

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22041

研究課題名（和文）中温作動型燃料電池を実現する空気極触媒電極材料の開発；材料探索フィールドの大転換

研究課題名（英文）Development of novel cathode materials to realize intermediate temperature fuel cells; A major change of the material exploring field

研究代表者

小俣 孝久（Omata, Takahisa）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80267640

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：水素透過量の測定およびリン酸塩ガラスをブロッキング電極とした伝導度の測定から、 $\text{H}_0.39\text{W}_03$ のプロトン伝導度を $300^\circ\text{C}$ で $1.4 \times 10^{-3} \sim 1.1 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ と決定した。この値はリン酸塩ガラス電解質のプロトン伝導度より高く、 $\text{W}_03$ のプロトン伝導度は極めて高く、電極材料として高いポテンシャルを有することを明らかにした。 $\text{H}_0.39\text{W}_03$ の $300^\circ\text{C}$ の空気中では電子伝導性が消失するという最大の課題を $\text{Ca}_0.02\text{HxW}_03$ で解決し、 $300^\circ\text{C}$ の空気中でも $10 \text{Scm}^{-1}$ という電極材料としては十分な電子伝導性を維持することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は実用化が待望されている中温作動型燃料電池の要素材料である空気極材料に関するものである。本研究で見出された材料は、従来は達成できなかった $300^\circ\text{C}$ という低温での空気極反応の促進と電流の取り出しを成し遂げる高いポテンシャルを有している。すなわち、中温作動型燃料電池を実用化へ導くのに必要な基盤となる材料を見出すことに成功した。従って、本研究の成果は学術的にも社会的にも意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：The proton conductivity of  $\text{H}_0.39\text{W}_03$  was determined to be  $1.4 \times 10^{-3}$  to  $1.1 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$  at  $300^\circ\text{C}$  from the hydrogen permeation measurement and the proton conductivity measurement using a phosphate glass as a blocking electrode. This value is higher than the proton conductivity of phosphate glass electrolytes, indicating that the proton conductivity of  $\text{W}_03$  is extremely high and the  $\text{W}_03$ -based materials have high potential as a cathode material. The electronic conductivity of the  $\text{W}_03$ -based material was successfully maintained at  $10 \text{Scm}^{-1}$  in air at  $300^\circ\text{C}$  by  $\text{Ca}_0.02\text{HxW}_03$ ; the electronic conductivity is sufficient for cathode materials.

研究分野：無機材料の化学

キーワード：混合伝導体 プロトン伝導体 燃料電池 空気極材料

1. 研究開始当初の背景

250~500 の中温域で作動する燃料電池(中温作動型燃料電池;ITFC)は、既存の固体高分子形や固体酸化物形 (SOFC)の欠点を克服する次世代燃料電池と期待されている。これまで中温域で高いイオン伝導度を有する電解質が無かった為、ITFC の開発は着手さえされていない。代表者らは ITFC 用電解質の開発を展開し、300 付近で世界最高のプロトン伝導度( $\sim 0.5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ )を有するガラス電解質を最近見出している。ITFC の実現には、ガラス電解質に適した電極触媒材料の開発が次のステップとなる。燃料電池の空気極材料には、広い電極反応場と高い集電能を両立するイオンと電子の混合伝導体が使われる。安定化  $\text{ZrO}_2$  などの  $\text{O}^{2-}$  伝導体を電解質とする SOFC では、 $\text{O}^{2-}$  と正孔の混合伝導体である  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$  (LSCF) などの p 型遷移金属酸化物が成功を収めてきた。通常高温で作動する SOFC の低温作動化が近年進められているが、600 以下の低温で良好な空気極となる p 型遷移金属酸化物は見出されていない。本研究で目指す ITFC の電解質はプロトン伝導体であるので、イオンキャリアはプロトンとなること、作動温度は SOFC より遥かに低い 300 付近であることを勘案すると、これまで通り p 型遷移金属酸化物で開発を続けても、良好な空気極触媒電極材料が見出せるとは思えない。その材料探索フィールドを大きく転換する必要性に迫られている。

