

無機ナノシートをプロトン電解質に用いた 低温(80°C)動作を可能とする燃料電池

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所
教授 伊田 進太郎

2023年7月20日

燃料電池：発電時にH₂Oのみを生成し、CO₂を排出しない**未来社会のキーデバイス**
トラック、バス、建機や船舶等の大型・商用モビリティ(HDV)の燃料電池化は要

課題

①PEFC HDV vetches

動作温度の高温化：100°C以上

- ・100°C以上の動作で出力低下とセル劣化が加速
- ・有機物から構成される高分子ゆえの熱的・化学的安定性には限界がある
- ・大型の冷却装置(ラジエター)が必要

フッ素フリー化：環境問題

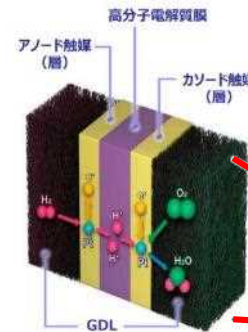
- ・高分子電解質膜：パーフルオロカーボン高分子材料(商品名：ナフィオン)代替え

②SOFC HDV vetches

動作温度の超低温化：200°C以下

- ・高温だと始動に時間がかかる。
- ・物質拡散によるセル劣化
- ・現状では300°Cでは殆ど動作しない。

➤ 従来材料の延長ではない
新しい電解質の探索研究が必要



日野の大型トラック (車両イメージ)



画像出典：日野自動車HP

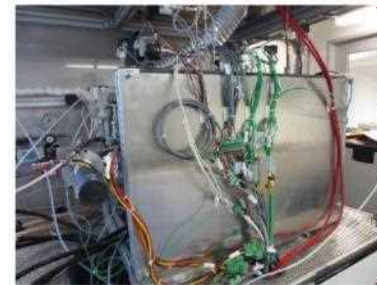


Fig. 9. 1-stack APU system on the test rig.



Transportation Research Procedia 14 (2016) 3676 – 3685

動作温度：800°C、始動まで45分

学術的には中低温で高伝導度のプロトン伝導特性を示す領域はノルビーギャップと呼ばれ、この領域を埋める材料群は現状でも最先端の研究課題

化学的な材料自身の課題:

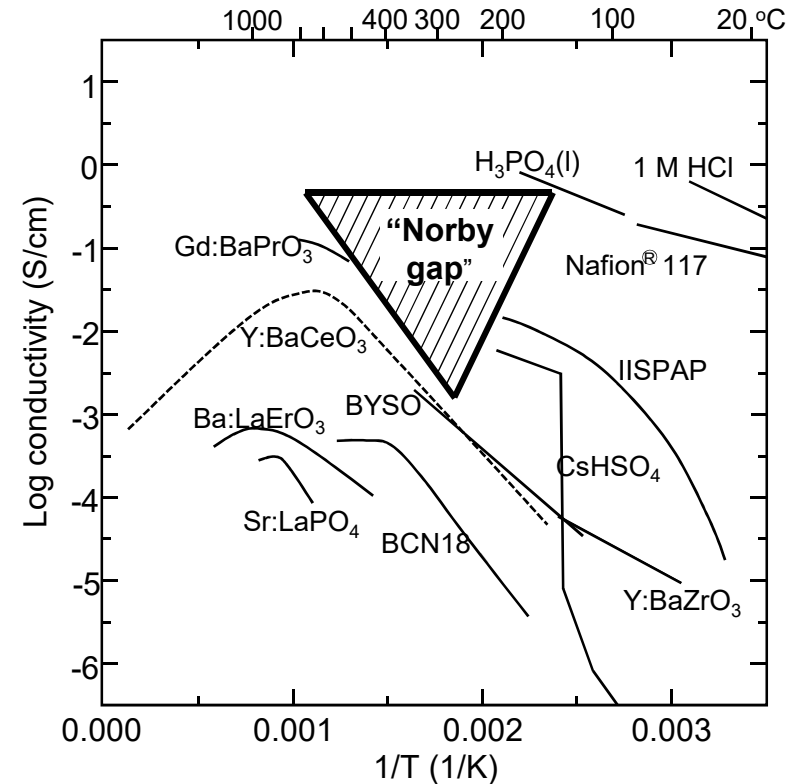
高分子プロトン伝導体:

プロトン伝導の媒体となるスルホン酸基を多数有しているNafionなどの固体高分子電解質膜や不揮発性の酸溶液などは、室温で高い H^+ 伝導を示すが、**中高温では不安定であり分解や気化する。**

セラミックスプロトン伝導体:

