

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05682

研究課題名(和文)新規高イオン伝導性層状複水酸化物を電解質とした次世代型全固体AFCの開発

研究課題名(英文)Development of Highly Ion-conductive LDH Electrolyte for All Solid-state AFC

研究代表者

山田 裕久(Hirohisa, Yamada)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：90469073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：「脱炭酸-尿素法」を用いて合成したNO₃-型Mg(II)-Al(III)系層状複水酸化物(LDH)を固体電解質とした全固体アルカリ形燃料電池(AFC)の開発とその発電特性について評価した。NO₃-型において、イオン伝導度の活性化エネルギーは18.8 kJ/mol とOH伝導型のアニオン交換膜の値と近い値を示したことからOH⁻が主なイオン伝導種である可能性が示唆された。一方で熱分析より、120 °Cまでの熱的安定性は高く、優れた熱耐性を有していることがわかった。また、60 °C H₂-O₂燃料電池単セル試験において、発電試験が可能であったことから電池としてLDH電解質が利用可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では粘土鉱物である我々の研究室で開発したLDHのワンポッド合成法である「脱炭酸尿素法」を改良し、これまで困難であったMgを2価金属としたLDHのワンポッド合成に成功した。Mgを2価金属として用いることで電位窓を水素発生電位よりも卑な電位にすることができる利点がある。合成したMg系LDHの層間アニオンを硝酸型とすることで著しくイオン伝導度が増加することがわかった。また、この特異的なイオン伝導機構について熱分析を用いて検討した結果、層間水のモル当たりの束縛エネルギーはNO₃-型において最も低くなることを見出した。また、単セル発電試験も実施し、AFC用電解質として利用可能であることも実証した。

研究成果の概要(英文)：We report herein the new one-pod synthesis method named Decarboxylation-Urea method of layered double hydroxides (LDHs) as electrolytes offer Alkaline Fuel Cells (AFCs). Zn-Al LDHs were prepared by decarboxylation-urea method, and their ionic conductivitys were investigated using electrochemical AC impedance method. Zn-Al LDHs were successfully synthesized at a solution concentration of [Zn²⁺: Al³⁺: Urea] = 2: 1: 9 ([Al³⁺] = 0.05 mol L⁻¹) under Ar atmosphere. In this method, regardless of the concentration ratio of precursor solution were changed, the prepared LDHs were composed same metal cation ratio which is Zn²⁺/Al³⁺ = 2. Additionally, this synthesis method could obtain M²⁺-Al³⁺ LDHs (M²⁺ = Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺) intercalated of almost single inorganic anionic species such as NO₃⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻ under Ar atmosphere, demonstrating its versatility. Consequently, NO₃-type Zn-Al LDHs showed the highest ionic conductivity was 18 mS /cm⁻¹ at 80 °C under 80 % relative humidity.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 AFC 固体電解質 層状複水酸化物 LDH

1. 研究開始当初の背景

1965年に濃厚アルカリ電解液を電解質とした AFC がアポロ計画に採用されて以降、約 50 年間にもわたり克服されていない高い CO₂ 耐性と高いイオン伝導度を有する塩基性固体電解質の開発とそのイオン伝導機構の解明は未だ手探り状態であり、本申請での重要な学術的な問いである。

AFC の歴史は古く、主に経済性を無視できるスペースシャトルなどの宇宙開発現場でのみ実用化され、人類初めての月面歩行に成功した NASA のアポロ 11 号にも AFC は用いられた。一方で、酸性電解質を用いた燃料電池、特に固体高分子型燃料電池 (PEFC) は同様に NASA のジェミニ計画に採用されてきたが、高いプロトン伝導度、熱耐性および化学的安定性が向上した Nafion® などのパーフルオロ系スルホン酸膜開発の成功により、車載あるいは家庭用 PEFC の研究開発が活発に行われ、現在限定的ではあるが実用化にまで至った。しかしながら、PEFC の本格的な普及のためには高価な Pt 触媒使用料の低減、および電解質膜の熱耐性が課題として挙げられる。一般的に電解質膜として使用されている Nafion® はプロトン伝導、耐久性などが使用環境に大きく影響され、特に高温低湿の環境下では性能の低下が顕著に表れる。また、フッ素系の材料であるため、コストが高く、かつ環境負荷も高い。他方、総合的なエネルギー効率を考えた場合、80°C よりも高温で作動させることが好ましいが、電解質として高分子膜を用いた場合、熱による軟化が起こり、電解質寿命の低下につながる。

このような問題を克服し得る燃料電池として AFC が挙げられる。AFC のように塩基性電解質を用いた場合、で問題となる高価な Pt 系触媒を用いずに非白金系触媒を選択することが可能となる。一方で、現在世界中で開発されている塩基性高分子膜は熱耐性が低く、60°C 前後で分解してしまうという問題がある。加えて、空気中の二酸化炭素とイオン交換することでキャリアーである OH⁻ イオン伝導度を著しく低下させるという重大な問題が発生する。したがって、の問題に加え、耐 CO₂ 耐性が大きな課題とされており、民生用燃料電池としての開発が遅れているのが現状である。

