

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04563

研究課題名(和文)リン化物を用いた新規電極触媒および電極反応場形成とエネルギー変換デバイスへの応用

研究課題名(英文) Development of metal phosphides as a novel anode material and application to intermediate-temperature fuel cells

研究代表者

菊地 隆司 (Kikuchi, Ryuji)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：40325486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属リン化物は、水素を解離する触媒能が高く、電子伝導性に優れ、熱伝導性も高く、また融点が高く熱的にも安定なことから、本研究では中温作動型の燃料電池用の燃料極としての可能性を検討した。まず、Ni、Mo、W、FeおよびCoのリン化物の検討を行い、MoおよびWが電極触媒として活性が高く、電気化学的に活性な表面積あたりの反応量(電流値)がPt触媒よりも大きいことを示した。次に、カーボン材料と混合することで、電極触媒を分散させ、電極内のガス拡散抵抗を低減することに成功した。220℃での水素を燃料とした発電に成功し、不純物としてCOが1%含まれるガスでも、性能の低下がなく発電できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属リン化物の電気化学分野への展開は、近年活発に行われるようになってきているが、燃料電池の燃料極としての研究は極めて少ない。しかも、本研究が対象としている200℃から600℃の温度範囲で作動する燃料電池の電極材料研究は少なく、新しい分野を切り開くものである。この温度域の燃料電池では、電解質の研究が進行しつつあり、酸化物系の高温型電解質の低温化、もしくはリン酸塩などの無機酸素酸塩の高温作動化が行われており、新しい展望が見えてきている。電解質に続くのは、電極触媒の研究であり、本研究で取り組んだ金属リン化物はその有力候補である。燃料電池の可能性と実用性を広げる点において、大きな意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Metal phosphides are active for H-H bond dissociation, thermally and chemically stable, and electronically conductive comparable to metals. Because of these features, metal phosphides are expected as electrode materials in fuel cells. In this study, metal phosphides such as Ni₂P, CoP, FeP, WP, and MoP have been investigated as anode catalysts for intermediate temperature fuel cells, and power generation characteristics were evaluated at 220℃ as H₂-O₂ fuel cells. The anode performance is in the following order: MoP > WP > FeP > CoP > Ni₂P. In addition, MoP and WP exhibited higher current density per electrochemical surface area than commercial Pt/C. Carbon materials such as carbon black or carbon nano-fiber mixed in the anode were found effective to reduce polarization resistances derived from the anodic reaction and gas diffusion in the anode, leading to better power generation performance. In addition, CO tolerance of MoP and WP anodes was proved by using 1%CO/H₂ gas.

研究分野：化学工学、触媒化学、エネルギー工学

キーワード：燃料電池 電極触媒 金属リン化物 リン酸塩電解質 無機酸素酸塩

1. 研究開始当初の背景

金属リン化合物は、水素化脱硫[1]や水素化脱硝[2]、水素化脱酸素触媒[3]として高い選択性と活性を示し、世界的な規模で研究が進展している[4]。研究代表者らは水素化脱酸素反応によるバイオオイルのアップグレーディングの研究に取り組んでいる[5]。これらの反応においては、水素分子を解離し、S原子やN原子、O原子と炭素との結合を解離する触媒作用が必須であり、リン化合物は水素解離能を有することがわかる。このような触媒能に加えて、リン化合物は金属とセラミックスの特性を併せ持ち、すなわち電気伝導や伝熱特性がよく、固く化学的にも熱的にも安定性が高いことが知られている[4]。このような触媒作用と物性から、研究代表者は金属リン化合物が燃料電池の燃料極材料として適用できるのではないかとこの着想に至った。リン化合物を燃料極に適用した研究として、ギ酸を直接燃料とする燃料電池の燃料極として、Pdを担持したNi₂P/C燃料極の報告[6]があり、Pdの担持で発電性能が向上したが、30°Cという低い温度ではNi₂P/Cの触媒作用は低いと考えられ、Ni₂Pの役割は明確とはなっていなかった。一方、研究代表者の燃料極としての着想とは異なり、燃料電池の逆反応である水電解の水素生成電極としての報告が近年増えている[7, 8]。逆反応ではあるが、金属リン化合物は電気化学的に活性な反応サイトを形成できることをこれらの報告は示しており、また硫酸中での電極活性表面積測定が安定にできることが報告されていることから、金属リン化合物が酸性の電解質でも電極触媒として使用できることが示唆されている[7]。

