

中温作動型燃料電池にむけた無機非晶質電解質材料の開発

辰巳砂昌弘・忠永清治

大阪府立大学大学院工学研究科
599-8531堺市中区学園町1-1

Development of Inorganic Amorphous Electrolytes for Fuel Cells Used at Intermediate Range Temperatures

Masahiro TATSUMISAGO and Kiyoharu TADANAGA

Osaka Prefecture University
Gakuencho Sakai, Osaka 599-8531

Polymer electrolyte-type fuel cells (PEFCs) that can operate in the medium temperature range with little humidification are strongly desired. Proton conductors based on inorganic amorphous materials, which are key materials to realize those PEFCs, have been widely investigated. We have developed a series of inorganic-organic hybrid and composite electrolyte materials derived from a sol-gel technique. In the present paper, preparation and characterization of our proton conducting materials and their application to fuel cells used under medium temperatures were reviewed.

Key words: proton conduction, PEFC, sol-gel method, inorganic-organic hybrid, composite

1. 緒 言

全固体型燃料電池は、環境にやさしく、高効率発電が可能な次世代エネルギーデバイスとして活発に研究がなされている。とりわけ、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、起動停止時間が短いことから、自動車用電源や家庭用コージェネレーション用電源としての応用が期待されている。PEFCにおいては通常有機高分子膜が電解質として用いられているが、そのために作動条件が100°C以下かつ高加湿下に限られている。しかし、作動温度を100°C以上のいわゆる中温にすることができれば、Pt触媒のCO被毒の低減やエネルギー利用効率の向上などが見込める。また、低加湿下もしくは無加湿下での作動が可能になれば、加湿器が不要になるため、エネルギーとスペースの節約になる。そのような観点から、中温、低加湿あるいは無加湿で作動する燃料電池の出現が強く望まれている。

固体高分子形燃料電池の電解質材料として、無機-有機ハイブリッドやコンポジットといった、いわゆる無機-有機複合系材料が注目されている。有機高分子のもつ柔軟性や成膜性を残したまま、無機材料のもつ耐熱性や保水性を高めることができれば、100°C以上の中温において、低加

湿あるいは無加湿で燃料電池を作動させることが期待できるからである。

本稿では、ゾルゲル法を用いたプロトン伝導体に関する筆者らの研究成果を中心に、無機非晶質系をベースとするハイブリッドおよびコンポジット電解質材料を紹介する。これら無機-有機複合系電解質膜の材料物性と中温作動型PEFCへの応用可能性について述べる。

2. ゾルゲル法によって作製したプロトン伝導性無機固体材料

ガラスをはじめとする無機非晶質材料はいわゆる開放構造をもつため、対応する結晶と比べて一般に高いイオン伝導性を示す。ゾルゲル法は、比較的低温で無機多孔質非晶体を得ることができるので、プロトン伝導材料の合成手法として適している。ここではまず、ゾルゲル法についてその概略を示す[1]。ゾルゲル法では、一般に出発原料として金属アルコキシドを用いるが、これをアルコール中で加水分解し、徐々に重縮合反応を進行させる。はじめは無機微粒子が溶媒中に分散したゾル状態であり、反応が進行して重合度が高くなり無機骨格が発達すると流動性

を失ってゲルとなる。この状態を「ウェットゲル」と呼び、ゲル内には大量の溶媒が含まれている。ウェットゲルを乾燥することによって、溶媒がほとんど留去された多孔質の「ドライゲル」と呼ばれる状態になる。このドライゲルを熱処理することによって緻密なガラスにすることができ、また、出発原料の選択によっては無機-有機複合体を得ることができる。

筆者らは、ゾル-ゲル法でシリカガラスを作製する過程で生成するシリカゲル材料がナノメートルオーダーの親水性連続細孔を有することに注目し、表面水酸基を有するこの細孔をプロトン伝導経路として利用することを考えた。そして、まずリンモリブデン酸のようなヘテロポリ酸をドーパしたシリカゲルを作製した[2]。この複合ゲルの導電率は相対湿度依存性を示し、室温、加湿下では 10^2 Scm^{-1} の高い値を示すことを見出した[2, 3]。ヘテロポリ酸は非常に優れたプロトン源であり、その後ゲル、ハイブリッド、有機高分子などの様々な系でドーパントとして用いられている[4]。また、様々な酸や塩をドーパしたシリカゲルをゾル-ゲル法によって作製したところ、ヘテロポリ酸だけでなく、過塩素酸や硫酸、リン酸など、水化物を形成しやすいプロトン酸をドーパしたシリカゲルは、ドライゲルであっても高い導電率を有することが明らかになった[3, 5]。このような酸をドーパしたシリカゲルは室温で 10^2 Scm^{-1} 程度の高い導電率をもつため、湿度センサやエレクトロクロミック表示素子、電気二重層キャパシタなど、いわゆるイオニクス素子への応用が図られた[2, 6]。

