

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05257

研究課題名（和文）4族酸化物の中温型プロトン伝導性セラミック燃料電池の空気極への適用可能性

研究課題名（英文）Applicability of group 4 oxides to oxygen reduction electrocatalysts for protonic-conducting ceramic fuel cells operated at intermediate temperature

研究代表者

石原 顕光 (Ishihara, Akimitsu)

横浜国立大学・先端科学高等研究院・特任教員（教授）

研究者番号：30754006

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年、250～500℃の中温域で高いプロトン伝導性を示すセラミクスが開発されているが、空気極で起こる酸素還元反応の反応速度が遅く、エネルギー変換効率が低下する。そのため、中温域で安定であり、高い酸素還元活性を示す触媒材料の開発が必須である。本研究ではまず、電気化学評価を行うセルの開発を進め構造が簡単なセルを実現した。それを用いて、貴金属を含む様々な触媒の酸素還元活性を評価したところ、白金などの貴金属触媒は、液体電解質中では、酸化物の形成が進行し、酸素還元を阻害することがわかった。一方、セラミクス電解質を用いた場合、貴金属触媒は平衡電位を達成でき、質の良い活性点となりうることを示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって開発した電気化学セルにより、これまで行われていなかった中温域での触媒材料の電気化学特性評価が比較的簡便に可能となった。このセルにより新規触媒開発が加速される。また、中温域での液体電解質とセラミクス電解質では、材料の安定性が大きく異なることがわかった。特に貴金属触媒では、セラミクス電解質を用いた場合には、安定であり、さらに酸素還元反応の理論電位を示すことがわかった。このことは、貴金属触媒は高い酸素還元触媒能を有することを示しており、触媒層の構造を制御して、大きな電流を取り出せるようにすれば、高効率でのエネルギー変換が可能であることを示唆している。

研究成果の概要（英文）：In recent years, ceramics with high proton conductivity in the medium temperature range of 250-500 °C have been developed. However, the reaction rate of the oxygen reduction reaction occurred at cathode side is slow, resulting in lower energy conversion efficiency. Therefore, it is essential to develop catalysts that are stable in the medium temperature range and exhibit high oxygen reduction activity. In this study, first a cell for electrochemical evaluation was developed and a cell with a simple structure was realized. Using this cell, the oxygen reduction activity of various catalysts including noble metals was evaluated, and it was found that noble metal catalysts such as platinum inhibit oxygen reduction in liquid electrolytes due to the progressive formation of oxides. On the other hand, when using ceramics electrolytes, the noble metal catalysts were able to achieve equilibrium potentials, indicating that they can be good quality active points.

研究分野：エネルギー変換化学

キーワード：中温型燃料電池 酸素還元触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、中温域で高いプロトン伝導性を示すセラミックが開発されている。しかし、中温域であるがゆえに、空気極で起こる酸素還元反応の反応速度が遅く、それが原因でエネルギー変換効率が低下してしまう。現在は、固体酸化燃料電池(SOFC)の低温化という観点で研究開発が進められており、空気極の触媒も、SOFC に用いられているペロブスカイト型酸化物である、バリウムセレン酸塩(BaCeO_3)やバリウムジルコネート(BaZrO_3)が研究されている。しかしその多くは最低温度で 600 °C 付近での評価であり、本研究の 400 °C 以下の温度域では現状以上の十分な触媒能が得られないように思われる。一方、400 °C 以下であれば、低温型燃料電池で触媒として用いられている貴金属材料の使用も可能となる。しかし、中温域では、これまで優れたプロトン伝導体が存在しなかったために、貴金属材料を含めた種々の触媒候補材料の電気化学的特性が評価されていなかった。

