

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No. A-30

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／
共通課題解決型基盤技術開発／
燃料電池スタックシール用高速架橋エラストマー材料の研究開発

西村 伸
国立大学法人九州大学
国立大学法人大阪大学
国立大学法人横浜国立大学
一般財団法人化学物質評価研究機構
発表日 2022年7月28日

連絡先：西村 伸
国立大学法人九州大学
nishimura.shin.691@m.kyushu-u.ac.jp

事業概要

- 1. 期間
開始 : 2021年6月11日
終了 (予定) : 2023年3月31日

2. 最終目標

2022年度までの目標 (中間目標)

- ・ 現行の約1/10となる数秒での架橋反応を実現しうる反応系の決定
- ・ 弾性率0.5 MPa, 破断強度2 MPa以上, 破断伸度50%以上となるベースとなる未充てん高分子材料系の絞り込み
- ・ 水素透過特性, 劣化特性に関するスクリーニング評価方法の確立

2024年度までの目標 (最終目標)

- ・ 最適スタックシール材の提案
- ・ 数秒で架橋反応が可能, かつ, 硬化物は弾性率2~50 MPa, 破断強度4.8 MPa以上, 破断伸度50%以上, TR10 -40°C以下, 水素透過係数 4.5×10^{-11} 以下, 圧縮永久歪み8%以下, ムーニー粘度40~120 M pH3硫酸溶液:15 ml 95°C × 24hr 浸漬後の金属イオン溶出量0.5 mg/g以下, 有機物の濃度上昇なきこと.

3. 成果・進捗概要

開発項目	成果
① クリック反応によるEPDM高速加硫系の探索	高速加硫可能なクリック反応系および対象ポリマーの絞り込みを実施. モデル化合物を用いた検討により, ビニルノルボルネン(VNB)をジエン成分としたエチレンプロピレンゴム(VNB-EPDM)を選択した.
② 脂肪族エポキシ樹脂などをベースとした熱硬化型エラストマー材料の探索	各種脂肪族エポキシ化合物のアニオン/カチオン開環重合を検討. 脂肪族エポキシのカチオン重合, および, 柔軟性エポキシ樹脂とオキセタンとの共重合により弾性を示す柔軟な硬化物が得られることが判明した.
③ 新規エラストマー材料加硫特性・物性・劣化特性計測	目標として設定された力学的特性評価, 水素透過特性の小型試験片による評価法の開発, FC運転環境を想定した模擬環境における溶出物評価法の検討を実施した.
④ マテリアルズインフォマティクス(MI)による高速架橋エラストマー材料分子設計	圧縮永久ひずみに関するEPDM系ゴム材料のデータを教師データとするMIを用いた解析モデル, エポキシ樹脂のガラス転位温度予測モデル, EPDM系材料について, 圧縮永久ひずみ予測モデルを作成した.

1. 事業の位置付け・必要性

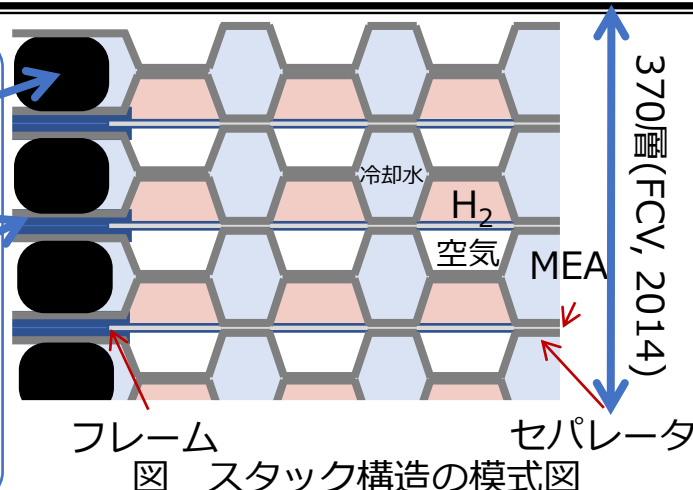
【研究開発の目標】

FCV用燃料電池スタックに300個以上必要となるシール部材は加硫反応時間が長く、生産性が課題

(目標)

