

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17350091
 研究課題名（和文） プロトン導電性リン酸二量体電解質を用いた中温領域型
 燃料電池の創製
 研究課題名（英文） Development of High-Temperature PEM Fuel Cells Using
 Proton-Conducting Metal Diphosphates
 研究代表者
 日比野 高士(HIBINO TAKASHI)
 名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
 研究者番号：10238321

研究成果の概要：

燃料電池を 150℃・無加湿条件で作動することによって、従来の PEFC に対して、(1)面倒な水管理が不要となり、(2)白金使用量を減少でき、(3)廃熱効率が高まり、(4)一酸化炭素耐性が強まり、(5)良質な温水が利用できる等の効果が期待できる。その他にも、(6)燃料多様性による使用用途の拡大、また(7)白金代替化の可能性などの効果も生まれやすい。本研究では、新規なプロトン導電体であるリン酸二量体を使用することで、燃料電池の高温作動化を実現するとともに、上述の効果、特に(1)、(2)、(4)、(6)、(7)を検証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	4,800,000	0	4,800,000
2006年度	4,500,000	0	4,500,000
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	15,200,000	1,770,000	16,970,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：電池、電気・磁気デバイス、導電機能素子

1. 研究開始当初の背景

高分子形燃料電池 (PEFC) は 100℃以下での作動が求められるため、それに起因するいろいろな課題を持っている：(1)過度な加湿条件を必要とする、(2)アノード触媒に深刻な一酸化炭素 (CO) 被毒をもたらす、(3)電極反応が円滑に進まないため、高価な白金 (Pt) 触媒を必要とする。その他、熱交換効率が悪いことや給湯ぐらいしか排熱利用できないことなども問題視されている。これらの課題は燃料電池の作動温度を 150℃以上に

高めることによって解決できると言われている。ただし、研究開始当初の段階では、そのような中温領域で高いプロトン導電性を示す物質が見出されていなかった。

一方、我々の研究グループでは、研究開始当初に、新しいプロトン導電体としてリン酸二量体 MP_2O_7 (Mは4価のカチオン) に着目した。この物質は立方晶系に属し、 M^{4+} イオンと $P_2O_7^{4-}$ イオンが交互に面心位置に配置した NaCl 型結晶構造を有している。従って、 $P_2O_7^{4-}$ イオンが単位格子内に極めて密に存在する

ため、他のリン酸化合物と比較してプロトンサイトが豊富で、しかもその伝導パスが多岐にわたっていると考えた。そこで、 MP_2O_7 (M=Si, Ge, Sn 及び Ti) を合成し、それらのプロトン導電率を測定した結果、導電率の値が $Ge < Si < Ti < Sn$ の順になっており、これはそれらの p 型半導体性の順と一致していた。ここで注目されることは、 SnP_2O_7 のプロトン導電率が 200 から 300°C の無加湿条件で $10^{-2} S cm^{-1}$ 以上を示す点であった。

続いて、 SnP_2O_7 のプロトン導電率をさらに高めるために、固体内の Sn^{4+} の一部を低原子価カチオンでドーピングすることを試みた。種々のカチオンで試験したところ、 In^{3+} イオンがドーパントとして最適であることが分かった：プロトン導電率は In^{3+} イオン量が 10mol% まではドーピングとともに増大し、それ以上では逆に減少した。結果として、10mol% In^{3+} イオンをドーピングした SnP_2O_7 ($Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$) は 250°C で $1.95 \times 10^{-1} S cm^{-1}$ という非常に高いプロトン導電率を発揮するまでに至った。

2. 研究の目的

本研究では、 $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$ を電解質に使用した燃料電池を設計し、その特性を評価することによって、中温作動燃料電池の科学的基盤を構築することを目的とした。

具体的な検討項目は以下のとおりである：

- (1) 燃料電池は中温・無加湿条件で安定に作動できるか。
- (2) (1) のアノードでは CO 被毒に中温領域で耐久性があるか。
- (3) (1) の電極では Pt 代替化もしくは使用量の低減化が可能か。
- (4) (1) では水素以外の燃料ガス（エーテル、炭化水素等）を使用できるか。