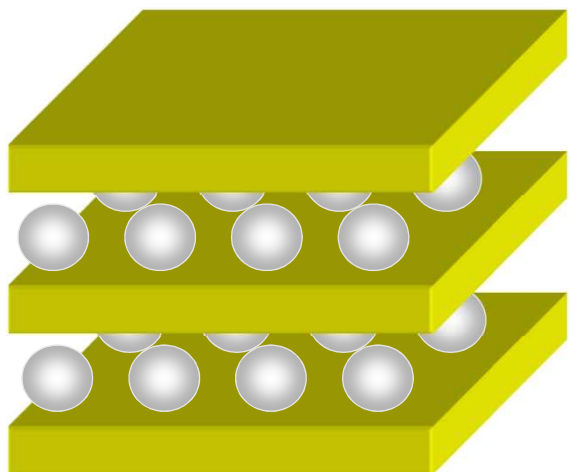
BaCeO₃などのセラミックスプロトン伝導体は高温では塩基である水酸基のプロトンが移動できるため高い伝導度を示すが、**300°C以下の中低温ではプロトンが動かなくなる。**また、BaCeO₃は、400°C以下では**水と反応して分解しやすい**という課題やBaZrO₃系では化学的安定性は比較的高いが**ホール伝導が強くなる**という問題がある。

図. プロトン伝導体におけるノルビーギャップ。
T. Norby, *Solid State Ion.*, 125, 1 (1999).



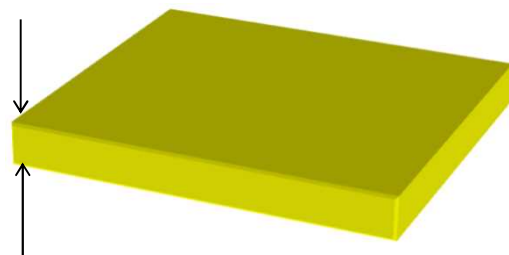
室温～200°Cで動作する電解質の開発には、PEFCとSOFC両者とも、従来材料の延長では解決は難しいと考えられており、電解質材料や開発コンセプトを大きく変えるなどの抜本的な開発が求められている。

Layered compounds



Nanosheets

1 nm



母結晶にはない新しい機能の発現
酸化グラフェン

(J. Am. Chem. Soc. 135, 8097 (2013))

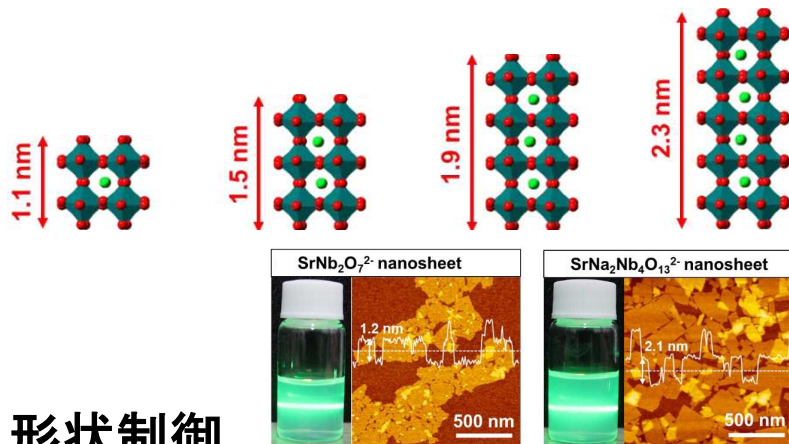
二次元表面の特殊な水素結合により高いイオン伝導性(0.1 S/cm@80°C)を示す

