

「燃料電池先端科学研究事業」
 (事後評価)
 資料6-2

「電解質材料研究」 コストポテンシャル向上との両立を 目指した電解質材料の 革新的性能向上のための 物質移動・反応メカニズム解明

産業技術総合研究所
 大平 昭博



上智大学
 陸川 政弘



発表内容

評価項目	内容	ページ
(1) 目標の達成度	研究体制・研究開発項目	3,4
	全研究開発項目の達成度一覧表	5
	総括的課題の説明	6
	研究開発項目ごとの詳細説明 『目標⇒課題⇒解決のひもとき ⇒新規開発した技術⇒成果の事例』を 研究開発項目ごとに説明	7 ~33
(2) 成果の意義	市場への影響・成果のレベル・新技術領域の開拓への寄与・汎用性の有無・予算との見合い・他技術に比べての優位性	34 ~36
(3) 知的財産権等の取得	特許出願・論文・研究発表・新聞雑誌への掲載・展示会への出展件数の一覧	37
(4) 成果の普及	『プロジェクト概要』で成果展開の詳細を説明	『プロジェクトの概要』参照

**燃料電池の基幹要素材料である電解質材料
の革新的性能向上とコストポテンシャル向上**

計測ツールの展開 (FC-Cubic)

- 実作動環境を模擬した精緻な解析
- 定量評価による現象理解の深化

**理想的な電解質材料の構造設計に対する指針提案
(因子特定)**

モデル電解質材料の検討(上智大学)

- 化学構造(フッ素系と炭化水素系)
- 高次構造(理想構造と作製条件)



研究開発項目・スケジュール・実施機関

電解質材料研究は2研究グループで実施

研究開発項目(サブテーマ)	スケジュール		実施機関
	H20年度	H21年度	
[1]水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明			産業技術総合 研究所 FC-Cubic
[2]各種ガス透過挙動の解明			
[3]化学的耐久性/機械的耐久性の検討			
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価			上智大学

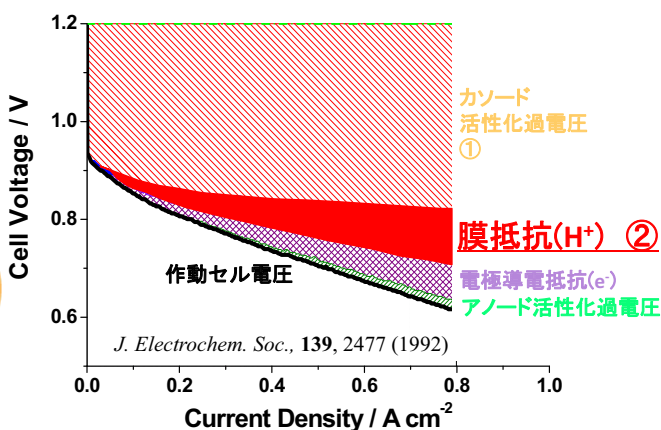
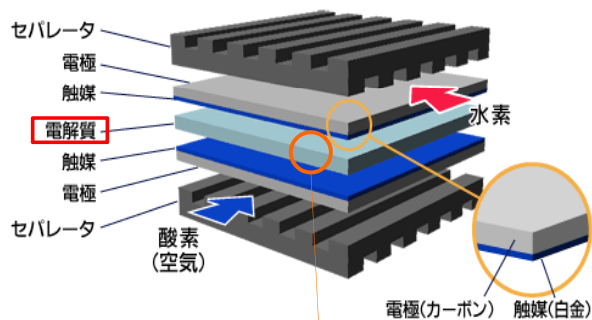


研究開発項目と達成状況

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明	実作動環境に対応した雰囲気での電解質材料の高次構造解析および、水挙動解析技術の確立	・左記評価手法を確立 ・水チャンネル均一性と連続性の向上が、電解質膜のプロトン伝導性能向上に重要な因子であることを特定 ⇒ メーカー4社、1大学へ技術移転 電解質膜開発に活用されている	◎
[2] 各種ガス透過挙動の解明	実作動環境に対応した雰囲気でのガス透過率と電解質材料中の自由体積計測技術の確立	・左記評価手法を確立 ・材料間でガス透過性を支配する構造因子が異なることを明確化 ⇒ MEAメーカーから共同研究の申し込みを受けている	○
[3] 化学的・機械的耐久性の検討	化学的劣化を確認するためのイメージング技術、および局所的な破断等の機械劣化を評価する手法の確立	・単膜での評価法を確立 (化学発光法を活用)	○
[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価	電解質材料開発のためのモデルとなりうる、実用可能な炭化水素系高分子電解質膜の開発	・左記電解質膜の開発に成功 ⇒ 素材メーカー等から技術供与の依頼を受けている (ブロック共重合体を活用)	◎

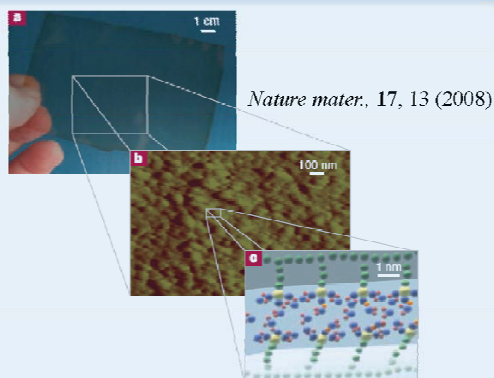


達成度：◎充分以上、○達成、△一部未達



電解質膜の主な機能

- ① プロトン伝導性
- ② ガス遮断(水素/空気)
- ③ 化学的・機械的耐久性



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

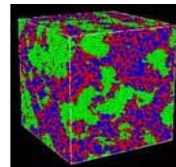
《産業界への展開》

水チャネルとプロトン伝導性との相関性を解明

高温・低加湿条件下でのプロトン伝導性向上

高温膜の開発

電解質材料中の水チャネルがどの様にプロトン伝導に寄与するかを明確にする



含水構造の推定図 (シミュレーション結果)

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

目標: 実作動環境に対応した雰囲気での、電解質材料の高次構造解析および水挙動解析技術の確立

III. 確立するための課題とアプローチ

- ①プロトン伝導パス構造解析技術の開発 → 電気化学原子間力顕微鏡の技術高度化により解決
- ②水挙動解析技術の開発 → 核磁気共鳴の活用により解決
- ③水チャネル構造の解析技術 → 計算科学(分子動力学)の補完により解決

解析技術を確立
プロトン伝導性向上の重要因子を特定

企業4社、1大学へ技術移転、膜開発に活用



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

課題①

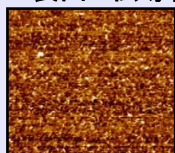
高温・加湿条件下での高解像度プロトン伝導可視化技術の開発

電解質膜中のプロトン伝導パス構造が不明

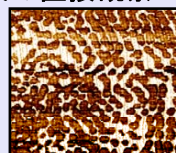
研究成果①-1. 電気化学原子間力顕微鏡(e-AFM)による電解質膜プロトン伝導パス構造の解析技術開発



表面: 伝導領域の直接観察

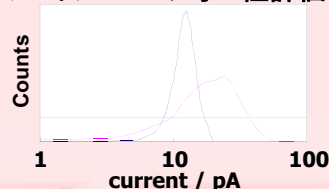


伝導領域= 89%

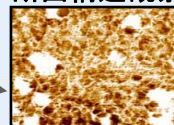
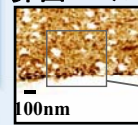