3. 研究の方法

実験方法の詳細は 5. にある発表論文を参照されたい。

- (1) $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$ 粉体を加圧成形したペレットを電解質試料に用いて、その両面に市販の Pt/C 電極 ($Pt 0.6 mg cm^{-2}$) を取り付け、無加湿の水素と空気をそれぞれアノードとカソードに供給した。
- (2) (1) のアノードに 5 または 10% の CO を含む水素を供給した。
- (3) カーボン担体に Black Peals (表面積、 $1365 m^2 g^{-1}$) に各種金属、金属リン酸塩、金属炭化物を還元法、沈澱法、固相反応法等によって担持した。
- (4) (1) のアノードに炭化水素と水蒸気（化学量論、 $C_xH_y + 2xH_2O \rightarrow xCO_2 + (y+4x)H^+ + (y+4x)e^-$ ）の混合ガスを供給した。

4. 研究成果

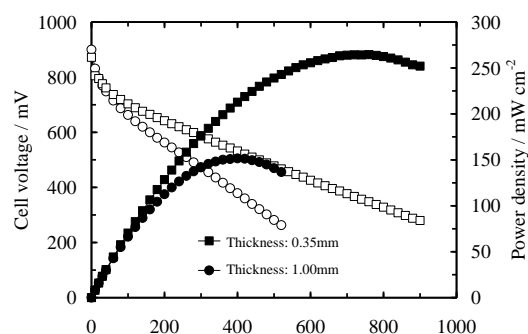


図 1. $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$ を電解質に使用した中温・無加湿燃料電池の 250°C における放電特性

作動温度 250°C で無加湿の水素ガスと空気をアノードとカソードにそれぞれ供給した結果、920mV 程度の開回路電圧が発生した。ただし、この値は理論値である 1.1V を下回っており、これには少なくとも二つの要因が考えられる。一つは開回路電圧の値が電解質厚さに依存していたことから、ガスが電解質を通して他方の極へ機械的に漏れたこと、及びもう一つは電解質内の混合導電性（プロトン-電子ホール）によって自己短絡したことである。しかし、最大出力密度は厚さ 1.2mm の電解質で $152 mW cm^{-2}$ に達し、さらに電解質厚さを 0.35mm に薄くすると $264 mW cm^{-2}$ までに至った。この結果から、電解質膜の厚さをもっと薄くすれば、燃料電池のさらなる高出力化が期待できる。ただし、カレントインターラプション法による分析から、放電時の電圧降下がオーム損だけでなく、カソード過電圧も原因であったので、新たな課題として活性なカソード触媒を開発しなければならないことも判明した。

一方、中温域では Pt が CO に対して被毒されない可能性がある。そこで、Pt アノード触

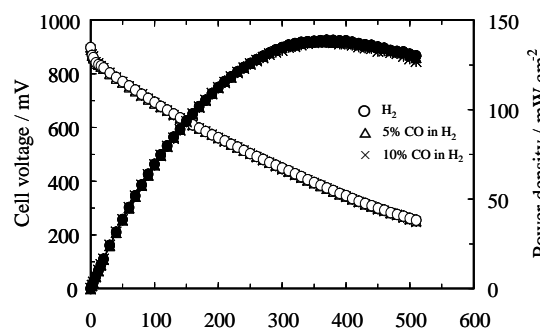


図 2. $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$ を電解質に使用した中温・無加湿燃料電池の 250°C における CO 耐性

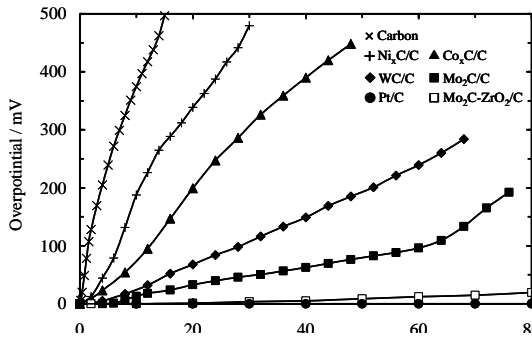


図3. 白金代替アノードの分極特性

媒の耐CO性を評価するために、作動温度250°Cで5と10%のCOを含んだ水素ガスをアノードに供給した。観察された放電曲線は燃料ガス中のCO濃度に関わらず、全く同じ特性を示した。同様な結果はインピーダンス測定でも確認され、反応抵抗が $0.3 \Omega \text{ cm}^2$ と常に一定の値であった。これらの結果は、燃料電池のアノード触媒がCOに対して優れた耐久性を持つことを示すとともに、改質水素を燃料ガスに使用する場合、従来まで必要であったシフト反応器やCO除去器などを不要化できることも示唆している。

