

**大項目／燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官
連携研究開発事業**

中項目／水素利用等高度化先端技術開発

**小項目／機能性ナノファイバーフレームワークを基本骨格とする低コスト・
高耐久性電解質複合膜の研究開発**

川上 浩良

東京都公立大学法人 東京都立大学（委託先）

日本バイリーン株式会社（再委託先）

連絡先：川上浩良（東京都立大学）

Phone：042-677-1111 (ext.4972), Fax：042-677-2821

E-mail：kawakami-hiroyoshi@tmu.ac.jp

事業概要

1. 期間

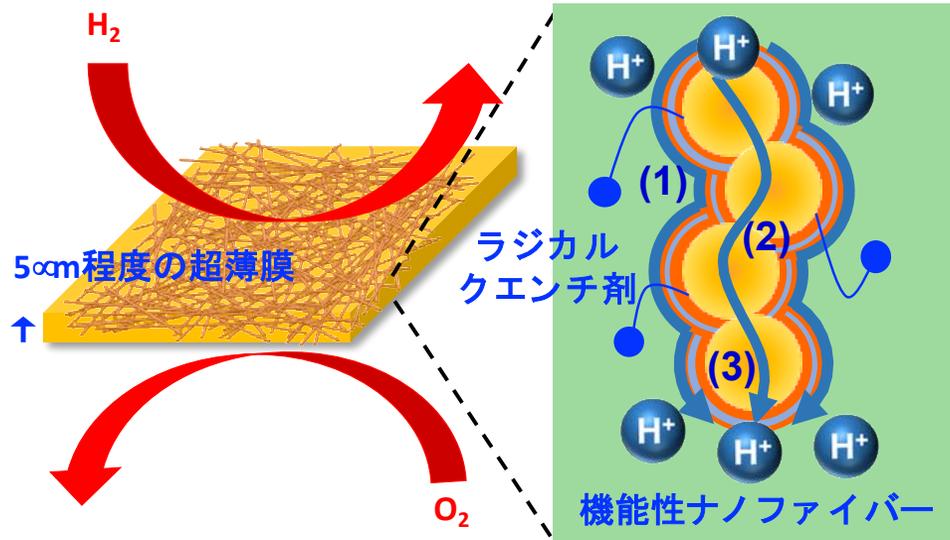
開始 : 2020年8月

終了 (予定) : 2024年3月

2. 最終目標

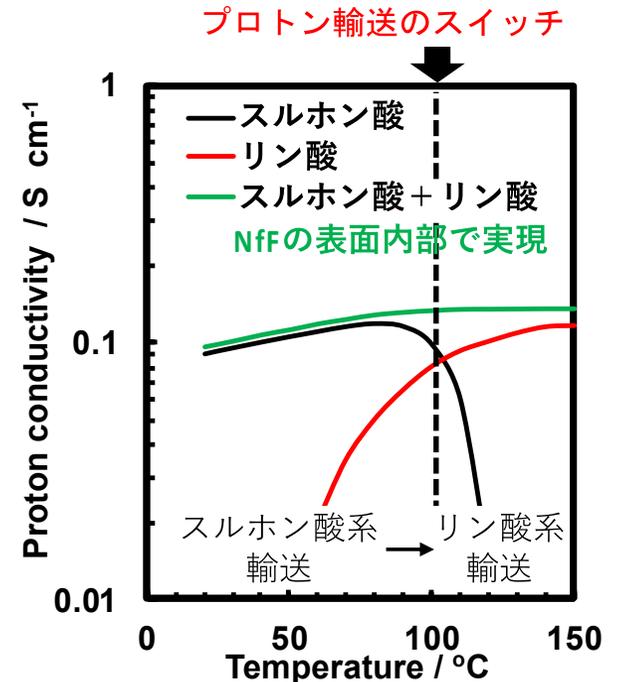
本事業は、120°C高温下の低加湿、無加湿下において高いプロトン伝導性を示し、かつガスバリア性、膜強度さらにはラジカルクエンチ能を有する機能性ナノファイバースプレーム (NfF) を合成、それを基本骨格としてNfFにフッ素系高分子形電解質あるいは炭化水素系高分子形電解質などの高分子マトリックスを組み込んだ新規NfF含有電解質複合膜を開発することを目的としている。その結果、開発したNfF電解質膜で燃料電池開発ロードマップ2030年目標値を達成し、さらに超薄膜化(5 μ m程度)とスリットダイコーター方式を用いた製造法による低コスト化、ラジカルクエンチ能による電解質膜の高耐久性を目指す。

ガス (H₂, O₂) 透過は抑制 H⁺は輸送しラジカルはトラップ



【研究のコンセプト】

- (1) NfF表面酸修飾
- (2) 酸/塩基ブレンドポリマーNfF



3.成果・進捗概要

研究開発テーマ	中間目標（2022年6月末）	達成度	成果・進捗概要
(1) 120℃低湿度下でのプロトン伝導性	複合膜の性能が高分子電解質単独膜（Recast-Nafion）を超える	○	新規NfF含有複合膜はRecast-Nafionに比べ20倍以上、NR211に比べ4倍程度高いプロトン伝導性を示した
(2) 120℃低湿度下でのガス透過性	複合膜の透過性が高分子電解質単独膜より抑制される	○	新規NfF含有複合膜はRecast-Nafion、NR211に比べ1/2程度の酸素透過抑制を示した
(3) MEAの発電特性	複合膜の性能が高分子電解質単独膜を超える	○	FC-Cより測定頂いた複合膜の膜耐久性は、Recast-Nafionに比べ3倍以上の結果であった
(4) ラジカルクエンチ剤の開発	ラジカルクエンチ剤の合成とその評価	○	新規ラジカルクエンチ剤を合成、そのラジカル消去能などの評価を行なった
(5) 薄膜化NfF複合膜	ラボレベルで5μm複合膜の作製	○	従来のNfF含有複合膜では既に5μm複合膜の作製に成功していたが、新規NfF含有複合膜でも5μm複合膜の作製に成功、120℃でそのMEAは発電可能でありNR211より優れた発電性能を示した

2030年以降で求められる燃料電池用電解質膜を開発するための申請者らのコンセプトは、電解質膜に求められる要求性能をマトリックスである高分子電解質材料とナノファイバーフレームワーク(NfF)がそれぞれ担う、あるいは両材料の協働的效果で実現することを目指すものである。従って、NfFは今後開発されるであろう、フッ素系高分子、あるいは炭化水素系高分子などの想定される高分子マトリックスを取り込めるよう開発しておく必要がある。さらに、2030年以降の電解質膜で新たに求められる高温度下(203x'の目標は140°C程度か)での電解質膜性能(無水下での高プロトン伝導性や低ガス透過性、膜材料の化学劣化抑制)への対応や、近年膜劣化の主原因と考えられるラジカル消去法などへも対応できる新規「機能性NfF」を開発する。さらにコスト削減を考えると、薄膜化されたNfF含有複合膜の量産化も重要な課題と考え、スリットダイコーター方式塗工機での薄膜化の検討も行う。

