

発表No.A-24

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／  
燃料電池高温低加湿運転に向けた炭化水素系およびガラス系  
無機電解質膜の研究開発

発表者名	伊藤 博	
団体名	国立研究開発法人	産業技術総合研究所
	国立研究開発法人	物質・材料研究機構
発表日	2022年7月28日	

連絡先：伊藤 博  
産業技術総合研究所  
(E-mail: ito.h@aist.go.jp)

## 1. 期間

開始 : 2021年8月  
終了 (予定) : 2023年3月

## 2. 最終目標

本提案は、燃料電池の100℃以上での高温運転を可能にする新規電解質膜の開発を目指し、

✓ 100～120℃の範囲での運転を見据えた炭化水素系高分子膜 (HC膜)

✓ 200℃以上での無水運転を視野に入れたガラス系無機膜 (ガラス膜)

の開発を並行して行う。

各電解質膜の**最終目標 (2025年2月)**は、下記の通り。

HC膜： 120℃、RH30-50%で、2～10mS/cm以上の伝導度を有するCSPPSU膜を開発する。

ガラス膜： 従来ガラス膜の300℃作動時に対する、10倍程度出力密度(50 mWcm<sup>-2</sup>)を200℃程度の温度域で達成するMEAを開発する。

## 3. 成果・進捗概要

HC膜： エンプラPPSUのスルホン化と架橋化プロセスにより成膜条件を見出し、中間目標の伝導度向上ができた。

ガラス膜： 250～200℃でのプロトン伝導度を向上させたガラス組成への改良およびガラス電解質複合化電極の形成法を構築済。出力密度向上に向けて検討中

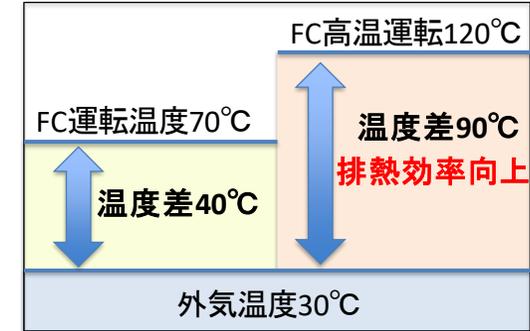
# 1. 事業の位置付け・必要性

## 現行PEFCスタックの技術的課題

- スタック出力密度(現行約5.5kW/L)が従来の内燃機関 (6~10kW/L)に比べて劣る.
- 運転温度が比較的低温、排熱機能の限界が顕在化。(ラジエータ排熱能力による出力制限)



運転温度を上げることで、  
→ 過電圧低減により、**出力密度の向上、排熱量削減**  
→ 外気との温度差を確保し、**排熱性能の改善**  
が期待できる。



## 本事業概要

### 事業目的

第5次「エネルギー基本計画」や「水素・燃料電池戦略ロードマップ」等で定めるシナリオに基づき、2030年以降の自立的普及拡大に資する、高効率、高耐久、低コストの燃料電池セル及びシステム（水素貯蔵タンク等を含む）を実現すること

【NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ】  
2030年以降の目標値

- ◆ 「航続距離：800km以上」
- ◆ 「スタック出力密度：6kW/L以上」
- ◆ 「最大負荷点電圧：0.6V以上」
- ◆ 「作動最高温度：100°C以上」
- ◆ 「燃料電池システムコスト<0.4万円/kW」

## 2. 研究開発マネジメントについて

### 研究開発項目

#### 1. 高温対応炭化水素系膜（HC膜）の開発および実システム条件下でのセル性能評価

- 1-1 高温対応炭化水素系電解質膜合成法の開発【NIMS】
- 1-2 実システム環境下におけるセル性能評価【AIST】

#### 2. ガラス系無機膜の機能向上及び作動温度域拡大に関する研究開発

- 2-1 低温作動化ガラス膜の作製および評価【AIST、東北大学(再委託)】
- 2-2 高温用複合化アイオノマの開発【NIMS】
- 2-3 アイオノマーガラス複合化電極開発による出力密度向上【AIST、東北大学(再委託)】

