

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29年度

研究開発課題名：

燃料電池電解質膜薄膜化プロジェクト

研究開発機関名：

旭硝子株式会社

## 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

本研究開発プロジェクトでは、燃料電池電解質膜を薄膜化して高性能・高耐久の燃料電池を実現するために、新規構造を有するタフなフッ素系高分子電解質膜及びその薄膜化プロセスの開発を行う。

◆中間目標：平成 28 年 10 月「タフポリマーのコンセプト・設計指針の確立」

◆最終目標：平成30年12月

- ・タフポリマーのコンセプトを確立し、従来膜（25  $\mu$ m）を大幅に薄膜化（膜厚5～10  $\mu$ m）した超薄膜電解質膜を開発する。
- ・プロトン輸送抵抗低減と耐久性の両立を優先課題とし、水素透過性が参照膜以下であることを目標とする。

当該年度はプロジェクト 4 年目であり、最終目標の実現に向けた研究開発を行う。具体的には、平成 28 年度までに開発した新コンセプトポリマーの試作薄膜を日産自動車に電解質膜サンプルとして提供し、それを用いて、燃料電池の単セルでの発電評価を開始することにより、薄膜における耐久評価も含めてコンセプトの検証を行うことを目標とする。また、水素透過抑制検討は、水素透過抑制に伴うプロトン伝導性低下のトレードオフを打破できる基礎技術の確立を目標とする。

### 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

新コンセプトポリマー試作薄膜（5  $\mu$ 、10  $\mu$  膜厚の試作膜 X）を日産自動車に提供し、サブスケール単セルでの検証試験を行った。また、新コンセプトポリマーが示す優れた乾湿サイクル耐久性の発現機構を理解するため、力学特性とポリマー高次構造（マイクロ相分離構造/結晶構造）との関係把握、MD シミュレーションによる高次構造の可視化、一軸/二軸変形下での破壊現象観察・解析を進めた。特に SPring-8 での SAXS/WAXS 測定による高次構造解析から、ポリマー一次構造による初期構造の違い、乾湿サイクル前後での構造変化、一軸引張変形時の構造変化を捉え、シミュレーション結果と組み合わせて考察することでタフ化の分子論的理解を深めた。

水素透過量の低減技術検討は、特定の化合物を電解質膜とコンポジット化することで、水素透過のパスを長くすることをコンセプトとしてアプローチした。理研・相田研とは 2 次元ナノシート材料とコンポジット膜を、弘前大・澤田研とは含フッ素オリゴマーをキーマテリアルとして、特定の無機化合物とのコンポジット化を検討した。コンポジット化はプロトン伝導性の低下を引き起こすことから、このトレードオフを打破できる新技術開発に注力した。理研と共同開発のコンポジット膜については、日産自動車に試作膜（10  $\mu$  試作膜 A）を提供し、サブスケール単セルで発電特性及び水素透過性・耐久性の評

価を行った。

## 2-2 成果

### ◆新コンセプトポリマーのタフ化メカニズムの解析

理研・SPring-8でのポリマー一次構造と初期高次構造解析からは、新コンセプトポリマーは、従来ポリマーに比べて、大きく明瞭なマイクロ相分離構造を形成することが分かった。そこで、名古屋大・岡崎研で開発されたMDシミュレーション技術により構造のモデル化を行い、X線散乱プロファイルでの実測結果との対比を行ったところ良い一致が得られた(図1)。乾湿サイクル評価前後の構造解析からは、新コンセプトポリマーでは評価前後でマイクロ相分離構造に変化は生じておらず、安定なクラスター構造が形成されていることが優れた乾湿サイクル耐久性発現につながっていると考えられた。また、一軸引張変形下では、電解質膜ポリマーは、降伏点までは親水部であるクラスターが変形し、それ以降、疎水部の分子鎖伸張も伴いながら破断することがわかった。新コンセプトポリマーは降伏応力が低くなっており、クラスター構造(イオン交換基の会合状態)が極めて重要な因子であることが確認された(図2)。