[1] L. Yang *et al.*, *J. Catal.* **317**, 144 (2014). [2] C.A. Badari *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* **164**, 48 (2015). [3] A. Infantes-Molina *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3403 (2015). [4] S.T. Oyama *et al.*, *Catal. Today* **143**, 94 (2009). [5] N. Koike *et al.*, *J. Catal.*, **333**, 115 (2016) [6] J. Chang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 122 (2014). [7] E.J. Popczum *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9267 (2013). [8] J.M. McEnaney *et al.*, *Chem. Mater.* **26**, 4826 (2014).

2. 研究の目的

本研究は、金属のリン化合物を燃料電池の燃料極に適用し、新規な電極触媒として開発することを目的とした。金属リン化合物は、これまで脱硫や脱硝、脱酸素触媒として研究が進められてきている。金属リン化合物は、金属と同等の電子伝導性を示し、水素解離や炭素-炭素結合を解離する機能を有することが触媒研究の中で明らかになっている。これらの特徴は、燃料電池の電極に要求される条件を満たしており、さらに脱硫触媒として硫化水素などの含硫黄化合物が存在する雰囲気でも水素解離および水素化活性を示すことから、将来的にバイオガスや石炭ガス化ガスによる発電にも適用できると期待される。本研究では、金属リン化合物の燃料電池電極触媒としての特性を明らかにし、性能向上の指針を明らかとすることで、将来的な燃料電池の燃料多様化に対応できる新規燃料極の設計と開発を目指した。

3. 研究の方法

以上のように、金属リン化合物は電極触媒としての可能性があることが分かる。しかし、これまでに研究されている温度は室温近傍であり、特に、燃料電池発電においては、リン化合物触媒の触媒性能が十分に発揮される温度領域ではなかった。そこで本研究では、研究代表者がこれまでに研究を進めてきている、固体リン酸塩電解質[9, 10]を用いることで、200°C以上でのリン化合物電極触媒の特性を評価し、電極反応過程の解析および電極多孔質構造の最適化を行うことにより、金属リン化合物の電極触媒としての可能性を実証することを目的とした。

本研究では、一連の金属リン化合物を燃料電池の燃料極触媒として適用し、その基本的な電気化学的な特性と電極触媒としての可能性を追求した。まず、金属リン化合物の調製と電気化学特性および物性の評価を行うこととした。燃料極電極触媒に使用するリン化合物触媒の金属元素として、Ni、Co、Fe、W、Moを選択し、これらのリン化合物を調製した。これらの元素は、脱硫触媒としての報告例が多く、研究代表者らも調製の経験が豊富であったためである。出発原料として、目的の金属元素の硝酸塩、リン化処理のためにリン酸、リン酸水素アンモニウム、亜リン酸を使用した。電気化学特性としては、サイクリックボルタンメトリー (CV) より電気化学的に活性な電極表面積の評価、窒素吸着や水素吸着による触媒表面積の評価を行った。他に、水素昇温還元法による酸化還元特性および安定性の評価を行った。次に、リン化合物触媒の高表面積化のためにカーボン担持金属リン化合物の調製を検討し、電極としての性能向上のために多孔化の検討を行った。出発原料およびリン化処理の条件をより低温化して、電極触媒の高表面積を行うと同時に、カーボンブラックに担持して電気化学的に有効な表面積の拡大を図った。多孔質電極作製には、電解質材料と電極触媒の物理混合、もしくは電極触媒とカーボンファイバなどの炭素材料を混合することで、ガス拡散性の向上と三相界面の拡大を図った。燃料電池としての電極性能評価として、水素酸素燃料電池での発電特性評価と、不純物としてCOが含まれる水素を燃料として発電特性の評価を行った。

