

中温域を目指した燃料電池用ガラス電解質の開発

兵庫県立大学

矢澤 哲夫

Glass electrolyte on fuel cell targetting for medium temperature region

Tetsuo Yazawa

University of Hyogo

1. はじめに

素子の全固体化は、真空管がトランジスターに代替することによってエレクトロニクスの大発展がもたらされた例を典型として極めて重要である。こうしたことは、イオン伝導を利用するイオニクス素子についても当てはまる。当該素子の安全性、信頼性、軽薄・短小化を高めるためにも、電池で汎用されている液体電解質に替わる、全固体電解質の実現が切望されている。ここに固体イオニクスという研究分野の応用面での重要性がある。これまで、固体イオニクス分野では大別して高分子系とセラミックス系とで研究開発が精力的に進められてきた。高分子系は100℃程度以下、セラミックス系は800℃程度以上の温度領域を使用ターゲットとしている。前者の代表例としてはパーフルオロ

系のもの、後者のそれはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)系のものを挙げることができる。しかしながら、100℃～600℃の温度領域(いわゆる中温域)で使用可能な高性能固体電解質が開発されていないのが現状である。ガラスによる固体電解質は、この温度領域への適用が期待されている。即ち、ガラスはこの程度の温度領域では通常安定であり、かつ液体を凍結したオープンな構造を有しているために適当な導電種を適当量含んだ組成のガラスは極めて高いイオン伝導性を示すことが明らかにされている¹⁾。また、セラミックス系材料に存在する粒界がないのも高伝導に寄与する大きな要因である。加えて、ガラスは成形性に富み、薄膜化が容易であり、化学組成の幅広い選択による特性値の制御が容易等の全固体素子化に向けての有利な特長を兼ね備えている。

こうしたガラス系電解質の応用として重要なのが中温域で使用可能な燃料電池用固体電解質であり、かかる温度領域で使用可能な 10^{-1}S/cm 程度以上の導電率を持ったものの開発が切

〒671-2201 姫路市書写 2167

TEL 0792-67-4896

FAX 0792-67-4896

E-mail: yazawa@eng. u-hyogo. ac. jp

望されている。この場合、対象となる導電種は通常、 H^+ ないしは O^{2-} である。上述したように、中温域というのは、 $100^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ に及ぶ非常に広い温度領域を対象としているため、本稿では $100^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ をターゲットとする領域（低中温域）と、 $400^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ （高中温域）をターゲットとする領域に分けて述べる。高分子系のものに対しては、温度上げることが、セラミックス系のものについては温度を下げるものが喫緊の課題である。

2. 低中温域用ガラス電解質

周知のように $80^{\circ}C$ 程度以下では、パーフルオロ系のナフィオン膜が既に実用化されているが、当該膜よりも安価で耐熱性、耐有機溶剤性を持った電解質の研究・開発が切望されている。特に高導電性、耐熱性、化学的耐久性を有する固体電解質膜が開発されると燃料電池の運転温度が $100^{\circ}C$ 以上、好ましくは $150^{\circ}C$ 以上の、いわゆる中温域での使用が可能となり、廃熱の有効利用によるシステム全体の効率が向上すると考えられている。また、液体燃料の利用の一つの方法として期待されている直接メタノール型燃料電池（DMFC）の開発においても、現状のパーフルオロ系の固体電解質では膨潤による燃料のクロスオーバー等が課題となっており、メタノールに対して膨潤のない電解質の開発が望まれている。本稿では筆者らが開発を進めている表面改質型多孔質ガラス電解質及び有機無機ナノハイブリッド型ガラス電解質について述べる。

2.1 表面改質型多孔質ガラス電解質

当該電解質は、ナノレベルの細孔を有する多孔質ガラスの細孔表面に存在する反応性の高いシラノール基を、プロトン導電性の有機分子で改質して得られる。

具体的には、乾燥させた多孔質ガラスをトルエン、キシレン等の溶媒中で 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane などの S H 基を含んだ有