近年、EU、米国DOEなどの海外研究開発動向からは、次世代燃料電池の補強材は高価なePTFE2からナノファイバーへの移行が示されており、申請者らの研究の方向性は海外よりかなり先行している(申請者らは2010年から先行してNfFの研究を進めている)。EUの研究では、ナノファイバーを補強材に用いた電解質膜がePTFE2に比べ5倍程度耐久性を示すことを報告しているが、このナノファイバーは補強材としての機能に留まり、プロトン輸送などの電池特性の向上までには至っていない(DOEも同様にナノファイバー導入でプロトン伝導度は低下)。

従って、申請者らが提案する機能性NfFは、膜の補強機能に加え、プロトン輸送をアシストしガスバリア性を高め、かつ将来的にはラジカルクエンチ剤も固定された革新的なNfFの開発であるため、コンセプトの新規性、独創性、NfFの性能面でも競合する技術や研究テーマに対して十分な優位性を保っている。

2. 研究開発マネジメントについて

研究開発の目標と目標設定の考え方

5/17

燃料電池の本格的な普及には、電池性能向上、コストダウン、高耐久化を同時に満たす必要がある。しかし、それぞれの項目毎(電池性能向上、コストダウン、高耐久化)で目標が達成できても、下記の間にはTrade-offの関係が成り立つため、最終的に全ての目標値を同時に到達することは極めて困難である

- (1) 電池性能向上とコストダウン
- (2) 電池性能向上と高耐久性
- (3) コストダウンと高耐久性

従って、材料設計のコンセプトから(1),(2),(3)を共に満たすことを考慮した電解質膜設計を行う必要がある。申請者らは(1),(2),(3)を同時に満たすことを目指し、「プロトン伝導性ナノファイバーストラクチャー(NFF)」を基本骨格とする高分子電解質複合膜の研究を進めてきた。申請者らが開発したNFFに電解質用高分子マトリックスを流し込んで製膜することで、燃料電池用複合膜の超薄膜化(2 μ m程度)が可能となり、さらにTrade-offの関係にある電解質膜特性(プロトン伝導性やガスバリア性など)の改善にも寄与できると考えている

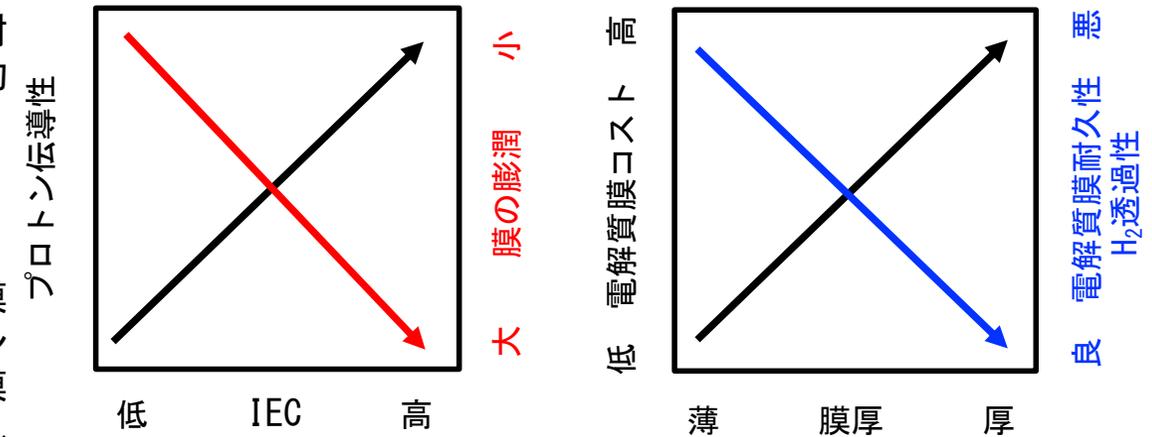


図1 電池 ζ 性能向上,コストダウン,高耐久性のTrade-off

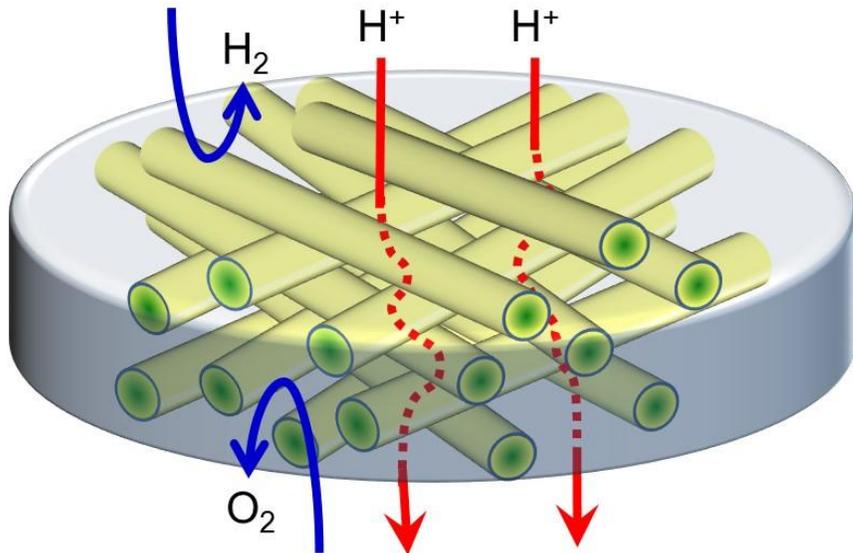
研究開発のスケジュールと実施体制

東京都立大学：『新規ナノファイバーストラクチャーの開発とそれを基本骨格とする電解質複合膜の燃料電池特性評価』（2022-2024年）

- (1) 新規NFF電解質複合膜の合成とそのプロトン伝導度、ガス透過性評価
Recast-Nafion比(120 $^{\circ}$ C, 10%RH)でプロトン伝導性とガスバリア性を飛躍的に向上させる
- (2) ラジカルクエンチ剤の合成：新規ラジカルクエンチ剤を固定したNFFの開発
- (3) スリットダイコーターを用いた薄膜NFF複合膜の作製：バイリーンと共同してスリットダイコーターで5 μ m薄膜化NFF電解質膜の開発

日本バイリーン株式会社：『新規ナノファイバーストラクチャーの製造とMEA作製』（2022-2024年）

- (1) NFF不織布の提供と新規NFF開発：都立大から提供されるポリマーを用い、ブレンド系NFFを開発する
- (2) NFF含有複合膜からなるMEAの作製：MEA用ブレンド系NFF複合膜を作製しFC-C等でその評価を行う
- (3) 薄膜NFF含有複合膜の作製（スリットダイコーターで製造プロセス実現）：都立大と共同で開発