燃料電池の電解質に用いるためには、高いプロトン伝導性に加えて、水素分子バリア性と機械的強度を担保する必要。⇒発電技術に加えて高いナノシート合成技術の両方が必要

実際の燃料電池の電解質としての研究は限られてきた。

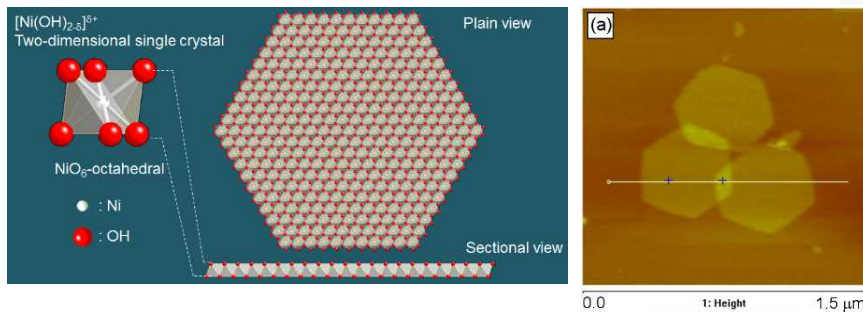
厚さ制御

酸化物ナノシートのペロブスカイト層数が制御された無機ナノシート合成

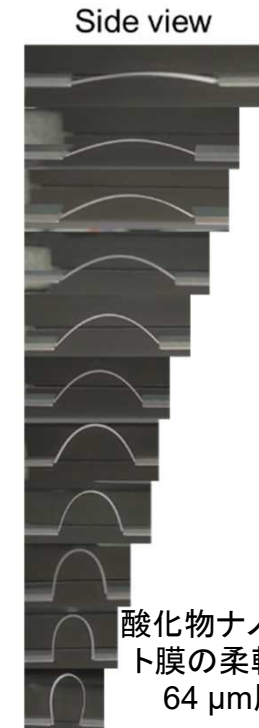
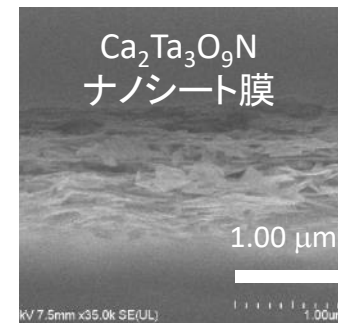
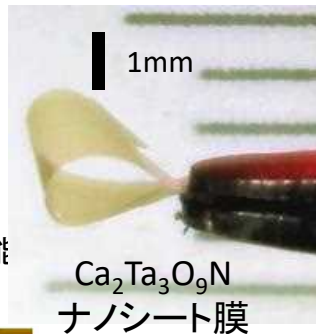
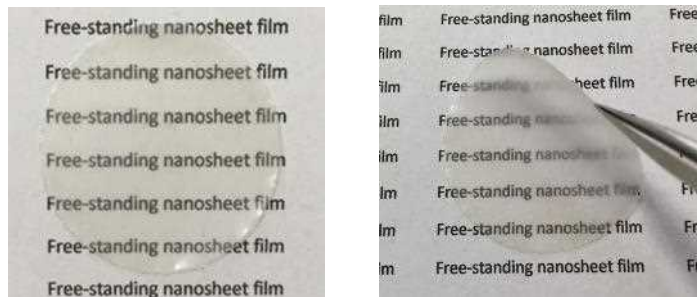


形状制御

厚さ1nmの六角形状ナノシート (ハチの巣状に2D充填も可能)
S. Ida, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 43, 14038 (2008).

