

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 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560706

 研究課題名（和文）600℃で稼働しDMEを燃料とするプロトン導電性酸化物型燃料電池の
アノードの開発

 研究課題名（英文）Development of Solid Oxide Fuel Cell Anode for Direct Utilization of
Dimethylether Fuel operated at 600℃

研究代表者

竹内 謙（TAKEUCHI KEN）

東京理科大学・基礎工学部・准教授

研究者番号：80339134

研究成果の概要（和文）：

本研究では、より安価な高性能アノード触媒 (R-MnO₂) の開発を目指した。このアノード触媒の発現機構を解明するために、交流インピーダンス解析と、中性子散乱測定を併用して解析を行った。その際に、比較のために、他の結晶系のMnO₂に関しても同様の測定を行った。その結果、このR-MnO₂特有の構造（特有の酸素-酸素間距離）が、水素導電性を向上させており、そのために、これをアノード触媒として使用した場合の燃料電池性能が上がっていることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we developed R-MnO₂ catalyst that has higher activity for anode of the direct-DME fuel cell operated at intermediate-temperature. In order to investigate the mechanism how this catalyst makes a high activity, we applied both the a. c. impedance measurements and the inelastic neutron scattering. We found that the specific crystal structure of R-MnO₂ (especially typical O-O bond length of R-MnO₂) make the proton conductivity in the catalyst higher, and then the fuel cell performance is increased with this anodic catalyst.

交付決定

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	200,000	60,000	260,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：燃料電池材料

1. 研究開始当初の背景

現在、国内外で活発に開発が進められている車載用燃料電池は100℃以上では性能劣化の著しい固体高分子を電解質としているために、燃料電池から生ずる廃熱を利用できない。また、Pt触媒を使うことは避けられず、燃料電池の製造コスト引き下げを難しくしている。

一方、1000℃で稼働する固体酸化物型燃料電池は、Pt触媒を使わないというメリットはあるものの、高い稼働温度のために構成材料の劣化が大きな問題となっている。特に、急激な温度の昇降により電解質の劣化が加速的に進むため、頻繁に電池のオンオフを行う自動車に積載することは困難である。すなわち低温稼働燃料電池ではPt触媒が高価なために、一方で高温稼働燃料電池では材料劣化が著しいため、安価な燃料電池車は実用化に至っていない。

これらの問題を乗り越えて車載用燃料電池を実用化するためには、(a)高価な触媒を使わない、(b)中温域(400℃~600℃)で稼働し廃熱を利用できる、(c)構成材料の劣化が小さい、という特徴を持った燃料電池が必要となる。これまでも、国内外の多くの研究者が(a)~(c)の特徴を満たす中温型SOFCの開発を積極的に行っている。その過程で、炭化水素を燃料とするSOFCのアノードとして、Ni-YSZ(yttria stabilized zirconia)、Ni-GDC(gadolinium doped ceria)、Ni-GDC-SCYb($\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-d}$)のコンポジット、さらにはGDC/ScSZ(Sc stabilized zirconia)/GDC/Ni-GDCのマルチレイヤー等が開発されてきた。これらはそれぞれ中温作動の酸素イオン導電性SOFCに組み込まれ高い性能を示している。しかし、これらにはPt

Scが使用されており、Ptを使用しないというSOFCのメリットを半減させている。

そこで、本申請者は、より安価な金属のみからなる高性能アノード触媒の開発を目指すこととした。安価な金属のみを用いて、DMEを燃料とした中温作動のプロトン導電性酸化物型燃料電池用のアノード触媒を合成した例は皆無である。

2. 研究の目的

燃料電池の全開発過程で、本助成金受領中は燃料電池の新規アノード触媒の開発を行う。そのために、この触媒発現機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) 触媒の合成

MnCO_3 を低温(100℃)で熱処理し、希塩酸で酸処理することでR- MnO_2 を合成した。このR- MnO_2 を金属イオン含有の電解液に浸漬し、R- MnO_2 表面にナノ金属クラスターを均一な大きさと、かつ高密度に析出させ、触媒を合成した。

(2) 交流インピーダンス測定

燃料電池作動試験では電池全体の性能は評価できるものの、その結果にはアノードだけではなく、電解質やカソードの性能も複合的に含まれてしまっている。すなわち、燃料電池作動試験のみでは、触媒/R- MnO_2 担体/電解質の3相界面を評価することは難しい。そこで交流インピーダンス測定装置と電気炉を組み合わせて、インピーダンス測定をおこない、3相界面の評価を行った。

