

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/広い温度範囲で作動可能なリン酸固定型極薄ハイブリッド電解質膜の研究開発

団体名：国立大学法人豊橋技術科学大学、兵庫県公立大学法人

発表日：2025年7月16日

研究開発テーマA

「プロトン酸導入PBI系高分子の開発」兵庫県立大学・遊佐真一が担当

研究開発テーマB

「リン酸固定型極薄電解質膜の開発」豊橋技術科学大学・松田厚範が担当

プロトン酸導入PBI系高分子の特性評価を行うと共にプロトン酸固定無機ナノフィラーを作製して高分子に添加し、リン酸固定型極薄ハイブリッド電解質膜を開発した。

1. 背景・目的・目標

FCV やHDVの高性能化には、100 °C以上・低湿度で安定に伝導する電解質膜が必要である。しかし従来のポリベンゾイミダゾール（PBI）膜は、リン酸が浸出し、触媒被毒が起こる。本研究はリン酸基をPBI主鎖に共有結合した新規高分子と、酸固定無機フィラーを複合化した「リン酸固定型極薄ハイブリッド膜」を創製し、80～140 °Cの広温度域・極低加湿下で10⁻² S cm⁻¹程度の導電率、膜厚10 μm、引張強度50 MPa超の達成を目標とした。

