

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 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）Development of fast proton conductors and novel fuel cell system using interfacial transport phenomena

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：90 322065

研究成果の概要（和文）：リン酸系無機複合ガラス電解質を合成し、プロトン伝導特性について検討を行った。ガラス電解質内で生成した微粒子とガラス界面においてプロトン導電率の上昇効果が観測され、中温域（150-300℃）で作動可能な結晶-アモルファス界面を利用したイオン伝導体の設計指針を提案した。また、250℃近傍で作動する中温作動燃料電池を作製し、アルコール類（エタノール、エチレングリコールおよびグリセリン）の電極反応活性を検討したところ、白金触媒上での迅速な酸化反応の進行が観測され、その反応機構の詳細について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Proton conducting phosphoric glassy electrolyte was investigated. It is found that the interface between glassy phase and micro crystalline particle generated in the glass matrix enhances the proton conductivity. This result provides a principle of a material design for a fast proton conductor working at around 150-300 °C. We also investigated electro-oxidation of alcohols such as ethanol, ethylene glycerol and glycerol, using an intermediate temperature fuel cell working at around 250 °C. It is observed that the alcohols can be oxidized rapidly at the intermediate temperature. The reaction mechanisms were also calcified through the electrochemical measurements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	16,800,000	5,040,000	21,840,000

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. 研究開始当初の背景

イオン伝導体は、省エネルギーデバイスの中心材料であり、次世代の省エネルギーデバイスの開発のためにも、その発展はきわめて重要である。従来の代表的なプロトン伝導体として、100℃程度で動作するフッ素系固体高分子膜や 700-1000℃程度で動作するペロブスカイト型酸化物があるが、それらの作動

温度域は限定されている。従って、より広範な温度域で作動するプロトン伝導体の創出は基礎研究と応用研究の両面から重要な研究テーマであり、その実現化のためには新しい発想に基づくプロトン伝導体の設計が必要不可欠である。その有効な手段の一つは、複合化によってナノスケールで生じる界面効果の利用である。

本研究では、中温域（150～300℃）で利用可能な界面輸送現象を積極的に利用したイオン電解質材料を設計・合成し、中温域で動作する中温作動燃料電池への応用を図る。

中温域は従来の燃料電池の電極反応観測では未踏の領域であり、その電極表面反応の追跡は基礎および応用面の双方から新たな知見の集積や展開が期待できる。電極酸化反応として、潜在的には H_2 、 CO 、アルコール類、ジメチルエーテルおよびアンモニア等の幅広い観測対象への展開が期待できる。

2. 研究の目的

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、中温域を中心とした広い温度域の電極反応観測を通じて、150℃～300℃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ことを目的とした。なお、中温作動燃料電池の発電特性を評価するにあたり、本研究では 250℃近傍で高いプロトン伝導率を有する、リン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4) を電解質に用いた。

3. 研究の方法

(1) リン酸系プロトン伝導体の合成と評価

$ZnO-2P_2O_5$ ガラスと TiP_2O_7 結晶粒子から構成されるプロトン伝導性 $ZnO-2P_2O_5-TiP_2O_7$ 複合電解質は以下の手順で合成を行った。 TiO_2 、 H_3PO_4 を水中において混合した後、200-300℃で熱処理を施した。得られた粉体試料 (TiP_2O_7) を純水に分散した後に分級し、平均粒径 0.3 μm の TiP_2O_7 を得た。この平均粒径 0.3 μm の TiP_2O_7 を水中において所定の割合で ZnO 、 H_3PO_4 と混合し、400-700℃で熱処理を施して $ZnO-2P_2O_5-TiP_2O_7$ の複合体を得た。試料の混合割合は、焼成後の複合体中の TiP_2O_7 の体積分率が 10、20、および 30% になるよう変化させた。

$TiO_2-P_2O_5$ ガラス電解質の合成はゾルゲル法により行った。原料に $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (TTIP) と $PO(OCH_3)_3$ (TMP) を用いた。TTIP と 2-プロ

パノール (IPA) を 1:2 の割合で混合し、混合物を攪拌しながら所定の割合の TMP を滴下した。室温で放置した後、 $H_2O-IPA-HNO_3$ 混合液を攪拌しながら滴下した。得られた湿潤ゲルを、乾燥処理を施し乾燥ゲルとした。最後に O_2 雰囲気下でゲルを 600℃まで熱処理してガラスを得た。

