

## 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25年 6月 5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22360336

研究課題名（和文）ヘテロ界面相互作用を利用した新規イオン伝導体の創成と電気化学デバイスへの展開

研究課題名（英文）Novel composite electrolytes using hetero-interfacial effect and their application to electrochemical devices

研究代表者

菊地 隆司（KIKUCHI RYUJI）

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40325486

研究成果の概要（和文）：リン酸塩と酸化物マトリックスとのヘテロ界面に形成される界面相の形成について研究を進め、界面相互作用による高い伝導性を示す薄膜複合体を開発し、200～300°Cで作動する中温作動型燃料電池へと適用した。シリカマトリックスをリン酸処理することにより、界面伝導相が形成され伝導度が向上した。CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>膜（膜厚 70、150 μm）を作製した。薄膜化により面積抵抗を 0.32 Ω cm<sup>2</sup>まで低減させることに成功した。さらにこの電解質を用いた燃料電池は、最大出力密度 105 mW cm<sup>-2</sup>を示し、200°Cにおいて 100 mA cm<sup>-2</sup>の負荷で 50 時間安定して発電することが可能であった。

研究成果の概要（英文）：Novel composite electrolytes based on phosphate and oxide matrix were investigated for intermediate fuel cells operative at 200-300°C, and the promotional effect of the hetero-interface between the conductive phase and matrix was examined. Interfacial conductive phase was formed between phosphate and SiO<sub>2</sub> treated with phosphoric acid, leading to an increase in the conductivity. CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite membrane employing silica fiber membrane as a matrix with a thickness of 70 and 150 μm was fabricated and applied to an electrolyte for an intermediate-temperature fuel cell, which demonstrated good performance of 105 mW cm<sup>-2</sup> at 200°C due to a low area specific resistance of 0.32 Ω cm<sup>2</sup>, and was stable at 200°C under a constant current load of 100 mA cm<sup>-2</sup> for 50 h.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2011 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2012 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術、固体電解質、無機酸素酸塩、界面伝導相、燃料電池、エネルギー効率化

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は発電効率がよく、また分散型電源として家庭用コージェネレーションに用いれば排熱も利用できるため、総合エネルギー

変換効率がよく、CO<sub>2</sub>排出量の低減に貢献できる。本研究でめざすのは、200°C～300°Cの温度で作動する中温作動型燃料電池であり、固体高分子形燃料電池と比較して、以下

の点で有利であり、

- 1) 電極反応過電圧の低減による貴金属使用量の低減
- 2) 電極のCO被毒耐性向上による貴金属使用量の低減および水素製造改質触媒システムの簡素化
- 3) 排熱温度が高く、利用効率に優れる
- 4) 水分管理不要または簡素化が可能

固体酸化物形燃料電池と比較して、

- 1) 起動停止にすぐれる
- 2) 構成材料の選択の自由度が高い

リン酸形燃料電池と比較して、

- 1) 電解質の薄膜化が可能でオーム損の低減ができる

といった利点を有する。図1に示すように、この温度領域で高い伝導度を示す材料はほとんどなく、中温域で作動する燃料電池の開発において大きな課題であった。

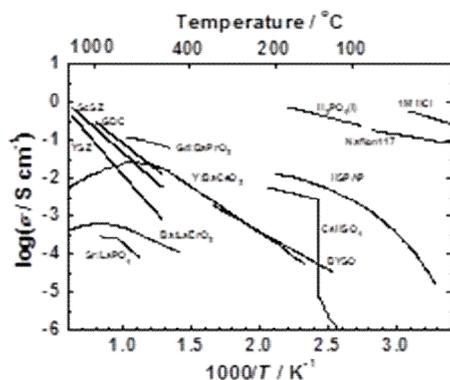


図1 種々のイオン伝導体の伝導度の温度依存性(T. Norby, *Solid State Ionics*, **125**, 1 (1999).)