1801 年に Humphry Davy 卿によって考案された燃料電池は約 200 年の時を経て、ようやく PEFC の実用化を成し遂げ、国内外の研究者によって活発に研究されている。一方で、本格普及に向けて尚大きな課題を克服できずにいる。本申請では、PEFC の一番の問題点であるコストの低減を耐 CO₂ 耐性・100°C 以上の高温耐性と化学的安定性を有する固体電解質を開発することで PEFC のシステムを踏襲した次世代型全固体 AFC の実用化へと繋げる。

2. 研究の目的

本申請で解決・確立すべき課題は NO₃-型 Zn(II)-Al(III)系 LDH を電解質とした全固体 AFC の開発、および NO₃-型 Zn(II)-Al(III)系 LDH のイオン伝導機構の解明と高イオン伝導化である。

NO₃型 Zn(II)-Al(III)系 LDH を電解質として用いた全固体アルカリ形燃料電池の開発
LDH を電解質とした AFC の開発課題として i) 空気中に含まれる微量の CO₂ を由来とする炭酸イオン (CO₃²⁻) と LDH 層間アニオンのイオン交換によるイオン伝導度の低下、および ii) カソード極で進行する酸素還元反応で生成する水酸化物イオン (OH⁻) の局所定 pH 上昇による LDH 電解質の劣化(溶解)、iii) 発電特性が挙げられる。

i) については、CO₃²⁻ をアニオン種とした LDH を合成し、そのイオン伝導度を計測した結果、イオン伝導度が約 3 桁低下することを既に明らかにしている。一方で、AFC 発電時に CO₃²⁻ とのイオン交換が起こるかについては全く分かっていない。特に、従来の塩基性高分子膜あるいは濃厚アルカリ水溶液を電解質とした場合問題とされている CO₃²⁻ によるイオン交換反応や炭酸塩の析出は、CO₂ が CO₃²⁻ として溶解するため進行するが、LDH は、固体であり、表面あるいは相間の pH に関する知見がこれまでに報告されておらず、その層間への気体 CO₂ の溶解度は現在明らかになっていない。一般的に層構造を有する LDH の倍角ピークは、アニオン種によって回折ピークがシフトすることがわかっている。そこで、CO₂ ガス雰囲気中における LDH の安定性について本校が有するガス雰囲気制御昇温 XRD 装置を用いて評価し、気体 CO₂ による LDH 層間への CO₃²⁻ のインターカレーションの有無を明らかにする。

一方、ii) については LDH の pH に対する耐久性について、モデル実験を行い検討する。具体的には各 pH へ調製したアルカリ水溶液中に LDH サンプルを浸漬し、その溶解度を調べる。一般的に水酸化物の水への溶解度は非常に低く、水酸化亜鉛が 18°C において 5.2 × 10⁻³ g/L 程度であるが、LDH を構成する金属種は両性金属であるため強アルカリ雰囲気では溶解する可能性がある。また、合成した LDH の iii) 発電特性についても単セル試験を実施する。

このような LDH 特有の劣化モードをモデル実験で明らかにするとともに、電解質としての有用性について発電性能を評価し、全固体 AFC 開発への指針を得る。

NO₃型 Zn(II)-Al(III)系 LDH のイオン伝導機構の解明と高イオン伝導化

これまでの研究成果より、本新規合成法では NO₃⁻、CO₃²⁻、Br⁻、Cl⁻や SO₄²⁻など前駆体である金属塩の種類に応じて1バッチで様々な陰イオンをインターカレーションした LDH を容易に合成できることがわかっている。しかしながら、NO₃型 Zn(II)-Al(III)系 LDH の飛躍的なイオン電導度の増大は現在、報告例が皆無である。そこで、本研究では、水酸化物ホスト層を構成するカチオン種(2 価: Co, Ni, Mg, etc., 3 価: Al, Ga, etc.) の影響についても検討を行った。カチオン種およびアニオン種の影響を合わせて考察することで、Zn(II)-Al(III)系 LDH のイオン伝導機構について明らかにする。

3 . 研究の方法

M (II) – M (III) 系 LDH を脱炭酸-尿素法を用いて合成した。M²⁺(NO₃)₂、M³⁺(NO₃)₃、および Urea を [M³⁺] = 0.15 M、[M²⁺ : M³⁺ : Urea] を任意の比率となるように水溶液を調製した。この溶液を油浴で、還流下、120 °C、850 rpm、24 時間、Ar 雰囲気中で加熱した。得られた沈殿物を遠心分離後、超純水で洗浄し、75 °C で一晩乾燥させた。各種前駆体アニオンをインターカレートした試料については、目的のアニオン種が含まれている二価金属塩を用いて、同様の工程で合成した。合成した試料の結晶構造について XRD を用いて同定した。層間水のモル当たりの束縛エネルギーは熱分析 (TG および DSC) を用いて計測した。LDH の組成および溶解度は ICP 測定により定量した。また、試料のイオン伝導度は交流インピーダンス法を用いて評価した。