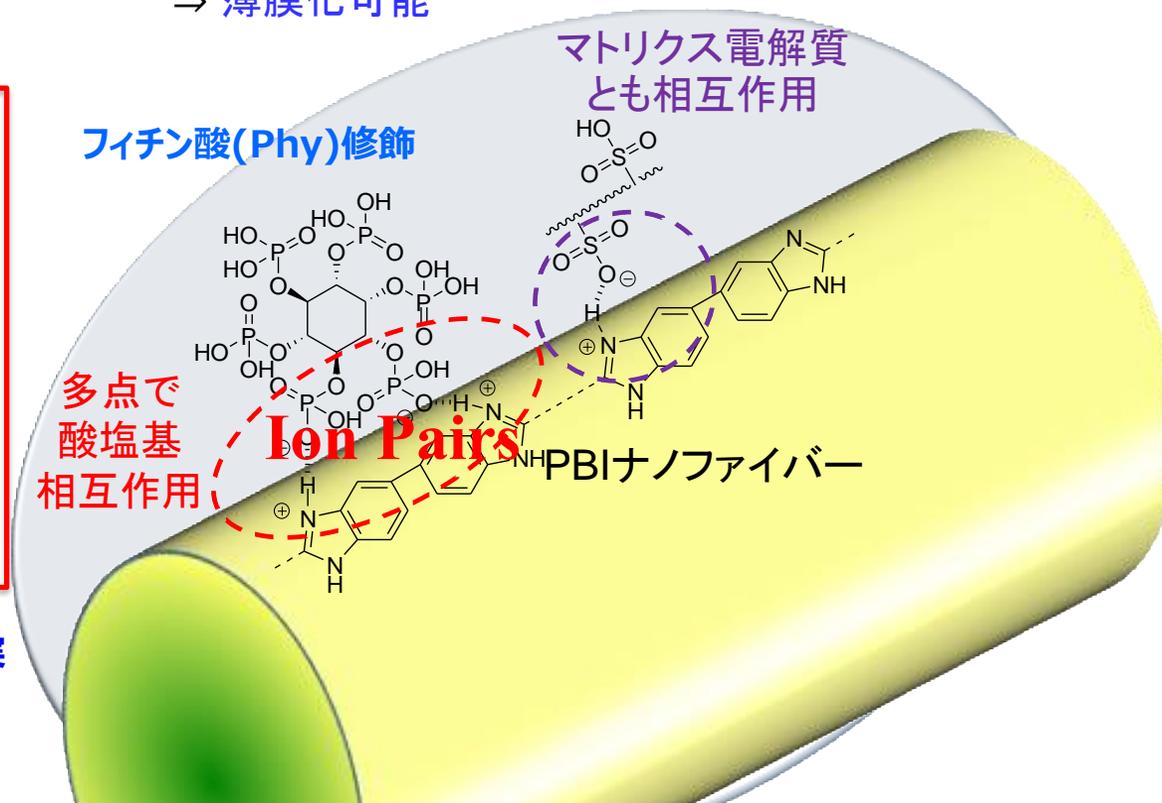
ナノファイバー表面/界面にホスホン酸・スルホン酸基を高密度に集約 (酸官能基凝集層の形成)



表面/界面を利用することで膜厚方向にも効率的にプロトン伝導可能

高ガスバリア性と優れた膜安定性
⇒ 薄膜化可能

<p>高湿度条件下では水を介した伝導</p> <p>スルホン酸/リン酸⇌水</p> <p>$DE_a = 20 \text{ kJ/mol}$</p>	<p>低湿度でも効率的なプロトンホッピング伝導</p> <p>リン酸⇌スルホン酸基</p> <p>$DE_a = 22 \text{ kJ/mol}$</p>
<p>低い活性化エネルギーを有する新しい輸送メカニズム</p> <p>広温度域・低加湿下での高プロトン伝導性</p> <p>H. Kawakami, et al., J. Mater. Chem. 22, 23767 (2012).</p>	