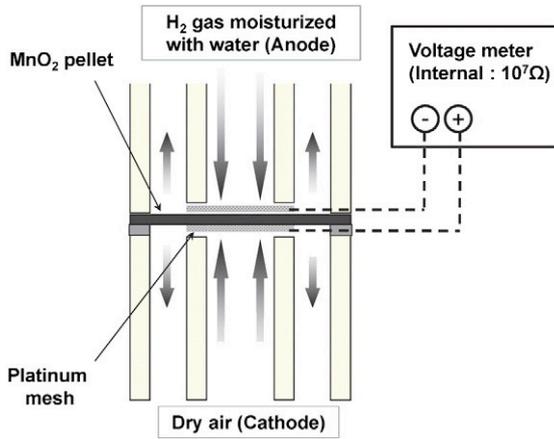


Fig. 1. Schematic of the measurement unit. The H₂ was supplied to the upper surface (anode) of the wet MnO₂ pellet (2 cm diameter, 0.6 mm thickness), while dry air was supplied to the opposite surface (cathode) in a housing unit made of perfluoroalkoxyalkane.

(3) 中性子散乱測定

この新規材料が、水素雰囲気下で触媒作用を発現するメカニズムを解明するために、パルス中性子散乱施設で非弾性散乱測定を行った。

4. 研究成果

(1) 交流インピーダンス測定

新規なR-MnO₂触媒を、ユニットに組み込み、水素をフローしながらの交流インピーダンス測定を行った(Fig. 1)。その際に、新規R-MnO₂に加えて、同様のマンガン酸化物であるものの、結晶構造の異なるλ-MnO₂、β-MnO₂の交流インピーダンスも測定し、その結果を比較した。Cole-Coleプロットのフィッティング結果より、電荷移動抵抗がλ-MnO₂、R-MnO₂、β-MnO₂の順で小さくなることが分かった。

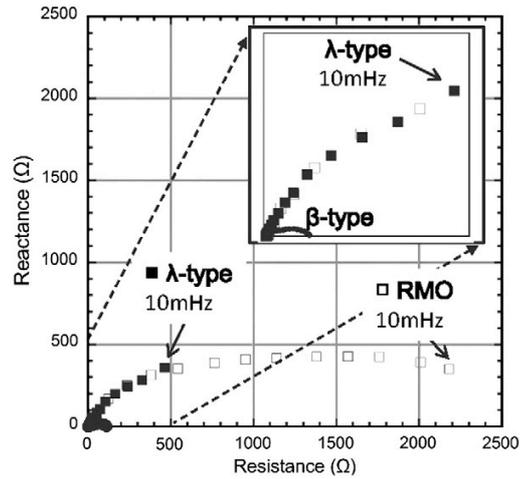


Fig. 2 Nyquist plots for various electrolytes made of different crystal types MnO₂. Distilled water (0.4 mL) was added to the surface of each pellet to provide the wet conditions. The AC frequency was tested from 0.01 Hz to 100 kHz for AC impedance measurements at room temperature. An applied voltage of 100 mV was used for each measurement. The H₂ was not supplied to MnO₂ electrolytes for their AC impedance measurements.

一方で、パラメータフィッティングをしたところ、R-MnO₂ではプロトンの移動速度が速いことが明らかとなった。

また、λ-MnO₂、R-MnO₂、β-MnO₂の導電率の温度依存性を解析した。この温度依存性から得られる活性化エネルギーは大きく異なり、β-MnO₂で、62J/mol、R-MnO₂で1300J/mol、λ-MnO₂で2000J/molであった。これらの結果からβ-MnO₂は電子伝導性が大きく、R-MnO₂は電子とプロトンの混合導電性を有すると考えた。

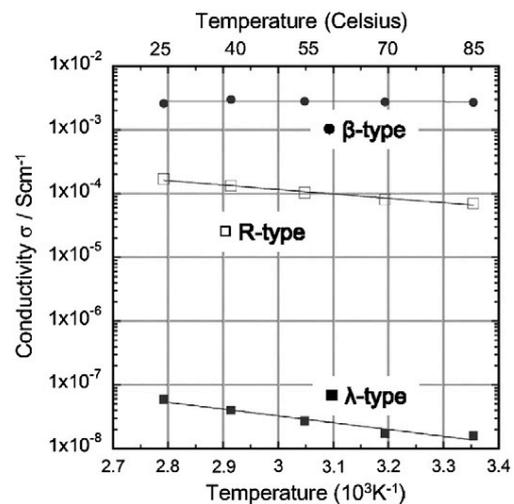


Fig. 3 Temperature dependence of the conductivity on various electrolytes made of different crystal types MnO₂.

