

中温型燃料電池を可能にする固体酸タイプのナノ電解質膜

Nanomembranes of solid acid electrolytes as a key component of the intermediate-temperature fuel cell

藤川茂紀^{1,2}、国武豊喜^{1,2,3}

Shigenori Fujikawa and Toyoki Kunitake

1. 株式会社ナノメンブレ
(NanoMembrane Technologies, Inc.)
2. 独立行政法人理化学研究所 界面ナノ構造研究チーム
(RIKEN, Interfacial nanostructure research laboratory)
3. 財団法人北九州産業学術推進機構
(Kitakyushu Foundation for the Advancement of Industry Science and Technology)

Current fuel cell systems are dominated by low-temperature PEFC and high-temperature SOFC. Because of technical problems inherent in these systems, much effort has been devoted to development of new fuel cell systems that can be operated at the intermediate temperature range of 200-400°C. We propose that solid-acid-derived nanomembranes are particularly suitable for this purpose in the dry state at these temperatures. Silica-based double oxides metal phosphate compounds are converted to uniform, defect-free nanomembranes (thickness, 100 nm or less), which possess proton conductivity close to that of Nafion electrolyte membrane at 300-400°C. The conductivity depends on the nature of the chemical component and the membrane thickness. Percolation model can explain the thickness dependence of the proton conductivity of aluminosilicate nanomembrane and the presence of the pyrophosphate unit in the metal phosphate nanomembrane enhances the proton conductivity.

Keyword

nanomembranes, solid acid electrolytes, intermediate-temperature fuel cell, dry state, proton conductive

1. はじめに

よく知られているように、さまざまなタイプの燃料電池の中で、幅広い実用化を目前にしてもっとも活発に技術開発が行われているのは、低温型（PEFC）および高温型（SOFC）である。しかしながら、電解質膜の耐久性の向上や触媒コストの大幅な低減など解決すべき大きな課題がまだ残されており、それらの解決無くしては燃料電池がエネルギー産業変革の主役となるのは困難であると考えられている。図1に示すように、固体高分子型燃料電池（PEFC）は100°C以下の作動温度で使用され、固体酸化物型燃料電池（SOFC）は600°C以上での稼働である。

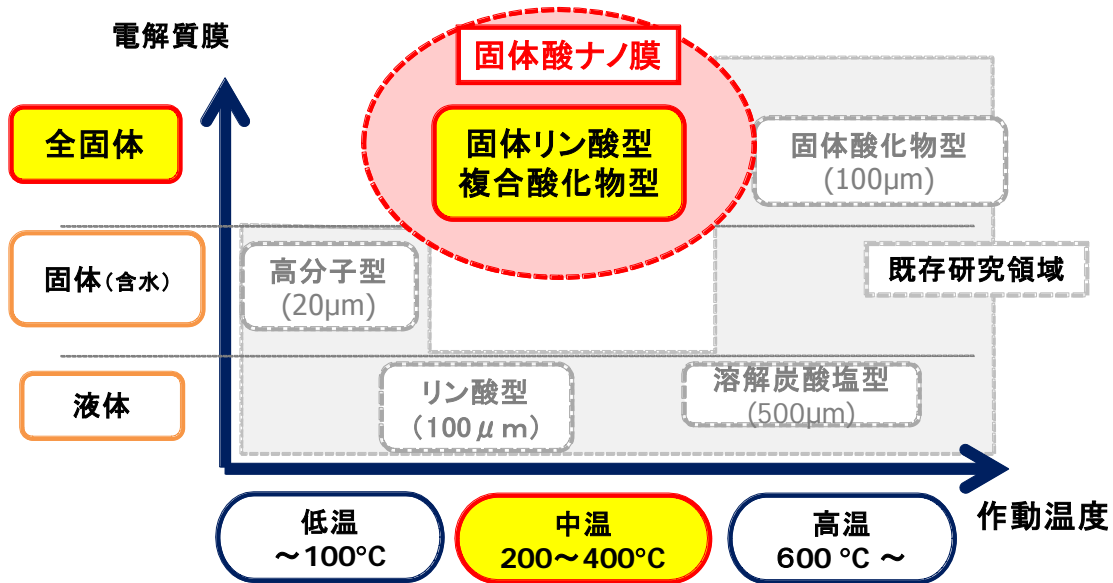


Figure 1. Category mapping of fuel cells

(図1. 燃料電池マッピング)