[9] T. Matsui *et al.*, *J. Electrochemical Soc.*, **153**, A339 (2006) [10] R. Kikuchi *et al.*, *Solid State Ionics*, **285**, 160-164 (2016)

4. 研究成果

5種類の遷移金属リン化物 M_xP ($x = 1$ or 2 , $M = Ni, Co, Fe, W, Mo$)の合成を試みた。合成したサンプルのX線回折測定の結果を Fig. 1 に示す。図中の各測定結果は、対応するリン化物の回折パターンを示していることが分かり、目的のリン化物が合成できたことが分かった。なお、Feリン化物の調製では主に FeP が生成したが、微量ながら不純物も含まれていた。

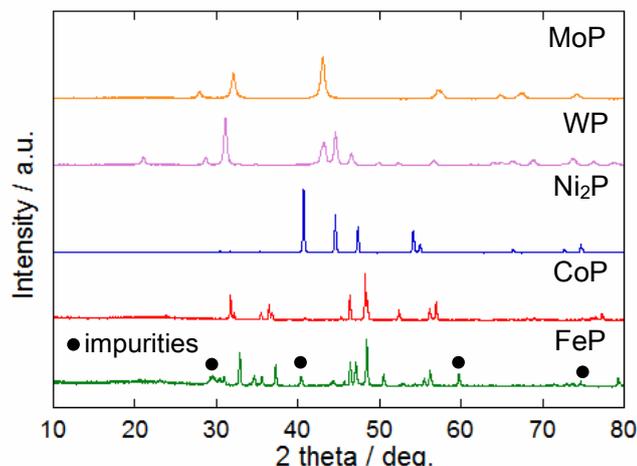


Fig. 1 合成した各種リン化物の X 線回折測定の結果

Fig. 2 (a) に各種リン化物を用いて作製したアノード材料を用いたセルの発電試験結果を示す。また比較用として市販の Pt/C アノードを用いたセルの発電結果も示す。発電試験の結果から、Pt/C、MoP、WP、FeP、CoP、Ni₂P の順に発電性能が良好であった。また Fig. 2 (b) に各種アノードを用いて測定したインピーダンスの結果を示す。インピーダンスの結果よりオーミック抵抗については、FeP を除いたいずれのアノードについても差はないが、反応過電圧を含む非オーミック過電圧にはリン化物により違いがみられ、WP と MoP の非オーミック過電圧は小さく、Ni₂P、CoP、FeP の非オーミック過電圧は大きかった。この結果は発電試験の結果と対応しており、非オーミック過電圧が小さいリン化物ほど、発電性能は良好であった。以上より、これまで検討したリン化物アノード材料の中では、WP と MoP が有望であることがわかった。

