

リン酸添加セラミックス粉末の圧粉体を電解質に用いた燃料電池の室温大気下での作製とそれらの発電特性測定

福田 有里 (新居浜工業高等専門学校 専攻科 生物応用化学専攻, c1401825@niihama.kosen-ac.jp)

大名門 みのり (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401708@niihama.kosen-ac.jp)

真喜 莉奈 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401636@niihama.kosen-ac.jp)

勇 浩二 (ヒートシステム株式会社, heat-isamu@coral.ocn.ne.jp)

中山 享 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, s.nakayama@niihama-nct.ac.jp)

Fabrication of fuel cells using a compact of phosphoric acid-added ceramic powder as electrolyte at room temperature in air and measurement of power generation characteristics

Yuri Fukuta (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Japan)

Minori Onakado (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Rina Maki (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Kouji Isamu (Heat-system Co. Ltd., Japan)

Susumu Nakayama (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

要約

室温で高いプロトン伝導を示すリン酸 (H_3PO_4) を担持したリン酸ジルコニウム ($\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 粉末およびアルミナ (Al_2O_3) 粉末の圧粉体を電解質に用いた燃料電池の発電特性を調べた。プロトン伝導性 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 電解質と $<5\% \text{Pt-C} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ 複合電極を用いた燃料電池の場合、開回路電圧は 0.55 V、発電最高出力は $0.020 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。プロトン伝導性を向上させた $<\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ 複合電解質と $<5\% \text{Pt-C} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ 複合電極を用いた燃料電池の場合、開回路電圧は 0.73 V、発電最高出力は $2.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末を絶縁性 Al_2O_3 粉末に換えた $<\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4>$ 複合電解質と $<5\% \text{Pt-C} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ 複合電極を用いた燃料電池の場合、開回路電圧は 0.75 V、最高発電出力は $7.0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。したがって、 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末および Al_2O_3 粉末は共に H_3PO_4 の担持体としてのみ機能していると判断できる。平均粒子径 (0.3 μm 、0.7 μm 、1 μm 、10 μm) が異なる Al_2O_3 粉末を用いて平均粒子径が発電特性に及ぼす影響について調べた場合、平均粒子径 0.3 μm の Al_2O_3 粉末で最も高い発電特性 (開回路電圧: 0.84 V、最高発電出力: $14 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) が得られた。これらの結果から、3時間程度の学生実験において、室温大気下で作製でき、その発電特性を測定できる無機電解質粉末を用いたプロトン燃料電池セルを提案した。

Abstract

In this study the power generation characteristics at room temperature of a fuel cell using the compacts of zirconium phosphate ($\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and alumina (Al_2O_3) powders carrying phosphoric acid (H_3PO_4), which exhibits high proton conductivity, as the electrolyte were investigated. When using a proton-conducting $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ electrolyte and a $<5\% \text{Pt-C} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ composite electrode, the open circuit voltage (OCV) was 0.55 V and the maximum power output (P_{max}) was $0.020 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. When using a $<\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ composite electrolyte with improved proton conductivity and a $<5\% \text{Pt-C} + \text{H}_3\text{PO}_4>$, the OCV was 0.73 V and the P_{max} was $2.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. When using a $<\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4>$ composite electrolyte with insulating Al_2O_3 instead of $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and a $<5\% \text{Pt-C} + \text{H}_3\text{PO}_4>$ composite electrode, the OCV was 0.75 V and the P_{max} was $7.0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Therefore, it can be concluded that both $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Al_2O_3 powders function only as carriers for H_3PO_4 . When the effect of average particle size on power generation characteristics was investigated using Al_2O_3 powder with different average particle sizes (0.3 μm , 0.7 μm , 1 μm , and 10 μm), Al_2O_3 powder with an average particle size of 0.3 μm achieved the best power generation characteristics (OCV: 0.84 V, P_{max} : $14 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Based on these results, we proposed a proton fuel cell using inorganic electrolyte powder that can be fabricated at room temperature and in air in an experiment lasting approximately three hours, and whose power generation characteristics can be measured.

キーワード

プロトン伝導性セラミックス, 絶縁性セラミックス, 白金-活性炭素, 粒径, 複素インピーダンス解析

1. はじめに

燃料電池自動車用や家庭用の燃料電池には、Nafion などの

プロトン (H^+) 伝導性膜を用いた固体高分子形燃料電池が使用されている (河原・長野, 1994; 植田他, 2006)。高分子電解質膜は加湿が必要であり、さらに 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上での熱安定性に劣るといふ問題がある。そのため、無加湿でも高プロトン伝導を有し、熱安定性に優れ、発電高出力化が期待できる無機電解質を用いた燃料電池についての研究も報告されている

(春日, 2007; Nonaka et al., 2014; Donnadio et al., 2015; 前川他, 2022)。同じく伝導イオン種がプロトンであるリン酸形燃料電池も大規模発電用として、1980年代頃から使用されている。固体高分子形燃料電池の作動温度60～120℃、リン酸形燃料電池の作動温度は190～220℃とされている(津島・平井, 2009)。