それに加えて、中温域に適した電気化学評価セルの開発が行われていないという問題もある。現在は、SOFC の評価用セルをそのまま中温域で使用している場合がほとんどであるが、700 °C 付近以上での高温作動を前提としている SOFC 用の評価セルが、400 °C 以下の中温域で必要なわけではない。また、実際の電池特性には、気相・イオン電導層・電子伝導層のいわゆる三相界面形成が大きく影響することなどから、電池(単セル)を組んでの特性評価は、必ずしも触媒能を評価することにならない。そこで、当初は、250 ~ 500 °C で安定に存在するプロトン伝導性電解液を用いて、3 電極式セルで、触媒能だけを評価することを試みた。

2. 研究の目的

本研究では、まず中温域での酸素還元触媒の評価に適した電気化学評価セルの開発を目的の一つとした。中温域でのプロトン伝導性電解液を用いる評価のために、硫酸水素ナトリウムと硫酸水素カリウムの共晶塩に注目し、共晶塩電解質を液体電解質として用いることとした。貴金属触媒はその液体電解質で評価できたが、酸化物の場合、液体電解質中での溶解により、有効電気化学表面積などの電気化学特性が変化するため、正確な酸素還元触媒能の評価が困難であることがわかった。そこで、固体電解質を用いた新しい電気化学評価セルを開発することにした。新しい評価セルは、アノード・カソードを分離せず、1 室型とした。すなわち、加湿酸素ガスのみを流して、その均一雰囲気下で電気化学評価を行う。この一室型のメリットは、水素と酸素のリークを考えなくてよいこと、厳密なシールが必要ないこと、参照極が酸素電極反応となり、反応が可逆的であれば、すべての電極の電位は等しくなり、参照極に対する観察される作用極の電位は、酸素還元過電圧そのものになることである。

開発した電気化学評価セルを用いて、貴金属触媒の中温域での酸素還元挙動を調べる。電解質がセラミックスであるから、電解液を用いる場合のような、金属イオンの水和安定化による溶解が起こらないため、銀などの比較的安価な貴金属も用いることができる。

3. 研究の方法

(1) 中温域での酸素還元触媒評価に適した電気化学セルの開発

液体電解質として、硫酸水素ナトリウムと硫酸水素カリウムの共晶塩に注目した。セパラブルガラス容器内にて、共晶組成で固体粉末を混合し、中温域に昇温することで、液体プロトン電解質を得た。一方、正確な電気化学測定を行うためには、安定な基準電極が必要である。本研究では、基準電極として、共晶塩中での水素電極反応を用いることにした。ガラス容器に石英フィルターを活用して、電位の基準となる水素電極反応を行わせた。酸化物の溶解が問題となったので、新たな電気化学評価セルの開発に着手した。小型電気炉と石英管を用いて、1 室型の評価装置を試作した。石英管端は、ガスの供給が可能で、電極とポテンショスタットをつなぐ金線が、雰囲気ガスが漏れない状態で接続できるように工夫した。作製した 3 電極式セルは、集電体である金メッシュを触媒に押し付け、それらをアルミナプレートで挟み込み、セラミックネジで固定した。3 電極式セル及び、アルミナプレートまで含めたセル全体の模式図を Fig.1(a)及び(b)示す。