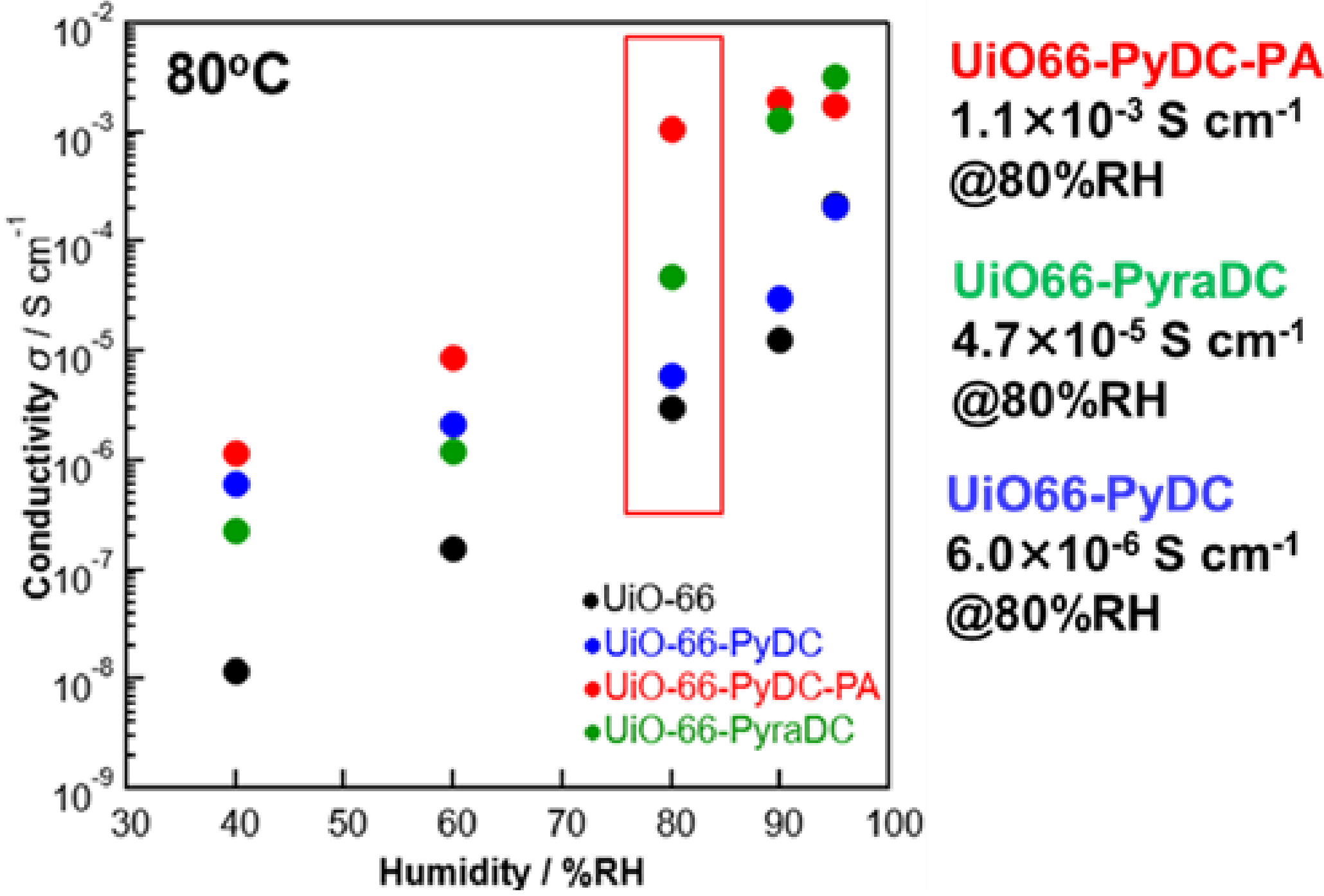
2. 成果

ホスホン酸導入PBI（PTF-PBI）を合成し、リン酸浸出ゼロを確認した。さらに UiO-66Py 10 wt% 添加＋低リン酸ドープ（PADL≒3）により、80 °C-80 %RHで 4.6×10⁻³ S cm⁻¹、120 °C-19 %RHで 2.0×10⁻³ S cm⁻¹、140 °C-11 %RHでも 2.8×10⁻³ S cm⁻¹ を維持した。TiO₂ナノワイヤ添加で機械強度と導電率を同時に向上した。温湿度サイクル2往復後も導電率は低下しなかった。

3. 実用化の見通し・課題

本研究で開発した膜は高温・低湿環境に強く、商用大型FCVや定置型FCの冷却簡素化、システム軽量化に直結する。今後は (1) フィラー分散の均一化、(2) PFAS規制を踏まえたフッ素フリー電解質膜の検討、(3) MEA耐久10 000 h 実証と低コストスケールアップなどが課題となる。これらをクリアすることで、2030 年頃の高温型 PEMFC 市場投入を目指す。