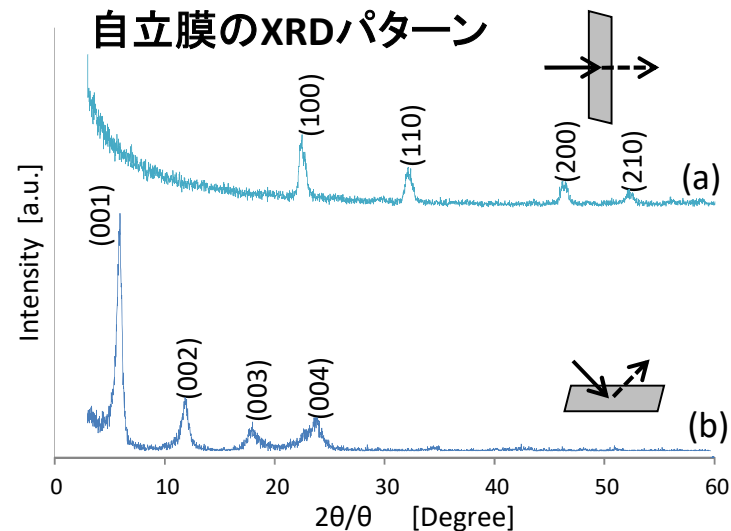


無機ナノシート自立膜の作製



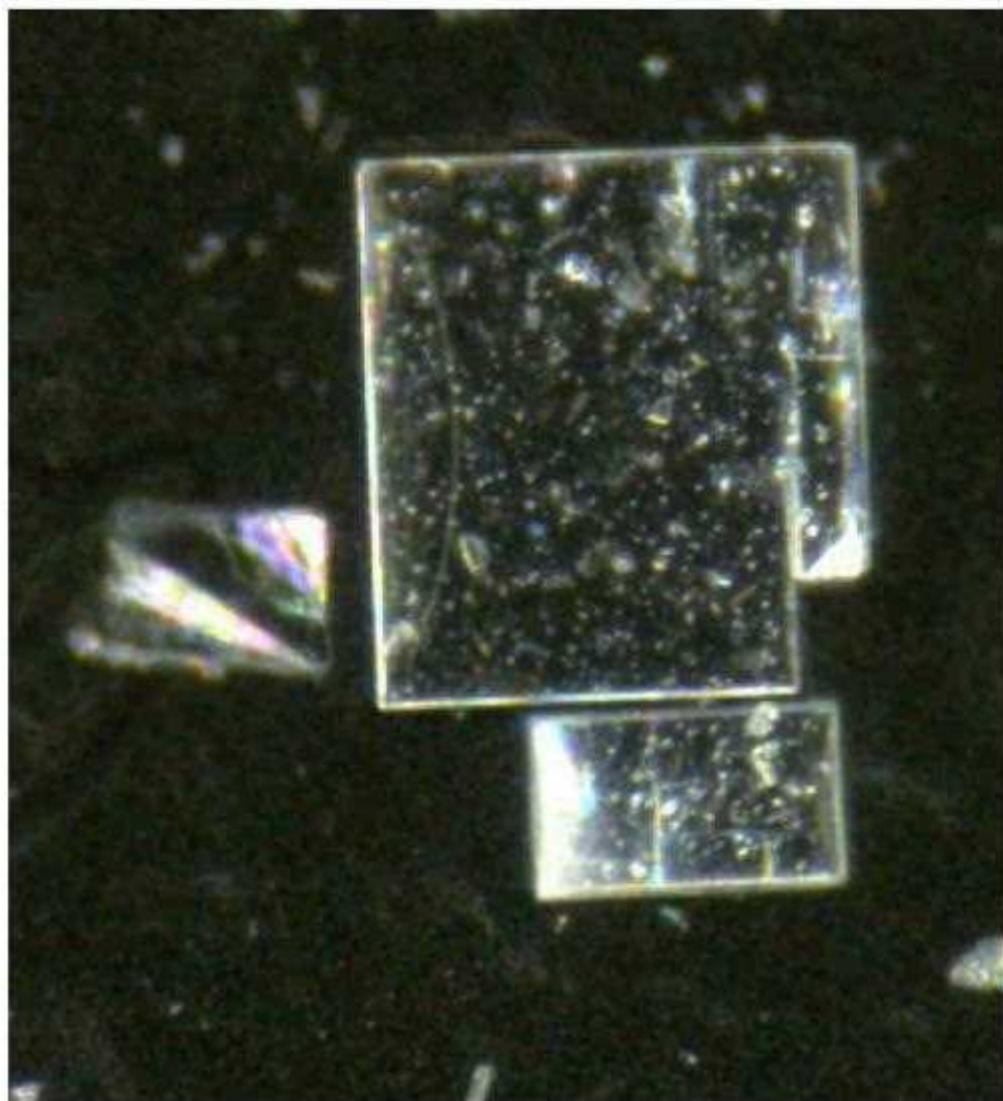
酸化ナノシート膜の柔軟性
64 μm厚

自立膜のXRDパターン



多種の単層剥離ナノシート合成技術と厚さ200nm~100μmナノシート自立膜作製技術の両方を保有しているのは本研究グループのみ(独自の強みとなる技術)

ナノシートの精密合成 ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の剥離)