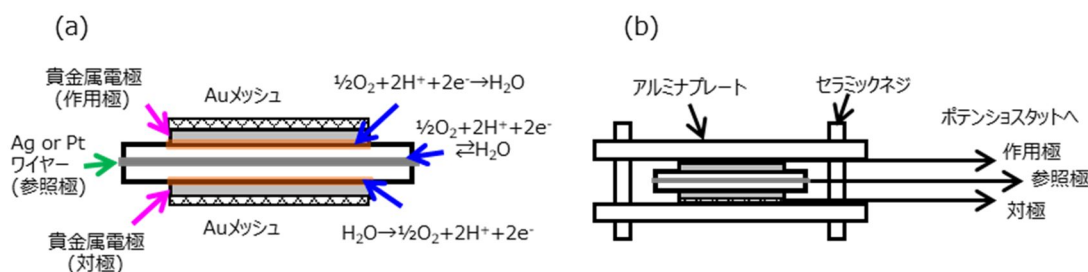


Fig.1 (a)3電極式セルの模式図、及び(b)セル全体の模式図

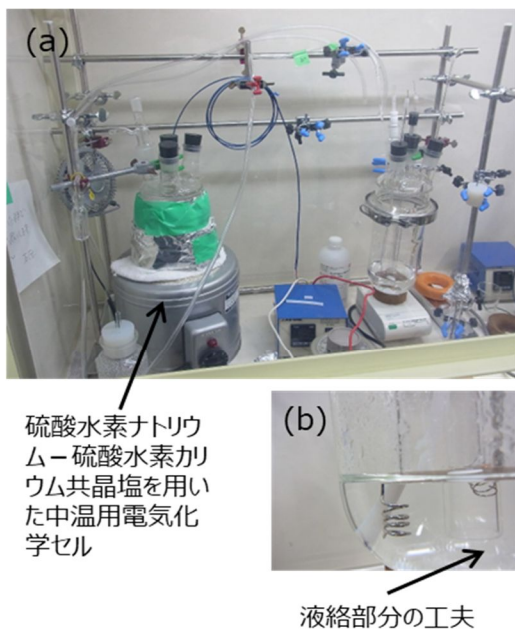
(2) 貴金属材料の中温域での電気化学的挙動の調査及び酸素還元触媒能評価

開発した電気化学セルを用いて、貴金属材料を触媒とした3電極式セルを作製した。液体電解質を用いた電気化学セルでは、室温で超純水をバブリングして加湿した純酸素を流量 100 mL/min で流した。白金ワイヤーを作用電極として用いて、可逆水素極を基準に、不活性雰囲気でのサイクリックボルタンメトリーと酸素還元分極曲線を取得した。1室型セルでは、ガス雰囲気は、室温で超純水をバブリングして加湿した純酸素を流量 100 mL/min で流した。作用極として、スパッタで、固体電解質の表面に 30 nm の厚さで成膜した Au 薄膜電極を用いた。1室型セルでの参照極は、可逆酸素電極(ROE: Reversible Oxygen Electrode)となる。電気炉を用いてセル温度を 300、350、400 °C に設定し、自然電位 (E_{rest}) 測定、サイクリックボルタンメトリー、交流インピーダンス測定を行った。それぞれのパラメータは結果に合わせて示す。

4. 研究成果

(1) 中温域での酸素還元触媒評価に適した電気化学セルの開発

硫酸水素ナトリウム - 硫酸水素カリウム共晶塩を電解質に用いた電気化学セルの写真を Fig.2 に示す。Fig.2(a)の左側がセパラブルガラス容器を用いたセルで、(b)には、その内部の液絡部分に、石英フィルターを用いた工夫を示している。また、Fig.3 には、固体電解質を用いた1室型の電気化学評価セルの写真を示した。Fig.3(a)のような電気炉に石英管を通して、その中に Fig.1 で示した3電極式セルを実現した(b)のセルを封入した。



