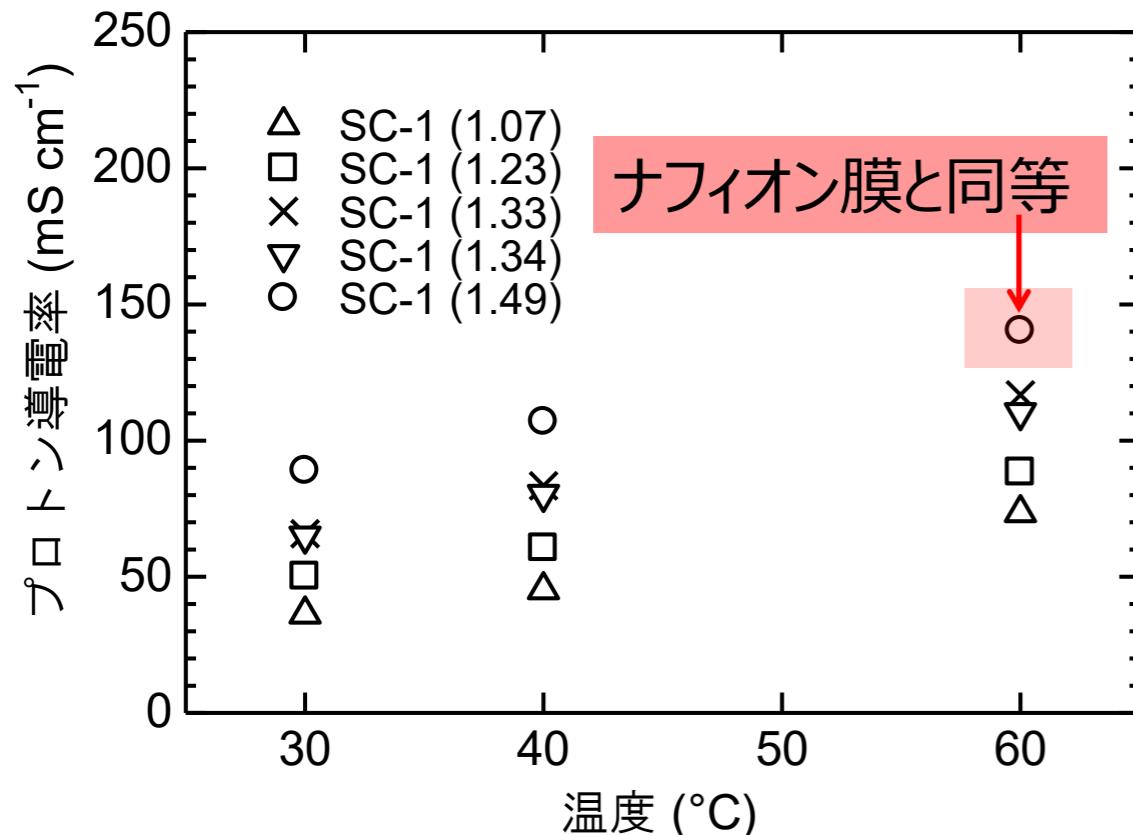
- IECの増加に伴い含水率は増加
 - IEC < 1.4 mmol/gにおいては、低い含水率(<50%)を維持
- [SC-1 (1.34)の膨潤率]
面方向 = 15.0%
厚さ方向 = 14.7%

セルロースPEM:導電率



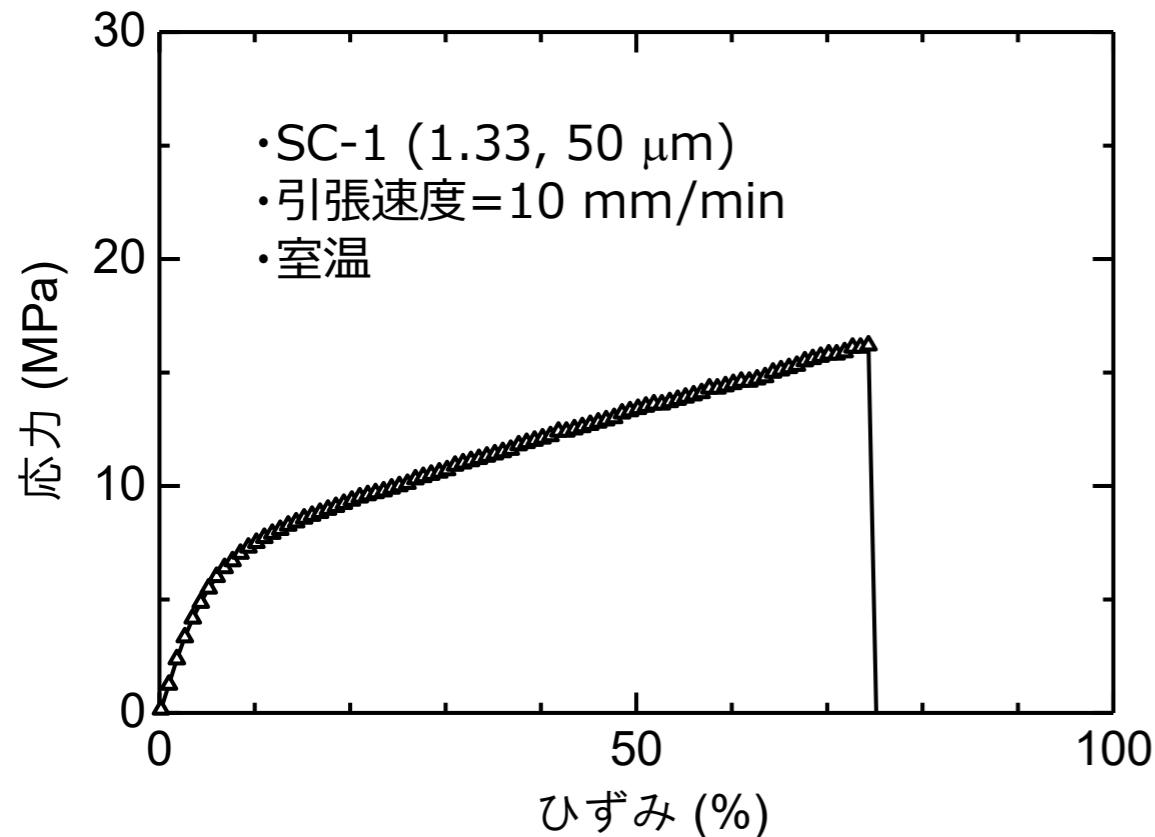
- IECの増加に伴いプロトン導電率も上昇
- セルロースPEM単独としては高い導電率
- 含水率を低く抑えながら、高いプロトン導電率を達成