また、中温域ではPt代替触媒を使用できる可能性もある。特に、アノードでは反応過電圧が極端に小さいため、安価な材料による白金の代替化が大いに期待できる。遷移金属酸化物や炭化物を中心に探索を行った結果、炭化モリブデン (Mo_2C) が中温において有望な代替触媒に成り得ることが分かった。 Mo_2C とPtのd電子状態は互いに類似しており、このことが Mo_2C に高い水素酸化活性をもたらしたと考えられる。また、触媒調製時にMoとともにZr種を少量添加することで、アノード過電圧がさらに小さくなり、白金並の値にまで低下した。TEMとXRD測定から、Zr種は ZrO_2 として存在しているとともに、 Mo_2C の粒成長が抑制されているのが観察された。 ZrO_2 自体にはほとんど触媒活性がなかったことから、 ZrO_2 添加による Mo_2C の微粒子化がアノードの触媒活性を高めたと推測される。

続いて、カソードのPt触媒活性を向上するため、カーボン担体上の触媒近傍にナノレベルの $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ を高分散担持し、酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) の反応場である三相 (気相、電極、電解質) 界面面積を増大することを試みた。まず、SnとIn塩が溶解した水溶液にカーボン粉体を懸濁させ、そこにアンモニア水を添加することでSnとInの水酸化物を粉体上に沈殿させた。その後、リン酸処理と600°Cでの加熱処理を行って、100nm程度の一次粒子径を持った $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ を得た。続いて、この $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$

にPtを還元法で担持し、ろ過、乾燥、最後に水素流通下で200°C加熱処理をすることで、目的とする $\text{Pt-Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ を合成した。

カレントインターラプション法によるカソード過電圧の測定から、In量の最適値は5mol%であることが分かった。このカソードはPt量が 0.6 mg cm^{-2} であるにもかかわらず、200°Cでの反応抵抗が $1.5 \Omega \text{ cm}^2$ 程度であり、この値は未処理Pt/Cカソードが示した反応抵抗 ($3.3 \Omega \text{ cm}^2 @ 0.6 \text{ mg cm}^{-2}$, $2.9 \Omega \text{ cm}^2 @ 2.6 \text{ mg cm}^{-2}$, $2.1 \Omega \text{ cm}^2 @ 6.1 \text{ mg cm}^{-2}$) よりも低かった。

カソードの分極抵抗は $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ イオノマーの使用によって減少するもの、200°Cでまだ $1.5 \Omega \text{ cm}^2$ 、150°Cではさらに大きく $2.1 \Omega \text{ cm}^2$ の値を示していた。そこで、カソードの分極抵抗をさらに低減するために、ORRに活性であるとともに腐食に強い助触媒の開発を検討した。予備実験の結果、SiCがPtのORR活性を高めることが分かったので、SiCをカソードの助触媒として利用することを試みた。過剰量のカーボンと $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を反応させ、カーボンとSiCのコンポジット体を合成し、その表面にPtを担持してPt/SiC-C電極を作製した。150°Cにおける分極抵抗

($@100 \text{ mA cm}^{-2}$) はSiC無しの抵抗 $3.5 \Omega \text{ cm}^2$ からSiC有りの抵抗 $2.5 \Omega \text{ cm}^2$ まで低減した。さらに、SiCの導電性と触媒活性を高めるため、SiCに Al^{3+} を3mol%ドープしたところ、分極抵抗を $2.2 \Omega \text{ cm}^2$ まで減少させることができた。また、カソードにプロトン導電性を付与するため、上で開発した $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ を担体上に担持することも試みた。その結果、分極抵抗は最終的に $1.4 \Omega \text{ cm}^2$ まで減少した。

100-200°Cでも上と同様に過電圧測定を行い、各温度での交換電流密度を求め、活性化エネルギーを算出したところ、Pt/C、Pt/SiC-C、Pt/ $\text{Si}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{C-C}$ とPt- $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7/\text{Si}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{C-C}$ 電極では32.4、16.9、13.9、14.6 kJ mol^{-1} であった。一方、頻度因子は同じ電極で0.88、2.26、4.51、6.30 mA cm^{-2} であった。これらの結果はSiCよりも $\text{Si}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{C}$ の助触媒効果が高いこと、また $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ が助触媒というよりはイオノマーとして働いていることを示している。な