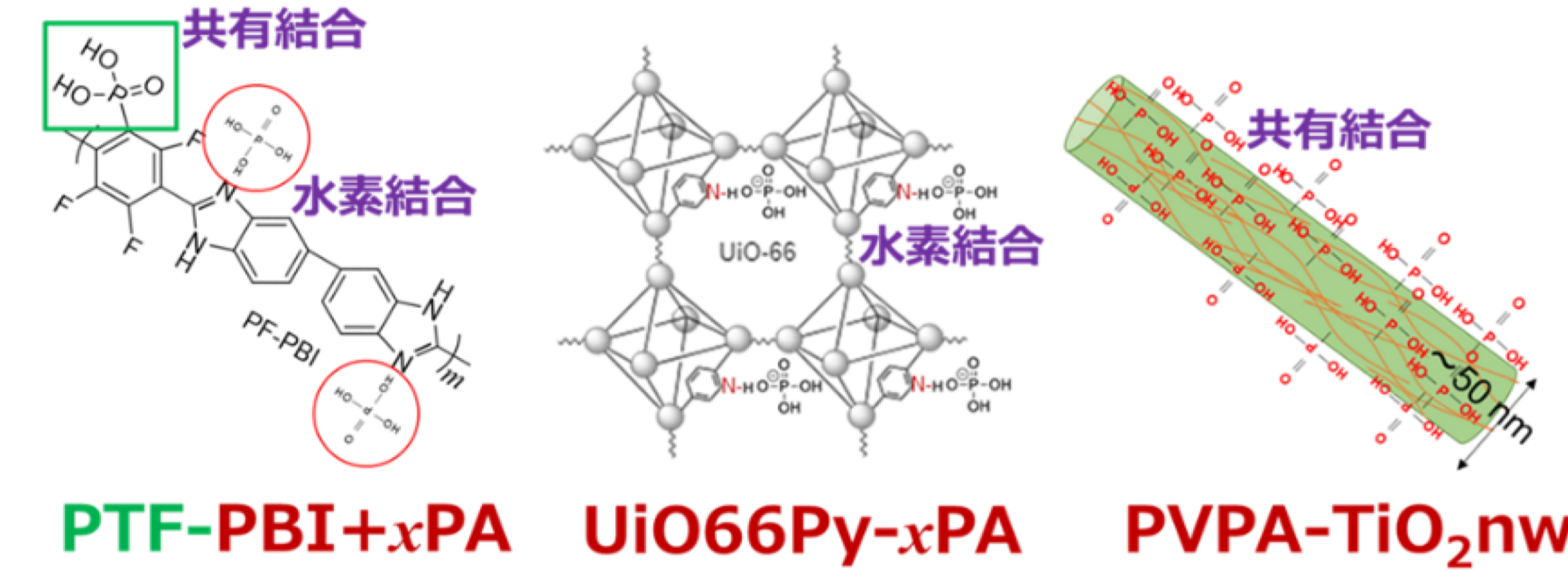
金属有機構造体：UiO66, UiO66PvおよびUiO66Py-PAの合成