セルロースPEM:導電率



- ・温度の上昇とともにプロトン導電率も上昇 ($E_a=12.6\sim19.9\text{ kJ/mol}$)
- ・SC-1 (1.49)は高いプロトン導電率 (140.4 mS/cm)を達成
- ・これは同条件におけるナフィオン膜 (141.8 mS/cm)に匹敵

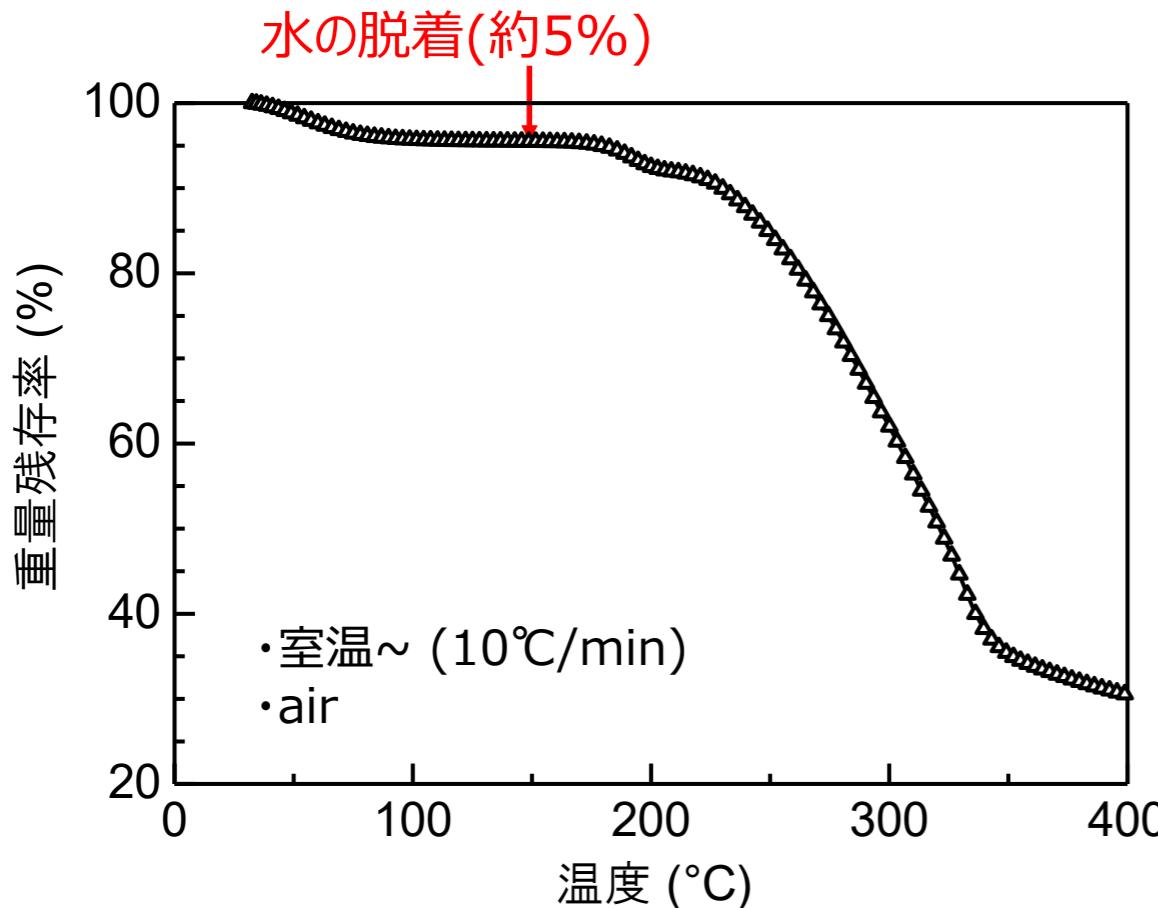
セルロースPEM: 機械強度



膜	ヤング率 (MPa)	最大応力 (MPa)	破断伸び (%)
SC-1	120	16.2	74.5
Nafion	95.0	27.7	355

- 膜の機械強度は、引張試験により評価
- SC-1は、ナフィオンと比較して高いヤング率
- 今後、分子構造/セルロース素材の最適化により、機械強度を改善

セルロースPEM: 耐熱性



[耐熱性]

