

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06670

研究課題名(和文) 固体電解質膜型燃料電池アノードにおける水素同位体効果に関する研究

研究課題名(英文) Hydrogen isotope effects upon operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell

研究代表者

大井 隆夫 (OI, Takao)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90168849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池電極での水素・酸素同位体効果を観測した。反応水素と廃棄水素の分離係数として3程度が得られ、既報を確認した。温度効果は検出されなかった。カソードでの酸素同位体効果を世界で初めて観測した。廃棄酸素と反応酸素の分離係数は多くが1.023-1.031であり、温度依存性は観測されなかった。

白金表面をPt19で近似し、吸着した水素・酸素化学種の換算分配関数比の理論的評価を行った。隣接白金原子上の水素原子間の相互作用を評価し、酸素分子解離のためには水素化学種が必要であることを明らかとした。フルオロホルムの蒸気圧同位体効果を解析し、隣接分子の水素-フッ素相互作用が温度依存であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen and oxygen isotope effects on operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell were observed. The H isotope separation factor, SH, between the oxidized and non-oxidized H was ca. 3, which agreed with our previous results. No temperature dependence of SH was observed. O isotope effects were observed quantitatively for the first time. The O isotope separation factor, SO, was mostly between 1.023 and 1.031. No temperature dependence of SO was observed.

The reduced partition function ratios, RPFs, of H and O species adsorbed on a platinum catalyst surface were theoretically evaluated using the Pt19 cluster. Interaction between two adjacent H-Pt bonds was found to enhance the mutual RPFs. It was shown a H species is needed for dissociation of an O molecule on the Pt surface. The vapor pressure isotope effects, VPIEs, in fluoroform were analyzed. Temperature dependent H-F interactions of neighboring molecules were required to explain the temperature dependence of the VPIEs.

研究分野：原子力学

キーワード：燃料電池 水素同位体効果 酸素同位体効果 換算分配関数比 分子軌道計算 蒸気圧同位体効果

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 燃料電池そのものについては、様々なタイプの燃料電池に関し、特にそれらの実用化に向けての研究が、国の内外を問わず政府研究機関、民間企業等において、精力的に行われている。現在、燃料電池研究の主流はその電池性能を向上させ、実用に供することにあり、燃料電池自動車も実用化目前である。過去、膨大な研究成果の蓄積があり、また研究開発はますます加速している感がある。しかし、それらの研究において、燃料電池を“水素同位体分離装置”あるいは“水素同位体濃縮装置”と考える研究は、国の内外を問わず、現時点ではほぼ皆無である。

(2) 研究代表者等は、長年、同位体効果と同位体分離に関する研究を続けており、水の電気分解において大きな水素同位体効果が観測されていることは承知していた。そこで、“燃料電池における反応が、水の電気分解の逆反応であるならば、燃料電池でも水素同位体効果が観測されるはずである”と着想した。そこで、部品を集めて固体電解質膜型燃料電池を試作し、燃料電池に供給された水素ガスと、反応せずに排出された水素ガスの H/D 同位体比を測定したところ、アノードにおいては重い同位体である重水素 (D) が優先的に反応することを見いだした。その結果は、論文としてまとめ公表したが、精密さに欠ける部分もあり、研究としては未だ初期段階であると言わざるを得ず、さらなる研究が必要であることは明らかである。

### 2. 研究の目的

(1) アノードにおける水素の酸化反応 ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ) の際の水素同位体効果を精密に観測する。特に温度依存性は重要な測定項目である。理論面に関しては、白金触媒上での種々の水素種 (水素原子、水素イオン、水素分子イオンなど) が関与する反応における水素同位体効果を、平衡論の立場から解明する。最低でも白金 19 原子からなる触媒平面を考え、その平面と水素原子、水素分子イオン等が相互作用する際の同位体効果を量子化学計算に基づき理論的に算出し、実験結果との対応付けを行ない、水素同位体効果の発現機構を解明するよう努力する。固体電解質膜型燃料電池の水素同位体分離装置としての実現可能性 (feasibility) に関し、一定の結論を下す。