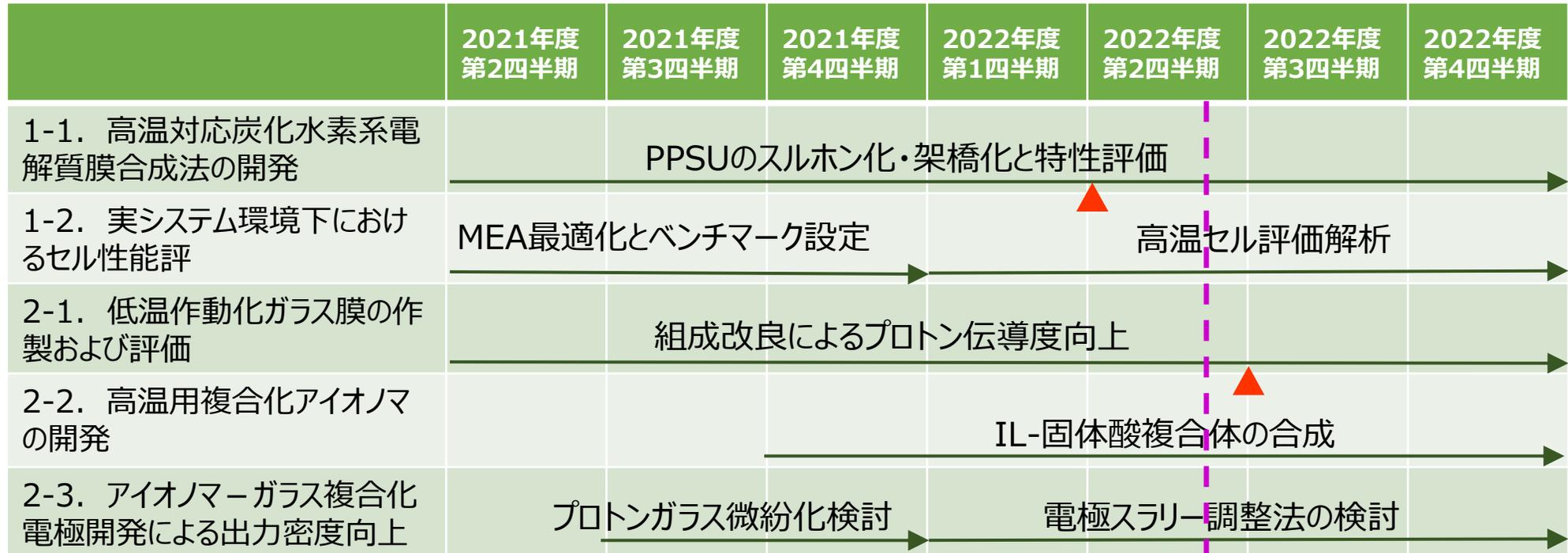


## 2. 研究開発マネジメントについて

実施項目		中間目標 (2023年3月)	最終目標 (2025年2月)
<b>1. 高温対応炭化水素系膜（HC膜）の開発および実システム条件下でのセル性能評価</b>			
1-1	高温対応炭化水素系電解質膜合成法の開発	120℃、RH30%で2mS/cm又はRH50%で10mS/cm以上のHC膜の開発	120℃、RH30 -50%で6～30mS/cm以上の大面積HC膜開発
1-2	実システム環境下におけるセル性能評価	120℃、RH35%で、セル電圧0.60Vでの電流密度を20%以上向上	120℃、RH35%で、セル電圧0.60Vでの電流密度を40%以上向上
<b>2. ガラス系無機膜の機能向上及び作動温度域拡大に関する研究開発</b>			
2-1	低温作動化ガラス膜の作製および評価	250℃において2mS/cm以上のプロトン伝導度を有するガラス膜の開発	低温作動化ガラス膜のプロトン伝導度の安定性評価および特性向上
2-2	高温用複合化アイオノマの開発	複合体電解質により200℃以上、無加湿、1mS/cm以上の伝導度実現	100℃以上、無加湿で1mS/cm以上の伝導度を発揮する複合体開発
2-3	アイオノマー-ガラス複合化電極開発による出力密度向上	250℃にて従来作動温度と同程度の電極面積抵50Ωcm <sup>2</sup> のMEA実現	200℃程度の温度で50mWcm <sup>-2</sup> の出力密度を達成するMEA開発

## 2. 研究開発マネジメントについて

	目標達成に向けたアプローチ
HC膜	HCポリマーであるPPSUのスルホン化度のポリマーとシリカナノ粒子を複合化させ、伝導パスの向上や水の保持力などの検討を行い、目標達成する。
ガラス膜	ガラス膜成分のNbをWに部分置換することでプロトン移動度の向上が予測されており、組成改良を進める。電極開発では、ガラス粒子との複合化の効果を確認しており、今後、様々なアイオノマー候補材料との複合化を検討し、目標を達成する。



