

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：52601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820321

研究課題名(和文)無機-無機ハイブリッド型電解質を用いた中温作動型燃料電池の開発

研究課題名(英文)Development of intermediate temperature fuel cells with inorganic electrolytes hybridized with inorganic glass matrixes

研究代表者

城石 英伸 (SHIROISHI, Hidenobu)

東京工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：30413751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：中温作動(100～300℃)プロトン導電型燃料電池(ITFC)は他の燃料電池と比較して様々な利点があるが、中温域で作動する良好なプロトン導電型固体電解質がなかった。そこで耐水性に優れかつガス透過性が低い、無機-無機ハイブリッド型プロトン導電電解質を開発し、ITFCを実用化に近づけることを目的とした。その結果、ZrO₂-2P2O₅電解質とZnO-2P2O₅ガラスをハイブリッド化し、シラン処理をすることによって、中温域で作動する耐水性が高い電解質を作成することができた。また本電解質を用いて、ITFCを作成し、様々な燃料を用いて実際に発電することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Intermediate temperature fuel cells (ITFCs) operating at 100 to 300 °C have various advantages compared with other fuel cells, however there was no good proton conductive solid electrolyte to operate in the intermediate temperature range. Therefore, we developed inorganic electrolytes hybridized with inorganic glass matrixes which is excellent in water resistance and low gas permeability, and aimed to bring ITFCs closer to practical use. As a result, the electrolytes with high water resistance operating in the intermediate temperature range have been developed with ZrO₂ - 2P2O₅ electrolyte hybridized with ZnO - 2P2O₅ glass with a silane treatment. Also, ITFCs were fabricated with the electrolytes, and we have succeeded in generating electricity using various fuels.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 中温作動型 プロトン導電 電解質

1. 研究開始当初の背景

100°Cから300°C付近で作動する中温作動型燃料電池(Intermediate Temperature Fuel Cell, 以後 ITFC)は他のタイプの燃料電池と比較して様々な利点が期待できる。低温作動型燃料電池である固体高分子形燃料電池(作動温度: 室温~約 100°C)と比較すると、排熱の高品位化による総合エネルギー変換効率の向上、触媒白金電極の CO 被毒の軽減、触媒使用量の低減などが見込まれる。一方、高温作動型である固体酸化物形燃料電池(作動温度: 約 1000°C)と比較すると、温度サイクルへの対応が容易になり、燃料電池の構成材料の劣化の影響を抑制できる。更に、安価な金属材料や高分子材料の使用による製造コストの削減が見込まれる。また、同じ中温域で作動するリン酸燃料電池と比べても電解質の飛散の問題が解決するという利点がある。

そのためには、中温域で作動する固体電解質の存在が必要不可欠である。しかしながら、従来、実用的に十分な性能をもつ固体電解質はなかった。

我々は、 $ZrO_2\cdot yP_2O_5$ 等のコアシェル型電解質が、中温域で高いプロトン導電性を有することを報告し、実際に ITFC を作製し、発電試験を行ってきた¹⁻⁵⁾。しかしながらこの電解質は、上述したように、耐水性が低く、ガス透過性が高いという欠点があった。PTFE 等と混合することにより、ある程度この欠点は改善されるものの、実用化に耐えうる性能を得るまでには至らなかった。

一方、大幸らがプロトン伝導能を有するガラスを報告し、大変注目を集めたが、そのプロトン伝導率は最大でも 10^{-7} Scm^{-1} のオーダーであり⁶⁾、実用的な性能には至っていない。

2. 研究の目的

本研究の全体構想として「無機-無機ハイブリッド電解質を用いた中温作動プロトン導電型燃料電池の開発」を目指す。中温作動(100°C~300°C)プロトン伝導型燃料電池は前述のように他の燃料電池と比較して様々な利点があるが、実用化に耐えうる電解質がないため、基礎研究の域を出ていないのが現状である。申請者らは、中温域において $ZrO_2\cdot 2P_2O_5$ 電解質が $10^{-1.0}\sim 10^{-1.5} \text{ Scm}^{-1}$ と高いプロトン導電性を有することを報告してきた。しかしながらこの電解質は、耐水性が低く、ガス透過性が高いという問題がある。そこで伝導性に優れた電解質と、プロトン伝導能を有する無機ガラスと複合することにより、耐水性に優れたかつガス透過性が低い、無機-無機ハイブリッド型プロトン導電電解質を開発し、一酸化炭素含有水素や種々の有機物を燃料にすることができる中温作動型燃料電池を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 無機-無機ハイブリッド型プロトン導電