機ケイ素化合物とともに 15 時間程度還流すると、当該有機ケイ素化合物は多孔質ガラスの細孔内表面のシラノール基と反応し、S H 基を単分子、共有結合によってガラス表面に導入することが可能である²⁾。さらに、 H_2O_2 で S H 基を酸化することによって目的とするスルホン酸基を多孔質ガラス表面に導入できる。

即ち、4 nm の細孔径を有する多孔質ガラスの細孔表面にスルホン酸基を導入した固体電解質を作製すると（図 1）、プロトン導電率は、 $140^{\circ}C$ 、相対湿度 100% の条件下で $10^{-1} S/cm$ 程度の非常に高い値を示した³⁾。また、DMFC 用固体電解質への応用を考えて、当該電解質をメタノールの沸点（約 $65^{\circ}C$ ）で数時間加熱した後プロトン導電率を測定したが、導電率の低下は観測されなかったことからメタノールのような有機溶剤に対しても安定であり、DMFC 用固体電解質としてナフィオン膜を超える発電特性を有することも明らかにした（図 2）⁴⁾。

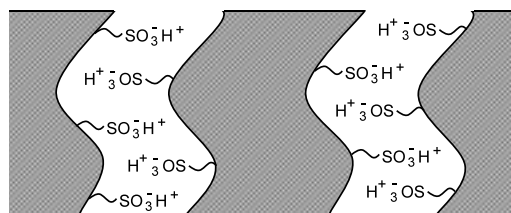


図1 スルホン酸基で表面改質した多孔質ガラス

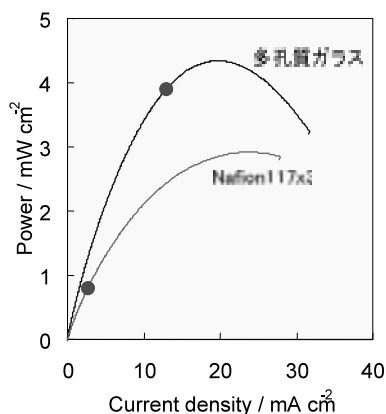


図2 DMFCにおける多孔質ガラス表面を改質した固体電解質膜とナフィオン膜の発電特性の比較⁴⁾

当該ガラスの発電モジュールを図3に示す。また、キャピラリー化することにより、単位体積当たりの膜面積を大きくすることができる⁵⁾。キャピラリーガラスの表面積は、直径(d)に反比例して大きくなる。当該ガラスキャピラリーによる膜モジュールを図4に示す。キャピラリーガラスの外径は1 mm、内径0.6 mm、細孔径は4 nmである。管外部には $\phi 0.2$ mmの金線を巻き付けたものを、内部には $\phi 0.2$ mmの金線6本のより線に金箔を巻いたものを電極とした。当該発電セル発電特性を図5に示す。

また、多孔質ガラス表面に導入した有機基の電子状態は、基板ガラスと表面有機基とが相互に独立しているので、DVX α のような第一原理計算の計算結果と非常に良く一致する⁶⁾。こうした方法も援用して今後さらなる高機能化が図られていくものと思われる。

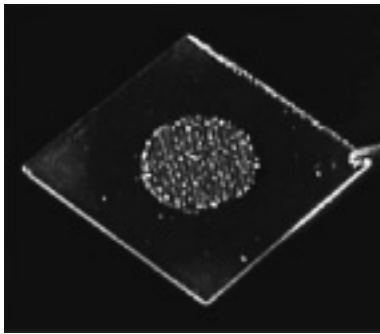


図3 多孔質ガラス板による発電モジュールの一例

2. 2 有機無機ナノハイブリッド型ガラス電解質

2.1の表面改質型多孔質ガラス電解質は、耐熱性、化学的耐久性は高いが、ガラスの細孔を表面改質しているために、柔軟性がなく使用中の割れ等の懸念がある。加えて薄膜化も困難である。さらに、表面にスルホン酸基を導入しているために低加湿域でのプロトン導電性に課題を有している。ここでは、こうした懸念のない、ゾルゲル法によって得られるリン酸型有機無機ナノハイブリッド電解質について述べる。まず、水素結合を駆動力とするナノハイブリッ