前述の産業製品とは別にプロトン燃料電池として、室温で作動させる教材用の固体高分子型燃料電池セル(図1(a))が市販されている。この市販セルを加湿下にて3% H_2 (Arバランス)ガスと100% O_2 ガスを用いて室温で発電特性を測定したところ、図1(b)に示すように20 $mW \cdot cm^{-1}$ 程度の最高発電出力が得られた。また、この市販セルに用いられている高分子電解質膜の抵抗値は0.6 Ω 、セル全体の直流抵抗値は70 Ω であった。一方、無機電解質を用いた教材用のプロトン燃料電池は見当たらない。

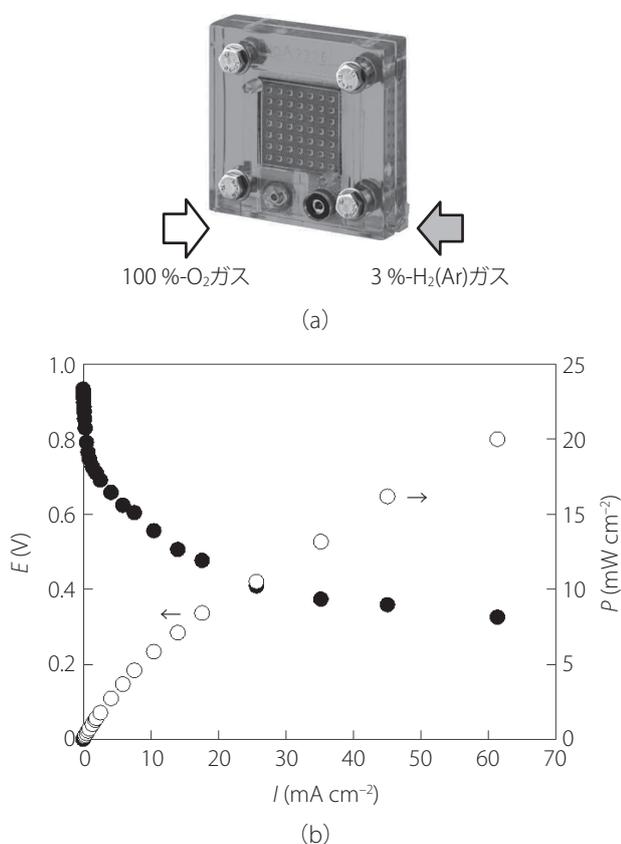


図1：市販の実験用プロトン燃料電池の(a)外観および(b)電流密度-電圧(I - E)曲線および電流密度-出力密度(I - P)曲線

そこで、本報告では無機電解質粉末を用いたプロトン燃料電池に注目し、3時間程度の学生実験において、室温大気下でプロトン燃料電池を作製し、同じく室温大気下で発電特性を測定できる教材の作成を目的とした。高分子電解質と異なり、成膜し難い無機電解質粉末を用いたプロトン燃料電池の発電特性を測定するために、図2に示す測定治具を考案した。無機電解質として、室温で比較的高いプロトン伝導 ($10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ 台)を示すリン酸ジルコニウム (γ - $Zr(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$) セラミックス粉末を用いた (Fop et al., 2023)。

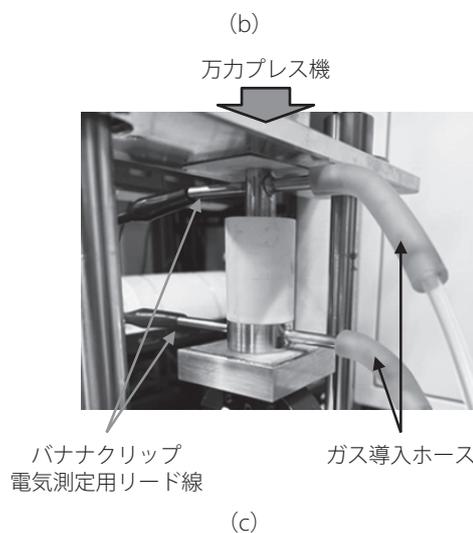
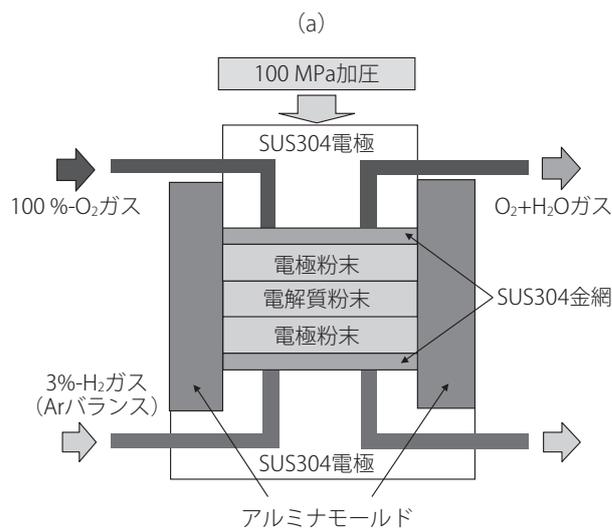
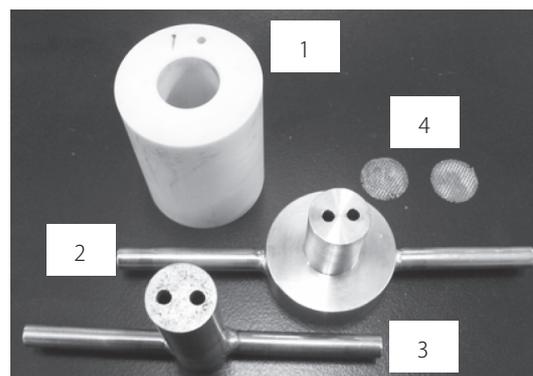