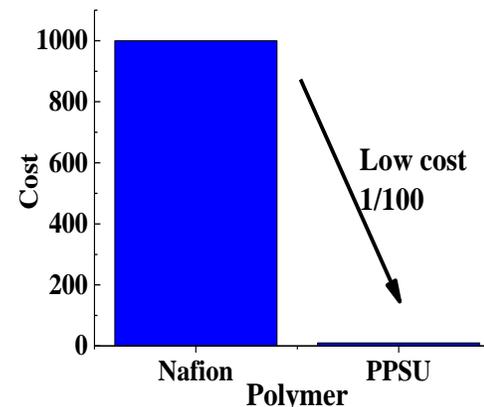
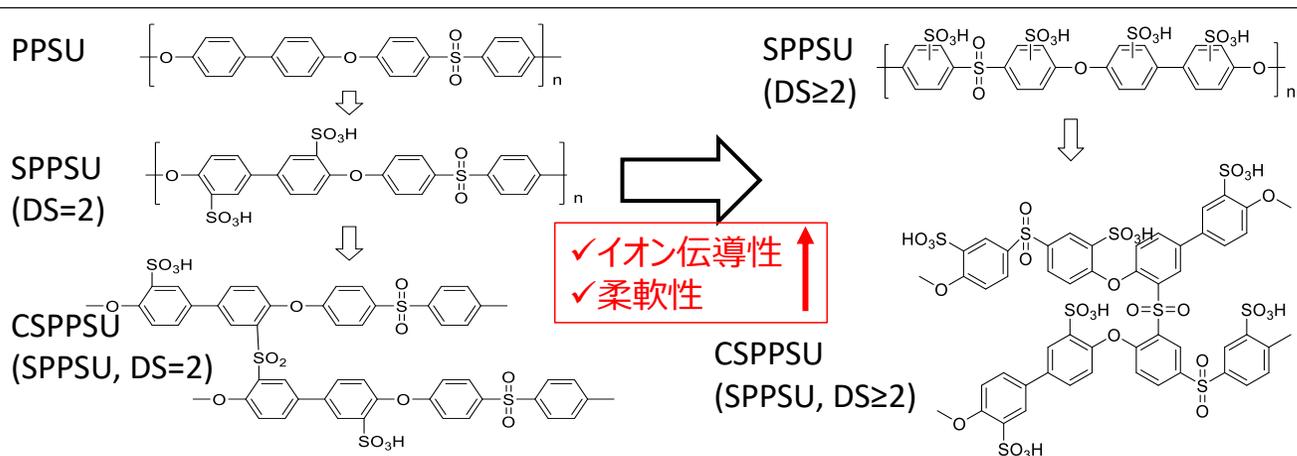
現在