この両極端の中間の温度がいわゆる中温領域であり、この温度域では、PEFCやSOFCに付随するさまざまな技術上の課題を解決しやすくなるため、新技術開発のための多くの努力が払われている。その方向は二つある。一つは、PEFCの高温化ならびにSOFCの低温化である。二つ目は、これら既存の方向とは独立した新規システムを開発することである。たとえば、通常のPEFCで電解質膜として用いられるナフィオン膜よりも耐熱性に優れた炭化水素系の電解質膜を利用して作動温度を100°C以上にする例、イオン液体を耐熱性ポリマーのマトリックスと組み合わせ高温化を図る例が挙げられよう¹。また、ポリリン酸を多孔質ポリベンズイミダゾール膜に含浸させた電解質膜の開発研究は盛んであり²、ポリベンズイミダゾール膜とカーボンナノチューブを複合化した電解質膜も最近報告されている³。一方、SOFCの低温化は新しいセラミック電解質膜の開発、セラミック電解質膜の薄膜化などが有力な手段である。たとえば、麦倉はプロトン伝導性を示す BeCeO_3 の薄膜化（ $\sim 1\mu\text{m}$ ）を有機金属酸塩前駆体からスピコート法を用いて実現した⁴。これを金属Pdフィルムと一体化したMEAは500～700°Cでオキシドアニオン型に匹敵する性能を示すと推算している。

我々が開発目標としているのは、全固体型であり且つ中温領域で作動する燃料電池である。中温型の温度範囲を従来型のPEFCおよびSOFCの作動温度に挟まれた200～400°Cの領域と規定する。リン酸型のPAFCやポリリン酸含浸のポリベンズイミダゾール膜もこの温度領域に含まれるが全固体型ではな

い。液体部分を含まないことのシステム上の有利さは明白である。図 1 から明らかなように、全固体と中温領域の組み合わせは殆ど未踏の領域である。

中温度域で作動可能となる燃料電池の有利な点については、以前に工藤と本間によりまとめられている⁵。彼らによれば中温稼働で期待される効果は、①発電効率の向上、②触媒のCO被毒低減、触媒使用量の減少、③改質システムの簡素化、冷却システムの簡素化、④高品位排熱の有効利用、高効率化、⑤システムのコンパクト化、低価格化、などである。中温領域で実用的なプロトン伝導性をしめす材料は既に多くが知られている。固体酸素材の例を挙げると、Haileら⁶による固体酸CsH₂PO₄（作動温度：～250°C）、Nagaoら⁷によるニリン酸塩Sn_{1-x}In_xP₂O₇（作動温度：150～350°C）がある。しかしこれらの物質は膜への加工性に問題が残り、単独では薄膜化が困難であるとされている。また、Ramanathanらは最近、半導体加工の方式により25 nm厚みのセラミック膜（作動温度：300°C～）を作成しているようであるが、実用性については不明である。

2. 固体酸と巨大ナノ膜

固体状態でプロトン伝導性を示す材料の候補となるのが固体酸である。固体酸（不均一系）では酸性を示す部分（酸点、水素イオンまたは活性水酸基、一般には活性点）が無機固体の表面または内面に固定されている。図 2 に示すように、現在までに多種多様な固体酸が報告されており、金属酸化物触媒はその代表的な例である。金属原子のサイトがルイス酸点となり、結合水分子があるとブレンステッド酸点となる。酸性の発現は金属カチオンの電気陰性度に直接関係している。一般に、高酸化数を取る小さな金属イオンの酸化物ほど強い固体酸性を示す。複合酸化物も強い酸性を示す固体酸となることが多い。SiO₂-Al₂O₃（シリカ/アルミナ）は、強い酸性を示す複合酸化物の代表的な例である。ここでは、酸性は4配位のシリカ格子中に同型置換したAlに由来する。代表的な活性点の構造を図 2 の中に示している。