電解質の調製

3.1.1 ZnO-2P₂O₅-x wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅)ハイブリッドガラスの合成

ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質は、(NH₄)₂HPO₄ と ZrCl₂O·8H₂O を化学量論比にて混合し、これを 10 mol% 水蒸気-空気下で 500°C、45 分間熱処理することにより合成した。また、ZnO-2P₂O₅ ガラスは、Zn 粉末と 86 wt% H₃PO₄ を化学量論比にて混合し、900°C で均一に溶解したことを確認した後、金属板上で延伸・急冷することによって作製した。得られた ZnO-2P₂O₅ ガラスを粉末化し、所望量の ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質と均一になるまで混合した。この混合物を 900°C で均一に溶解させた後、金属板上で延伸・急冷することで ZnO-2P₂O₅-x wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅)ハイブリッドガラスを作製した。

3.1.2 ZnO-2P₂O₅+0.3MnCaO+55%NaCl(*d* μm)+EL ハイブリッド電解質の作製

亜鉛(Zn)粉末とリン酸(H₃PO₄)を物質量比 1:4 で混合し、混合物が白色の結晶となるまで 70°C で数日間放置した。混合物が完全に反応した後、原料に用いた 86 wt%リン酸に対して 0.3 mol/L になるように酸化カルシウム(CaO)を加え均一になるまで攪拌を行った。この混合物を 500°C の電気炉に入れ 5 分間加熱した後、約 15 分間昇温を行い 900°C になった時点で溶融物を取り出し 200°C の銅板に流し出し、急冷プレスを行うことによって板ガラスを作製した。この後、板ガラスの徐冷を行い、ガラスを粉砕することによって ZnO-2P₂O₅ ガラス粉末を得た。

飽和塩化ナトリウム-メタノール溶液を 50 mL コニカルビーカー中のジエチルエーテル中に噴霧することによって NaCl 微粒子を析出させた後、5000 rpm で 10 分間遠心分離し白色の沈殿物を得た。この後上澄み液をデカンテーションにより除去、真空乾燥することにより NaCl 微粒子を得た。NaCl の粒子径はデジタル顕微鏡(VHX-2000, KEYENCE)を用いて測定した。

作製した ZnO-2P₂O₅ ガラス粉末に対して体積比で約 55%相当の 3 種類のサイズの水溶性無機塩を添加し、珪藻乳鉢で均一になるまで攪拌した後、成形機を用いて約 180 mg の試料粉末を 340 MPa で 10 分間プレスし直径 12 mm の円柱状に成形した。続いて、300°C で 30 分間の焼成を行い、焼結体を得た。この焼結体を 300 mL の超純水中に計 3 時間浸漬することにより焼結体中の水溶性無機塩を除去することで細孔の形成を行った。浸漬の際は、細孔中に水溶性無機塩が残留しないように、浸漬液の交換を 3 回行った。ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質懸濁リン酸電解質インク中に、多孔性 ZnO-2P₂O₅ ガラスペレットを浸漬し、アスピレーターで減圧することによって、ガラスペレット中に電解質を充填した。

3.1.3 シラン処理した ZnO-2P₂O₅+0.3MgCaO+55%NaCl (d μm)+EL ハイブリッド電解質の作製

作製した多孔性ガラスマトリクスを 1%オクタデシルトリクロロシラン-トルエン溶液に 3 分間浸漬した後、吸引しながら更に 1 mL 滴下することでシラン処理を行った。また、多孔質ガラスマトリクスへの電解質の充填は、85 wt%リン酸に EL を分散させて得られた懸濁液に、多孔質ガラスを浸漬して吸引することによって行った。その後、再度上記トルエン溶液に 3 分間浸漬しハイブリッド電解質のシラン処理を行った(試料名の末尾に-SP を付記する)。

3.2 交流インピーダンス測定

試料の表面積ならびに膜厚を測定した後、表面を金でスパッタリングし、測定試料とした。各測定試料はインピーダンスアナライザ(横河, HP-4192A)を用いて 125~300°C の温度範囲にて乾燥窒素下ならびに 10~30 mol% 水蒸気-窒素下で交流 2 端子法, 振幅 0.05 V, 0.005~10000 kHz にて測定を行った。