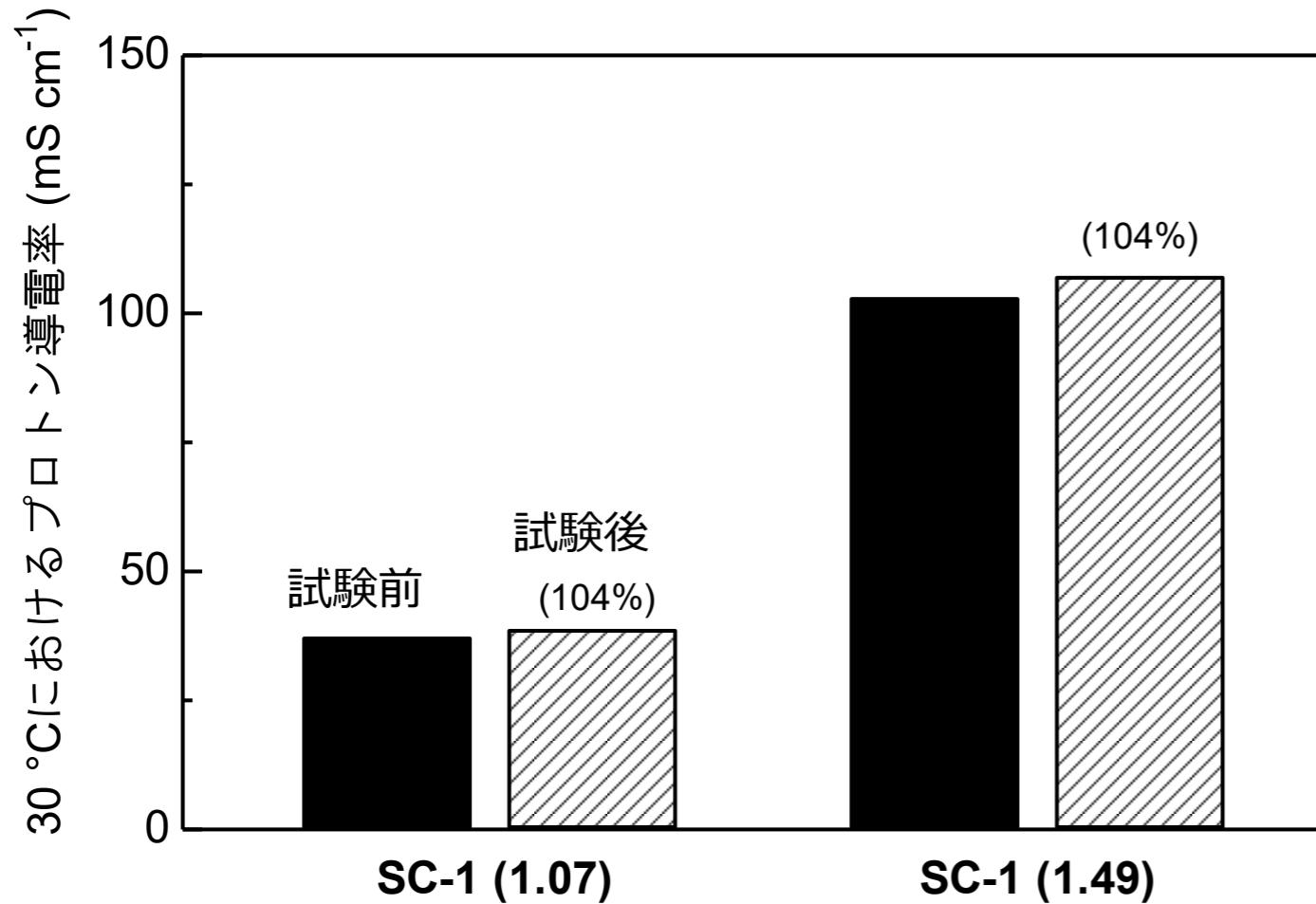
- ・SC-1(1.07)の耐熱性を熱重量分析により評価

- ・多くのデバイス(燃料電池やレドックスフロー電池等)の運転温度域においては、充分な耐熱性を有することを確認

[ガス透過性]

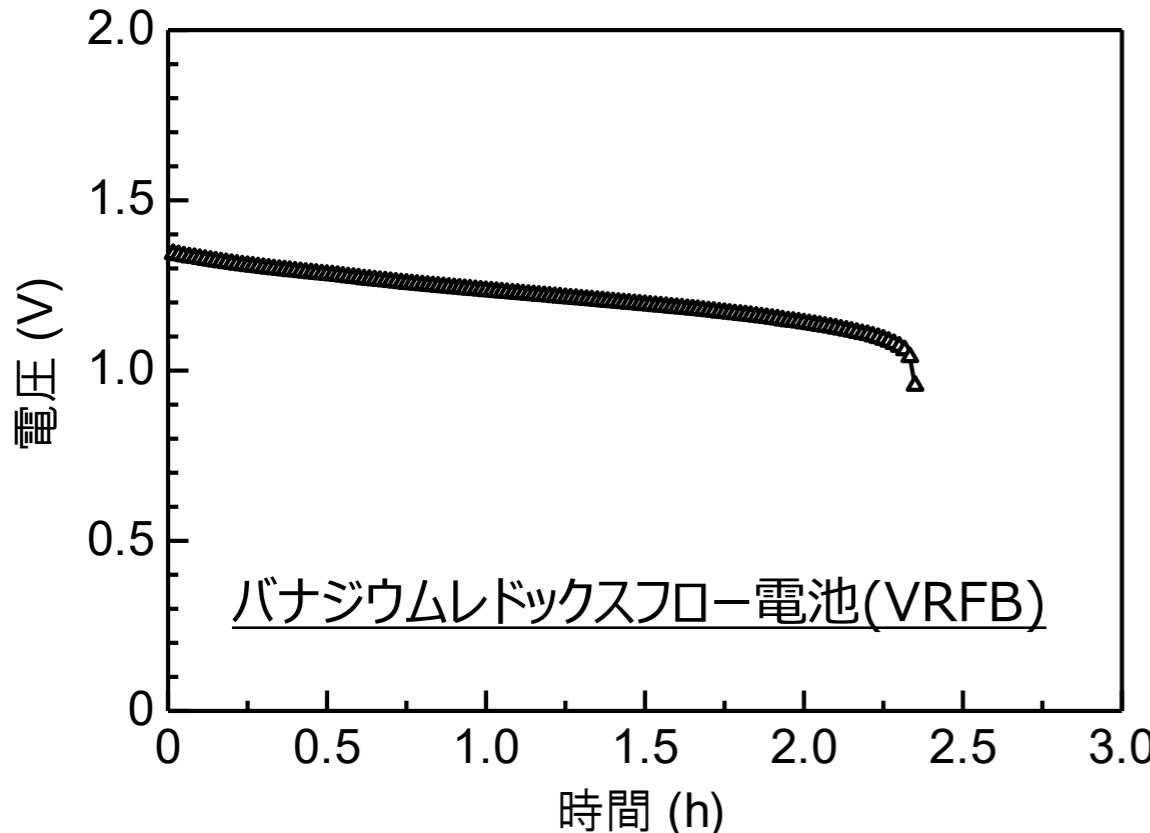
- ・ドライ O_2 ガス透過係数(23°C, 1 atm)
[cm^3 (STP) cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$]
 6.16×10^{-11} (SC-1, 1.33)
< ca. 1×10^{-10} (Nafion文献値)