表1 膜のゾル組成⁵⁾

Composition (mol%)	Materials (molar ratios)					
	TEOS	PhTEOS	TMP	H ₂ O	HNO ₃	C ₂ H ₅ OH
90SiO ₂ -10P ₂ O ₅	0.654	0.164	0.182	4	0.01	10
80SiO ₂ -20P ₂ O ₅	0.534	0.133	0.333	4	0.01	10
70SiO ₂ -30P ₂ O ₅	0.430	0.108	0.462	4	0.01	10

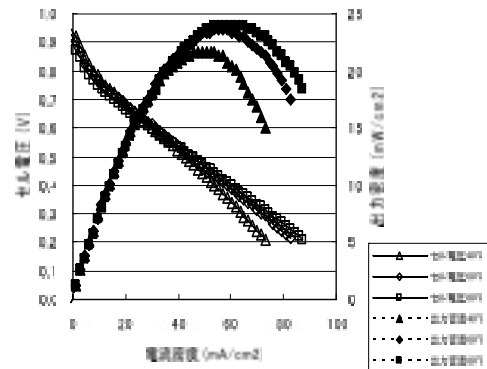


図5 多孔質ガラスキャピラリーによる発電性能 (100% RH, 100 kPa)⁵⁾

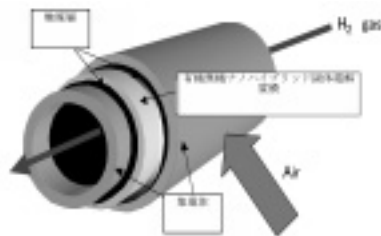


図4 多孔質ガラスキャピラリーによる発電セル⁵⁾



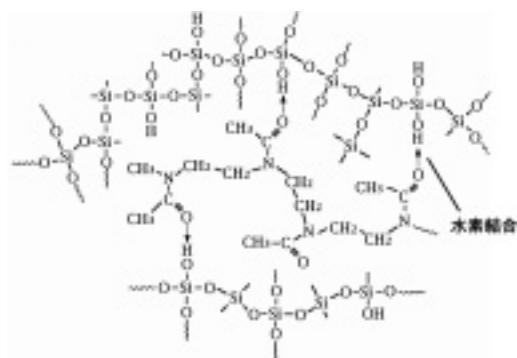


図6 水素結合によるシリカマトリックスと有機高分子とのナノハイブリッド化のコンセプト

ド化のコンセプトに基づき(図6), TEOS, PEG (分子量600)の系に, リン酸源としてPO(OCH₃)₃ (MPA)を添加し, 表1に示す組成について加水分解を行った。ここで, 3官能アルコキシシランとしてフェニルトリエトキシシラン, (PhTEOS)を用いるのは, 電解質の柔軟性を大きくするためである。その後, テフロン製シャーレ中, 40℃で反応させることによって試料を得た。当該試料のプロトン導電率を図7に示すが, リン酸の含有量に比例して導電

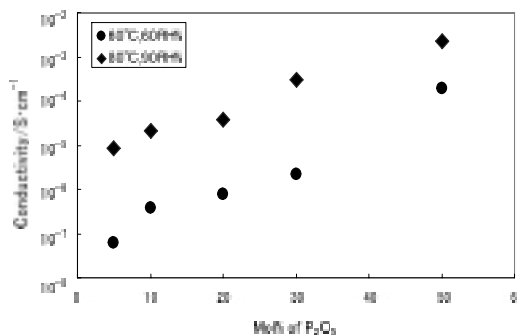


図7 P₂O₅の含有量とプロトン導電率⁷⁾

率は上昇する。70 SiO₂-30 P₂O₅の試料で, 80℃, 相対湿度90%, 10⁻⁴ S/cm程度のプロトン導電率が得た⁷⁾。

さらに, プロトン導電率と柔軟性を高めるために, シリカ源として3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (Gly-TMOS)を用いた有機無機ナノハイブリッド体の創製プロセスを図8に示す。即ち, Gly-TMOSの末端のエポキシ基と, 特に中温域で極めて重要なプロトン源となるポリリン酸 (PPA), ポリビニルホスホ