図2：(a) 測定治具に用いた部品 (1：アルミナセラミックス製モールド(円筒)、2：SUS製下電極/パンチ、3：SUS製上電極/パンチ、4：SUS製金網)、(b) 作製した燃料電池の模式図、(c) 作製した燃料電池の外観

さらに、室温で高いプロトン伝導を示すリン酸 (H_3PO_4) を各種セラミックス粉末に担持した<セラミックス粉末+ H_3PO_4 >複合電解質を用いた。産業製品であるリン酸形燃料電池の電解質(セパレーター)にはSiC微粒子を特殊な結合材で固めたマトリックスに H_3PO_4 を含浸させたものが使用されており、<セラミックス粉末+ H_3PO_4 >複合電解質と類似した電解質材

料とも考えられる (小野他, 1984)。考案した測定治具を用いて、 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 単体および<セラミックス粉末+ H_3PO_4 >複合物の圧粉体(膜)を電解質として用いて作製した燃料電池の発電特性を $100\text{ k}\Omega\sim 1\ \Omega$ の抵抗器とエレクトロメーターにて評価したので報告する。

2. 実験

2.1 電解質材料と電極材料

電解質材料として、 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末は第一稀元素化学工業株式会社のもを、 Al_2O_3 粉末は株式会社高純度化学研究所 (99.9%、平均粒子径: $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$) および住友化学株式会社 (AKP-3000、平均粒子径: $0.7\ \mu\text{m}$) のものを、 H_3PO_4 は富士フイルム和光純薬株式会社の特級試薬を用いた。電極材料として、富士フイルム和光純薬株式会社の白金-活性炭素 (5 %Pt-C) 粉末を用いた。

2.2 複合電解質の調製と複合電極材料の調製

セラミック粉末として、 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.7\ \mu\text{m}$ 、 $1.0\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ の4種類 Al_2O_3 を用意した。各セラミック粉末と H_3PO_4 を重量比 80 : 20 にてメノウ乳鉢中で30分間混合して、<各セラミック粉末+ H_3PO_4 >複合電解質を調製した。

電極粉末として、5 %Pt-C 粉末と H_3PO_4 を重量比 50 : 50 にてメノウ乳鉢中で30分間混合して、<5 %Pt-C 粉末+ H_3PO_4 >複合電極を調製した。

2.3 燃料電池の作製

図2 (a) に示すように、1: $\phi 15\ \text{mm}$ 内径- $\phi 35\ \text{mm}$ 外径絶縁性アルミナセラミックス製モールド (円筒)、2: $\phi 15\ \text{mm}$ SUS304 製下電極パンチ (ガス導入可能な構造)、3: $\phi 15\ \text{mm}$ SUS304 製上電極パンチ (ガス導入可能な構造)、4: SUS304 製金網 ($\phi 15\ \text{mm}$ 、20 mesh) を燃料電池特性評価用の治具部材として用いた。

図2 (b) の模式図のように、モールド中央部に2.2で調製した電解質粉末 $0.3\ \text{g}$ を配置した後、上下から成形パンチ ($\phi 15\ \text{mm}$ SUS304 製の丸棒) を用いて $100\ \text{MPa}$ で加圧し圧粉体を作製した。その圧粉体の両面 (燃料極および酸素極) に2.2で調製した複合電極粉末 $0.07\ \text{g}$ を配置した後、上下に SUS304 製金網を挟み、上下電極パンチにて $100\ \text{MPa}$ で加圧して、燃料電池を作製した。燃料電池作製の加圧には、アズワン株式会社の万力プレス機 (MP-001) を用いた。

作製した燃料電池の外観を図2 (c) に示す。図 (c) 中の上下電極パンチのガス排出部に取り付けたバナナクリップが電気測定用リード線であり、上下電極パンチのガス導入部に接続したガス導入ホースから燃料電池に $100\ \%\text{-O}_2$ ガスおよび $3\ \%\text{-H}_2$ ガス (Ar バランス) を供給した。