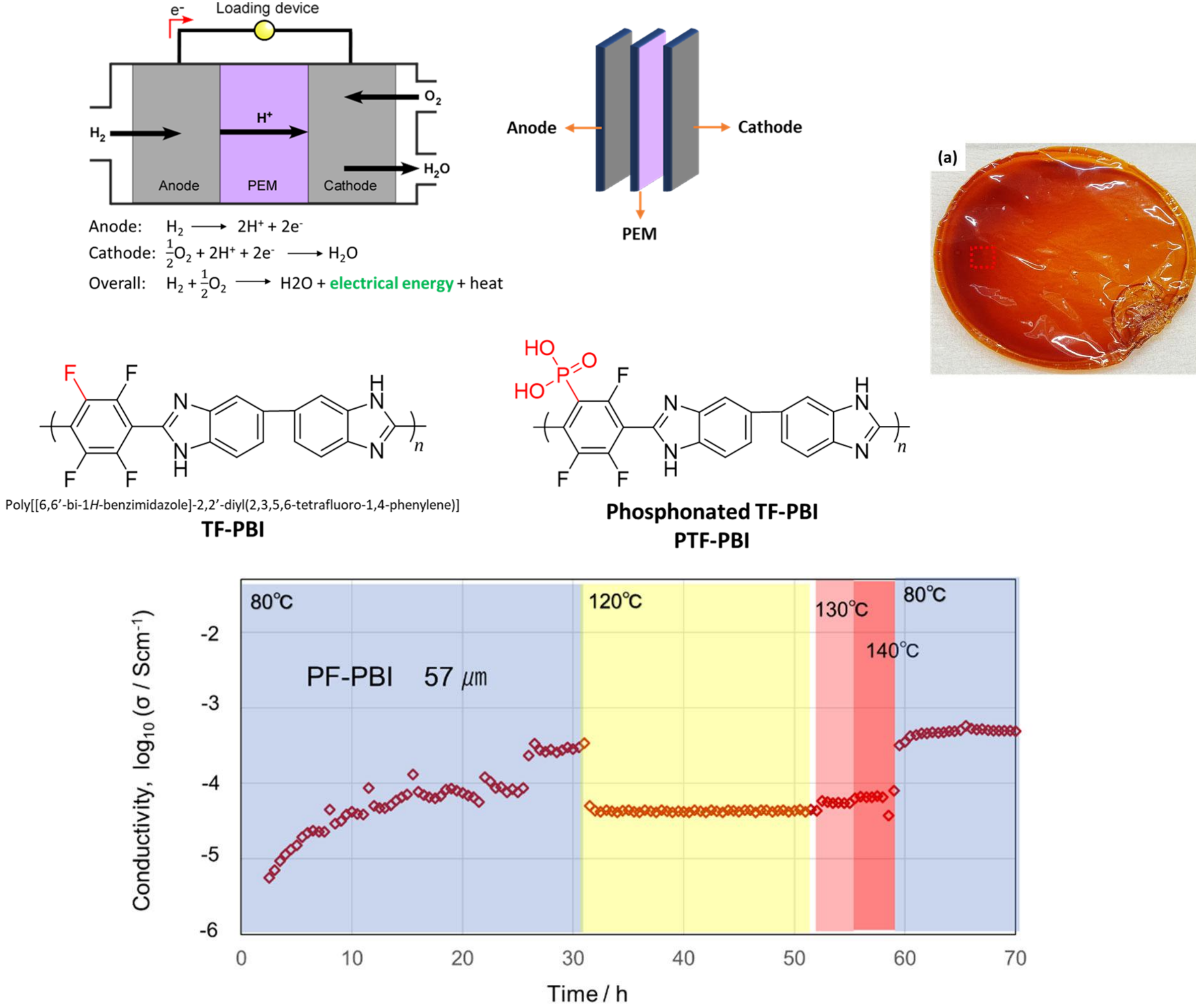
UiO66への窒素原子Nの導入と細孔容積の増大によって導電率が増大、窒素原子NとPAのP-OHの水素結合は、加水分解に対しても安定