この温度域では、硫酸塩やリン酸塩、ヘテロポリ酸塩等の無機酸素酸塩が比較的高いイオン伝導性を示すが、これらの材料の多くは温度上昇により相変化し、高温相に相転移する際の体積変化や耐水性の低さが問題であった。耐水性や機械的強度の向上のために、安定な酸化物と複合化する研究がおこなわれてきたが、複合化により伝導相の濃度が下がるために、ほとんどの場合、特に高温域で伝導度が低下する(Kukinoら,*Solid State Ionics*, **176**, 1845 (2005))。これに対し、リン酸二水素セシウム( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ )とピロリン酸シリカ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ )を物理混合し複合化した場合に、高温域でも伝導度が向上し、 $230^\circ\text{C}$ で約  $50 \text{ mS cm}^{-1}$ の伝導度を示すことを、本研究代表者らは初めて見いだした(固体高分子電解質ナフィオンは  $80^\circ\text{C}$ で約  $100 \text{ mS cm}^{-1}$ )。これは、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ と $\text{SiP}_2\text{O}_7$ の界面に新規な伝導相 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が形成されることが要因であること、またこの界面に形成された

$\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が特異的に高い伝導度を示すことが示唆されている(Matsuiら, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A339 (2006))。これらの研究では、粉末を加圧して整形する圧粉体電解質を用いているが、実行抵抗の低減には薄膜化が必須である。そこで本研究では、多孔質無機薄膜と無機酸素酸塩を複合化することにより、十分な機械的強度を有し、高い伝導度を示す複合体薄膜電解質の開発を目的とした。

## 2. 研究の目的

本研究で対象とする無機酸素酸塩電解質では、マトリックス材料との複合化により、伝導相/マトリックス界面での相互作用がプロトン伝導に寄与し、伝導率と熱的安定性の向上が期待できる。特定の無機酸素酸塩と酸化物マトリックス材料とのヘテロ界面に形成される界面相により、伝導度が飛躍的に上昇する機構について研究を進めることを目的とした。また、高い伝導度を示す複合体電解質の開発を目的とし、薄膜電解質への研究の展開として、細孔径や細孔容量、三次元構造を制御したマトリックス薄膜に伝導相を含浸することにより、強固な電解質骨格をもち、伝導相/マトリックス界面相互作用による高い伝導性を示す薄膜複合体を開発し、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で作動する中温作動型燃料電池への応用を目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 界面伝導相の解析とキャラクターゼーション

研究代表者らのこれまでの研究で、リン酸二水素セシウム( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ )とピロリン酸シリカ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ )を複合化した場合に、新しい伝導相 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が界面に形成され、ピロリン酸シリカとの界面相互作用による高伝導相の形成が示唆されている。この界面伝導相の解析をおこなうために、球状単分散 $\text{SiO}_2$ を使用し、リン酸処理をおこなうことにより表面に $\text{SiP}_2\text{O}_7$ 相を形成させ、これと $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ を混合し熱処理することにより、圧粉体電解質を作製し伝導度を測定した。混合比を変えて伝導度を測定し、有効媒質近似(Furusawaら, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60** (1991) 1666)により界面相の解析をおこなった。有効媒質近似は、リン酸処理 $\text{SiO}_2$ の周りを高伝導相の $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が均一に被覆するモデルであり、界面相の割合と伝導率をフィッティングパラメータとし、伝導相の体積比を変えて測定した伝導度にフィッティングすることで、界面相割合と伝導率を求める方法である。

### (2) 薄膜複合伝導体の作製と燃料電池への展開

多孔質薄膜を利用した薄膜電解質の調製法を検討した。三次元網目構造をもつ繊維状の  $\text{SiO}_2$  フィルタおよびこれをリン酸処理することで電解質骨格を形成する手法を用いた。シリカファイバーとして Quartz Fiber Filter (ADVANTEC MFC Inc.) を使用し、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  を  $160^\circ\text{C}$  で熔融含浸させることによって  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$  ファイバー膜を作製した。膜厚は走査型分析電子顕微鏡 (SEM-EDX, Hitachi S-4700) 観察により求めた。電気化学測定用試料には、作製した膜に電極として白金カーボンペーパー (米国エレクトロケム社製、白金担持量:  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ ) をホットプレスによって圧着した膜電極接合体 (MEA) を作製し使用した。比較として  $\text{SiO}_2$  粉末 (Tosoh Silica, NIPGEL AY-200) を支持マトリックスとして用いた圧粉体電解質を作製した。 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  と  $\text{SiO}_2$  のモル比が 1/4 で混合し、白金カーボンペーパーとともに一軸成型プレスをおこなうことによって  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$  圧粉体の MEA を作製した。