2.4 燃料電池特性の評価

2.3で作製した燃料電池は $100\ \text{MPa}$ で加圧した状態で1時間程度放置した。加圧を維持した状態で、電気測定用リード線を上下電極パンチのガス排出部に取り付け、まず燃料電池全体の直流抵抗値を、マルチメーター (アドバンテスト、

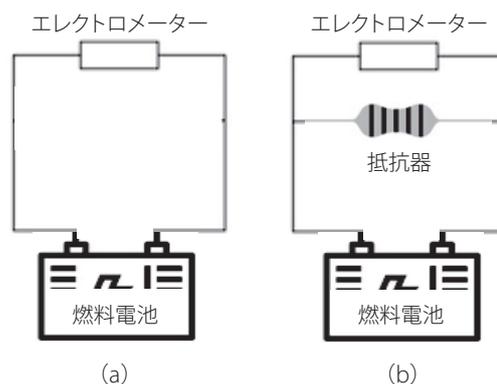


図3: 燃料電池の (a) 開回路電圧測定図および (b) 発電電特性測定図

TR8050) を用いて測定した。さらに、インピーダンスメーター (HP4194A) を用いて、周波数範囲 $100\ \text{Hz}\sim 10\ \text{MHz}$ でインピーダンス測定を行い、複素インピーダンス解析により電解質のバルク抵抗値 (R_b) を決定した。続いて、燃料電池の発電出力を、上下電極パンチに燃料極側に $3\ \%\text{-H}_2$ ガス (Ar バランス) を流速 $400\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ で、酸素極側に $100\ \%\text{-O}_2$ ガスを流速 $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ で流しながら測定した。開回路電圧は、図3 (a) のように燃料電池に直接エレクトロメーター (ADCMT、8252) を接続して測定した。続いて、図3 (b) のように燃料電池に直接 $100\ \text{k}\Omega\sim 1\ \Omega$ の抵抗器を一本ずつつないだ時、抵抗器両端の電圧をエレクトロメーター (ADCMT、8252) にて測定した。その電圧値と抵抗器の抵抗値から電流値を計算した。電流密度の面積値は、燃料電池特性評価用の $\phi 15\ \text{mm}$ 上下電極パンチ面の面積 ($1.8\ \text{cm}^2$) とした。 $3\ \%\text{-H}_2$ ガス (Ar バランス) および $100\ \%\text{-O}_2$ ガス共に、水分による加湿は行っていない。

3. 結果及び考察

3.1 $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末電解質

電解質には $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末を、電極には <5 %Pt-C + H_3PO_4 > 複合電極を用いた燃料電池の発電特性を調べた。

$3\ \%\text{-H}_2$ ガス (Ar バランス) および $100\ \%\text{-O}_2$ ガスを流す前の燃料電池の直流抵抗値は $6.3\ \text{k}\Omega$ であった。セラミックス圧粉体のイオン伝導を妨げる抵抗として、粒内抵抗、粒界抵抗、電極界面抵抗がある。図4 (a) のナイキストプロットに観測される1つの円弧は粒内抵抗+粒界抵抗に起因すると推測される。しかしながら、粒内抵抗と粒界抵抗を分離することはできなかった。円弧の低周波数側 (Z' 軸右側) の Z' 軸との交点の値が電解質のバルク抵抗値 (R_b) を示すと考えられる。その Z' 軸の交点から求めた電解質のバルク抵抗値は $3.6\ \text{k}\Omega$ であった。また、円弧の低周波数側に電解質/電極界面抵抗 (R_{ei}) に起因する円弧の立ち上がり (スパイク) が観測された。燃料電池の直流抵抗値 ($R_{dc} = R_b + R_{ei}$) と電解質のバルク抵抗値から電解質/電極界面の抵抗値は $2.7\ \text{k}\Omega$ と計算された。

燃料極側に $3\ \%\text{-H}_2$ ガス (Ar バランス) を、酸素極側に $100\ \%\text{-O}_2$ を流しながら測定した燃料電池の開回路電圧は $0.55\ \text{V}$ であった。また、図4 (b) に電流密度-電圧曲線および電流密