硫酸水素ナトリウム-硫酸水素カリウム共晶塩を用いた中温用電気化学セル

液絡部分の工夫

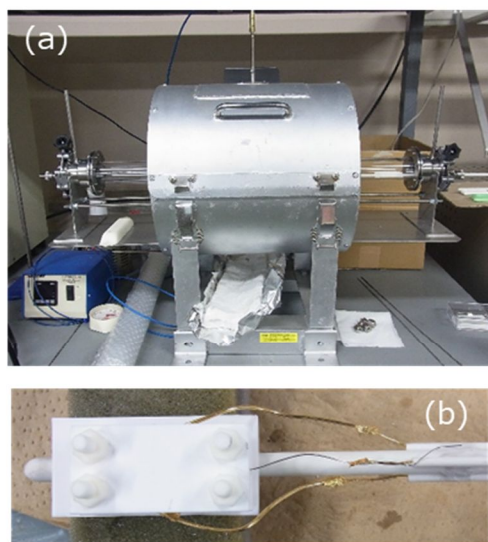


Fig.2 溶融(K/Na)HSO₄を用いた電気化学セル。 Fig.3 固体電解質を用いた1室型電気化学セル。

(2) 貴金属材料の中温域での電気化学的挙動の調査及び酸素還元触媒能評価

まず、Fig.2 で示した硫酸水素ナトリウム - 硫酸水素カリウム共晶塩を液体電解質として用いたセルで、白金ワイヤーを作用電極として、その電気化学特性を調べた。不活性雰囲気中、可逆水素電極を基準として、温度を初期は 250 °C に設定しておき、サイクリックボルタンメトリーを開始し、定常に達した後に、温度を 350 °C に昇温させて変化を観測した。測定したサイクリックボルタモグラムを Fig.4 に示す。0 V 付近の水素発生に関係していると思われる還元ピークは温度上昇とともに減少するが、0.5 V 付近の白金の酸化物生成に関する酸化ピークはより低電位側にシフトし、その電流値は大きくなり、それに対応して、0.3 V 付近の酸化物の還元ピークもより低電位側にシフトし、その電流値は大きくなった。酸化電流ピークの定電位側へのシフトは、高温になるほど、酸化が進行しやすいことを示しており、還元電流ピークの定電位側へのシフトは、生成した酸化物がより還元されにくい状態にあることを示している。つまり、250 °C から 350 °C への昇温により、より還元されにくい酸化物が低電位から形成されやすくなったことがわかる。低温の酸素還元反応でよく知られているが、白金酸化物の生成に伴い、酸素還元活性は大幅に低下する。それは、酸素還元反応の初期のステップである、酸素吸着サイトが、酸化物形成により阻害されるためである。実際に、250 °C と 300 °C における酸素還元活性を評価すると、300 °C の

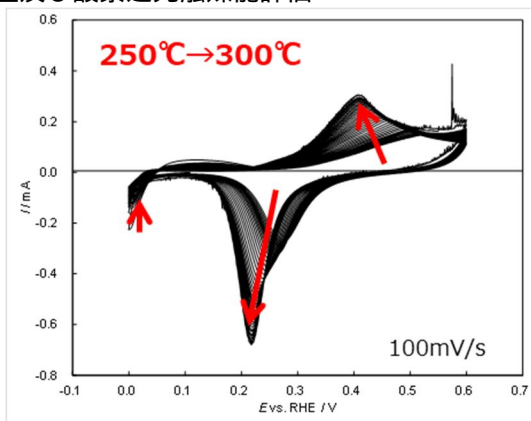


Fig.4 溶融(K/Na)HSO₄中 N₂雰囲気でのPt wire電極のサイクリックボルタモグラム。

方が、活性が低いことがわかった。活性サイトが同じであれば、温度が高い方が反応速度は増加するはずであるが、白金の場合、酸化物形成との競合となり、酸化物形成がより低電位で進行するようになるため、高温での酸素還元反応速度がむしろ低下することがわかった。白金のような気金属が中温域で利用できると考えていたが、酸素還元活性が著しく低下する可能性があることがわかった。

続いて、酸化チタンや酸化ジルコニウムをチタンロッドに熱分解して作製した電極を用いて、液体電解質中での酸素還元活性の評価を試みた。しかし、強酸性であることと、溶媒和によるカチオン安定化のために、活性溶解が進行してしまい、電気化学評価が不可能であった。そこで、Fig.3 に示した、固体電解質を用いた 1 室型セルを開発した。まったく新規なセルであるため、貴金属触媒から評価を進めた。