セルロースPEM: 耐酸性



- ・SC-1膜は、2M硫酸に30°Cで24h浸漬した後も、高い導電率を維持
- ・今後、様々な環境下における耐久性についても検討が必要

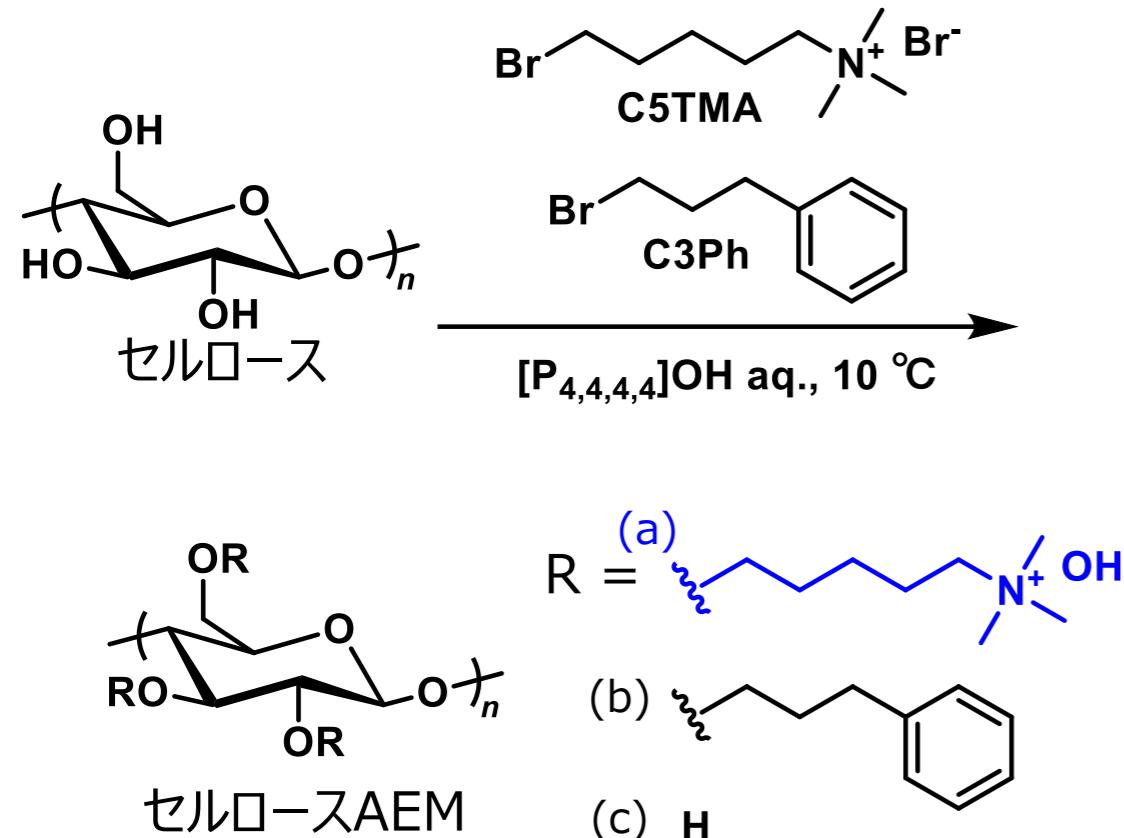
セルロースPEM: デバイス特性



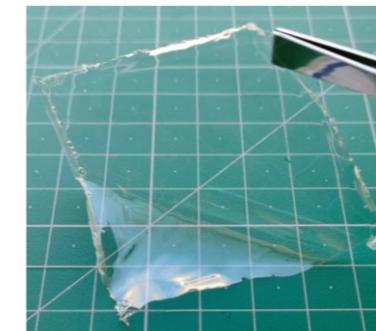
- carbon felt electrodes (1×5 cm)
- 1.4M VOSO_4 + 2M H_2SO_4 (10 mL/min)
- 室温(CCモード=20 mA/cm²)

- 初期電圧(約1.35V)は文献値と同程度
- 2時間以上もの長い放電時間を達成
- セルロースPEMはバナジウムレドックスフロー電池(VRFB)で機能することを確認