このような酸点はその周囲の原子結合が結晶の一部であろうとアモルファス構造の一部であろうと、変わりなく存在する。従って、これら酸点を豊富に含む均一な膜であれば、プロトン伝導性の電解質膜としての作用が生まれてもよい。ただ、一般にはこれら素材のプロトン伝導性が著しく大きいわけではないので、電解質膜としての実用的な機能を示すには薄膜化が必要である。

固体酸種	具体例
粘土鉱物	カオリナイト, モンモリロナイト, サポナイト
ゼオライト	Y, ZSM-5, モルデナイト, ベータ
陽イオン交換樹脂	ナフィオン
活性炭	
金属酸化物・硫化物	ZnO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CdS, ZnS
金属塩	MgSO ₄ , FeSO ₄ , AlPO ₄ , AlCl ₃
複合酸化物	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -MgO, TiO ₂ -ZrO ₂
ヘテロポリ酸	
水和酸化物	ZrO ₂ ·nH ₂ O, TiO ₂ ·nH ₂ O
酸素酸担持金属酸化物	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ , WO ₃ /ZrO ₂

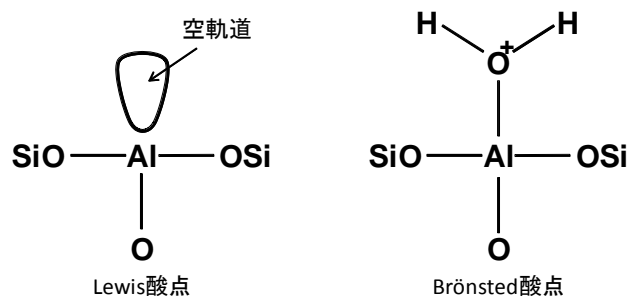


Figure 2. Representative solid acids and acid structures
(図 2. 代表的な固体酸と酸点の構造)

我々はすでに理化学研究所における材料研究のなかで、さまざまな共有結合型の金属酸化物（チタニア、シリカ、アルミナ、ジルコニアなど）から 100 nm以下の厚みで且つ数センチサイズの均一膜を作成することに成功している⁸。これらの膜は自立性を持ち、膜厚みと一辺のアスペクト比が百万以上に達する。この手法を上述した固体酸材料に適用するとナノ厚みの電解質膜が得られる。さらに類似した膜作成法をさまざまな網目状ポリマーに展開して、有機素材から成る巨大ナノ膜の作成が可能となった⁹。

3. 複合酸化物のナノ膜化とプロトン伝導性

前項に記した金属酸化物の巨大ナノ膜の作成法を用い、アルミニウムブトキシドとテトラエトキシシランを原料としスピコーティングにより、きわめて均一、無欠陥のアルミノシリケートナノ膜（Al成分、5%、膜厚 65 nm）を作成することができた（図 3）¹⁰。断面を電子顕微鏡で観察すると、膜厚は 65nm程度であり、拡大像における詳細の観察では、結晶らしい微細構造は見られないのでほぼ完全なアモルファス状であると考えられる。膜サイズは 2 cm × 2cm程度であるので、マクロサイズの均一ナノ膜ができており、電流のリークが見られない。形態から見ても電氣的にもサンプル全面積にわたり緻密で欠陥はない。交流インピーダンス法による測定により、400°Cで現行のナフィオン膜（80°C）と同程度のイオン伝導性を示すことが明らかとなった。すなわち、アルミノシリケートの膜厚を 100 nm以下にすると、実用的な性能をもつ電解質膜となる。

