

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

／水素利用等高度化先端技術開発

／機能性ナノファイバーフレームワークを基本骨格と
する低コスト・高耐久性電解質複合膜の研究開発

発表者名 川上 浩良

団体名 委託先：東京都立大学法人

再委託先：日本バイリーン（株）

国立大学法人岩手大学 国立大学法人秋田大学

発表日 2025年7月16日

連絡先：川上浩良 東京都立大学 e-mail : kawakami-hiroyoshi@tmu.ac.jp

1. 実施期間

開始：2020年10月

終了：2025年3月

2. 最終目標

燃料電池の本格的な普及には、電池性能向上、コストダウン、高耐久化を同時に満たす必要がある。特に、2030年以降を見据えた燃料電池開発では、航続距離1000km以上、出力密度9kW/L、作動最高温度120℃、FCシステムコスト0.2万円/kW、耐久年15年以上などの極めて高い目標が掲げられている。さらに**2030年度燃料電池ロードマップ**が示され、特に電解質膜に関しては幅広い温度、湿度域で高いプロトン伝導性を示し、かつ膜厚は8 μ m、さらに50,000時間の膜耐久性が目標値として設定された。しかし、それぞれの項目毎（で目標が達成できても、

- (1) 電池性能向上とコストダウン
- (2) 電池性能向上と高耐久性
- (3) コストダウンと高耐久性

の間にはTrade-offの関係が成り立つため、最終的に全ての目標値を同時に到達することは極めて困難である。従って、材料設計のコンセプトから(1), (2), (3)を共に満たすことを考慮し、「**プロトン伝導性ナノファイバーフレームワーク (NfF)**」を基本骨格とする高分子電解質複合膜を開発し、最終的には2030年燃料電池ロードマップで示された電解質膜の目標値を達成することが目標である。

3. 成果概要

最終目標を達成するために、3項目から研究を進め以下の成果を得た。

(1) プロトン伝導性NfF複合複合電解質膜の燃料電池特性、特にプロトン伝導度の成果

広い温度、湿度域で高いプロトン伝導性を実現するには、状況に応じて異なるプロトン輸送経路を提供できる電解質膜の開発が不可欠と考え、NfF特性を活かし電解質膜内に**温度、湿度環境に応じて適切にプロトン輸送を行える輸送経路を複数形成**させ、その輸送機序を利用してロードマップ目標値を概ね達成した。

(2) NfF複合複合電解質膜の機械的耐久性と化学的耐久性に関する成果

燃料電池ロードマップで示された「50,000時間に資する電解質膜の耐久性」を実現するためには、電解質膜の機械的耐久性と化学的耐久性を共に満たす必要がある。NfFによる**ガスバリア性の向上**と新規**クエンチ剤**の開発で電解質膜の化学的耐久性を高め、**NfFが持つ優れた機械的特性**を利用して機械的耐久性の向上が可能となり、概ね電解質膜の耐久性は達成した。

(3) 低コスト化に繋がる薄膜化NfF複合電解質膜に関する成果

10 μ m以下の薄膜化を実現するには20を超える成膜パラメータの理解が不可欠である。日立製作所などと**M1解析**を用いて成膜条件の分析を行うことで**1 μ m程度の膜厚まで超薄膜化**することに成功した。

1. 事業の位置付け・必要性

2030年燃料電池ロードマップ目標値:電解質膜

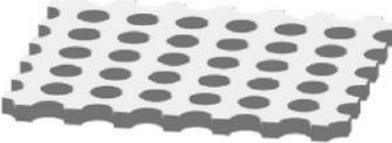
プロトン伝導度:0,032 (S/cm) at 120°C and 30%RH

膜厚:8μm

FCスタック耐久時間:50,000 [h]

**補強層
(機械劣化)**

微多孔質



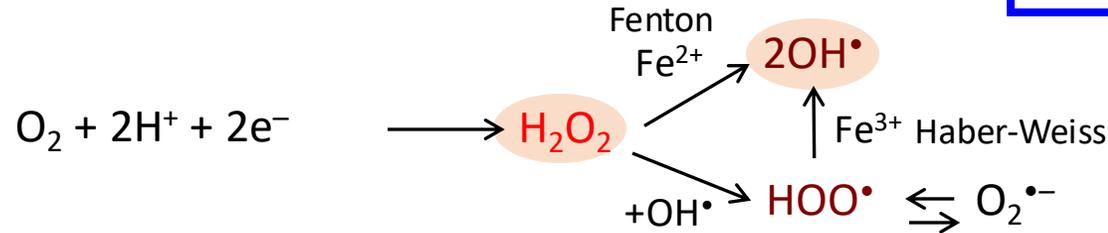
- (1) 有効面積の減少を補う
- (2) 電解質ポリマーとの親和性 etc.
- (3) 電極との接合性

ナノファイバー

- (1) 電解質ポリマーとの親和性
- (2) 電極との接合性 etc.



**クエンチ剤
(化学劣化)**



- (1) 膜内の流動性を抑制
- (2) 伝導度の低下を抑制
- (3) 強酸下状態での安定性 etc.

電解質膜内で起きるラジカル反応

超薄膜成膜方法

ナノファイバーからなる超薄膜の成膜方法は報告がない

1. 事業の位置付け・必要性

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には**高価なePTFE 2からナノファイバーへ移行**する計画が示されており、申請者らの研究の方向性は海外よりかなり先行して実施してきた（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、プロトン輸送などの電池特性の向上までには至っていない（DOEも同様の傾向）。

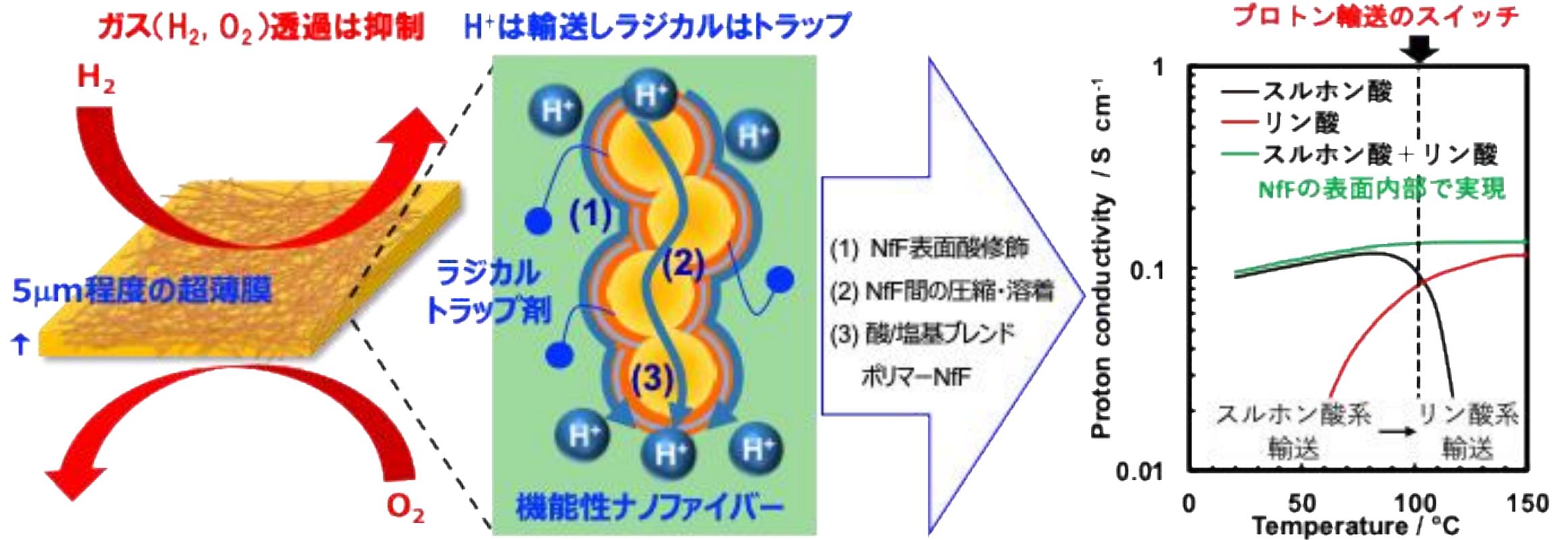
従って、申請者らが提案する**機能性NfF**は、**膜の補強機能**に加え、**プロトン輸送をアシストしガスバリア性を高め**、かつ将来的には**ラジカルクエンチ剤も固定化**され、膜の**超薄膜化**も促す革新的なNfFの開発であるため、コンセプトの新規性、独創性に加えて、その性能面でも競合する開発技術や研究課題に対して十分な優位性を保っている。