(2) 酸素分子の酸素同位体比を測定することが可能になれば、カソードにおける酸素同位体効果について、水素と同様な実験的、理論的研究を推進する。

### 3. 研究の方法

(1) 実験装置を設計、製作する。必要なスペックを決定し、実際の制作は外部の専門業者に依頼する。一定条件下で実験を行い、デー

タを収集する。水素同位体比測定は外部の専門業者に依頼する。

(2) 白金触媒表面を図 1 のようなモデルで近似し、水素化学種 ( $H, H^+, H_2, H_2^+$ ) が白金触媒に吸着しているときの構造やそのときの換算分配関数比を評価し、それらの結果を用いて、実験的に観測された水素同位体効果を説明するよう努力する。図 1 に示したモデルは 19 原子から成り一層目に 12 原子、二層目に 7 原子を配置しており、一層目が (111) 面に相当する白金触媒表面を表している。12 原子中、中心の 3 原子が真の表面を表しており、残りの 9 原子は面のエッジを表すことになる。このクラスターを用いることで、隣接する白金原子と結合している水素化学種間の相互作用が換算分配関数比に及ぼす影響を評価することができる。

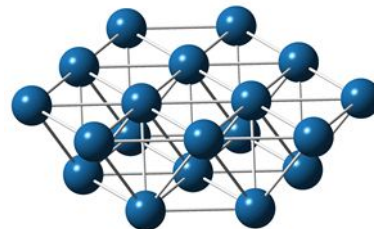


図 1 白金触媒表面のモデル

### 4. 研究成果

(1) 水素同位体効果の実測実験では当初、単セル装置が望ましいと考えていた。しかし単セル装置では、出力が小さいため、水素ガス流量の測定や流量制御に高額な装置が必要となり、予算的に制作が不可能であることが判明した。結局 12 セル、8 V-30 W の装置を制作しデータを収集することとした。

水素同位体効果に関し、出力、温度を一定として、3 系列の実験を行った。35°C で出力 5 W と 6.67 W の系列、25°C で 3.3 W の系列である。 $S_H = (D/H)_{\text{反応済み}} / (D/H)_{\text{未反応}}$  で定義される水素同位体分離係数値として 2.47 から 4.33 の結果が得られた。 $S_H$  の水素利用率依存性より、反応速度の同位体効果が一部関与している可能性が示唆された。分離係数の温度依存性は観測されなかった。

装置の問題点として 3 点上げることができる。一点目は、ファン空冷では、十分な冷却ができないことである。ペルチェ冷却も検討する必要がある。二点目は反応場 (Pt 触媒上) での温度が正確に測定できていない可能性があることである。すなわち、反応場の温度が必ずしもセル温度と一致しない可能性がある。反応時間を十分取り定常状態が達成されてからサンプリングすること、あるいは温度センサーの設置位置を工夫するなどこの問題は解決できると考える。三点目は、水蒸気が水素ガスチューブ内で凝縮し、通路を塞いでしまうことである。現実的には水素流路の一部のチューブを太いものに変え、その

部分に液体の水をトラップすることで対応した。本質的な解決になっていないが、対処療法としては機能した。今後、チューブを全体的に太いものに変えるなどの装置の改良が必要になる。

燃料電池アノード上での水素同位体効果に関しては、世界的に見ても研究報告がほとんど存在しない。本研究により燃料電池稼働時にかなり大きな水素同位体効果が起こっていることが明らかとなり、今後さらなる精密データを集積すれば、新たな水素同位体分離装置の開発につながる可能性がある。

(2) 触媒として働く白金表面を Pt<sub>19</sub> クラスタで近似し、そこに吸着した水素化学種の換算分配関数比を評価した。具体的な水素化学種は、Pt<sub>19</sub>-H, Pt<sub>19</sub>-H<sup>+</sup>, Pt<sub>19</sub>-H<sub>2</sub>, Pt<sub>19</sub>-H<sub>2</sub><sup>+</sup>である。用いた分子軌道計算用プログラムは Gaussian 09, 計算レベルは UB3LYP/LanL2dz である。