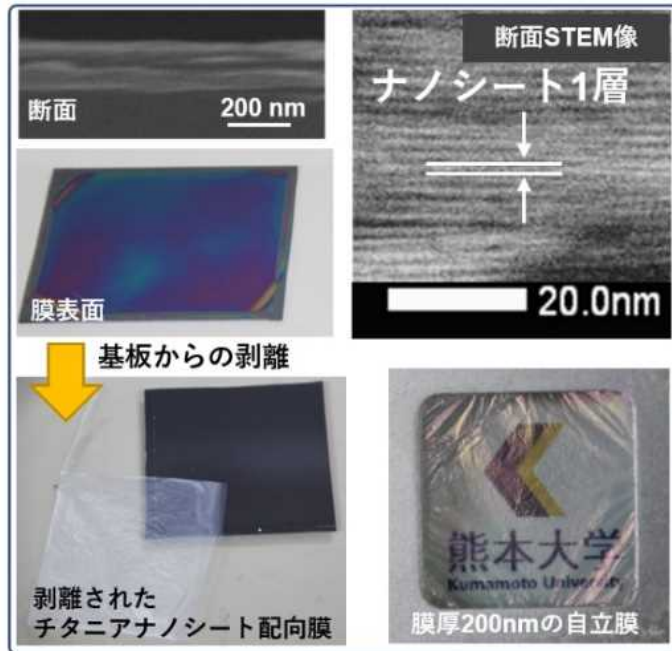
水素ガスバリア性とプロトン伝導性を持つナノシート自立膜

水素ガスバリア性を持つナノシート積層電解質の作製

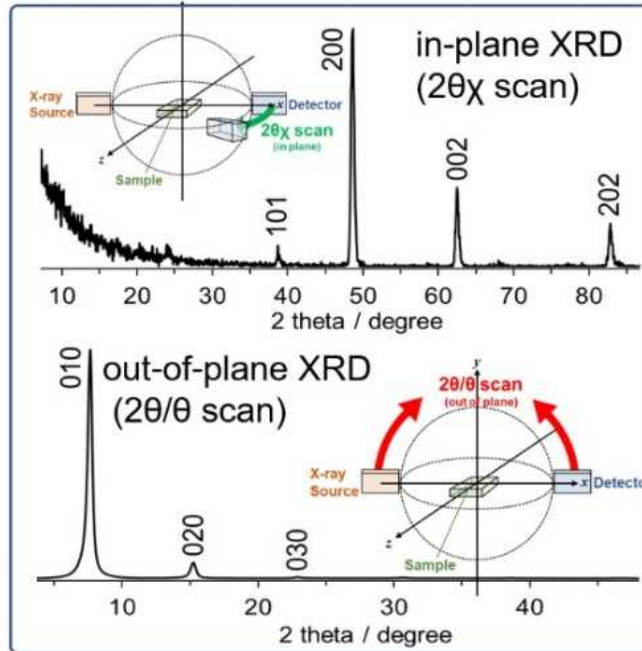
約200nmの膜厚の酸化チタンナノシート自立膜(柔軟性とある機械的強度あり)

4インチサイズのナノシート自立膜(柔軟性と機械的強度あり)

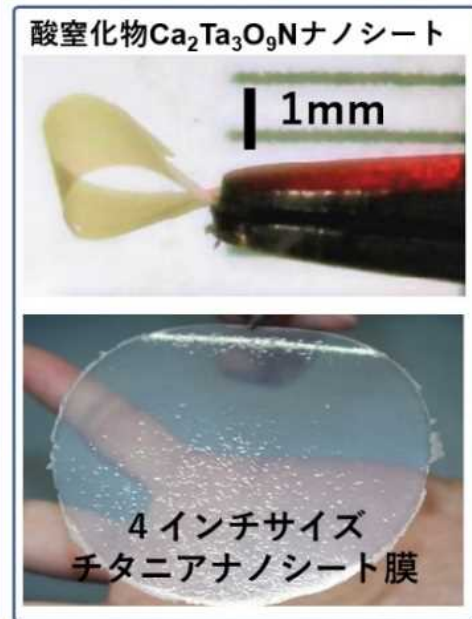
(a) チタニアナノシート自立膜の剥離と外観写真



(b) チタニアナノシート自立膜のXRDパターン



(c) $\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_9\text{N}$ ナノシート自立膜
チタニアナノシート自立膜



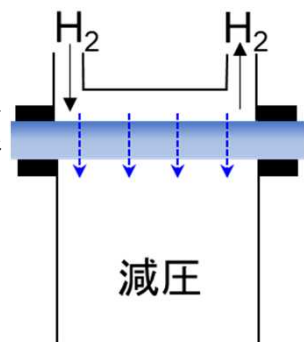
水素ガスバリア特性をナノシート積層電解膜と高分子プロトン伝導体のナフィオン®を差圧法および連続法により比較し、ナノシート積層電解膜はナフィオン®より2~4桁水素ガスバリア性が高いことを確認している。