3.3 耐水性試験

耐水性試験は、文献⁷⁾に掲載されている方法に基づいて実施した。板状の試料の側面をニトフロンテープでマスキングした後、25°C の 200 mL 水中に試料を含浸させ、プロトン溶出量を pH メータ(三商, IWC-5)により評価した。その際、水上を窒素により置換することで二酸化炭素が水に溶解することによる pH 変化の影響を排除した。また、物質の溶解は両面から起きると仮定している。

3.3 水素ガス透過性試験

二室式(各部屋を Chamber A および Chamber B と表記する)の測定セルを用いて測定した。Chamber A および B を板状の試料で隔て、それぞれを密閉した後、Chamber A に Ar ガス, Chamber B に H₂ ガスを 30 分以上流し、定常状態とした。Chamber A への Ar ガスの供給を止め、それから一定時間ごとに Chamber A の気体 90 μL を採取し、試料を透過した水素ガスをガスクロマトグラフ(島津製作所, GC-8A)により分析した。なお、水素ガスが透過する単位面積は 0.66 cm² であり、Chamber A の容積は 0.978 cm³ であった。また、ガスクロマトグラフィーのキャリアーガスには Ar を用いた。水素ガス流束 J mol cm⁻² s⁻¹ から以下の(1)式により水素ガス透過係数 P kmol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹ を算出した。

$$J = -P \frac{p_2 - p_1}{d} \times 10^3 \quad (1)$$

ここで d (cm) は電解質の膜厚, p_1 (Pa) は Chamber B の分圧, p_2 (Pa) は Chamber A の分圧である。

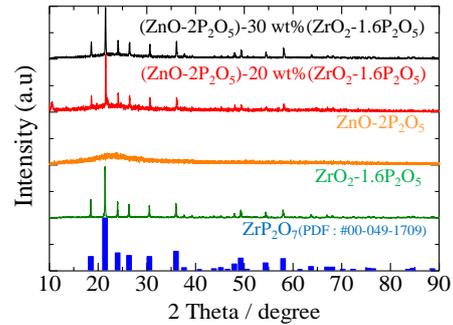


Fig. 1. XRD patterns of ZnO-2P₂O₅-x wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅) (x=20, 30), ZnO-2P₂O₅, ZrO₂-1.6P₂O₅ and the reference.

Table 1. Dissolution rates of each samples.

Sample	$-\log(\Delta[H^+]) / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
ZrO ₂ -1.6P ₂ O ₅ electrolyte	5.6
ZnO-2P ₂ O ₅ glass	10.3
ZnO-2P ₂ O ₅ -10 wt%(ZrO ₂ -1.6P ₂ O ₅)	10.0
ZnO-2P ₂ O ₅ -20 wt%(ZrO ₂ -1.6P ₂ O ₅)	8.9
ZnO-2P ₂ O ₅ -30 wt%(ZrO ₂ -1.6P ₂ O ₅)	9.4

Table 2. Gas permeability coefficient of each samples.

Sample	$\log(P / \text{kmol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{kPa}^{-1})$
ZrO ₂ -1.6P ₂ O ₅ electrolyte	-13.2
ZnO-2P ₂ O ₅ glass	-15.8
ZnO-2P ₂ O ₅ -10 wt%(ZrO ₂ -1.6P ₂ O ₅)	-15.4

3.4 発電試験

直径 2.0 cm φ, 膜厚 2.20 mm に加工した ZnO-2P₂O₅-20 wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅) コンポジットガラスの両端を 1.22 mg cm⁻² Pt/C 担持カーボンペーパーで挟み込み、単セルに組み込んだ。5 mol% 水蒸気で加湿した水素 50 mL min⁻¹ 及び酸素 50 mL min⁻¹ をそれぞれアノード, カソードに供給し、100~175 °C の温度範囲で電圧を制御して発電試験を行った。