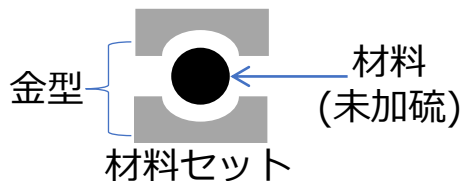
現状の加硫時間の約1/10となる数秒程度で加硫可能な新規高速加硫型エラストマー材料によるスタックシール部材を提案

- シール1
セパレータ上に成形
冷却水をシール
- シール2
MEAフレーム上に成形
H₂/Air+生成水をシール
- ・セル積層締結により圧縮シール
- ・環境温度-40℃~120℃
- ・熱劣化、加水分解に対する耐性

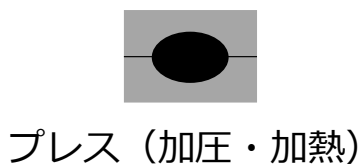


製造時間短縮により
スタック製造コスト低減

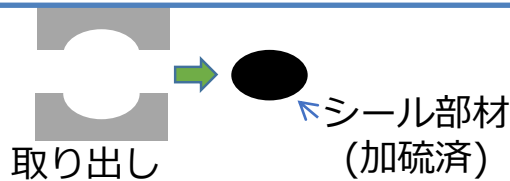
コンプレッション成形



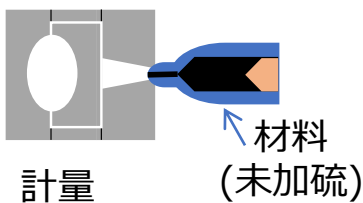
分オーダーの
加熱・加圧時間