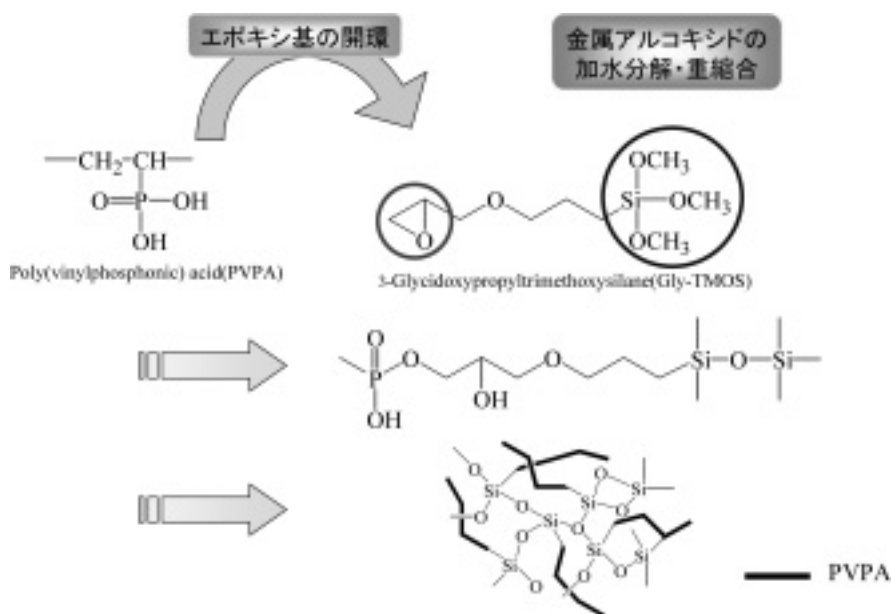


図8 シリカマトリックスとPVPAとのナノハイブリッド化

ン酸 (PVPA) を反応させることによってナノハイブリッド化を行う。さらに, Gly-TMOS の加水分解によって生成したシリカマトリックスのシラノール基と Gly-TMOS の酸素及びシロキサン結合の酸素との水素結合によって, 重畳的にナノハイブリッド化させる。この場合, エポキシ基とリン酸基のモル比を調整することにより, ハイブリッド体におけるリン酸基の数をできるだけ多く設定することができるようにする。さらに, 分子量 400 のポリエチレングリコールジメタクリレート (PDM) を 50 wt% 添加し, PDM の末端のジメタクリレート基を光重合させると, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ のモル比を 50 : 50 まで高めることが可能となる。当該電解質は, 105°C の高い温度領域においてドライ窒素気流中, 少なくとも 2 週間, プロトン導電率 10^{-4} S/cm 程度を維持し続けた (図 9)⁸⁾。また, リン酸源として PVPA を用いた系では, 図 10 に示すように, $X = 70$, 125°C , 相対湿度 30% で $1.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の高いプロトン導電率が得られている⁹⁾。なお図 9 中の組成は, Si と P の原子数比 $(100 - X) \text{ Si} - \text{XP}$ での X の値を示している。また, PVPA を用いることにより, 電解質の柔軟性は一層向上する (図 11)。さらに, 当該電解質の TG 測定の結果より, 200°C を超える耐熱性があると考えられる。また, 当該電解質を用いた発電評価の結果を図 12 に示す。性能向上のために, 触媒, 電極との密着性等の種々の改善すべき因子はあるが, 当該電解質を用いて実際に発電が充分可能であることを示している。

3. 高中温域用ガラス電解質 —結晶化ガラス電解質—

YSZ 系の固体電解質膜に取って替わるものとして, 最近ではランタンゲレート系の固体電解質が開発されつつあるが¹⁰⁾, 使用温度の下限が 700°C 程度であり, まだまだ高いと言える。使用温度が高い場合には勿論, 構成材料の制限, 特に安価なステンレス系材料の使用制限が