▲：評価解析プラットフォームへの膜サンプル提供予定時期

# 3. 研究開発成果について

## 1-1 高温対応炭化水素系電解質膜合成法の開発【NIMS】

### PPSUポリマーの高プロトン化

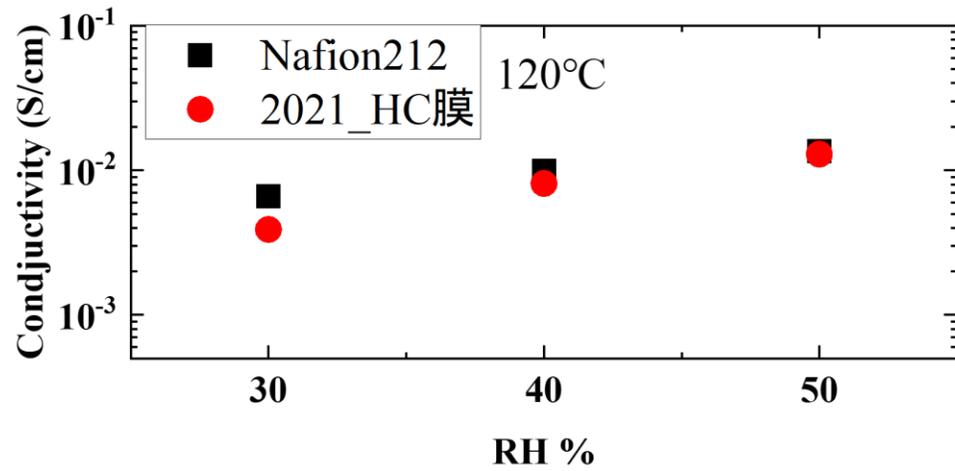


中間目標： 120℃、RH30~50%で2~10mS/cm以上のHC膜の開発

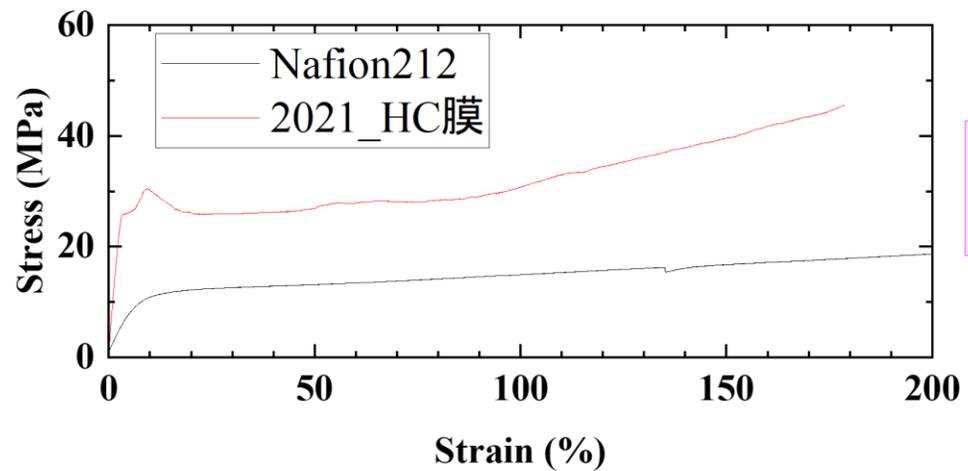
- HCの特徴
- ✓ 低コスト化
  - ✓ フッ素系より低環境負荷

### 進捗

✓ 伝導度の中間目標達成



✓ 機械的強度の向上

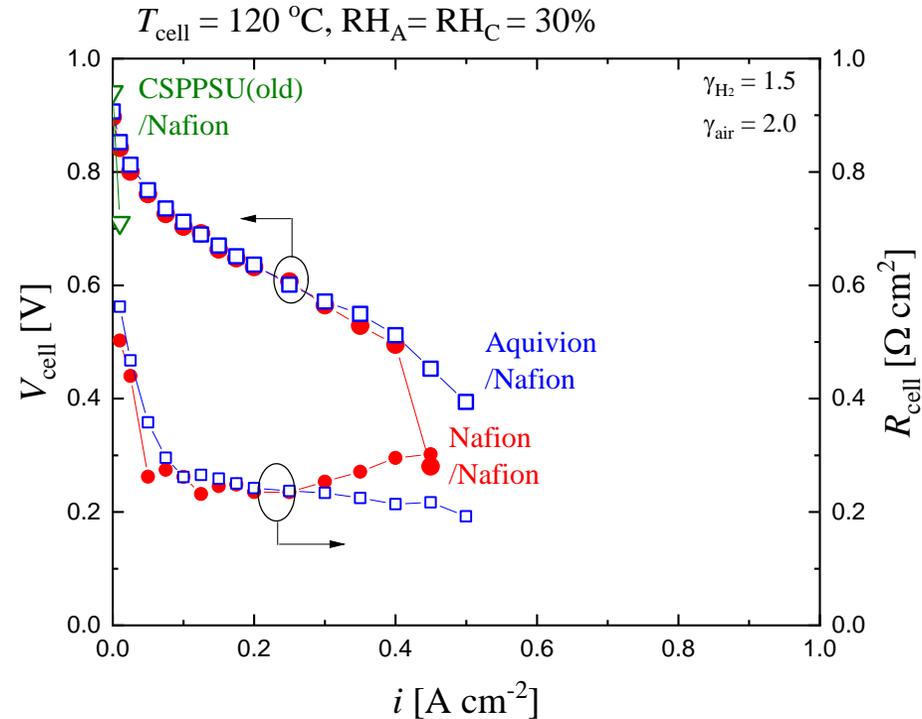
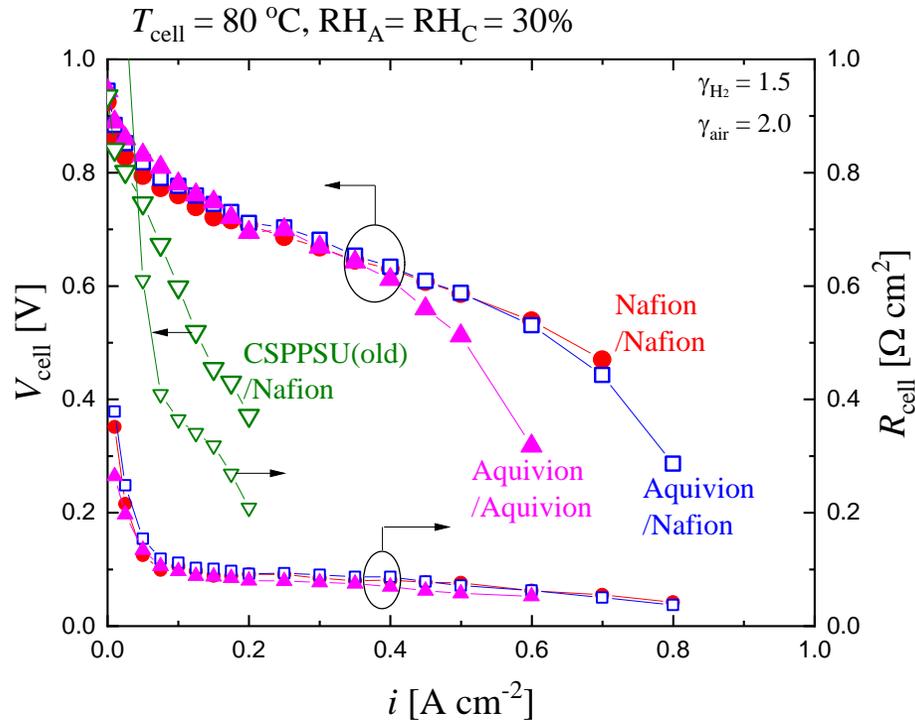