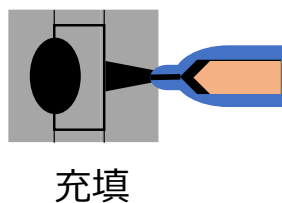
EPDM系ゴム材のクリック反応による高速加硫システム探索



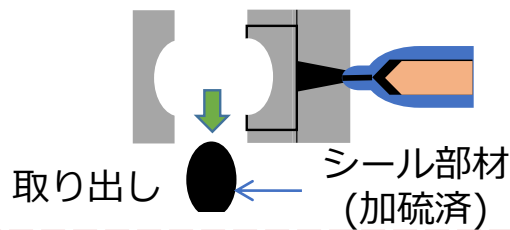
インジェクション成形



数十秒オーダーの
加熱・加圧時間



脂肪族系エポキシをベースとする高速硬化エラストマー探索

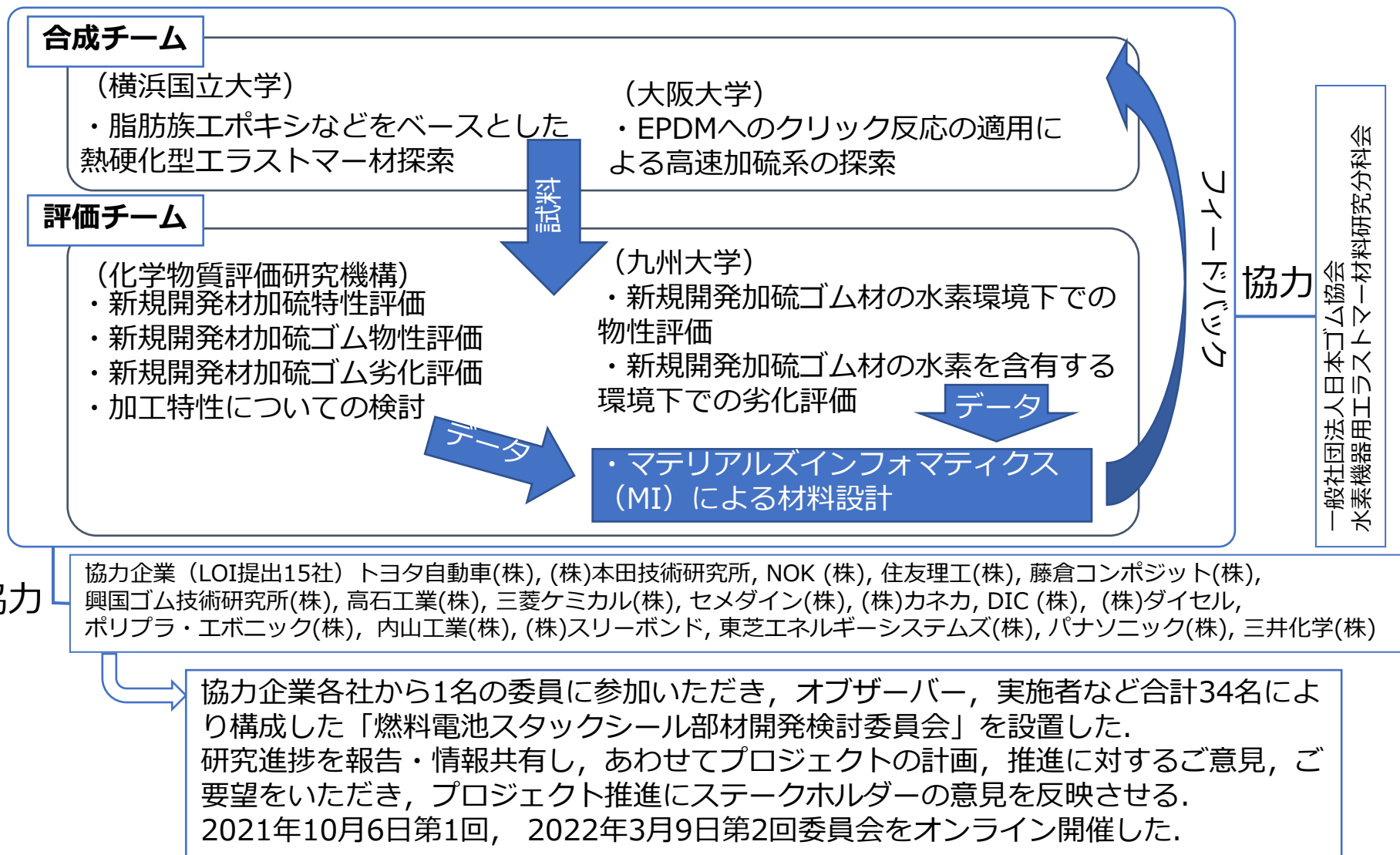


加硫時間の短縮が課題

燃料電池スタックシール用
高速架橋エラストマー材料

2. 研究開発マネジメントについて

・実施体制

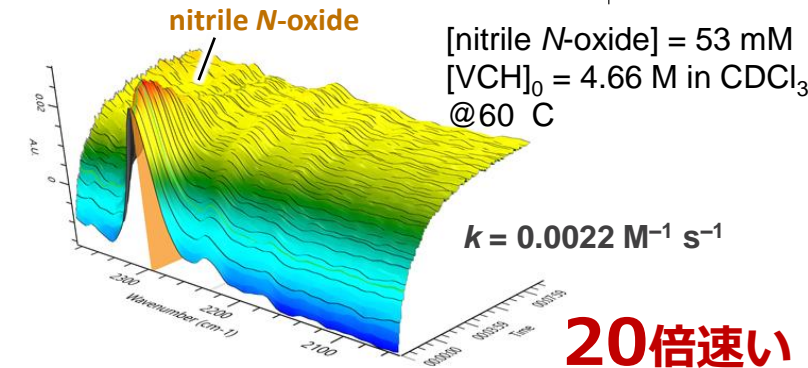
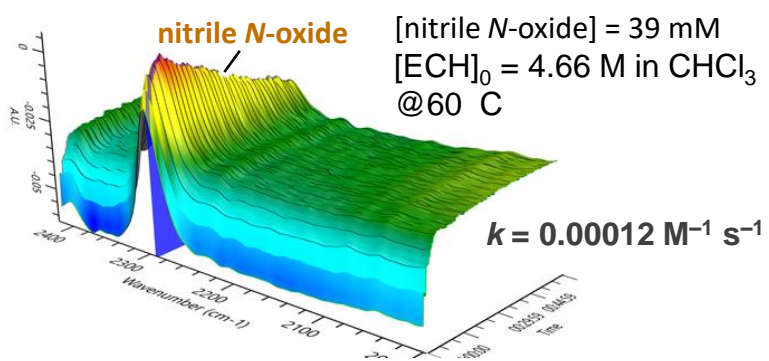
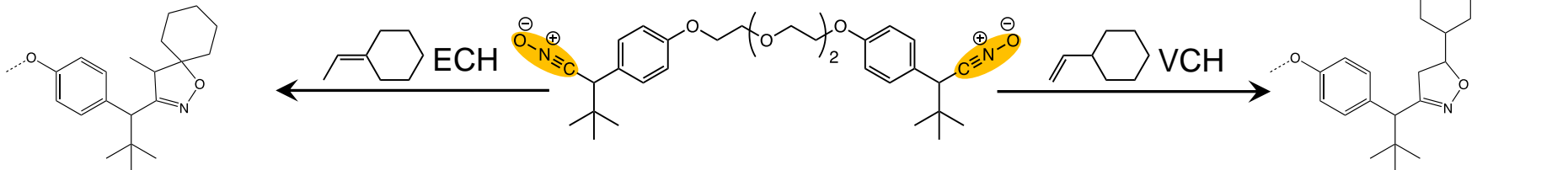