セルロースAEM: 合成法



- ・セルロースPEM(SC-1)と同様の手法で合成可能
- ・SC-1と同様に、透明で柔軟な膜を形成



J. Miyake*, ACS Mater. Au [DOI: 10.1021/acsmaterialsau.5c00005]

“Highly Anion Conductive Cellulose Realized by One-Step, Facile, and Effective Introduction of Ammonium and Phenyl Alkyl Groups”

1工程、フッ素フリー

セルロースAEM:構造

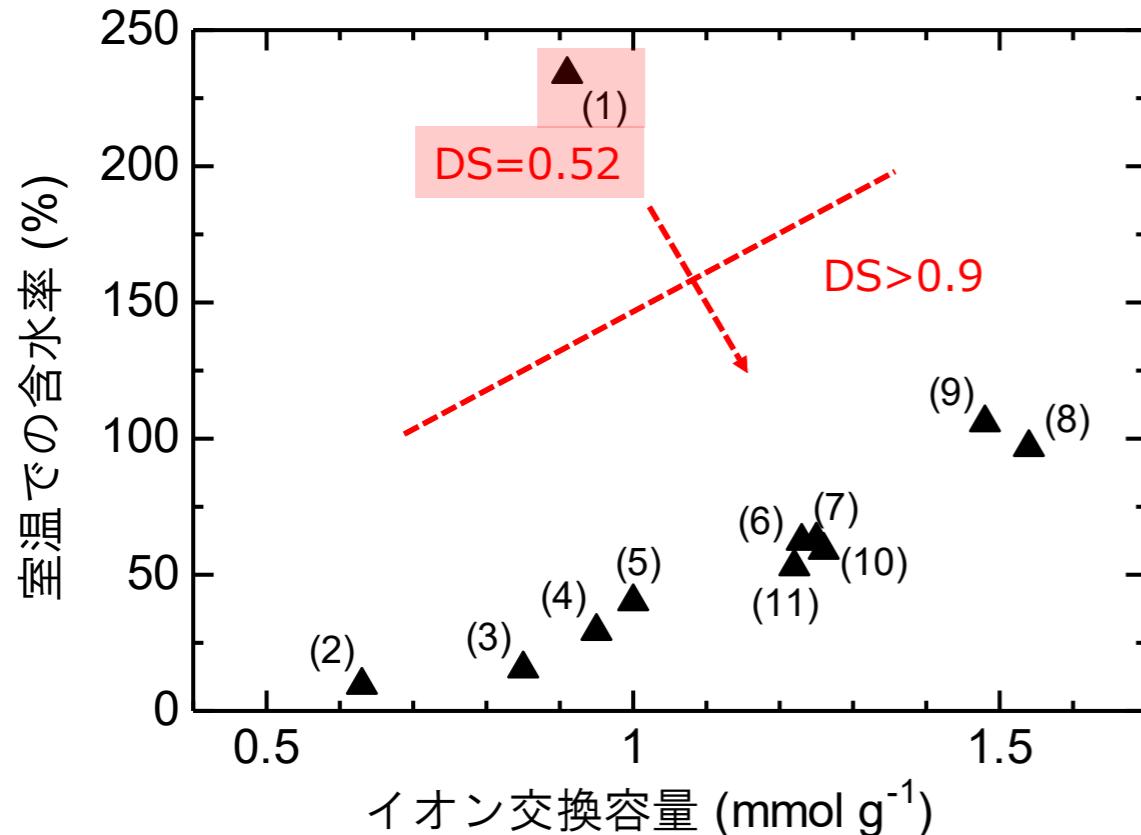
サンプル	供給		観測された分子構造							
	モル比 ^d		DS ^e	IEC (mmol g ⁻¹) ^f	組成 ^g			DS ^h	窒素含有率 (wt.%)	
	C5TMA	C3Ph			a	b	c		計算値 ⁱ	元素分析
1 ^a	0.7	1.4	2.1	0.91	0.21	0.31	2.48	0.52	1.25	1.12
2 ^a	0.7	4.3	3.0	0.63	0.17	0.75	2.08	0.92	0.87	0.79
3 ^a	1.0	11	3.0	0.85	0.26	0.87	1.87	1.13	1.17	1.04
4 ^a	1.1	10.9	3.0	0.95	0.29	0.84	1.87	1.13	1.31	1.13
5 ^a	1.2	8.8	3.0	1.00	0.31	0.83	1.86	1.14	1.38	N/A
6 ^a	1.3	8.7	3.0	1.23	0.39	0.85	1.76	1.24	1.69	1.38
7 ^a	1.4	8.6	3.0	1.25	0.40	0.85	1.75	1.25	1.71	1.51
8 ^a	1.5	8.5	3.0	1.54	0.53	0.86	1.61	1.39	2.10	1.81
9 ^a	1.6	8.4	3.0	1.48	0.45	0.66	1.89	1.11	2.02	1.80
10 ^b	1.4	8.6	3.0	1.26	0.38	0.72	1.90	1.10	1.72	N/A
11 ^c	1.4	8.6	3.0	1.22	0.36	0.66	1.98	1.02	1.67	N/A

^a市販セルロース粉末。^b市販脱脂綿。^c市販天然コットン。^dセルロース繰り返し単位を1とする。^e理論置換度($a+b$)。^fモール滴定から算出。^g滴定とNMRスペクトルから算出。^h観測された置換度($a+b$)。ⁱ組成から計算。



- ・幅広いイオン交換容量 (IEC)を有するセルロースAEM(QC-1)の合成に成功
- ・中程度の置換度(DS)
- ・セルロースの原料として、脱脂綿(サンプル10)や天然の綿(サンプル11)でも同様のセルロースAEMを合成可能

