

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤耕三

プロジェクト名：燃料電池電解質膜薄膜化プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 27 年度

研究開発課題名：

含フッ素オリゴマーナノコンポジット類をキーマテリアルとした

新規フッ素系高分子電解質膜の開発

研究開発機関名：

国立大学法人弘前大学

研究開発責任者

澤田英夫

## I 当該年度における計画と成果

### 1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

- 1) 既存の PFSA（ペルフルオロスルホン酸ポリマー）ポリマーに注目し、PFPS(ペルフルオロ-1,3-プロパンジスルホン酸)/SiO<sub>2</sub> ナノコンポジット/PFSA ポリマー複合膜、含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜をそれぞれ作製させ、これら複合膜の最適成膜条件の確立、さらにはこれら複合膜の機械的強度およびプロトン伝導性の検討を行う。
- 2) 過酸化フルオロアルカノイルをキーとし、新規含フッ素イオン交換ポリマーの合成、次いで、得られた新規含フッ素イオン交換ポリマーを上記ナノコンポジット類と複合化させる。得られた複合膜の機械的特性およびプロトン伝導性に関する検討も併せて行う。

### 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

#### 2-1 進捗状況

上記 1)の項目はほぼ予定通り全て遂行させることができたが、PFPS/SiO<sub>2</sub> ナノコンポジット/PFSA ポリマー複合膜の作製においては PFPS が低分子フッ素化合物であるためか、目的とする均一な複合膜の作成には至らなかった。しかしながら、含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜を作製させ、これら一連の複合膜の最適成膜条件の確立、さらにはこれら複合膜の機械的強度およびプロトン伝導性に関する検討を予定通り遂行させることができた。

上記 1. 2) の目標課題については、上記 1. 1)の検討に時間を要したため、着手が遅れている。

#### 2-2 成果

##### 1) 含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜の作製

種々検討を行ったところ、含フッ素オリゴマーは PFSA ポリマーとの複合化に極めて有用な高分子化合物であることがわかった。すなわち、PFSA ポリマー中のスルホ基が含フッ素オリゴマーとの反応における自触媒として作用し、均一な含フッ素オリゴマー/PFSA 複合膜の作製を可能とさせた。

##### 2) 複合膜表面の接触角測定

得られた複合膜（フィルム）表面のドデカンおよび水の接触角測定を行った。なお、比較として、無添加の系にて作製させた PFSA ポリマーフィルム（以下、PFSA 膜と略す）

表面のドデカンおよび水の接触角も同様に測定した。その結果、PFSA ポリマーに対して含フッ素オリゴマーを添加させ、作製させた複合膜においてもドデカンおよび水の接触角がそれぞれ高まる結果が得られ、含フッ素オリゴマーは PFSA ポリマー膜の撥水・撥油性をより高める機能を有することがわかった。

### 3) 複合膜の簡易耐水性評価

撥水・撥油性を高める機能、特に撥水機能は、実際、この複合膜を水槽の中に浸そうとしても直ぐに水面に浮き、水に浸漬できず、さらに複合膜の膨潤現象も全く観測されなかったことから明らかである。一方、従来のフッ素系高分子電解質膜は、水浸漬後、水浸漬部分に明確な膨潤現象が観測されたことから、本研究により見いだされた複合膜はより耐水性に優れた膜で、今後の展開が大いに期待できる。

### 4) 複合膜の機械的特性

含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜の応力-ひずみ曲線より、弾性率、最大応力および破断点伸び率の測定を行った。なお、比較として既存 PFSA 膜を同様に測定した。その結果、含フッ素オリゴマーと PFSA ポリマーとのナノコンポジット化により得られた複合膜の最大応力および破断点伸び率は既存 PFSA 膜と同等の値が得られ、弾性率においては既存 PFSA 膜とほぼ同等の値を示した。特に、含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜の耐水性は既存 PFSA 膜に比べ著しく高まることから、本研究により開発された複合膜の今後の応用展開は極めて興味深い。

### 5) 複合膜のプロトン伝導率

含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜のプロトン伝導率が 既存 PFSA 膜より高まる結果が得られた。この結果については、今後より詳細に再現性を含め検討する必要があるが、興味深い結果である。

このように、含フッ素オリゴマーをキーマテリアルとした PFSA ポリマーとの複合化は、耐水性の向上のみならず、プロトン伝導率を高めうる可能性が明らかとなり、今後の研究展開が大いに期待できる。

### 6) 複合膜の機械的強度および導電率の向上を目的とした含フッ素オリゴマー/PFSA ナノコンポジットコア内への種々のゲスト化合物のカプセル化

含フッ素オリゴマー/PFSA ポリマー複合膜の機械的強度向上を目的とし、種々のゲスト化合物をカプセル化させた含フッ素オリゴマー/PFSA 複合膜の作製条件を確立させ、さらに得られた複合膜の機械的強度およびプロトン導電率について詳細に検討を行った。

その結果、これら種々のゲスト化合物を添加させても、含フッ素オリゴマーを用いることにより、PFSA ポリマーとのナノコンポジット化が可能となり、均一な複合膜の作製に成功した。特に、特定のゲスト化合物をカプセル化させた複合膜の最大応力は PFSA 膜に比べ破断点伸び率および最大応力が高まり、弾性率においては既存 PFSA 膜に比べ高まる結果が得られた。

また、プロトン導電率においても既存 PFSA 膜より高まる傾向が得られ、機械的特性評価における弾性率は既存 PFSA 膜と同等の値を示し、破断点伸び率および最大応力は PFSA 膜と同等の値を示す結果が得られた。

### 2-3 新たな課題など

実験室で作製させた複合膜の機械的特性評価において、一部再現性が得られない傾向が見られた。この点については、今後その詳細な原因を追求していく必要がある。

## 3. アウトリーチ活動報告

特になし。