円筒形プロトン伝導セラミックの円形端面両面に、スパッタ法を用いて、Au を 30 nm の厚さで成膜した。参照極は、円筒形プロトン伝導セラミックの側面に Pt 線を巻き付け、Ag ペーストで固定して、電気化学測定を行った。これを石英管内に設置し、室温で超純水をバブリングした純酸素ガスを、100 mL/min で流し、電気化学測定を行った。Fig.4 に、Au 電極での、300 °C、加湿 O₂、電位範囲 0 ~ -0.35 V 及び 0 ~ -0.45 V を 20 mV/s で走査させたサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。いずれも電位走査前は、E_{rest} が安定になるまで待った。そのときの E_{rest} は -0.1 V vs. ROE 程度となる。この E_{rest} は比較的、参照極の電位に近く、潜在的な酸素還元触媒能は有しているように思われる。Fig.5 の CV からわかるように、いずれの電位範囲においても、1st サイクルの還元電流が最も大きかった。そして、0 ~ -0.35 V の場合(青)に、還元電流は、-0.15 V 付近から流れている。つまり、過電圧が 0.15 V 程度と比較的大きいことを示している。一方で、0 ~ -0.45 V の場合(赤)は、初期は -0.15 V 付近で還元電流が流れるが、次第にピークを示すようになり、電位サイクルを繰り返すと -0.25 V 以下でないと還元電流の増加が観察されなくなる。これは、Au 表面の状態変化に伴うと考えられるが、その詳細は明らかでない。そして、電位走査範囲に依らず、還元電流は、電位走査とともに減少する。これは、電位走査とともに、触媒活性が低下していることを意味する。そもそも、電位をより低くまで下げたほうが、電極材料はより還元される。低温での貴金属触媒の酸素還元触媒の研究では、貴金属はより還元された方が、酸素還元活性は向上することが常識的に知られている。しかし、Fig.5 をみると、0 ~ -0.35 V よりも 0 ~ -0.45 V の場合の方が最終的な還元電流は小さくなっており、低温での常識と異なっていることがわかった。

Fig.5 のサイクリックボルタモグラムを取得した電極と同一の Au 電極の、300 °C、加湿 O₂ 雰囲気での自然電位における(a)全体のナイキスト線図、及び(b)高周波域の拡大図を、Fig.6 に示す。インピーダンス測定前の開回路電位は -60 mV であり、振幅は 10 mV、周波数は 1 MHz ~ 0.01 Hz とした。Fig.6(a)よ

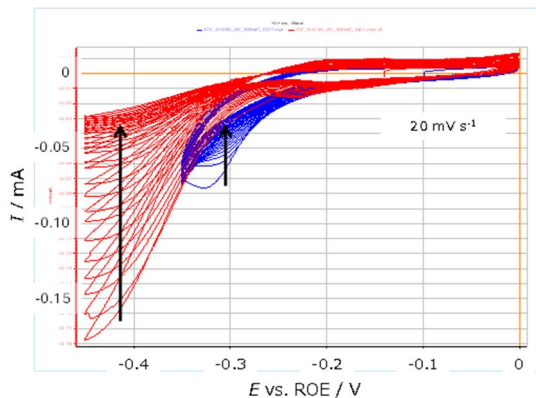


Fig.5 Auをスパッタで30 nm蒸着した電極での、300 °C、加湿O₂雰囲気でのサイクリックボルタモグラム

Figure 7(a) shows an equivalent circuit model for the electrode. It consists of a series resistor R_b (bulk resistance) followed by a parallel combination of a resistor R_{g,b} (grain boundary resistance) and a capacitor C_{g,b} (grain boundary capacitance). This is followed by another parallel combination of a resistor R_e (electrode surface resistance) and a capacitor C_{d,l} (double layer capacitance). Figure 7(b) shows the Nyquist plot for the Au electrode at 300 °C in humidified O₂ atmosphere. The plot shows the negative imaginary impedance (-Z_i / Ohm) versus the real impedance (Z_r / Ohm). The plot shows a semi-circular arc in the high-frequency region, which is fitted with the equivalent circuit model shown in (a). The x-axis ranges from -50 to 150 Ohm, and the y-axis ranges from -10 to 70 Ohm.

