

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20681007

研究課題名 (和文) 界面現象を利用した高プロトン伝導体の合成と新規燃料電池システムの創成

研究課題名 (英文) Synthesis of fast proton conductors using interfacial phenomena and creation of novel fuel cell systems

研究代表者

大友 順一郎 (OTOMO JUNICHIRO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90322065

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：省エネルギー技術、燃料電池

## 1. 研究計画の概要

界面における特異なイオン輸送現象を利用した新規な無機複合プロトン伝導体の合成と界面でのイオン輸送機構の包括的な理解、および新しい概念に基づく燃料電池システム (プロトン型中温作動燃料電池) の提案をめざす。界面現象における期待される効果を以下に示す。

- (1) 界面における空間電荷層の生成 (界面近傍でのイオン空孔の生成) による導電率上昇
- (2) 界面におけるイオン伝導体の構造制御 (ナノ粒子生成等) に伴う導電率の上昇

プロトン伝導体としては、リン酸系無機プロトン伝導性材料およびそれらに関連したプロトン伝導性リン酸系ガラス電解質材料 ( $\text{MO}_x\text{-P}_2\text{O}_5$  (M = Ti, Zn) 等) を中心に検討する。

さらに新規プロトン伝導体の特徴を生かした燃料電池を作製し、広い温度域の電極反応観測を通じて、室温から 300℃ もしくは 500℃ 近傍まで動作可能な新しい概念の燃料電池システムの提案を目的とする。燃料多様化も視点に入れ、アルコール燃料等の電極反応追跡および反応機構解析および電極触媒に関する検討を行う。

## 2. 研究の進捗状況

- (1) プロトン伝導体の開発：

$\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  ガラスに  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  微粒子を添加した複合電解質について検討した。 $\text{TiP}_2\text{O}_7$  微粒子の添加に伴って電気伝導率の上昇が観測された。観測の結果、 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  ガラスは加湿雰囲気化でリン酸鎖の加水分解によってゲル化が生じることがわかった。加水分解によって切断されたリン酸鎖の一部が  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  微粒子に吸着し、リン酸鎖とプロトンから形成され

る電気二重層の領域が生成する機構が可能性の一つとして考えられた。この部分的に秩序化した層において、プロトンのホッピング伝導の加速が生じたと推測した。この成果は専門誌へ投稿し、掲載が決まっている。

以上の検討を進展させ、現在はより安定性の高いガラス電解質である  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスについて検討を行っている。 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系のガラス-微粒子複合体 (ガラスセラミクス) の材料合成に成功しており、ガラス内部での微粒子の生成を制御することでプロトン伝導率の向上をめざし、かつその輸送機構について解明を進める。

$\text{CsH}_2\text{PO}_4$  と白金/カーボン電極触媒 (Pt/C) をそれぞれ電解質と電極触媒に用いた単電池を作製し、250℃ 近傍でエタノールの電極酸化反応の検討を行った。 $\text{CO}_2$  電流効率 (観測された全酸化電流のうちエタノールの直接電極反応による完全酸化 ( $\text{CO}_2$  生成) によって得られた酸化電流の寄与の割合) は最大で 80% に達した。さらに、C-C 結合解裂の割合も 90% を超えていることが明らかになった。このように 250℃ 近傍の中温域への作動温度の上昇によってエタノール電極反応の活性化に大きな効果を及ぼすため、中温域における発電特性の大幅な向上が実証された。この成果は専門誌で出版済みである。現在は、多価アルコールへの応用展開を試みている。

## 3. 現在までの達成度

- ② おおむね順調に進展している。

アルコール燃料による中温作動燃料電池の検討は、エタノールの完全酸化など顕著な成果を得ることができた。一方、プロトン伝導体については、合成した材料の物理的・化学的安定性の向上も考慮する必要があり、現

在検討中である。

#### 4. 今後の研究の推進方策

<プロトン伝導体>

(1)  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系ガラスセラミクス中の微粒子の生成過程の精密制御及び機構解明について検討する。

(2) 電池電解質膜に適合する形状に成形する調整方法を検討し、実デバイスの作製と発電の実証試験を試みる

<発電実験>

(1) アルコール等種々の燃料の電極反応機構を検討し、素反応過程からなる反応モデルを構築し、中温域での電極反応過程の定量的な記述を検討する。

(2) さらに、アルコール等の電極酸化反応追跡に加え、電極触媒材料開発を進める。金属酸化物系触媒の合成を行い、電極触媒と電極構造が反応に及ぼす影響について考察する。触媒材料特性が与える影響を速度論的に解析することで、中温域における電極反応機構の特徴について明らかにし、新規燃料電池デバイスの提案を行う。

#### 5. 代表的な研究成果

(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4件)

(1) Iori Shimada, Yoshito Oshima and Junichiro Otomo

“Acceleration of Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Platinum Catalyst at Intermediate Temperatures”

Journal of The Electrochemical Society, **158**(4) B369-B375 (2011). [査読有]

(2) Yuma Furuhashi, Iori Shimada, Junichiro Otomo, Yoshito Oshima

“Fast Proton Transport in Zinc Phosphorous Glass Composites”

Materials Chemistry and Physics, **127**(1-2), 322-328 (2011). [査読有]

(3) 大友 順一郎

「固体電解質形燃料電池の材料開発と構造制御による高性能化」(総説記事)

表面科学 **32**(2), 93-98 (2011).

[査読有]

(4) Junichiro Otomo, Satoru Nishida, Hiroyuki Kato, Hidetoshi Nagamoto and Yoshito Oshima

“Direct Alcohol Electro-oxidation in an Intermediate Temperature Fuel Cell”

ECS Transactions, **16**(2), 1275-1284 (2008).

[査読有]

[学会発表] (計14件)

(1) Junichiro Otomo, Iori Shimada, Fumihiko Kosaka and Yoshito Oshima  
“Electrooxidation of Alcohol Fuels at Intermediate Temperatures”

61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

September 26th - October 1st, 2010

Nice, France

(2) 大友 順一郎、嶋田 五百里、高坂 文彦、大島 義人

「種々のアルコール燃料を用いた中温作動直接アルコール形燃料電池のアノード反応特性」

電気化学会第77回大会

2010年3月29日(月)～3月31日(水)

富山大学五福キャンパス

(3) 大友 順一郎、嶋田 五百里、大島 義人

「中温域におけるアルコール類の電極酸化反応と反応生成物評価」

第50回電池討論会

2009年11月30日(月)～12月2日(水)

国立京都国際会館

(4) 大友 順一郎、古橋 優磨、嶋田 五百里、大島 義人

「中低温作動燃料電池を指向したプロトン伝導性リン酸亜鉛系ガラス複合体の合成と添加物効果」

電気化学会第76回大会

2009年3月29日(日)～3月31日(火)

京都大学吉田キャンパス

(5) Junichiro Otomo, Satoru Nishida, Hiroyuki Kato, Hidetoshi Nagamoto and Yoshito Oshima

“Direct Alcohol Electro-oxidation in an Intermediate Temperature Fuel Cell”

PRiME2008 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science)

214th Meeting of The Electrochemical Society, October 12th -17th, 2008,

Honolulu, Hawaii, Hilton Hawaiian Village

[その他]

ホームページ

<http://www.oshimalab.k.u-tokyo.ac.jp/>