空気極触媒電極表面での  $\text{O}_2$  分子の二重結合の解離と陰イオン化は、図 1(b)に従い段階的に進行する。従って空気極反応(図 1(a))の促進には、 $\text{O}_2$  分子への円滑な電子移動が鍵となるが、これに基づく材料設計は例がない。開殻 d 軌道を含まない典型的 n 型半導体の場合(図 2(a)), ドーピングにより注入された伝導電子のエネルギーは  $\text{O}_2$  分子の空準位より高いため容易に  $\text{O}_2$  分子へと流れ込み、図 1(b)の反応を促進する。広い電極反応場の確保を考慮すると、プロトン伝導性ガラスを用いた ITFC の空気極材料は、n 型酸化物半導体をベースとするプロトン・電子混合伝導体が適する、という探索原理に到達する。

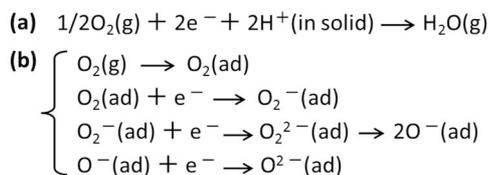


図1. (a)ITFCの空気極反応,(b) $\text{O}_2$ 分子の解離に関わる電子移動 (式中adは吸着状態を表す)

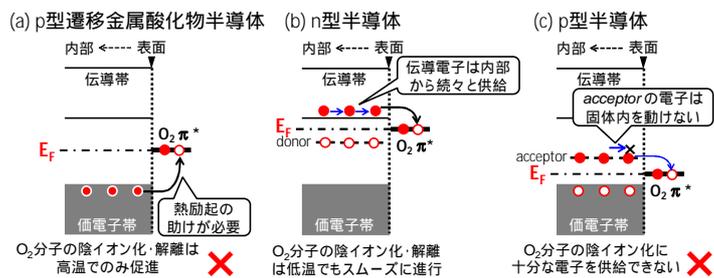


図 2. 酸化物表面への酸素吸着に必要な酸化物から酸素分子への電子移動の模式図

2. 研究の目的

本研究では、代表者らの見出したガラスを電解質とした ITFC 開発を加速するため、300 付近でも極抵抗の小さい良好な空気極触媒電極材料の開発を最終目的とする。本課題の期間内には、空気極触媒電極材料の探索原理の検証として、水素のドーピングにより電子キャリアを注入した  $\text{WO}_3(\text{H}_x\text{WO}_3)$  のプロトン・電子混合伝導性を実証する。 $\text{H}_x\text{WO}_3$  を空気極の電極材料として試験した結果、300 の空気中では電子伝導性が失われ、電極として動作しないことが明らかとなった。これを踏まえて、空気中でも電子伝導性を維持できる材料を探索した。

3. 研究の方法

(1)  $\text{H}_x\text{WO}_3$  のプロトン・電子混合伝導性の実証

$\text{WO}_3$  焼結体に水素中で電圧を印加することで  $\text{H}_x\text{WO}_3$  を作製した。得られた試料中の水素量  $x$  を四重極質量分析計を検出器とした昇温脱離法で決定した。この焼結体の全電気伝導度を直流 4 端子法で、300 におけるプロトンの拡散係数を電気化学的水素ポンプを使用した透過水素の定量により、プロトン伝導性ガラスをブロッキング電極としてプロトンの部分伝導度をそれぞれ測定した。

(2) 空気極触媒材料の探索

$\text{H}_x\text{WO}_3$  の最大の課題は、ITFC の空気極環境では水素が脱離し電子伝導性が失われることにあることが(1)の研究より明らかとなった。これを踏まえ、300 の空気中でも電子伝導性が消失しない材料として、Ca ドープした  $\text{WO}_3(\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3)$  を検討した。 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{WO}_2$  および  $\text{WO}_3$  を所定量混合し、 $\text{SiO}_2$  ガラス管に真空封入し 800 で焼成することで  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$  を得た。得られた試料に水素中で直流電圧を印加し水素をドーピングし、水素中および空気中で電気伝導度を測

定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) $H_xWO_3$ のプロトン・電子混合伝導性の実証

作製した  $H_xWO_3$  の水素量は 0.39 と定量された。図 3 に  $H_{0.39}WO_3$  の水素中での全伝導度の温度依存性を示す。全伝導度は、0 以下の低温では概ね一定で約  $40 \text{ Scm}^{-1}$  であった。0 より高温では、熱活性化挙動を呈し、300 では  $1.5 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$  となった。測定された伝導度の大部分は電子が担っているため、水素中では電極材料として十分な伝導度を有していることがわかった。

