

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011 ～ 2012
 課題番号：2365174
 研究課題名（和文）
 セパレーターフリー単室燃料電池スタックの開発
 研究課題名（英文）
 Separator-free single-chamber fuel cells
 研究代表者
 日比野 高士 (HIBINO TAKASHI)
 名古屋大学・環境学研究科・教授
 研究者番号：10238321

研究成果の概要（和文）：自動車用小型燃料電池において、水素と空気の混合ガス（爆発限界外組成）中で、一方の電極が水素のみ、またもう一方の電極が酸素のみを感じ取ることによって、高効率発電が可能な単室燃料電池を開発した。さらに、複数枚の単室燃料電池をガスセパレーター無しに様々な構造でスタック化できることも実証した。これによって、スタック電池の大幅な材料コストの低減（約 1/3）とその小型・軽量化（約 1/4）が可能となり、燃料電池自動車の早期本格普及を実現可能にする。

研究成果の概要（英文）：In this study, we present a selective anode (PtAu/C) and cathode (Pr-doped Mn_2O_3/C) for respective electrochemical hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions in a SCFC. A single cell with these electrodes operated at 50 °C generated an open-circuit voltage of 1204 mV and a peak power density of 50 mW cm⁻² in a feed mixture of 80% hydrogen and 20% air at a flow rate of 30 mL min⁻¹. The high selectivity of these electrodes also enabled the design of two different separator-free fuel cell stacks, parallel and perpendicular to the gas stream. Both cell stacks exhibited increasing stack voltage and power output almost proportionally to the increase in the number of single cells. These results demonstrate that the separator-free fuel cell stack shows high potential for a significant reduction of the cost of fuel cell systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：固体電気化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：燃料電池、混合ガス発電、ガス選択性、混成電位

1. 研究開始当初の背景

従来の燃料電池は二室構造を採っており、燃料ガスと空気を分離して供給するのに対して、本研究課題で取り上げる燃料電池は単室構造であって、燃料ガスと空気を分離しなくても、それらの混合ガス中で発電できるものである。

単室燃料電池は、1961年に Eyraud らが二つの電極にガス選択性を持たせることで構成可能であることを提案し (*Acad. des Sci.*)、

1990年に Dyer が電極間のガス拡散速度の差を利用して実現して (*Nature*)、2000年に我々が電極間の触媒活性の差を利用して可能であることを報告した (*Science*)。それ以来、このタイプの燃料電池は世界中で大いに注目され、最近ではマイクロ燃料電池 (2006年 *Nature*) や排ガス燃料電池 (2008年 *Electrochemical and Solid-State Letters*) としての応用展開がなされている。しかし、これらの単室燃料電池はどれも電極

にガス選択性を持たせるため、非平衡状態下での作動を強いることになり、大流量の混合ガスを供給しなければならず、発電効率が極めて悪くなる欠陥を有していた。

2. 研究の目的

本研究課題では、新たな概念とその実現に向けた材料開発によって、二つの電極のガス選択性を究極に高め、平衡状態に近い条件（ほぼ静止状態に近い低流量の混合ガス）でも1V以上の起電力、数100mW cm⁻²の出力密度を達成することを第一の目標とする。続いて、そのような高効率単室燃料電池でガスセパレーターを使用することなく、対面スタックはもちろんのこと、同一面スタック、さらには多孔質化した電池やミクロンサイズ電池のスタックまで構成することを第二の目標にする。

3. 研究の方法

初年度は1から4の研究を通して、高ガス選択性電極とこれらを使用した高効率単室燃料電池を設計する。

1. 燃料極設計：PtへのAuの固溶量が増加するにつれ、非電気化学反応と酸素カソード反応だけでなく、水素アノード反応に対する活性も次第に低下するはずである。Au量を変化して、アノード出口ガス分析にて非電気化学反応、また電気化学分析にてアノード、カソード両反応抵抗、及びアノードポテンシャルを測定し、その最適量を決定する。必要によって、Pt-Au合金の表面構造をXPS等で解析する。

