

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25288106

研究課題名(和文) 中温アルカリ形燃料電池用超水酸化物イオン導電体の開発

研究課題名(英文) Development of hydroxide ion conductors for intermediate-temperature alkaline 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、アルカリ形燃料電池が有望視されているが、米国エネルギー省等は燃料電池自動車のさらなる低コスト化を目指し、その作動温度を現状の80℃から120℃以上に高めることを推奨している。今回の研究で、我々はSnP207系水酸化物イオン導電体とそれを電解質に使用した中温アルカリ形燃料電池を報告する。その過程で、Sn_{0.92}Sb_{0.08}P207が200℃で0.04 S cm⁻¹に及ぶイオン導電率を發揮し、さらに燃料電池電解質に利用することで147 mW cm⁻²の出力密度を発生することを見出した。また、この材料がアルミニウム空気バッテリーの電解質としても活用できる知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Anion exchange membranes are widely viewed as promising candidates for the electrolyte component; however, the operating temperature of these membranes has been limited to 80 °C. The U.S. Department of Energy has recommended development of fuel cells capable of operating at temperatures up to 120 °C to reduce the cost of fuel cell vehicles. Here, we report SnP207-based hydroxide ion conductors and an intermediate-temperature fuel cell with the optimized electrolyte component. Hydroxide ion exchange capability was introduced into the bulk of SnP207 by the partial substitution of Sn⁴⁺ cations with high valency cations, such as Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, V⁵⁺, and Ta⁵⁺. Consequently, Sn_{0.92}Sb_{0.08}P207 exhibited the highest hydroxide ion conductivity of 0.04 S cm⁻¹ at 200 °C. Furthermore, a H₂/air fuel cell with this membrane generated a power density of 147 mW cm⁻² at 200 °C. Notably, this membrane could also be utilized as the electrolyte component for rechargeable aluminum-air batteries.

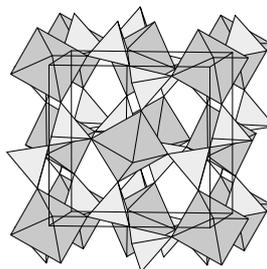
研究分野：環境・エネルギー物質

キーワード：水酸化物イオン導電体 アルカリ形燃料電池 中温作動 金属空気バッテリー

1. 研究開始当初の背景

自動車用燃料電池には、ナフィオンに代表されるカチオン交換膜を用いた固体高分子形燃料電池(PEFC)が有望視されているが、PEFCの本格普及を考えると、白金電極触媒のコスト高が大きな課題になっている。このため、白金使用量の低減化、もしくはその代替化が近年活発に行われているが、酸性・高電位条件下における金属腐食の問題によって、その試みには限界があると見なされている。これに対して、アルカリ形燃料電池では、金属腐食の問題を本質的に回避できるため、安価な金属や金属酸化物が電極触媒として使用可能である。しかも、アニオン交換膜が最近数多く開発され始めたこともあって、このタイプの燃料電池が自動車用途として大きく見直されている。一方、米国エネルギー省(DOE)をはじめ各国の燃料電池関連機関は、燃料電池自動車のさらなる低コスト化を目指し、その作動温度を現状の80 から将来的には120以上に高めることを推奨している。これを受けて、PEFCでは高温作動化が進展しつつあるが、アルカリ形燃料電池ではほとんど検討されていないのが現状である。これはアニオン交換膜が加水分解されやすく、カチオン交換膜に比べて熱的安定性がないためである。

これまでに申請者らは、岩塩型結晶構造を持つピロリン酸スズ SnP_2O_7 の特異なイオン交換能と多岐に亘るイオン伝導パスを利用して、 Sn^{4+} の一部を低原子価カチオンである In^{3+} 等で置換すると、上記温度領域でもプロトン導電率が 0.18S cm^{-1} に達することを見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7841)。また、高プロトン導電率の発現機構として、低原子価カチオンの置換による電荷補償からプロトンが固体内に取り込まれ、それらが格子酸素イオン上をホッピングしながら移動するため、中温条件でもプロトン伝導が失速しないことを明らかにした (*J. Mater. Chem.* 2010, 20, 6214)。さらに、このプロトン導電体が燃料電池の電解質として適用可能であることも実証した (*Chem. Commun.* 2011, 47, 5292)。ところが、最近になって、試験的に SnP_2O_7 へ Sn^{4+} よりも高原子価カチオンである Sb^{5+} をドーピングしたところ、 Sb^{5+} 量とともに導電率が増加し、最高で $0.08\text{S cm}^{-1}@120$ に及ぶことが判明した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 10786)。この現象は、プロトン導電体の場合とは逆に、高原子価カチオンに対する電荷補償によって水酸化物イオンが固体内に挿入され、該当イオンの伝導性が発現したと考えられる。事実、この化合物を燃料電池の電解質に使用したところ、カソードではなくアノードから水蒸気の発生が確認された。従って、同様な手法により、中温で高水酸化物イオン導電体を開発できるのではないかと考え、本研究を立案するに至った。