Pt<sub>19</sub>-H, Pt<sub>19</sub>-H<sup>+</sup>に関しては、2種の吸着サイトが存在した。1つは H/H<sup>+</sup>が Pt の上に位置する on-top サイトであり、もう一つは2つの Pt 原子の間に位置する bridge サイトである。両サイトのエネルギー比較より、白金表面上で H や H<sup>+</sup>は on-top サイトに吸着している可能性が高いことが示された。Pt<sub>19</sub>-H<sub>2</sub>, Pt<sub>19</sub>-H<sub>2</sub><sup>+</sup>に関しては、数種の吸着パターンが得られたが、最も安定な構造は H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>が白金表面上で H, H<sup>+</sup>に解離した上で on-top サイトに吸着するというものであった。すなわち、水素分子として燃料電池セルに供給された水素は、白金表面上で原子状となり吸着することが示唆された。

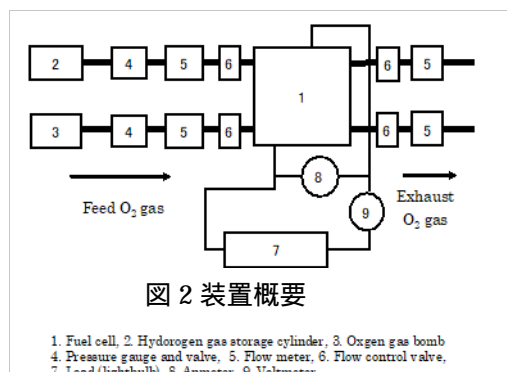
白金上の吸着した H, H<sup>+</sup>の換算分配関数比を計算したところ、25 の値として 3.9303-4.4.14 が得られた。隣り合う吸着サイトに H/H<sup>+</sup>吸着した場合はそうでない場合に比べ換算分配関数比値がわずかに大きくなることが分かった。

今回の計算では、白金表面を Pt<sub>19</sub> クラスタで表現するという制約から、隣接して相互作用する H/H<sup>+</sup>の数は2に制限されていた。今後、クラスタのサイズを大きくし、より大きな表面を表現できるようになれば、3以上の吸着サイトが相互作用する場合の計算が可能となり、より現実に近い場合の換算分配関数比の評価が可能になると期待される。

(3) 本研究の申請段階では、O<sub>2</sub>分子の <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 同位体比を測定していただける専門業者がなかったため、燃料電池カソードにおける酸素同位体効果の研究は、明確な研究目的としては掲げていなかった。しかし、その後昭光サイエンスで測定していただけることとなり、燃料電池稼働時の酸素同位体効果の研究を推進することが可能となった。<sup>18</sup>O は例えばPET検査の診断薬である <sup>18</sup>F-FDGの製造原料に用いられる。<sup>18</sup>O は天然の酸素中に約0.2%の存在比を持ち、酸素または水の蒸留による同位体濃縮が商業規模で行われている。

燃料電池の運転過程で <sup>18</sup>O の同位体分別が起きていることが確認できれば、これを利用した新たな <sup>18</sup>O の濃縮法を構築できる可能性もある。

用いた実験装置は、基本的には水素同位体効果の場合と同一であるが、1) 燃料電池セルの冷却能力を上げるため、クールプレート装着したこと、2) 同位体比測定時に内部の圧力を高めることができるようガス導入口を設けた酸素ガス採取用のガスサンプラーを導入した、ことである。図2に実験システムの概要を示す。



実験条件を種々変えて3系列の実験を行った。<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 同位体比は装置に供給する酸素ガスと装置から廃棄される酸素ガスについて行っているが、それらのデータと酸素ガス流量のデータから、燃料電池を酸素同位体分離装置と見なした場合の分離能力を表す分離係数 S<sub>O</sub>を求めた。なお、S<sub>O</sub>は

$$S_O = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{未反応酸素}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{反応酸素}}}$$

で定義される。

実験結果を図3にまとめる。

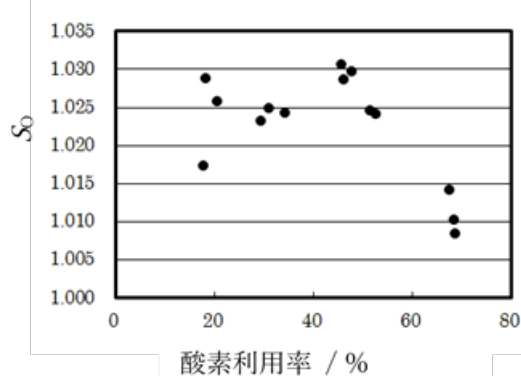
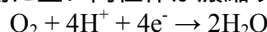