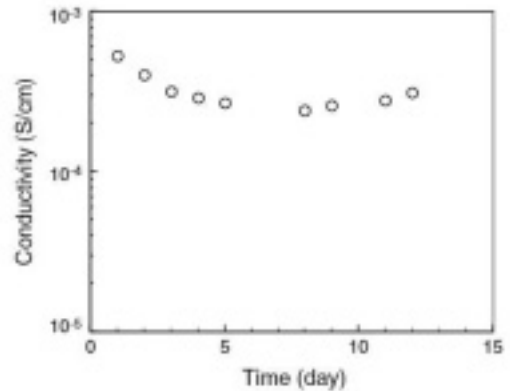


図 9 乾燥窒素気流中でのプロトン導電率の経時変化⁸⁾

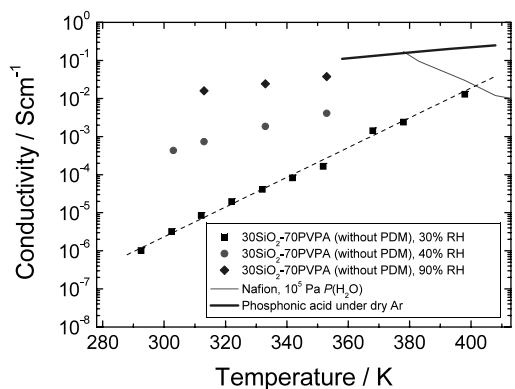


図 10 PVPA 膜の 30%, 90% R. H. 及びナフィオン膜, リン酸のプロトン導電率⁹⁾



図 11 PVPA を含有したシリカナノハイブリッド体の柔軟性

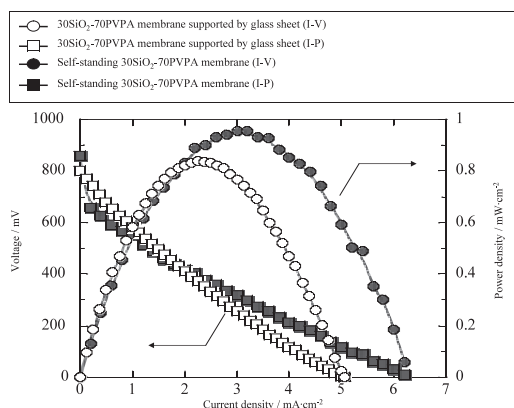


図 12 発電試験の一例

重大な問題となる。これらを解決するために、そもそもオープンな構造を有しているガラス材料に対する期待感は大きい。

筆者らは燃料電池向け材料開発の一環として、イオン導電体（電解質）にセラミックスを用いる固体酸化物形燃料電池（SOFC）に着目しており、なかでもシリケートをベースとする新規酸化物イオン（ O_2 ）導電体の開発、ならびに新規合成法の確立を目指した研究を実施している。現在までに良好な出力特性を示す SOFC の開発に成功しており、これまで知られていなかったシリケートベース電解質のポテンシャルの高さを明らかにしている¹¹⁾。また、最近の取り組みの一つとして、従来のセラミックス合成手法ではなく、一旦ガラス状態を経由するイオン導電性セラミックスの作製を行っている。つい最近、この手法により配向セラミックス電解質を得ることが可能となった。

SOFC は高温作動であるが故に発電効率が燃料電池の中で最も高い、種々の炭化水素（メタノール、天然ガス、石炭ガス化ガス等）が燃料として使用可能、また電極触媒として貴金属が不要であるという特長を持つ。近年は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が推進する実証試験も国内で始まっており、本格普及をにらんだ研究開発が実施されている。一方でセル構成材料（インターコネクタ等）の

材料選択性が狭く、高コストにつながることで、またセラミックスを用いることから昇降温時の熱衝撃に弱く、燃料電池セルの信頼性が市場導入レベルに達していないという問題点を有している。そこで最近では作動温度を幾分低温化（500～800℃）させることでこれらの点を解決しようとの動きがある。このような中温作動型 SOFC では、セル周辺の耐熱部品にステンレス鋼を採用できる、熱衝撃の負担が軽減されるというメリットがあるが、その実現のためには、YSZ に代表される既存の固体電解質に代わり得る、中温領域でイオン導電性に優れた電解質の開発が必須である。かつ希少元素、高コスト材料を使用しない電解質であることが望ましい。