岩塩型 SnP_2O_7 結晶構造：格子内にジグザグに交差したイオンチャン

2. 研究の目的

前述したような Sn^{4+} よりも高原子価カチオンを SnP_2O_7 へドーピングする手法は、 SnP_2O_7 にアニオン交換能をもたらせ、水酸化物イオン伝導性を発現させると考えられる。この仮説は、これまでのプロトン導電体の設計から裏打ちされることではあるが、その実証こそが今後の水酸化物イオン導電体の新たな創製にとって不可欠である。この仮説が正しければ、本物質設計法によって、 Sb^{5+} ドーブ SnP_2O_7 を凌ぐ超水酸化物イオン導電体を必ず開発できるものと期待される。さらに、中温作動可能なアルカリ形燃料電池を開発し、従来のプロトン伝導に基づいた燃料電池と比較して、その効用を明確化することも実用上大きな意義がある。中温領域での水酸化物イオン伝導性は、物質科学において未踏領域であるので、本研究で開発される化合物のイオニクスを解明するとともに、その応用技術を確認することがその学問の体系化にとって大きなチャンスになる。そのために、以下に示す具体的な研究項目を設定し、その実現を積極的に押し進めていく。

(1)水酸化物イオン伝導性の実証： Sb^{5+} ドーブ SnP_2O_7 に対して塩基性の評価、アニオン交換能の測定及びイオン伝導種の決定、並びに固体内に存在する水酸化物イオンの挙動(量、形態や運動性)の観察を行う。

(2)超水酸化物イオン導電体の探索：五価(V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+})並びに六価(Mo^{6+} , W^{6+})カチオンの SnP_2O_7 もしくはその他のピロリン酸化合物(SiP_2O_7 , TiP_2O_7 , ZrP_2O_7 , CeP_2O_7)へのドーピングによって、超水酸化物イオン導電体候補を選定する。

(3)電解質薄膜の合成とキャラクタリゼーション：選定した水酸化物イオン導電体微粒子を最適な有機バインダーとコンポジット化し、得られた電解質薄膜の導電率、面積比抵抗、機械的強度及びガスバリア性を測定するとともに、膜の構造・組織分析を行う。

(4)白金代替電極の合成とキャラクタリゼーション：アノード触媒として Ni もしくは NiC 、またカソード触媒として Ag , MnO_2 もしくは各種ペロブスカイト型酸化物をそれぞれカーボン担体上に担持し、平衡電位、分極抵抗、過電圧及び交換電流密度測定を行う。

(5)燃料電池試験：得られた電解質薄膜と電極から成る膜/電極接合体(MEA)を作製して、中温領域での発電特性及び安定性試験を行う。

(6)金属-空気二次電池への応用展開：本電解質膜が燃料電池だけでなく二次電池(バッテリー)の電解質膜にも適用可能であることを実証する。

本報告書ではページ数の関係上、(2)、(5)と(6)にフォーカスを当てて報告する。

3. 研究の方法

(2)+(5)水酸化物イオン導電体の探索と特性

試料調製： $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$, 及び Sb) は次の手順で合成された。適量の SnO_2 と M_2O_5 をリン酸と混合し、300 のホットプレートで攪拌しながら加熱した。得られたスラリーをアルミナルツボ内で 650、2.5 時間仮焼し、その後乳鉢を用いて粉碎した。化合物粉体をペレット状に成型した後、100MPa の静水圧でプレスし、各種測定用試料とした(直径 12mm、厚さ 0.1~2mm)。また、同様な方法で、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ も合成した。

電気化学測定：AC 四端子法によって、50 加湿空気中の試料を導電率測定した。また、試料を電解質に用い、水蒸気濃淡電池(室温加湿空気、Pt/Cl電解質Pt/C、50 加湿空気)を構成した。加えて、導電率の H/D 同位体効果も評価した。

キャラクタリゼーション：結晶構造並びに固溶限界を XRD、ドーパントカチオンの価数を XPS、熱特性を TG-DTA、水酸化物イオンの環境を FT-IR、酸塩基性をアンモニアもしくは二酸化炭素 TPD で分析した。