一方、燃料電池への応用をめざした材料として、筆者らは、プロトン酸をドーパした様々な細孔構造をもつシリカ系ゲルをゾル-ゲル法を用いて合成し、中温・低加湿条件下における導電性を評価した[7]。その結果、規則的なメソ細孔を有するメソポーラスシリカやランダム細孔を多数有する多孔化シリカは、高加湿下では高いプロトン伝導性を示すものの、中温・低加湿下においては導電率が低下した。一方、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ とリン酸から作製した $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (ホスホシリケート)系ゲルは、中温で高い導電率を長時間維持することを見出した[8]。例えば、 P/Si (原子比)=0.5組成のホスホシリケートゲル(最終熱処理温度 150°C)は、 130°C 、相対湿度0.7%という中温、極低加湿の条件下で、 10^3 Scm^{-1} 以上の導電率を長時間維持した。シリカゲルにリン酸を含浸しただけでは、 130°C の加熱によって細孔中の水が蒸発し、導電率が低下するのに対し、シリカ骨格中にリン酸基が導入されたホスホシリケートゲルの場合には保水性が

高まって、相対湿度0.7%という僅かな加湿においても導電率の低下が抑制されると考えられる。

3. 無機-有機ハイブリッド電解質

前節では、ゾル-ゲル法を用いたプロトン伝導性シリカ系ゲルの作製について述べた。ここで用いた $\text{Si}(\text{OEt})_4$ のような4官能アルコキシドの代わりに、 $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ のようなSi-C結合で繋がった有機基Rをもつ3官能アルコキシドを用いると無機-有機ハイブリッドが得られる。シロキサン骨格を持つ無機-有機ハイブリッドはORMOSIL(Organic modified silicate)と呼ばれ[9]、有機ポリマーと無機ガラスを結ぶ中間的な材料である。無機-有機ハイブリッドの中で、プロトン伝導材料は2つのタイプに大別できる。すなわち、有機基の先端にプロトン源をもつタイプと、プロトン源はあくまでも無機骨格が担い、有機官能基は機械的柔軟性を与える役割のみを果たすというタイプである。

前者の場合、有機官能基として先端にアミノ基を有するシロキサンに様々なプロトン酸を加えたハイブリッドが研究されており、これはAMINOSILと呼ばれている。代表的な系として、 $\text{SiO}_{3/2}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{-(HX)}_x$ ($\text{HX}=\text{HClO}_4$, HCF_3SO_3 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4)などがある[10]。塩基性有機官能基の代わりにスルホ基やホスホリル基のような酸性基をもつハイブリッドも報告されている。代表的な系として、ベンジルスルホン酸を有機官能基として有するポリシルセスキオキサンがある[11]。酸性基を有するポリシロキサンは、通常高加湿下でのみ高いプロトン伝導性を示すのに対し、塩基性基を有するシロキサンとプロトン酸からなるハイブリッドは分子水をまったく含まない無水系での使用が可能である。例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン (APTES) と硫酸から作製した無機-有機ハイブリッド膜は、 150°C 、無加湿条件下で 10^3 Scm^{-1} 以上の高いプロトン伝導性を示す[12]。図1に、筆者らが合成したポリアミノプロピルシルセスキオキサン(PAPS)・ $x\text{H}_2\text{SO}_4$ 系ハイブリッド膜の無加湿条件下での導電率の温度依存性を示す。導電率は硫酸の含量に大きく依存し、 $x=1.0$ の組成では、 200°C で $2 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示している。X線回折測定から、この膜は図2のように、外側にアミノ基と硫酸からなる塩を有したロッド状ポリシロキサンの積層によって形成されたヘキサゴナル構造を有していることがわかった[12]。プロトン伝導には、ナノメートルサイズのロッド間に存在する HSO_4^- イオンが重要な働きを