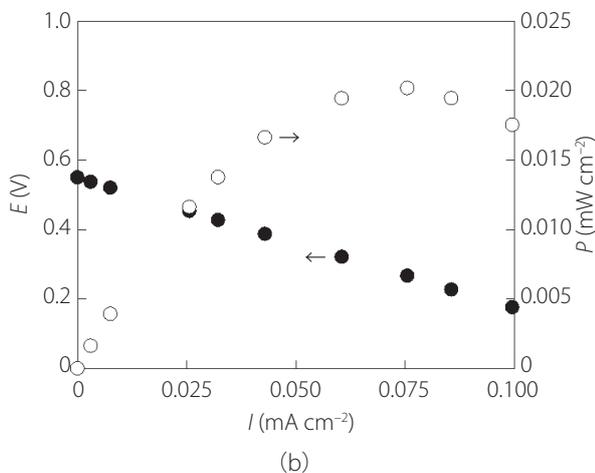
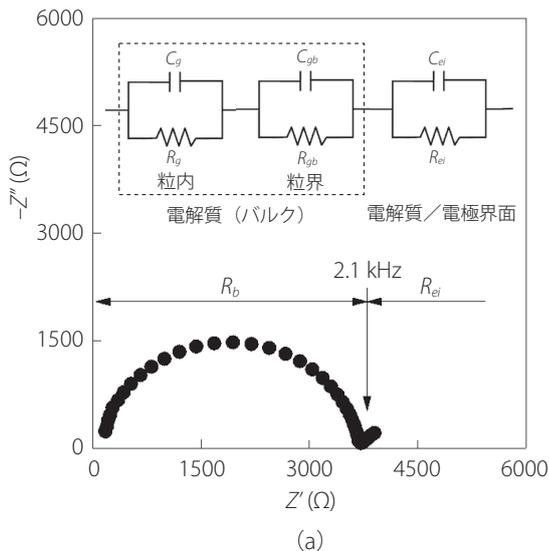


図4：<5 %Pt-C + H₃PO₄ / γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O / 5 %Pt-C + H₃PO₄>燃料電池の(a)ナイキストプロットおよび等価回路と(b)電流密度-電圧 (*I*-*E*) 曲線および電流密度-出力密度 (*I*-*P*) 曲線

度-出力密度曲線を示す。燃料電池の最高発電出力は0.020 mW·cm⁻²であった。

燃料電池の開回路電圧は、理論的には20 °Cで1.23 V、実際は1.02 Vくらいとされる(植田他, 2006)。触媒機能を合わせ持つ電極の触媒性能が落ちると開回路電圧も下がり、活性化過電圧と関連し、電極での電気化学反応における電子授受に要するエネルギー損失と考えられている。プロトン燃料電池は低温型の燃料電池であり、電極反応が遅いため、低電流密度域では活性化過電圧が支配的であり、電流密度に対してセル電圧はほぼ線形に低下する。この低電流密度域では、電解質膜内のイオン伝導に伴う抵抗過電圧が顕在化しており、Nafion膜を用いたプロトン燃料電池では供給ガスの相対湿度により発電特性およびセル内部抵抗は変化する。相対湿度が大きくなるほど、セル電圧が高くなる。これは、電解質であるNafion膜は湿潤しているほど高いイオン伝導性を示すためである。以上のことから、開回路電圧0.55 Vの低さは、電極の触媒性能の低さや電解質のイオン伝導性の低さが影響して

いるものと推測される。

3.2 < γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O 粉末 + H₃PO₄> 複合電解質

電解質のイオン伝導を向上するために、< γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O + H₃PO₄> 複合電解質を用いた。電極には、同じ<5 %Pt-C + H₃PO₄> 複合電極を用いて燃料電池の発電特性を調べた。

3 %H₂ガス (Arバランス) および100 %O₂ガスを流す前の燃料電池の直流抵抗値は21 Ωであった。図5 (a) のナイキストプロットには、電解質/電極界面抵抗 (*R_{ei}*) に起因するスパイクのみが観測された。そのスパイクと*Z'* 軸の交点の値が電解質のバルク抵抗値 (*R_b*) を示すと考えられる。その*Z'* 軸の交点から求めた電解質のバルク抵抗値は8 Ωであった。直流抵

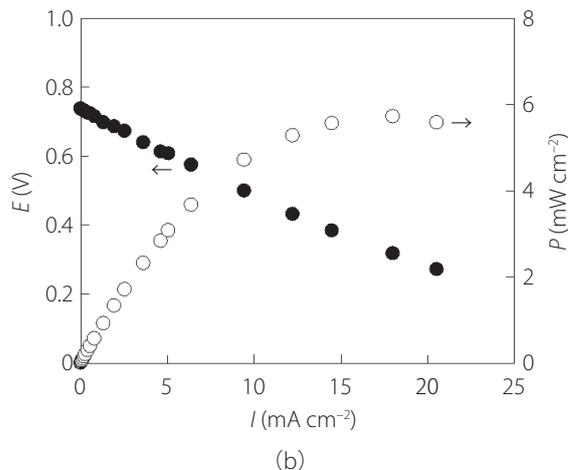
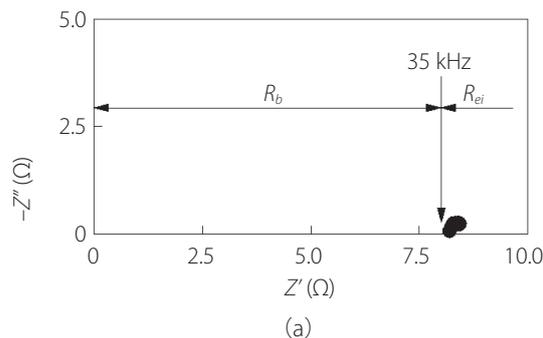