合成した試料に対して、X線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、試料のキャラクタリゼーションを行った。導電率の評価には、ディスク状に成型した試料を用いた。試料両面に電極としてカーボンペーストを塗布し、交流インピーダンス測定により導電率の評価を行った。

(2) 中温作動燃料電池 (ITFC) の作製方法およびアルコール類の電極酸化反応の測定方法

単セル作製方法: 蒸発乾固法により CsH_2PO_4 (CDP) / SiO_2 複合体 (SiO_2 : 1 wt%) を合成し、直径 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットに成型した試料を電解質膜に用いた。Pt/C、PTFE、水からなる混合ペーストをカーボンペーパーに塗布した後、350℃で熱処理した試料を電極とした。 CsH_2PO_4 (CDP) 飽和溶液を浸透させた電極を電解質に圧着することで膜-電極接合体 (MEA) を作製した。作用極および対極の Pt 担持量は 2 $mg\ cm^{-2}$ である。

測定方法: 作用極にはアルコール/水/アルゴンの混合気体を供給し、対極には加湿した水素を供給した。すなわち、半電池による観測を行った。測定圧はすべて大気圧である。対極側に参照極を取り付け、電極電位は可逆水素電極 (RHE) 基準で示した。酸化電流は各電位での定常状態あるいはサイクリックボルタンメトリー (CV) で測定し、擬定常状態 (掃引速度: 1 $mV\ s^{-1}$) で評価を行った。測定温度は 230-270℃である。さらに、作用極側の反応生成物を、各電位での反応後の気相成分と液相成分の反応生成物を捕集し、それぞれカスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーによって測定を行った。また、質量分析計による反応生成物の検出も一部行った。

4. 研究成果

(1) リン酸系プロトン伝導体の開発

XRD 測定の結果、合成した試料は TiP_2O_7 結晶粒子 (TiP) と $ZnO-2P_2O_5$ ガラス (ZnP) の複合体 (ZnP-TiP 複合体) であることがわかった。導電率の温度依存性を評価したところ、温度を 200℃で一定とした後に徐々に上昇し、3 h 程度で安定した。これは ZnP ガラスのリン酸鎖が加水分解されることでゲル化が徐々に進行したためであると考えられる。次にこの試料の 85-200℃での導電率の温度依存性を評価した。その結果、試料の導電率

は昇降温に対して安定であることが確認された。

TiP の体積分率と導電率の関係を図 1 に示す。複合体試料の導電率は、低プロトン伝導性の TiP の添加により単調に減少することではなく、体積分率が 20% の試料で極大を示す傾向が見られた。TiP の導電率は 10^{-6} S cm^{-1} 程度と低いため、TiP の表面でプロトン伝導性が向上し、複合体試料の導電率の低下を抑制した可能性が考えられる。なお、図 1 に示した条件 (相対湿度:0.056%) では、導電率は高々 10^{-3} S cm^{-1} 弱程度であるが、相対湿度が 1.5% の条件では、TiP の体積分率を適切に選ぶことで (TiP 体積分率:20%)、導電率が 6×10^{-2} S cm^{-1} に達する結果が得られた。

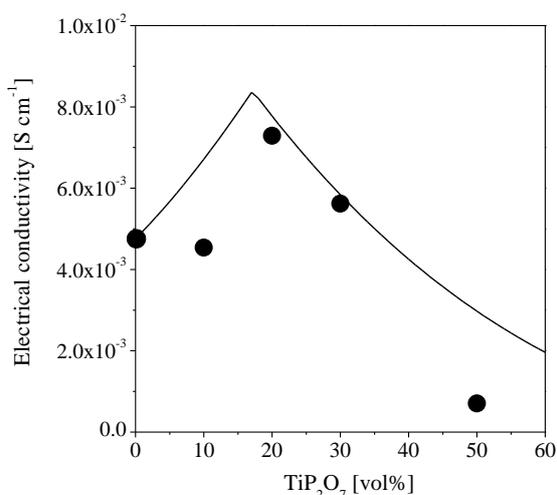


図 1 ZnP-TiP 複合体のプロトン導電率の TiP 体積分率の依存性 (測定温度:200°C ; 相対湿度:0.056%)

界面効果の機構について検討するために、複合体電解質の導電率について有効媒質理論に基づくモデル計算を行った。ZnP-TiP 界面に高導電層の厚さ d を説明変数として計算した結果を図 1 に実線で示した。