図3 酸素同位体効果測定結果

図3は、分離係数値を酸素利用率についてプロットしたものである。なお、3系列の実験で特に明確な差が認められなかったため、データは全て同じ記号でプロットした。実験結果は、以下のように要約される。1) 分離係数値は全て1より大きく、常に廃棄される酸素側に重い同位体が濃縮する。これは、



の反応において軽い<sup>16</sup>Oの方がこの反応を起こしやすいことを示している。燃料電池のカソードにおいて明確な酸素同位体効果を観

測したのは、おそらく本研究が世界初である。2) 実験条件の範囲内で  $S_0$  値は温度やロードに依存しないが、酸素利用率には依存する。酸素利用率が 18 から 68% の範囲で  $S_0$  値はほぼ一定値 1.027 を示し、酸素利用率がそれ以上でも以下でも、減少傾向を示す。

(4) 明確な結論は先であるが、燃料電池運転時に実験的に観測された酸素同位体効果は、速度論的な見方でも、平衡論的な見方でも、あるいはそれらの組み合わせとしても、少なくとも定性的には説明可能と思われる。

実験結果を平衡論的に解釈する立場から、水素の場合と同じような分子軌道計算を行った。白金触媒表面を  $Pt_{19}$  で表現し、そこに吸着する酸素化学種に、単原子種として  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^{2+}$ , その他の酸素化学種として  $OH^+$ ,  $OH$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2H^+$ ,  $O_2H$ ,  $O_2H_2^+$ ,  $O_2H_2$ ,  $O_2H_3^+$ ,  $O_2H_3$  などを考えた。先に示したように、セルに供給された酸素ガスは最終的には還元され水となるので、系に水素を含めることも重要である。

酸素化学種の吸着構造について、暫定的にはあるが以下のような結果が得られた。1) 単原子種の吸着サイトとして  $\mu n$ -top と bridge の他に、3 白金原子の中央に吸着する hollow サイトが存在し、エネルギー的にはこの hollow サイトが一番低い。すなわち、酸素が単独の原子あるいはイオンとして白金表面に吸着する場合、それは hollow サイトである可能性が高い。2)  $O_2$  やそのイオン種  $O_2^+$ ,  $O_2^{2+}$  は白金表面に吸着しても O-O 共有結合は切れない。予想されるように  $O_2 \rightarrow O_2^+ \rightarrow O_2^{2+}$  となるにつれ O-O 結合距離は長くなるが切れることはない。すなわち、O-O 結合を切断するためには、水素の関与が不可欠であると考えられる。実際、 $H/H^+$  が 2 つ以上関与すると 1 つの  $H/H^+$  が O-O 結合の間に挿入された構造が得られる。図 4 に、 $Pt_{19}-O_2$  と  $Pt_{19}-O_2H_2$  の最適化構造を示す。

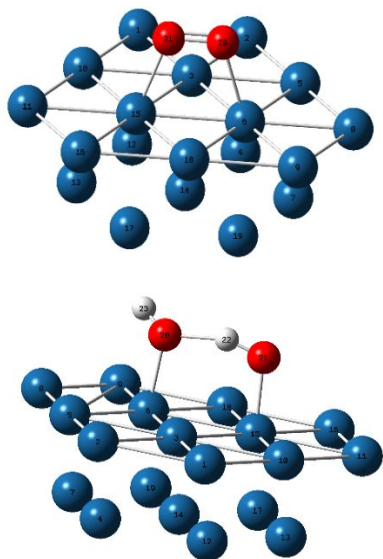
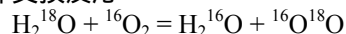


図 4  $Pt_{19}-O_2$  (上) と  $Pt_{19}-O_2H_2$  (下) の最適化構造

得られた換算分配関数比値の評価・解釈については今後の課題と言えるが、電荷、水素の存在の有無が大きく影響することがうかがえる。

単純な酸素分子と水分子の間の酸素同位体交換反応



の平衡定数は、実験温度の 35°C で 1.016 程度 (計算値) であり、実験値はこれよりかなり大きい。計算を進め、どのような吸着酸素化学種を仮定すれば実験結果が説明可能か、そのような化学種は実在可能かなど今後検討してゆく必要があるが、当面はさらなる最適化構造とそのときの換算分配関数比値の集積を行う必要がある。