図5：<5 %Pt-C + H₃PO₄ / γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O + H₃PO₄ / 5 %Pt-C + H₃PO₄>燃料電池の(a)ナイキストプロットと(b)電流密度-電圧 (*I*-*E*) 曲線および電流密度-出力密度 (*I*-*P*) 曲線

抗値とバルク抵抗値から計算した電解質/電極界面の抵抗値は13 Ωであった。

燃料極側に3 %H₂ガス (Arバランス) を、酸素極側に100 %O₂を流しながら測定した燃料電池の開回路電圧は0.73 Vであった。また、図5 (b) に電流密度-電圧曲線および電流密度-出力密度曲線を示す。燃料電池の最高発電出力は2.5 mW·cm⁻²であった。電解質は γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末とH₃PO₄との複合化したことにより、開回路電圧は1.5倍高くなり、最高発電出力は2桁向上した。電解質の抵抗値および電解質/電極界面の抵抗値が2桁程度低くなったことが大きく影響してものと考えられる。

3.3 <Al₂O₃ 粉末 + H₃PO₄> 複合電解質

3.2の発電特性の向上が、 γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末と複合化したH₃PO₄のプロトン伝導のみによるものかを明らかにするため、 γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末を絶縁性Al₂O₃粉末に換えて、<Al₂O₃ (平均粒子径0.7 μm) + H₃PO₄>複合電解質を調製した。電極には、同じ<5 %Pt-C + H₃PO₄>複合電極を用いて燃料電池の発電特性を調べた。

3%-H₂ガス (Arバランス) および100%-O₂ガスを流す前の燃料電池の直流抵抗値は21 Ωであった。燃料電池のナイキストプロットは、図5 (a) と同様に電解質/電極界面抵抗に起因するスパイクのみが観測された。そのスパイクのZ' 軸の交点から求めた電解質のバルク抵抗値は9 Ωであった。直流抵抗値とバルク抵抗値から計算した電解質/電極界面の抵抗値は12 Ωであった。

燃料極側に3%-H₂ガス (Arバランス) を、酸素極側に100%-O₂を流しながら測定した燃料電池の開回路電圧は0.75 Vであった。また、図6に電流密度-電圧曲線および電流密度-出力密度曲線を示す。燃料電池の最高発電出力は7.0 mW·cm⁻²であった。

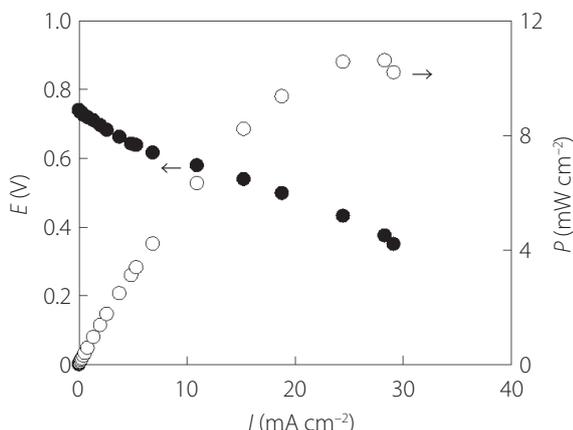


図6：<5 %Pt-C + H₃PO₄ / Al₂O₃ (0.7 μm) + H₃PO₄ / 5 %Pt-C + H₃PO₄>燃料電池の電流密度-電圧 (*I-E*) 曲線および電流密度-出力密度 (*I-P*) 曲線

この結果から、< γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O + H₃PO₄>複合電解質および<Al₂O₃ + H₃PO₄>複合電解質において、 γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末およびAl₂O₃粉末は共にH₃PO₄の担持体としてのみ機能していると判断できる。

3.4 Al₂O₃ 粉末の平均粒子径の影響

3.3で用いた平均粒子径0.7 μmのAl₂O₃粉末に加えて平均粒子径(0.3 μm、1 μm、10 μm)が異なる3種類のAl₂O₃粉末を用いて、平均粒子径が発電特性に及ぼす影響について調べた。<Al₂O₃ (0.3 μm、0.7 μm、1 μm、10 μm) + H₃PO₄>複合電解質と<5 %Pt-C + H₃PO₄>複合電極を用いた燃料電池の直流抵抗値、開回路電圧、最高発電出力を、表1にまとめた。さらに、3.2で用いた平均粒子径10 μmの γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末 (薄い円盤形状の粒子) を用いた< γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O + H₃PO₄>複合電解質と<5 %Pt-C + H₃PO₄>複合電極を用いた燃料電池の結果も、表1に示す。直流抵抗値は、すべての