電解質膜にナノファイバーを用いた研究開発動向

	EU, DOEなど	本プロジェクト
補強層	対応	対応
伝導度	—	プロトン輸送アシスト
ガスバリア性	対応	対応
薄膜化	—	1 μ m程度可能

1. 事業の位置付け・必要性

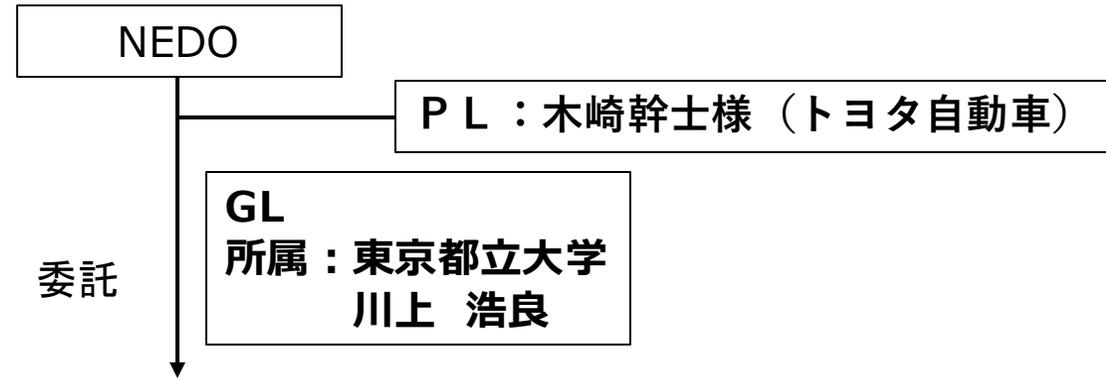
【研究のコンセプト】



120°C, 30%RHでプロトン伝導性を維持するには、**スルホン酸（低温型）**に加えて**リン酸系（高温型）**のプロトン輸送経路を電解質膜内に形成させる必要がある。本提案ではNfF表面へのフィチン酸修飾あるいは**ホスホン化ポリマー**をブレンドしたNfFを作製し、そのプロトン輸送をアシストした。また、化学的耐久性の向上を目指し、NfF上への**クエンチ剤**の固定化も検討した。

2. 研究開発マネジメントについて

研究体制



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

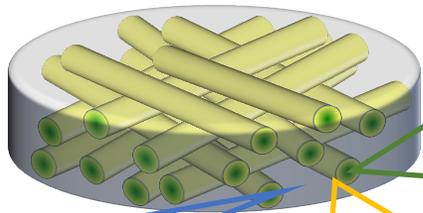
日本バイリーン株式会社

- ◆『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 (2022年度から参画)
- ◆『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』

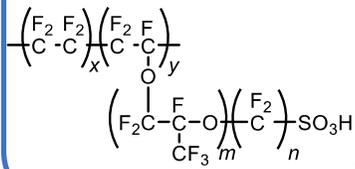
3. 研究開発成果について

(1) プロトン伝導性NfF複合電解質膜のプロトン伝導度

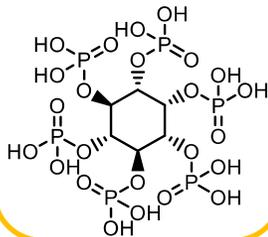
ナノファイバーフレームワーク(NfF)複合電解質膜



マトリクス電解質
(Nafionほか)



表面ドーブ酸
(Phy: フィチン酸)

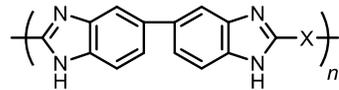


マトリクス/ナノファイバー
界面に効率的なプロトン
伝導パスを形成

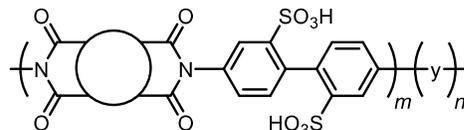
(スルホン酸+リン酸)

プロトン伝導性NfF
【2元ブレンドナノファイバー】

- ① 塩基性ポリマー
(PBI: ポリベンズイミダゾール)

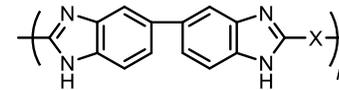


- ② スルホン化ポリマー
(SPI: スルホン化ポリイミド)

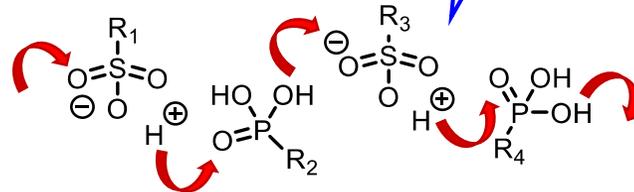


プロトン伝導性NfF
【3元ブレンドナノファイバー】

- ① 塩基性ポリマー
(PBI: ポリベンズイミダゾール)

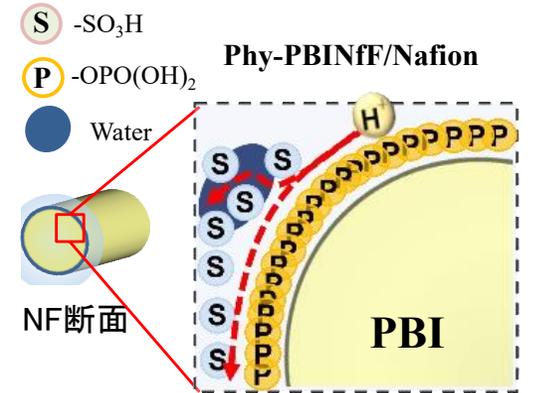


- ② スルホン化ポリマー
③ ホスホン化ポリマー

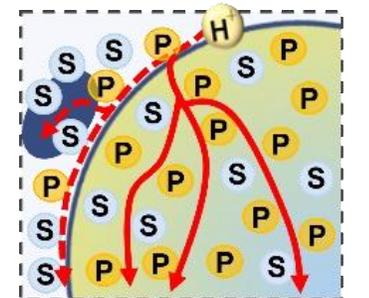


ナノファイバー内部に高温・低湿度におけるスルホン酸-ホスホン酸基間の効率的なホッピング伝導パスを形成¹⁾

¹⁾ H. Kawakami, et al., J. Mater. Chem. 22, 23767 (2012)