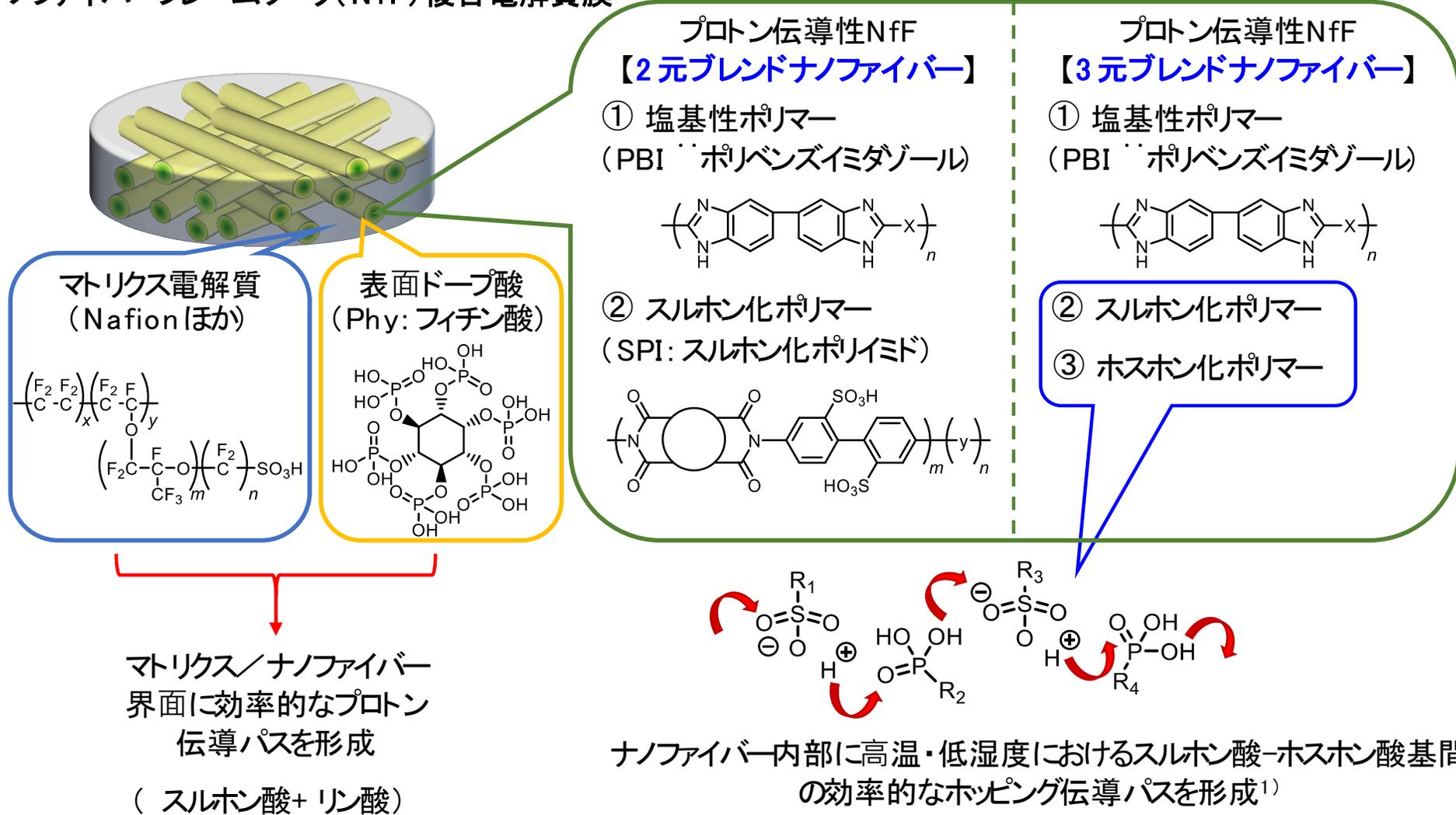


Point : リン酸-スルホン酸間のプロトン輸送は低活性化エネルギーで実現できるため、その輸送経路をナノファイバー表面や内部に構築する

3. 研究開発成果について その2 : 120°C低湿度下でのプロトン伝導性とガス透過性

ナノファイバーフレームワーク(NfF)複合電解質膜

7/17

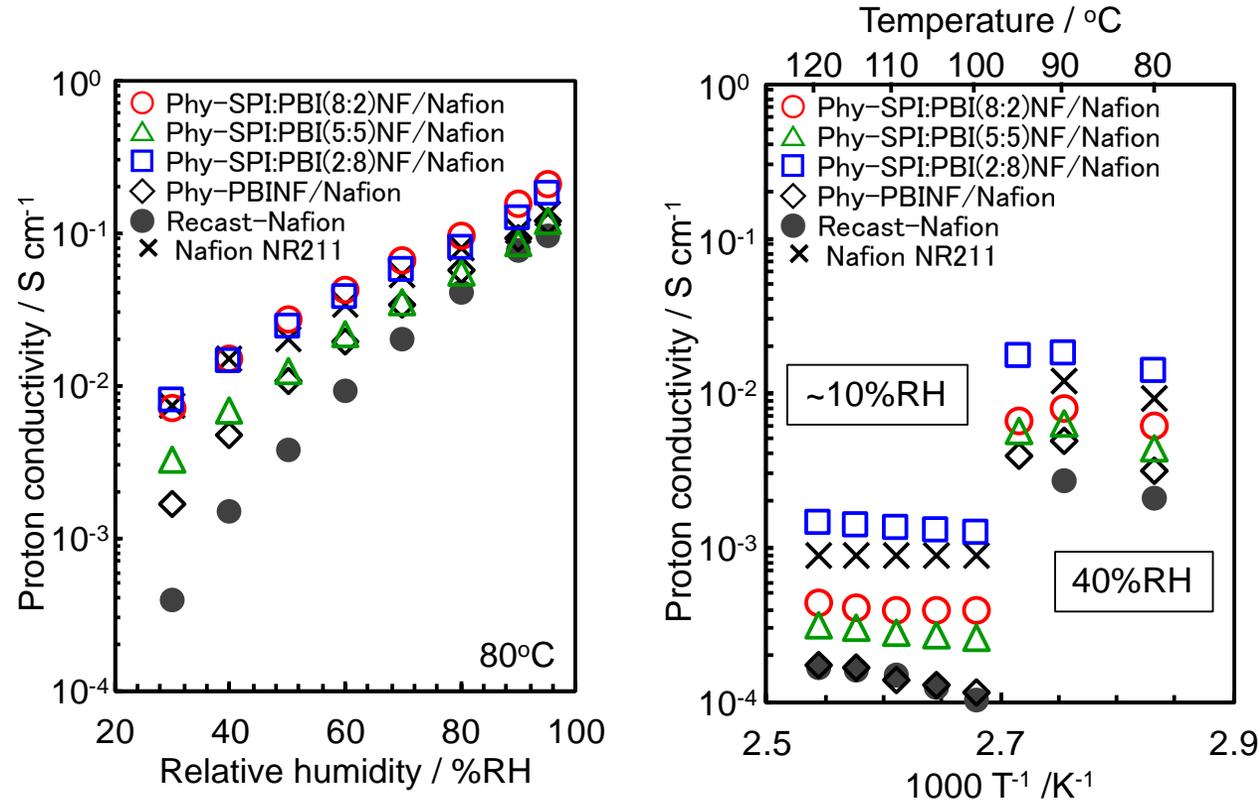


¹⁾ H. Kawakami, et al., *J. Mater. Chem.* **22**, 23767 (2012)

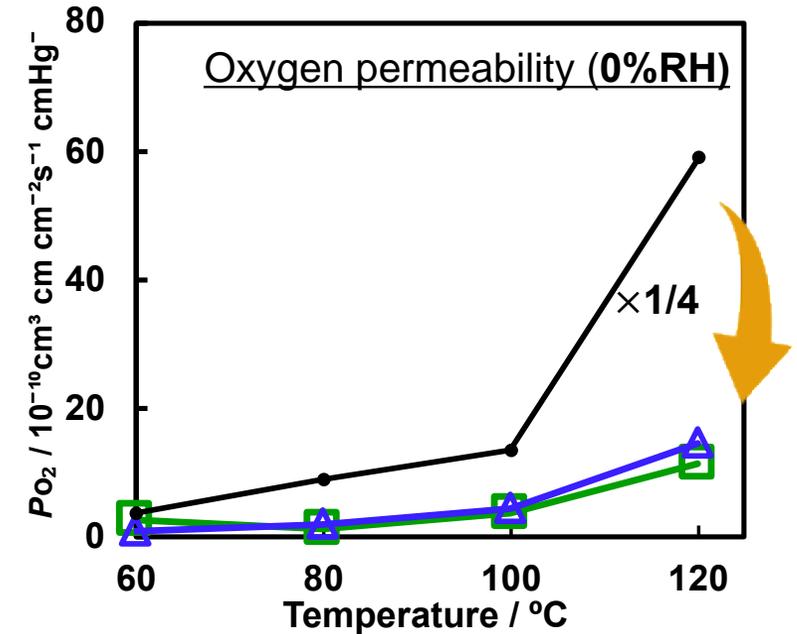
従来のPhy-PBIナノファイバーではプロトン伝導はナノファイバー表面のみで起こるため、伝導度向上を目的にファイバー表面・内部の伝導性を付与した新規ブレンドナノファイバーを合成した。

2元ブレンドNfF複合膜

(1) 120°C低湿度下でのプロトン伝導性



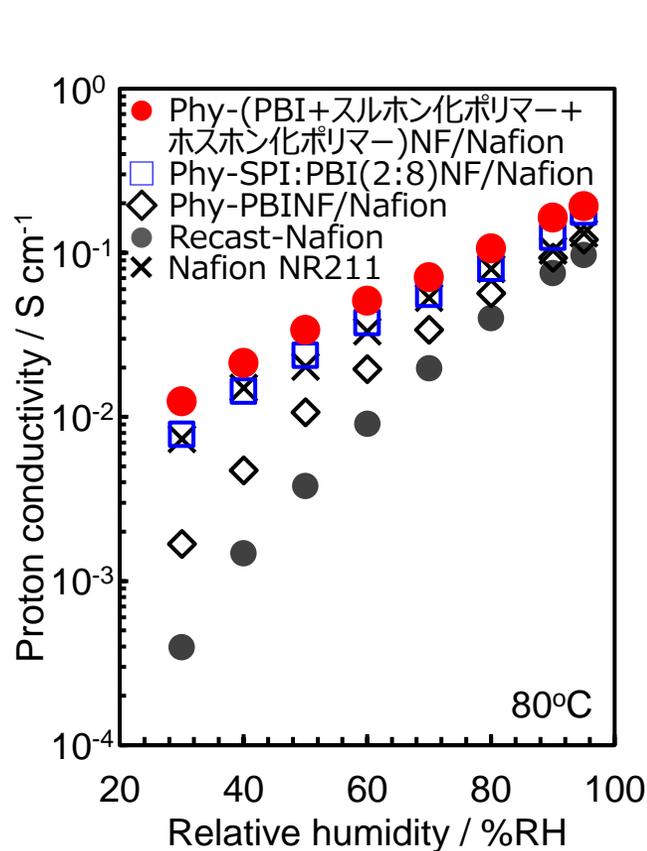
(2) 120°C低湿度下でのガス透過性(無加湿)