2. 空気極設計：Mn₂O₃を中心にMn(III)とMn(II)のredoxによって、水素過剰な混合ガスに対しても+1.3V (vs. NHE) が実現できることを確認する。次に、Pd-Au合金をMn₂O₃近傍に担持することで、過酸化水素を生成し、放電によって還元したMn(II)を再びMn(III)に酸化する。過酸化水素の生成は回転リングディスク法で確認し、その電池性能への効果は放電特性から判断する。また、過酸化水素によるMn(II)の再酸化を円滑に行うため、第三成分としてその他の遷移金属または希土類金属などの酸化物も添加し、それらの効果を観察する。

3. 電解質の選択：小型発電器の場合、一般的にはNafionが電解質として使用されるが、空気極で大量に生成する過酸化水素によって、膜が劣化する恐れがある。そこで、Nafionに比べて膜導電性が多少劣るが、過酸化水素に安定なSn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇+PTFE複合膜を電解質として使用する。なお、この膜は無加湿条件下でも作動できるので、混合ガスを加湿する必要がなくなるメリットを併せ持つ。

4. 電池性能評価：1から3の部材でMEAを作製し、水素と空気の混合ガス（水素濃度

80%）を100℃以下の温度で供給して、単室燃料電池の放電性能を評価する。この際、重要なパラメーターは混合ガス流速であって、電極面積1cm²あたり0-10mL min⁻¹の範囲内で性能評価試験を行う。（従来の単室燃料電池では、数100mL min⁻¹から数L min⁻¹の範囲であった。）

次年度は1から4の研究を通して燃料電池スタックからのセパレーターフリー化を試みる。

1. 対面燃料電池スタック：平成21年度完成予定の単室燃料電池5枚程度をガスセパレーター無しで縦方向にスタック化する。この場合、セル間の接触はタイトなものとし、ガス流路を確保するための特別な空間や部材等を用意する予定はない。（電極を構成するガス拡散層（GDL）のみでガス流路は十分確保できると考えている。）

2. 同一面燃料電池スタック：二つの楕形電極を電解質の同一面にスクリーン印刷し、それらの距離を接近させることで、導電抵抗が低減できることを実証する。続いて、このタイプの電池をある基板上で横方向にスタック化する。

3. 多孔質燃料電池スタック：意図的に多孔質にした電解質を用いて、1.と同様な対面式のスタックを構成する。ただし、混合ガスの供給方法は1.のような電池に対して水平方向ではなく垂直方向から行う。

4. ミクロン燃料電池スタック：もし燃料極、電解質、空気極粒子をそれぞれ交互に配列できれば、粒子集合体から成る燃料電池スタックを組むことができるだろう。しかし、そのような配列をミクロンレベルで行える技術はなく、また粒子間の接触抵抗を低減することも困難である。一方、1から3、特に2の技術を使用して、ある基板上に三つの部材を連続的にミクロンレベルでインクジェット、転写、またはスクリーン印刷することは可能である。1cm×1cm内に最低10個のミクロン電池を作製する。

1から4すべてのスタック電池で、開回路電圧と出力性能についてセパレーターフリーによる損失無しで直列効果が得られることを検証する。

4. 研究成果

1. 電極の電位変化

水素、酸素、アルゴンの混合ガス中で水素濃度の変化に対する電極の電位変化を測定した。この結果から、Pt/C電極の電位は、水素濃度を100ppm~80%に増加するとマイナス方向に増加し、水素への大きな混成電位を発生することを確認した。対照的にMn₂O₃/C電極は試験した全ての水素濃度で約+250mVの一定の電位値を保持し、この電極が水素濃度の変化に選択性がないことを確認した。