4 . 研究成果

NO₃型 Zn(II)-Al(III)系 LDH を電解質として用いた全固体アルカリ形燃料電池の開発 上記 i) CO₂ ガス雰囲気中における LDH の安定性について評価した結果、液相条件下では CO₃²⁻ のイオン交換が進行し、CO₃²⁻型 LDH が生成することがわかったが、気相蒸気雰囲気下ではどう反応は進行せずイオン伝導度の顕著な低下がみられなかった。一方、ii) については LDH の pH に対する耐久性について、モデル実験を行い 検討した。具体的には各 pH へ調製したアルカリ水溶液中に LDH サンプルを浸漬し、その溶解度を調べた。その結果、pH=10 以上で Al の組成費が減少し、OH 型 LDH の生成や ZnO などが生成することがわかった。一方、NO₃型 Zn(II)-Al(III)系 LDH のイオン伝導機構の解明と高イオン伝導化として、水酸化物ホスト層を構成するカチオン種(2 価: Co, Ni, Mg, etc., 3 価: Al, Ga, etc.) について合成を試みた。その結果、2 価金属として、Co, Ni, Mg 系において M-Al LDH の合成に成功した。これらのカチオン種について、CO₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₃²⁻アニオンがインターカレーションした LDH のワンバッチ合成に成功した。これらのイオン伝導度を評価したところ Zn²⁺系 LDH 同様 NO₃⁻アニオンをインターカレーションした LDH のイオン伝導度が他のアニオンと比較して著しく高いイオン伝導度を示し、最大で 18mS/cm 程度となった。特に、Mg を 2 価金属として用いること低コスト化に加え、電位窓を水素発生電位よりも卑な電位にすることができる利点がある。そこで、当初注目していた Zn 系に変えて Mg 系を中心に NO₃型 LDH の特異的なイオン伝導機構について熱分析を用いて検討した。層間水のモル当たりの束縛エネルギーは NO₃型において最も低くなった。したがって、NO₃型 LDH では層間水の束縛が弱いいため、OH⁻の伝導度が高くなっている可能性を見出した。また、-iii) 単セル発電試験も実施し、AFC 用電解質として利用可能であることも実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 ○宇賀 正紘, 山田 裕久, 前田 和樹, 片倉 勝己
2. 発表標題 LDHを電解質としたAFCの発電特性とイオン伝導機構の検討
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 ○宇賀 正紘, 山田 裕久, 前田 和樹, 片倉 勝己
2. 発表標題 アルカリ型燃料電池のためのNO3-型Mg-Al LDH電解質の一段階合成
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 ○宇賀 正紘, 山田 裕久, 前田 和樹, 片倉 勝己
2. 発表標題 脱炭酸尿素法におけるMg-Al LDHの合成とイオン伝導度評価
3. 学会等名 2021電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 ○森下華寿美, 山田裕久, 宇賀正紘, 前田和樹, 片倉勝己
2. 発表標題 電解沈降LDH薄膜の合成とイオン伝導度の評価
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 ○森下華寿美, 山田裕久, 宇賀正紘, 前田和樹, 片倉勝己
2. 発表標題 薄膜層状複水酸化物固体電解質の三価金属カチオン種がイオン伝導度に及ぼす影響
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 ○森下華寿美, 山田裕久, 谷口雄介, 前田和樹, 酒井智香子, 片倉勝己
2. 発表標題 AFC用層状複水酸化物固体電解質の合成
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 ○森下 華寿美、山田 裕久、谷口 雄介、前田 和樹、酒井 智香子、片倉 勝己
2. 発表標題 電解沈降LDH薄膜の合成とそのイオン伝導度に対する2価および3価金属イオンの影響
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 ○谷口 雄介、山田 裕久、森下 華寿美、前田 和樹、酒井 智香子、片倉 勝己
2. 発表標題 層状複水酸化物固体電解質のイオン伝導度に対する金属カチオン種の影響
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kasumi Morishita, Hirohisa Yamada, Yusuke Okamoto, Yuya Kitaguchi, and Katsumi Katakura
2. 発表標題 Studies on Electrochemically Co-precipitated M2+-Al (M2+ = Mg2+, Co2+, Ni2+ or Zn2+) Layered Double Hydroxides Thin Films
3. 学会等名 10th Asian Conference on Electrochemical Power Sources
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 山田 裕久, 谷口 雄介, 森下 華寿美, 前田 和樹, 片倉 勝己
2. 発表標題 AFC用層状複水酸化物固体電解質の合成とイオン電導度の解析
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Y. Taniguchi, H. Yamada, K. Maeda C. Sakai, and K. Katakura
2. 発表標題 Development of Highly Ion-Conductive Layered Double Hydroxide As Electrolyte for Solid-State Alkaline Fuel Cells
3. 学会等名 236th ECS Meeting of The Electrochemical Society
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------