セルロースAEM: 含水率

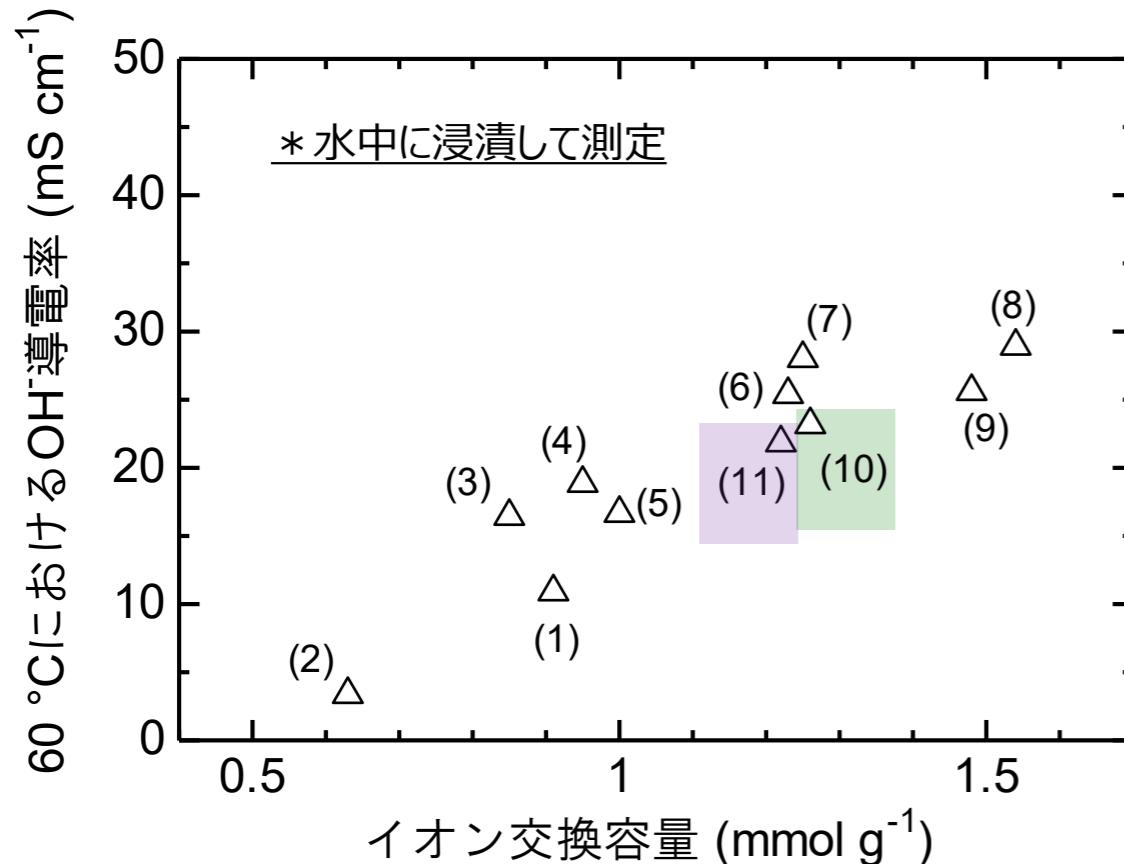


* カッコ内の数値はサンプル番号

- IECの増加に伴い含水率は増加
- IEC < 1.4 mmol/gにおいては、低い含水率を維持
(セルロースPEMと類似)

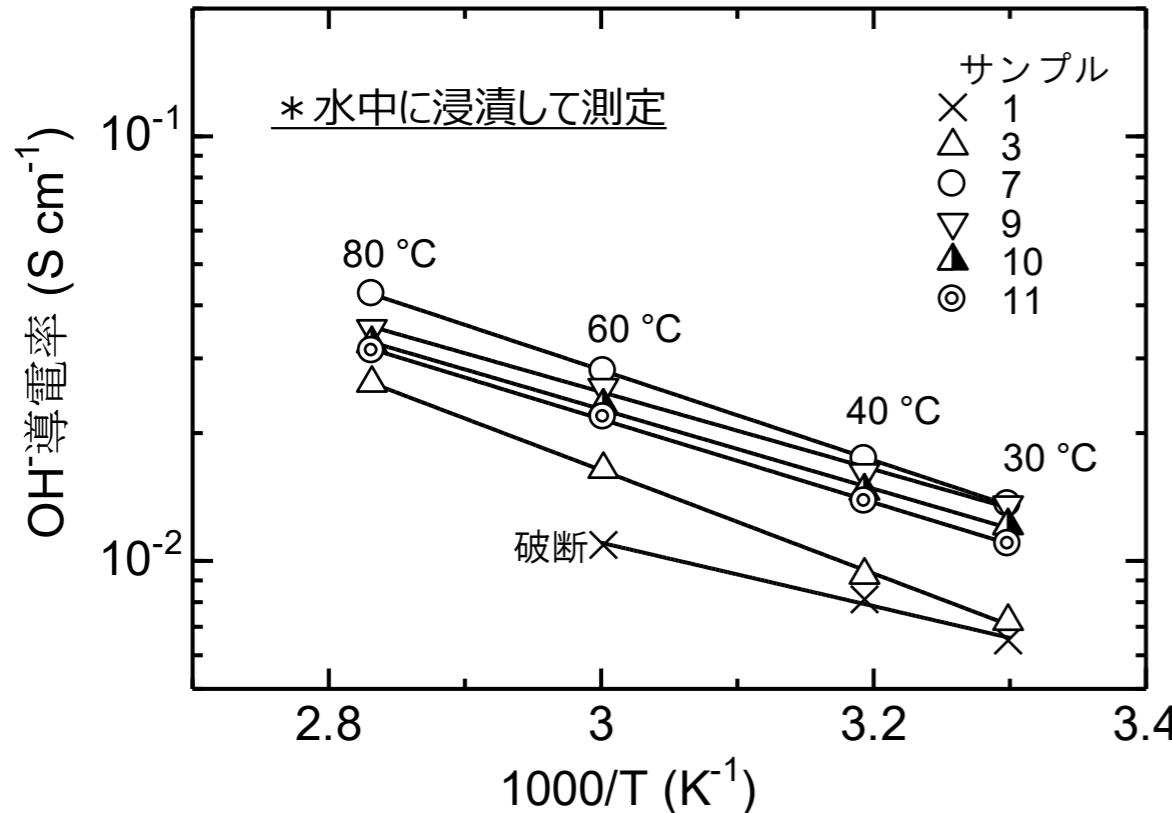
[QC-1 (サンプル7)の膨潤率]
面方向 = 13.3%
厚さ方向 = 37.3%