$H_{0.39}WO_3$  を隔壁とし、300 で  $P(H_2)=0.01 \text{ atm}$  から  $P(H_2)=1 \times 10^{-6} \text{ atm}$  の 2 気室間の水素透過量の時間変化を図 4 に示す。 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  の拡散係数によって実測値はよく再現された。200 でも同様な実験を行い、得られた拡散係数から求めた水素の移動度と移動度と水素量から算出したプロトン伝導度を表 1 に示す。300 でのプロトン伝導度は  $1.1 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  にも達しており、電子伝導度の 1/1000 ではあるものの、プロトン伝導度としては非常に高い値であることが確かめられた。拡散係数から算出したプロトン伝導度を検証するために、図 5 のようにプロトン伝導性ガラス(36H ガラス)をブロック電極として、 $H_{0.39}WO_3$  のプロトン伝導度を水素中で評価した。その結果、 $H_{0.39}WO_3$  の 300 でのプロトン伝導度は  $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  と測定された。拡散係数から見積もった値の 1/100 であるが、ガラス電解質のプロトン伝導度が  $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  であることを考慮すると、十分に大きなプロトン伝導度を有することが確かめられ、 $H_xWO_3$  の水素中でのプロトン・電子混合伝導性が世界で初めて実証された。

表 1.  $H_{0.39}WO_3$  のプロトン移動度と伝導度

| 温度 (°C) | H <sup>+</sup> 拡散係数 (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | H <sup>+</sup> 移動度 (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | H <sup>+</sup> 伝導度 (Scm <sup>-1</sup> ) |
|---------|--|---|---|
| 200     | $3.0 \times 10^{-6}$                                   | $7.4 \times 10^{-5}$  | $8.7 \times 10^{-2}$                    |
| 300     | $4.5 \times 10^{-6}$                                   | $9.1 \times 10^{-5}$  | $1.1 \times 10^{-1}$                    |

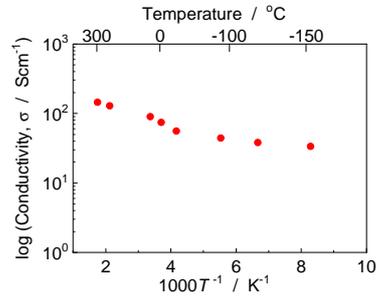


図 3.  $H_{0.39}WO_3$  の水素中での全伝導度の温度依存性

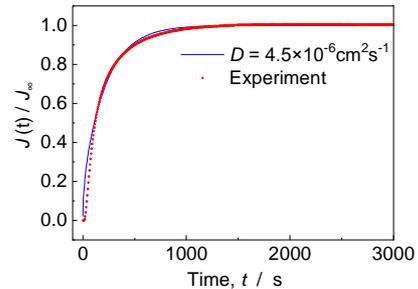


図 4.  $H_{0.39}WO_3$  のプロトン透過量の時間変化

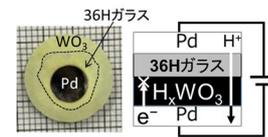


図 5.  $H_{0.39}WO_3$  のプロトン伝導度の直接測定

##### (2) 空気極触媒材料の探索

図 6 に  $Ca_{0.02}WO_3$  を 300 ~ 600 の  $O_2$  中で 20 時間アニールした試料の X 線回折(XRD)パターンを示す。300 の XRD パターンは出発試料である正方晶のそれとほとんど変わらず、 $Ca_{0.02}WO_3$  が 300 の  $O_2$  中でも安定であることがわかる。400 では  $24^\circ$  付近のピークの分裂がわずかに見られ、500 では 2 本のピークへと明瞭に分裂した。これは、正方晶から斜方晶へと相変化したことを示す。 $Ca_xWO_3$  では Ca 含量に応じて単斜晶から斜方晶、正方晶へと相変化する事が知られており、400 以上では Ca の一部が脱離したことを示唆している。600 では単斜晶のピークが強く観察され、多くの Ca が脱離したことを示している。これらから  $Ca_{0.02}WO_3$  は 400 以上の  $O_2$  中では Ca の脱離が生じるが、300 以下であれば安定であることが明らかとなった。図 7 にはこれらのアニール試料の拡散反射スペクトルを示す。波長 500 nm 以上の長波長側の吸収は、 $W^{5+}$  もしくは伝導電子による吸収であり、キャリア密度が高いほど吸収は深くなる。300, 400 でアニールした試料のスペクトルは出発試料のそれと完全に一致しており、400 以下でのアニールではキャリアが減少していないことを示している。500 以上でアニールした試料のスペクトルは、出発試料のそれより明らかに高い拡散反射率であり、500 以上のアニールで伝導電子が減少していることがわかる。伝導電子の減少は図 6 で見られた Ca の脱離によるものであろう。