3. 研究開発成果について (1)

① クリック反応によるEPDM高速加硫系の探索

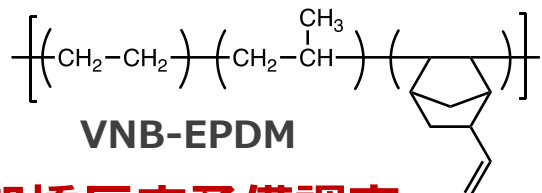
(大阪大学)

高速反応系の探索 | ニトリルN-オキシド-エン反応



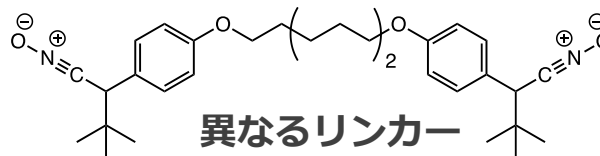
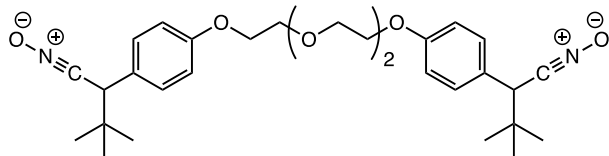
20倍速い

モデル化合物を用いた反応速度解析の結果からビニル基を持つビニルノルボルネンをジエン成分とするエチレンプロピレンゴムVNB-EPDMを選択



VNB-EPDM~ニトリルN-オキシド架橋剤による架橋反応を検討
クリック架橋剤の大量合成を計画→現在実施中

架橋反応予備調査



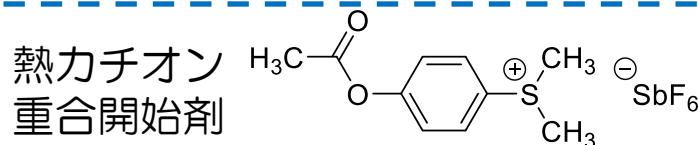
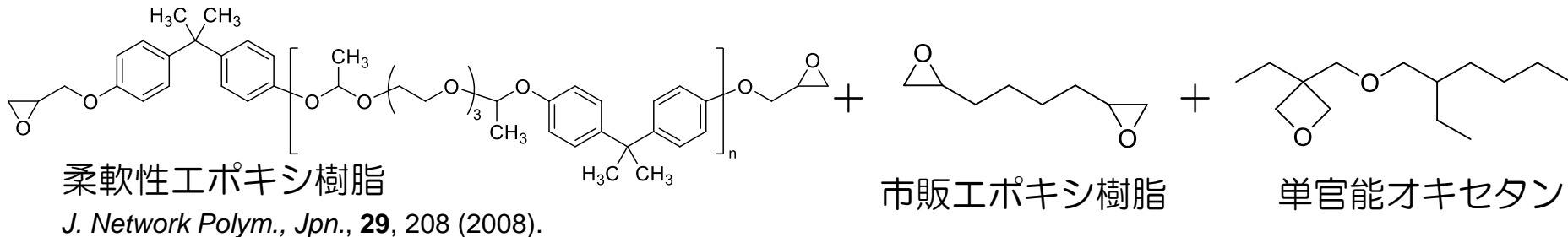
大量合成中