セルロースAEM: 導電率



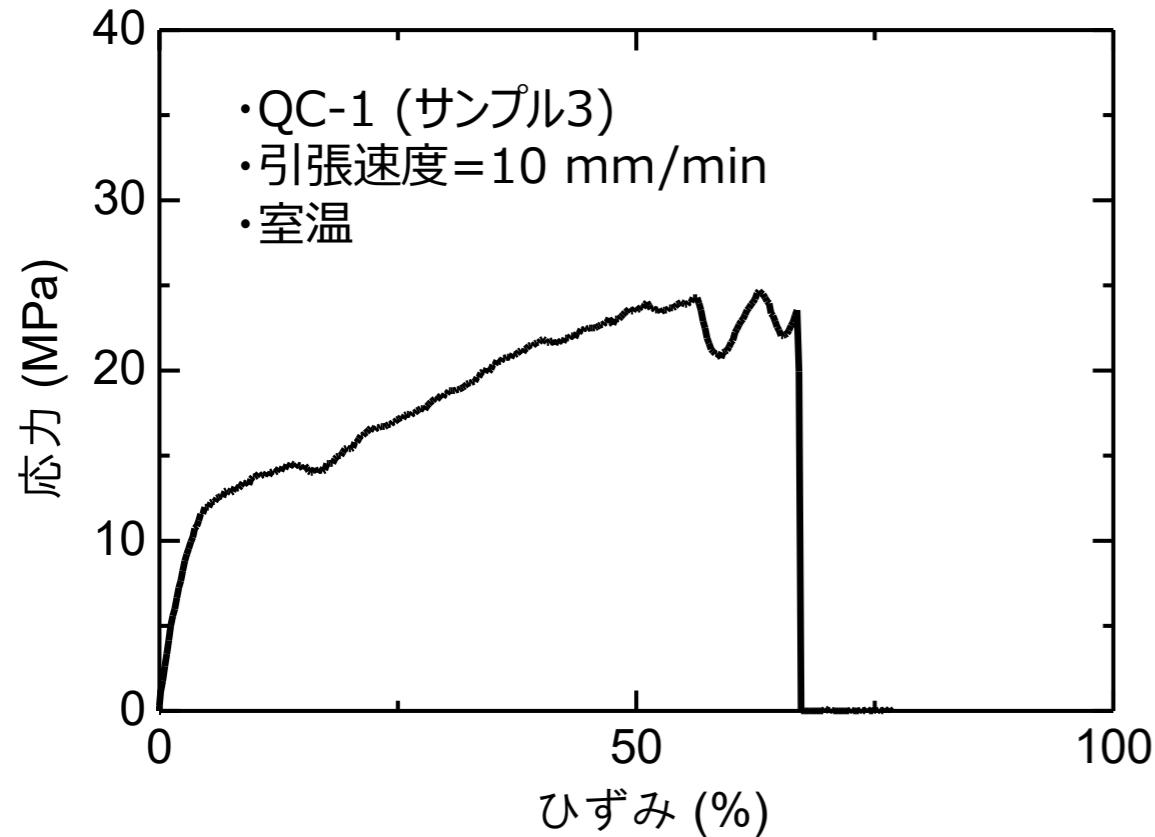
- IECの増加に伴いOH⁻導電率も上昇
- セルロースAEM単独としては高い導電率だが、改善が必要
- 脱脂綿(サンプル10)や天然綿(サンプル11)からも高い導電率膜を合成可能

セルロースAEM: 導電率



- ・温度の上昇とともに OH^- 導電率も上昇 ($E_a = 14 \sim 23 \text{ kJ/mol}$)
- ・QC-1 (サンプル7)は高い OH^- 導電率 (42.6 mS/cm)を達成