この結果、Pt/C 電極がアノード(燃料極)に、Mn₂O₃/C 電極がカソード(空気極)に利用できる可能性が見出された。

2. 水素/Air 分圧依存性

Pt/C と Mn₂O₃/C 電極の機能がアノード、カソードであることをより明確にするため、実際に単室型燃料電池を作製し、評価した。本実験は爆発限界外で行ったため、水素リッチな混合ガスと酸素リッチな混合ガスを供給ガスに用いた。この結果から各々の電極電位とほとんど一致する OCV が発生したことがわかった。また限界電流挙動は混合ガス中の H₂ と Air のガス濃度に依存していると考えられる。結果として、水素リッチな 80 %H₂+20 %Air の混合ガスを用いた際、最大出力密度 31 mW cm⁻¹ を示した。以後、供給ガスとして 80 %H₂+20 %Air の混合ガスを使用することにした。

3. 非電気化学反応と電極反応抵抗

2 の実験中、単室型燃料電池の出口付近において、開回路状態で水蒸気の生成が確認され、気相中で水素の燃焼が起きていることが観察された。そこで、アノードとカソードのどちらで水素の燃焼が起きているのかをガスクロマトグラフィーにて調べた。Pt/C と Mn₂O₃/C 電極に H₂ / Air の混合ガスを供給し、出口ガス成分を調べたところ、Pt/C (アノード) 側で水素燃焼が確認された。また、Pt/C と Mn₂O₃/C 電極の反応抵抗を調べた。Mn₂O₃/C 電極の反応抵抗が Pt/C 電極の反応抵抗よりも高いことを確認した。そこで、本研究における単室型燃料電池の性能をより向上させるためには、アノードでは気相水素の燃焼を抑えるため、Pt/C 電極の触媒活性を減少させることを、またカソードでは反応抵抗を低減させるために、Mn₂O₃/C 電極の電極活性を増加させることが必要であると考えた。そこで各々の電極触媒に第二成分を添加することを試みた。

4. Au で修飾した Pt/C 電極触媒 (PtAu/C)

Pt に Au を添加することで電極触媒活性を維持しつつ、Pt/C 電極の触媒活性を低下させることを試みた。Au の添加量が 0.15 mol% もしくはそれ以上でガスの燃料反応を完全に抑制することができ、Au の添加量が増加しても、トータルの反応抵抗がほとんど変化しなかった。

さらに PtAu/C (0.15 mol% Au) の TEM 観察より、粒径 1 ~ 20 nm 程度の Pt 粒子が比較的均一にカーボンに担持されており、EDX では、Au のシグナルは検知されず、触媒構成のほとんどが Pt で粒径と無関係であった。おそらく、Au の添加量が 0.15 mol% と微量であるため、EDX が検出下限以下であるためと考えられる。これらの結果は、Pt のピークが Au を加えても移動しなかった XRD の結果に一致した。

5. Pr で修飾した Mn₂O₃/C 電極触媒 (Pr doped Mn₂O₃/C)

5. 1. 第 2 成分の探索

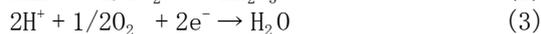
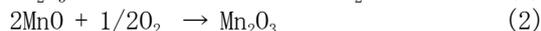
上記より、カソードでは反応抵抗を低減させるために、Mn₂O₃/C 電極の電極活性を増加させることが必要であると考えた。過去の研究結果から、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) が Mn₂O₃/C に近い電位を示したため、Mn₂O₃/C に添加する第 2 成分としてランタノイド元素を試した⁽³⁹⁾。いくつかのランタノイド元素を Mn₂O₃/C 電極触媒にそれぞれ 10 mol% 添加したところ、Er, La, Pr を添加した Mn₂O₃/C 電極の反応抵抗が減少した。特に、Pr を添加した Mn₂O₃/C が最も小さい反応抵抗を示した。

5. 2. Pr の添加量の探索

Pr を Mn₂O₃/C に添加することで触媒活性を抑制しながら、Mn₂O₃/C 電極の電極活性が増加するかを試みた。Pr の添加量が増加すると、反応抵抗が減少した。7 mol% Pr を添加した場合に最も小さい反応抵抗を示すとともに、Pr を添加しても Mn₂O₃/C の触媒活性には影響がなかった。