更なる  
➤ 伝導度の向上

### 3. 研究開発成果について

#### 1-2 実システム環境下におけるセル性能評価【AIST】

- ✓ 実システムでの高温運転を想定し，JARIセル評価においてガス供給条件を比較的ドライに設定
- ✓ 各種電解質膜とアイオノマの組み合わせでCCMを作製し，ベンチマーク設定試験を実施した。



- ✓ データの再現性は確認できた。
- ✓ NIMSで在庫していた旧タイプのCSPPSUでは，抵抗値が高く，十分な性能が得られなかった。

#### 今後の予定

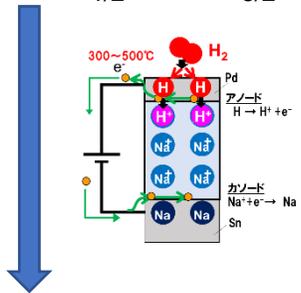
- ✓ ベンチマークとしては，Nafion膜で得られた性能を設定する。
- ✓ 新タイプCSPPSUを供試。
- ✓ JARIセルでの評価に限界があると考え，FC-Cubicセルの導入を準備中。

# 3. 研究開発成果について

## 2-1 低温作動化ガラス膜の作製および評価 【AIST、東北大学(再委託)】

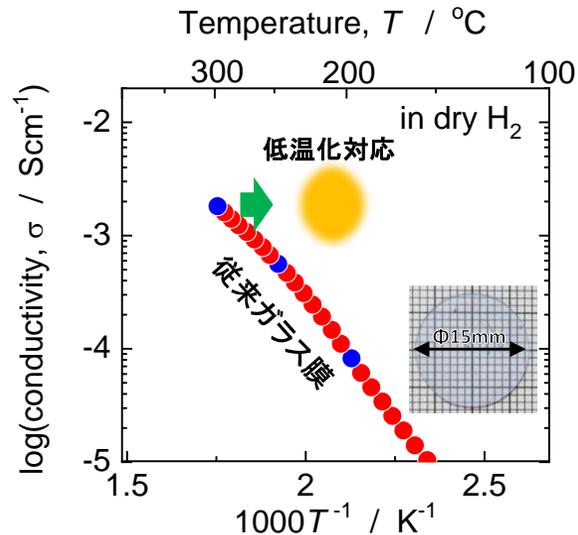
### プロトン伝導性リン酸塩ガラス

組成:  $36\text{NaO}_{1/2} - 4\text{NbO}_{5/2} - 2\text{BaO} - 4\text{LaO}_{3/2} - 4\text{GeO}_2 - 1\text{BO}_{3/2} - 49\text{PO}_{5/2}$



- $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$  交換によるプロトン注入 (APS法)
- クロスリークフリーかつプロトン輸率100%  
→ ドライ水素でプロトンのみを伝導可能
- 200~300°C 動作  
→ アルコール燃料対応など燃料多様化に期待

組成:  $36\text{HO}_{1/2} - 4\text{NbO}_{5/2} - 2\text{BaO} - 4\text{LaO}_{3/2} - 4\text{GeO}_2 - 1\text{BO}_{3/2} - 49\text{PO}_{5/2}$   
*J. Mater. Chem. A. 6 (2018) 23628. (産総研、東北大で開発)*



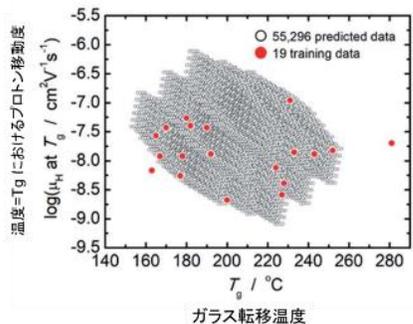
中間目標: 従来300°Cと同等性能 ( $\sigma_{\text{H}^+} : 2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-2}$ ) を250°Cで達成するガラス膜を開発

- 低温特性向上
- 電極用材料選択枝の拡大

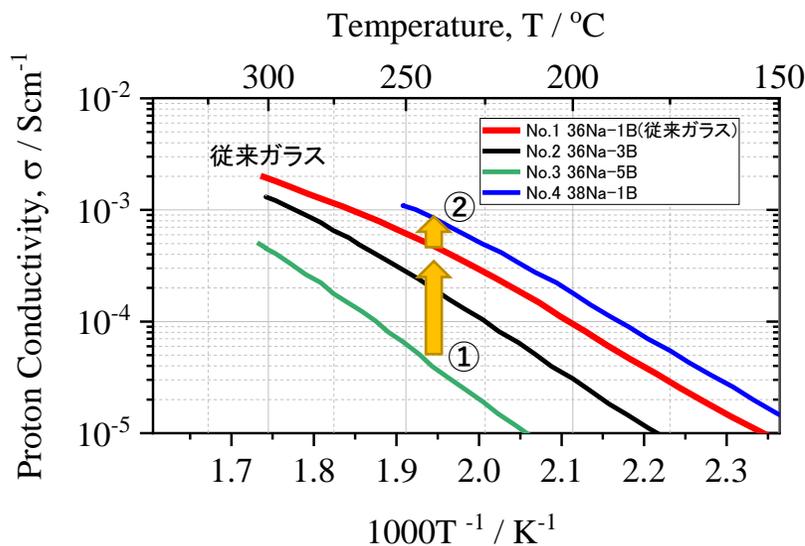
### 進捗 プロトン伝導度の向上

$\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$  交換前ガラス組成でプロトン伝導度を制御可能

機械学習による組成提案(東北大)



- ① B(ホウ素) 濃度 → 減
  - ② Na(ナトリウム) 濃度 → 増
- 低温特性向上  
(耐熱上限とのトレードオフ)



$\sigma_{\text{H}^+}$  at 250°C / Scm<sup>-1</sup>  
 従来:  $6.7 \times 10^{-4}$   
 ↓  
 進捗:  $1.1 \times 10^{-3}$

さらなるプロトン伝導度向上に向けて検討中

### 3. 研究開発成果について

## 2-2 高温用複合化アイオノマの開発【NIMS】

**【無機酸】**

CsH2PO4    PWA(ヘテロポリ酸)

**【イオン液体 (IL)】**

[BMIM][TFSI]

**イオン液体と無機酸の  
複合化アイオノマ**

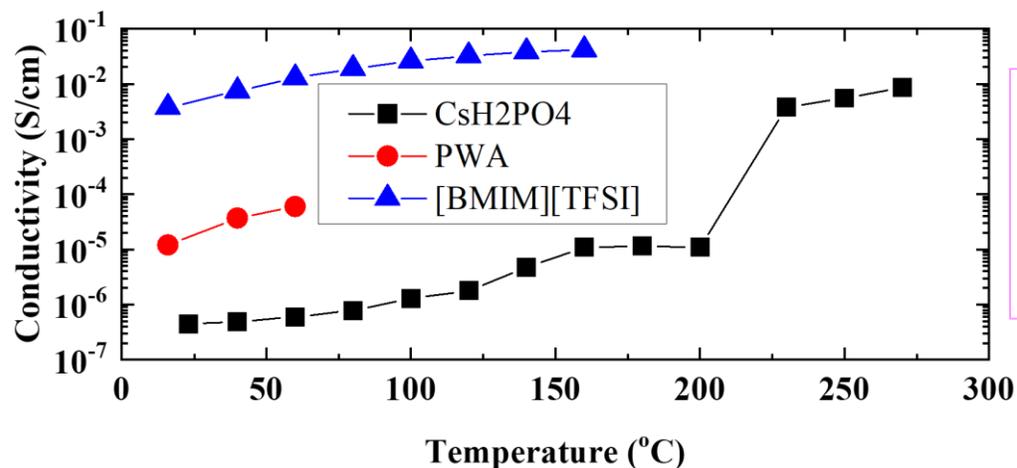
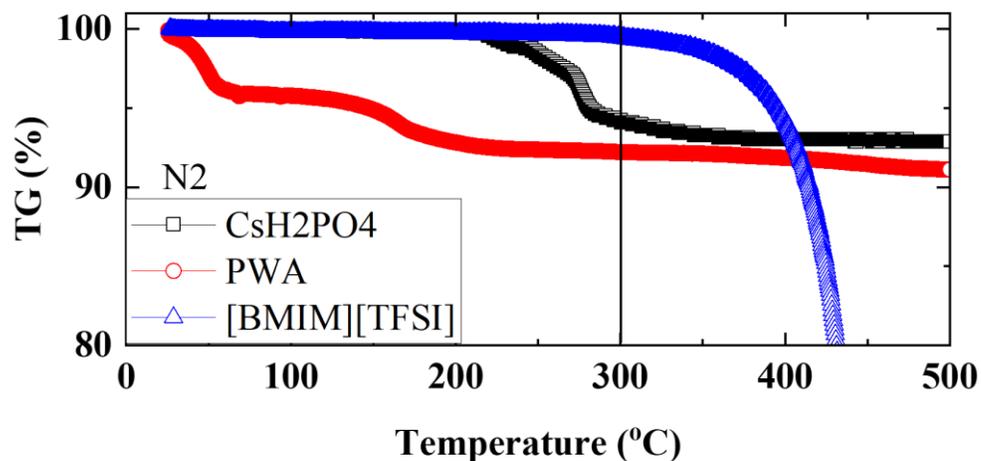
複合化により、  
300°Cでも動作可能な高い熱的安定性と高いプロトン伝導性を持つ高温対応複合アイオノマを創製する。

