NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

発表No.P2-28

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 / 水素利用等高度化先端技術開発 / 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

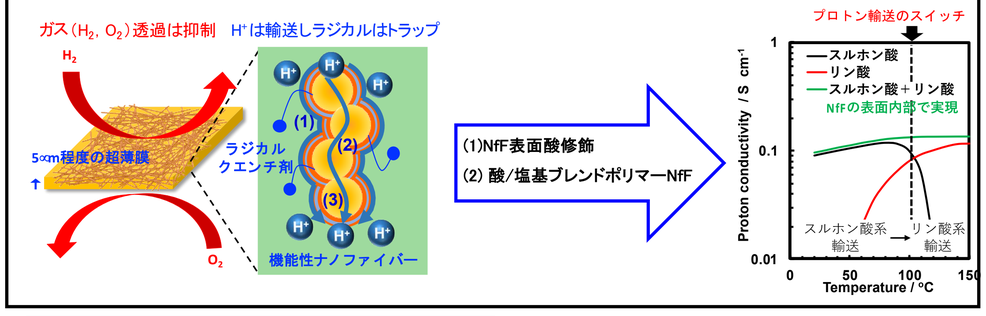
団体名：東京都公立大学法人　東京都立大学(委託先)　日本バイリーン株式会社(再委託先)　岩手大学(再委託先)　秋田大学(再委託先)

発表日：2024年7月19日

事業概要

本事業は，2030年，2040年以降で求められる広い温度・湿度域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フレームワーク(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先ずは燃料電池開発ロードマップ2030年目標値の達成を，さらに超薄膜化(5 μm以下)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と，ラジカルクエンチを固定した電解質膜により高耐久性を目指す．

【研究のコンセプト】



事業の位置づけ・必要性

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NfFがそれぞれ担う，あるいは両材料の協働的効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(120°C, 30%RH)での電解質膜性能への対応や，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も同様で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．

研究開発の概要・目的　実施体制

NEDO

委託

PL：木崎幹士(トヨタ自動車)

GL
所属：東京都立大学
川上　浩良

東京都立大学
◆『新規ナノファイバーフレームワーク(NfF)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 』
- ・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
- ・ラジカルクエンチ剤の合成
- ・スリットダイコーターを用いた薄膜NfF複合膜の作製

再委託

日本バイリーン株式会社
◆『ナノファイバーフレームワーク の製造とMEA作製』

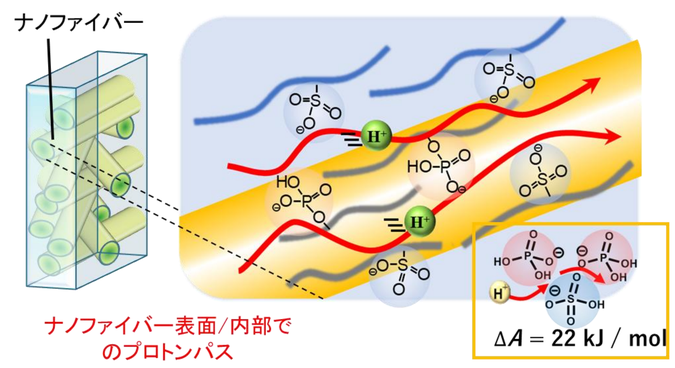
岩手大学，秋田大学
◆『新規ナノファイバーフレームワーク 用イオン伝導性高分子の合成と高分子マトリックス用高分子電解質膜の合成』

今後の展望

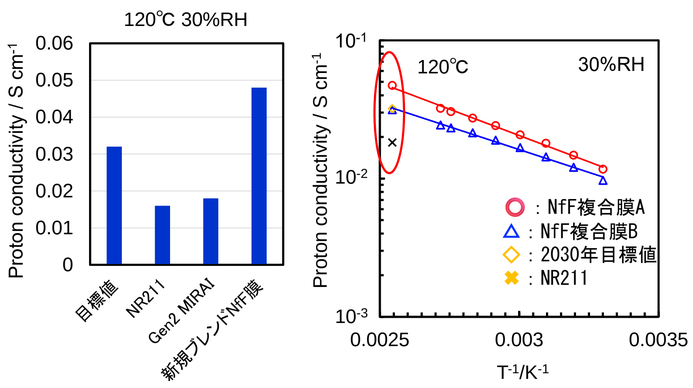
2030年，2040年を見据えた電解質膜材料には，低温加湿状態から120°Cまでの幅広い範囲で稼働できる電解質膜の開発が求められている．目的達成のためのNfF研究の方向性としては，高温低加湿下で稼働するホスホン酸と，低温高加湿下で稼働するスルホン酸を空間的に精密に制御したNfFを開発する必要がある．120°C以上でも耐えられる耐熱性ポリマーからなる新規スルホン酸系ポリマーやホスホン酸系ポリマーを合成し，それらからなる新規NfFや新規高分子マトリックスを開発するなど新材料創生に注力し，PFAS規制にも適合した電解質膜を開発し，2030年目標に加え2040年目標の達成も目指す．