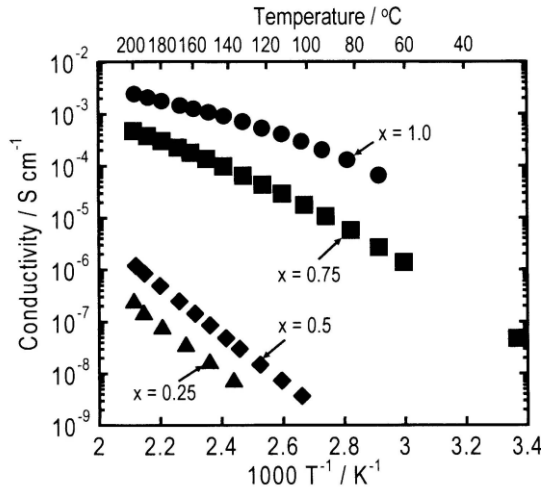


図1. PAPS・ $x\text{H}_2\text{SO}_4$ 系ハイブリッド膜の無加湿条件下での導電率の温度依存性

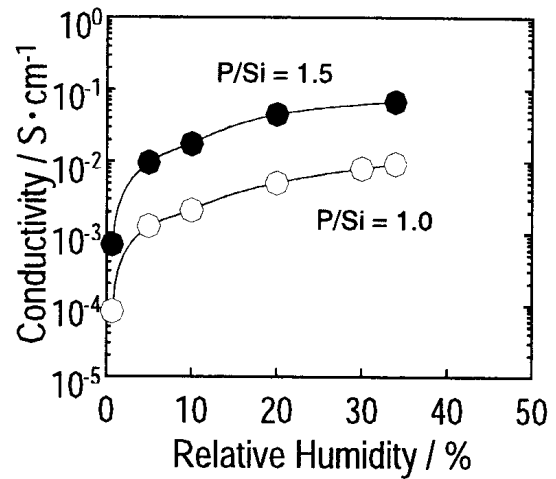


図3. PGPS系ハイブリッド膜の130°Cにおける導電率の相対湿度依存性

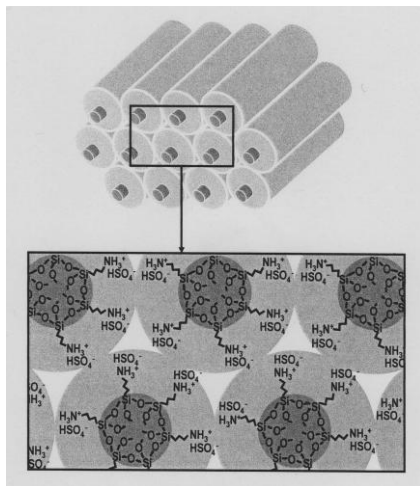


図2. PAPS- H_2SO_4 系ハイブリッド膜の構造モデル

しているものと考えられる。

有機官能基が機械的柔軟性を与えるために用いられるタイプの例として、前節で示したシリカ系ゲルのハイブリッド化があげられる。筆者らは、ホスホシリケートゲルの無機-有機ハイブリッドとして、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ の代わりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) のような親水性末端基を有するアルコキシドを出発原料とする非晶質膜を作製した[13]。図3に、組成比GPTMS : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4=0.75$, P/Si=1.0,1.5のハイブリッド膜の130°Cにおける導電率の相対湿度依存性を示す。ポリグリシドキシプロピルシルセスキオキサン (PGPS) ベースのPGPS- SiO_2 - H_3PO_4 系無機-有機ハイブリッドにおいては、湿度が0.7から5%に増加すると導電率が急激に増大し、その後も緩やかに増大している。P/Si比の大きい方が導電率は

高く、相対湿度5%以上でP/Si=1.5の膜は 10^2 S cm^{-1} 以上の高い導電率を示している[13]。本系の中温におけるプロトン伝導は、主として膜中に存在する H_3PO_4 によるものと考えられる。

PGPSベースの無機-有機ハイブリッド膜を用いた燃料電池の発電特性を図4に示す[14]。ここでは、厚さ約250 μm の膜を用い、130°C、相対湿度17%で作動させた場合の電流-電圧特性を示している。膜電極複合体(MEA)は、ハイブリッドの前駆体ゾルを白金担持カーボンシートに含浸させ、ホットプレスすることで作製した。OCVは約0.88V、電力密度は最大約50 mW cm^{-2} が得られた。このセルはまた、120°C、相対湿度10%の条件下において、100時間以上連続的に作動することも確認された。