3. 研究開発成果について (2)

(横浜国立大学)

② 脂肪族エポキシ樹脂などをベースとした熱硬化型エラストマー材料の探索 進捗の概要

① 開環重合系

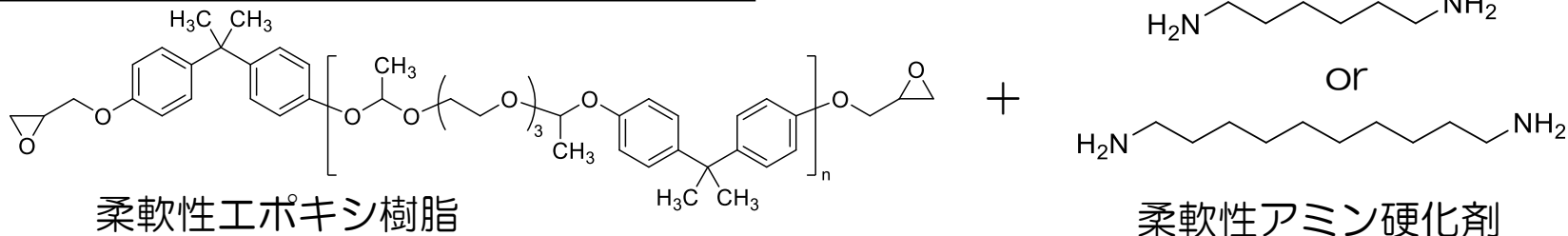


弾性を示す柔軟な硬化物
(エラストマー)

今後

- 速硬化性評価
- 物性評価
- 劣化評価
- 構造最適化
- 硬化条件最適化

② 脂肪族エポキシ樹脂／アミン硬化系



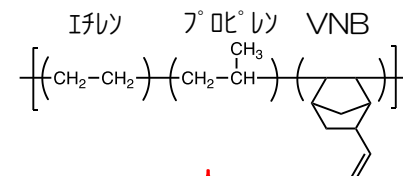
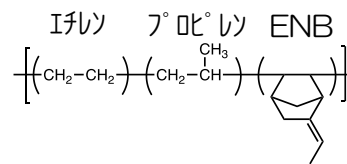
3. 研究開発成果について (3)

③新規エラストマー材料加硫特性・物性・劣化特性計測

(CERI)

進捗 市販エチレンプロピレンゴム (EPDM) 基礎データ収集

- ・ジエン成分 (ENBとVNB) の比較
- ・純ゴムとカーボンブラック配合の比較
- ・カーボンブラックストラクチャーの比較



評価ゴムの配合表

配合剤	純ゴム配合	CB配合
原料ゴム EPDM (グレード違い)	100	100
カーボンブラック	0	40
ステアリン酸	1	1
酸化亜鉛	5	5
過酸化物	6.75	6.75
合計	112.75	152.75

グレード名	8030M	4070	4045M	3045	3070	PX006M	PX008M	PX009M
I/I	47	56	45	56	58	60	60	60
II/I	43.5	35.9	47.4	39.3	37.3	38.5	38.5	38.5
III/I	9.5	8.1	7.6	4.7	4.7	1.5	1.5	1.5
ムーニー粘度	20*	47	26	22	47	69	48	10



密閉型混練機



熱プレス成形機

ゴム試験片作製方法

JIS K 6395 合成ゴム-EPDM-試験方法-

加硫ゴム試験片形状

- ・ 150mm*150mm*2mmt
- ・ Φ29*12.5mmt

➡ シール性能、成形性を評価

評価項目		測定法	目標値	進捗結果①
シール性	弾性率 (MPa)	JIS K 6254	2~50	カーボンブラック配合量を再検討
	破断強度 (MPa)	JIS K 6251	4.8以上	
	破断伸度 (%)	JIS K 6251	50以上	
	低温弾性回復 (°C)	JIS K 6261	TR10 < -40°C	
	水素透過係数	JIS K 7126	4.5×10 ⁻¹¹ 以下	
	圧縮永久歪 (%)	JIS K 6262	8以下	
成形性	ムーニー粘度 (M)	JIS K 6300	40~120	目標値クリアする配合処方を確認した