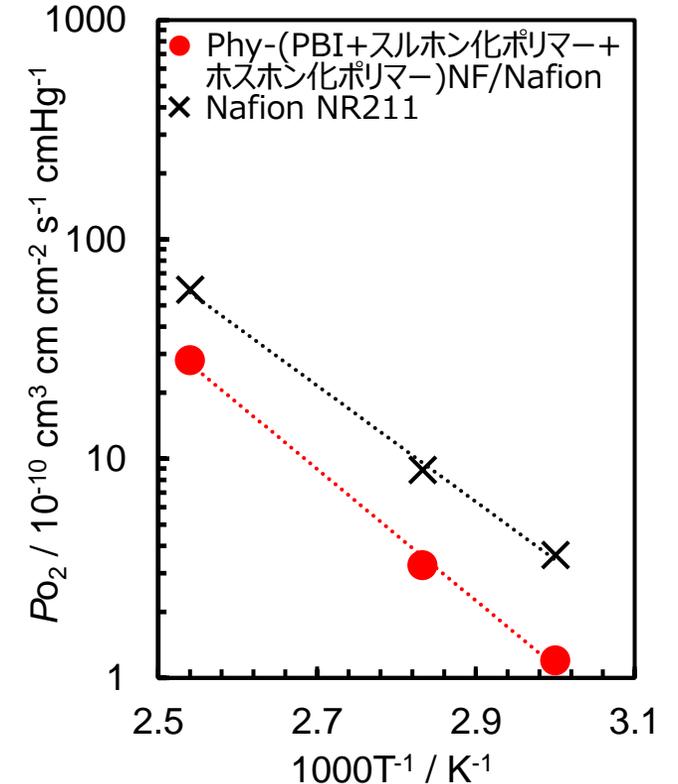
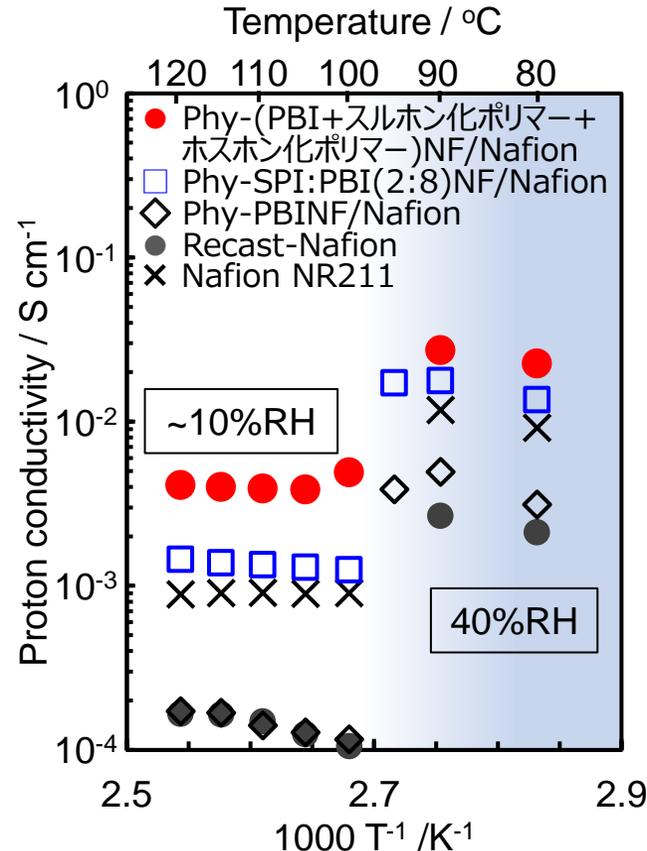
- (1) 2元ブレンドNfF複合膜の120°C低湿度下でのプロトン伝導性はRecat-Nafionの約10倍, NR211の約2倍となった.
- (2) 2元ブレンドNfF複合膜のプロトン輸送はスルホン酸量よりフィチン酸修飾量に依存性した.
- (3) 2元ブレンドNfF複合膜の120°C無加湿下での酸素透過量はNR211の約1/4となった.

3元ブレンドNfF複合膜

(1) 120℃低湿度下でのプロトン伝導性

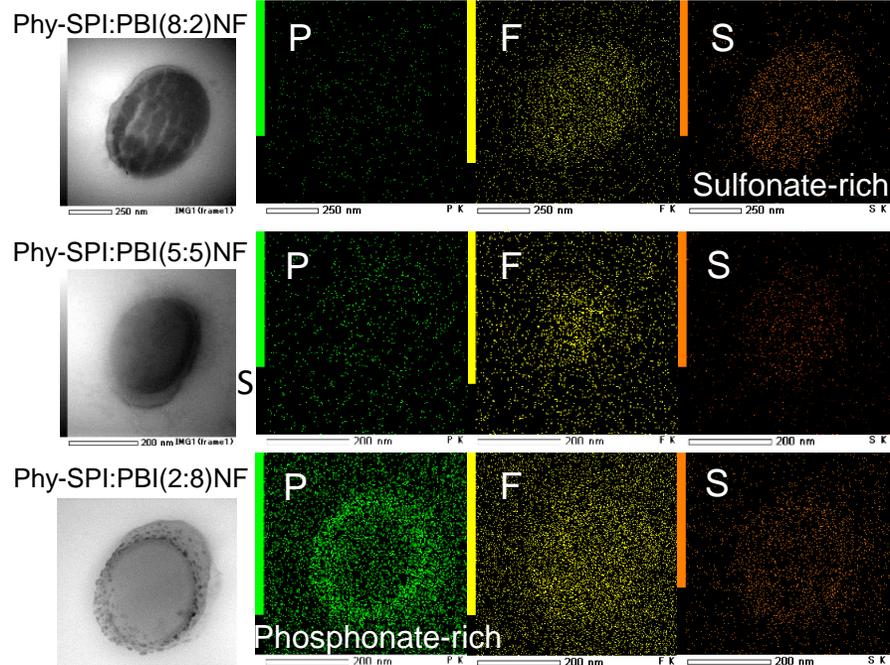


(2) 120℃低湿度下でのガス透過性(無加湿)



- (1) 3元ブレンドNfF複合膜の120℃低湿度下でのプロトン伝導性はRecast-Nafionの20倍以上, NR211の約4倍となった。
- (2) 3元ブレンドNfF複合膜は2元系複合膜と比較すると, 高温化のプロトン伝導性が顕著に向上した。
- (3) 3元ブレンドNfF複合膜の120℃低無加湿下での酸素透過性はNR211の約1/2となった。