ハイブリッド膜は膜厚をそのまま薄くすると機械的強度に問題を生じるが、ガラス繊維の不織布であるガラスペ

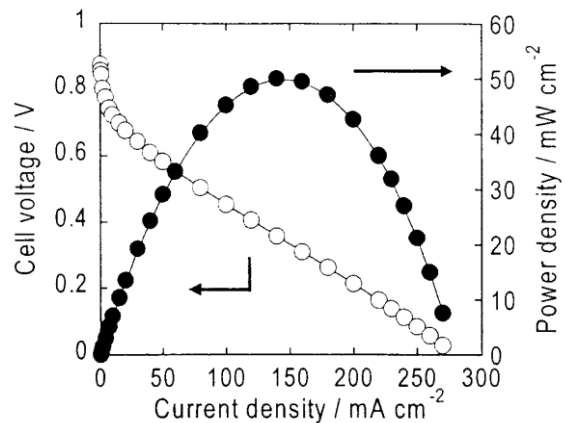


図4. PGPS系無機-有機ハイブリッド膜を電解質として用いた燃料電池の電流-電圧特性 (130°C, 17%RH)

ーパーに埋め込むことで、 $100\mu\text{m}$ 以下の薄い膜が得られた[15]。この膜を用いて作製した燃料電池は、 120°C 、相対湿度10%の条件下において、 100mWcm^2 を越える高い電力密度で発電可能であった。

4. ホスホシリケートゲル有機ポリマーコンポジット電解質

第2節で示したホスホシリケートゲルをポリイミドなどの耐熱性有機ポリマーと複合化することによって、プロトン伝導性コンポジット膜が得られている[16]。筆者らは、この膜がホスホシリケートゲル同様、中温、極低加湿で高い導電率を長時間保持することを示した。

P/Si=1.0組成のホスホシリケートゲル粉末をポリイミド前駆体と混合し熱処理することによって作製したシート状のコンポジット膜の導電率の低加湿下での温度依存性を図5に示す[17]。ポリイミドを25重量%含む膜に対し、水蒸気分圧を18および55 mmHgと一定にして測定した。いずれの加湿条件の場合も、測定温度域において比較的高い導電率を示している。また、温度上昇に伴い、一旦 80°C 前後で導電率の極小が見られ、その後導電率は上昇してゆく。これは、 80°C 付近でプロトン伝導機構が変化するためと解釈される。すなわち、この温度以下では膜中の分子水を介したプロトン伝導が、この温度以上では H_3PO_4 によるプロトン伝導が支配的と考えられる。

これら無機-有機複合系コンポジット膜を電解質として

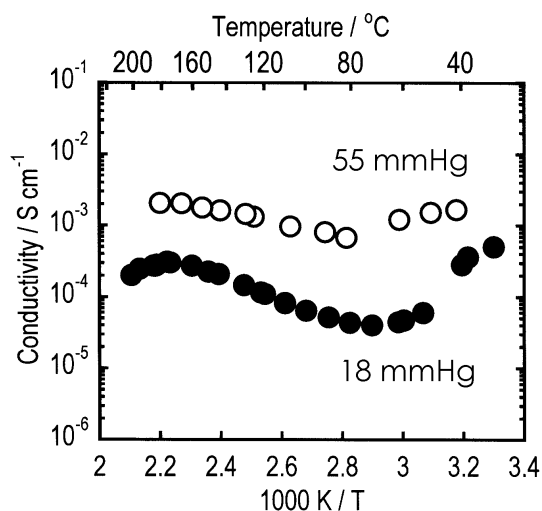


図5. ポリイミド-ホスホシリケートゲルコンポジット膜の低加湿条件下での導電率の温度依存性

用いた燃料電池の中温・低加湿条件下での発電特性を検討した[18]。MEAの作製には、ハイブリッド膜の場合と同様、ホスホシリケート前駆体ゾルをバインダーとして用いた。図6には、ポリイミドを25%分散したP/Si=1.0のホスホシリケートゲルコンポジット膜を電解質として用い、水素をアノード側に、空気をカソード側に流した燃料電池の電流-電圧特性を示す。ここでは、 30°C で相対湿度75%、 80°C で相対湿度42%、および 180°C で相対湿度2%での結果を示している。 30°C および 80°C において、OCVが 0.8V 以上あったのに対し、 180°C 、相対湿度2%ではOCVが 0.67V に低下した。空気-水素系における理論値よりも低い値をとるのは、ガスのクロスオーバーによるものと考えられる。最大出力密度は、 $13\sim 23\text{mWcm}^2$ という値で、温度上昇に伴って低下する傾向が見られるが、 180°C 、相対湿度2%という中温・低加湿条件下で発電することが明らかになった。