3. 研究開発成果について (4)

(CERI)

③新規エラストマー材料加硫特性・物性・劣化特性計測

進捗 長期耐久性試験

耐久条件：95℃×1000hr
 曝露：大気、水、pH3硫酸
 試験片：ダンベル3号



ギヤーオープン
JISK6257



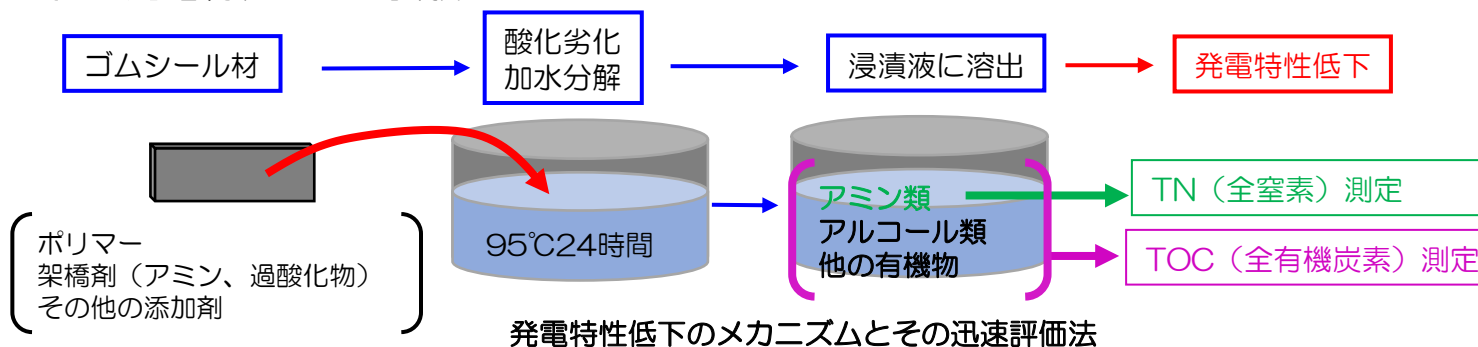
浸漬容器



浸漬浴槽 JISK6258

評価項目		測定法	目標値	進捗結果②
長期 耐久性	弾性率 (MPa)	JIS K 6254	2~50	カーボンブラック 配合量を再検討
	破断強度 (MPa)	JIS K 6251	4.8以上	目標値クリアする 配合処方を確認した
	破断伸度 (%)	JIS K 6251	50以上	

進捗 発電特性 溶出試験



発電特性低下のメカニズムとその迅速評価法

評価項目		測定法	目標値	進捗結果③
発電特性	溶出 (μg/g)	蒸留水、pH3_硫酸溶液 15 ml 95℃×24hr 浸漬 (1) 金属イオン (2) 有機物、アミンなど	(1) 0.5以下 (2) 濃度上昇なきこと (処理時間依存性)	溶出物の評価手法を 確立した。