差圧法

電解質膜で隔てた区画を減圧し、透過してきた水素ガスをガスクロマトグラフィーで分析する。微量の水素透過も分析することが可能である。

実施条件

室温、-20 kPaに減圧

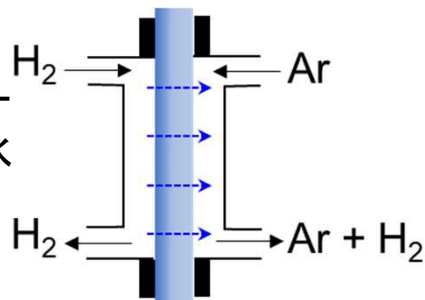


流通法

電解質膜で隔てた区画の一方に水素、一方にアルゴンを流し、アルゴンガス中の水素をガスクロマトグラフィーで分析する。

実施条件

80~140 °C、ガス流用20 mL/min

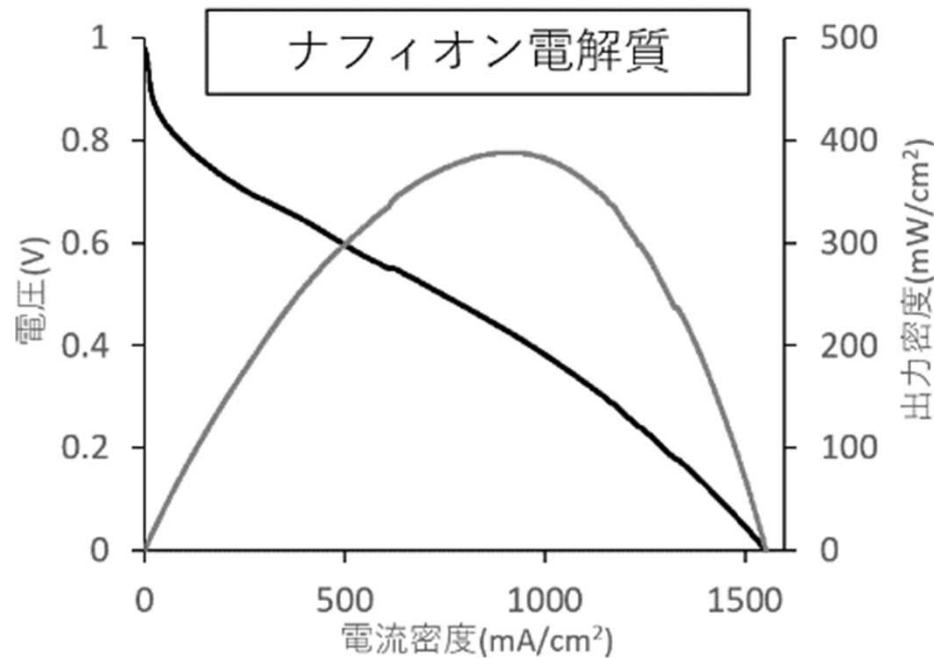


水素ガスバリア特性をナノシート積層電解膜と高分子プロトン伝導体のナフィオン®を差圧法および連続法により比較し、

ナノシート積層電解膜はナフィオン®より

2~4桁水素ガスバリア性が高い

ナノシート電解質と高分子ナフィオン電解質を用いた水素ガスバリア性評価結果。差圧法(上)、流通法(下)。



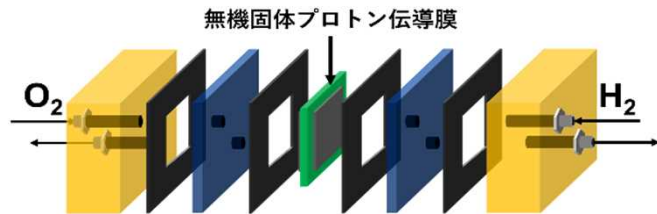
ナノシート電解質を用いた
燃料電池の特性

80°Cでの動作の場合、
起電力: 1V
最大出力: 約100 mW/cm²

無機固体ナノシートでPEFCの性能を
超える燃料電池の達成が期待できる。

ナノシート電解質を用いた燃料電池で、高温測定および定電圧での耐久性試験を行った。
ナノシート燃料電池は140 °Cの温度下でも作動し、80 °Cの温度下では10時間以上連続で作動する