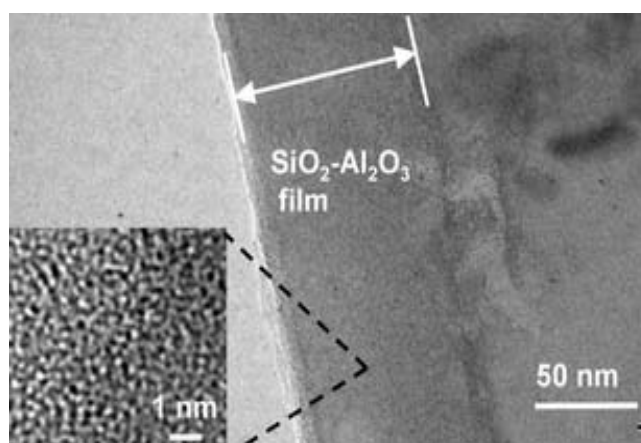


Figure 3. Cross sectional SEM image of Aluminosilicate nanomembrane

(図 3. アルミノシリケートナノ膜断面の電子顕微鏡図)

同様なイオン伝導性はシリカをベースとする多くの2元型金属酸化物のナノ膜についても見られた(図4)¹¹。シリカを主成分とし、5~10%の第二金属成分を含むナノ薄膜はいずれもほぼ均一で欠陥を含まない。膜厚は大部分が50~70nmの範囲に入る。測定温度を100°Cから400°Cへと上昇させると、比面積抵抗は著しく低下し、いくつかのケースでは300~400°Cの範囲でナフィオン膜レベルの実用的な値となる。それらはAl, Hf, Zr, Tiを第二成分とするナノ膜である。この結果から、シリカベースの幅広い複合酸化物が均一なナノ膜を形成し、固体酸としての特性が電解質膜につながるということが明らかとなった。

第2金属	組成	膜厚(nm)
Al	$\text{Al}_{0.12}\text{Si}_{0.88}\text{O}_{1.94}$	57
Ti	$\text{Ti}_{0.07}\text{Si}_{0.93}\text{O}_2$	58
V	$\text{V}_{0.08}\text{Si}_{0.92}\text{O}_{2.04}$	43
Fe	$\text{Fe}_{0.12}\text{Si}_{0.88}\text{O}_{1.94}$	47
Ge	$\text{Ge}_{0.06}\text{Si}_{0.94}\text{O}_2$	50
Zr	$\text{Zr}_{0.11}\text{Si}_{0.89}\text{O}_2$	66
Sn	$\text{Sn}_{0.19}\text{Si}_{0.81}\text{O}_2$	52
Ba	$\text{Ba}_{0.05}\text{Si}_{0.95}\text{O}_{1.95}$	69
La	$\text{La}_{0.06}\text{Si}_{0.94}\text{O}_{1.97}$	62
Ce	$\text{Ce}_{0.07}\text{Si}_{0.93}\text{O}_2$	48
Hf	$\text{Hf}_{0.13}\text{Si}_{0.87}\text{O}_2$	65
Ta	$\text{Ta}_{0.06}\text{Si}_{0.94}\text{O}_{2.03}$	73
W	$\text{W}_{0.14}\text{Si}_{0.86}\text{O}_{2.14}$	91