(5) フルオロフォルム ( $CHF_3$ ) は、気液平衡において、 $CDF_3$  より  $CHF_3$  が、 $^{12}CHF_3$  より  $^{13}CHF_3$  が、高い蒸気圧を示すという、他の物質ではあまり見られないユニークな蒸気圧同位体効果を示す。白金表面に吸着した水素や酸素の換算分配関数比を評価したのと同様の量子計算により、実験的に観測されている液体  $CHF_3$  における H/D および  $^{12}C/^{13}C$  蒸気圧同位体効果の理論的説明を試みた。気相の  $CHF_3$  として  $CHF_3$  単量体を、液相の  $CHF_3$  として  $CHF_3$  クラスタ中でまわりを他の  $CHF_3$  分子で囲まれている  $CHF_3$  分子で近似した。理論レベルは MPW1PW91/6-31++G(d) である。結果として、H/D および  $^{12}C/^{13}C$  蒸気圧同位体効果双方を定性的には再現できたが、計算は H/D 同位体効果を過大に、 $^{12}C/^{13}C$  蒸気圧同位体効果を過小に評価するという結果になった。ただし、クラスタのサイズを大きくしていくとどちらの効果も計算値が実験値に近づく傾向にあったので、より大きなクラスタで計算を行えば、より実験に近い結果が得られる可能性が高く、今後の課題と言える。水素・炭素蒸気圧同位体効果の絶対値とともに、それらの温度依存性も正確には再現することはできなかった。すなわち、どちらの効果も、実験の方が大きな温度依存性を示す。それらの大きな依存性を再現するためには、液相において隣接する分子の水素原子とフッ素原子の間の C-H...F-C 相互作用が温度依存である必要があることが示された。

(6) 本研究の課題名からも分かるように、本研究は当初、単セルの実験装置を用いてアノードにおける水素同位体効果を精密に測定することを主目的としていた。しかしそのためには流量計や流量制御装置に想定していたものよりより高価な部品を使う必要があり、本研究の予算ではとうてい賄いきれないことが判明した。

水素同位体効果の精密測定は断念したが、同位体比測定業者への強い依頼の結果、酸素分子の酸素同位体比を酸素分子試料のまま測定していただけることとなり、酸素同位体効果研究が可能となった。したがって、本研

究の後半期間は、燃料電池カソードにおける酸素同位体効果に研究の中心を移すこととなった。

研究課題名とは若干異なる方向に研究をシフトすることとはなったが、結果的には燃料電池稼働時の水素酸素双方の同位体効果を調べるといふ当初よりレベルの高い研究を遂行できたことになった。

#### <引用文献>

Satoshi Yanase, Takao Oi, Observation of H/D Isotope effects on polymer electrolyte membrane fuel cell operations, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 50, 808 - 812 (2013).

Satoshi Yanase, Takao Oi, Density functional theory calculations of H/D isotope effects on polymer electrolyte membrane fuel cell operations, *Z. Naturforsch. A*, 70, 429 - 435 (2015).

#### 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 2 件)

Takao Oi, Ryota Mitome and Satoshi Yanase, Hydrogen and carbon vapor pressure isotope effects in liquid fluoroform studied by density functional theory, *Z. Naturforsch. A*, 査読有, 72, 193 - 200 (2017). DOI: 10.1515/zna-2016-0381.

Satoshi Yanase and Takao Oi, Reduced partition function ratios of hydrogen species adsorbed on platinum cluster Pt<sub>19</sub> studied by density functional theory, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 査読有, 54, 1131 - 1142 (2017). DOI: 10.1080/00223131.2017.1344578.

〔学会発表〕(計 2 件)

松井咲紀, 柳瀬聡, 大井隆夫, “固体電解質膜型燃料電池の水素極における H/D 同位体効果”, 同位体科学会, 2016 年 3 月 11 日, 産総研臨海副都心センター(東京都江東区)

関海洲, 柳瀬聡, 大井隆夫, “固体電解質膜型燃料電池の酸素極における <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 同位体効果”, 同位体科学会, 2017 年 3 月 10 日, 上智大学(東京都千代田区)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

大井 隆夫 (OI Takao)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 90168849