戦略

- ① 導電率未達の場合、PBIのNに固定化できるPAを最小限x導入(PF-PBI+xPA)
- ② PAを固定化した金属有機構造体（UiO66Py-PA）は低湿度における導電率をサポート
- ③ 酸化物ナノワイヤは、導電率・薄膜化・機械強度を必要に応じてサポート

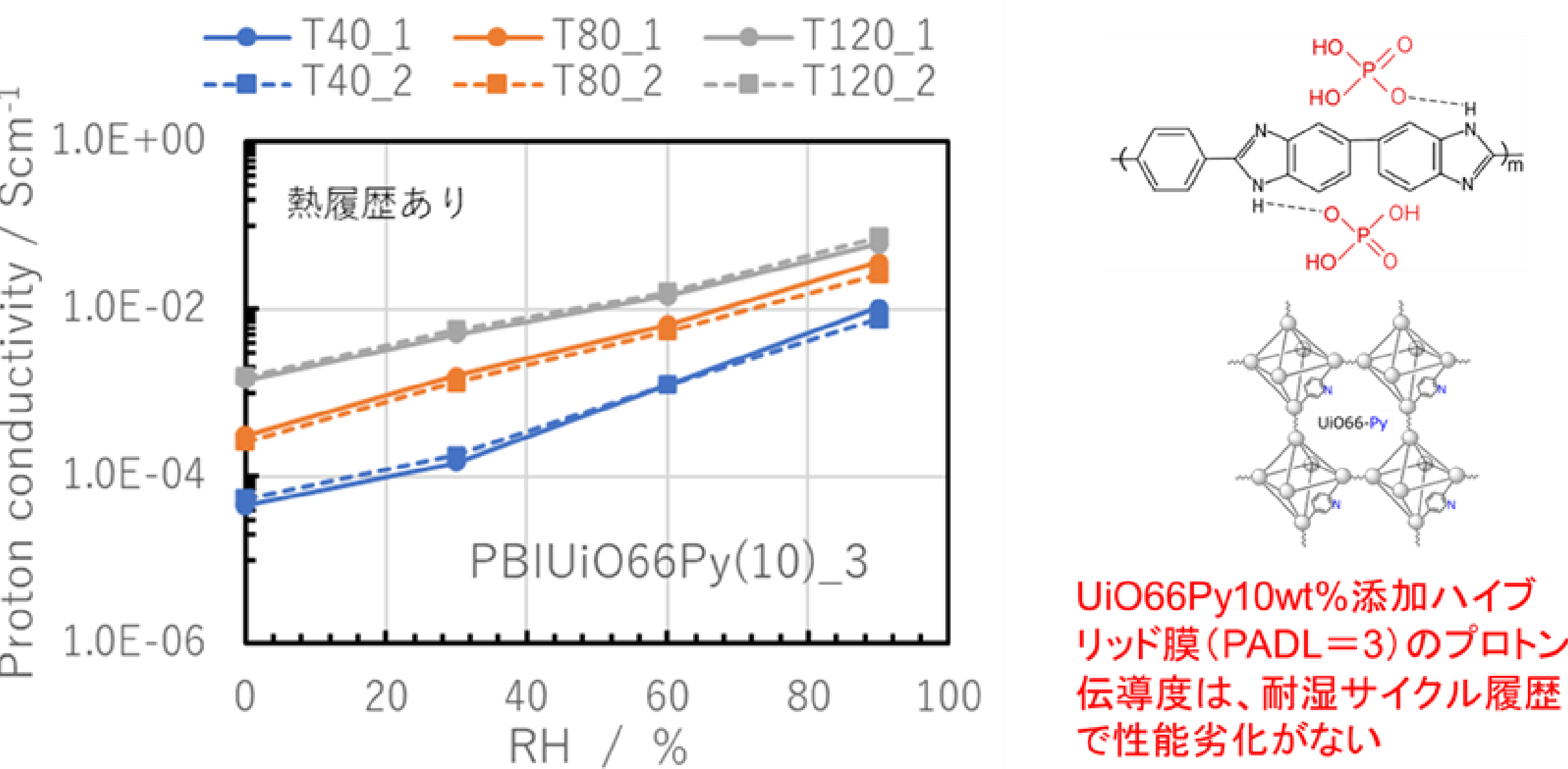


リン酸基を固定したポリベンゾイミダゾール（PFT-PBI）の開発と特性評価



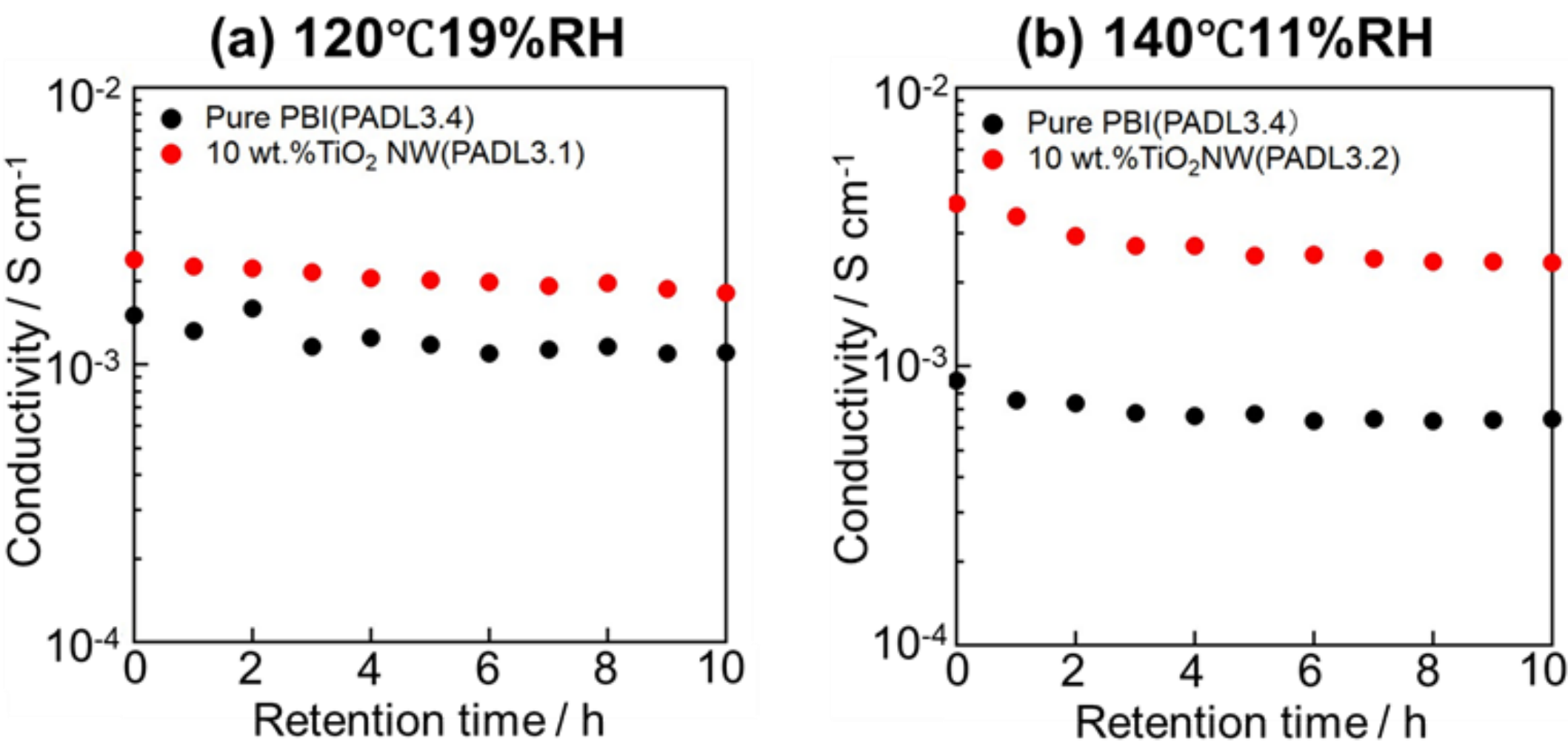
PTF-PBI（膜厚：57 μm）を用いて導電率の連続測定を行った。
1,860 分間80℃, 80%RH で保持：平均の導電率は2.8 × 10⁻⁴ Scm⁻¹
1,200 分間120℃, 19%RH で保持：ほぼ一定の導電率で、4.3 × 10⁻⁵ Scm⁻¹
180 分間130℃, 14%RH で保持：ほぼ一定の導電率で、5.6 × 10⁻⁵ Scm⁻¹
180 分間140℃, 11%RH で保持：ほぼ一定の導電率で、6.6 × 10⁻⁵ Scm⁻¹
720 分間80℃, 80%RH で保持：導電率は4.8 × 10⁻⁴ Scm⁻¹まで上昇