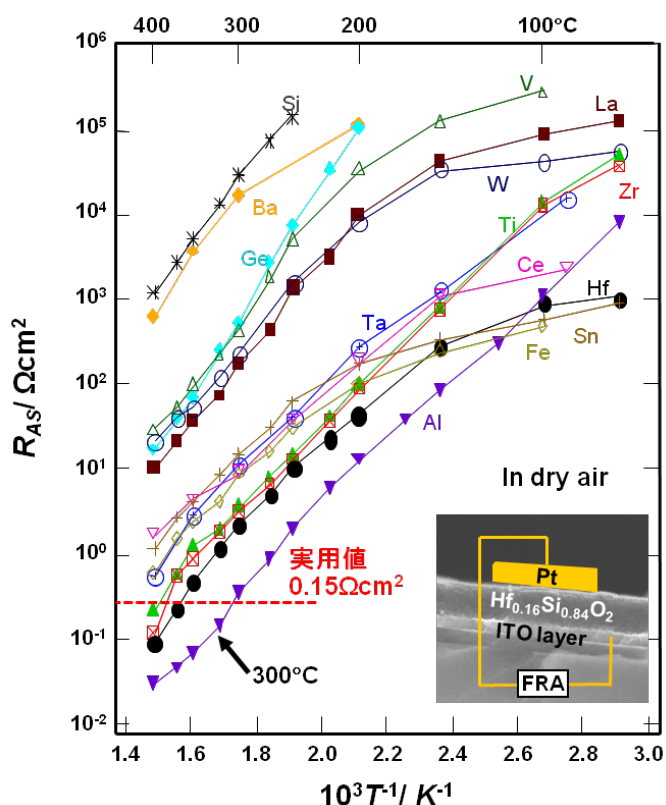


Figure 4. Ion conductivities of silica-based binary metal oxides nanomembrane

(図 4. シリカをベースとする複合酸化物ナノ膜のイオン伝導性)

また、図5のSEM像に示すように、多孔質アルミナ支持体の上にPt触媒電極とナノ電解質膜、さらに第二のPt電極を作成して得られた水素濃淡電池について、その起電力を計測した(図5右)。200°C、400°Cのいずれの温度でもCe, Zr, Alを第二成分とする複合酸化物膜について、Nernstの理論式にほぼ合致する水素分圧依存性が見られたので伝導性を担うイオンはプロトンであると考えてよい。しかしながら、Al第二成分とする場合は多少のずれがみられる。オキソイオンによるイオン伝導を全く否定することはできない。Hfを第二成分とする電解質膜では、その傾向がより強くなるので、一般的には二つのイオンの混合電導の可能性を考えておかねばならない。

4. アルミノシリケート膜のイオン伝導メカニズム

電解質膜の膜厚が小さいほどイオン移動の効率は上昇する^{12, 13}。膜厚の異なるアルミノシリケート膜を作成し、イオン伝導度 σ の変化を250°Cで調べた結果が図6aである。膜厚が1000 nmから120 nmまでの範囲では、イオン伝導度はほぼ一定であり、膜厚に比例した面積抵抗が生じる。しかし、120 nm以下になるとイオン伝導性は膜厚の減少とともに著しく増大し、120 nmと30 nmの間ではその効果は100倍に及ぶ。その結果、面積抵抗の相違は400倍となる。ナノ薄膜化が電解質膜の性能向上にいかにも有効であるか明らかである。このような異常な効果は、図6bにモデル化したpercolation mechanismで説明できる。このモデルでは、20 x 20の平方格子にパーコレーションサイト（黒丸）が0.35の確率で存在すると仮定しており、最大クラスターの特性長 ξ は、膜厚が十分に大きければ格子長 d よりも小さくパーコレーションは見られない（ケースa）。膜厚が小さくなるにつれ、 ξ と d はほぼ等しくなりパーコレーションが可能となる（ケースb）、さらに膜厚が小さくなると $\xi > d$ となり、最大クラスターだけでなくより小さいクラスターが有効となって膜を貫通するクラスターの量が増える。図6aで見られた勾配-2.1は、このようなモデルから予測される勾配と一致するので、パーコレーションモデルが成立し、100 nm以下の膜厚みでは特に活性なアルミノシリケートのサイトを通してのプロトン伝導が優勢となると推測される。

Figure 5. Cross-sectional SEM image (a) and Electromotive force (b) of H₂-concentration cells made of sub-100 nm-thick electrolyte membranes of amorphous aluminosilicate nanomembrane

(図5. $M_xSi_{1-x}O_{2-a}$ ナノ膜からなるH₂濃淡電池のSEM像と起電力)