ホスホン化高分子・スルホン化高分子・Phy-PBI
3元系ブレンドNfF / Nafion



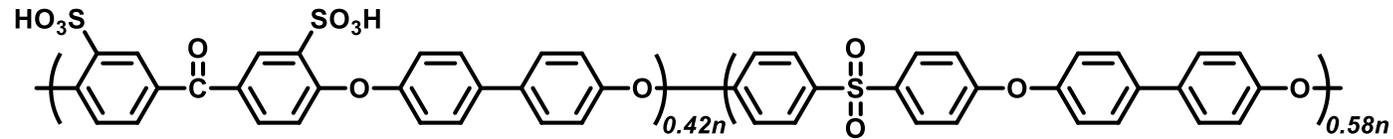
表面だけでなくNfF内部も
プロトン輸送として利用

3. 研究開発成果について

(1) プロトン伝導性NfF複合電解質膜のプロトン伝導度

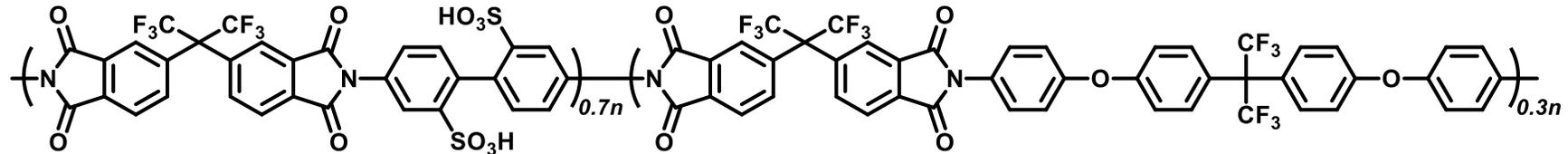
2元系ブレンドNfF

✓ Phy-SPAES:PBI 2元系ブレンドNfF

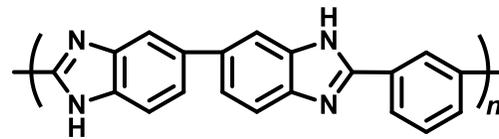


スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン
(SPAES)

✓ Phy-SPI:PBI 2元系ブレンドNfF

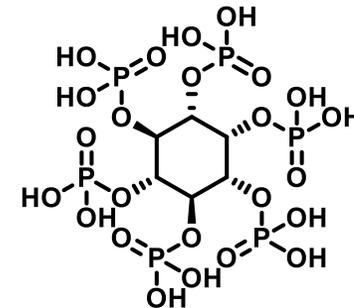


スルホン化ポリイミド
(SPI)



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

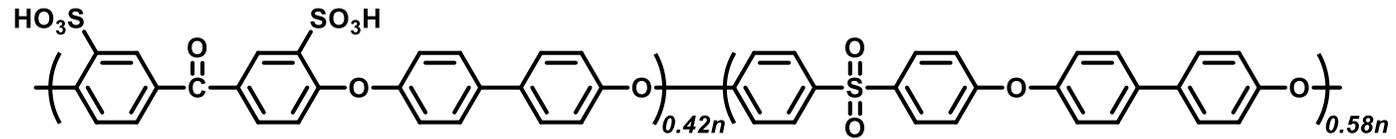


3. 研究開発成果について

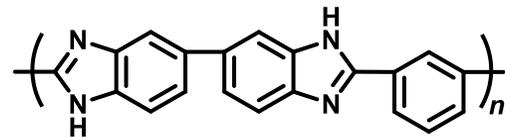
(1) プロトン伝導性NfF複合電解質膜のプロトン伝導度

3元系ブレンドNfF

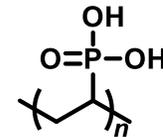
✓ PBI:SPAES:PVPA 3元系ブレンドNfF



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)

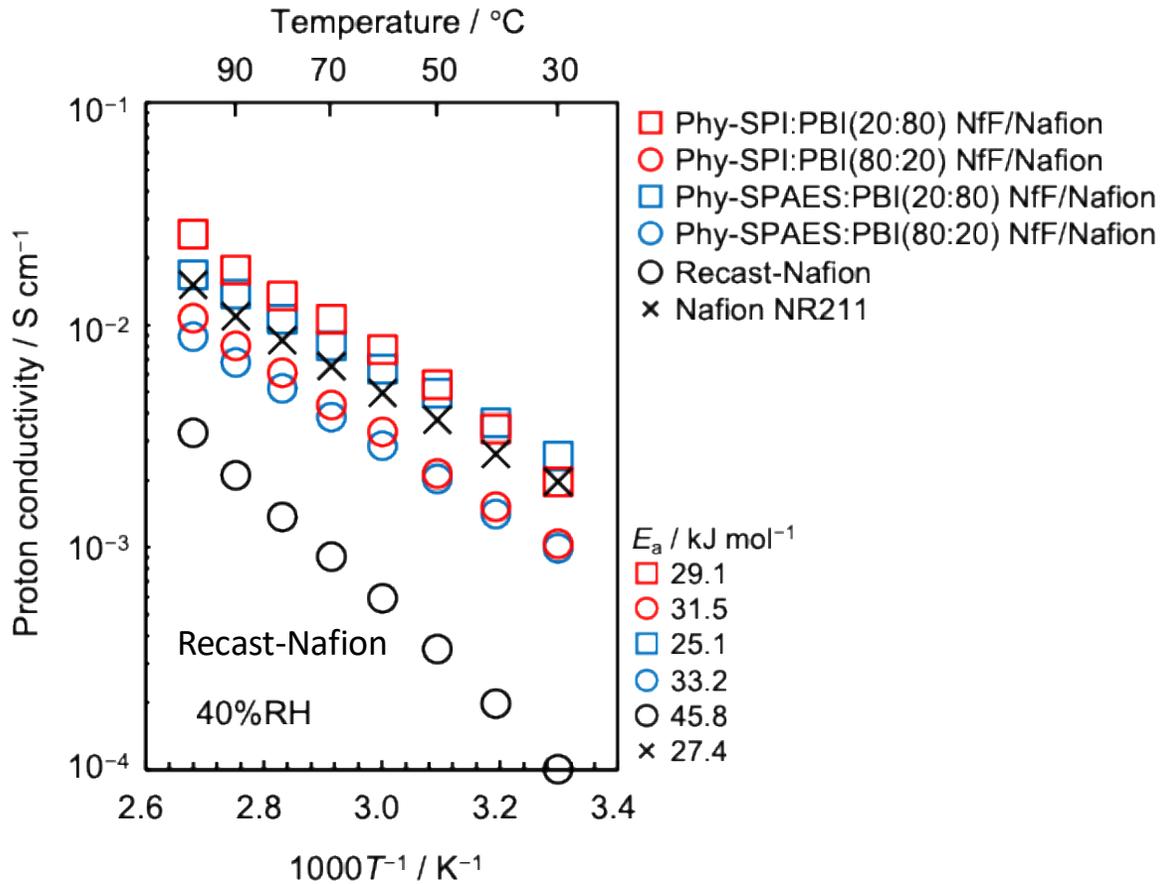


ポリビニルホスホン酸
(PVPA)

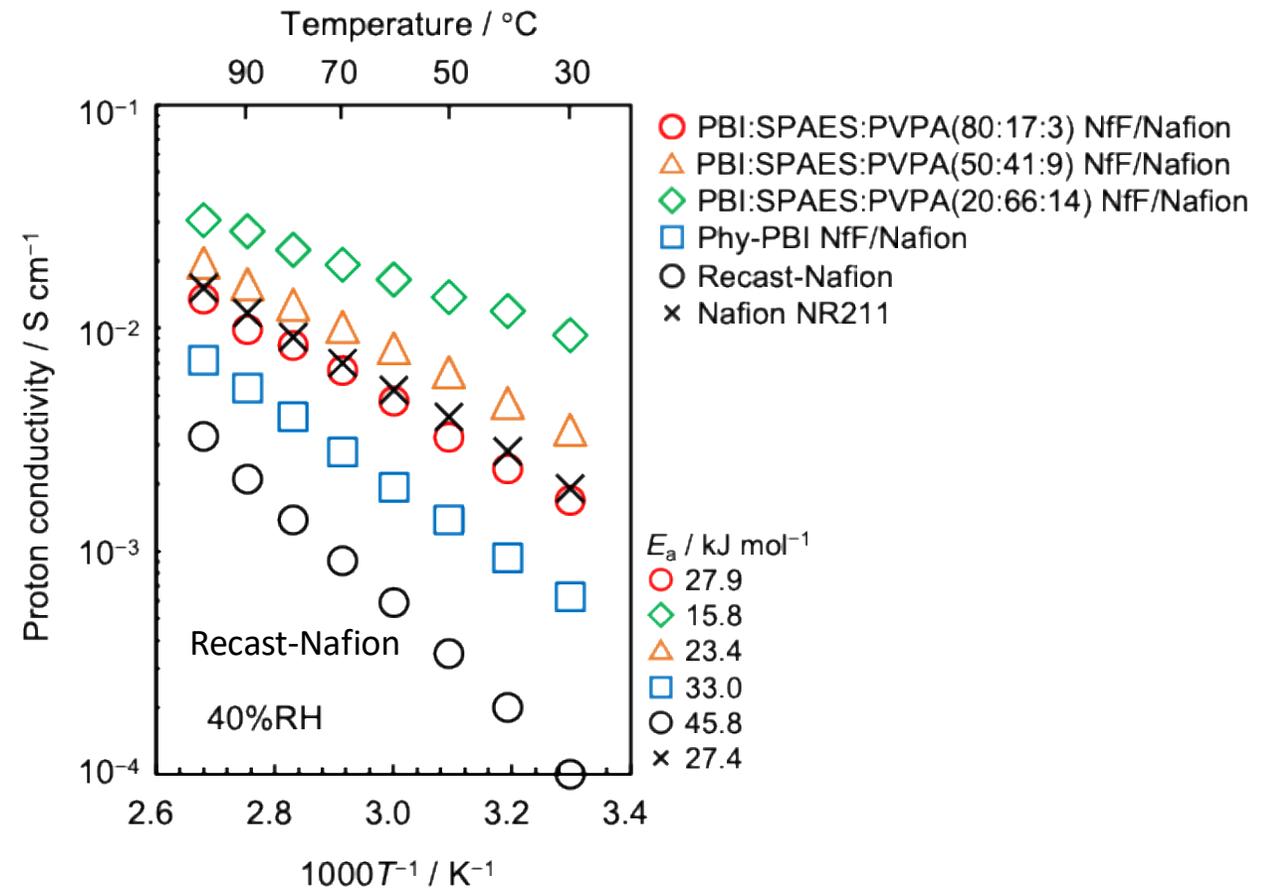
3. 研究開発成果について

(1) プロトン伝導性NfF複合電解質膜のプロトン伝導度

2元系ブレンドNfF複合電解質膜



3元系ブレンドNfF複合電解質膜



高温, 低湿度条件でのプロトン輸送アシスト

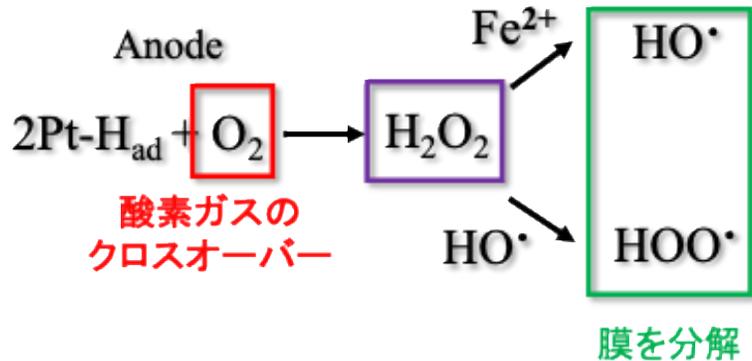
3. 研究開発成果について

(2) NfF複合複合電解質膜の機械的耐久性と化学的耐久性

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)

ラジカルクエンチ剤

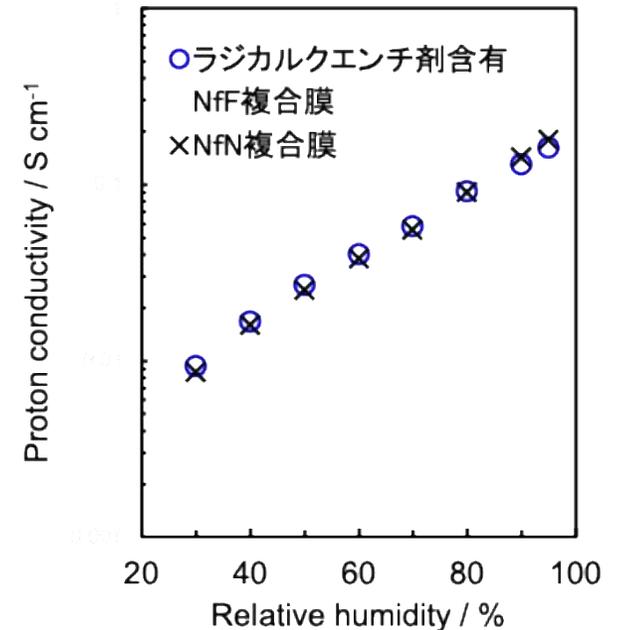


	過酸化水素分解能(中性)	酸性下での溶解性
Q1	350	低
Q2	280	低
Q3	56	低
Q4	1.9	低
Q5	0.3	低
Q6	22	低
Q7	2100	高
Q8	1200	高
Q9	350	高
Q10	110	高
CeO ₂	2.9	高

過酸化水素を分解している様子

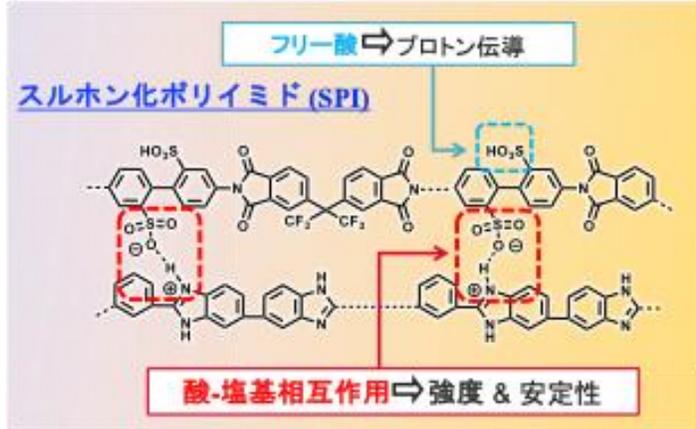


プロトン伝導度

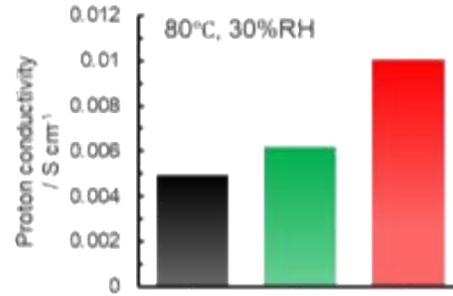


3. 研究開発成果について

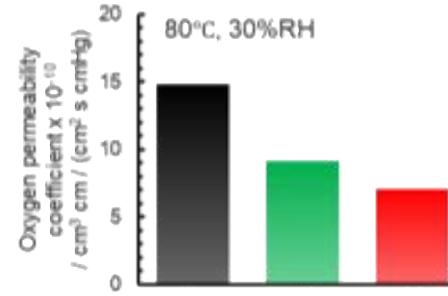
(2) NfF複合複合電解質膜の機械的耐久性と化学的耐久性



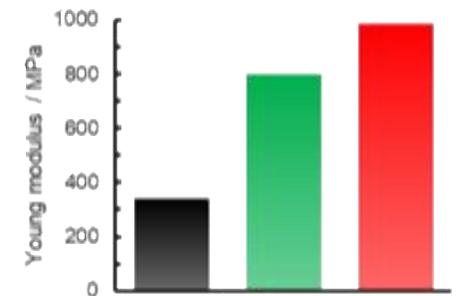
プロトン伝導度



ガス透過性

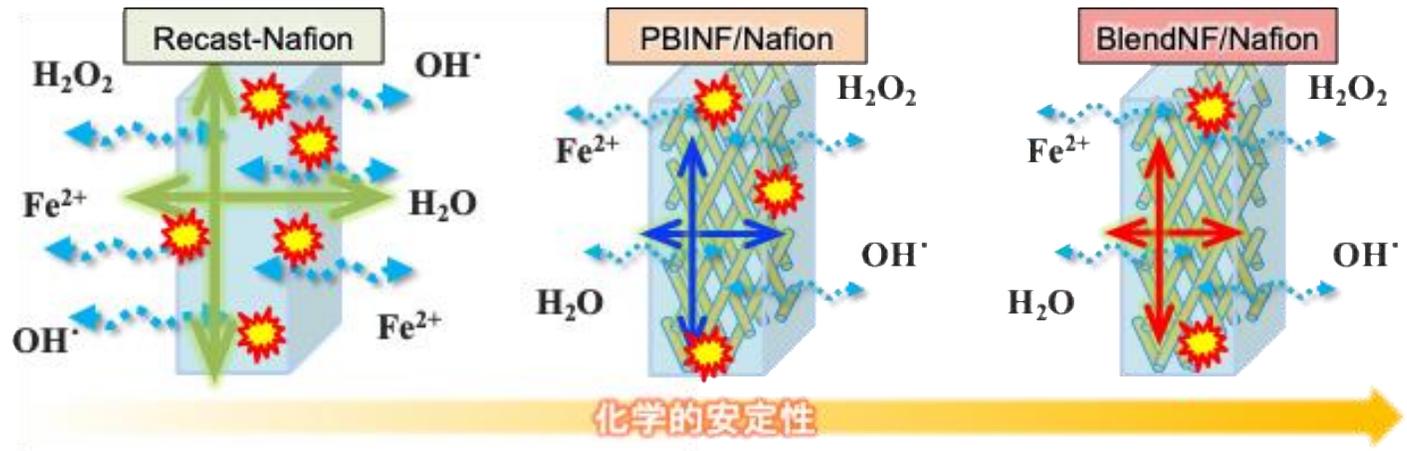
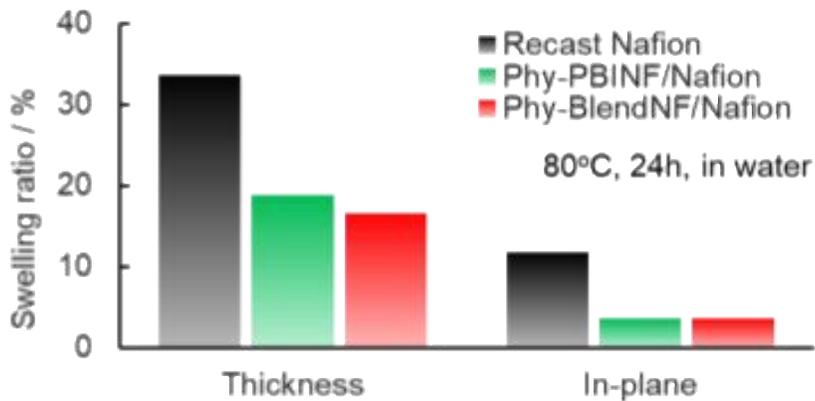


機械強度



■ Recast-Nafion ■ Phy-PBINF/Nafion ■ Phy-BlendNF/Nafion

膜の膨潤

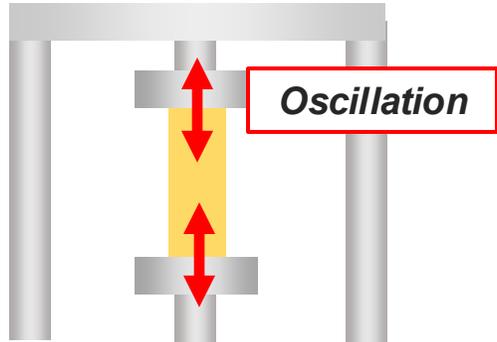


ブレンドNFはガスバリア性, 膜膨潤, 機械的強度などで優位

3. 研究開発成果について

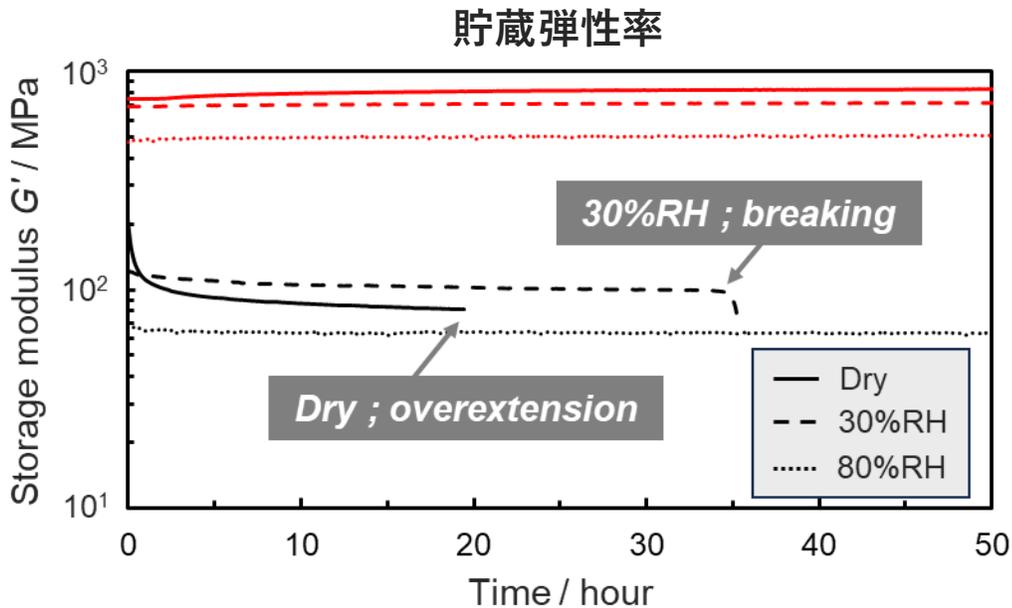
(2) NfF複合複合電解質膜の機械的耐久性と化学的耐久性

機械的疲労耐久性試験



機械的ストレスによる劣化

- ・ 温度 : 80 °C
- ・ 湿度 : **Constant (dry, 30%RH or 80%RH)**
- ・ 応力 : 2 MPa constant
- ・ 周波数 : 50 Hz

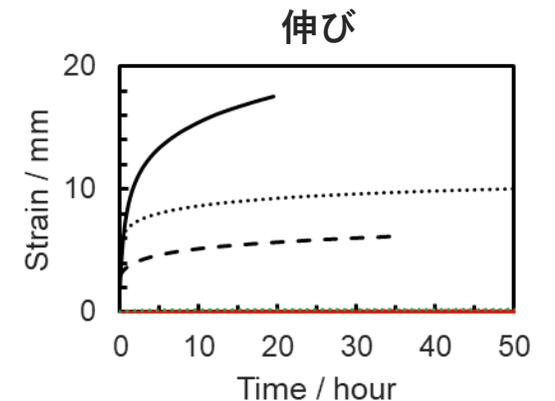
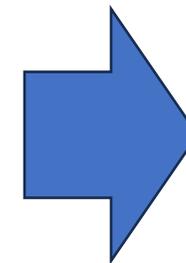


— BlendNF/Nafion
— NR212 (Nafion)

湿度変化による劣化

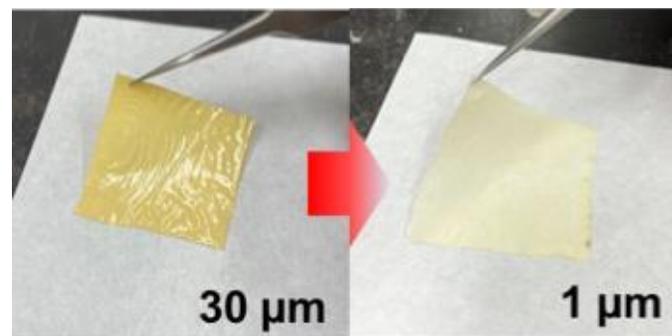
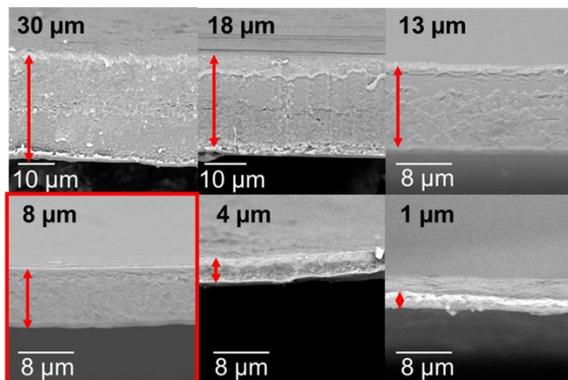
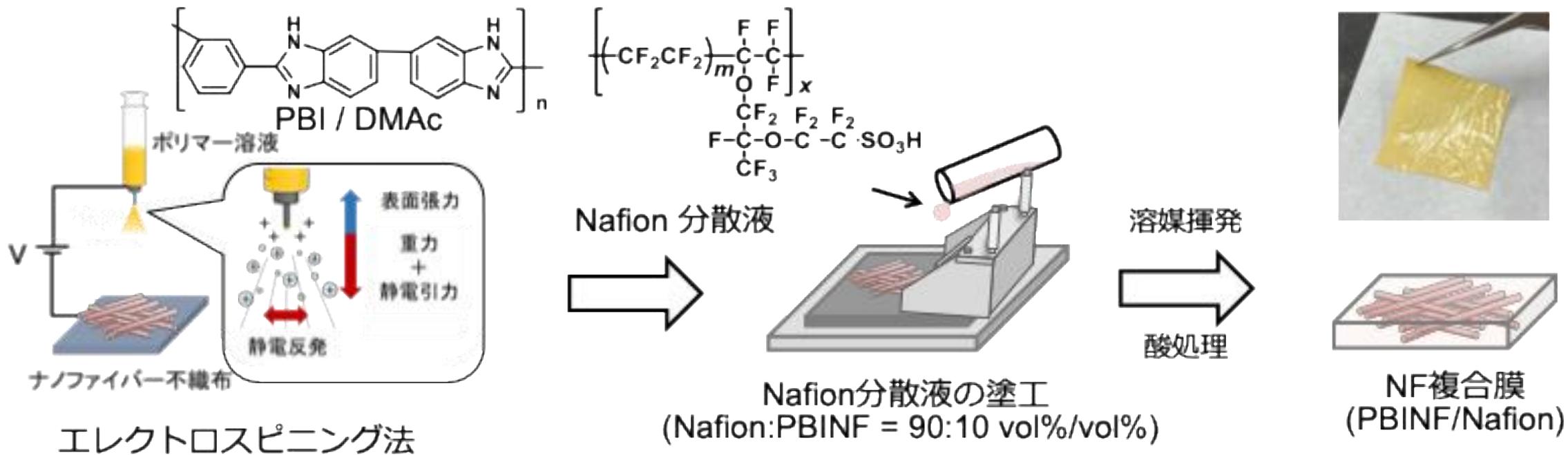
- ・ 温度 : 80 °C
- ・ 湿度 : **80%RH (wet) ⇄ 0%RH (dry)**
- ・ 応力 : 1.5 MPa constant
- ・ 周波数 : 50 Hz

BlendNF/Nafion NR212
150時間以上完走 30分で伸びる



3. 研究開発成果について

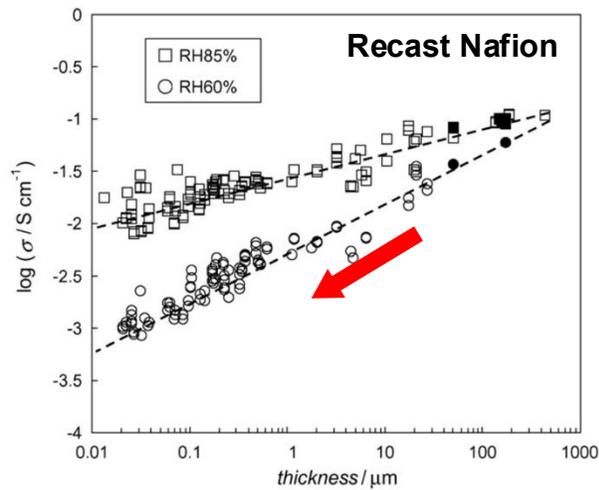
(3) 超薄膜化NF複合電解質膜の作製



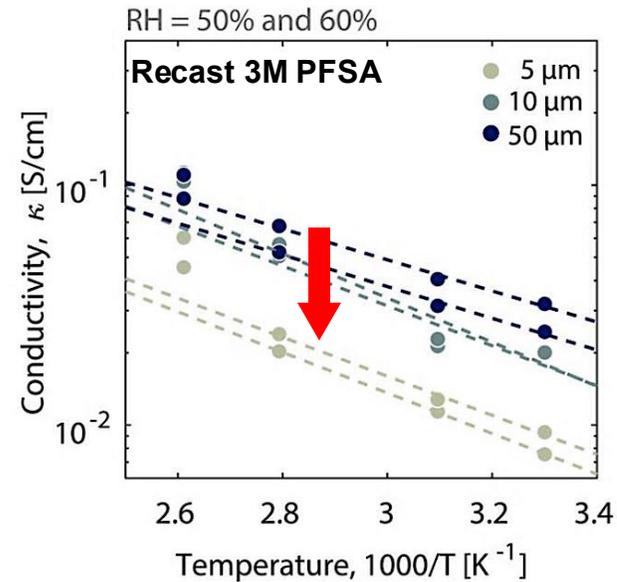
3. 研究開発成果について

(3) 超薄膜化NfF複合電解質膜の作製

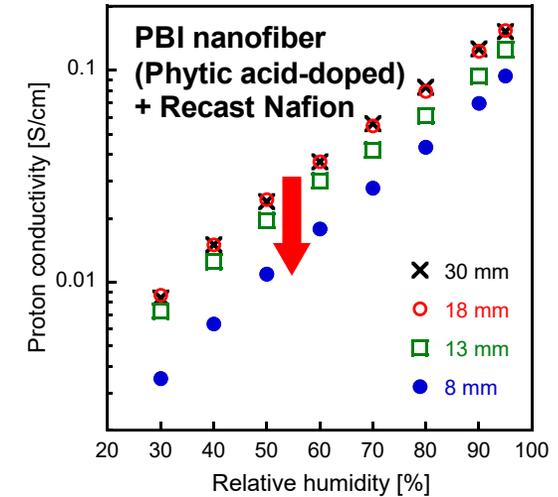
電解質膜のプロトン伝導性 vs 膜の薄膜化



Z. Siroma et al., *J. Power. Sour.*, **2009**, 189, 994-998.



X. Luo et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, 168, 104517.



都立大data

プロトン伝導度には膜厚依存性がある

3. 研究開発成果について

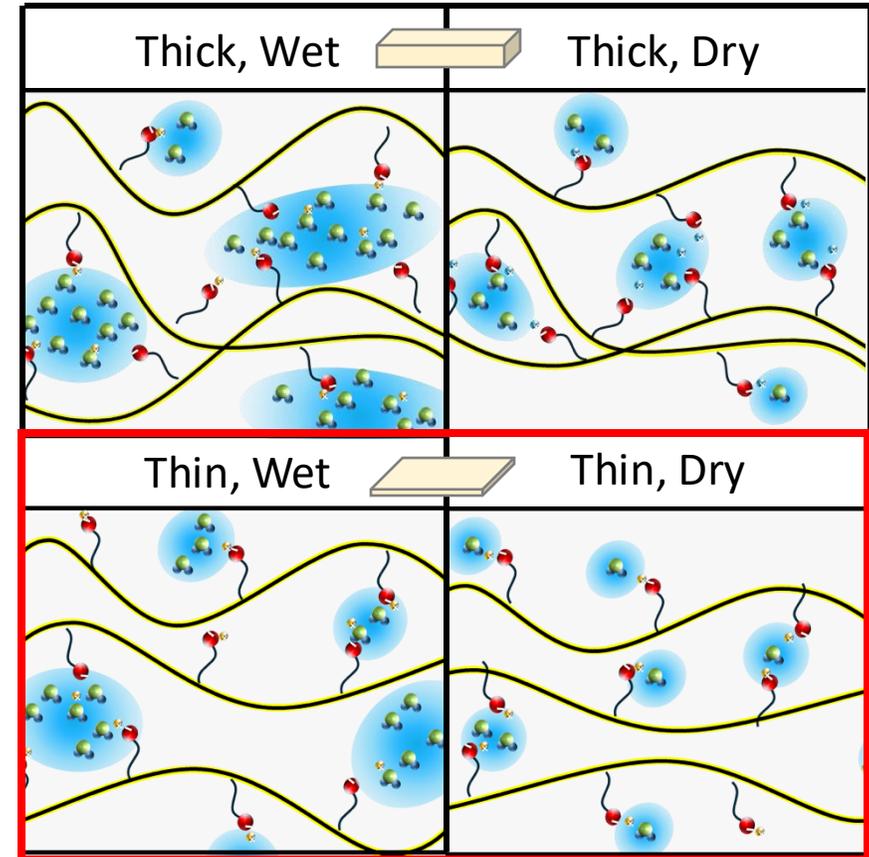
(3) 超薄膜化NfF複合電解質膜の作製

高分子鎖の運動性

	30 μm	18 μm	13 μm	8 μm
$T_{\alpha} / ^{\circ}\text{C}$	89.5	87.4	98.1	109.5

$$\lambda = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{acid groups}]}$$

	30 μm	18 μm	13 μm	8 μm
30%RH	2.0	2.0	1.6	0.87
60%RH	3.5	3.4	2.1	2.1
90%RH	8.3	7.2	5.3	3.2