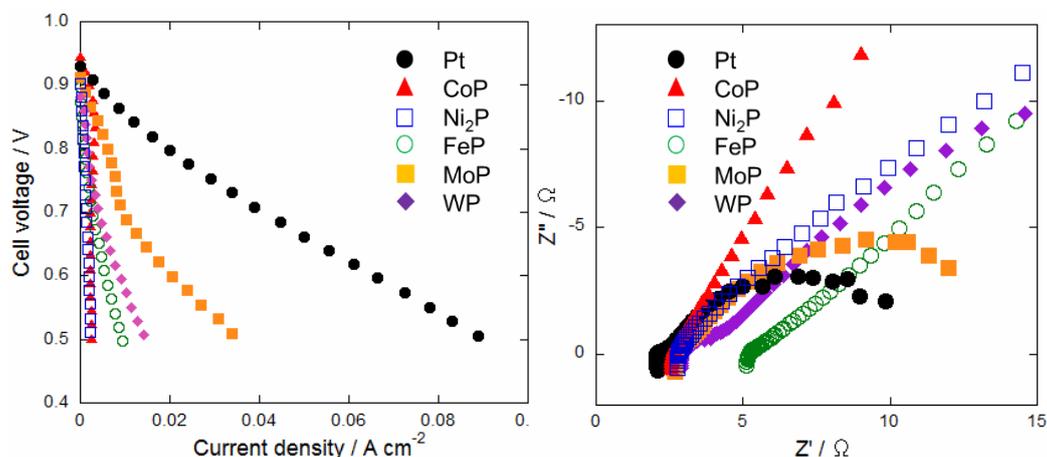


Fig. 2 (a) 各種リン化物アノードに関する発電試験の結果と (b) 各種リン化物のインピーダンス測定の結果; (-)H₂(M_xP)|CsH₂PO₄/SiP₂O₇(2:1)|O₂(Pt)(+); セル厚み: 1.1 mm; 流量は H₂、O₂ ガス共に 50 ml min⁻¹、30mol% H₂O の加湿条件; 測定温度はいずれも 220°C

電極触媒の電気化学的有効面積を評価する目的として、各種リン化物アノードの CV 測定を行った。CV 測定からプロトン吸着に寄与する電荷の総量を求め、ピーク面積を計算した結果、WP アノードと MoP アノードのプロトン吸着由来の電荷総量はそれぞれ 30.7 mC cm⁻²、27.4 mC cm⁻²であることがわかった。一方で既往の Pt/C アノードのプロトン吸着電荷総量は 133 mC cm⁻²であった。Table 1 に発電試験における最大電流密度 I と、H⁺吸着総電荷量 Q の関係を示す。 I を Q で割った値は、一つの活性サイトで発電される電流値と考えることができ、各 I/Q の値から、Pt/C よりも MoP の方が活性サイトあたりの電流値が高いと考えることができる。したがっ

て、MoP を高分散化させ表面積を増加し、表面の活性サイトの量を増加させることができれば、さらなる性能の向上が見込まれることが分かった。

Table 1 発電試験における最大電流密度と H⁺吸着総電荷量の関係

	発電試験における最大電流密度 I [mA cm ⁻²]	H ⁺ 吸着総電荷量 Q [mC cm ⁻²]	I/Q [s ⁻¹]
WP	14.8	30.7	0.482
MoP	35.3	27.4	1.29
Pt/C	90.0	133	0.677

発電試験で有望な電気化学特性を示した WP、MoP アノードについて、CO 耐性試験を行った。CO 耐性試験の実験手順を以下に示す。はじめに水素を 50 ml min⁻¹ で供給し、発電特性が安定するまで発電試験を繰り返す。その後、開回路状態でアノード側に流すガスを 1%CO/H₂ に切り替え、15 分間 50 ml min⁻¹ で供給した後、1%CO/H₂ 中で発電試験を行い、CO による発電特性の変化を検討した。Fig. 3 に WP、MoP アノードにおける CO 耐性試験の結果を示す。いずれの材料についても、1%の CO が燃料中に共存しても性能は低下しなかった。