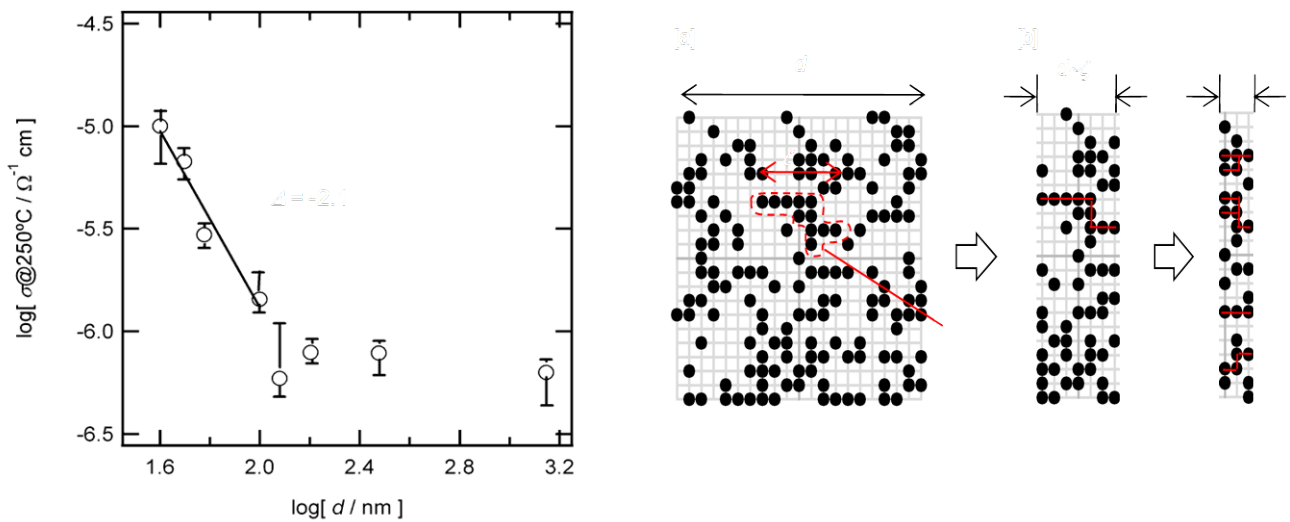


Figure 6. Thickness dependence (a) and percolation model (b) of ion conductivities

(図 6. 膜厚変化によるイオン伝導度 σ 変化(a)とナノ電解質膜のパーコレーションモデル(b))

5. リン酸型電解質膜の開発

複合金属酸化物以外にも固体酸として電解質膜の素材となりうる材料はさまざまである。その中で、ナノ電解質膜として最も適切と考えられるのはリン酸、硫酸、ホウ酸などと金属イオンが作る共有結合型のガラス状物質である。上で述べたように、リン酸や硫酸から得られる結晶性物質は優れたプロトン伝導性を示すことが知られているので^{6,7}、そのような性質がアモルファスのナノ膜構造においても維持されるかが課題である。

図 7 は、ジルコニウムブトキシドとリン酸、硫酸、またはホウ酸を原料としてスピンドコーティング法で作製したナノ膜（膜厚：100～150 nm）について、イオン伝導性を 50 °C から 400 °C の範囲で測定したデータである。リン酸ジルコニウムが最も大きい伝導性を与え、300 °C 以上では実用的に小さな面積抵抗の値となる。それに対し、硫酸化合物、ホウ酸化合物は 2～3 桁以上高い抵抗値を与え、実用的なレベルには達しない。ここで興味深いのはナノ膜の組成の違いである。ナノ膜作成に際しては、リン酸、ホウ酸の場合は原料中の Zr 成分と酸成分がほぼ 1:3（原子比）、硫酸の場合は 1:0.1 であったが、XPS 法で定量したナノ膜の組成は 5% イットリウム添加したホウ酸膜および硫酸膜に対しそれぞれ 0.96/0.04/0.49 (Zr/Y/B) と 0.95/0.05/1.03 (Zr/Y/S) となった。この結果は、リン酸系では用いたモル比に応じた膜組成となるが、ホウ酸系、硫酸系では原料比と異なる特定組成が膜内に残ることを意味している。リン酸系では過剰な P 組成に対応して安定なオリゴリン酸単位が生じている。また、リン酸系では 5% イットリウムの添加によりイオン伝導性は著しく向上する。さらに、ナノ膜の熱処理により膜中に含まれるリン酸成分は大部分ピロリン酸単位に転換され同時にイオン伝導性は大幅に増大する。これらの結果を踏まえると、リン酸膜中の活性点は図 8 に示すような構造になっていると考えられる。リン酸系ナノ膜では、膜厚の減少や膜組成の調整により、イオン伝導性はさらに上昇し、200 °C から 400 °C の幅広い温度域で実用的に有効な電解質膜の開発が可能となる。