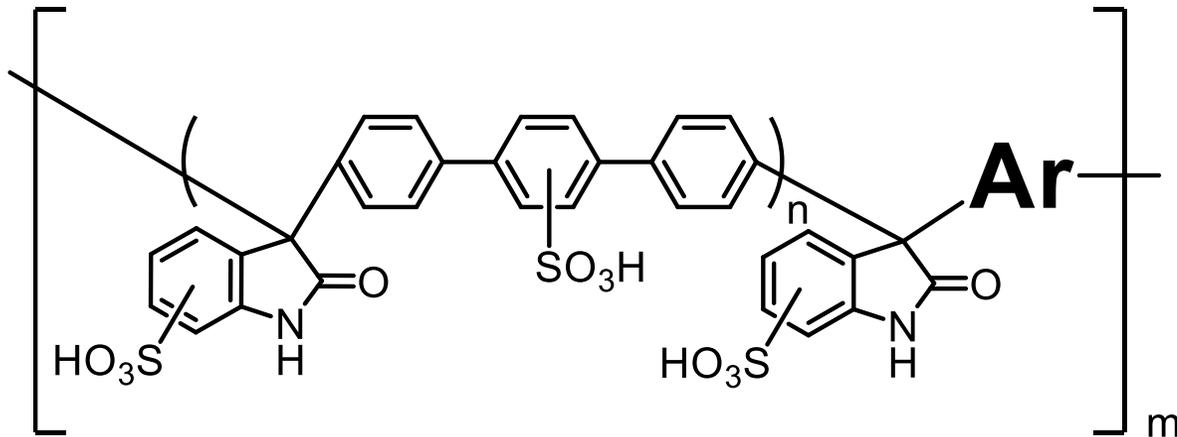


水取り込み量, 高分子の相分離

3. 研究開発成果について

(3) 超薄膜化NfF複合電解質膜の作製

課題解決に向けた新規非フッ素系電解質材料の開発

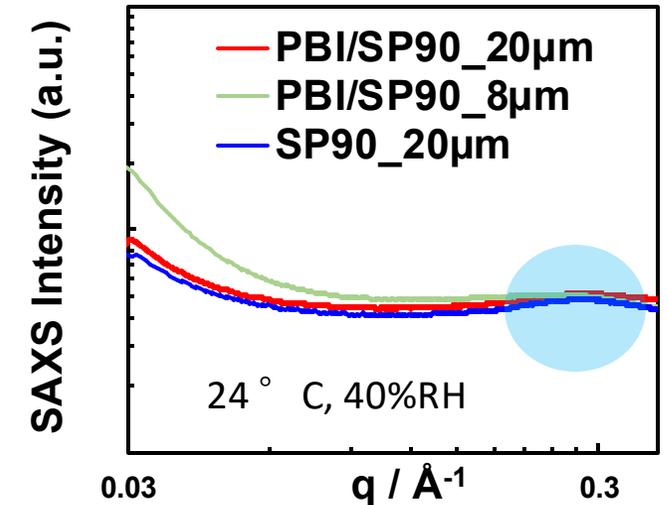
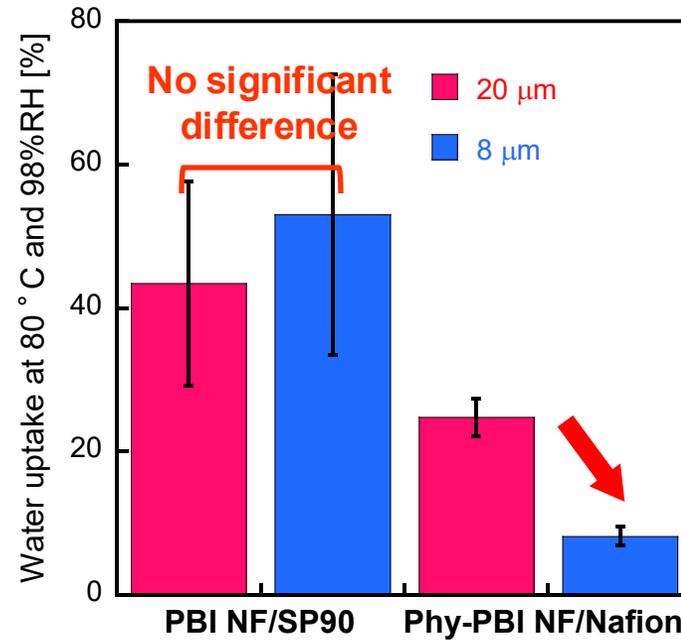
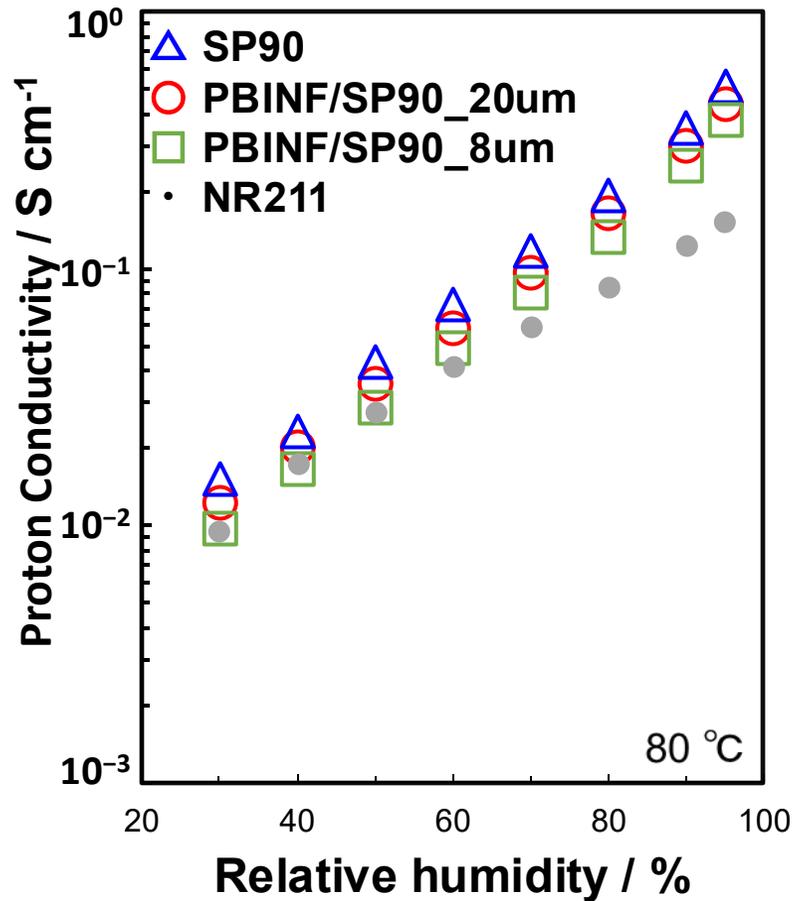


Patent

- 主鎖に屈曲構造を導入：水保持
- IEC < 3.0 (meq/g)
- 水に不溶でアルコールに可溶
- プロトン輸送が過度な相分離に依存しない

3. 研究開発成果について

(3) 超薄膜化NfF複合電解質膜の作製



8μm膜厚 (2030年目標膜厚) のNfF複合電解質膜でプロトン伝導度を概ね達成

研究業績

(1) 論文：6報

(2) 学会発表：41報

(3) 依頼講演：8報

(4) 学会賞受賞：5報

(7) 特許：7件

今後の課題と対応方針

燃料電池ロードマップ2035年の目標値達成に向けて

(1) 薄膜化によるプロトン伝導性の低下

M1解析等を用いた成膜条件の最適化 NfFによる強力なプロト輸送アシスト
伝導度が膜厚に依存し難い非フッ素系高分子材料の開発

(2) 電解質膜の化学的耐久性

化学的耐久性に優れた非フッ素系高分子材料の開発
クエンチ剤の開発 NfFによるガスバリア性の向上

(3) 超薄膜電解質膜の製造

ロボットを導入した成膜方法 要素部材の最適な複合化