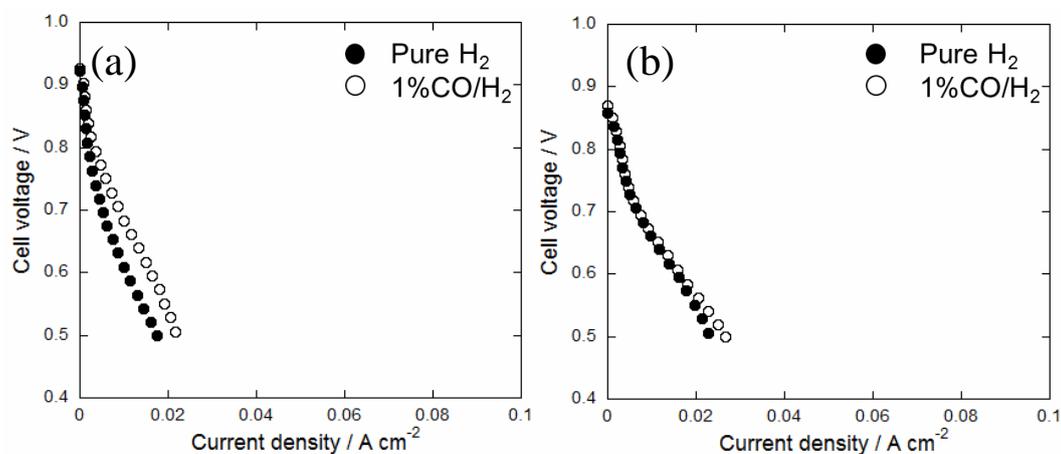


Fig. 4 (a) WP (b) MoP アノードを用いた CO 耐性試験の結果

次に、WP および MoP をカーボンブラック (CB) に担持し、電極触媒の高分散化を検討した。電気炉で乾燥した CB (Vulcan-XC72) に (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O と (NH₄)₂HPO₄ と水を加え、所定の温度で焼成後、還元することで MoP/CB を得た。WP/CB も同様に調製した。XRD 測定の結果、MoP および WP に帰属できる回折戦が現れ、目的のリン化合物が得られたことが分かった。

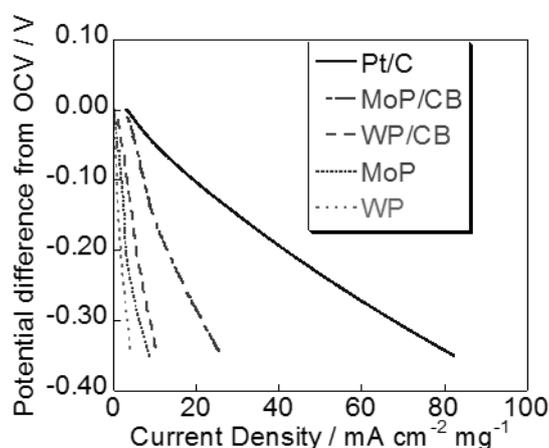


Fig. 5 カーボン担持リン化合物の I-V 曲線

カーボン担持したリン化合物電極触媒と Pt/C、単体リン化合物電極触媒の発電試験の結果を Fig. 5 に示す。開回路電圧から降下した電圧を縦軸、電流密度を横軸としてある。発電性能は Pt/C が

最も良い結果となった。しかしカーボン担持することで、開回路電圧から-0.35 V 下がったときの電流密度を比較すると、単味のリン化物と比較してカーボン担持のリン化物の2倍以上の電流密度に増加した。カーボンに担持することで触媒が高分散し、三相界面が増大したと考えられる。CVで測定されたピークのうち、プロトンの脱離によって観測されたピークは、MoP/CBおよびWP/CBのいずれの場合にも、-0.2~0 V vs. Ag/AgCl付近で見られた。単味のリン化物で観察されたプロトン脱離のピークよりも、大きな脱離ピークがカーボン担持リン化物で見られたことから、カーボンに担持することで触媒が高分散し、電気化学的に活性な表面積が増加したと考えられ、Fig. 5の性能向上を支持する結果が得られた。

カーボン材料を電極触媒と混合することで、電極の多孔化を検討した。Fig. 6は、市販のPt/Cにカーボンブラック (CB) もしくはカーボンナノファイバー (CNF) を混合し、調製した燃料極を用いたセルのI-V特性を表す。カーボンをPt/Cに添加して電極を作製することで、発電性能が向上することが確認された。特にPt/Cとカーボンを重量比で1:1で添加した場合は、カーボンを添加しない場合と比較して、2倍以上の最大出力を得られた。これはカーボンを添加することで、多孔性が向上するだけでなく、電極触媒をアノード触媒層内で分散する効果があらわれ、三相界面が増大したからだと考えられる。インピーダンス測定の結果でも、燃料極の反応抵抗にかかわる円弧が小さくなったことから、カーボン添加により三相界面が増加したと考えられる。一方、Pt/Cにカーボンを1:3で添加した場合は、1:1の場合より発電性能が低下した。カーボンを大量に添加した結果、ガス拡散層が厚くなり、電解質と接触していない電極触媒が増え、三相界面が減少したと推察する。特にCNFの場合はこの性能低下が顕著であった。