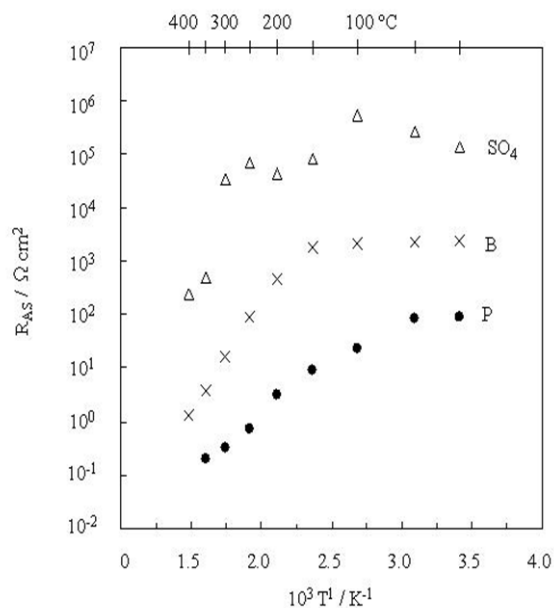


Figure 7. Temperature dependence of ASR values of nanofilms of zirconium phosphate/borate/sulfate
 (図 7. ジルコニウム／リン酸,硫酸,ホウ酸からなるナノ電解質膜の比面積抵抗温度依存性)

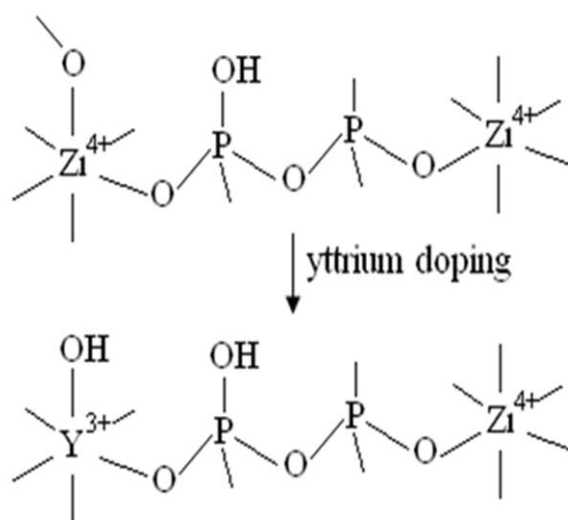


Figure 8. Schematic illustration of the structure of zirconium pyrophosphate and Y-doped zirconium pyrophosphate.

(図 8. リン酸ジルコニウム電解質膜に含まれるイオン伝導の活性点)

6. ナノ電解質膜の安定性

図9のデータはイットリウム添加リン酸ジルコニウム膜を用いて、乾燥条件下、300°Cで240時間以上の連続運転を行い、ASRを測定した結果である。時間とともにプロトン伝導性は向上し、100時間ではほぼASR値0.1の一定値となる。すなわち、リン酸ジルコニウム膜は作動条件下で十分に安定であり劣化しないことを示す。SEM観察によれば、長時間の連続運転後10%程度の膜の緻密化（薄膜化）が起こっている。