筆者らの目標は、既存の PEFC や SOFC で達成できていない、中温領域（ここでは 100～600（C と定義）で $10^{-1}S$ （ cm^{-1} ）以上の実用的なイオン導電率を示す固体電解質を開発することである。特に普遍元素 Si をベースとし、資源的に有利なシリケートの利用をコンセプトとして掲げている。ここで紹介する新しいイオン導電性セラミックス、ランタンシリケート（LSO, 組成式 $La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$ ）はアパタイト構造を有する新しいタイプのセラミックス電解質である¹²⁾。図 13 に構造を示す通り、この材料中でシリカは SiO_4 四面体独立構造をとる。その四面体と La 元素との隙間の導電パスを介して酸化物イオン（ O^{2-} ）が高速に移動できる。さらに、導電性の活性化エネルギーが低い^{13,14)}という興味深い特徴があり、SOFC の低温作動化を考える上で非常に期待のもてる材料である。

筆者らは材料の緻密化、複数の微量カチオンのドーピング、ならびに最適な La 過剰量の導入という三つのコンセプトにより高導電率を示す LSO を開発した¹⁵⁾。作製したセラミックスは 800℃ において $73 mS$ （ cm^{-1} ）と良好な導電性を示した。この材料を電解質とする燃料電池は、図 14 に示す通り 800℃ で $0.25 Wcm^{-2}$ （電

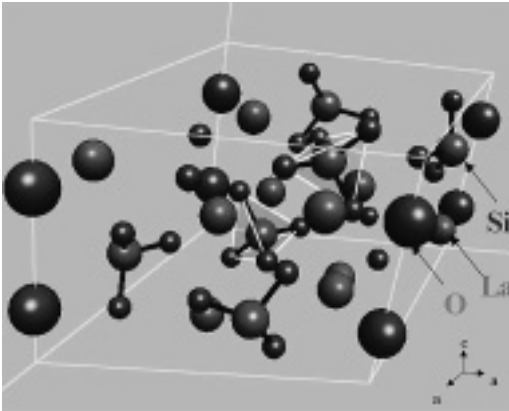
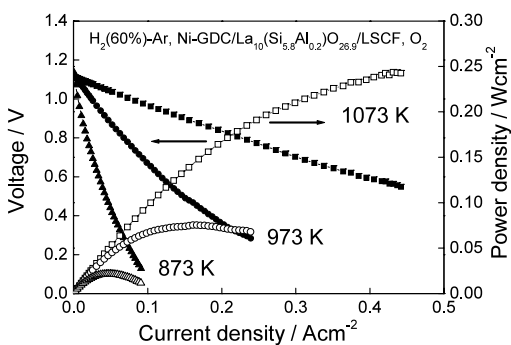


図13 ランタンシリケートの結晶構造

図14 ランタンシリケートの800℃における発電特性¹⁶⁾

解質厚み 0.7 mm) というほぼ実用レベルの出力を示した¹⁶⁾。

更なる出力特性向上のためには、優先配向を持ったランタンシリケート (LSO) を作製することが一つの有効な手段である。従来の単結晶作製や支持体上への高度配向膜作製の技術を持ってすればこのことは可能ではあるが、特殊な装置を必要とせず、シンプルなプロセスで配向性セラミックスが作製できれば工業的な意義は大きい。筆者らはガラス溶融並びにその後の結晶化プロセスに着目した。これはシリケート材料のもつ、構造の多様性という一つの重要な特長を利用したものである。即ち、シリケートはガラス状態をとり易いことから、ガラス状態を媒体とし、そこを場とする配向性結晶成長というものに取り組んだ。

牧島らによって報告されている結晶化ガラス $20 \text{ CaO}-10 \text{ Al}_2\text{O}_3-60 \text{ SiO}_2-10 \text{ La}_2\text{O}_3$ ¹⁷⁾ の結晶相は、ランタンシリケート電解質と同じアパタイト構造を持つカルシウムランタンシリケートであり、結晶化時に、表面に析出する結晶が配向性を示す。ここでガラスの結晶化条件、特に結晶化時の酸素分圧を精密にコントロールすることにより、そのような配向性固体電解質の合成が可能となった。LSO は非常に対称性の低い (異方性の高い) 固体電解質であり、導電特性の配向制御による影響は著しいものと思われる。