4. 研究成果

4.1 ZnO-2P₂O₅-x wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅) ハイブリッドガラスの特性

Fig. 1 に各試料及び ZrP₂O₇ の XRD パターンを示す。ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質は、ZrP₂O₇ コアのまわりを、非晶質のリン酸をベースとしたシエル層が覆っているコアシエル型電解質である。ZnO-2P₂O₅-x wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅) (x=20, 30) コンポジットガラスから ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質のコアである ZrP₂O₇ の鋭いピーク及び ZnO-2P₂O₅ ガラス由来のブロードなピークが検出されたことから、ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質のコア構造が ZnO-2P₂O₅ ガラス中で維持されていることが明らかとなった。

次に各試料の耐水性試験の結果として、各試料のプロトン溶出速度を Table 1 に示す。ZnO-2P₂O₅-10 wt%(ZrO₂-1.6P₂O₅) コンポジットガラスは ZnO-2P₂O₅ ガラスと同程度の耐水性を示し、ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質と比較して水素イオンの溶出速度を最大で 3.7 × 10⁻⁵ 倍まで抑えることに成功した。また、コンポジットガラス中の ZrO₂-1.6P₂O₅ 電解質が増えると、耐

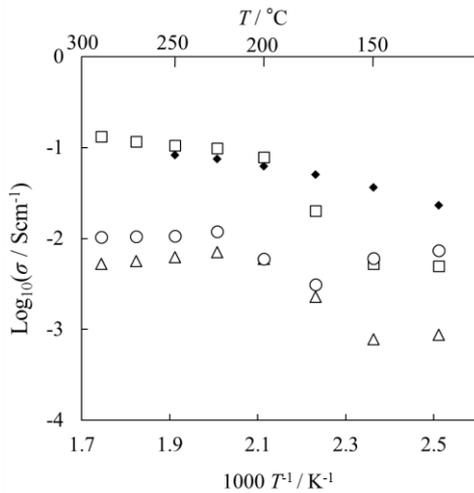


Fig. 3. Temperature dependence of the proton conductivity for the $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ electrolyte (\blacklozenge), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}$ ($0.8 \pm 0.41 \mu\text{m}$) + EL (\circ), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}$ ($9.7 \pm 3.7 \mu\text{m}$) + EL (\square), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}$ ($76.5 \pm 18 \mu\text{m}$) + EL (\triangle) under dry air.

水性は低くなる傾向にあったが、溶解速度が最も大きかった $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5\text{-20 wt}\%$ $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ の場合でも、 $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質のみの場合と比較して溶出速度はおよそ 4.6×10^4 倍であり、高い耐水性を示した。

次に水素ガス透過性試験の結果として、(1)式より算出した水素ガス透過係数を Table 2 に示す。 $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラスと $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5\text{-10 wt}\%$ ($\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$) コンポジットガラスの水素ガス透過係数はそれぞれ $1.6 \times 10^{-16} \text{ kmol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, $4.0 \times 10^{-16} \text{ kmol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ という結果となり、米川らによって報告された $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質の水素ガス透過係数 $6.3 \times 10^{-14} \text{ kmol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ に比べ、極めて小さい値であった⁵⁾。これは粉末状の $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質に対し $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラスと複合化することで緻密化が進行したためであると考えられる。またガス透過性が抑制されたことから、従来では困難であった薄膜化も可能となると考えられる。

4.2 $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}(d \mu\text{m})$ + EL ハイブリッド電解質の特性

3種類の粒子径を持つ NaCl 微粒子を用いて作製した無機-無機ハイブリッド電解質のプロトン導電率の温度依存性を Fig. 3 に示す。3種類すべての電解質において 175~200°C 付近で導電率が大きく上昇することが観測された。多孔質ペレットの作製に用いる NaCl 粉末の粒子径を微細化すると、NaCl 粉末の粒子径が $9.7 \mu\text{m}$ の際に導電率が最大となり、さらに粒子径を低減すると導電率が低下することが明らかとなった。 $9.7 \mu\text{m}$ の NaCl 微粒子を用いたハイブリッド電解質の導電率は 250°C で $1.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であり、電解質単体の導電率 ($8.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) に匹敵した。これは、多孔質ペレット中に均一な細孔が形成されプロトンの導電パスが形成されているからであると考