表1：Al₂O₃粉末および γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末の平均粒子径と<5 %Pt-C + H₃PO₄ / [Al₂O₃またはZr(PO₄)(H₂PO₄)] + H₃PO₄ / 5 %Pt-C + H₃PO₄>燃料電池の電池全体の直流抵抗値R_{DC}、開回路電圧E、最高発電出力P

平均粒子径(μm)	R _{DC} (Ω)	E (V)	P (mW·cm ⁻²)
Al ₂ O ₃			
0.3	19	0.84	14.1
0.7	21	0.75	10.5
1	21	0.74	6.7
10	20	0.75	5.7
Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄)			
10	21	0.73	2.5

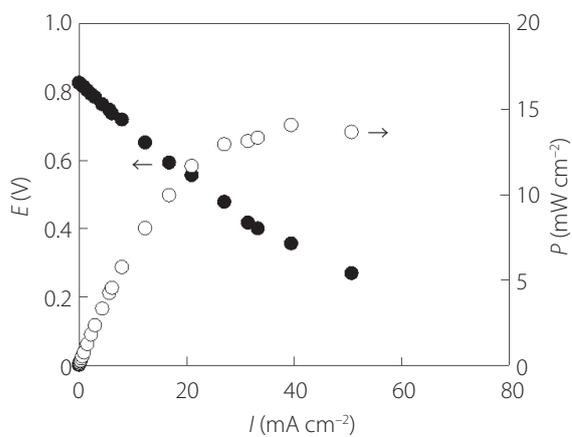


図7：<5 %Pt-C + H₃PO₄ / Al₂O₃ (0.3 μm) + H₃PO₄ / 5 %Pt-C + H₃PO₄>燃料電池の電流密度-電圧 (*I-E*) 曲線および電流密度-出力密度 (*I-P*) 曲線

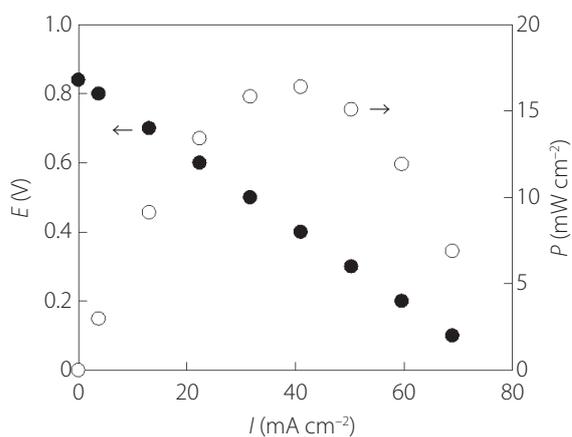


図8：燃料電池の直流抵抗値を19 Ωと開回路電圧を0.84 Vとして計算した燃料電池の電流密度-電圧 (*I-E*) 曲線および電流密度-出力密度 (*I-P*) 曲線

燃料電池において20 Ω付近であり、ほぼ同じであった。最も高い開回路電圧および最高発電出力は、平均粒子径0.3 μmのAl₂O₃粉末を用いた燃料電池で得られた。その電流密度-電圧曲線および電流密度-出力密度曲線を図7に示す。開回路電圧は0.84 V、最高発電出力は14 mW·cm⁻²であった。燃

料電池全体の直流抵抗値を9 Ωに、開回路電圧値を0.84 Vとして計算から求めた電流密度-電圧曲線および電流密度-出力密度曲線を図8に示す。この場合の最高発電出力は16.4 mW・cm⁻²と計算され、平均粒子径0.3 μmのAl₂O₃粉末を用いた燃料電池の最高発電出力は14 mW・cm⁻²と近かった。表1から、Al₂O₃粉末を用いた燃料電池において、Al₂O₃粉末の平均粒子径が小さくなると、最高発電出力は大きくなる傾向が認められた。平均粒子径が小さくなる(比表面積が大きくなる)ことで、電解質/電極界面が増えてプロトン伝導の向上したことが要因と考えられる。γ-Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末を用いた燃料電池も、この傾向にあった。

以上の結果から、3時間程度の学生実験において、室温大気下で作製でき、その発電特性を測定できる無機電解質粉末を用いたプロトン燃料電池セルを提案する。燃料電池の作製および発電特性測定は、以下のように行う。平均粒子径0.3 μmのAl₂O₃粉末とH₃PO₄を重量比80:20にて乳鉢中で30分間混合して<Al₂O₃+H₃PO₄>複合電解質を、5 %Pt-C粉末とH₃PO₄を重量比50:50にて乳鉢中で30分間混合して<5 %Pt-C粉末+H₃PO₄>複合電極を調製する。絶縁性モールド(円筒)の中央部に複合電解質粉末を圧粉体にして配置した後、その両面に複合電極粉末を配置する。ステンレス金網を挟み、ガス導入可能構造のステンレス上下電極パンチにて加圧して、燃料電池を作製する。加圧状態を維持しながら、上下電極パンチから燃料電池に100 %-O₂ガスおよび3 %-H₂ガス(Arバランス)を供給し、燃料電池発電特性を100 kΩ~1 Ωの抵抗器とエレクトロメーターを用いて評価する。