伝導領域= 53%

プロトンパスの均一性評価



界面・バルク: 断面構造観察



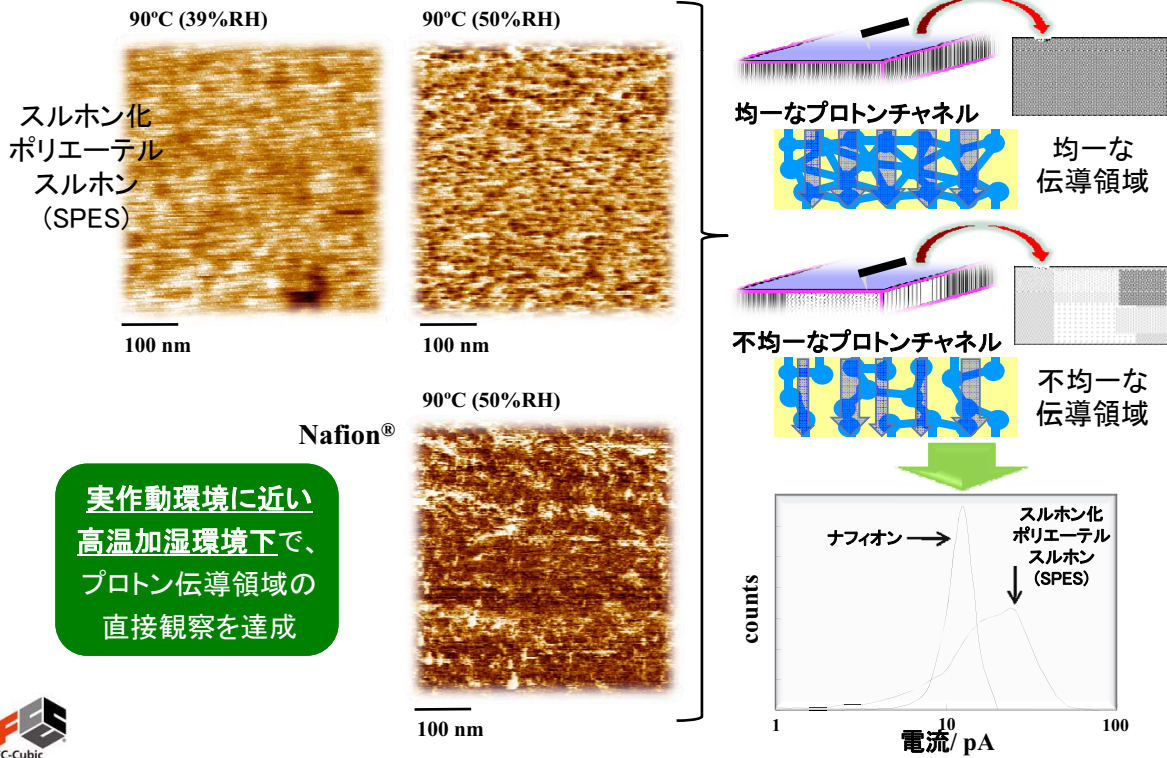
温度・湿度を制御出来るセル室への改良により、プロトン伝導パス構造解析技術(構造観察、均一性評価)を確立