ナノシート積層型燃料電池



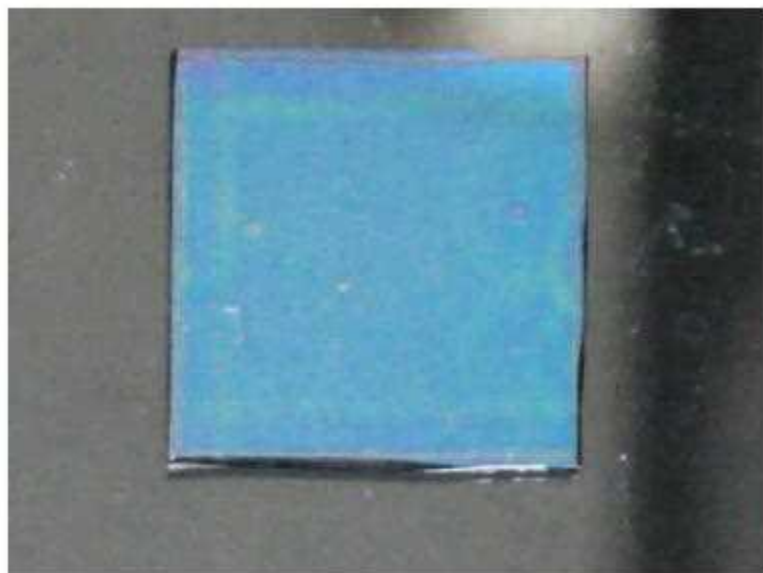
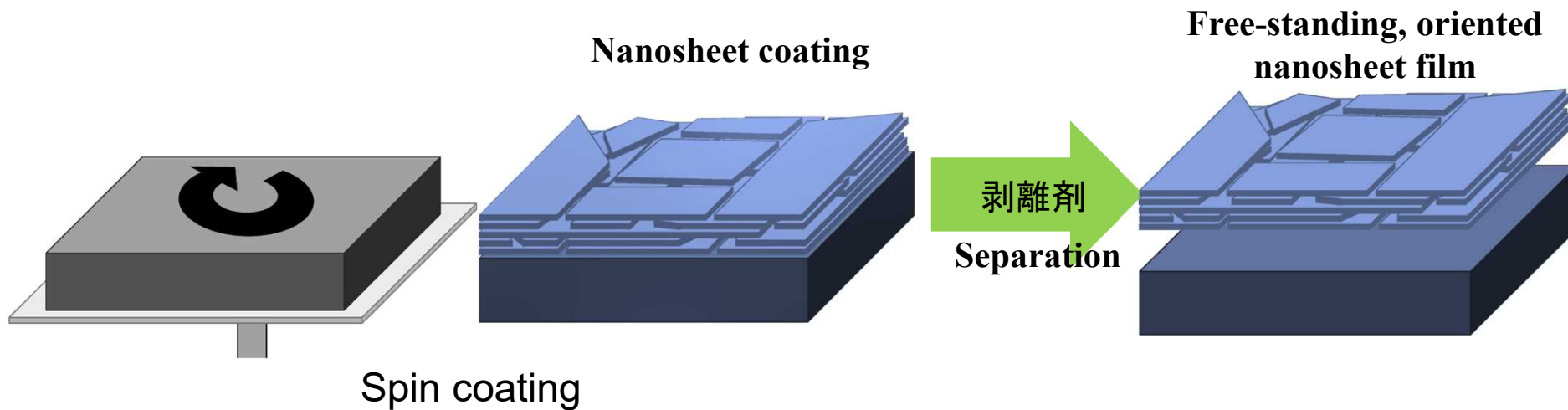
- ・140 °Cでの発電結果 **140 °C**
- ・起電力: 0.95V、 **93 μm**
- ・最大出力: 1.6mW/cm²
- ・電解質膜厚: 93μm

薄膜化により出力向上は可能

ナノシート電解質を用いた燃料電池の
電流電圧特性と出力特性(140 °C)。

- ・ 定電圧での連続運転試験では、時間と共に電流密度が減少するが、10時間試験後も約1 Vの起電力と低いプロトン移動抵抗を保っている。
- ・ 電流密度の劣化は、界面や触媒、電極の劣化も考慮すべき