中間目標：複合体電解質により  
200°C以上（無加湿）、  
1mS/cm以上伝導度実現

### 進捗

✓ 単体の熱的安定性評価

✓ 単体の伝導度評価

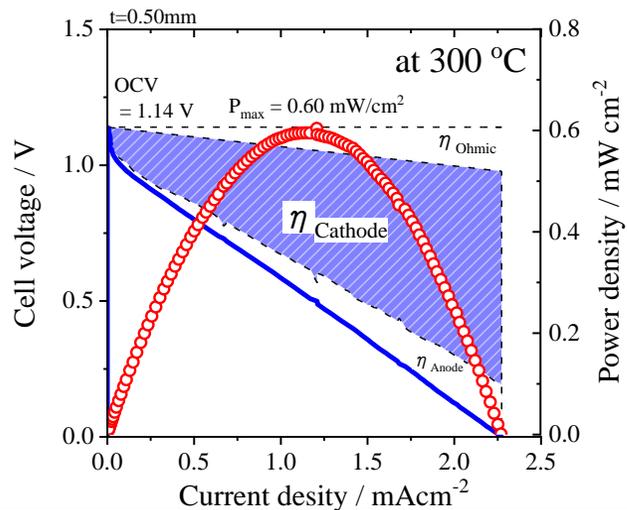


今後、  
複合体研究へ  
➤ 作製  
➤ 伝導度の向上

# 3. 研究開発成果について

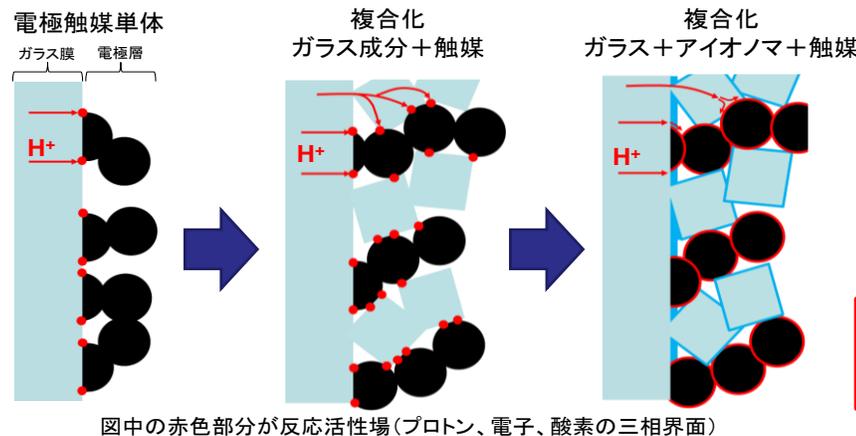
## 2-3 アイオノマー-ガラス複合化電極開発による出力密度向上【AIST、東北大学(再委託)】

プロトン伝導性ガラスFC性能の現状



at 300°C  
 OCV (1.14V) : ◎  
 ドライ運転 : ○  
 プロトン伝導度 : ○  
 カソード過電圧 : ××  
 ↓  
 出力密度 : ×

