

2023 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	一川尚広
研究機関名	東京農工大学
所属部署名	大学院工学研究院
役職名	准教授
研究課題名	三次元トポロジー制御に基づく高分子膜の革新機能創発
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

### 研究成果の概要

プロトン伝導性高分子電解質膜は燃料電池や様々なセンサー等に使われる重要な部材である。1960 年代に開発されたパーフルオロ系高分子電解質は、優れたプロトン伝導性と高い機械的強度を有しており、優れた固体高分子形燃料電池が構築されてきた。固体高分子形燃料電池の更なる高性能化を目指す上で、高温または低温で駆動する高分子電解質膜の開発は重要である。

このような高分子膜の創成を目指し、我々は、プロトン伝導性高分子膜内のプロトン伝導機構に着目した。一般に、高分子膜内の水ナノチャンネルの自由水領域における Grotthuss 機構と Vehicle 機構及び疎水性壁の界面近傍における界面プロトンホッピング伝導 (SPHC) 機構の 3 つの機構のいずれかで進行すると言われてきた。Grotthuss 機構は、Vehicle 機構の約 5 倍、SPHC 機構の約  $10^3$ - $10^4$  倍速い機構である為、如何にして Grotthuss 機構が有効に働く高分子膜を創るかが優れたプロトン伝導性高分子膜を設計する上で最も重要な要件の 1 つと考えられてきた。本年度において、我々はこれまで開発してきたジャイロイド構造膜内におけるプロトン伝導機構について詳細に考察を進めた。膜内のスルホ基間距離が極めて小さいため (約 5~6 Å)、SPHC 機構によるプロトン伝導の活性化エネルギー  $E_a$  が極めて小さくなり ( $\sim 10$  kJ mol<sup>-1</sup>)、結果として SPHC 機構が高速化され、この機構のみで高いプロトン伝導 ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$  S cm<sup>-1</sup>) を実現できることを明らかとした (*Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 7034)。膜内の水分子の状態を DSC 測定により調べたところ、すべて結合水であることが分かった。また、それら水分子のダイナミクスを中性子準弾性散乱測定により定量的に評価することにも成功した。この我々の設計した高分子膜は、プロトンの高速伝導に自由水を全く必要とせず、結合水のみで高速なプロトン伝導を実現することができるため、通常の水が蒸発してしまう中温域または凍結してしまう低温域でも駆動する燃料電池の開発などに貢献する高分子膜として強く期待できる。