

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760692

研究課題名（和文）ナノ酸化物の表面プロトン伝導を利用した電解質の開発と燃料電池への応用

研究課題名（英文）Development of Electrolyte using Surface Proton Conduction of Nano Oxide and its Application to Fuel Cell

研究代表者

酒井 孝明（SAKAI TAKAAKI）

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教

研究者番号：20545131

研究成果の概要（和文）：

遊星型ビーズミリング法により含水酸化チタニア（硫酸修飾チタニア）を微粉砕し、有機物（Nafion系）と混練することで燃料電池用電解質膜を試作し、燃料電池発電試験を実施した。室温付近において約700 mVの起電力が観測され、本手法によってプロトン伝導性を有したナノチタニア・有機物コンポジット電解質膜が得られることが示された。電流印加を行ったところ4 mA/cm<sup>2</sup>までの電流印加に成功し、実際に燃料電池発電が可能であることが確認された。

交流インピーダンス法ならびに直流電流遮断法より、電解質抵抗・電極過電圧共に非常に大きいことが判明した。これにより、ナノチタニアのさらなる微細化による高性能化の必要性および白金担持カーボン以外の電極材の選定の必要性が示された。

研究成果の概要（英文）：

The hydrous sulfated titania was pulverized by the planetary bead milling, and was mixed with organic compounds such as Nafion to prepare the electrolyte for fuel cell. In addition, fuel cell test was actually performed by using the prepared electrolyte. At room temperature, the electromotive force (EMF) of about 700 mV was observed. That is, the nano-titania/organic composite electrolyte with proton conductivity can be obtained by this method. The direct current up to 4 mAcm<sup>-2</sup> could be applied to the fuel cell using the composite electrolyte, and it was confirmed that fuel cell power generation was actually possible by using the composite electrolyte.

By the AC impedance measurement and current interruption measurement, it was found that both electrolyte ohmic loss and electrode overpotential were significantly high. These results suggest a necessity that the performance of nano-titania must be further improved by further pulverization and a material other than platinum loaded carbon must be chosen for the electrode.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：ナノ酸化物、プロトン伝導体、燃料電池、ビーズミル、表面プロトニクス

## 1. 研究開始当初の背景

近年、海水面の上昇、生態系の破壊および気候の変動など、二酸化炭素排出増大による地球温暖化がもたらすリスクがクローズアップされている。いずれも人類の永続的活動にとって非常に深刻な問題であるため、地球温暖化の抑止は現時点において人類にとって解決すべき最重要課題の一つである。水素を基盤とした低エネルギー社会である“水素エネルギー社会”は、この課題を解決する有効な手段の一つとして注目されている。この社会では、太陽光、風力および地熱等のといった再生可能エネルギー(自然エネルギー)から得られる電気エネルギーを水/水蒸気電解によって水素の形で貯蔵・輸送し、必要に応じてその水素を燃料電池によって再び電気エネルギーに変換するという、水素がエネルギー貯蔵媒体として循環する形をとっている。ゆえに、二酸化炭素の排出が非常に少なくかつ環境負荷が小さい。しかしながら、この再生可能エネルギーを基盤とした低環境負荷社会の実現は、水素・電気エネルギー間の変換が高効率に達成されることにより初めて可能となる。

本研究では、水素エネルギー社会の構築に不可欠である燃料電池の中でも、移動体や小規模オンサイト発電への適用性が高く、機動性・ハンドリングに優れた 200°C 前後で作動する燃料電池を目指し、これに適用する表面プロトン伝導型の電解質を開発することを目指す。

申請者らはこれまでにナノ酸化物粒子の表面を酸修飾した「酸修飾型無機プロトン伝導体」について検討を行い、チタニア微粉体の表面に硫酸基を修飾することで表面プロトン伝導性を有する材料(硫酸修飾チタニア、100°C、飽和水蒸気量 80%付近においてイオン導電率：約 0.1 S/cm)の作成が可能であることを見出した。この材料は酸化物母体粒子の表面を伝導場として利用するため、酸化物粒子の表面積が大きいほど高い伝導性が得られると考えられる。一方、申請者らはこれまでに、ある種の酸化物をトップダウン式である高速ミリング粉碎によって微細化(シングルナノサイズレベルまで)することに成功している。これを「酸修飾型無機プロトン伝導体」の酸化物母体に適用することで、プロトン伝導場である表面積の増大により、性能向上を見込むことができる。

以上のように、高速ミリングによる微細化を酸修飾材料に持ち込むという着想が本申請の特徴であり、中温領域でも高プロトン伝導を確保することを目指す。

本申請により中温型燃料電池電解質用の高性能なプロトン伝導体が開発された場合、中温型燃料電池の開発に弾みがつくと同時

に、製造コストが非常に高く高価な固体高分子型プロトン伝導体の代替品が得られることとなり、その工業的なインパクトは非常に大きいと言える。また、現在プロトン伝導性酸化物の研究分野ではペロブスカイト酸化物(Ⅱ-Ⅳ型ペロブスカイトおよびⅢ-Ⅲ型ペロブスカイト系)のバルク型プロトン伝導が主流であり、本申請のような表面型プロトン伝導(界面型プロトン伝導等の界面利用型も含む)に関する研究は報告例が非常に少ないのが実状である。従って、本申請の目標が達成された暁には表面型プロトン伝導の研究が大きく注目される契機となり、酸化物の“表面プロトニクス”の研究分野が広まる起爆剤となりうる。以上のことより本研究は工業的にも学術的にも価値のある研究と言える。

## 2. 研究の目的

電極反応の円滑さ、部材の熱耐久性および電池の機動性の観点から、200°C 前後の中温域で作動する中温型燃料電池開発が求められているが、この温度領域は現在見出されているイオン伝導性材料においてちょうど空白領域となっており(酸化物型イオン伝導体：作動温度領域 1000°C~400°C、高分子型イオン伝導体：作動温度領域 100°C~室温)、目下のところ適切な電解質材料が見あたらないのが現状である。本申請では、新規“表面プロトン伝導”性材料である酸修飾ナノ酸化物を用いて中温域でも十分なプロトン伝導性を持つ電解質を開発し、燃料電池の中温作動化を達成することを目的とする。同時に、酸化物の“表面プロトニクス”の研究分野に脚光を浴びせ、その推進・進展に資することを目的とする。

## 3. 研究の方法

今までに申請者らによって高プロトン伝導性が見いだされている硫酸修飾チタニアナノ酸化物を用いて、有機溶媒中において微小ジルコニアビーズ(2~0.05mm φ)と遊星回転ミリングを用いた母材の高速ミリングによる微細化を検討し、中温領域でも十分なプロトン伝導を有する材料の作成を検討した。遊星回転粉碎機には高速遊星回転粉碎機(Pulverisette-7, Fritsh 社)を使用した。この場合、分散用有機溶媒としてはハンドリングのし易さからエタノール等のアルコール系を選択した。また粉碎ポットには粉碎ビーズと同じジルコニアで作成されたものを選択した。粉碎回転速度に関しては 500 rpm~800 rpm の間で試行した。この場合粒径は動的散乱法(DLS 法)にて確認を行い、また粉碎したチタニアの結晶構造に関しては粉末 X 線回折にて確認を行った。

粉碎したナノチタニアを用いて、最適なガスタイト混合剤することで、燃料電池の電解質膜とし、これらを用いて実際に燃料電池セルを構築した。粉碎したナノチタニア材とガスタイト材を混練し、混練液を型に流し込み、乾燥させることでコンポジット膜の作成を行った。それに白金担持カーボン(EC 20-10-7 白金担持量 1mg/cm<sup>2</sup>, エレクトロケム社)を電極材として取り付けることによって燃料電池単セルとした。

発電試験にはテフロン材で作製した専用の発電試験治具を使用して室温付近にて行った。この場合ガスシーリングにはシリコンゴム平板リングを使用した。

発電試験時には燃料には水素ガス、酸化剤には酸素ガスを用いた。この場合、それぞれのガスは17°Cにおいて加湿(水蒸気の添加)を行い、またその通気速度は水素ガス側が毎分 25cc、酸素ガス側が毎分 10cc とした。

まず、電流印加前に起電力を観測し、ガスタイト性をチェックした。その後、電流を印加することで燃料電池発電の性能を検討した。

また、電極反応過電圧・電解質抵抗過電圧の分離評価には、直流電流遮断法(カレントインタラプション法)ならびに複素インピーダンス測定(交流インピーダンス測定)で行った。カレントインタラプション法においては、カレントパルスゼネレータ(NCPG-101、日厚計測)にて遮断パルスを印加し、その電圧変化をデジタルオシロスコープ(WAVE SURFER-424, Lecroy 社)にて観測することで行った。また、交流インピーダンス測定はインピーダンス評価装置(Versastat 3-400, Metek 社)を用いて、50 mV 振幅の交流電圧を周波数 10<sup>6</sup>Hz~0.1Hz までスイープして印加することで行った。

#### 4. 研究成果

実際には硫酸チタニルを加水分解沈殿させた含水酸化チタニア(硫酸修飾チタニア)を400°Cにおいて空气中で熱処理したものをサンプルとして選択した。これをエタノール溶媒中にて0.05mmφジルコニアビーズを用いて800 rpm×7時間で遊星回転微粉碎し、それを用いて電解質膜を試作した。また、ガスタイト材としてはNafion分散液(20wt% solution in lower aliphatic alcohols/H<sub>2</sub>O mix, シグマ・アルドリッチ社)を選択し、無機・有機コンポジット化して電解質とした。この場合割合としては、微粉碎した硫酸修飾チタニアを重量比において50%、ガスタイト材を50%として混練することで適度なフレキシブル性と機械強度の両方を有する電解質膜が作成できることが判明した。

それに白金担持カーボン電極を取り付け、アノードに水素、カソードに酸素をそれぞれ

流し、燃料電池発電試験を実施した。その結果、まず室温付近において697 mV程度の起電力が観測された。従って、作成した電解質はイオン伝導性(プロトン伝導性)を有していることが分かった。つまり、本手法によってプロトン伝導性を有したナノチタニア・有機物のコンポジット電解質膜が得られることが示された。

また、完全にガスタイトであるのなら、理論通りの起電力(室温付近であるなら約1100 mV程度)が得られるはずである。この理論値通りの起電力が得られないという結果はガスリークが存在によって引き起こされていると考えられ、従って試作された電解質膜がまだ完全に緻密では無いことが示唆された。この状態で200°Cまで上昇して試験を行うと、水素ガスと酸素ガスが直接混合し引火する恐れがあるため、今後、200°Cの温度域で燃料電池発電を実施するためにはNafion系以外の混合物、混合比および混合手法のさらなる検討が必要であるという指針が得られた。

実際にこの状態のまま室温付近で電流印加した。その結果約4 mA/cm<sup>2</sup>までの電流印加に成功した。最大で約0.4 mWcm<sup>-2</sup>程度の出力が得られた。従って、得られたナノチタニア・有機物コンポジット電解質膜を用いて実際に燃料電池発電が可能であることが確認された。今後、上記に示したさらなるガスタイト化を図ることで中温域での燃料電池発電が可能であることが示された。

交流インピーダンス測定ならびにカレントインタラプション測定より電解質抵抗過電圧が30 Ω/cm<sup>2</sup>と高いこと、また、白金担持カーボン電極では電極反応過電圧も非常に大きいことが判明した。これにより、ナノチタニアのさらなる微細化による高性能化の必要性ならびに今回得られたナノチタニア・有機物コンポジット電解質膜に対しては白金担持カーボン以外の電極材(例えば、白金・ルテニウム担持カーボン等の電極材)を選定する重要性が示された。

以上今回の実施結果により、今後の本材料を用いた中温作動燃料電池の開発に関し、電解質膜のさらなる改良ならびにそれに最適な電解質材の選定に関する重要な指針が得られた。

#### 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)

[学会発表] (計3件)

- ① 酒井孝明・奥山勇治・石原達己・松本広重、「遊星型ビーズミリングによるプロトン伝導性酸化物ナノ粒子の調製とその性質」、日本セラミックス協会第24回秋季

シンポジウム、2011年9月9日、札幌市

- ② 酒井孝明・奥山勇治・石原達己・松本広重、「遊星型ビーズミリングによるプロトン伝導性セラミックナノ粒子の調製とその性質」、日本セラミックス協会九州支部平成23年度秋季合同研究発表会、2011年12月5日、博多市
- ③ Takaaki Sakai・Yuji Okuyama・Tatsumi Ishihara・Hiroshige Matsumoto, “Preparation and characteristics of proton conducting oxide nano particles using planetary bead milling”, PRiME 2012, October 2012, Honolulu Hawaii (発表予定)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 孝明 (SAKAI TAKAAKI)

九州大学・稲盛フロンティア研究センタ

ー・特任助教

研究者番号：20545131