

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 2 8 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及びその薄膜化プロセスの開発を行う。

当該年度（平成 28 年度）はプロジェクト 3 年目であり、平成 28 年 10 月には、中間目標である「タフポリマーのコンセプト・設計指針の確立」を達成していることを目標とする。以下に、中間目標および最終目標を記載する。

◆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  $\mu\text{m}$ ）を大幅に薄膜化（膜厚5～10  $\mu\text{m}$ ）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、平成 26・27 年度に構築したアカデミアとの連携体制および実験評価系を基に、電解質膜の薄膜化に必要となる機械的耐久性を確保するために、電解質膜の破壊過程の分子論的機構の解析を進める。全原子シミュレーションによる初期構造評価に加えて膜の機械変形シミュレーションの検討、理研・SPring-8 での膜変形下における in-situ 解析を行い、タフポリマーのコンセプト・設計指針の確立を目指す。

### 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

当該年度では、旭硝子が新規に合成したポリマーにおいて、プロジェクト目標であるプロトン輸送抵抗と薄膜での乾湿サイクル耐久性の目標値を達成した。電解質膜耐久性のタフ化因子から乾湿サイクル指標を導出するとともに、メカニズム解明に向けてアカデミアと連携し膜変形下における破壊機構の解析とその分子論的解析を進めた。

理研和光・相田研と連携し、薄膜電解質膜の課題である水素透過抑制について、カーボン系 2 次元ナノシートとのコンポジット膜により、1/3 に水素透過を抑制でき、プロトン伝導性との両立化の検討を開始した。また、弘前大・澤田研では、含フッ素オリゴマー等と従来のパーフルオロスルホン酸ポリマーとをコンポジット化することで、膜面方向の寸法変化をおよそ 1/2 に低減できた。

実用化検証については、平成 29 年 4 月から予定していた日産自動車での開発新材料特性評価を、当初計画を前倒し平成 29 年 1 月より開始した。

#### 2-2 成果

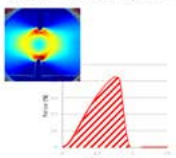
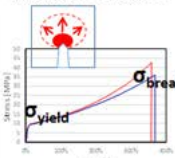
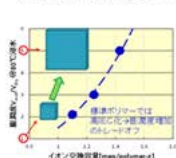
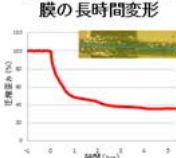
◆高耐久性ポリマー電解質膜の合成

各種合成したポリマー電解質膜の中で、試作ポリマーDは、プロトン輸送抵抗  $< 0.0125 \Omega \text{ cm}^2$  を有し、本年度の電解質膜開発目標である乾湿サイクル耐久性試験（FCCJ “H23年1月 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案” に準拠）で目標サイクル耐久性2万回以上を大幅に上回ることを確認した。

### ◆電解質膜耐久性指標の提案

種々の合成した電解質ポリマーの乾湿サイクル耐久性評価を行うとともに、電解質膜の耐久性を支配する機械特性として表1の4因子を抽出した。因子A（破壊エネルギー（WF）値）は膜の亀裂進展に要する仕事を表し、因子B（ $\sigma_{\text{break}}/\sigma_{\text{yield}}$ 比）は、亀裂先端への応力集中の指標である。因子A、Bの値が大きいほど耐久性が高いことが期待でき、これら因子について山形大・伊藤研と連携しその具体的評価法を確立した。また、乾湿サイクルにおける電解質膜の体積変化の大きさである因子C（膨潤度）と、湿潤・圧縮環境下での膜の長時間変形のし難さを表す因子D（クリープ耐性）も耐久性に影響する重要な因子と考えた。これらの因子を総合した乾湿サイクル指標； $(A \times B \times D) / C$  は、実際の乾湿サイクル耐久性と極めて良い相関を示し、電解質膜の耐久性を表わす指標として提案できた（図1）。

表1 電解質膜耐久性のタフ化因子

因子A(山形大連携)	因子B(山形大連携)	因子C	因子D
破壊エネルギー値 (WF値: Work of Fracture)	$\sigma_{\text{break}}/\sigma_{\text{yield}}$ 比	$\Delta V$ (膨潤度)	突き刺し耐性 (クリープ特性)
亀裂進展に要する仕事 	応力緩和領域の大きさ 	湿潤による体積変化 	湿潤・圧縮環境での膜の長時間変形 

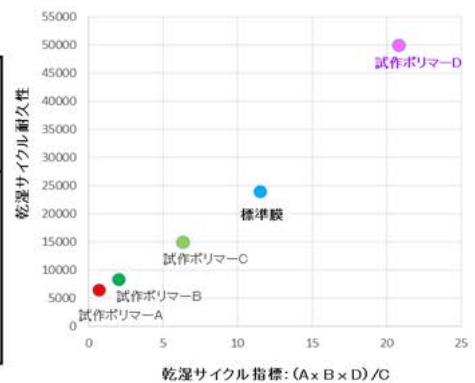


図1 乾湿サイクル耐久性指標

### ◆電解質膜の破壊機構解析

理研・SPring-8 との連携により電解質膜の引張り変形下における In-situ SAXS-WAXS 測定を実施し、1軸伸張における電解質膜の高次構造変化を捉えた（図2）。また、名大・岡崎研と進めてきた、電解質膜の構造シミュレーションにおいても、この高次構造変化を支持する計算結果を得た。一方、九大・高原研では、実破壊現象に近いと考えられる2軸変形試験として、バルジ試験を実施、降伏点を超える領域で1軸変形とは異なる構造変化が観察された。

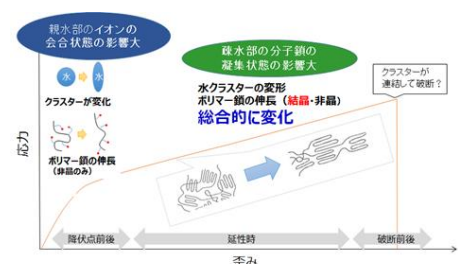


図2 膜変形におけるポリマー構造変化のイメージ

### ◆新コンセプトコンポジット電解質膜開発

理研和光・相田研では、電解質ポリマーへ2次元ナノシート材料を混合・複合化することによる水素透過抑制を検討しており、カーボン系2次元ナノシートコンポジット膜で、

水素透過量を標準膜の 1/3 に抑制できることを確認した。導電性が低下してしまうため、現在、その向上を図るべくナノシート材の改良・最適化を進めている。

また、弘前大・澤田研では、乾湿サイクル耐性の向上を狙い、含フッ素オリゴマー等と電解質ポリマーとのコンポジット化による膜面方向の寸法変化抑制を検討し、その寸法変化をおよそ 1/2 に低減できた。新規合成ポリマーにより乾湿サイクル耐性に目途を得たことから、平成 29 年 1 月より複合化の課題を水素透過抑制に移行し検討を続けている。

### 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。