さらに Pr で修飾した Mn₂O₃/C (7 mol% Pr) の TEM 観察より、大きさ数十~200 nm 程度の Mn₂O₃/C 粒子がカーボンに担持されていた。XRD 分析から、Mn₂O₃ の回折パターンのみを確認した。また XPS により、Mn2p_{3/2} と Pr3d_{5/2} のピーク位置が 641.8 eV と 934.2 eV で観察され、それぞれ Mn²⁺ もしくは Mn³⁺ と Pr⁴⁺ が存在することが確認された。

これらの結果から、電極反応が以下の式によって、進行すると推測した。



Pr の効果は(1), (2)式の促進。すなわち、Mn²⁺, Mn³⁺の酸化還元サイクルを促したと推測される。

6. 未修飾電極と修飾電極の比較

実際に単室型燃料電池を作製し、電池性能を比較した：PtAu/C | Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇ | Pr doped Mn₂O₃/C, 未修飾の電極を用いた Pt/C | Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇ | Mn₂O₃/C, カソード側が未修飾の PtAu/C | Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇ | Mn₂O₃/C。この結果より、上記で最適化したアノード、カソード電極を用いると電池性能が大幅に向上することを確認した。特に Pr で修飾した Mn₂O₃/C カソード電極触媒が、電池性能に大きく貢献していることがわかった。

また、電池性能に関しては、電解質である Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇ pellet の厚さが影響していることが確認された。

以後、アノード電極触媒には PtAu/C (0.15 mol% Au) を、カソード電極触媒には Pr-Mn₂O₃/C (7 mol% Pr) を、電解質である

$\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ pellet には $L = 0.6 \text{ mm}$ を用いた。

PtAu/C (0.15 mol% Au) | $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ (thickness 0.6 mm) | Pr- Mn_2O_3 /C (7 mol% Pr)

7. 流速依存性

従来の単室型燃料電池は、大流速で混合ガスを供給しないと発電することができなかった。そこで、我々は H_2 / Air の混合ガスの供給速度を 30 ml min^{-1} , 10 ml min^{-1} , 3 ml min^{-1} と遅くした。 10 ml min^{-1} でも発電が可能であり、さらにほぼ静止状態に近い 3 ml min^{-1} でもまだ発電が可能であった。供給速度 3 ml min^{-1} では、限界電流挙動が強くなったが、酸素の利用率はほぼ 100% に近く、カソード上で全ての酸素が消費されていることがわかった。従って、この単室型燃料電池は水をフィードバック使用することで、高効率発電が可能になると考えられる。また、供給速度 30 ml min^{-1} において、最大電流密度 80 mA cm^{-2} 、最大出力密度 50 mW cm^{-2} を示した。

8. 温度依存性

作動温度を室温 (r. t.), 50, 75, 100 °C と変化させた。室温 ~ 100 °C まで約 1.2 V の高い起電力を示した。r. t. ~ 75 °C と温度を上げることで燃料電池として良好に作動し、作動温度 75 °C において、最大出力密度 56 mW cm^{-2} を示した。100 °C において、電池性能が低下した原因はプロトン導電体の導電率の減少ではなく、75 °C で 6.6Ω , 100 °C で 10.2Ω を示した電極反応抵抗の増加によるものであると考えられる。また、カソード電極表面の色が黒色から紫色に変色していることが観察されたため、カソード電極触媒中の Mn が電解質の表面で腐食していることも原因だと考えられる。

このような問題を考慮すると、Mn の腐食に関しては最も電池性能の高かった 75 °C で作動するよりも、50 °C で作動する方が安全な状態であると考えられた。実際に、放電中のセル電圧は 75 °C よりも 50 °C の方が安定していた。

9. セパレーターフリー燃料電池スタックの発電特性

単室での作動は、燃料電池スタックからガスセパレーターの排除を可能にさせることを期待させた。この期待を実証するために、実際にガスセパレーター無しで、複数枚の単セルを積み重ね、それらを H_2 / Air の混合ガス中に配置した：2 種のセパレーターフリー燃料電池スタックがそれぞれ、ガス流に対して平行と垂直に配置された。どちらの場合においても、積み重ねたスタックはガスセパレーターがないことにも関わらず、理想的に作動した。