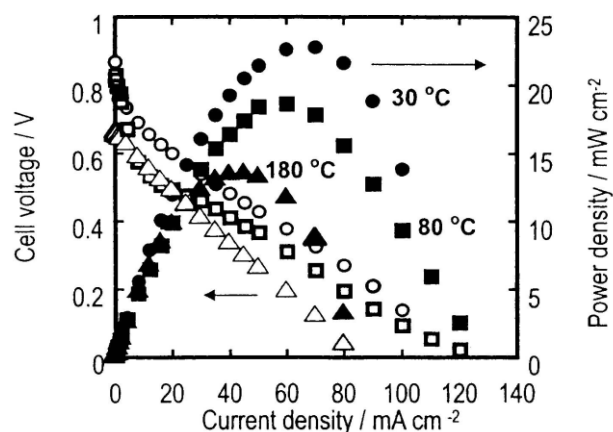


図6. ポリイミド-ホスホシリケートゲルコンポジット膜を電解質として用いた燃料電池の電流-電圧特性

無加湿条件下での発電結果の一例として、図7には、 30°C 、乾燥ガス雰囲気下において、燃料電池の連続作動(電流密度 50mAcm^2 で1時間)を行った前後での発電特性を示す[17]。連続作動前は、OCVが 0.79V 、最大電力密度約 7mWcm^2 を示したが、連続作動後は、最大電力密度約 20mWcm^2 となり、連続作動によって特性の向上することが確認された。これは、連続作動によって生成した水が膜に供給されることによって電解質膜が加湿され、導電率が向上したためと考えられる。また、連続作動によってOCVが上昇していることも確認できる。さらに、連続作動後の燃料電池の特性は、図6で示した加湿ガス(30°C 、相対湿度75%)を用いた燃料電池の特性と同程度であることがわかる。これらのことから、このコンポジット膜を電解質膜

として用いた燃料電池は、自己加湿によって十分な加湿が行えるものと考えられ、無加湿発電が期待される。

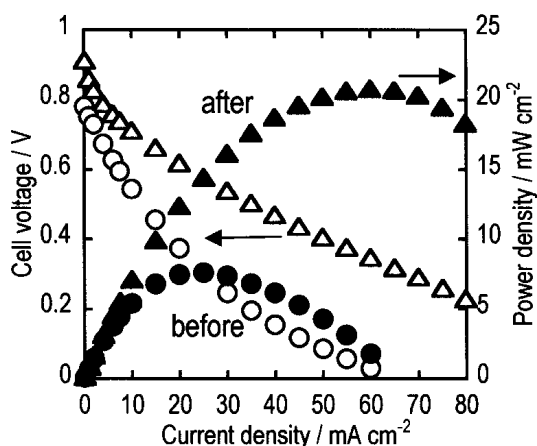


図7. ポリイミド-ホスホシリケートゲルコンポジット膜を電解質として用いた燃料電池の 30°C、無加湿条件下、1時間連続作動前後における電流-電圧特性。

5. おわりに

中温・低無加湿作動をめざした燃料電池に使用可能なプロトン伝導性複合系材料について、筆者らの研究経過を中心に述べた。中温域で使用するとなると、やはり有機高分子材料だけでは十分な特性を得るのは困難で、無機材料を如何に活用するかが重要なポイントになっている。無加湿から高加湿まで、また広い温度域にわたって安定に使用できる無機-有機複合系電解質材料の出現に期待がもたれる。

参考文献

1. 例えば、作花済夫、「ゾルゲル法の科学」、「ゾルゲル法の応用」アグネ承風社。
2. M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 484 (1989).
3. M. Tatsumisago, K. Kishida and T. Minami, *Solid State Ionics*, 59, 171 (1993).
4. I. Honma, Y. Takeda, and J.M. Bae, *Solid State Ionics*, 120, 255 (1999).
5. A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Chem. Lett.*, 1189 (1998).
6. A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Solid State Ionics*, 113-115, 97 (1998).
7. A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Solid State Ionics*, 139, 113 (2001).

8. A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 110, 131 (2002).
9. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, 681 (1985).
10. Y. Charbouillot, D. Ravaine, M. Armand and C. Poinignon, *J. Non-Cryst. Solids*, 103, 325 (1988).
11. I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J.Y. Sanchez and C. Poinignon, *Electrochim. Acta*, 37, 1615 (1992).
12. T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16470 (2006).
13. K. Tadanaga, H. Yoshida, A. Matsuda, T. Minami and M. Tatsumisago, *Chem. Mater.*, 15, 1910 (2003).
14. K. Tadanaga, H. Yoshida, A. Matsuda, T. Minami and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 176, 2997 (2005).
15. T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Matsuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 176, 3003 (2005).
16. A. Matsuda, N. Nakamoto, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 177, 2437 (2006).
17. K. Tadanaga, Y. Michiwaki, T. Tezuka, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, submitted for publication.
18. N. Nakamoto, A. Matsuda, T. Minami, and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 138, 51 (2004).