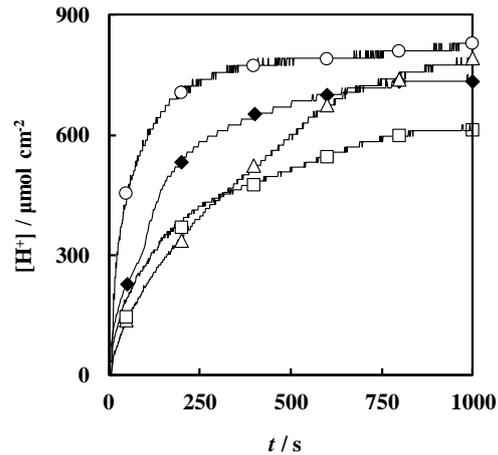


Fig. 4 Disolution rates of electrolytes $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ electrolyte (\blacklozenge), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}$ ($0.8 \pm 0.41 \mu\text{m}$) + EL (\circ), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}$ ($9.7 \pm 3.7 \mu\text{m}$) + EL (\square), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}$ ($76.5 \pm 18 \mu\text{m}$) + EL (\triangle).

Table 3 Dissolution rates of electrolytes.

Sample	$\log(\Delta[\text{H}^+] / \text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2})$
$\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$	-5.58
$\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+\text{MgCaO}$	-8.50
$\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}(d \mu\text{m})$	
$d=0.8 \pm 0.41$	-5.45
9.7 ± 3.8	-5.72
76.5 ± 18	-5.77

えられる。さらに粒子径を微細化した際に導電率が著しく低下した理由としては、多孔質ペレット中に形成された細孔がより微細になり、電解質の充填が十分に行えなかったためであると考えられる。

各電解質をイオン交換水に浸漬させた際に溶出した単位面積あたりの水素イオン量の経時変化を Fig. 4 に示す。水素イオンの溶出速度は $0.8 \mu\text{m}$ の NaCl 微粒子を使用して作製したハイブリッド電解質が最も速く、次いで $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質単体、 $9.7 \mu\text{m}$ および $76.5 \mu\text{m}$ のものはほぼ同程度であった。水素イオンの初期溶出速度 $\Delta[\text{H}^+]$ を Table 3 に示す。電解質単体の水素イオンの溶出速度に比べて、 $9.7 \mu\text{m}$ および $76.5 \mu\text{m}$ の NaCl 微粒子を用いて作製したハイブリッド電解質は、1.5 倍耐水性が向上したことが明らかとなった。 $0.8 \mu\text{m}$ のものは、電解質単体より耐水性が低下したが、細孔サイズが小さく、 $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質が細孔に取り込まれなかったためであると考えられる。

ガス透過性試験の結果を Table 4 に示す。水素ガス透過性は $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質単体 > ハイブリッド電解質 > $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5\text{-MgCaO}$ プロ

Table 4 Gas permeability coefficient of each sample.

Sample	$\log(P / \text{kmol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1})$
$\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$	-13.2
$\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+\text{MgCaO}$	-15.8
$\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{MgCaO}+55\%\text{NaCl}(d \mu\text{m})$	
$d=0.8 \pm 0.41$	-14.9
9.7 ± 3.8	-14.9
76.5 ± 18	-14.1

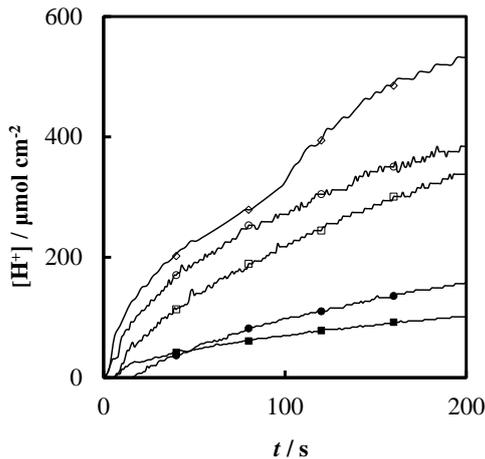


Fig. 5 Time dependence of proton concentration for EL (\diamond), (ZnO-2P₂O₅+0.3 M CaO)-EL(9.7 \pm 3.7 μ m) (\circ), ZnO-2P₂O₅+0.3 M CaO)-EL(76 \pm 18 μ m) (\square), (ZnO-2P₂O₅+0.3 M CaO)-EL(9.7 \pm 3.7 μ m)-SP(\bullet), and (ZnO-2P₂O₅+0.3 M CaO)-EL(76 \pm 18 μ m)-SP (\blacksquare) in 200 mL water.

