

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】

ガス(H₂, O₂)透過は抑制 H⁺は輸送しラジカルはトラップ

5μm程度の超薄膜

ラジカルクエンチ剤

機能性ナノファイバー

プロトン伝達のスイッチ

スルホン酸

リン酸

スルホン酸・リン酸

NfFの表面内部で実現

スルホン酸系

リン酸系

プロトン伝達

(1)NfF表面酸修飾

(2)酸/塩基ブレンドポリマー-NfF

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む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下(120℃、30%RH)での電解質膜性能への対応や、近年膜劣化の主要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る。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、プロトン伝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、プロトン伝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

PL: 木崎幹士(トヨタ自動車)

委託

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℃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℃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。

ブレンドNfF複合膜のプロトン伝導性

2元系ブレンドNfF

✓ Phy-SPAES:PBI 2元系ブレンドNfF

スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン (SPAES)

ポリベンズイミダゾール (PBI)

酸塩基相互作用によりドーブ

フィチン酸 (Phy)

✓ Phy-SPI:PBI 2元系ブレンドNfF

スルホン化ポリイミド (SPI)

ポリベンズイミダゾール (PBI)

酸塩基相互作用によりドーブ

フィチン酸 (Phy)

3元系ブレンドNfF

✓ PBI:SPAES:PVPA 3元系ブレンドNfF

スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン (SPAES)

ポリベンズイミダゾール (PBI)

ポリビニルホスホン酸 (PVPA)

ブレンドNfF/Nafion複合膜のプロトン伝導性

Proton conductivity / S cm⁻¹

Temperature / °C

40%RH

Phy-SPI:PBI(20:80) NfF/Nafion

Phy-SPI:PBI(80:20) NfF/Nafion

Phy-SPAES:PBI(20:80) NfF/Nafion

Phy-SPAES:PBI(80:20) NfF/Nafion

Recast-Nafion

Nafion NR211

Proton conductivity / S cm⁻¹

Temperature / °C

40%RH

PBI:SPAES:PVPA(80:17:3) NfF/Nafion

PBI:SPAES:PVPA(50:41:9) NfF/Nafion

PBI:SPAES:PVPA(20:66:14) NfF/Nafion

Phy-PBI NfF/Nafion

Recast-Nafion

Nafion NR211

高温低湿におけるプロトン伝導挙動の解析

100°C, 40%RH

Proton conductivity / S cm⁻¹

IEC of NfF / meq g⁻¹

SPAES:PBI =20:80

SPI:PBI =20:80

-SO₃H / -PO₃H₂ =0.6

100°C, 40%RH

Proton conductivity / S cm⁻¹

IEC of NfF / meq g⁻¹

PBI:SPAES:PVPA =30:66:14

-SO₃H / -PO₃H₂ =1.0

NfF複合膜の薄膜化の検討

NfF複合膜の薄膜化

SEM断面

30 μm

18 μm

13 μm

10 μm

8 μm

4 μm

1 μm

8 μm

8 μm

8 μm

成膜課題

目標膜厚

2040 2035 2030

1 μm 5 μm 8 μm

log (σ / S cm⁻¹)

thickness / μm

Nafion

@85 °C

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

Proton Conductivity / S cm⁻¹

Relative humidity/%RH

80 °C

東京都市大学

Phy-PBINf/Nafion

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)

Anode PEM Cathode

H₂ H₂O₂ Crossover

HO[•]

2Pt-H_{ad} + O₂ → H₂O₂

Fe²⁺ HO[•] HOO[•]

膜を分解

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

CeO₂ 2.9 高

過酸化水素を分解している様子

Proton conductivity / S cm⁻¹

Relative humidity / %

80 °C

ラジカルクエンチ剤含有 NfF複合膜

× NfN複合膜

NfF複合膜のガスバリア性

120°C無加湿条件

酸素透過性(NR211との比で表記)

NR211

Phy-PBINf-NfF膜

NfFの化学的安定性

Fenton試験

Weight residual ratio / %

Fenton test time / h

Phy-PBINf

Phy-PBINf_After

Phy-BlendNfF

Phy-BlendNfF_After

(Fenton test time : 6 h)

Blendナノファイバー

酸塩基相互作用

スルホン基、ホスホン基、酸化生成官能基の脱離 PBI主鎖分解

Weight / %

Temperature / °C

Phy-PBINf

Phy-PBINf_After

Phy-BlendNfF

Phy-BlendNfF_After

(Fenton test time : 6 h)

NfF複合膜のDMA試験

Storage modulus

30%RH ; breaking

Dry ; overextension

Time / hour

※NR212 : Commercially available Nafion membrane

新規炭化水素系電解質ポリマー

NfF複合膜のプロトン伝導性

Proton conductivity / S cm⁻¹

Relative humidity / %

東京都市大学 複合膜

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

E-mail : kawakami-hiroyoshi@tmu.ac.jp