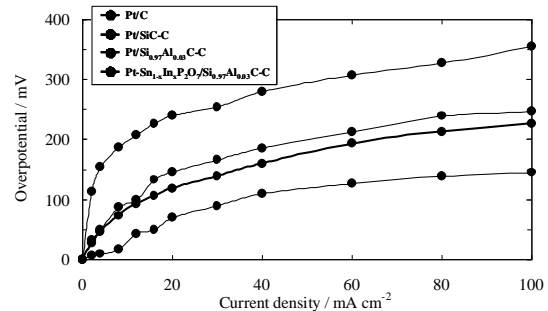


図4. 白金代替アノードの分極特性

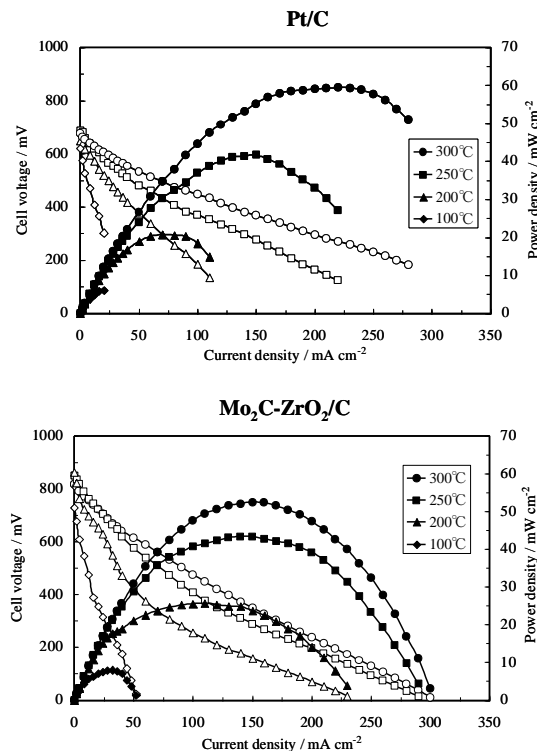


図5. 直接プロパン燃料電池の放電特性 (7% C_3H_8 +42% H_2O)

お、上の結果はPt量 1mgcm^{-2} の値であるが、同レベルの特性はPt量 0.6mgcm^{-2} まで得られている。

上で述べたように、Ptや $\text{Mo}_2\text{C-ZrO}_2$ 触媒は 150°C で 250°C では10%のCOに対しても被毒を全く受けないことが見出された。この特長を活かして、メタンからブタンまでの炭化水素を燃料として直接使用するアノード及び燃料電池の開発にチャレンジした。Ptと $\text{Mo}_2\text{C-ZrO}_2$ 両触媒とも、温度の上昇とともに分極抵抗が減少し、特に 300°C ではともに $1.2\ \Omega\text{cm}^2$ 以下に達していた。また、二つの触媒はどの炭化水素燃料に対しても開回路では生成物が全く観察されないが、放電とともに電流効率100%で二酸化炭素が生成していた。従って、アノード反応として、 $a\text{HC}+b\text{H}_2\text{O}\rightarrow c\text{CO}_2+d\text{H}^++ee^-$ が成り立っていることが分かった。 $100\text{--}300^\circ\text{C}$ でプロパン燃料を使用した場合の電池性能はPtと $\text{Mo}_2\text{C-ZrO}_2$ 触媒で類似していたが、OCVで二つの触媒に違いが現れた。サイクリック・ボルタンメトリー(CV)測定の結果、 $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2(\text{OH})_{\text{ad}}+2\text{H}^++2e^-$ 、 $(\text{C}_1)_{\text{ad}}+2(\text{OH})_{\text{ad}}\rightarrow\text{CO}_2+2\text{H}^++2e^-$ が律速段階であり、Ptでは $\text{Mo}_2\text{C-ZrO}_2$ に比べてこれらの反応が高電位側で起こっていた。これがOCVの違いをもたらしたものと結論された。今回の直接炭化水素燃料電池は目的とする $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 領域では性能的に乏しいが、外部改質器やその後の処理システムの簡略化に大きく寄与できるもの