4. まとめ

教材用として市販されている固体高分子型燃料電池セルと異なる無機電解質粉末を用いたプロトン燃料電池セルに注目し、3時間程度の学生実験において、室温大気下でプロトン燃料電池を作製し、その発電特性を測定できる燃料電池セルを提案した。絶縁性モールド(円筒)、ガス導入可能構造のSUS製上下電極パンチ、SUS製金網の部材からなる燃料電池特性評価用治具を用いた。モールド中央部に電解質粉末の圧粉体を配置した後、その両面に電極粉末を配置し、燃料電池を作製した。金網を挟み、上下電極パンチにて加圧状態を維持して、上下電極パンチから燃料電池に100 %-O₂ガスおよび3 %-H₂ガス(Arバランス)を供給し、燃料電池発電特性を100 kΩ~1 Ωの抵抗器とエレクトロメーターを用いて評価した。プロトン伝導性セラミックス粉末γ-Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O電解質と<5 %Pt-C+H₃PO₄>複合電極を用いた場合、開回路電圧は0.55 V、発電最高出力は0.020 mW・cm²であった。イオン伝導性を向上させた<γ-Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O+H₃PO₄>複合電解質と<5 %Pt-C+H₃PO₄>複合電極を用いた場合、開回路電圧は0.73 V、発電最高出力は2.5 mW・cm²となり、最高発電出力は2桁向上した。γ-Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末を絶縁性セラミックスAl₂O₃粉末に換えた<Al₂O₃+H₃PO₄>複合電解質と<5 %Pt-C+H₃PO₄>複合電極を用いた場合、開回路電圧は0.75 V、最高発電出力は7.0 mW・cm²であり、これらの発電特性の向上はセラミックスと複合化したH₃PO₄のプロトン伝導によるものとわかった。平均粒子径(0.3 μm、0.7 μm、1 μm、10

μm)が異なるAl₂O₃粉末を用いて作製した燃料電池では、平均粒子径0.3 μmのAl₂O₃粉末を用いた場合に最も高い開回路電圧値0.84 Vおよび最高発電出力14 mW・cm⁻²が得られた。

謝辞

γ-Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O粉末(CZP-200)は第一稀元素化学工業株式会社から、Al₂O₃粉末(AKP-3000)は住友化学株式会社から供給を受けて、本実験を実施した。この場を借りて深く御礼申し上げます。

引用文献

- Donnadio, A., Pica, M., Carbone, A., Gatto, I., Posati, T., Mariangeloni, G., and Casciola, M. (2015). Double filler reinforced ionomers: A new approach to the design of composite membranes for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, pp. 23530-23538.
- Fop, S., Vivani, R., Silvia Masci, Casciola, M., and Donnadio, A. (2023). Anhydrous superprotonic conductivity in the zirconium acid triphosphate ZrH₅(PO₄)₃. *Angewandte Chemie*, Vol. 135, e202218421.
- 春日敏宏(2007). リン酸塩ガラスの水和ゲル化を利用して得られるプロトン伝導性材料. *New Glass*, Vol. 22, No. 2, pp. 3-8.
- 河原和生・長野進(1944). 高分子電解質型燃料電池. 豊田中央研究所R&Dレビュー, Vol. 29, No. 4, pp. 13-22.
- 前川啓一郎・文野永遠・松田厚範(2022). イオンコンプレックス型プロトン伝導性複合体の合成と燃料電池への応用. *セラミックス*, Vol. 57, No. 11, pp. 720-724.
- Nonaka, R., Aoki, Y., Tsuji, E., Nagata, S., and Habazaki, H. (2014). Electrochemical analysis of hydrogen membrane fuel cells with amorphous zirconium phosphate thin film electrolyte. *Electrochemistry*, Vol. 82, pp. 859-864.
- 小野征一郎・秋丸舜二・堤泰行・田村弘毅(1984). リン酸型燃料電池の要素技術開発. *日立評論*, Vol. 66, No. 2, pp. 53-58.
- 津島将司・平井秀一郎(2019). 燃料電池の原理と特徴. *高温学会誌*, Vol. 35, No. 5, pp. 224-230.
- 植田雅巳・橋本勝・森陽一・棚瀬繁雄・青井芳史・岩佐美喜男・境哲男(2006). 燃料電池向けメタルセパレータの開発(第1報). *クリモト技報*, No. 55, pp. 2-6.

受稿日: 2025年3月10日

受理日: 2025年4月22日

発行日: 2025年6月30日

Copyright © 2025 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

<https://doi.org/10.11425/sst.14.83>