燃料電池特性：試料を Pt/C 触媒層付 GDL 電極 ($\text{Pt } 2\text{mg cm}^{-2}$) でサンドイッチし、二本のアルミ管の間に設置した。燃料極室側を無機接着剤でシールした。室温加湿水素と 70 加湿空気をそれぞれ供給し、I-V と I-P 曲線を測定した。また、燃料極の出口ガス中に含まれる水蒸気分圧変化を湿度計で計測した。

(6)金属-空気二次電池への応用展開

試料調製： $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ + PTFE コンポジット電解質膜(96% $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$) は以前報告した方法で合成した。アルミニウム金属電極は市販のアルミニウム板(5N)を $1 \times 1\text{cm}^2$ に切り取り、その片面を研磨、洗浄して使用した。空気電極は Pt/C 触媒をその重量が 1mg になるようにガス拡散層 (0.5cm^2) に塗布した。

キャラクタリゼーション：充・放電後のアルミニウム金属電極表面を XRD 及び SEM/EDX によって観察した。

バッテリー特性：電解質膜を両電極でサンドイッチし、アルミニウムの外周を有機系接着剤でシールした。Pt リボンを空気電極側の電解質膜表面に取り付け、参照極として利用した。これによって、開回路時のインピーダ

ス、もしくは充放電時の分極曲線を各電極について測定可能となった。充放電試験は電流密度 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 mA cm^{-2} でセル電圧 0 - 3.5V の範囲で行った。

4. 研究成果

(2)+(5)水酸化物イオン導電体の探索と特性

$\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{O}_7$ への Sb 固溶限界は 8mol% であり、導電率もそれに応じてこの濃度で最高値を示した。50 加湿空気での導電率は 100 で 0.08S cm^{-1} 、200 で 0.05S cm^{-1} であったが、これらの値はさらなる加湿により増加した。同様な導電率のドーピング効果はその他の五価カチオンでも観察され、この際の導電率は ($\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$) > $\text{Sn}_{0.92}\text{Nb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ > $\text{Sn}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ > $\text{Sn}_{0.92}\text{Ta}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ > (SnP_2O_7) の順であった (Fig. 1)。ちなみに、 SnP_2O_7 への Ce^{4+} や Si^{4+} ドーピングは、導電率に影響しないか、もしくは低下をもたらした。その後の実験は、 $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ を用いて行われた。種々のキャラクタリゼーションの結果、固体内の Sb が全て五価として存在しており、また OH 基に帰属される IR 吸収帯強度が Sb ドーピング量とともに増加した。 $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ のより詳細な性質を調べるため、プロトン伝導性 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を対象物質とし、これらの特性を比較した。TPD から $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ の方が弱酸性で、強塩基性であることが判明した。水蒸気濃淡電池では $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ で逆の極性が現れた。H/D 同位体効果については $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ では全温度領域で確認されたが、 $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ ではほとんど観察されなかった。さらに、燃料電池の燃料極出口ガス分析から、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ では水蒸気分圧に変化がなかったが、 $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ では水蒸気分圧が電流とともに増加した。以上のことより、 $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ は水酸化物イオン導電体であると結論された。最後に、 $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ を電解質に使用した燃料電池特性を評価した。開回路電圧はどの温度でも 900mV 前後であったが、電圧降下は温度の上昇とともに小さくなった (Fig. 2)。その結果、最大出力密度は 200 で 147mW cm^{-2} に達した。

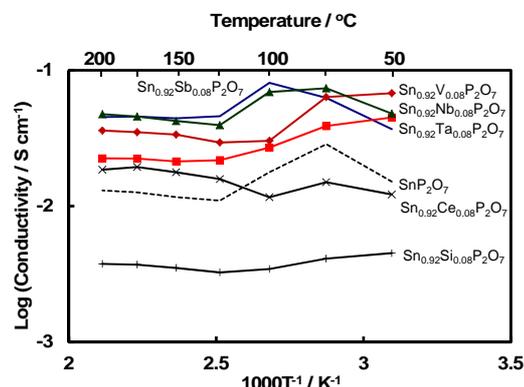


Fig. 1. 各種ドーブ SnP_2O_7 における導電率の温度依存性

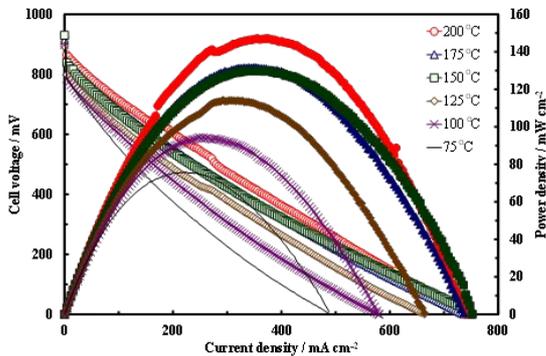


Fig. 2. $\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_2\text{O}_7$ 電解質膜を用いた燃料電池特性