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

研究成果①-2 e-AFMによる電解質膜のプロトン伝導パス構造の解析事例

【産総研FC-Cubic】



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

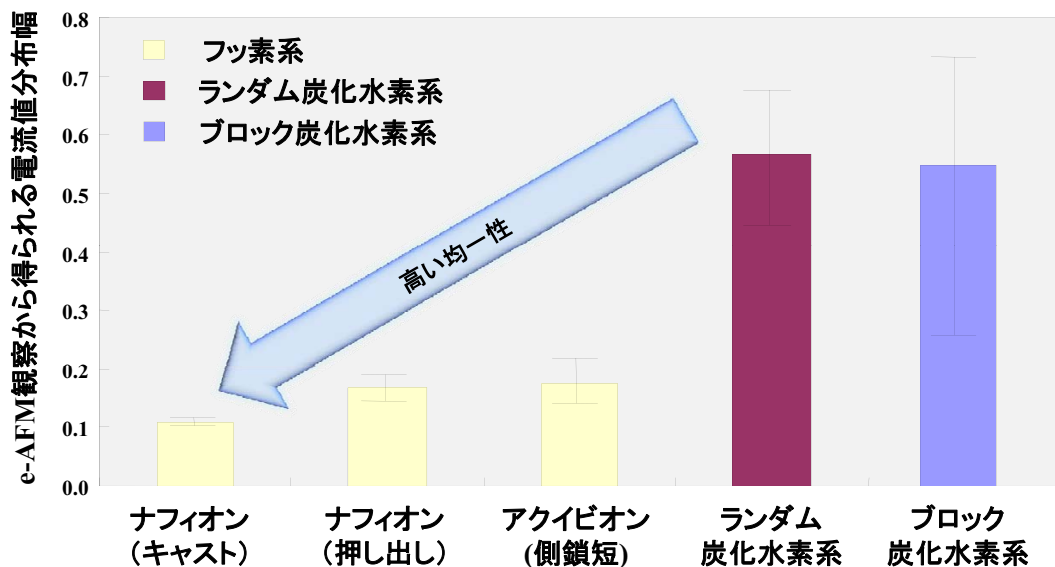
研究成果①-2 e-AFMによる電解質膜のプロトン伝導パス構造の解析事例

【産総研FC-Cubic】

e-AFMから得られる電流値分布幅の解析・評価

簡便かつ正確な水チャネル優劣
(均一性・連続性)の評価法を確立

産業界
で活用



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

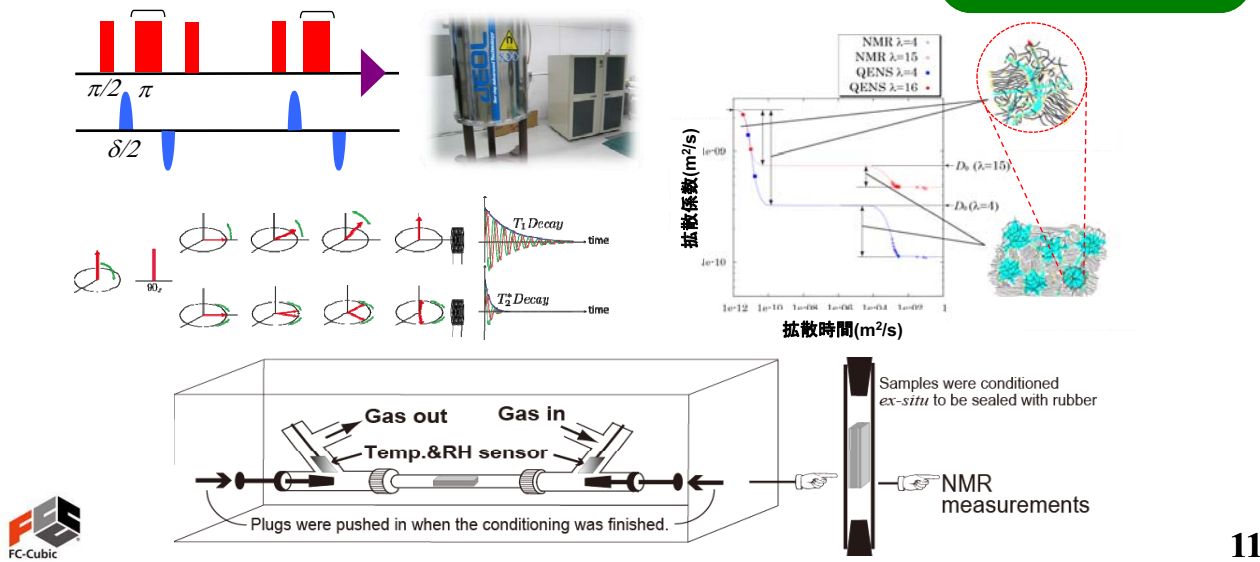
課題②

高温・加湿条件下での電解質膜中の水挙動解析技術の開発

電解質膜中の水挙動が不明

温度・湿度制御の工夫と新しい解析手法の開発により、電解質膜中の水挙動解析技術を確立

研究成果②-1 核磁気共鳴(NMR)による水挙動解析技術開発



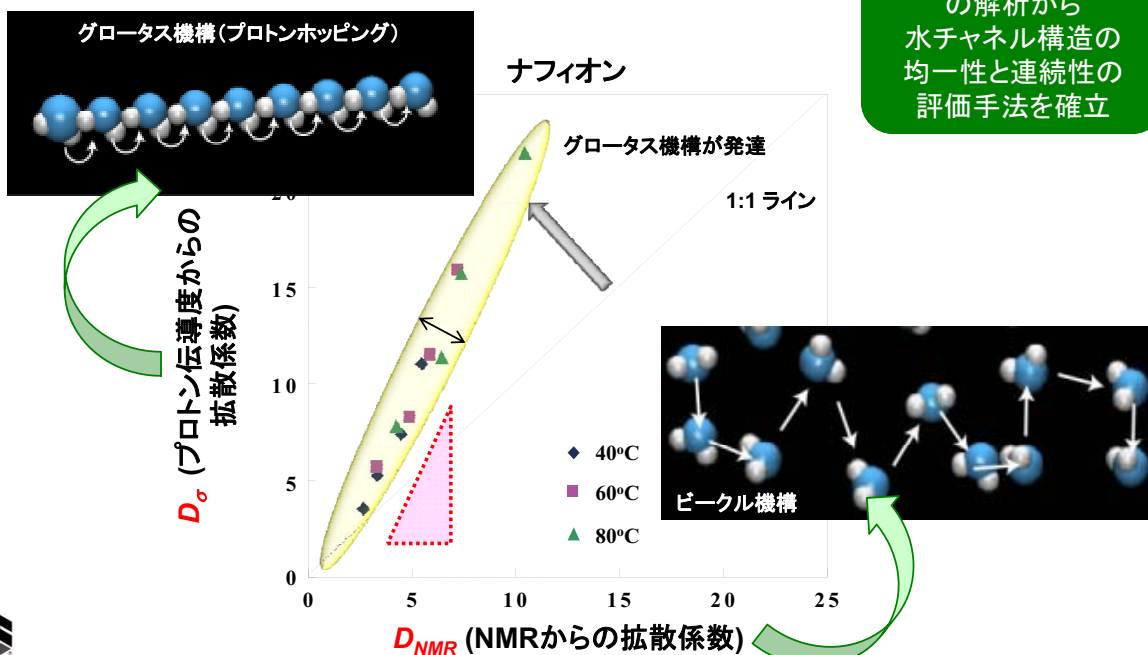
[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 NMRによる水挙動解析事例

フッ素系と炭化水素系の自己拡散係数 (D_{NMR}) と伝導度 (D_σ) の比較

プロトン伝導メカニズムの解析から水チャネル構造の均一性と連続性の評価手法を確立



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

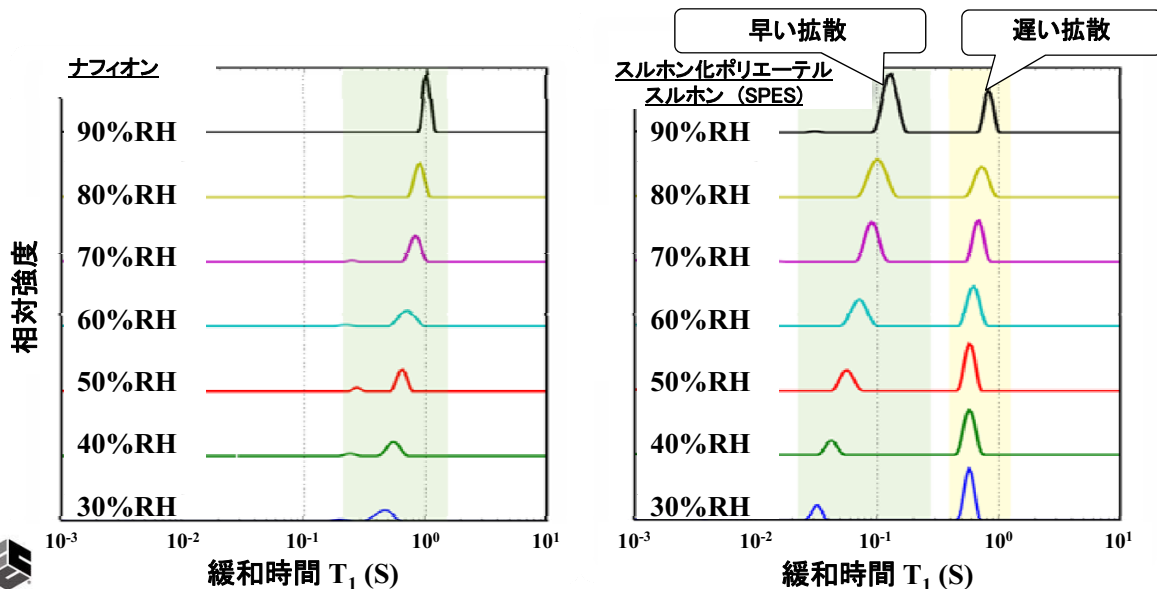
【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 NMRによる水挙動解析事例

NMRによるフッ素系とランダム炭化水素系の緩和時間分布の比較

プロトン伝導に寄与しない水の存在を明確化(世界初)

産業界で活用



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

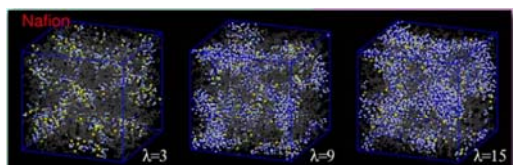
課題③

計測から得られた解析結果を補完するための計算科学の活用

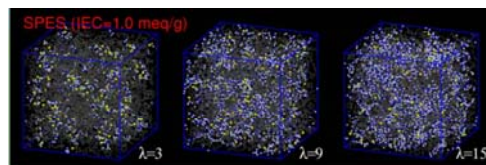
電解質膜内の水チャネル構造が不明

計算科学による実験結果の補完から相関性解明の理解を深化

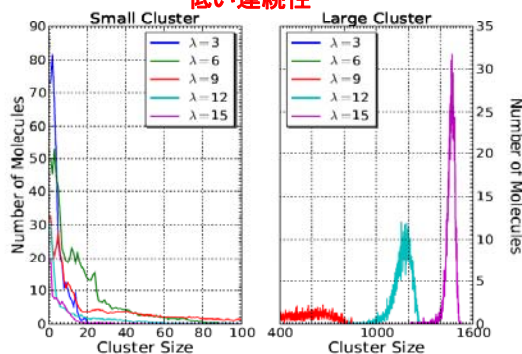
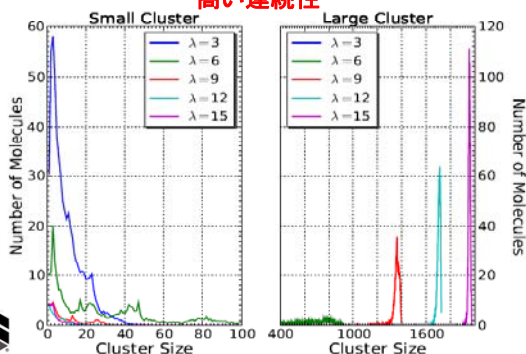
研究成果③ 計算科学による水チャネル構造の推定



大きな水クラスターの形成
“高い連続性”



小さな水クラスターが分散
“低い連続性”



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

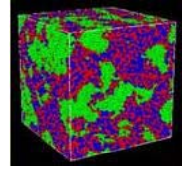
I. 研究の狙い

電解質材料中のガス透過メカニズムの解明

電解質膜の薄膜化に伴うガスバリア性確保

高性能電解質材料

電解質材料のどのような構造因子がガス透過に寄与するかを明確にする



含水構造の推定図 (シミュレーション結果)

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 各種ガス透過挙動の解明

目標: 実作動環境に対応した雰囲気での、ガス透過挙動の解析および電解質材料中の自由体積計測技術の確立

III. 解析するための課題とアプローチ

- ①ガス透過率データの取得 → 上市材料、上智大試作品の活用により解決
- ②自由体積の計測技術開発 → 陽電子消滅法の活用により解決
- ③ガス透過メカニズム解析 → 自由体積との相関性を確認することで解決