電気化学測定は周波数応答解析装置 (Solartron 1260) およびポテンショ/ガルバノスタット (Solartron 1287) を用いて伝導度測定および発電特性評価をおこなった。伝導度測定は交流インピーダンス法によっておこない、30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  雰囲気下で  $100\text{--}260^\circ\text{C}$  の温度範囲における伝導度の温度依存性を評価した。発電特性評価は作製した MEA のアノードおよびカソードに 70%  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、70%  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ供給し、電流-電圧特性および電流-出力特性、交流インピーダンス測定、一定電流通電下における端子電圧の経時変化の測定をおこなった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 界面伝導相の解析とキャラクターゼーション

球状単分散  $\text{SiO}_2$  にリン酸処理を施したマトリックス (以下 P- $\text{SiO}_2$ ) と処理なしの  $\text{SiO}_2$  を用いて、界面伝導相の伝導度への影響を比較した。まず、球状単分散  $\text{SiO}_2$  のリン酸処理方法について、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  モル比が 1 より大きい場合は  $\text{SiO}_2$  の形状が崩れたが、0.4 より小さい場合には形状を維持して P- $\text{SiO}_2$  が調製できた。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を図 2 に示す。また、X 線光電子分光法 (XPS) により、P- $\text{SiO}_2$  の表面における P/Si 比を求めたところ、リン酸量の増加により、P/Si 比が増加し、表面のリンの量を増加させることができた。

100 nm および 500 nm の単分散  $\text{SiO}_2$  をリン酸処理した P- $\text{SiO}_2$  と  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  との体積比を変えて複合体を作製し、 $160^\circ\text{C}$  で伝導度を測定した結果を図 3 に示す。図中の実線は界面伝導相が存在する条件で有効媒質近似によりフィッティングした結果であり、P- $\text{SiO}_2$  の体

積比に対して最大値を持つことが示されている。また、P- $\text{SiO}_2$  の粒径の効果は、同じ体積比でも粒径の小さい P- $\text{SiO}_2$  を用いた場合に伝導度が高くなることから、P- $\text{SiO}_2$  単位体積当たりの界面量が多い方が高い伝導度を示しており、界面伝導相の効果が表れているものと考えられる。

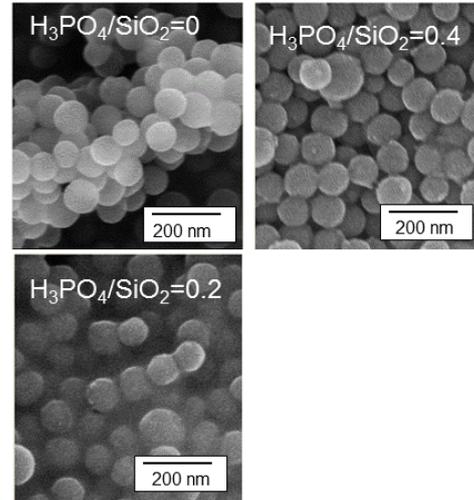


図 2 リン酸処理した球状単分散  $\text{SiO}_2$

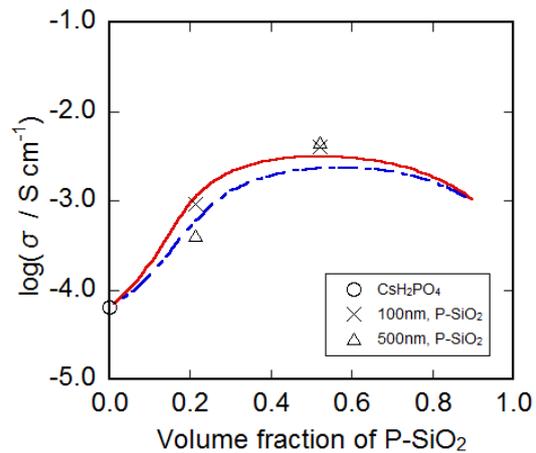


図 3  $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{P-SiO}_2$  複合体電解質の伝導度と P- $\text{SiO}_2$  体積比の関係。有効媒質近似による伝導度フィッティング結果：赤実線はリン酸処理した 100nm  $\text{SiO}_2$ 、青破線はリン酸処理した 500nm  $\text{SiO}_2$  をマトリックスに用いた場合。