NfF複合膜のプロトン伝導性

新規ブレンドNfN膜



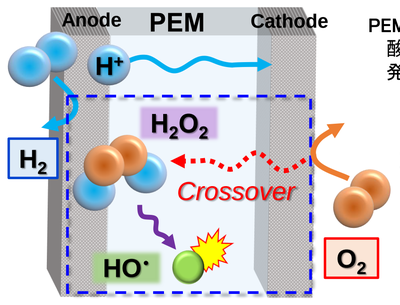
NfF複合膜のプロトン伝導性



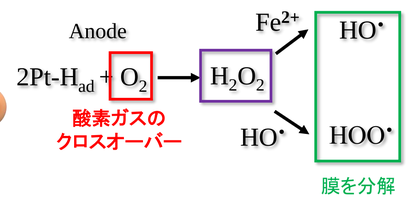
NfF複合膜の耐久性

PEMの耐久性を高めるアプローチ

(1) 高いガスバリア性　（過酸化水素・ラジカルの発生抑制）
(2) 高い化学的安定性　（電解質膜そのもののラジカル耐性）
(3) ラジカルクエンチ剤　（発生したラジカルを効果的に消去）



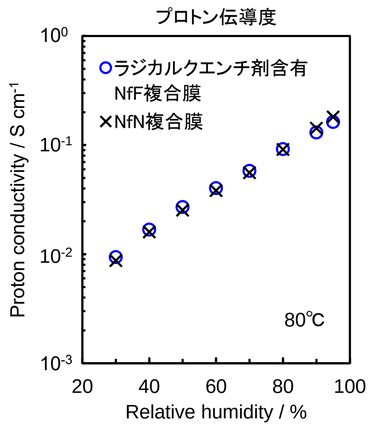
PEMの劣化：
酸素ガスのクロスオーバーに伴うラジカルの発生に由来



ラジカルクエンチ剤

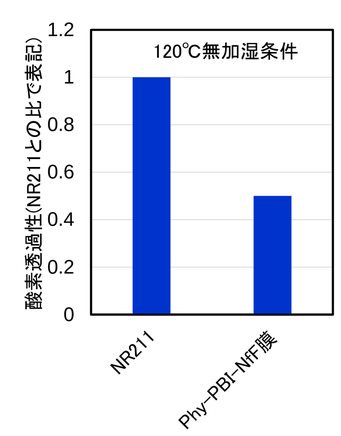
	過酸化水素分解能(中性)	酸性下での溶解性
Q1	350	低
Q2	280	低
Q3	56	低
Q4	1.9	低
Q5	0.3	低
Q6	22	低
Q7	2100	高
Q8	1200	高
Q9	350	高
Q10	110	高
CeO_2	2.9	高