技術を確立
材料間で透過性支配因子が異なることを明確化
↓
企業から共同研究の申込みを受けている



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

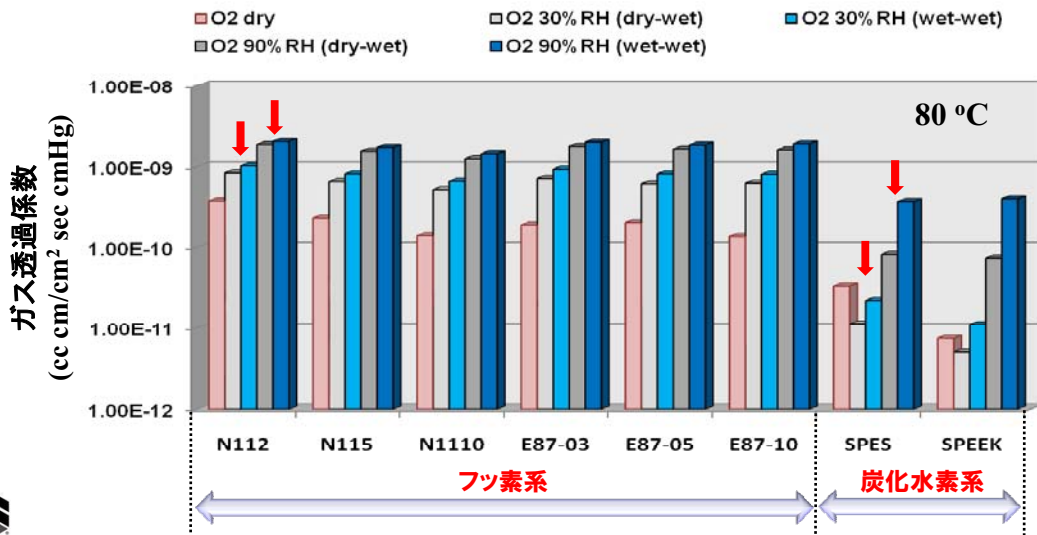
課題①

高温・加湿条件下での水素・酸素ガス透過速度の同時計測法の開発

実作動環境に対応したガス透過挙動が不明

温度・湿度制御の工夫と計測手法の開発により、電解質膜のガス透過率計測技術を確立

研究成果① フッ素系と炭化水素系電解質膜のガス透過率計測



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

課題②

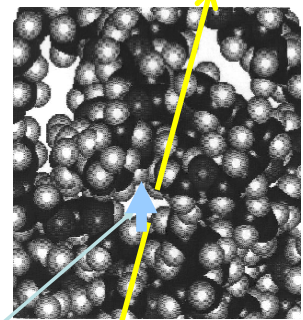
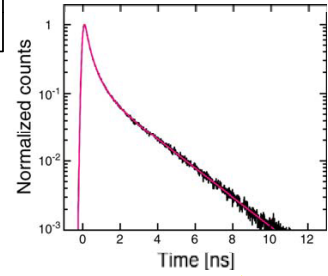
電解質膜中の極微細な空隙サイズ
(自由体積)の計測技術開発

電解質膜中の
ガス透過経路が不明

研究成果②-1 陽電子消滅法による自由体積解析技術の開発



温度・湿度を制御出来る
セル室の改良により
電解質膜中の
自由体積解析技術を確立



パラ-
ポジトロニウム
(*p*-Ps)

0.125 ns



ポジトロン

0.4 ns



オルソ-
ポジトロニウム
(*o*-Ps)

2 - 140 ns

自由体積

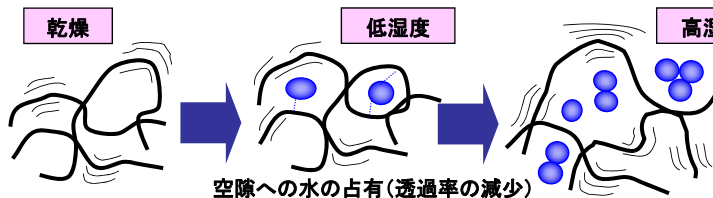
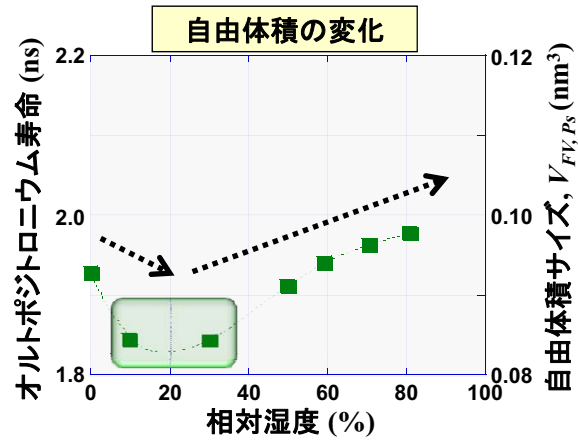
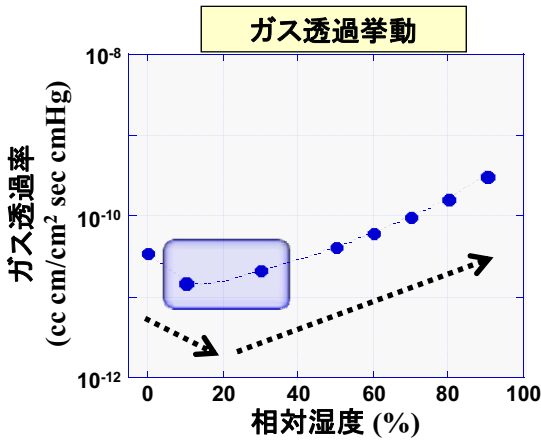


[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 ガス透過挙動の解析事例

ガス透過挙動と自由体積との相関性



透過メカニズム解明のための
アプローチを確立

含水に伴う可塑化の促進
(透過率の上昇)