ICP発光分光分析装置



全有機炭素 (TOC) 計

（ポリマー
架橋剤（アミン、過酸化物）
その他の添加剤）

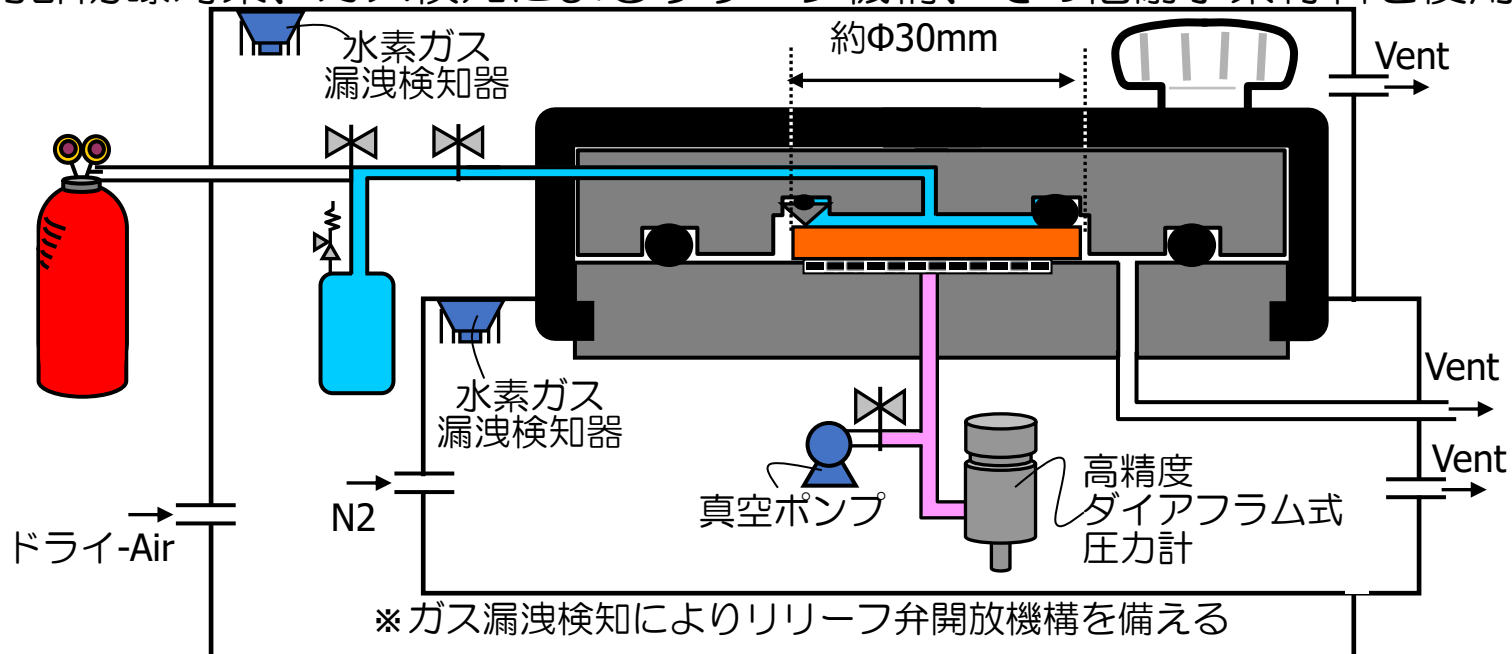
3. 研究開発成果について (5)

(九州大学)

③新規エラストマー材料加硫特性・物性・劣化特性計測

ラボスケールで製作したサンプルサイズに合わせた水素ガス透過試験の開発

- 小サイズで高精度を実現する計測機構
 - 限界まで広げたガス印加面積(状況に応じて変更可能なホルダー機構)
 - 平行ネジシール機構
 - 高精度ダイヤフラム式圧力計(高透過⇔低透過用を使い分ける)
 - 温度制御システム
- 水素ガス試験を安全に実施
 - $\Phi 30\text{mm}$ のサンプルを測定可能な2重O-Ring機構(横漏れVent機構付き)
 - 内部防爆対策、ガス検知によるリリース機構、その他耐水素材料を使用