試料の導電率上昇を再現するには、 d が 300-400 nm 程度の値が必要であることがわかった。このことから、界面の効果は電気二重層における粒子表面のごく薄い層 (約 1 nm) の相互作用に起因するものではなく、粒子周辺の比較的厚い層で生じていることが示唆された。この現象の解釈の一つとして、複合化により TiP の表面近傍の ZnP の粘性に変化が生じ、その結果として導電性が上昇した可能性が考えられる。

同様の傾向は、ゾルゲル法で合成した $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ リン酸ガラスでも観測された。すなわち、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ リン酸ガラスのガラス転移点近傍における導電率の温度依存性の観測を行ったところ、低プロトン伝導性の TiO_2 および TiP_2O_7 (TiP) から成る結晶相の生成が進む

一方で、むしろ導電率が上昇する観測結果が得られた。今後のより詳細な検討が必要ではあるが、現状では、この観測事実は、ZnP-TiP 複合体の場合と同様に、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス電解質中にプロトン導電率の上昇に寄与する特異な界面相が形成され、その結果導電率が上昇したことを示唆するものであると考えている。

(2) 中温作動燃料電池 (ITFC) を用いたアルコール類の電極酸化反応と反応生成物評価

(2-1) 中温域におけるエタノールの直接電極酸化反応

エタノールを燃料電池の電極触媒上で直接酸化し、酸化電流を取り出す試みは、特に室温近傍での発電を念頭に置いた固体高分子形燃料電池 (PEFC) による直接アルコール型燃料電池を中心に研究が進められてきた。常温付近での PEFC の完全酸化は一般的に困難である。Pt 触媒を用いたエタノールの硫酸水溶液中での検討では、反応生成物の高々数%が CO_2 であり、反応生成物の大部分はアセトアルデヒドと酢酸である。エタノールの C-C 結合解裂の反応障壁が大きく、この反応条件では C-C 結合解裂の反応速度は非常に遅い。図 2 に 250°C におけるエタノール電極酸化反応のサイクリックボルタモグラムを示す。250°C ではエタノール酸化電流の立ち上がりが室温近傍の場合と比較してより負の電位へのシフトが観測された。中温域では水素生成を伴う熱反応とエタノールの直接電極反応が並列で進行しており、生成した水素の電極反応への寄与によって、酸化電流の立ち上がりがより負の電位にシフトする。

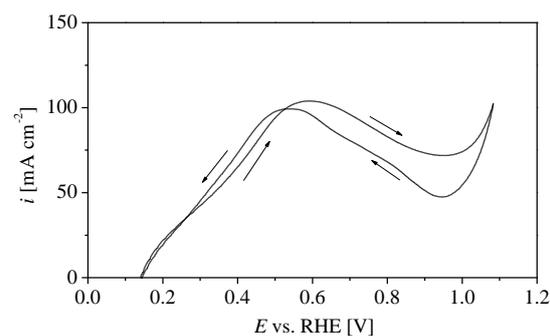


図 2 250°C におけるエタノール電極酸化反応のサイクリックボルタモグラム

250°C 近傍の中温域でのエタノール電極酸化反応の主な反応生成物は H_2 、 CO_2 、 CH_4 であり、その他わずかに CO 及び CH_3CHO が検出された。また、自然電位 (約 110 mV) において反応生成物が検出されていること、電極電位に依存して反応生成物の挙動が変化していることから、250°C においては、熱分解や水

蒸気改質反応に伴う水素生成反応とエタノールの直接電極酸化反応が並列して進行していることがわかった。また、反応生成物から算出した 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 (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、図 3 に示すように、C-C 結合解裂の割合も 90% に達することがわかった。

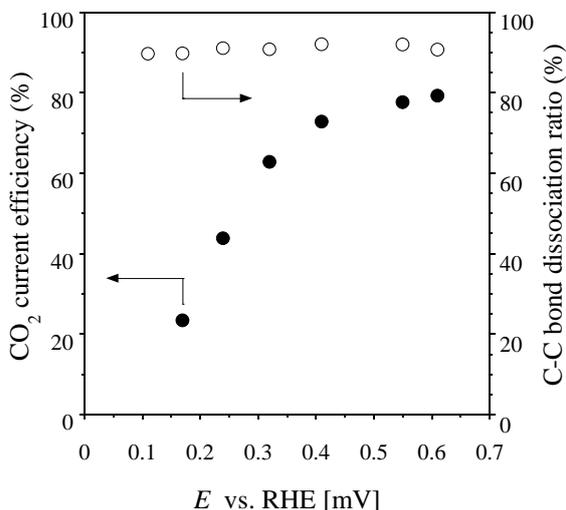


図 3 250°Cにおけるエタノール電極酸化反応の CO_2 電流効率および C-C 結合開裂割合の電極電位依存性

活性化エネルギーの見積もりから律速段階は C-C 結合の解裂であると考えられるが、この反応機構は密度汎関数法による Pt 上でのエタノール分解反応過程の計算結果と矛盾しない。このように 250 °C 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、発電特性の大幅な向上が期待できる。今後は副生成物である CH_4 等の酸化を促進し、 CO_2 電流効率を 100 % に近づける触媒開発と電極設計が必要である。