組成が全く同じ MnO_2 にも拘らず、これらの相違が出たことから、3者の結晶構造の相違に起因していることは明らかとなった。そこで、R- MnO_2 電極の結晶構造から、電位を上げるメカニズムを解明できれば、さらに高い性能の電極の開発に繋がると考えた。

(2) 中性子散乱測定

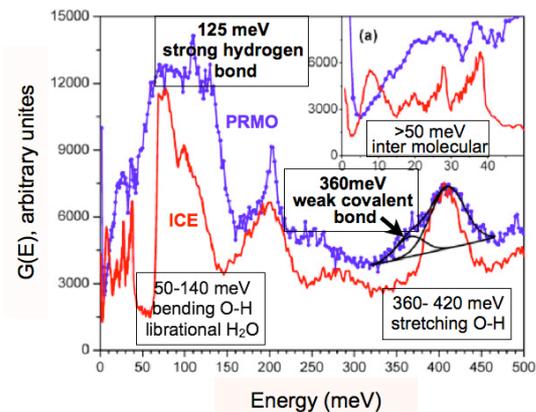


Fig. 4 Inelastic neutron scattering of protonated R- MnO_2 (PRMO) in comparison with that of ice.

この新規材料が、触媒作用を発現するメカニズムを解明するために、パルス中性子散乱施設で非弾性散乱測定を行った。5atmの水素ガス雰囲気下で、入射中性子700meVと45meVで非弾性散乱結果を解析したところ、14meV付近に、水素分子の2次元での回転モードを示唆するピークが見られた。過去の水素吸着に関する論文では三次元の回転モードは発表されているが、このような二次元の回転モードは見いだされることが無い。これは触媒表面における水素分子の分解の新たなメカニズムを明らかにするデータである。

さらに、R- MnO_2 の中性子非弾性散乱測定の結果には、125meVに強い水素酸素間の結合に起因するピークが、また、360meVには弱い共有結合に関係するピークが見られた。これらより、R- MnO_2 は、その結晶中の酸素オクタヒドラの酸素-酸素間に水素が存在するという形となることが分かった。R- MnO_2 の酸素-酸素間距離は2.573オングストロームであるが、

このような距離は λ - MnO_2 や β - MnO_2 には見られない。

(3) R- MnO_2 の高い触媒活性発現のメカニズム

中性子散乱結果と上記インピーダンス測定結果を併せて考えた結果、このR- MnO_2 特有の構造が、R- MnO_2 の水素導電性を向上させており、そのために、これをアノード触媒として使用した場合の燃料電池性能が上がっていることが分かった。

酸素-酸素間距離が、燃料電池触媒に対して大きな寄与をすることが考えられるので、今後は、この知見を基に、さらなる高性能触媒を得ようと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① Hideki Koyanaka, Yoshikatsu Ueda, Ken Takeuchi and Alexander I. Kolesnikov, Effect of crystal structure of manganese dioxide on response for electrolyte of a hydrogen sensor operative at room temperature, *Sensors & Actuators B: Chemical*, Vol. 183, p. 641-647 (2013)、査読有
- ② Hideki Koyanaka, Yoshikatsu Ueda, Ken Takeuchi and Alexander I. Kolesnikov, Proton conduction in electrolyte made of manganese dioxide for hydrogen gas sensor, *Proceedings of IMCS 2012-The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, p. 497-499 (2012)、査読有
- ③ Yoshikatsu Ueda, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, Ken Takeuchi, Alexander I. Kolesnikov and Hideki Koyanaka, Electrochemical property of proton-conductive manganese dioxide for sensing hydrogen gas concentration, *Solid State Ionics*, Vol.