一方、図 4 に示すように、リン酸処理をしていない球状単分散の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  を複合化した複合体電解質の伝導度は、 $\text{SiO}_2$  の粒径によらず  $\text{SiO}_2$  の体積比で変化し、ある体積比で急激に低下する挙動を示した。これは、伝導度の低い  $\text{SiO}_2$  がある一定以上の体積を占めると、伝導相間の伝導経路が断絶するパーコレーション的な挙動である。また界面伝導相がない条件での有効媒質近似適用の結果がよく一致しており、リン酸処理をしない  $\text{SiO}_2$  と複合化した場合には、界面伝導相が形成されないことが示唆された。

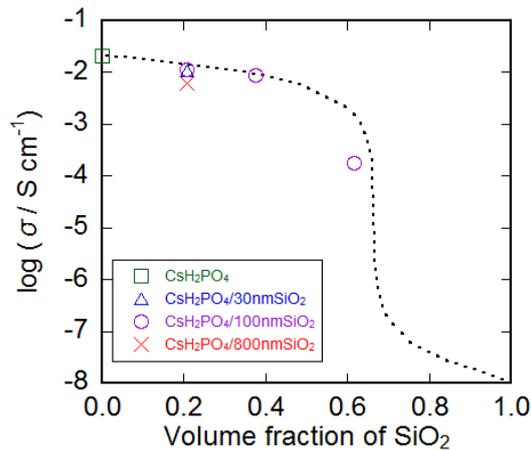


図4 CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>複合体電解質の伝導度とSiO<sub>2</sub>体積比の関係。破線は有効媒質近似による伝導度フィッティング結果。

(2) 薄膜複合伝導体の作製と燃料電池への展開

シリカファイバーにCsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を熔融含浸させることで作製したCsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ファイバー膜を用いたMEA断面のSEMおよびエネルギー分散型X線分析(EDX)像を図5に示す。SiをマッピングしたEDX像から、複合体膜の膜厚を求めた。使用するシリカファイバー膜の厚さを変えることによって70-150 μmの複合体膜を作製することができ、圧粉体と比較して薄膜化することに成功した。さらにEDXの測定結果からP/Si = 1.5であることがわかった。

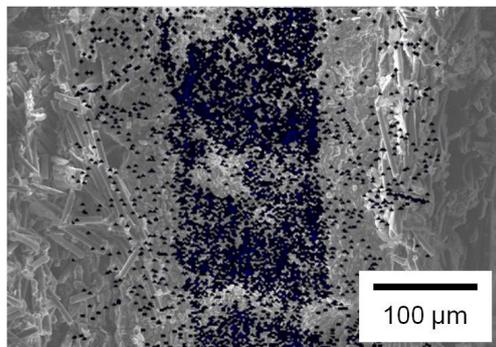


図5 MEA断面のSEM-EDX像:Siマッピング

作製した70 μmと150 μmのCsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ファイバー膜を電解質として用いた燃料電池の発電特性を調べた。200°CにおけるI-V特性およびI-P特性を図6に示す。開回路電圧(OCV)は0.93 Vとなり、十分高い値が得られたことから、緻密な電解質が調製できていると判断される。最大出力密度は膜厚が150 μmのとき72 mW cm<sup>-2</sup>、70 μmのとき105 mW cm<sup>-2</sup>となり、いずれも高い発電性能を示した。高いプロトン伝導性を示す薄膜電解質を使用することで電解質による実効抵抗を低減することができたためと考

えられる。そこでOCVにおける交流インピーダンス測定の結果から、電解質膜の面積抵抗(ASR)を算出した。200°Cにおける膜厚、伝導度、ASRを表1に示す。比較としてCsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>圧粉体の値を示す。薄膜化により圧粉体電解質と比較して大幅にASRを低減することに成功した。

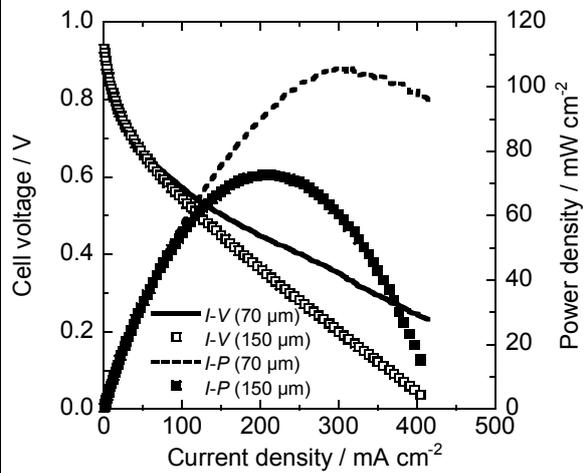


図6 膜厚70 μmと150 μmのCsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ファイバー膜電解質を用いた燃料電池の電流-電圧特性および電流-出力特性