Fig.7 (a)考えられる電気的等価回路、と及び(b)Auをスパッタで30 nm蒸着した電極でのナイキスト線図の高周波域の拡大図とフィッティング結果

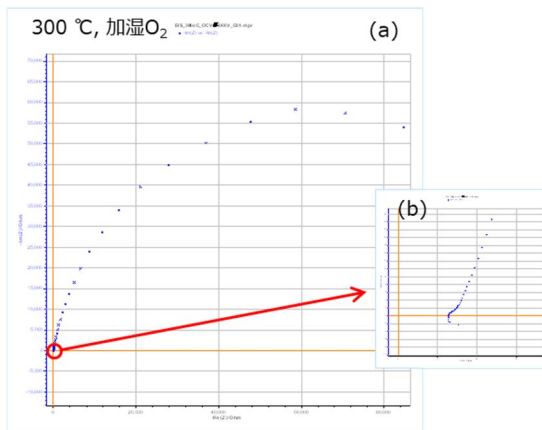
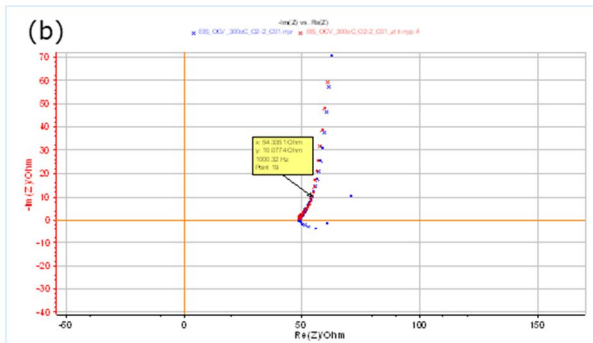


Fig.6 Auをスパッタで30 nm蒸着した電極での、300 °C、加湿O₂雰囲気での自然電位における(a)全体のナイキスト線図、及び(b)高周波域の拡大図



り、巨大な円弧が観察され、これは反応抵抗に対応すると考えられる。一方、高周波域を拡大すると、(b)に示すような小さな円弧が観察される。実軸は 13 を横切る。電解質ペレットの厚さは 2 mm 程度であることを考慮すると、この抵抗はバルクの電解質抵抗であると考えられる。そして、(b)に見られる小さな円弧は、粒界抵抗によると考えられる。そのとき考えられる電氣的等価回路を Fig.7(a)に示す。容量成分を持たないバルク抵抗と、粒界と界面での反応を、容量成分と抵抗成分が並列になった回路で表している。この等価回路を用いて、フィッティングした結果を、ナイキスト線図の高周波域を拡大して Fig.7(b)に示す。青が実測値で、赤がフィッティング結果であるが、よく一致していることがわかる。したがって、Au をスパッタで蒸着させた電極系は、Fig.7(a)で表される電氣的等価回路でよく近似できるとわかった。

Table 1 に、加湿 O₂ 流量 100 mL/min において、Au をスパッタで 30 nm 蒸着した電極でのインピーダンス測定から見積もったバルク抵抗、粒界抵抗、反応抵抗の電位依存性を示す。バルク抵抗は電位依存性がなく、妥当である。一方で、粒界抵抗は、電位が低下するとともに増加しているように見えるが、その理由は定かではないこと、値が小さいので、依存しているかどうかも検討が必要である。一方で、反応抵抗は、バルク抵抗・粒界抵抗に比べるとはるかに大きく、この電位範囲では、支配的であることがわかる。

Table 1 300 °C、加湿 O₂ 流量 100 mL/min において、Au をスパッタで 30 nm 蒸着した電極でのインピーダンス測定から見積もったバルク抵抗、粒界抵抗、反応抵抗の電位依存性

E vs E_{rest}	バルク抵抗	粒界抵抗	反応抵抗
	R1	R2	R3
V	Ω	Ω	Ω
0	48.4	6.26	1560000
-0.1	49.5	6.04	491000
-0.2	51.0	10.5	211000
-0.3	51.9	14.6	69700
-0.4	54.0	20.0	36800