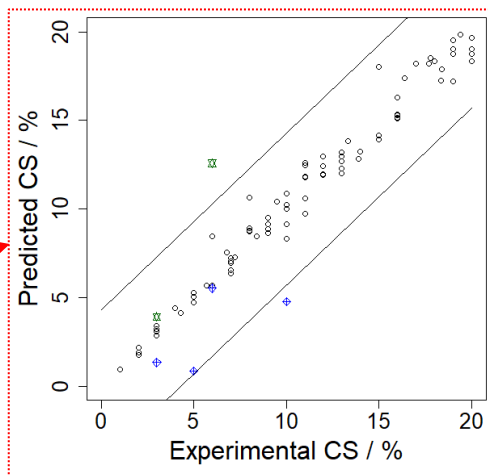
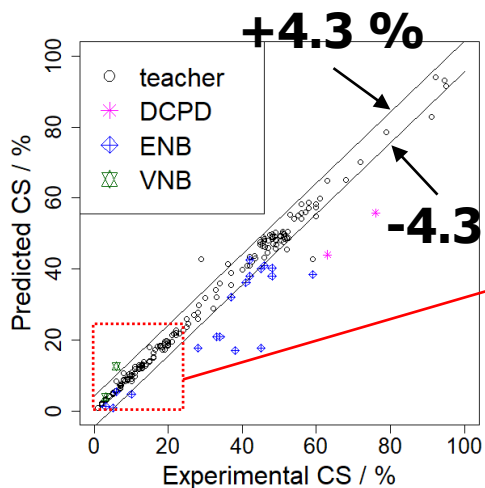
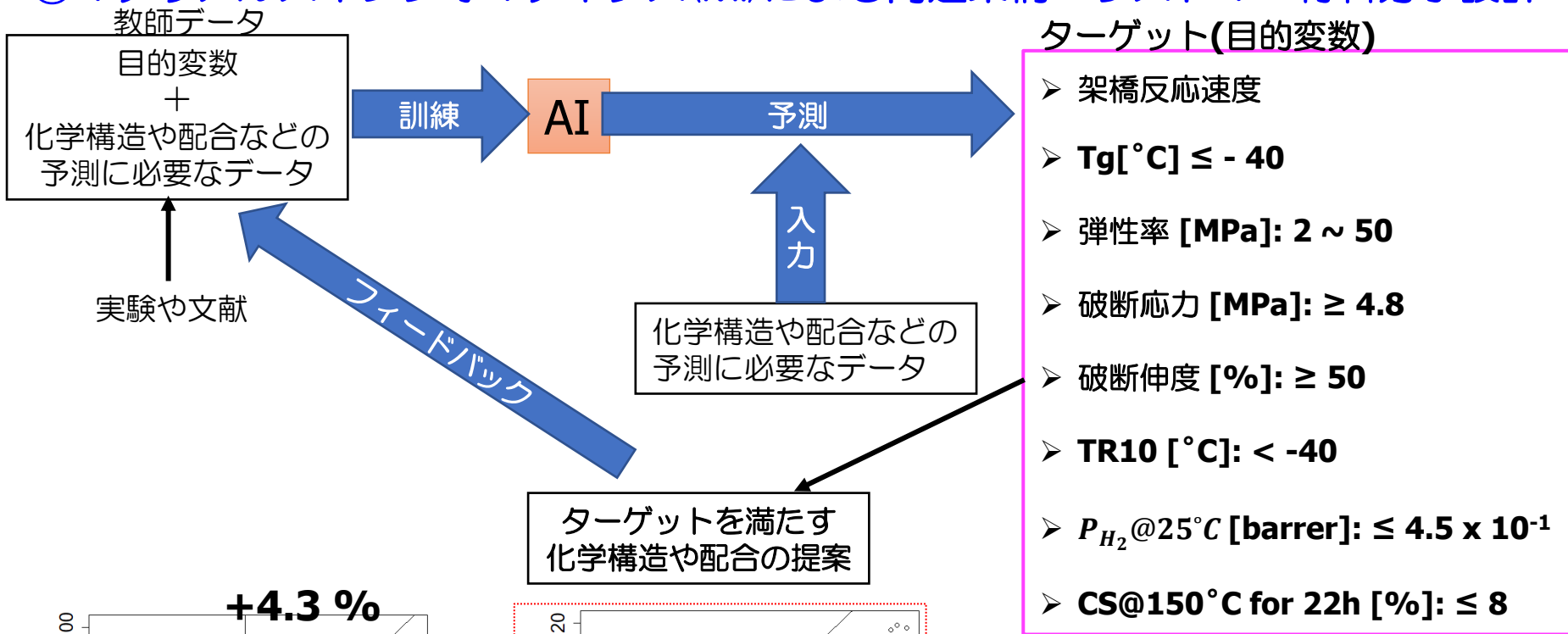


開発中水素透過試験装置の概略

3. 研究開発成果について (6)

(九州大学)

④ マテリアルズインフォマティクス(MI)による高速架橋エラストマー材料分子設計



文献情報を教師データとして
EPDM材の圧縮永久歪(CS)予測モデルを作成
VNB-EPDM, ENB-EPDM材の
CS目標を満たす配合の提案が可能

4. 今後の見通しについて

2022/7