(6) 金属 - 空気二次電池への応用展開

Fig. 3 にアルミニウム空気電池の放電特性を示す。開回路電圧は 1.5 - 1.6V であり、KOH 水溶液を電解質に使用した際の値とほぼ一致していた。放電容量は電流密度によらず $800\text{mAh (g Pt/C electrode)}^{-1}$ 以上に達していた。ただし、セル電圧は放電容量とともに減少し、電圧のプラトー領域が観察されなかった。これは各電極のインピーダンス及び分極曲線から、アルミニウム金属電極に大きな反応抵抗が生じるためであった。おそらく、放電生成物である Al(OH)_4^- イオンの固体電解質への溶解度が低く、 Al(OH)_3 が電極表面に蓄積されたことによると考えられる。

Fig. 4 に上記放電後の電池の充放電特性を示す。カットオフ電圧を 3.5V に設定して充電を行ったが、電流密度 0.2mA cm^{-2} ではその値に達しなかったため、充電容量が $800\text{mAh (g Pt/C electrode)}^{-1}$ になったところで終了した。その結果のアルミニウム空気電池は約 $800\text{mAh (g Pt/C electrode)}^{-1}$ の放電容量を示し、本電池が二次電池として作動することが明らかになった。しかし、電流密度が増加するに従い、電流レート特性が大きく低下した。これも充電の際にアルミニウム金属電極の分極抵抗が過度に大きいためであった。最後に本電池がどのように放電・充電されているかを調べるため、アルミニウム金属電極のキャラクタリゼーションを行った。XRD では放電・充電を行ってもアルミニウム以外の結晶相が観察されなかったが、SEM/EDX では Fig. 5 が示すように放電によって酸素元素ピークが増加し、充電によって元の値にまで減少することが見出された。これらの結果より、放電生成物は XRD では検出できないほどの薄膜、もしくは非晶質の Al(OH)_3 であり、これが充電によってアルミニウム金属にすべて還元されていると結論される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Peiling Lv, Masahiro Nagao, Shinya Teranishi, Toshiyuki Mori, Journal of

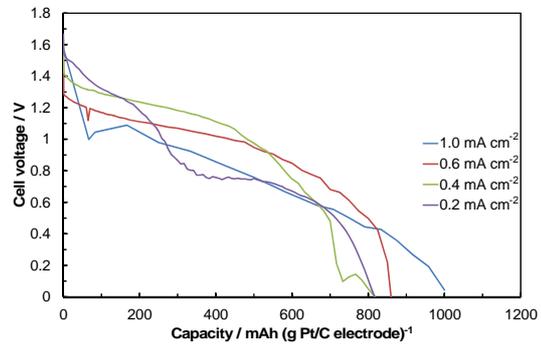


Fig. 3. アルミニウム空気電池のいろいろな電流密度における放電特性

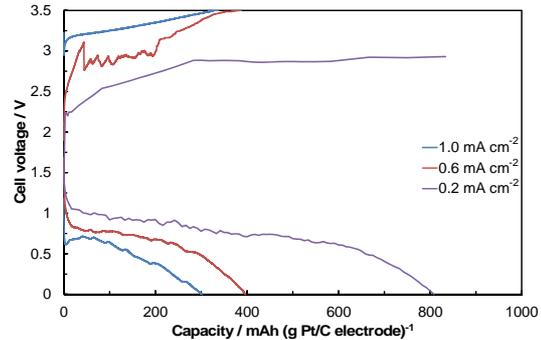


Fig. 4. アルミニウム空気電池のいろいろな電流密度における充放電特性

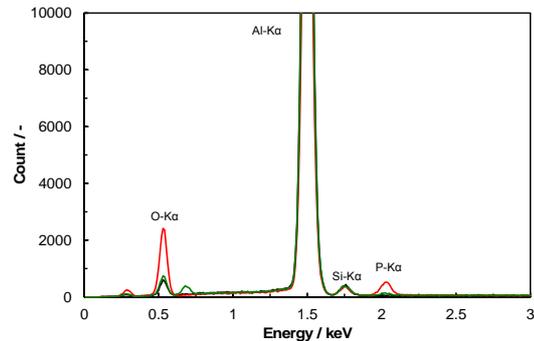


Fig. 5. アルミニウム電極の放電 - 充電前後の EDX スペクトル

The Electrochemical Society, 査読有, 164, 2017, F557-F563.