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果③ ガス透過メカニズムの解明

フッ素系と炭化水素系における含水に伴うガス透過挙動の相違

材質の違いによるガス透過メカニズムの相違を明確化

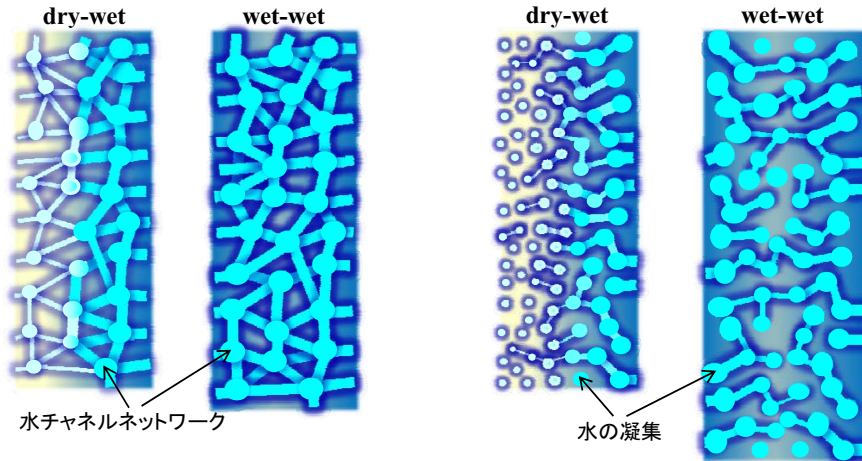
ガス透過支配因子

フッ素系

ネットワーク構造の発達

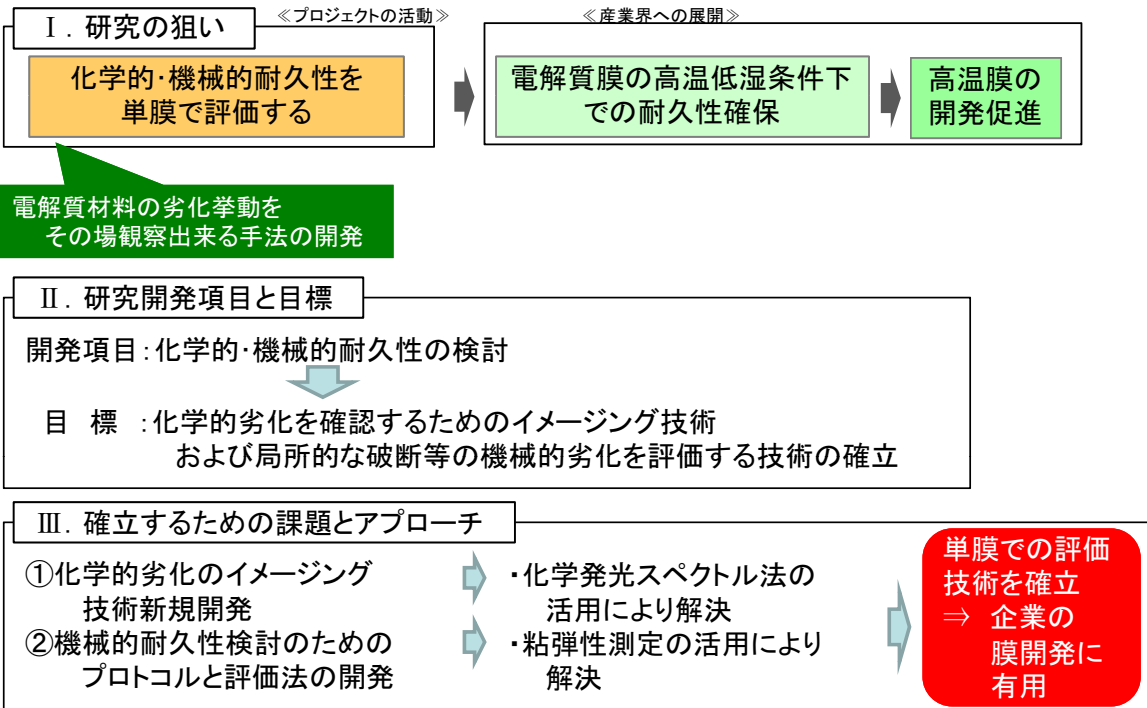
自由体積の増加

炭化水素系
(ランダム)