トン導電ガラスの順に低くなった。ハイブリッド電解質と比較すると、粒子径が小さい0.8および9.7 μ mのNaCl微粒子を用いたハイブリッド電解質は、水素ガス透過係数が小さく、良好なガスバリア性を示すことが明らかとなった。

4.3 シラン処理した ZnO-2P₂O₅+0.3M CaO+55%NaCl (d μ m)+EL ハイブリッド電解質の特性

シラン処理を施した複合電解質の耐水性試験の結果を Fig. 5 に示す。多孔性ガラスマトリクスに電解質を充填することで、水素イオンの溶出曲線の傾きが小さくなり、さらにシラン処理を施すことで溶出曲線の傾きがより小さくなることが明らかとなった。また、シラン処理を施した試料の水素イオンの初期溶出速度を溶出曲線の傾きから算出したところ、 $4.12 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (NaCl 粉末の粒子径が 76

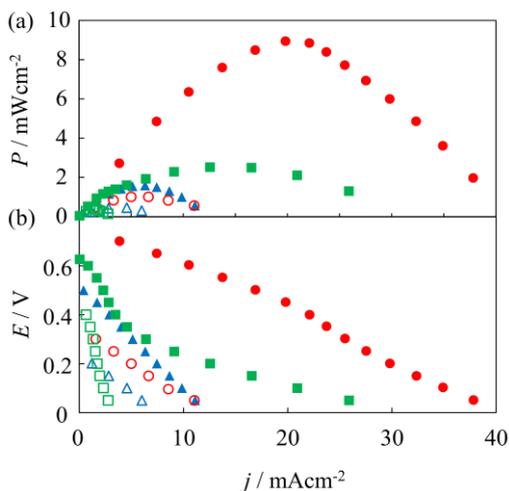


Fig. 6 (a) j - V and (b) j - P plots of EL (\blacksquare), ZnP-Ca-SP(9.7 \pm 3.7 μ m)-EL (\bullet), and ZnP-Ca-SP(76 \pm 18 μ m)-EL (\blacktriangle) at 200 $^{\circ}$ C under H₂ (closed symbols), under CH₃OH (open symbols).

μ m の場合)および $8.28 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (同 9.7 μ m の場合)と算出された。上記の値は、多孔性ガラスマトリクスに電解質を充填した試料の水素イオンの溶出速度に比べそれぞれ 1/31, 1/43 と小さい値となった。以上のことからシラン処理により耐水性が向上することが明らかとなった。

シラン処理を施した多孔性ガラスマトリクスに電解質を充填したハイブリッド電解質の 200 $^{\circ}$ Cにおける発電試験の結果を Fig. 6 に示す。25 μ m の NaCl 粉末を用いて作製したハイブリッド電解質では、水素ガスを燃料に用いた際に 8.9 mWcm² の最大出力が得られた。また、メタノールを燃料とした場合、開回路電圧は低下したものの 1.0 mWcm² の最大出力が得られた。また、75 μ m の NaCl 粉末を用いて作製したハイブリッド電解質においても水素ガス、メタノールを燃料に用いることで発電したが、その最大出力は 9.7 μ m の場合のそれぞれ 1/7, 1/2 であった。鑄型となる NaCl 粉末の粒子径がマトリクスの細孔形状に影響し、発電性能に差異が生じたと考えられる。

[参考文献]

- 1) Minoru Yonekawa, Shigeki Kano, Hide Nobu Shiroishi, Hikaru Tateishi, Yusuke Ayato, Morihiro Saito, Jun Kuwano, *Key Eng. Mater.* **485** (2011) pp. 145-148.
- 2) Dedy Eka PRIYANTO, Hide Nobu SHIROISHI, Satoshi TANIMOTO, Shunsuke HIRUKAWA, Morihiro SAITO, and Jun KUWANO, *Key Eng. Mater.*, **421-422** (2010) pp 471-474. (査読有)
- 3) Satoshi Tanimoto, Shunsuke Hirukawa, Takaaki Shirai, Shunsuke Sato, Tomohiro Kusano, Morihiro Saito, Jun Kuwano and Hide Nobu Shiroishi, *Key Eng. Mater.*, **388**, 57-60 (2008). (査読有)
- 4) Katsuya Sakamoto, Hide Nobu Shiroishi, Takaaki Shirai, Shunsuke Satou, Morihiro Saito and Jun Kuwano, *Key Eng. Mater.*, **38**, 93-96 (2008). (査読有)
- 5) Takaaki Shirai, Shunsuke Satou, Yasukazu Saito, Morihiro Saito, Jun Kuwano, and Hide Nobu Shiroishi, *Phos. Res. Bull.*, **21**, 31-37 (2007). (査読有)
- 6) 大幸裕介, 電気化学会創立 80 周年記念大会要旨集, 依 2F10(2013)p.175.
- 7) H. Takebe, Y. Baba, and M. Kuwabara, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 3088-3094 (2006).