また、山形大・伊藤研、九州大・高原研との連携により、亀裂進展解析や二軸引張り試験等の歪分布解析から、新コンセプトポリマーの膜は変形時に応力集中し難い特性を有していることが判った。

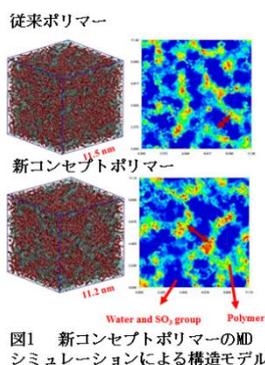


図1 新コンセプトポリマーのMDシミュレーションによる構造モデル

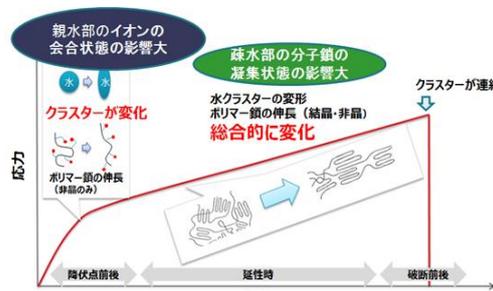


図2 一軸引張り変形下でのポリマー構造変化

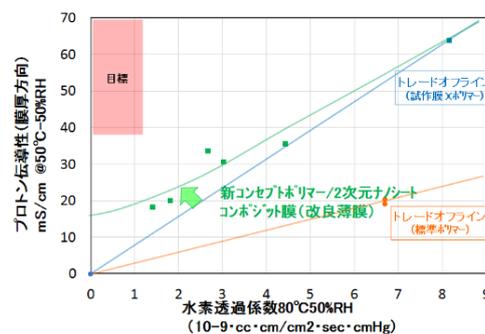


図3 コンポジット膜の水素透過性とプロトン伝導性

### ◆水素リーク量低減膜の開発

理研・相田研との共同開発では、2次元ナノシート材料の表面を改良することで、コンポジット化によるプロトン伝導性の低下を抑制できるかどうか検討を進めた。改良2次元ナノシート材料と新コンセプトポリマーとのコンポジット膜は、目標の特性値には達していないが、水素透過性とプロトン伝導性のトレードオフ関係の打破を示すデータが得られている(図3)。最終目標に向けて2次元ナノシートの改良を進めて行く。

また、弘前大・澤田研では、無機化合物との複合化による膜物性改良の主要課題を、膜面方向の寸法変化抑制から水素透過抑制に移行し、含フッ素オリゴマーをキーマテリアルとして特定無機化合物の分散性改善、含有量の最適化を検討してきた。プロトン伝導率が従来膜に近いレベルで、水素透過性が低減されたコンポジット材料からなる薄膜を作製し、ラボセルでの発電評価を行ったところ、期待したレベルの水素透過抑制効果は

得られなかったが、目標とするプロトン伝導性を有する無添加膜と同等以上の発電性能を示した。

他方、ポリマー内での水素透過経路を明確にすることは、新しいポリマー構造を設計する上で重要であることから、名古屋大・岡崎研と連携して水素透過シミュレーションについても検討した。水素は主にポリマー主鎖中に存在すること分かり、水素透過メカニズムについての知見が得られた。

#### ◆日産自動車による超薄膜電解質膜の性能評価

日産自動車での、新概念ポリマー試作薄膜（試作膜 X）を用いたサブスケール単セル評価において、プロジェクト目標であるプロトン輸送抵抗  $0.0125 \Omega \text{ cm}^2$  と乾湿サイクル耐久性 2 万サイクル以上という目標値を達成した。

また、理研・相田研と共同開発のコンポジット試作膜（ $10 \mu$  試作膜 A）は、目標には未達であるが、試作膜 X 対比  $2/3$  の水素透過抑制効果が確認され、乾湿サイクル耐久性は 18,000 サイクルを超えても安定している。

#### 2-3 新たな課題など

特になし。

#### 3. アウトリーチ活動報告

特になし。