(1) TEM and EDX analysis

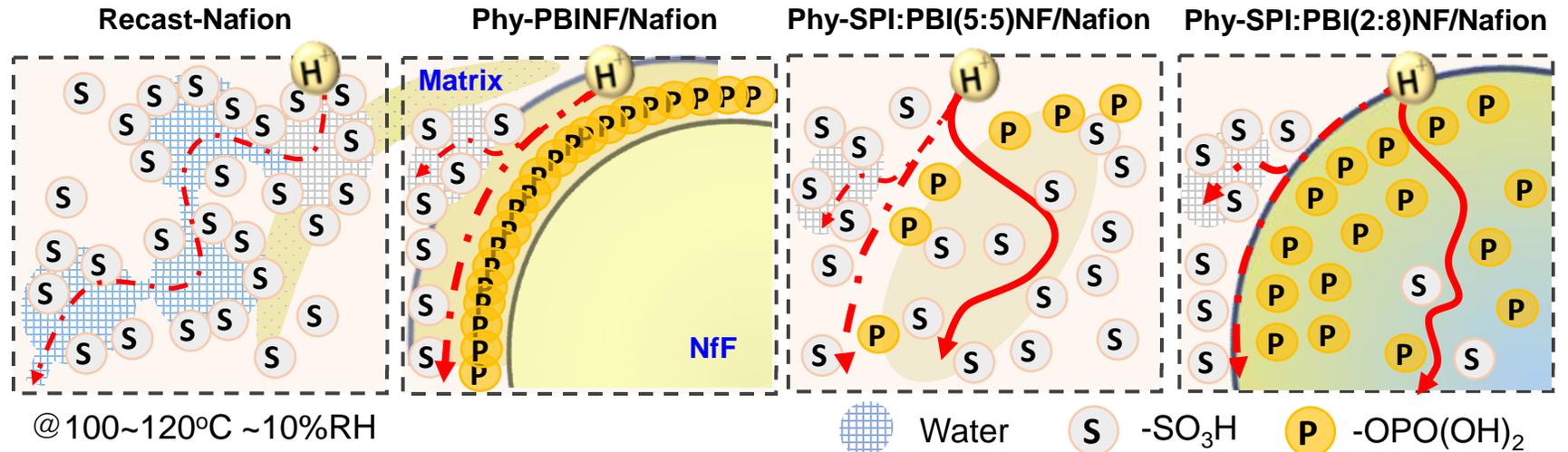


(2) Point analysis(Phy-SPI:PBI(2:8)NF)

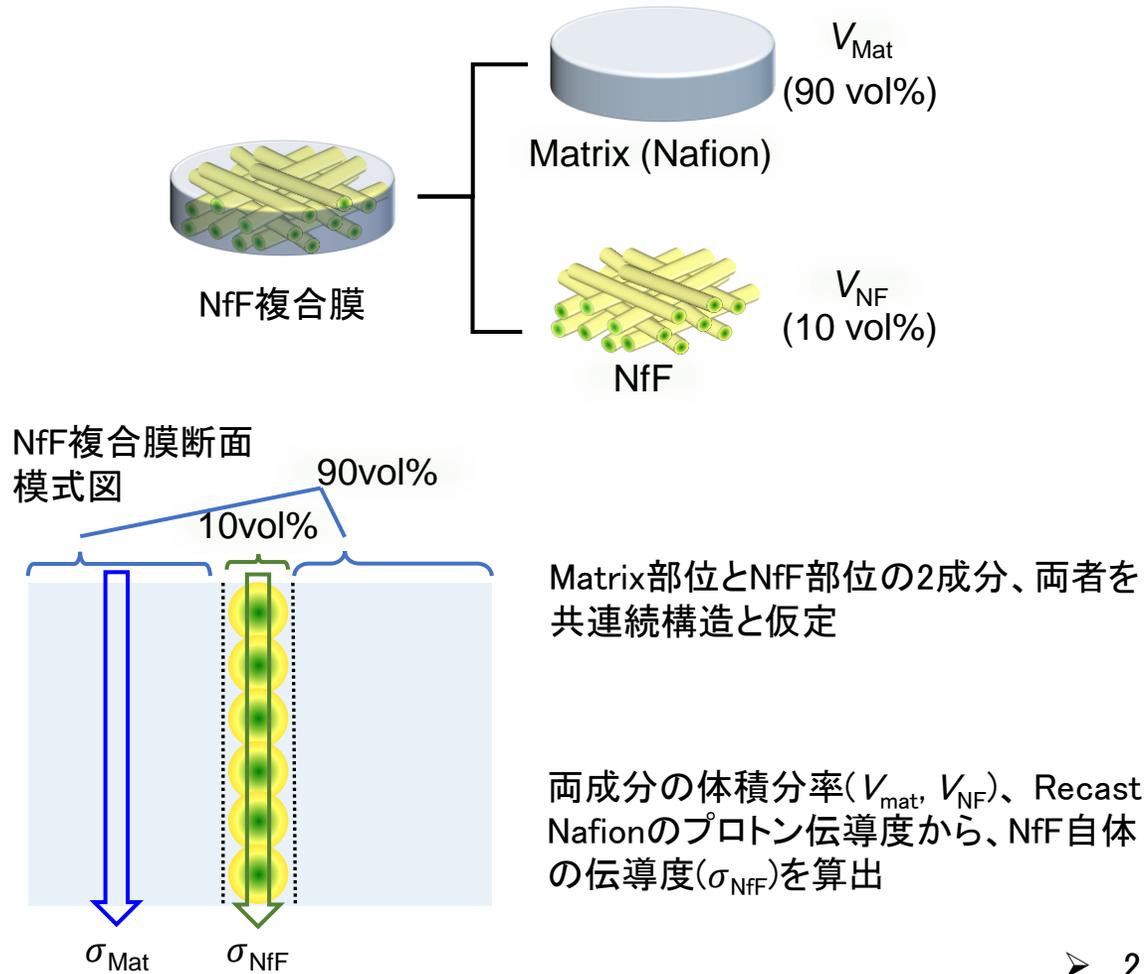
10/17

SPI: PBI	Element	Atomic concentration / %		
		Inner	Middle	Outer
2:8	P	3.38	5.61	8.59
	S	1.81	1.46	1.05
5:5	P	4.07	2.31	2.42
	S	5.78	6.53	1.21