225, p. 282-285 (2012)、査読有

- ④ Ken Takeuchi, Rouske Tai, Koichi Ui, Kenjiro Fujimoto, Sigeru Ito, Hideki Koyanaka and N. Koura, Direct-DME SOFC for Intermediate Operation Temperature Using Proton Conductor as the Electrolyte, ECS Transactions, Vol. 35, p. 2755-2759 (2011)、査読無
- ⑤ Yoshikatsu Ueda, Hideki Koyanaka, Yomei Tokuda and Ken Takeuchi, Electrochemical Property of Manganese Dioxide Electrolyte for Sensing Hydrogen Gas Concentration Chemical Sensors, Vol. 27, Supplement A, p. 121-123 (2011)、査読無
- ⑥ Satoshi Iikubo, Hideki Koyanaka, Shin-ichi Shamoto, Ken Takeuchi, Shinji Kohara, Katsuaki Kodama and Chun-Keung Loong, Local crystal structure of nano-manganese-oxide gold adsorbent, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 71, p. 1603-1608 (2010)、査読有
- ⑦ Yoshikatsu Ueda, Masahiko Tsujimoto, Hideki Koyanaka, Ken Takeuchi and Yomei Tokuda, Electrochemical Property of Hydrogen Gas Sensor Using a Manganese Dioxide Electrolyte, Chemical Sensors, Vol. 26, Supplement A, p. 31-33 (2010)、査読無

[学会発表] (計 8 件)

- ① Hideki Koyanaka, Ken Takeuchi and Alexander I. Kolesnikov, Conversion of CH_4 Into H_2 At 300°C Using Pd/ MnO_2 Catalyst Made With An Effect of Water Oxidation, 224th ECS Meeting, October

27-November 1, 2013, San Francisco, USA

- ② 古屋仲秀樹、竹内 謙、Alexander I. Kolesnikov、高純度ラムズデライト型二酸化マンガンによる水分子の酸化分解反応に基づく電子とプロトンおよび酸素の発生と貴金属微粒子析出を伴う充放電サイクル、電気化学会第 80 回大会、2013 年 3 月 29 日、東北大学、仙台
- ③ Ken Takeuchi, Koichi Ui, Kenjiro Fujimoto, Shigeru Ito, Nobuyuki Koura, C.-K. Loong and Hideki Koyanaka, Development of the Solid Oxide Fuel Cell Operated at Intermediate-temperature for Direct Utilization of Dimethylether Fuel, 2012 (3rd) Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2012), September 5, 2012, **National Tsing Hua University**, Hsinchu, Taiwan
- ④ Hideki Koyanaka, Yoshikatsu Ueda, Ken Takeuchi, and Alexander I. Kolesnikov, Proton conduction in electrolyte made of manganese dioxide for hydrogen gas sensor, IMCS 2012 - The 14th International Meeting on Chemical Sensors, May 20-23, 2012, Nürnberg/Nuremberg, Germany
- ⑤ 古屋仲秀樹、辻本将彦、草野圭弘、竹内 謙、パラジウムのナノ粒子を化学析出させた酸化マンガン触媒を用いたメタンガスの水素ガスへの直接変換、粉体粉末冶金協会平成 23 年度春季大会 (第 107 回講演大会)、2011 年 6 月 1 日、早稲田大学、東京

- ⑥ Ken Takeuchi, Ryosuke Tai, Koichi Ui, Kenjiro Fujimoto, Shigeru Ito, Hideki Koyanaka and Nobuyuki Koura, Direct-DME SOFC for Intermediate Operation Temperature Using Proton Conductor as the Electrolyte, 219th ECS Meeting, May 5, 2011, Montreal, Canada
- ⑦ 上田義勝、古屋仲秀樹、徳田陽明、竹内 謙、水素濃度計測用 MnO₂ 電解質の電気化学的特性、電気化学会第 78 回大会、2011 年 3 月 31 日、横浜国立大学、横浜
- ⑧ Ken Takeuchi, Ryosuke Tai, Koichi Ui, Kenjiro Fujimoto, Shigeru Ito, Hideki Koyanaka and Nobuyuki Koura, Solid Oxide Fuel Cell for Direct Utilization of DME at Intermediate Temperature, Asian SOFC Symposium, September 5-7, 2010, Kyoto, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 謙 (TAKEUCHI KEN)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：80339134