DOI: 10.1149/2.0511706jes

Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, Yuta Yamamoto, Togo Yamaguchi, Akihide Oogushi, Takashi Hibino, Rechargeable Metal - Air Proton Exchange Membrane Batteries for Renewable Energy Storage, 査読有, ChemElectroChem, 3, 2016, 247-255.

DOI: 10.1002/celc.201500473

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Masahiro Nagao, Yuta Yamamoto, 査読有, Journal of The Electrochemical Society, 163, 2016, A1420-A1428.

DOI: 10.1149/2.1341607jes

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Masahiro Nagao, Shinji Kawasaki,

High-temperature supercapacitor with a proton-conducting metal pyrophosphate electrolyte, 査読有, Scientific reports, 5, 2015, 7903.

DOI: 10.1038/srep07903

Pilwon Heo, Yanbai Shen, Keijiro Kojima, Chanho Pak, Kyoung Hwan Choi, Takashi Hibino, Fe_{0.4}Ta_{0.5}P₂O₇-based composite membrane for high-temperature, low-humidity proton exchange membrane fuel cells, 査読有, Electrochimica Acta, 128, 2014, 287-291.

DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.107

Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, Takashi Hibino, A direct urine fuel cell operated at intermediate temperatures, 査読有, Chemistry Letters, 44, 2014, 363-365.

DOI: 10.1246/cl.141067

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Masahiro Nagao, An all-solid-state rechargeable aluminum-air battery with a hydroxide ion-conducting Sb (V)-doped SnP₂O₇ electrolyte, 査読有, Journal of Materials Chemistry A, 1, 2013, 14844-14848.

DOI: 10.1039/C3TA12707A

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Intermediate-temperature alkaline fuel cells with non-platinum electrodes, 査読有, Journal of Materials Chemistry A, 1, 2013, 7019-7022.

DOI: 10.1039/C3TA11118K

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Hydroxide ion conduction in molybdenum (VI)-doped tin pyrophosphate at intermediate temperatures, 査読有, Journal of Materials Chemistry A, 1, 2013, 6934-6941.

DOI: 10.1039/C3TA10769H

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, An intermediate-temperature alkaline fuel cell using an Sn_{0.92}Sb_{0.08}P₂O₇-based hydroxide-ion-conducting electrolyte and electrodes, 査読有, Journal of Materials Chemistry A, 1, 2013, 1134-1140.

DOI: 10.1039/C2TA00368F

〔学会発表〕(計10件)

寺西真哉, 小林和代, 長尾征洋, 日比野高土, 木質資源を直接用いたバイオマス燃料電池、電気化学会第84回大会, 2017年3月25日

呂佩玲, 大串彰秀, 中島健作, 長尾征洋, 小林和代, 日比野高土, PM センサ

に用いるプロトン導電体の開発とセンシング特性, 平成28年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2016年12月10日

長尾征洋, 呂佩玲, 大串彰秀, 中島健作, 小林和代, 日比野高土, リン酸で処理した BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} を用いた PM センサの開発, 第42回固体イオニクス討論会, 2016年12月5-7日

日比野高土, 小林和代, 長尾征洋, ポラスカーボン-空気燃料電池型バッテリーの材料開発, 日本セラミックス協会2016年年会, 2016年3月14日

日比野高土, 小林和代, 長尾征洋, リチャージブル金属空気 PEM 燃料電池の開発, 第41回固体イオニクス討論会, 2015年11月26日

日比野高土, 固体電解質を用いた各種プロトン型キャパシタの設計, 2015年電気化学秋季大会, 2015年9月11日

日比野高土, 小林和代, 長尾征洋, プロトン型電気化学キャパシタの高温作動化, 第40回固体イオニクス討論会, 2014年11月16-18日

日比野高土, 小林和代, 尿を燃料として直接使用するアルカリ形燃料電池の開発, 電気化学会第81回大会, 2014年3月29-31日

日比野高土, 小林和代, 長尾征洋, 水酸化物イオン導電体 Sn_{0.92}Sb_{0.08}P₂O₇ を電解質に使用したアルミニウム・空気二次電池の開発, 第54回電池討論会, 2013年10月7-9日

日比野高土, 小林和代, アルカリ型燃料電池用 Mo ドープ SnP₂O₇ 電解質の水酸化物イオン導電性, 2013年電気化学秋季大会, 2013年9月27-28日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ
<http://www.urban.env.nagoya-u.ac.jp/~hibino/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野高土 (HIBINO Takashi)
名古屋大学・大学院環境学研究所・教授
研究者番号: 10238321

(2) 連携研究者

長尾征洋 (NAGAO Masahiro)
名古屋大学・大学院環境学研究所・講師
研究者番号: 40432223