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 0 件)

[学会発表] (計 9 件)

- ① 大屋彼野人, 城石英伸, 齋藤守弘, 「ZrO₂-1.6P₂O₅ ハイブリッド ZnO-2P₂O₅ ガラス電解質のプロトン導電度の湿度依存性」, 2014 年電気化学会秋季大会 (1A18) , 2014/09/27, 北海道大学(北海道・札幌市)
- ② 大屋彼野人, 安藤慶介, 城石英伸, 齋藤守

弘中温域プロトン導電型燃料電池用 $ZrO_2-1.6P_2O_5$ コンポジット $ZnO-2P_2O_5$ ガラス電解質の特性, 平成 26 年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー協会合同研究発表会(発表番号 60), いわき市文化センター(福島県・いわき市) 2014/11/13

- ③ 小笠原 気八, 大屋 彼野人, 城石 英伸, 齋藤 守弘, プロトン導電ガラスと複合化した $ZrO_2-1.6P_2O_5$ 電解質の改良, 電気化学会第 82 回大会, 2015/03/15 (発表番号 PFC24), 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
- ④ 小笠原 気八, 城石 英伸, 齋藤 守弘, 田中優実, 大屋 彼野人, 中温作動型燃料電池用固体電解質としての $ZrO_2-1.6P_2O_5$ とその改良, 2015 年度電気化学会秋季大会, 2015/09/11(発表番号 1L23), 埼玉工業大学(埼玉県・深谷市)
- ⑤ 小笠原気八, 城石 英伸, 齋藤守弘, 田中優実, 「多孔性 $ZnO-2P_2O_5$ ガラスマトリクスの作製に用いる水溶性無機塩および粒子径の影響」, 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会, 2015/12/10, 発表番号 6, ポルタ神楽坂(東京都・新宿区)
- ⑥ 小笠原 気八, 城石 英伸, 齋藤 守弘, 田中優実, 「中温作動型燃料電池用固体電解質としての $ZrO_2-1.6P_2O_5$ とその改良(3)」, 電気化学会第 83 回大会, 2015/03/29 (発表番号 1R32), 大阪大学(大阪府・吹田市)
- ⑦ Kiya Ogasawara, Hidenobu Shiroishi, Morihiro Saito, Yumi Tanaka, "Proton Conducting $ZrO_2-1.6P_2O_5$ Electrolyte Hybridized with $ZnO-2P_2O_5$ for Intermediate Temperature Fuel Cells", Prime 2016, 2016/10/04(4105) Hawaii Convention Center(Hawaii, USA)
- ⑧ 小笠原気八, 城石英伸, 齋藤 守弘, 田中優実, 「無機リン酸系ガラスとハイブリッド化した $ZrO_2-1.6P_2O_5$ 電解質の調製と中温作動プロトン導電型燃料電池の発電性能」第 9 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー(P-10), 2016/10/21, 東レ総合研修センター(静岡県・三島市)
- ⑨ 小笠原 気八, 城石 英伸, 齋藤 守弘, 田中優実, 「中温作動型燃料電池用固体電解質としての $ZrO_2-1.6P_2O_5$ とその改良(4)」電気化学会第 84 回大会, 2017/03/25, 首都大学東京(東京都・八王子市)

[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://xythos.tokyo->

[ct.ac.jp/web/c/hshiroishi](http://xythos.tokyo-ac.jp/web/c/hshiroishi)

(<http://nittc.tokyo->

[ct.ac.jp/web/c/hshiroishi](http://nittc.tokyo-ac.jp/web/c/hshiroishi) に移行予定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

城石 英伸 (SHIROISHI, Hidenobu)

東京工業高等専門学校物質工学科 准教授

研究者番号 : 30413751