過酸化水素を分解している様子

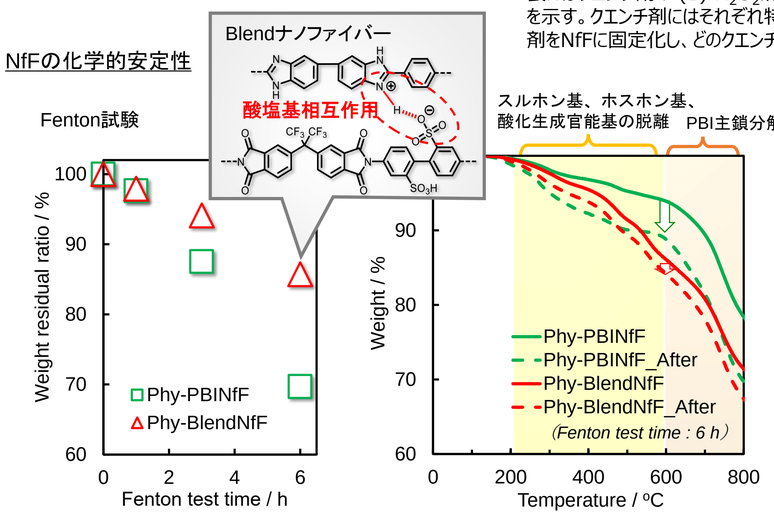


表にはクエンチ剤の (1) H_2O_2消去活性，(2) ラジカル消去能，(3) 強酸下での安定性 の結果の1部を示す。クエンチ剤にはそれぞれ特徴があるため、今後実験を進めてData収集を行うことで、どのクエンチ剤をNfFに固定化し、どのクエンチ剤を膜内に分散させるかを、MI解析などを絡めて検討する。

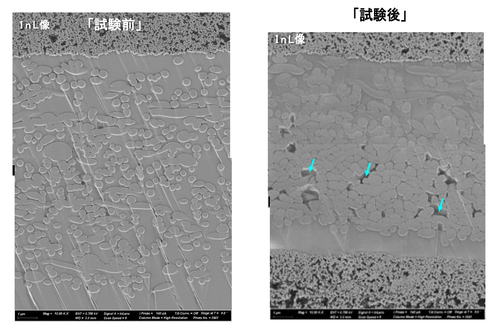
NfF複合膜のガスバリア性



NfFの化学的安定性



NfF複合膜のOCV試験

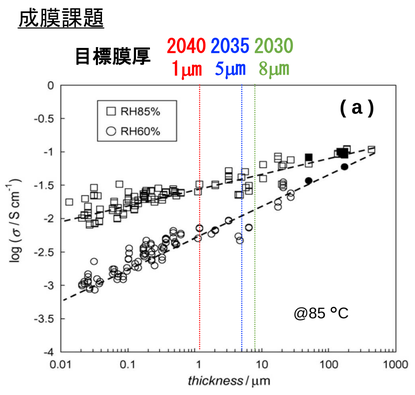


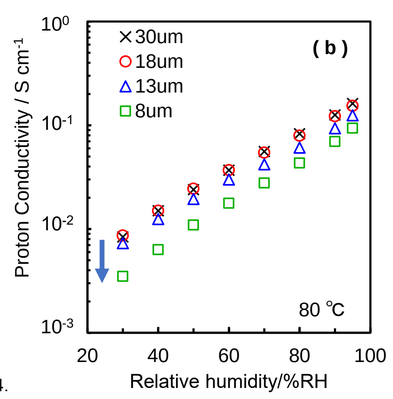
写真倍率：10,000倍　2μm:

Phy-PBI/Nafion複合膜のOCV実験後の膜断面

薄膜化の検討

成膜課題

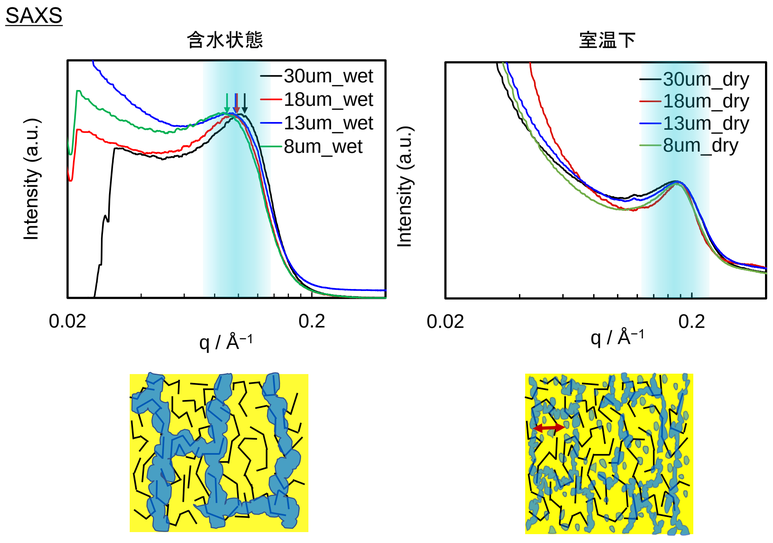




Z. Shiroma et al., *J. Power Sources* **2009**, *189*, 994.

課題
(1) 論文では薄膜化によりプロトン伝導性が著しく低下することが報告されているが、その理由は解明されていない(a)。一方、我々が開発した薄膜においても伝導度の低下は認められた(b)。
(2) 課題に対応した薄膜技術は確立されていないため、その成膜方法を含めた検討が必要