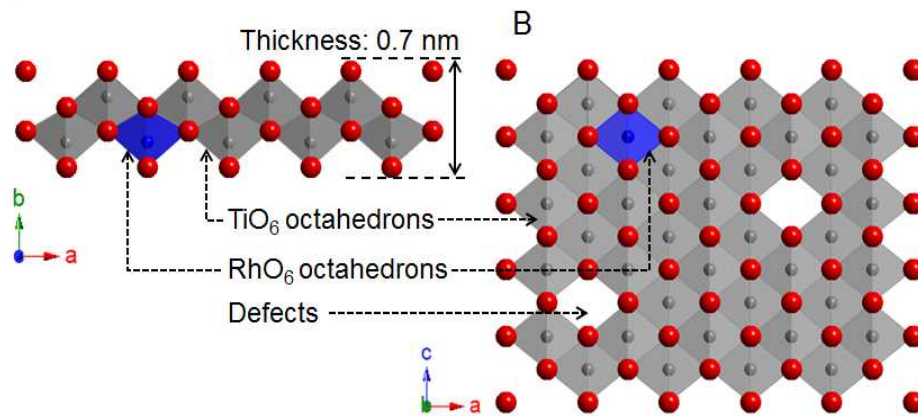
電解質膜の超薄膜化



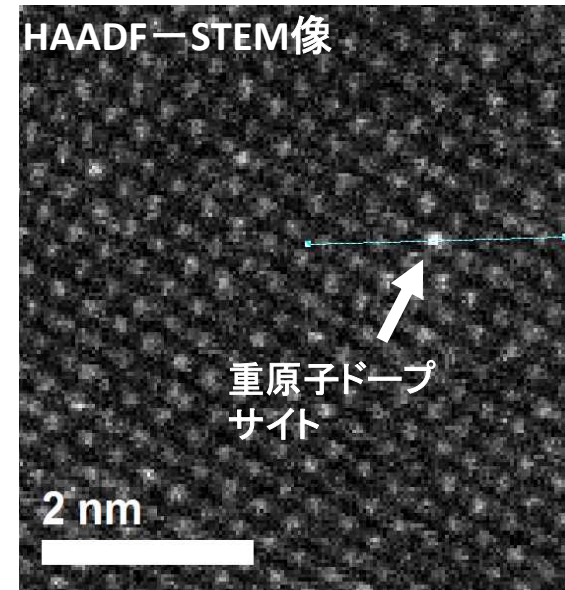
膜厚約200nmの
ナノシート電解質

原子レベルでナノシート内プロトンチャネルを
可視化しながら、研究開発を推進

酸化物ナノシート



プロトンチャネルの直接観察やドーパントの直接観察
(プロトン伝導機構の解明へ強力なツール)



実用化に向けた課題

- 現在、プロトン伝導性を示す無機ナノシート自立膜の作製方法は開発済み。しかし、出力の更なる向上の点が未解決である。
- 今後、電解質膜の薄膜化と燃料電池の出力の相関に関する実験データを取得し、120℃以上で動作させるためのMEA構造の最適化を実施する。
- 実用化に向けて、電極触媒の技術も同時に開発する必要もあり。

企業への期待

- 未解決の出力向上については、薄膜化の技術により克服できると考えている。
- 膜の機能としては水素バリア & プロトン伝導性に限らず、水蒸気ガスバリア膜、分子選択透過膜、防錆膜などの応用も可能と考えられるため、無機材料の自立膜、および薄膜の製造・販売を検討している企業と共同研究を実施したい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ナノシート積層体膜、燃料電池用固体電解質膜、水電解装置用固体電解質膜、燃料電池、水電解装置及び車両
- 出願番号 : 特願2022-175793
- 出願人 : 熊本大学
- 発明者 : 伊田進太郎、畠山一翔

お問い合わせ先

国立大学法人熊本大学

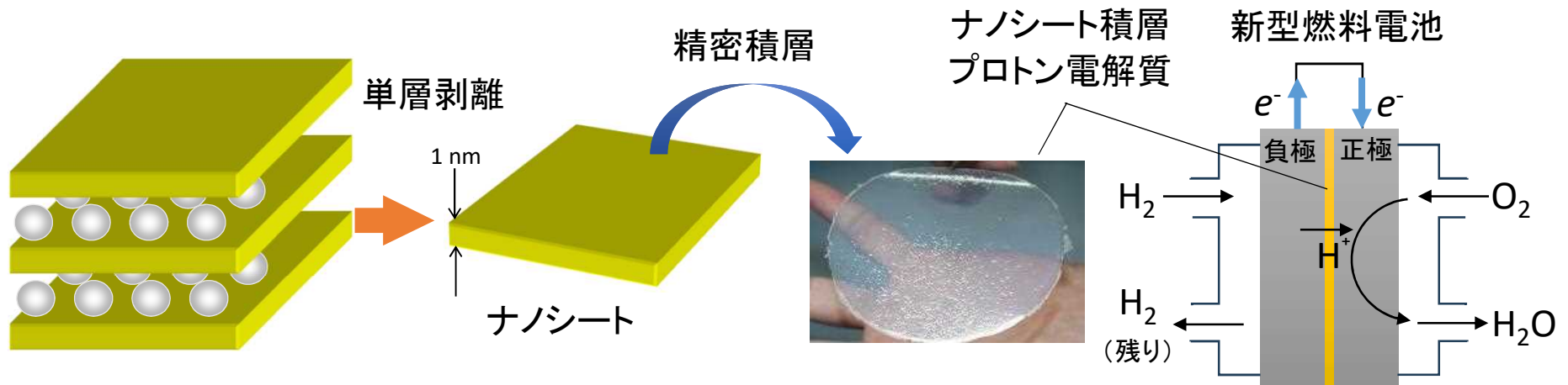
熊本創生推進機構・イノベーション推進部門

主任リサーチ・アドミニストレーター・和田翼

T E L 096-342-3247

F A X 096-342-3300

e-mail liaison@jimu.kumamoto-u.ac.jp



将来の展望

低温から100～150°Cの温度領域で無機固体を電解質に用いた小型燃料電池が実現できると...

①大きな冷却装置(ラジエターなどの)が不要、 ②無機物なので化学的に安定

- ・従来よりも車両の軽量化が達成でき、さらなる車両性能の向上が達成できる
- ・実用化にはこれまでの固体高分子型燃料電池の開発成果の多くを利用できる

- 燃料電池システム全体としてもさらなる小型化を達成
- ドローンを含む小型航空機の動力源としても適用できる可能性