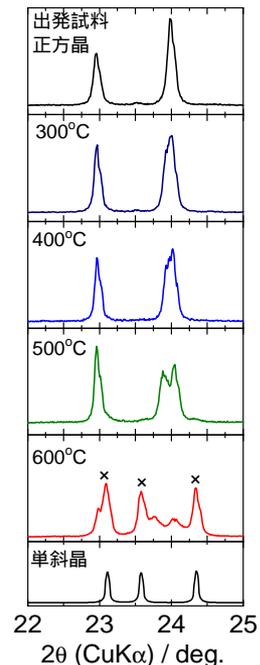


図 6.  $O_2$  中の各種温度で 20 時間アニールした  $Ca_{0.02}WO_3$  の XRD

図 8 に水素中で電圧を印加し水素をドーピングした  $\text{Ca}_{0.02}\text{WO}_3(\text{Ca}_{0.02}\text{H}_x\text{WO}_3)$  と  $\text{WO}_3(\text{H}_x\text{WO}_3)$  の水素中 (白抜き○) および空気中 (塗りつぶし●) の全電気伝導の温度依存性を示す。いずれも水素中では  $20 \sim 40 \text{ Scm}^{-1}$  の高い伝導度を呈しており、電子伝導性は電極材料として十分な値である。空気中では、 $\text{H}_x\text{WO}_3$  は水素の脱離のため 150 以上で伝導度が急激に低下し、300 以上では  $0.9 \text{ Scm}^{-1}$  へと低下するのに対して、 $\text{Ca}_{0.02}\text{H}_x\text{WO}_3$  は同じ温度域で伝導度は僅かに低下するものの、300 以上で  $10 \text{ Scm}^{-1}$  という高い伝導度を維持した。この値は電極材料としては十分な値である。以上より、 $\text{Ca}_{0.02}\text{H}_x\text{WO}_3$  が 300 以上で動作する ITFC の空気極材料として機能し得るプロトン・電子混合伝導体であることが示された。

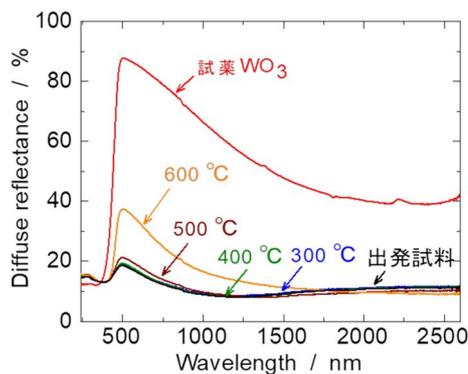


図 7.  $\text{O}_2$  中の各種温度で 20 時間アニールした  $\text{Ca}_{0.02}\text{WO}_3$  の拡散反射スペクトル

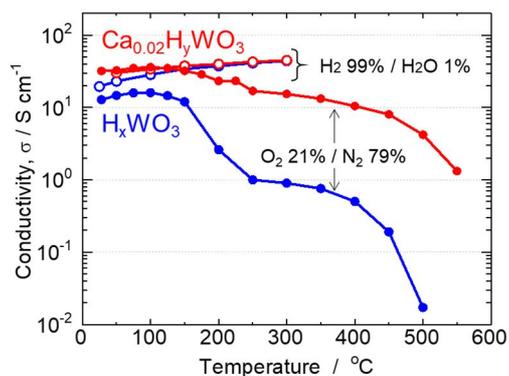


図 8. 水素ドーピングにより電子を注入した  $\text{Ca}_{0.02}\text{H}_x\text{WO}_3$  および  $\text{H}_x\text{WO}_3$  の  $\text{H}_2$  中および空気中での全電気伝導度の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                    | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 鈴木 一誓<br><br>(Suzuki Issei)<br><br>(60821717) | 東北大学・多元物質科学研究所・助教<br><br><br><br>(11301) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |