

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871187

研究課題名(和文)リン酸塩ガラス電解質燃料電池の高性能化開発

研究課題名(英文)Improvement of Performance for Fuel Cells with Phosphate Glass Electrolytes

研究代表者

鷲見 裕史(Sumi, Hirofumi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号：80613257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、30 mol%MO-70 mol%P2O5(M = Ba, Zn)ガラスにおいて、添加元素や合成温度がリン酸構造やプロトン伝導性に及ぼす影響について調べた。合成温度を1000 から800 に下げたところ、含水率の増加に伴って可動プロトン濃度が上昇した。また、BaをZnで置換するとリン酸分岐構造から直鎖構造に変化し、プロトン移動度が向上した。800 で合成した30ZnO-70P2O5ガラスの導電率は、250 で $1 \times 10^{-3}$  S/cm に達した。この電解質をPt/C電極上に直接成膜する新しい手法で燃料電池を作製し、200 で従来の6倍の出力密度である1.2 mW/cm<sup>2</sup>が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effects of dopant composition and melting temperature on glass structure and protonic conductivity for 30 mol%MO-70 mol%P2O5 (M = Ba, Zn) glasses. Mobile proton concentration increased by a decrease in the melting temperature from 1000 to 800 due to the increase in remained water in the glasses. The phosphate glass structure was changed from the branched structure to straight chain by substituting Ba with Zn, which improved the proton mobility. The proton conductivity reached to  $1 \times 10^{-3}$  S/cm at 250 for the 30ZnO-70P2O5 glass melted at 800. The power density of 1.2 mW/cm<sup>2</sup> was obtained for the fuel cell, whose electrolyte was formed directly on the Pt/C electrodes. The power density for the cells made by the new method was 6 times larger than that for the previous cells.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 ガラス 電気化学 省エネルギー技術 エネルギー変換プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、電解質の種類によってリン酸形(PAFC)、熔融炭酸塩形(MCFC)、固体高分子形(PEFC)、固体酸化物形(SOFC)等に分類される。この内、電解質が固体であるPEFC, SOFCは、運搬可能な数Wクラスから火力発電所代替の数MWクラスまで幅広い適用が可能であることから、国内外で精力的に研究開発が行われている。図1に各電解質の導電率の温度依存性を示す。現在、PEFCで用いられている電解質は、Nafion®等のフッ素系高分子膜である。この高分子膜は、80 (353 K)以下の温度域では高い導電率を示すが、80以上の温度域では導電率が低下することが知られている。高分子膜では膜中の水を介してプロトン(H<sup>+</sup>イオン)が伝導するが、80以上の温度域では脱水が進行してしまうため、性能低下が起こると考えられている。従って、一般的にPEFCは80以下の温度で運転されるが、家庭用熱電併給システムでは貯湯温度が上げられない、自動車駆動用システムでは冷却用の巨大ラジエータが必要になる等の問題が生じている。一方、SOFCは全ての燃料電池の中で最も高い発電効率が期待されているが、600以下の温度域では十分な導電率が得られないため、600 (873 K)以上の高温で運転される。高温域では高価な耐熱材料が必要、急速起動停止が困難、耐久性に乏しい等の問題がある。

近年、100~400の中温域で作動する燃料電池用電解質の研究開発が盛んに行われている。この内、CsHSO<sub>4</sub>やCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>等の結晶性無機材料は、高分子膜よりも耐熱性に優れていることや、水を介さないプロトン伝導を示すことから、有望な電解質材料の一つとして考えられている。しかし、これらの材料はある温度で結晶構造の変態が起こり、図1に示すように低温域では高い導電率が得られないことから、起動時に十分な性能が確保できないことが指摘されている。従って、室温から作動温度までの幅広い領域において高い導電率を有する電解質材料の開発が求められている。

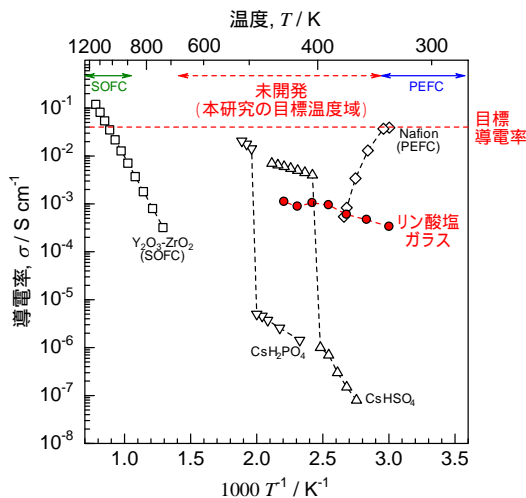


図1 主な電解質の導電率の温度依存性

### 2. 研究の目的

名古屋工業大学 阿部教授らは、リン酸塩ガラスがプロトン伝導性を示すことを古くから報告している。一般的に、ガラス内には水がOH基として存在しているが、リン酸塩ガラス内のOH基は水素結合性が強いいため、プロトンの移動度が高いと考えられている。実際に、リン酸塩ガラスを電解質に用いた燃料電池の電解質として作動することも過去に実証した。しかし、添加元素がガラス構造に及ぼす影響については明らかになっておらず、プロトン導電率との相関についてもよく分かっていなかった。

平成23~24年度に実施した科研費23850021では、 $(BaO)_{1-x}(ZnO)_x(P_2O_5)_y$ ガラスに着目し、添加元素組成(x)やリン酸濃度(y)がガラス構造やプロトン導電率に与える影響について調べた。 $(BaO)_{1-x}(ZnO)_x(P_2O_5)_y$ ガラスでは、Znの割合が大きくなるほど、またリン酸濃度が高くなるほどプロトン導電率が高くなる傾向が見られた。<sup>31</sup>P-NMR測定を行ったところ、このガラスの基本骨格は非架橋酸素2のメタリン酸構造(Q<sup>2</sup>)であったが、リン酸濃度が高くなると非架橋酸素3の分岐構造(Q<sup>3</sup>)が減少し、非架橋酸素0のオルトリン酸構造(Q<sup>0</sup>)や非架橋酸素1のピロリン酸構造(Q<sup>1</sup>)が増加することが分かった。このガラスを電解質に用いて水素-酸素燃料電池を作製し、200で0.2 mW/cm<sup>2</sup>の出力密度が得られることを実証した。

本研究では更なる性能向上を目指して、リン酸塩ガラスの合成温度にも着目した。合成温度を800~1000に変化させ、<sup>31</sup>P-NMR測定によってガラス構造を明らかにした。また、新たに<sup>1</sup>H-NMR, FT-IRおよびカルル・フィッシャー水分測定を導入し、ガラス内に残存するプロトン、水分量を同定することで、プロトン導電率との相関を詳しく調べた。更に、電解質・電極接合体(MEA)の作製手法を改良する等、燃料電池特性向上に向けた検討を行った。

### 3. 研究の方法

公称組成が30 mol%MO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と(M=Ba, Zn)となるようにBaCO<sub>3</sub>, ZnO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(いずれも和光純薬工業)を秤量し、PTFE ビーカー内でよく攪拌した後、200のホットプレート上で一晩乾燥させた。混合物をPtるつばに移し替え、大気中、800または1000で30分間保持し、急冷することによって無色透明のガラス試料(NMR, カルル・フィッシャー用:粉末, FT-IR用:厚さ約50 μm, 導電率, 燃料電池評価用:厚さ約0.8~1 mm)を得た。

NMR測定は、ガラス粉末を直径7 mmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ローターに詰めてポリイミド樹脂キャップで封止し、Varian INOVA-300, Dotyプローブを用いて、室温にて行った。<sup>31</sup>P-NMRおよび<sup>1</sup>H-NMRの共鳴周波数はそれぞれ121, 300 MHz、回転速度は7 kHz、パルス時間幅は5.2 μs、減衰時間は60 sに設定した。FT-IRはJasco

FTIR-460 を用いて室温，透過法で測定した。カール・フィッシャー水分測定は、ガラス粉末を 700 ，乾燥窒素流通下に置き、京都電子工業 MKS-500 を用いて行い、試料から出てきた水分を容量法で滴定した。

プロトン導電率は、板状ガラスの両面に直径 6 mm の Au 電極を蒸着し、インピーダンスアナライザ—Autolab PGSTAT302 を用いて、交流四端子法により 3% 加湿  $N_2$  中、150 ~ 250 で測定した。また、1cm 角の Pt/C 電極上に 800 で合成した 30 mol%ZnO-70 mol% $P_2O_5$  ガラス電解質を成膜した MEA を作製し、3% 加湿  $H_2$  および空気(100mL/min)を燃料極，空気極にそれぞれ流しながら 25 ~ 200 で評価を行った。

#### 4. 研究成果

図 2 は、 $^{31}P$ -NMR スペクトル、表 1 は、 $Q_p^0$ ， $Q_p^1$ ， $Q_p^2$ ， $Q_p^3$  ピークの面積比である。1000 で合成した 30 mol%ZnO-70 mol% $P_2O_5$  ガラス (Zn1000) は  $Q_p^2$  ( ~ -30 ppm) と  $Q_p^3$  ( ~ -45 ppm) から成るガラスであった。800 で合成した 30 mol%BaO-70 mol% $P_2O_5$  ガラス (Ba800) では  $Q_p^0$  ( ~ 0 ppm) や  $Q_p^1$  ( ~ -12 ppm) も観測されたが、 $Q_p^2$  と  $Q_p^3$  の割合が大きかった。一方、800 で合成した 30 mol%ZnO-70 mol% $P_2O_5$  ガラス (Zn800) は  $Q_p^0$ ， $Q_p^1$  ピークが強く検出され、 $Q_p^3$  ピークはほぼ消滅した。これは、低温合成によって ZnO- $P_2O_5$  ガラスがリン酸分岐構造から短い直鎖構造に変化したことを示している。

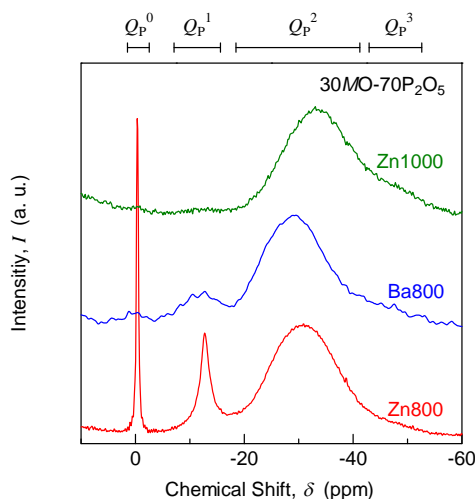


図 2  $^{31}P$ -NMR スペクトル

表 1  $^{31}P$ -NMR ピークの面積比

	$Q_p^0$	$Q_p^1$	$Q_p^2$	$Q_p^3$
Zn1000	0.010	0.007	0.821	0.162
Ba800	0.013	0.103	0.709	0.175
Zn800	0.070	0.118	0.773	0.039

図 3 は、 $^1H$ -NMR スペクトルである。Zn1000 は ~6 ppm を中心としたブロードなピーク

のみが確認されたが、Ba800 では ~9 ppm 付近に鋭いピークが現れ、Zn800 では非常に大きくなった。非架橋酸素の増加に伴って、従来とは結合状態が異なるプロトンが導入されたことが考えられる。

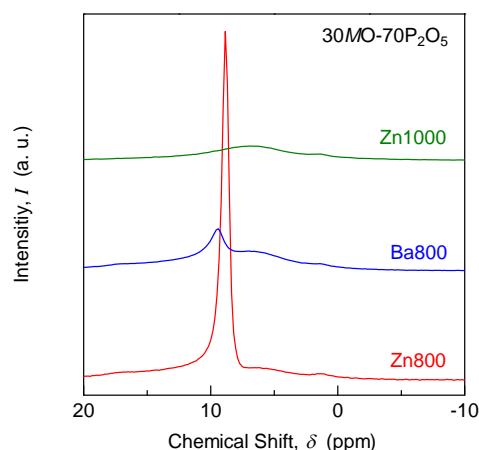


図 3  $^1H$ -NMR スペクトル

図 4 は、FT-IR スペクトルである。3400  $cm^{-1}$  と 2800  $cm^{-1}$  付近に吸光ピークが観測された。Zn800 と比べると、Zn1000 は全体的に吸光度が低いことから、含水量そのものが少ないことが示唆された。実際、カール・フィッシャー水分測定を行ったところ (表 1)、含水率は 5.6 mol% と最も小さくなった。一方、Zn800 は 2800  $cm^{-1}$  付近の吸光度が Zn800 と同程度であるのに対して、3400  $cm^{-1}$  付近の吸光度が高くなった。また、Zn800 の含水率は 24.4 mol% で、Ba800 の 2 倍以上となった。

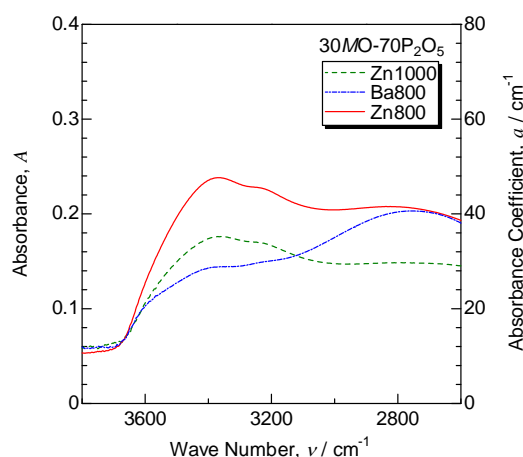


図 4 FT-IR スペクトル

表 2 カール・フィッシャー水分測定から求めた含水量で補正したガラス組成 (mol%)

	ZnO	BaO	$P_2O_5$	$H_2O$
Zn1000	28.3		66.1	5.6
Ba800		26.6	62.1	11.3
Zn800	22.7		52.9	24.4

図5は、プロトン導電率の温度依存性、表3はアレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギーである。Zn1000の活性化エネルギーはZn800とほぼ同じであったが、導電率は2桁程度低かった。これは、高温合成によってガラス内に残存する水分量が減少し、可動プロトン濃度が低下したためである。一方、Ba800の導電率の活性化エネルギーはZn800の2倍程度と大きくなった。これは、Baの配位数が大きいため $Q_b^3$ 構造を形成しやすく、プロトン移動度が低下したことによると推測される。Zn800の導電率は250で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と高い値を示した。 $^1\text{H-NMR}$ における $\sim 9 \text{ ppm}$ 付近の鋭いピークやFT-IRにおける $3400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光ピークは大量の可動プロトンの存在を示唆しており、リン酸分岐構造から短い直鎖構造への変化によって高プロトン導電率が実現したと考えられる。

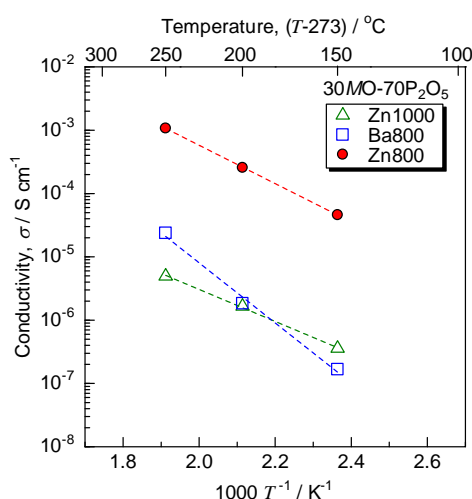


図5 プロトン導電率の温度依存性

表3 プロトン導電率の活性化エネルギー (kJ/mol)

Zn1000	Ba800	Zn800
58	91	48

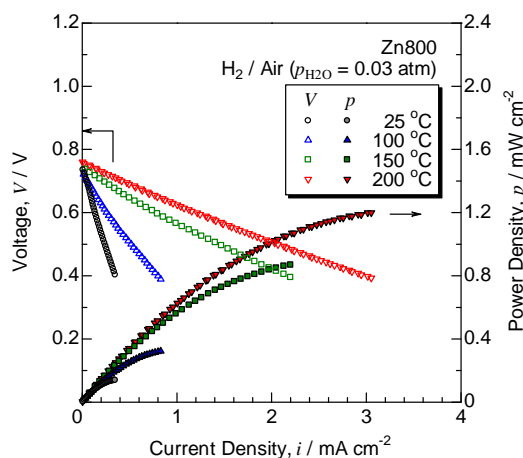


図6 水素 - 酸素燃料電池特性

図6は、Zn800を電解質に用いた水素 - 酸素燃料電池の発電特性である。Pt/C電極上に電解質を直接成膜する新しい手法でMEAを作製したところ、200で $1.2 \text{ mW/cm}^2$ と従来の6倍の性能が得られた。本研究によってガラス構造と含水量、プロトン導電率の相関が明らかとなり、更なる性能向上に向けた材料設計指針を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

H. Sumi, Y. Nakano, Y. Fujishiro, T. Kasuga, "Proton Conductivities and Structures of BaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses in the Ultraphosphate Region for Intermediate Temperature Fuel Cells", Int. J. Hydrogen Energy, 査読あり, Vol.38, 15354-15360 ページ, 2013年. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.087

H. Sumi, Y. Nakano, Y. Fujishiro, T. Kasuga, "Proton Conduction of MO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses (M = Zn, Ba) Containing a Large Amount of Water", Solid State Sci., 査読あり, Vol.45, 5-8 ページ, 2015年. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2015.04.009

[学会発表](計5件)

中野 雄貴, 前田 浩孝, 中山 将伸, 春日 敏宏, 鷺見 裕史, 藤代 芳伸, "作製条件の異なるリン酸亜鉛ガラスのプロトン伝導性", 第46回東海若手セラミスト懇話会 2013年夏期セミナー, 2013年6月20日, ホテル犬山館(愛知県).

鷺見 裕史, 藤代 芳伸, 中野 雄貴, 春日 敏宏, "中温作動燃料電池向けリン酸塩ガラス電解質の開発", 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月6日, 信州大学(長野県).

鷺見 裕史, "MO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス(M = Zn, Ba)の構造とプロトン伝導性", 第39回固体イオニクス討論会, 2013年11月21日, くまもと県民交流館パレア(熊本県).

鷺見 裕史, "プロトン伝導性リン酸塩ガラス電解質を用いた中温作動燃料電池の開発", 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月11日, 鹿児島大学(鹿児島県).

鷺見 裕史, "リン酸塩ガラスのプロトン伝導度に及ぼす添加元素の影響", 2015年電気化学会秋季大会, 2015年9月11日, 埼玉工業大学(埼玉県).

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

鷺見 裕史(Hirofumi SUMI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 80613257