表1 CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>複合体電解質の伝導度および面積抵抗

電解質	モ ル 比	膜厚 / μm	伝導 度 / mS cm <sup>-1</sup>	ASR / Ω cm <sup>2</sup>
CsH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ファイバー膜	3/4	150	21	0.73
CsH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ファイバー膜	3/4	70	22	0.32
CsH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 圧粉体	1/4	1200	44	2.7

電解質の機械的強度および熱安定性を評価するために、150 μmのCsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ファイバー膜を用いた燃料電池に一定電流(100 mA cm<sup>-2</sup>)を通電し、端子電圧の経時変化を測定した。その結果を図7に示す。測定開始から約15時間は徐々に端子電圧が上昇し、その後安定した。100 mA cm<sup>-2</sup>の一定電流通電下において50時間安定に発電することが可能であった。この長時間発電前後のI-V特性を測定したところ、長期発電後にI-V特性が向上していることが分かった。

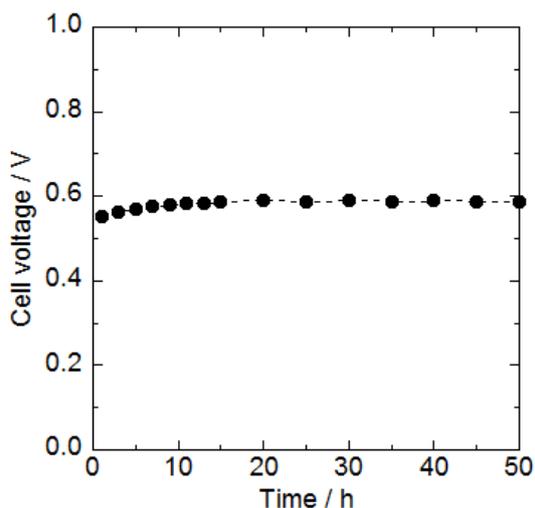


図7 CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ファイバー膜を電解質として用いた燃料電池の一定電流通電下における端子電圧の経時変化

そこで OCV における交流インピーダンス測定によって電極反応過電圧および電解質の実効抵抗の解析を行った。長時間測定前後のインピーダンスプロットを図8に示す。電解質のオーム抵抗は測定前後において一定であったことから作製した薄膜電解質が機械的強度および熱安定性が十分高いことがわかった。さらに電極反応過電圧が低減されていることから、長時間発電中に電解質と電極の接触が良好になり、電極における三相界面が増加したことが考えられる。このことから電極構造の最適化により三相界面を増大させることで、さらに高い発電性能を期待できることが示唆された。

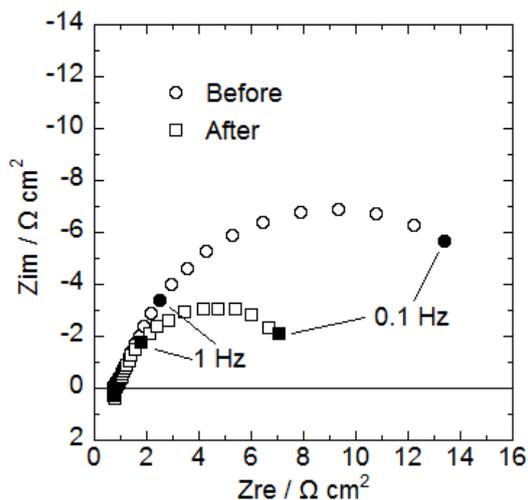


図8 CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ファイバー膜を電解質として用いた燃料電池の長時間発電前後のインピーダンスプロット

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① K. Sukegawa, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, and S. T. Oyama, "Intermediate-Temperature Fuel Cells Employing Thin Electrolytes Consisting of CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-based Composites", submitted to Journal of the Electrochemical Society

〔学会発表〕(計 1 件)

- ① 助川 和也、菊地 隆司、高垣 敦、Oyama S. T、中温作動型燃料電池用リン酸塩複合体電解質の薄膜化に関する研究、化学工学会 第 77 年会、I216、東京、2012.3.15～17

〔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〕

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 隆司 (KIKUCHI RYUJI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40325486