SAXS



D-spacing

	30umNfN	18umNfN	13umNfN	8umNfN
D-spacing(wet) / Å	59.4	61.3	65.9	70.5
D-spacing(dry) / Å	36.6	35.9	36.3	36.6

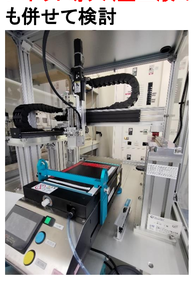
引張試験

	破断伸び / %	最大応力 / MPa	ヤング率 / MPa	降伏応力 / MPa
30umNfF	26.5±1.0	25.2±1.6	602±19	20.8±0.6
18umNfF	19.1±3.2	22.3±2.3	564±75	20.6±2.2
13umNfF	17.1±3.1	25.4±2.9	630±94	25.0±1.5
8umNfF	14.0±1.6	21.8±1.7	573±82	19.1±1.4
Recast Nafion	21.4±5.9	7.9±1.0	185±45	7.3±1.1

今後の展望

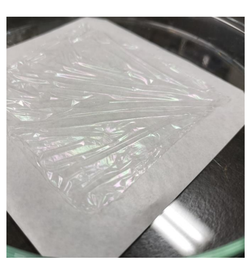
薄膜化の課題
- 再現性の低下
- プロトン伝導度の低下

複合膜の薄膜化のために
(1)　ロボット導入（塗工液の安定供給）　(2) 基材の選択　(3) 基材からの剥離方法も併せて検討



定量ディスペンサー付き3軸水平型ロボットによる塗工液の定量吐出。

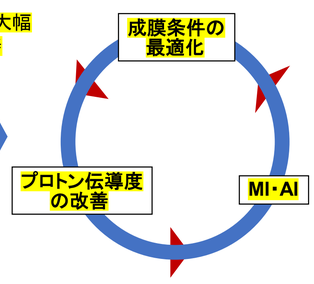
水面に展開して剥離した様子。およそ9cm角の単独膜作製に成功。



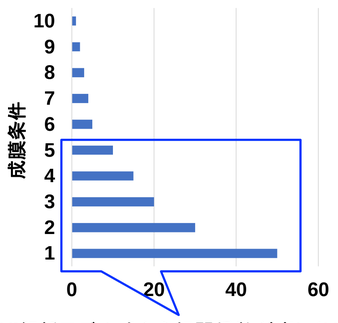
取り出して乾燥させた様子。光の当たり方によって干渉色が見える。膜厚は2μm以下.。

世界で初めてNafion系単独膜で1μm以下の自律膜の作製に成功

再現性の大幅な改善

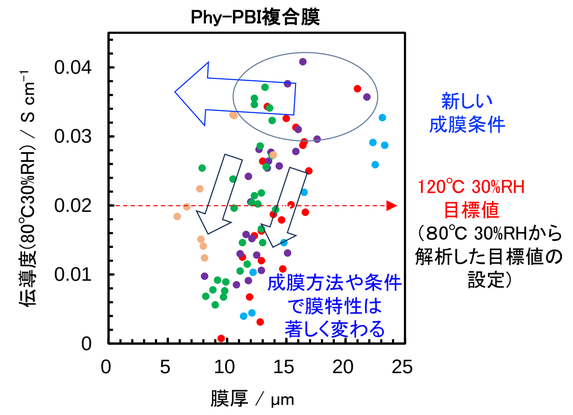


性能への寄与度



MI解析モデル式から相関係数が高い(98％以上)4解析を採用し、その中で成膜条件に対してインパクトが高いパラメーターを採用

薄膜化



今後の研究の進め方
(1) 電解質膜開発では 、10μm以下の薄膜化を実現しながらプロトン伝導度の低下を抑制する成膜方法の確立が不可欠である。 (2) 薄膜化された電解質膜において、機械的強度の向上に加えて膜の膨潤を抑えるナノファイバー材料の開発と成膜方法の確立が不可欠である。
(3) (1),(2)を実現する上では、膜のプロトン伝導性が相分離構構造に依存しない新規電解質材料の開発が不可欠と考えられる。

連絡先 Phone : 042-677-1111 (ext.4972)，Fax : 042-677-2821，
E-mail : kawakami-hiroyoshi@tmu.ac.jp