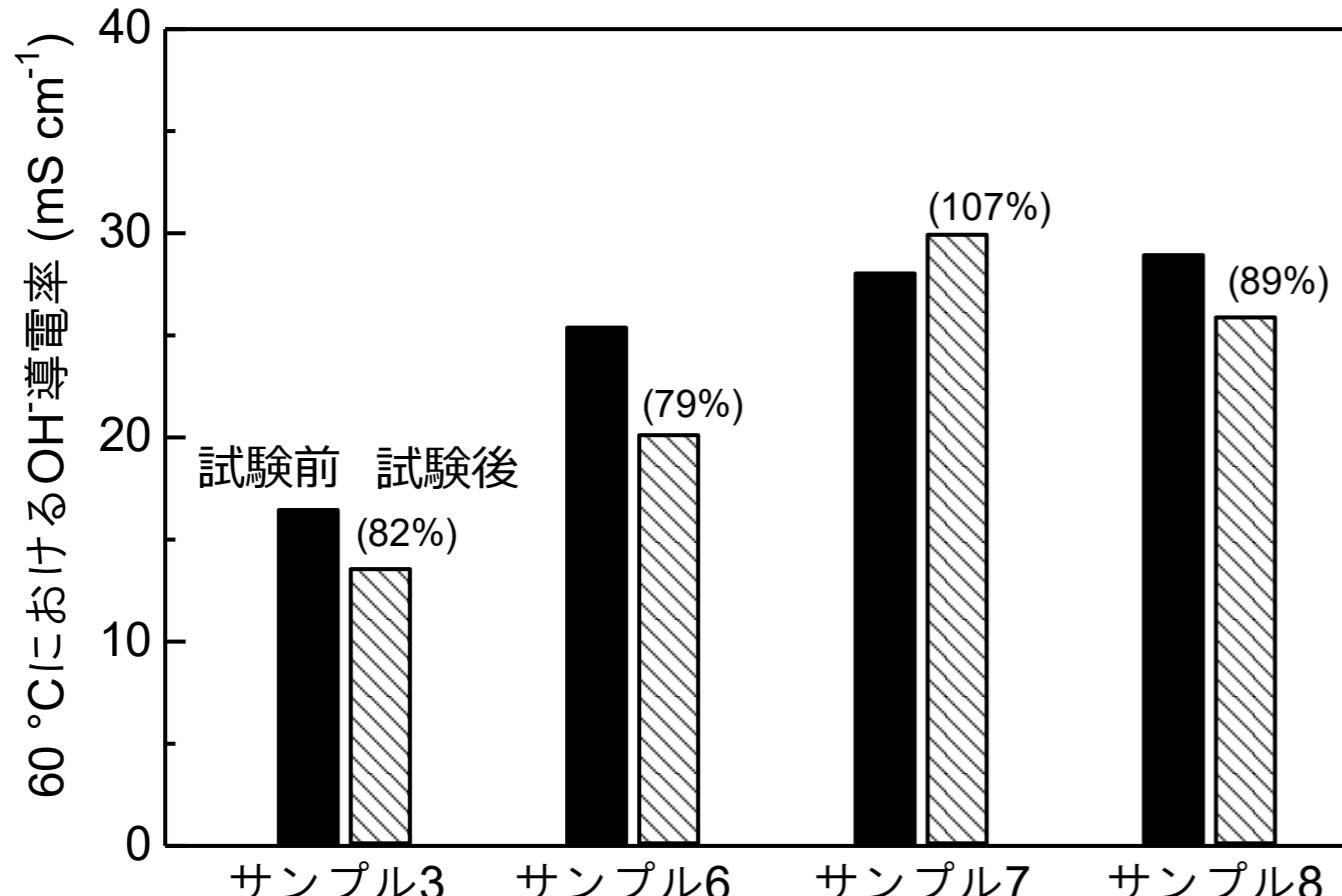
セルロースAEM: 機械強度



膜	ヤング率 (MPa)	最大応力 (MPa)	破断伸び (%)
QC-1	343	ca. 24	66
SC-1	120	16.2	74.5
Nafion	95.0	27.7	355

- QC-1は高い機械強度を有することを確認
- 今後、分子構造を最適化することで、更なる機械強度の改善を予定

セルロースAEM: アルカリ耐性



- ・セルロースAEMを1M KOH、60°C、7日間浸漬し、試験前後の導電率を比較
- ・いずれのQC-1サンプルも高い導電率を維持
- ・今後、より過酷な環境下でも耐久性を有するか確認が必要
- ・セルロースAEMは、全固体亜鉛空気電池(ZAB)において機能することも確認

想定される用途

- ・燃料電池、水電解水素製造装置、空気電池、レドックスフロー電池等のエネルギー変換デバイスにおける膜、アイオノマーとしての用途
- ・他には、イオン交換樹脂、アクチュエーター等

実用化に向けた課題

- ・特に、セルロースAEMのアニオン導電率は改善が必要
- ・機械強度は、分子構造最適化による改善が困難な場合には、バイオマス素材の選定から検討する必要あり
- ・化学安定性は、より過酷な環境下でも耐久性を有するか確認が必要
- ・セルロースPEM, AEMが機能しやすいエネルギー変換デバイスの種類や運転条件を精査する必要あり

社会実装への道筋

時期	達成目標	社会実装への取り組み
現在	・セルロースPEM, AEMのベーシックな分子設計、合成法を確立	
1年後	・さらなる低環境負荷、低成本、量合成法を確立 ・より高い導電率を発現するセルロースAEMを開発 ・エネルギー変換デバイスの種類、運転条件を選定	企業との共同研究スタート
3年後	・セルロースPEM, AEM量産プロセスを確立 ・セルロースPEM, AEM搭載に最適なデバイスを決定	セルロースPEM, AEMサンプル提供
5年後	・デバイスの最適化	セルロースPEM, AEM、デバイス市販

企業への期待

- ・未解決の導電率、機械強度の向上については、素材選定を含めた分子構造最適化等により克服できると考えている
- ・燃料電池、水電解水素製造装置、レドックスフロー電池等のエネルギー変換デバイスの技術を持つ、企業との共同研究も希望
- ・セルロース等バイオマス素材の用途拡大を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる

企業への貢献、PRポイント

本技術は以下のポテンシャルを秘めている

- ・低環境負荷/低成本でPEM, AEMを合成可能
- ・燃料電池等のクリーンエネルギー変換デバイスをよりクリーン(低環境負荷化)/低成本化することが可能

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : イオン伝導性高分子及びその製造方法
- 出願番号 : 特願2025-083677
- 出願人 : 国立大学法人 山梨大学
- 発明者 : 三宅 純平

お問い合わせ先

山梨大学
研究推進・社会連携機構

TEL : 055-220-8759

e-mail : renkei-as@yamanashi.ac.jp