この測定を、300 だけでなく、350 と 400 でを行い、反応抵抗を求めた。Fig.8 に、Au をスパッタで 30 nm 蒸着した電極で触媒能が回復したと考えられる状態で行ったインピーダンス測定から求めた(a)300、350、400 °C での反応抵抗の逆数の対数の電極電位依存性、及び(b) E_{rest} 、-0.1、-0.2、-0.3 V での反応抵抗の逆数の対数のアレニウスプロットを示す。また、データのバラつきがあり、ターフェル勾配や活性化エネルギーを求めるのは困難であるが、再現性を高めて、より精度の高いデータを得ることにより、それらの反応を特徴づけるパラメータが求められると考えている。

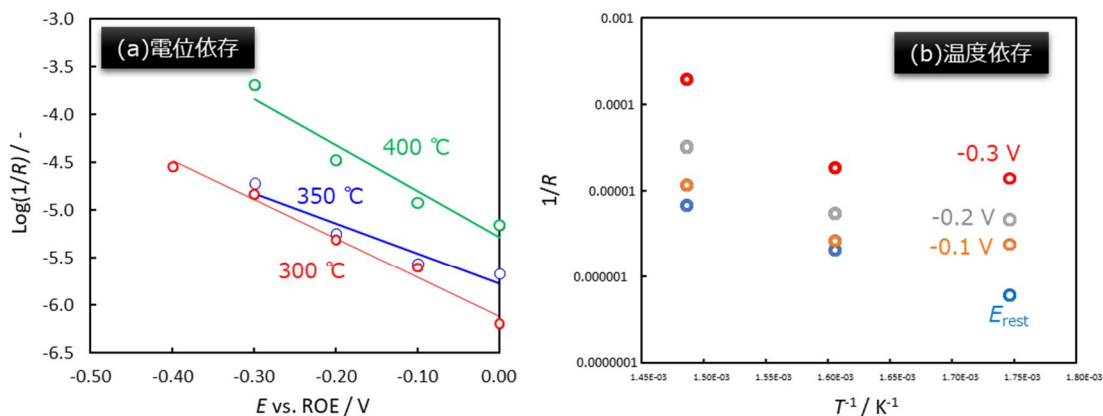


Fig.8 Au をスパッタで 30 nm 蒸着した電極で触媒能が回復したと考えられる状態で行ったインピーダンス測定から求めた(a)300、350、400 °C での反応抵抗の逆数の対数の電極電位依存性、及び(b) E_{rest} 、-0.1、-0.2、-0.3 V での反応抵抗の逆数の対数のアレニウスプロット

Au や Pt などの貴金属触媒は、酸素還元反応速度は、中温域でも遅いが、自然電位は参照極と近い値をとる。このことは、潜在的には、高い酸素還元触媒能を有することを示唆しているの、触媒層の構造を制御して、燃料電池として大電流がとれるような工夫が必要であると考えられる。本研究開発で得られた知見を活かして、中温型燃料電池の酸素還元反応に関する基礎データを取得し、最終的には、非貴金属酸化物をベースとした空気極触媒の開発を行いたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柳雄大、松澤幸一、永井崇昭、門田隆二、石原顕光
2. 発表標題 酸性溶液中における自然電位が高い酸化物系触媒のPEFCカソードへの適用可能性
3. 学会等名 第30回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳雄大、松澤幸一、永井崇昭、門田隆二、石原顕光
2. 発表標題 酸性溶液中において高い自然電位を有する酸化物系触媒の酸素還元特性
3. 学会等名 第32回電極材料研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳雄大、松澤幸一、永井崇昭、門田隆二、石原顕光
2. 発表標題 PEFCカソードのための、酸性溶液中における自然電位が高い酸化物系触媒の酸素還元反応の研究
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------