と考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Pilwon Heo, Toshihiko Harada, and Takashi Hibino, Nanostructured Pt- $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ Cathodes for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12, B1-B4, 2009, 査読有
- ② Pilwon Heo, Norikazu Kajiyama, Kazuyo Kobayashi, Masahiro Nagao, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, Proton conductor in $\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7$ -PBI-PTFE composite membrane, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, B91-B95, 2008, 査読有
- ③ Pilwon Heo, Hidetaka Shibata, Masahiro Nagao, and Takashi Hibino, Pt-free intermediate-temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, 179, 1446-1449, 2008, 査読有
- ④ Pilwon Heo, Ken-ichi Ito, Atsuko Tomita, and Takashi Hibino, A proton-conducting fuel cell operating with hydrocarbon fuels, *Angewandte Chemie-International Edition*, 120, 7959-7962, 2008, 査読有
- ⑤ Pilwon Heo, Toshihiko Harada, and Takashi Hibino, Nanostructured Pt- $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ cathodes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12, B1-B4, 2008, 査読有
- ⑥ Pilwon Heo, Masahiro Nagao, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, Direct Dimethyl Ether Fuel Cells at Intermediate Temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, B92-B95, 2008, 査読有
- ⑦ Pilwon Heo, Masahiro Nagao, Toshio Kamiya, Mitsuru Sano, Atsuko Tomita, and Takashi Hibino, $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ -based organic/inorganic composite membranes application to intermediate-temperature fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 154, B63-B67, 2007, 査読有
- ⑧ Pilwon Heo, Masahiro Nagao, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, A high-performance $\text{Mo}_2\text{C-ZrO}_2$ anode catalyst for

intermediate-temperature fuel cells, Journal of The Electrochemical Society, 154, B53-B56, 2007, 査読有

⑨ Pilwon Heo, Hidetaka Shibata, Masahiro Nagao, Takashi Hibino, and Mitsuru Sano, Performance of an intermediate-temperature fuel cell using a proton-conducting $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte, Journal of The Electrochemical Society, 153, A897-A901, 2006, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 原田敏彦, 許弼源, 日比野高士, SiC 添加による中温作動燃料電池カソードの活性化と Pt 量の低減化, 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 31 日, 京都大学
- ② 藤原慶祐, 許弼源, 日比野高士, SnP_2O_7 系無機・有機コンポジット膜の物性評価と中温作動燃料電池への適応, 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 31 日, 京都大学
- ③ 源埜晃司, 許弼源, 日比野高士, SnP_2O_7 のドーピングによるプロトン導電性・固体酸性への影響と燃料電池特性, 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 31 日, 京都大学
- ④ Pilwon Heo, Ken-ichi Ito, Atsuko Tomita, and Takashi Hibino, Proton-conducting fuel cell operating on hydrocarbon fuels, PRiME 2008 (2008 年電気化学日米合同大会), 2008 年 10 月 15 日, ハワイ州ホノルル
- ⑤ 伊藤健一, 許弼源, 佐野充, 日比野高士, 炭化水素を直接燃料として使用した中温作動燃料電池の開発, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月 25 日, 名古屋大学
- ⑥ 原田敏彦, 許弼源, 佐野充, 日比野高士, 中温作動燃料電池における新規高活性カソードの作製, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月 25 日, 名古屋大学
- ⑦ 許弼源, 梶山理一, 小林和代, 富田衷子, 長尾征洋, 日比野高士, $\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{P}_x\text{O}_y$ -PBI 複合膜のプロトン導電性と燃料電池特性, 電気化学会第 75 回大会, 2008 年 3 月 29-31 日, 山梨大学
- ⑧ Pilwon Heo, Toshihiko Harada, Masahiro Nagao, and Takashi Hibino, Intermediate-Temperature Fuel Cells Using a Proton-Conducting $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$

Electrolyte, 第 46 回セラミックス基礎科学討論会, 2008 年 1 月 10-11 日, 名古屋国際会議場

- ⑨ Pilwon Heo, Hidetaka Shibata, Masahiro Nagao, and Takashi Hibino, Platinum-Free Intermediate-Temperature Fuel Cells, The 16th International Conference on Solid State Ionics, 2007 年 7 月 1-6 日, 上海
- ⑩ 許弼源, 長尾征洋, 日比野高士, ジメチルエーテルを直接燃料として使用した中温作動燃料電池, 電気化学会第 74 回大会, 2007 年 3 月 31 日, 東京理科大学

[図書] (計 1 件)

- ① 富田衷子, 許弼源, 日比野高士, 工業製品技術協会, セラミックデータブック 2008, 2008, 76-81

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機-無機複合電解質、電解質膜、膜-電極接合体及び燃料電池
発明者: 仲野武史、小野友裕、須郷 望、久保敬次、日比野高士、許弼源
権利者: 株式会社クラレ、国立大学法人名古屋大学
種類: 特許
番号: 特願 2008-274874
出願年月日: 2008 年 10 月 24 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野 高士 (HIBINO TAKASHI)
名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 10238321

(2) 連携研究者

佐野 充 (SANO MITSURU)
名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 90144097

長尾征洋 (NAGAO MASAHIRO)
名古屋大学・大学院環境学研究科・助教
研究者番号: 40432223