[3]化学的・機械的耐久性の検討

【産総研FC-Cubic】



[3]化学的・機械的耐久性の検討

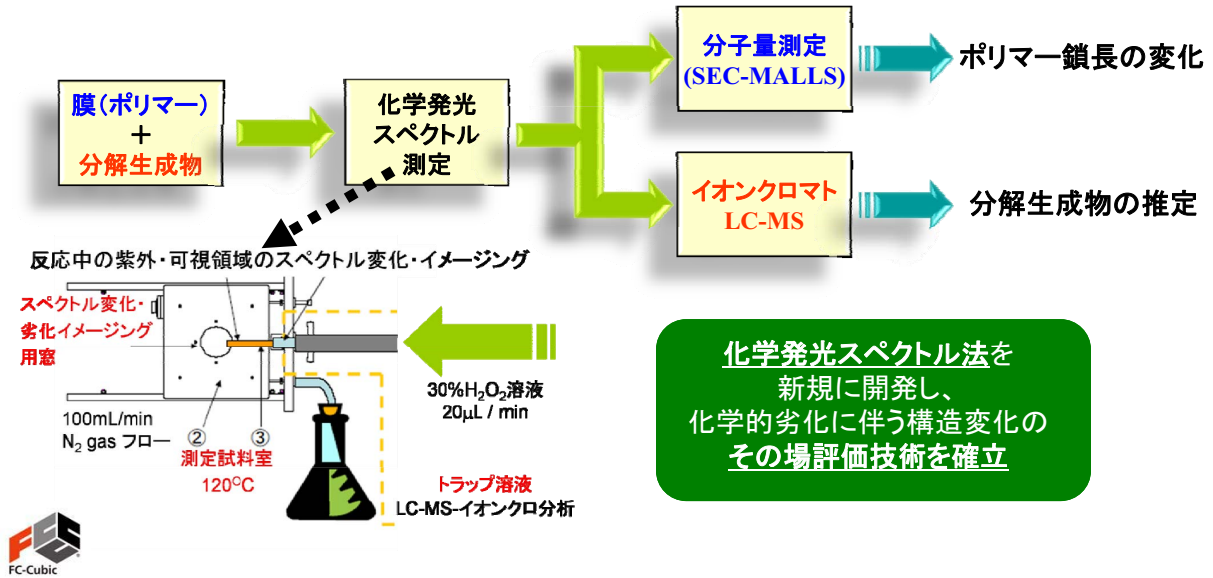
【産総研FC-Cubic】

課題①

化学的劣化のイメージング
技術の新規開発

劣化のその場評価法
が無い

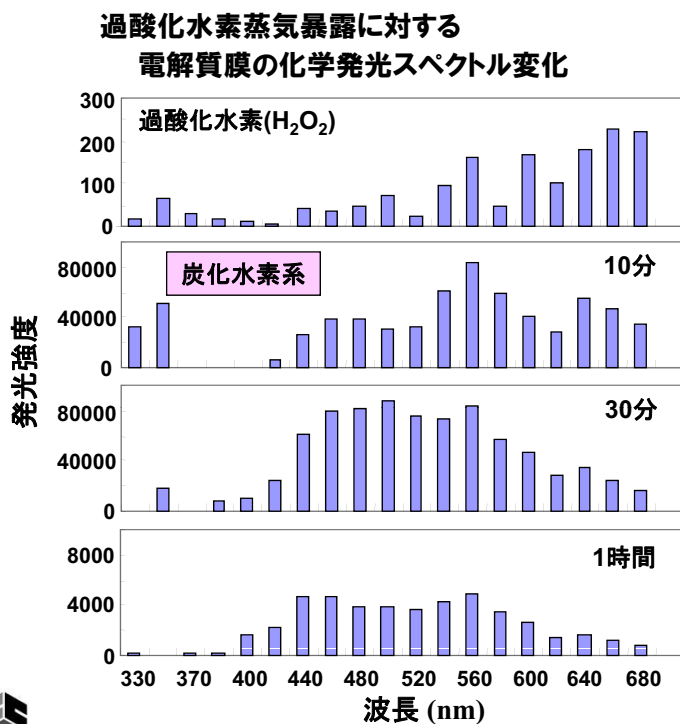
研究成果① 化学的劣化イメージング技術の開発



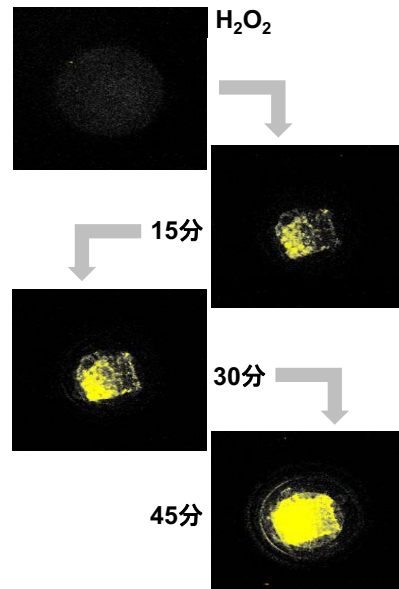
[3]化学的・機械的耐久性の検討

【産総研FC-Cubic】

研究成果① 化学的劣化イメージング技術による解析事例



電解質膜とラジカルとの
反応可視化に成功



[3] 化学的・機械的耐久性の検討

【産総研FC-Cubic】

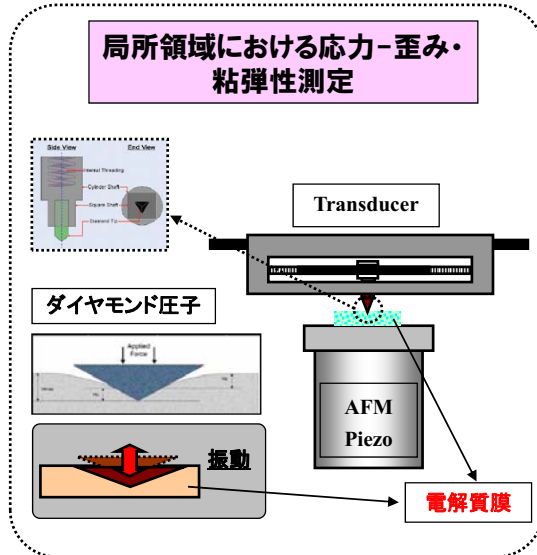
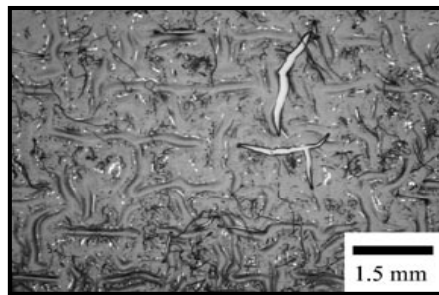
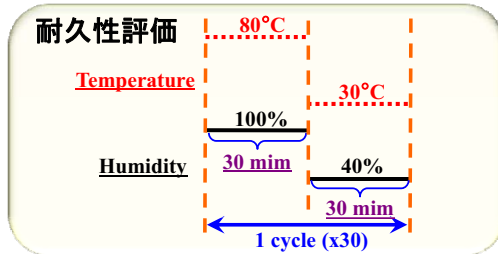
課題②

局所的機械的耐久性検討のための
プロトコルと評価法開発

局所的な機械的劣化を
評価する技術が無い

加速劣化試験の
プロトコルと評価法
に目途

研究成果② 局所的機械特性評価手法の開発



[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

I. 研究の狙い

構造が判明している高性能
モデルポリマーの開発

各種のメカニズム
解明に供試

高性能電解質材料

構造、合成条件、成膜条件等履歴が
明らかとなっているモデル材料の提供

II. 研究開発項目と目標

開発項目：炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

目標：電解質材料開発のためのモデルと為り得る実用可能な
炭化水素系高分子電解質膜を開発



III. 開発するための課題とアプローチ

- ①プロトン伝導性に秀でた高分子構造設計と再現性のある合成
 - ②精緻な構造解析
 - ③実用性確保
- ・ブロック共重合体の採用により解決
 - ・AFMの活用により解決
 - ・発電試験等を実施し評価

実用可能な電解質膜の
開発に成功

素材メーカー等から技術
供与依頼を受けている



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

課題①

高分子構造設計と再現性のある合成方法の開発

一次構造モデルでは膜性能向上に限界

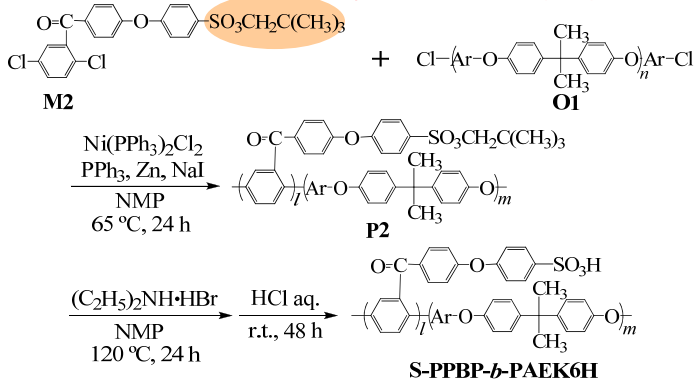
研究成果① 高分子構造設計と再現性のある合成方法の開発

ブロック共重合体を選定し、合成工程を確立した

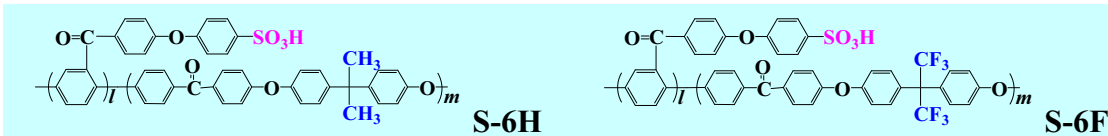
合成工程の検討

後スルホン化 → 先スルホン化

問題点: ゲル化、不溶化



Sample name	M _w	IEC /meq g ⁻¹	Calc. IEC /meq g ⁻¹
S-6H (14) 3:1	176,000	1.96	2.17
S-6H (14) 2:1	124,000	1.80	1.89
S-6H (14) 1:1	69,200	1.15	1.37
S-6F (10) 3:1	118,000	2.02	1.95
S-6F (10) 2:1	239,000	1.65	1.72
S-6F (10) 1:1	37,100	0.98	1.26



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

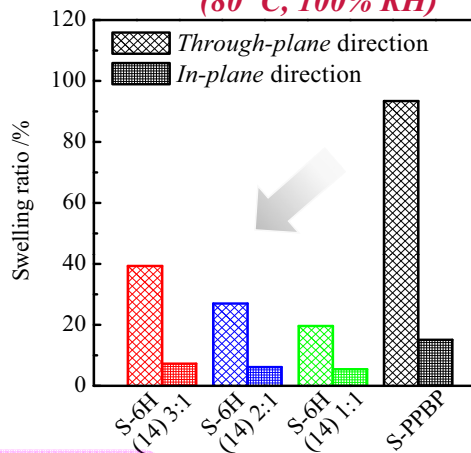
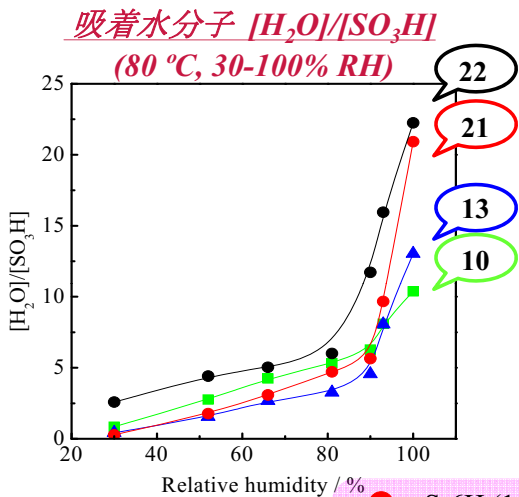
課題②

緻密な構造解析と特性評価

高次構造と物性の関係の理解が必要

研究成果②-1 精緻な構造解析と特性評価(含水性、形状安定性)

膨潤率の異方性 (80 °C, 100% RH)



●	S-6H (14) 3:1	(1.96 meq g ⁻¹)
▲	S-6H (14) 2:1	(1.80 meq g ⁻¹)
■	S-6H (14) 1:1	(1.15 meq g ⁻¹)
●	S-PPBP	(2.79 meq g ⁻¹)

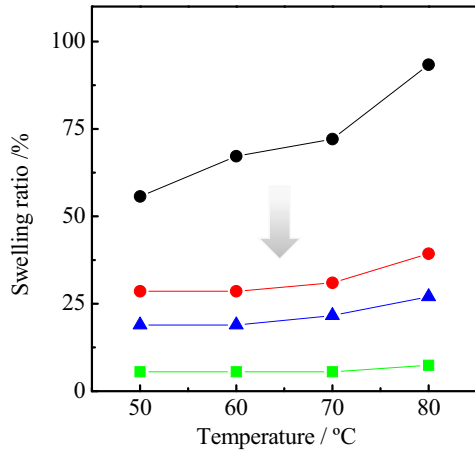


[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

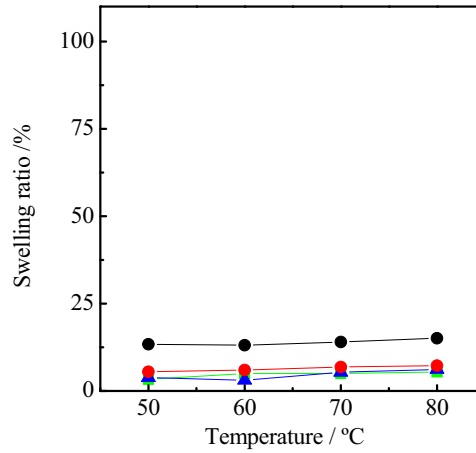
【上智大学】

研究成果②-2 精緻な構造解析と特性評価(膨潤率の異方性)