また、スタックの電圧と出力はセルの数が増えるとともに増加し、電圧および出力とセル数がほとんど比例関係にあるという重要な

結果が得られた。

10. 結論

本研究において、我々は H_2 / Air の混合供給中で燃料電池スタックからガスセパレーターを取り除いたセパレーターフリー燃料電池スタックを作製し、その発電特性を評価した。

作動温度 50 °C, 80 % H_2 + 20 % Air の混合供給中で、Pt/C 電極は混成電位に基づいた約 -900 mV を示し、 Mn_2O_3 /C 電極は Mn^{3+} と Mn^{2+} の酸化還元電位に基づいた約 +250 mV の電位を示した。

しかし、Pt/C 電極上での非電気化学的な反応による水素燃焼と Mn_2O_3 /C 電極が大きな反応抵抗を示すという 2 つの問題を抱えていた。Pt/C 電極に関しては、0.15 mol% Au で Pt を修飾することによって、水素燃焼を完全に抑制した。 Mn_2O_3 /C の反応抵抗は 7 mol% Pr で Mn_2O_3 /C を修飾することによって完璧に抑制した。これらの電極を用いた単セルでの電池性能は、50 °C において約 50 mW cm^{-2} の出力密度を示した。この結果から、単室での作動は燃料電池スタックからガスセパレーターの排除を可能にさせることを期待させた。この期待を実証するために、実際に 2 種類のセパレーターフリー燃料電池スタックを作製し、 H_2 / Air の混合ガス中に配置した。スタックの電圧および出力がセル数とほとんど比例関係にあることがわかった。また混合ガスの供給速度が 30 ml min^{-1} と、とても遅い中で達成されたのは電気化学的な水素酸化と酸素還元反応にアノードとカソードの高い選択性が反映していると考えられる。

本研究から、セルデザインが燃料電池スタックのコスト削減ならびに小型・軽量化に繋がることが示唆された。

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 3 件)

① Y. B. Shen, K. Kojima, M. Nishida, P. Heo, K. H. Choi, H. Chang, T. Hibino, Proton conduction in $\text{A}^{\text{III}}_{0.5}\text{B}^{\text{V}}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ compounds at intermediate temperatures, Journal of Materials Chemistry, 査読有, 22, pp. 14907-14915, 2012

② Y. B. Shen, P. Heo, C. Pak, H. Chang, T. Hibino, Intermediate - temperature, non-humidified proton exchange membrane fuel cell with a highly proton-conducting $\text{Fe}_{0.4}\text{Ta}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte, Electrochemistry Communications, 査読有, 24, 82-84, 2012

③ X. Dong, M. Takahashi, M. Nagao, T. Hibino, Compact Bipolar Plate-Free Direct Methanol Fuel Cell Stacks, Chemical

Communications, 査読有, 47, pp. 5292-5294, 2011

〔学会発表〕(計3件)

①日比野高士, 沈 岩柏, 小島慶次郎, 許 弼源, Fe_{0.4}Ta_{0.5}P₂O₇-sSEBS コンポジット薄膜とイオノマーから成る中温・低加湿燃料電池, 第53回 電池討論会, 2013年11月14日、福岡市

②小島慶次郎, 沈 岩柏, 日比野高士, 中温領域における A^{III}_{0.5}B^V_{0.5}P₂O₇ 化合物のプロトン導電性, 電気化学会第79回大会, 2012年3月31日、浜松市

③ 沈 岩柏, 日比野高士, 長尾征洋, 許弼源, 新規プロトン導電体 A^{III}_{0.5}B^V_{0.5}P₂O₇ を使用した中温燃料電池の発電特性, 電気化学会第79回大会, 2012年3月31日、浜松市

〔図書〕(計1件)

① 日比野高士, 燃料電池要素技術、固体リン酸型燃料電池用電解質膜の合成とその評価について、情報機構、2012、157

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