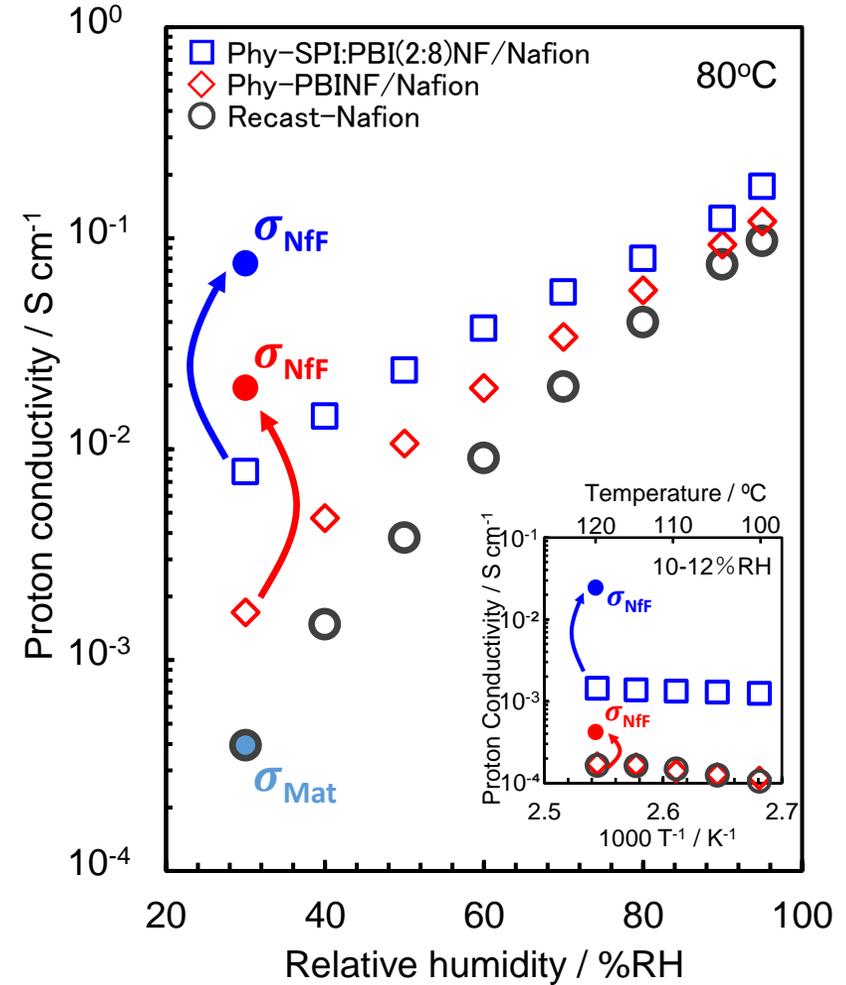
推定される
2元ブレンドNfF複合膜の
プロトン伝導性機序



Maxwellモデルによる簡易的な解析



$$\sigma_{total} = V_{mat} \times \sigma_{Mat} + V_{NF} \times \sigma_{NfF}$$



- 2元ブレンドNfF自体は低湿度でも10⁻¹ S/cm程度の非常に高い伝導度を有する。
- 高温低湿の場合、2元ブレンドNfFのプロトン伝導への効果はより顕著になる。

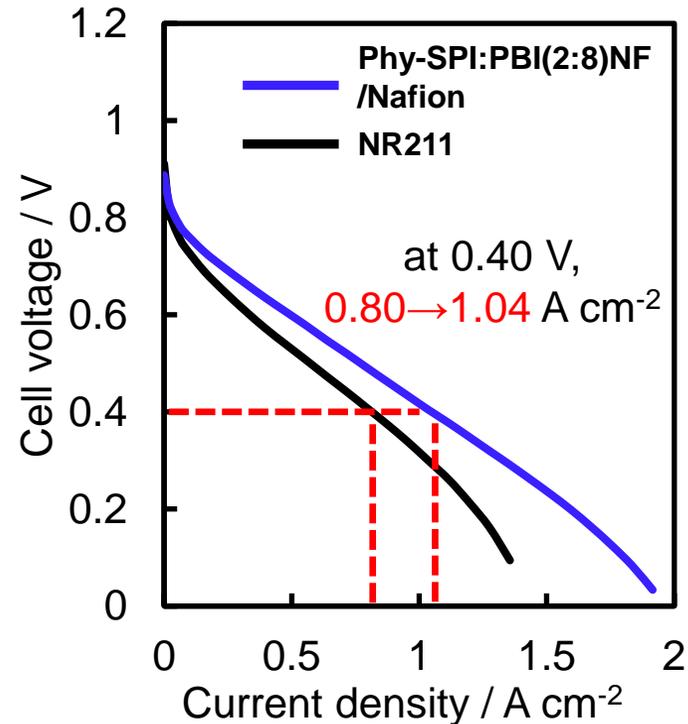
Test conditions

Pt load : 0.4 mg cm⁻²
 GDL : SGL
 Anode : H₂ Utilization
 → 71.4%
 Cathode : Air Utilization
 → 44.4%

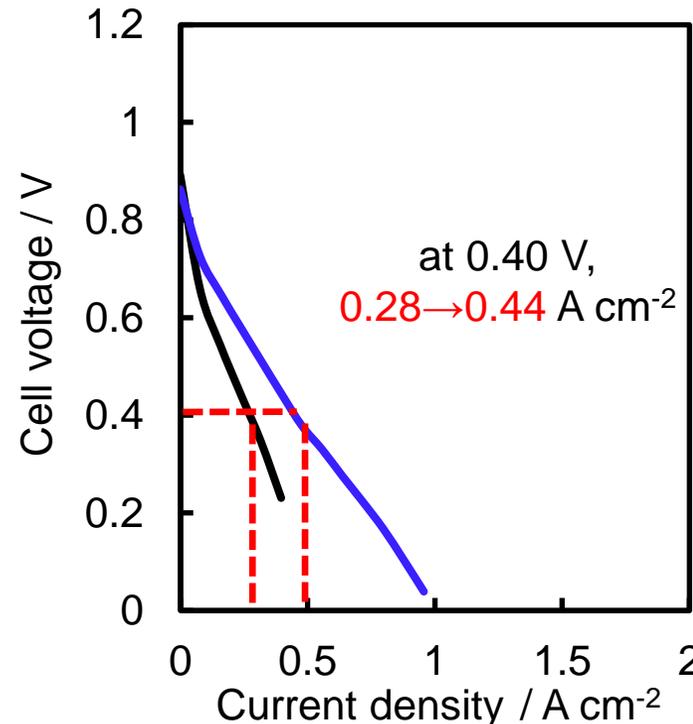
高温低湿H₂/O₂発電試験

	Thickness / μm	H ₂ Leakage current / mA cm ⁻²	Ohmic resistance(mΩ) at maximum current density	
			80°C, 44%RH	120°C, 24%RH
NR211	25	2.3	6.8	21.9
Phy-SPI:PBI(2:8)NF /Nafion	5	6.7	4.5	11.0

80°C, 44%RH (Low Humidity)



120°C, 24%RH (High Temp., Low Humidity)



測定
日本バイリーン

新規NfF複合膜

13/17

2030年以降で求められる燃料電池用電解質膜では、フッ素系高分子、あるいは炭化水素系高分子など様々な電解質膜材料が想定されている。従って、本事業としては多様な高分子マトリックスを取り込めるようなNfFの開発も進めておく必要がある。さらに、NfF材料への低コスト化の要望も大きいいため、より低コストで現在のPBI系と同等以上の新規NfF材料を開発する必要がある。

そのような観点から新規NfFの開発に着手し、結果の一部を示す。

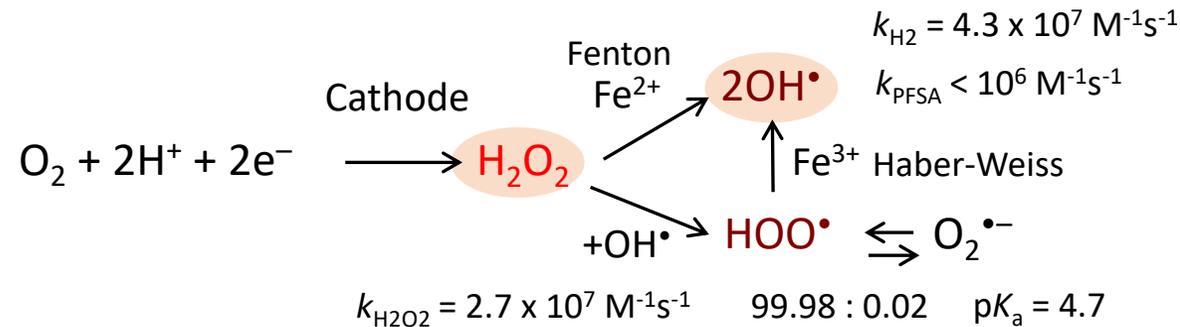
- (1) 新規NfFはPBINFより柔軟性を有し水や有機溶媒へ不溶性であるため、様々な高分子電解質膜材料への膜補強層として利用することができる。
- (2) 新規NfFのプロトン伝導性