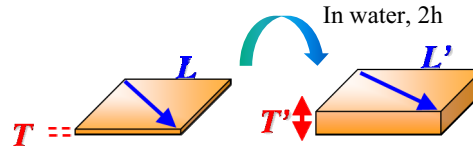
膜厚方向の膨潤率測定
(50-80 °C, 100% RH)



膜面内方向の膨潤率測定
(50-80 °C, 100% RH)



- S-6H (14) 3:1 (1.96 meq g⁻¹)
- ▲ S-6H (14) 2:1 (1.80 meq g⁻¹)
- S-6H (14) 1:1 (1.15 meq g⁻¹)
- S-PPBP (2.79 meq g⁻¹)



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

研究成果②-3 精緻な構造解析(原子間力顕微鏡観察)

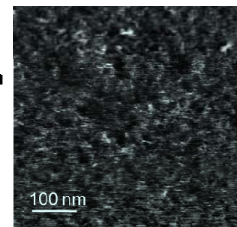
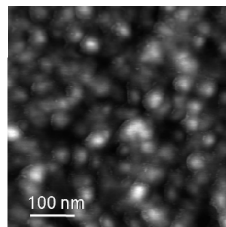
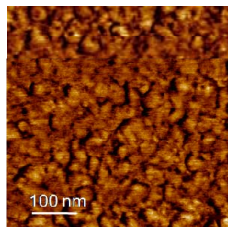
AFM観察による構造解析

Phase image

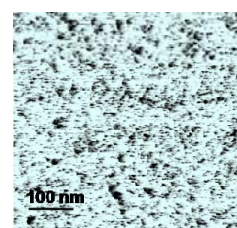
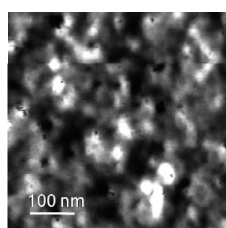
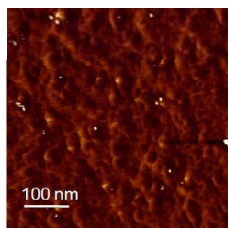
Topography

Current image

S-6H (14) 3:1
(1.96 meq g⁻¹)



S-6F (10) 3:1
(2.02 meq g⁻¹)



r.t., 85% RH



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

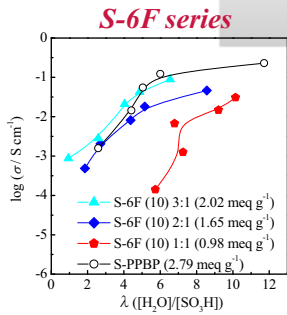
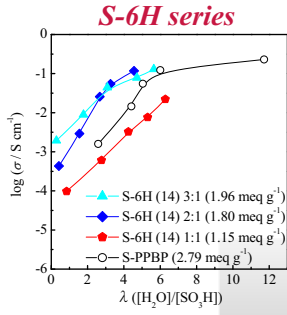
【上智大学】

課題③

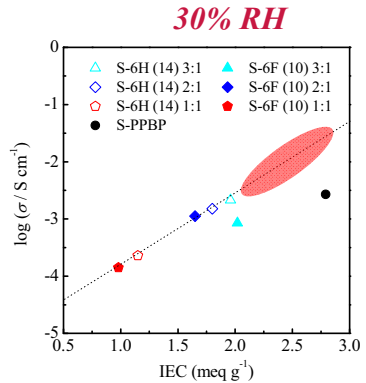
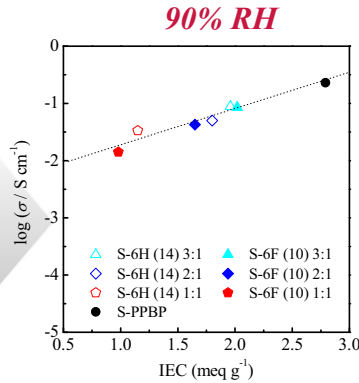
実用性の確保

材料設計指針の提供

研究成果③-1 実用性確保(プロトン伝導性)



プロトン伝導性と水の有効利用



低湿度下での構造特異性の発現を確認



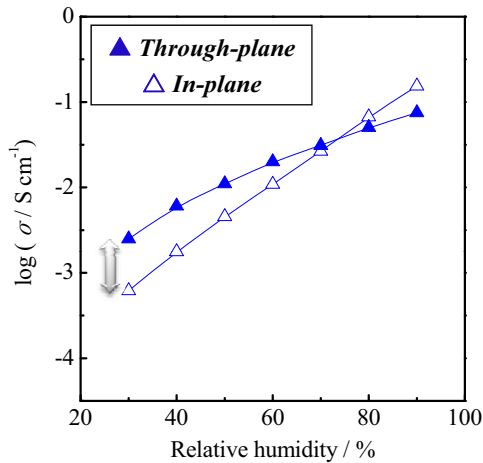
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

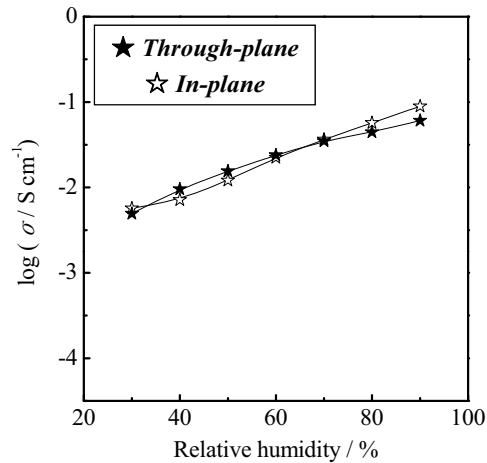
研究成果③-1 実用性確保(プロトン伝導の異方性)

プロトン伝導の異方性

S-6H (14) 2:1 (膜厚& 膜面内方向)



Nafion®112 (膜厚& 膜面内方向)



構造の異方性を発現させることにより低加湿領域での高プロトン伝導性を実現



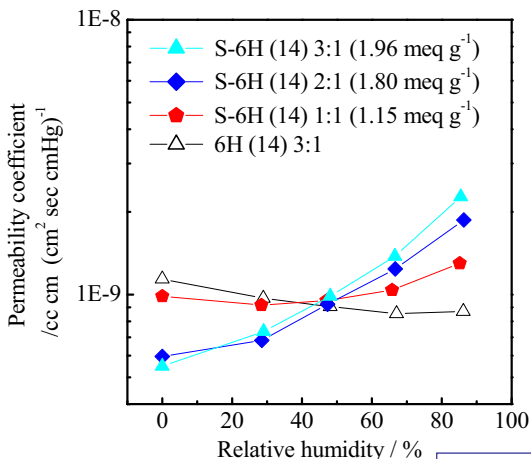
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

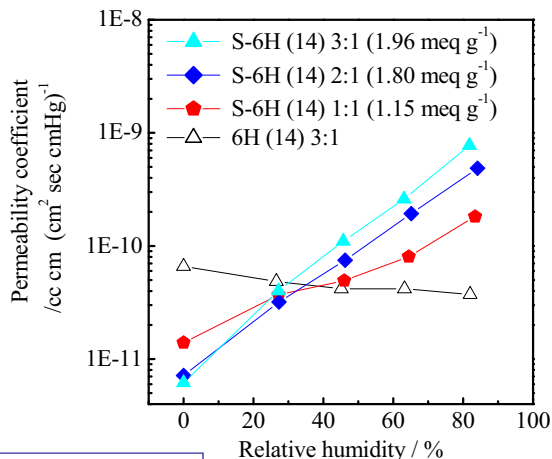
研究成果③-2 実用性確保(ガス透過性)

加湿下のガス透過性(80℃)

H₂ permeability coefficient (humidity dependence)



O₂ permeability coefficient (humidity dependence)