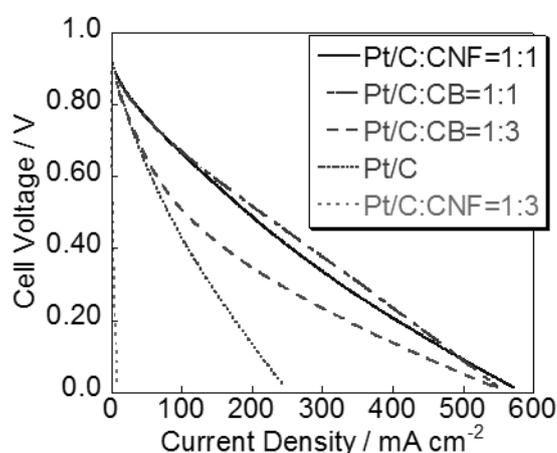


Fig. 6 カーボン添加Pt/Cアノードを用いた燃料電池のI-V特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

1. S. Tada, S. Tajima, N. Fujiwara, R. Kikuchi, "High-performance Anode for Solid Acid Fuel Cells prepared by Mixing of Carbon Substance with Anode Catalysts", *Int J Hydrogen Energy*, submitted
2. S. Tada, P. Privatnanupunt, T. Iwasaki, R. Kikuchi, "Gas Diffusion Electrode with Large Amounts of Gas Diffusion Channel using Hydrophobic Carbon Fiber: For Oxygen Reduction Reaction at Gas/Liquid Interfaces", *J. Electrochem. Energy Conv. Storage*, , 14, 020903 (9 pages) (2017)
3. G. Qing, R. Kikuchi, "Interfacial Interaction and Melting Point Depression of CsH₅(PO₄)₂ in CsH₅(PO₄)₂/SiO₂ Composites", *Solid State Ionics*, 289, 133-142 (2016)
4. G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama, "Stability of CsH₅(PO₄)₂-Based Composites at Fixed Temperatures and during Heating-Cooling Cycles for Solid-State Intermediate Temperature Fuel Cells", *J. Power Sources*, 306, 578-586 (2016)
5. R. Kikuchi, T. Ataku, A. Takagaki, S.T. Oyama, "Metal Phosphide-based Novel Anodes for Intermediate Temperature Fuel Cells", *ECS Trans.*, 75, 931-937 (2016).

〔学会発表〕 (計 5 件)

1. R. Kikuchi, S. Tajima, S. Tada, Y. Kobayashi, S.T. Oyama, "Carbon supported metal phosphide anodes for intermediate temperature fuel cells", APCCHE 2019, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, 2019.9.23-27
2. N. Fujiwara, S. Tada, R. Kikuchi, Y. Kobayashi, S.T. Oyama, "Development of Intermediate-temperature Electrolysis Reactors Using a Phosphate-based Composite Electrolyte", World Hydrogen Technologies Convention 2019, Tokyo International Forum, Tokyo, Japan, 2019.6.2-7

3. 田島星也、小林靖和、多田昌平、菊地隆司、大山茂生、「中温作動型燃料電池燃料極触媒の開発」、化学工学会第 84 年会、芝浦工業大学 豊洲キャンパス、東京、2019.3.13-15
4. 菊地隆司、田島星也、安宅貴弘、高垣敦、S.T. Oyama、「遷移金属リン化物を用いた中温作動型燃料電池用電極触媒の検討」、石油学会第 60 回年会、タワーホール船堀、東京、2017.5.23-24
5. R. Kikuchi, T. Ataku, A. Takagaki S.T. Oyama, “Metal Phosphide-Based Novel Anodes for Intermediate Temperature Fuel Cells”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.2-7

〔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〕

ホームページ等

<http://www.oyama-kikuchilab.t.u-tokyo.ac.jp/ja/research/itfc>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：多田 昌平

ローマ字氏名：TADA, Shohei

研究協力者氏名：チン ゲレツ

ローマ字氏名：QING, Geletu

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。