	80°C 90%RH	90°C 40%RH
Nafion211	1	1
新規NfF/Nafion	2.2	1.6

プロトン伝導性はNafion211との比で表記

- (3) 新規NfFからなるNfF複合膜はNafion112, Phy-PBINfF複合膜に比べ高いプロトン伝導性を示した,

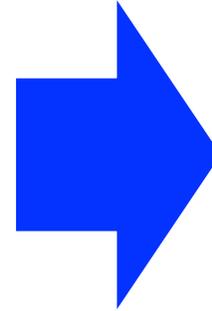
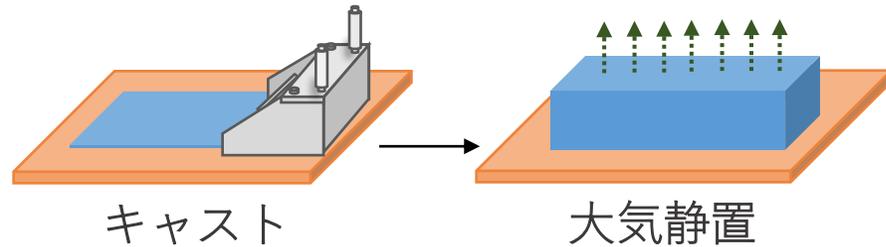
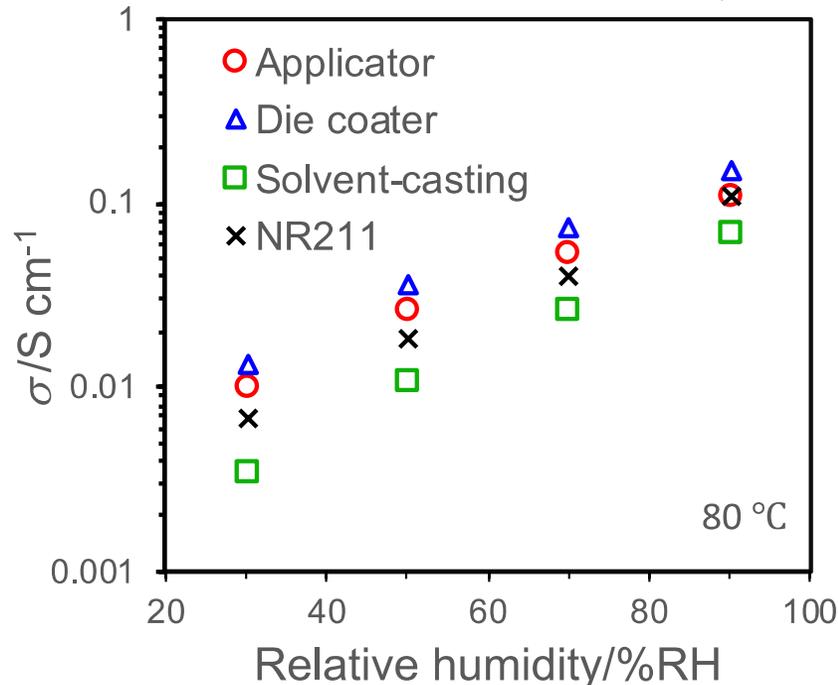
電解質膜内で起きるラジカル反応



ラジカルクエンチ剤開発の考え方

- (1) 対象とするラジカルは H_2O_2 とし, H_2O_2 を触媒的に消去する新規 H_2O_2 触媒を開発する.
- (2) NfFに強固に固定されたラジカルクエンチ剤を開発する.
- (3) 新規ラジカルクエンチ剤を用いることで, 長期間の化学的耐久性を有する電解質膜を開発する.

製膜法を膜連続工程へ展開

Phy-PBINF/Nafion 膜厚: 30 μ m

- (1) ナノファイバー と高分子マトリックスの連続的な複合化プロセスに目処
- (2) 製膜方法は電解質膜特性に大きな影響を与え, 製膜法の最適化だけでも電解質膜の性能はかなり向上
- (3) 今後は膜厚を30 μ mから5 μ mまで薄膜化して性能評価

査読付き論文など

1. Takahiro Ogura, Kazuto Suzuki, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, “Fabrication and Characterizations of Polymer Electrolyte Composite Membranes Consisted of Polymer Nanofiber Framework Bearing Connected Proton Conductive Pathways”, Journal of Photopolymer Science and Technology, 34, 5, 463-468 (2021).
2. Takeru Wakiya, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, “Fabrication and Electrolyte Characterizations of Nanofiber Framework-Based Polymer Composite Membranes with Continuous Proton Conductive Pathways”, Membranes, 11, 90 (2021).
3. 総説2報

特許

1. 川上浩良, ナノファイバー、不織布及び複合体, 特願2021-173069.

学会発表

1. 招待発表：4件
2. 2020年発表：2件
3. 2021年発表：6件
4. 2022年(6月末)：4件

その他

受賞：第70回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞, 鈴木千翔, 田中学, 川上浩良, “高温低加湿燃料電池作動を志向した酸/塩基ブレンド高分子ナノファイバー複合電解質膜の作製と評価”

4. 今後の見通しについて

実用化・事業化に向けた取り組み内容

17/17

課題	開発内容	2022年度	2023年度	2024年度
新機能性NfF原料の紡糸条件と大面積化	連続紡糸条件の最適化	→		
ラジカルクエンチ剤のNfFへの導入	クエンチ剤導入手段の検討	→		
膜厚10 μ m複合膜の作製と大面積化	Nafion及び新規電解質樹脂(AGC)で複合膜作製	→		
120 $^{\circ}$ Cでの要求性能の実現	ロードマップに対応した評価	→		

実用化・事業化に対する今後の課題と具体的な取り組み

2030年、203x'年を見据えた電解質膜材料には、低温加湿状態から140 $^{\circ}$ C無加湿状態まで幅広い範囲で稼働できる電解質膜の開発が求められている。目的達成のためのNfF研究の方向性としては、高温低加湿下で稼働するホスホン酸と、低温高加湿下で稼働するスルホン酸を空間的に精密に制御したNfFを開発する必要がある。

今後は、140 $^{\circ}$ Cでも耐えられる耐熱性ポリマーからなる電解質材料を合成できる縮合系合成を専門とする岩手大学(芝崎研究室)、秋田大学(寺境研究室)も加わり、新規ホスホン酸系ポリマーやスルホン酸系ポリマーを合成、それらからなる新規NfFや新規高分子マトリックスを開発するなど新材料創生に注力し、2030年目標に加え203x'年目標の達成も目指す。