イオン交換容量やブロック構造に依存しない



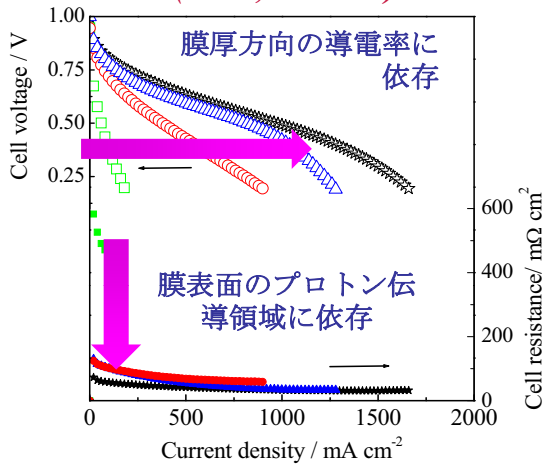
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

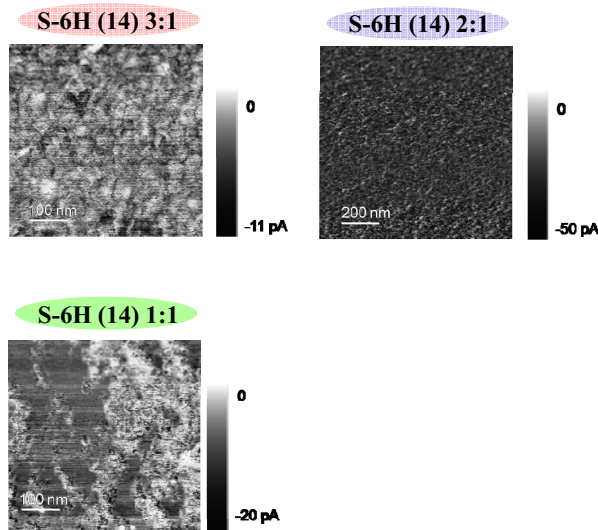
研究成果③-3 実用性確保(燃料電池特性)

燃料電池特性と表面物性

低加湿条件 (80℃, 42% RH)



e-AFM測定・電流像 (r.t. Dry state)



- S-6H (14) 3:1 (1.96 meq g⁻¹)
- ▲ S-6H (14) 2:1 (1.80 meq g⁻¹)
- S-6H (14) 1:1 (1.15 meq g⁻¹)
- ★ Nafion®112



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

研究成果③-4 実用性確保(特性まとめ)

項目	目標値	達成値	
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm以上 (at 90 °C, 30%RH)	0.58 x 10 ⁻² S/cm (at 80 °C, 30%RH)	○
ガス透過性	Nafion系電解質の1/10	1/10以下	◎
機械的安定性	形状変化10%以内(乾湿)	膜面方向7%、膜厚方向19%	○
耐熱性	200 °C以上	220 °C	◎
フェントン耐性	10 h、重量減少10%以下 (60 °C, Fe ²⁺ 4 ppm)	重量減少8%	◎
PEFC特性	室温起動、5000 h以上の連続運転	室温起動可、1000 h以上の運転実施	○

開発モデル電解質は
目標値を概ね達成



NEDO新規事業にて
ブラッシュアップ計画



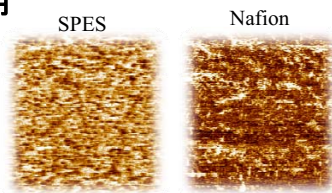
成果の意義

研究開発項目[1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明

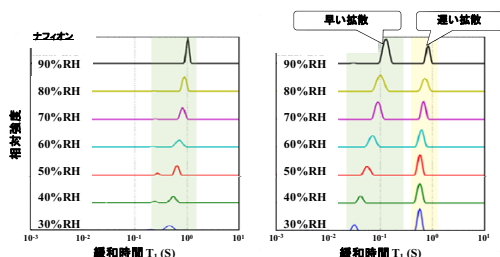
e-AFMによるプロトン伝導領域の直接観察や、NMRによる拡散係数および緩和時間分布測定等は、世界初の成果であり、内外の産業界・学界より高い評価を得ている。

開発した解析技術は、AFMやNMRという比較的汎用かつ信頼性の高い分析機器を使うため企業・大学で導入しやすく利便性が高い。

さらに**解析度においては世界トップレベルを達成**しており、技術優位性の高いものである。この技術を発表することにより企業から新規開発膜の解析依頼が多数持ち込まれ、**プロトン伝導性向上に係る分子設計指針の提案がなされる段階まで進展し、市場に大きな影響を及ぼしている。**



e-AFMによるプロトン伝導度の解析例
材料によるプロトン伝導パスの優劣(SPES~Nafion)を、高温・加湿条件下(90°C-50%RH)で解析することに成功した



NMRによる電解質膜内部水挙動の解析例
緩和時間の解析により、炭化水素系膜ではプロトン伝導に寄与しない水が存在することを世界で初めて確認した。計算科学による検証とあわせて、電解質膜の分子構造設計指針を提示した。



成果の意義

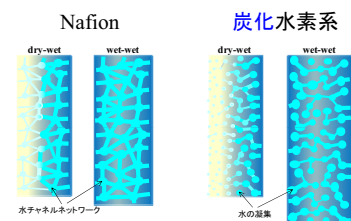
研究開発項目[2] 各種ガス透過挙動の解明

各種ガス透過挙動の解析では、これまでの経験的アプローチに対して、陽電子消滅法を用いて電解質膜の自由体積を推定し、電解質材料の構造とガス拡散特性との相関性を究明する本アプローチは、独創性が高く新技術領域を開拓したものである。

この手法により、**膜中のガス透過に関わる構造因子を特定**出来たことは、材料の最適化を行うために極めて有用である。

また普及が始まった設備で高度の解析結果が得られる技術であり、企業・大学での導入という点からも汎用性と優位性を持つものと言える。

上記[1]および[2]の開発技術は、学術的に世界から注目されているのみならず、国内外の産業界からも大きな注目を集め、**膜開発のフィードバックツール**、及び**メカニズム解析のツール**として、**多数の国内外材料メーカーやシステムメーカーと連携**して研究を展開するに至った。



ガス透過メカニズムの解析事例
材質の違いによるガス透過メカニズムの相違を明らかにし、電解質膜の分子構造設計指針を提示した



成果の意義

研究開発項目[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

世界に先駆けて、炭化水素系高分子電解質を用いたマルチブロックコポリマーを系統的に合成し、その**化学構造・高次構造と物性・特性との相関性を解明**した。これにより炭化水素系電解質開発の指針となるモデル電解質を見出すことになり、**今後の開発加速につながる**と判断できる。成果のレベルは産業界の要望を集成した**FCCJ開発目標を概ね達成**するものである。更に合成手法検討の結果、量産を目した合成工程や分子量制御の方法も見出すことができた。

これらの成果については、素材メーカーならびにユーザーである自動車メーカーからの技術供与依頼を受けており、市場への影響は大きい。

項目	目標値	達成値	
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm以上 (at 90 °C, 30%RH)	0.58 x 10 ⁻² S/cm (at 80 °C, 30%RH)	○
ガス透過性	Nafion系電解質の1/10	1/10以下	◎
機械的安定性	形状変化10%以内(乾湿)	膜面方向7%、膜厚方向19%	○
耐熱性	200 °C以上	220 °C	◎
フェントン耐性	10 h、重量減少10%以下 (60 °C, Fe ²⁺ 4 ppm)	重量減少8%	◎
PEFC特性	室温起動、5000 h以上の連続運転	室温起動可、1000 h以上の運転実施	○

開発した電解質膜の特性はFCCJ暫定目標を概ね達成している



知的財産権、成果の普及

※：平成22年8月31日現在

	2008年	2009年	計
	H20年	H21年	
特許出願	0	0	0 件
論文(査読付き)	9	16	25 件
研究発表・講演	42	32	74 件
新聞・雑誌等への掲載	0	0	0 件
展示会への出展	0	2	2 件

産学との連携

国内外の学会発表および国際誌への誌上発表を通じ、国内外の膜材料メーカー・システムメーカーおよび海外研究機関との連携へ展開
(メーカー4社、1大学)