ガラス膜FC用複合化電極の開発イメージ

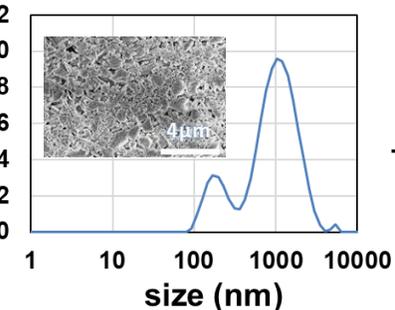


高耐熱の高分子系材料などをアイオノマーに選択して電極界面形成を目指す

中間目標: 250°Cにて  
 電極面積抵抗 : 50Ωcm²

### 進捗 プロトンガラス複合化電極の作製

ガラス微粉化处理



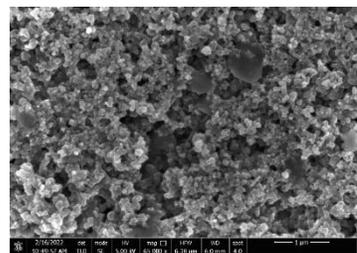
粉碎ガラス粒子の粒径分布(DLSで評価)とSEM像

電極インク調整



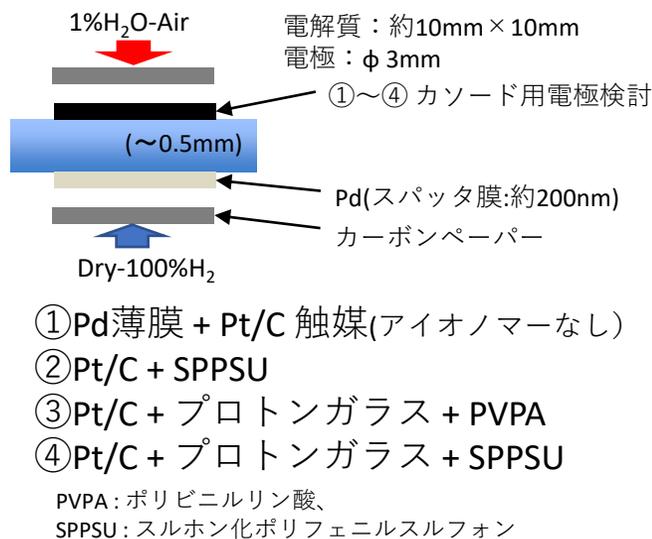
スギノマシン製スターバーストminimoを導入

電極インク塗布



インクジェット成膜した複合化電極のSEM像(右図④の電極)

評価



電極抵抗 (at 250°C)

① 370 Ωcm²  
 ↓  
 ④ 90 Ωcm²

材料種の変更で電極改良中

# 4. 今後の見通しについて

## HC系電解質膜

2014年、工業用PPSUのスルホン化とアルコール水溶液による架橋SPPSU電解質膜開発



2015年、モノマーから出発したPPSUの高スルホン化と架橋SPPSU電解質膜開発



**本提案事業: (2021~2024年)**  
**目標 >2 mS/cm @120°C, 30% RH**

後継事業等: (2024年~)  
 ・10 mS/cm @120°C, 30% RH  
 ・HCアイオノマ検討

広温域作動用電解質膜の実現



## ガラス系無機電解質膜

2018年 新規ガラス電解質開発  
 (開発開始は2011年~ JST-ALCA, 科研費等)

**本提案事業: (2021~2024年)**  
**目標 ~50mWcm<sup>-2</sup>@200~250°C**  
 ・PEFC対応(低温化ガラス開発)  
 ・出力密度向上(電極界面形成)

後継事業等: (2024年~)  
 ・高性能化、高耐久化  
 ・燃料多様化  
 ・脱白金 etc...

作動温度: 150~300°C、高起電力化、出力密度向上  
 加湿制御不要、脱白金・燃料多様化対応

高温化・システム簡素化



[画像出典: TOYOTA HPより]



バッテリー等とのハイブリッド化で起動時間をカバー  
 →運用法の定まったHeavy Duty 用途に適する

燃料多様化(アルコール系など)

水素ステーション  
 (移動式)  
 H<sub>2</sub>: 300Nm<sup>3</sup>  
 → 27k mol-H



軽トラ+ポリタンク  
 CH<sub>3</sub>OH: 0.1k mol-H/L  
 → 270 L  
 (18ℓタンク × 15個)



水素インフラ未整備地へのFC利用促進

[画像出典: NeV HP, スズキ HPより]