作製したガラスセラミックスの導電率は 800 (C において $9.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。結晶体の $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (同温度で $2.9 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) と比較すればかなり低い導電率ではあるが、組成が完全に一致しない状況を考えれば、良好な導電性を示しているものと考えられる。また配向度と導電率の間には明らかな相関があることが見出された。

次に全導電率に占めるイオン導電率の割合 (イオン輸率) を求めるために、酸素濃度電池の起電力測定を行った。800 (C におけるイオン輸率は 0.9 程度であり、 O^{2-} が主な電荷担体であることが判明した。厚さ 0.4 mm の電解質を用いた燃料電池も開発した。出力としてはかなり低いですが、各端子電圧において電流を安定に取り出すことができ、安定に動作する燃料電池が開発された。現在、組成制御による性能向上を目指した研究を行っている。

4. おわりに

無加湿、中温域でのプロトン導電ができる酸は現状ではリン酸に限定されるので、今後、低中温域用固体電解質としてリン酸をドーブした電解質の研究が精力的に展開されていくであろう。既にポリベンツイミダゾールにリン酸をドーブした電解質が開発されている¹⁸⁾。さらに、高温化を狙うとすれば、多孔質ガラスを含めた、シリカを中心とする無機マトリックスと

リン酸とのナノハイブリッド化は不可欠であろう。また、ゾルゲル法で得られたシリカ電解質は非常に高い柔軟性を有しているので、平板状での使用もさることながら、表面積を大きくするためには、電極、触媒を一体化したチューブ、とりわけ加工性と集電性を考慮に入れると、多孔質金属管上へコーティングしたチューブとしての応用展開は非常に興味深いものがある。また、「溶融ガラス作製」→「結晶化」というシンプルなプロセスで固体電解質を配向させて得られる高温域用固体電解質も重要である。このようなアプローチは当該固体電解質のみならず、配向制御により特性向上が見込めるあらゆる分野でも適用できる可能性がある。

参考文献

- 1) 例えば, 南努“ガラスへの誘い” p.124, 産業図書 (1993).
- 2) Caili Su, K. Kuraoka and T. Yazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 654.
- 3) T. Kikukawa, K. Kuraoka, M. Yamashita, K. Fukumi, K. Hirao and T. Yazawa, *J. Memb. Sci.*, 259 (2005) 161.
- 4) I. Ioroi, K. Kuraoka, K. Yasuda, T. Yazawa and Y. Miyazaki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (11) (2004) A 394.
- 5) 今西, 矢澤ら, 第13回燃料電池シンポジウム (2006. 5)
- 6) Y. Daiko, T. Yazawa et al, *J. Phys. Chem.*, 113 (2009) 1891
- 7) Y. Hamano, K. Yasuda, T. Yazawa and K. Kuraoka, *J. Materials Science*, 39 (2004) 7097.
- 8) K. Kuraoka, M. Sato, Y. Hamano, T. Ioroi, K. Yasuda and T. Yazawa, *J. Mat. Sci.*, 42 (2007) 2212.
- 9) T. Yazawa, T. Shoji, A. Mineshige, S. Yusa, M. Kobune and K. Kuraoka, *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1958.
- 10) T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3801 (1994).
- 11) A. Mineshige, T. Nakao, M. Kobune, T. Yazawa, and H. Yoshioka, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1009.
- 12) S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.*, 24 (1995) 431.
- 13) S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, and K. Itoh, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 507.
- 14) M. Higuchi, S. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, and K. Kodaira, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 73.
- 15) A. Mineshige, T. Nakao, Y. Ohnishi, M. Kobune, T. Yazawa, and H. Yoshioka, *Electrochemistry*, 77 (2009) 146.
- 16) A. Mineshige, T. Nakao, Y. Ohnishi, M. Kobune, T. Yazawa, and H. Yoshioka, to be submitted.
- 17) M. Uo, H. Seto, K. Morita, H. Inoue and A. Makishima, *J. Mater. Sci.*, 33 (1998) 749.
- 18) J. S. Wainright, J.-T. Weng, D. Weng, R. F. Savinell and M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (7) (1995) L 121.