UiO66Pyを添加した低リン酸ドープPBI膜の開発と特性評価

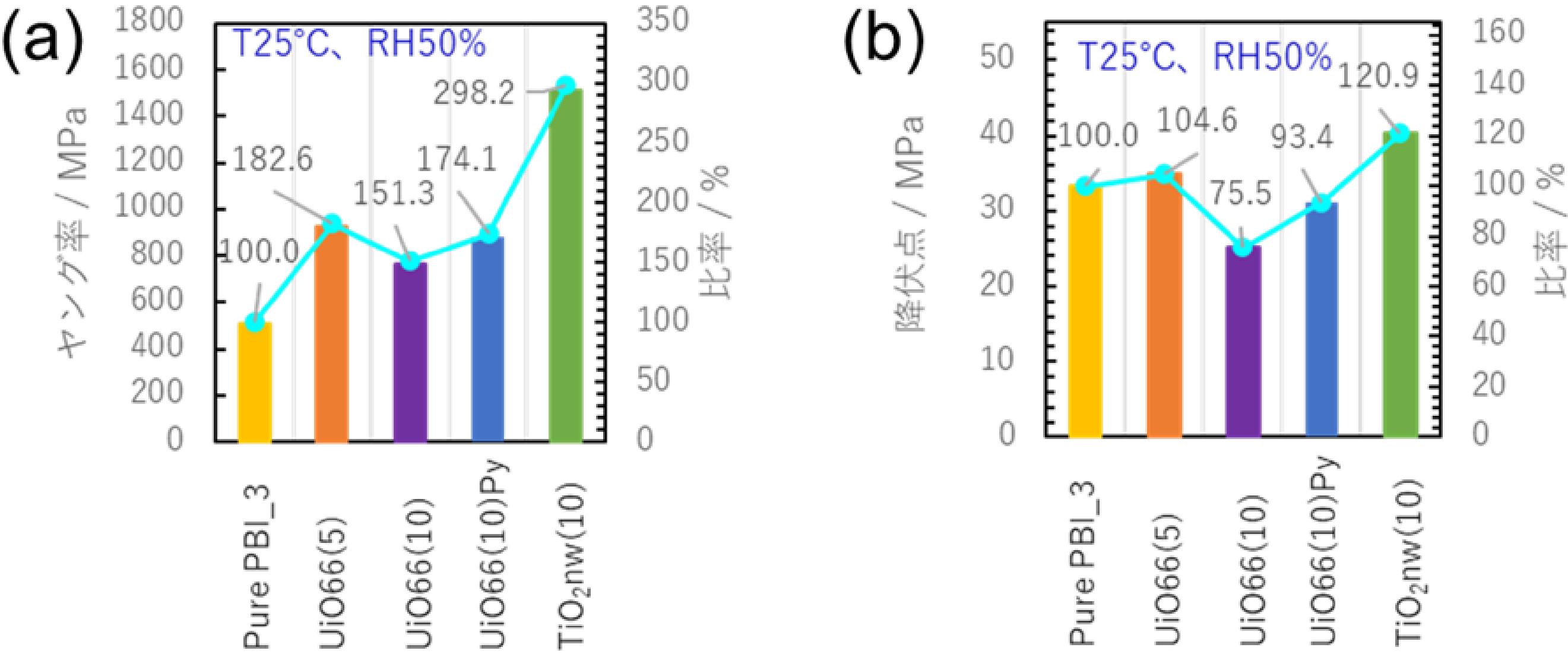


・40℃（0, 30, 80, 90%RH）→ 80℃（0, 30, 80, 90%RH）→120℃（0, 30, 80, 90%RH）を2サイクル繰返しても導電率（☆1.1×10⁻² Scm⁻¹@120℃-90%RH）が変化しない

金属酸化物ナノワイヤ：TiO₂NWの添加効果



TiO₂NWを10wt%添加したPBI膜は高い導電率を安定して示し、その効果は高温低湿度条件下で顕著



TiO₂NWを添加することによって得られるハイブリッド膜のヤング率（弾性率）と降伏点（破断強度）が向上

まとめ： PTF-PBIは、80℃-80%RHで2.8×10⁻⁴ Scm⁻¹、120℃-19%RHで4.3×10⁻⁵ Scm⁻¹の高い導電率と優れた耐熱性を示した。UiO66Pyを10wt%添加したPBIハイブリッド膜（PADL＝3）は、80℃-80%RHで4.6×10⁻³ Scm⁻¹、120℃-19%RHで2.0×10⁻³ Scm⁻¹で、サイクル試験で導電率は低下しなかった。さらに、TiO₂NWの添加により、膜の膨潤率が低下することで機械特性が向上し、膜中のリン酸モル濃度が増大することでプロトン導電率が向上した。今後は (1) フィラー分散の均一化、(2) PFAS規制を踏まえたフッ素フリー電解質膜の検討、(3) MEA耐久10 000 h 実証と低コストスケールアップなどが課題となる。これらをクリアすることで、2030 年頃の高温型 PEMFC 市場投入を目指す。