(2-2) 中温域に多価アルコール（エチレングリコール、グリセリン）の直接電極酸化反応

多価アルコール燃料としてエチレングリコールおよびグリセリンを選択し、250°C 近傍でのそれらアルコール類の電極酸化反応の詳細な速度論的解析を行った。エタノール等の一価のアルコールに加え、多価アルコールの電極酸化反応機構を比較検討することで、これらの反応機構の詳細な知見を得ることができる。なお、グリセリンはバイオディーゼル燃料の副産物として生成するため、近年その用途拡大が望まれている。80°C 近傍で作動する通常の PEFC の場合では、エチレングリコールおよびグリセリンの二酸化炭素

への完全酸化の割合は低いことが示唆されているが、ITFC によるエチレングリコールの電極酸化反応を観測したところ、C-C 結合の開裂の割合が 95% に達し、完全酸化反応が速やかに進行することが明らかになった。また、グリセリンの C-C 結合開裂の割合も 80% を超えていることが明らかになった。図 4 にグリセリンの C1 生成物および H_2 の生成量を電極電位に対してプロットした。電極電位の増加に伴い H_2 の濃度が速やかに減少し、一方、 CO_2 の濃度は、電極電位の増加に伴って単調に増加することがわかる。この傾向は、エタノールやエチレングリコールの場合においても同様の傾向を示すことがわかっている。これらの結果より、多価アルコール（エチレングリコールおよびグリセリン）の場合においても、250°C 近傍では、熱分解や水蒸気改質反応に伴う水素生成反応とそれらアルコール類の直接電極酸化反応が並列して進行していることがわかった。

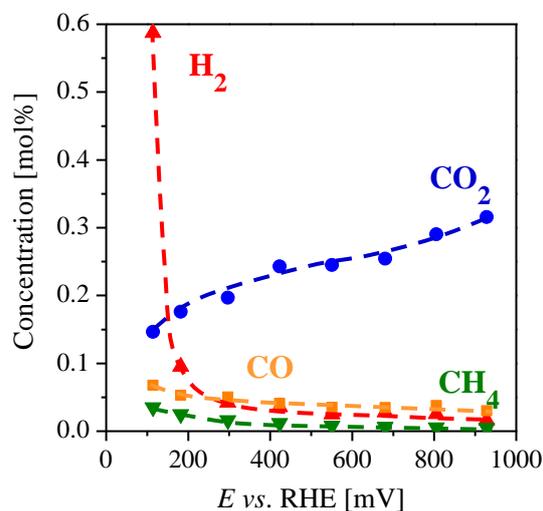


図 4 250°Cにおけるグリセリンの電極酸化反応の各電位における反応生成物濃度

以上の一連の ITFC を用いた電気化学反応の観測結果を通じて、ITFC に適用によってアルコール類の電極酸化反応の活性が著しく向上し、発電効率向上へのアプローチを明確に示すことができた。加えて、中温域での一連のアルコール類の電極酸化反応機構の詳細を明らかにすることで、基礎と応用の両者の観点から、ITFC の特徴と利点を示すことができた。

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 5 件）

① Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo

“Electrochemical Performance for the Electro-oxidation of Ethylene Glycol on a Carbon-supported Platinum Catalyst at Intermediate Temperature”

Electrochimica Acta, **56**(27), 10093-10100 (2011). [査読有]

② Iori Shimada, Yoshito Oshima and Junichiro Otomo

“Acceleration of Ethanol Electro-oxidation on a Carbon-supported Platinum Catalyst at Intermediate Temperatures”

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

③ 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]

④ 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]

⑤ 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 18 件)

① 大友 順一郎、石山 啓介、高坂文彦、大島 義人

「中温域における白金電極上の多価アルコールの反応特性」

電気化学会第 79 回大会

2012 年 3 月 29 日(木)～ 2012 年 3 月 31 日

アクトシティ浜松

② 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

③ 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

④ 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

⑤ 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

⑥ 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/>

6. 研究組織

(1) 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