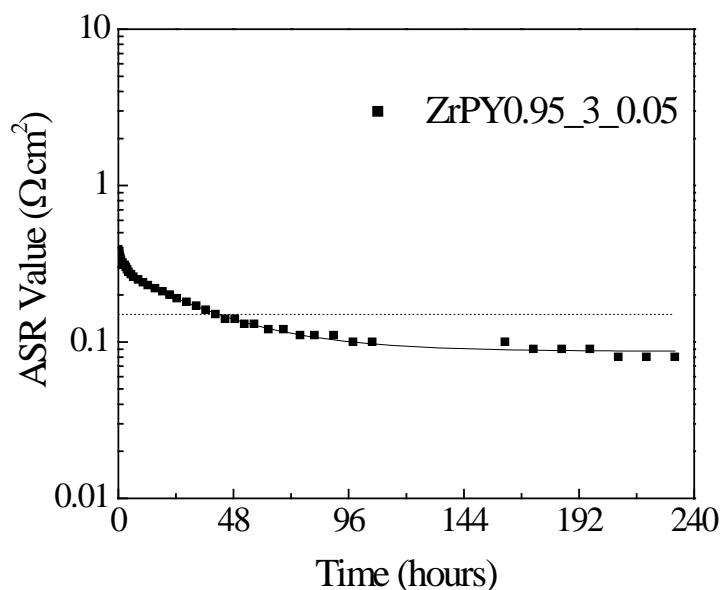


Figure 9. The area-specific resistance of the Zr/Y/P pyrophosphate nanofilm in the flow of dry air at 300 °C
(図9. イットリウム添加リン酸ジルコニウム膜の連続運転試験結果)

7. おわりに

以上に述べた成果から、固体酸を素材として用いるさまざまなナノ薄膜が、中温領域で作動する燃料電池の電解質膜として有効であることがわかった。これらの電解質膜を用いてMEAを作成する試みはすでに行っており、金属電極とナノ電解質膜との電気化学的な接合性は十分に達成できる。「1.はじめに」で述べたように、中温領域で作動する全固体型の燃料電池は従来のタイプには見られないいくつかの特徴をもつ。触媒貴金属の減量や水管理が不要であることから生まれるコスト削減はそのひとつであるが、燃料の多様化も極めて重要な特長となる。電解質膜を適切に設計すれば、200～400°Cの範囲の特定の温度で作動する燃料電池を構成することは可能である。ナノ電解質膜に適合する電極、触媒、ガス拡散層を組み合わせて、超小型、高密度であり、多彩でロバスト性に優れたシステムの開発を目指している。

参考文献

1. 安田友洋, 渡辺正義, 燃料電池, **9**, 99 (2010)
2. S. R. Samms, S. W. Asmus, R. F. Savenell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1225 (1996)
3. M. Okamoto, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Small.*, **5**, 735 (2009)
4. 麦倉良啓, 燃料電池, **9**, 94 (2010)
5. 本間格, 工藤徹一, セラミックス, **40**, 369 (2005)
6. S. Haile, D. Boysen, C. Chisholm, R. Merle, *Nature*, **410**, 910 (2001)
7. M. Nagao, T. Kamiya, P. Heo, A. Tomita, M. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1604 (2006)
8. M. Hashizume, T. Kunitake, *Langmuir*, **19**, 10172 (2003)
9. H. Watanabe, R. Vendamme, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, **3**, 433 (2007)
10. Y. Aoki, E. Muto, S. Onoue, A. Nakao, A., T. Kunitake, *Chem. Commun.*, 2396 (2007)
11. Y. Aoki, E. Muto, A. Nakao, T. Kunitake, *Adv. Mater.*, 4387, **23**, 4387 (2008)
12. Y. Aoki, H. Habazaki, T. Kunitake, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **11**, 13 (2008)
13. Y. Aoki, H. Habazaki, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 40 (2009)
14. Y. Li, T. Kunitake, Y. Aoki, E. Muto, *Adv. Mater.* **20**, 2398 (2008)
15. Y. Li, E. Muto, Y. Aoki, T. Kunitake, submitted for publication.