

中温型燃料電池用固体電解質，リン酸処理石膏のプロトン伝導性と伝導機構

日大生産工 (院) ○ 木村 昂史
日大生産工 山根 庸平 山田 康治

【緒言】

燃料電池は次世代のエネルギーシステムとして期待されている。プロトン伝導体は主に燃料電池の電解質材料を目的として、従来から有機、無機分野で多様に研究と開発が行われてきた。燃料電池は用いられる電解質と作動温度によって分類され、主に高温型と低温型に大別される。その中で、現在最も幅広く使用されている燃料電池は低温型に位置する固体高分子型燃料電池 (PEFC) である。その電解質の主なものとして Nafion® に代表されるパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜が使用されている。Nafion® ではスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) から解離したプロトン (H^+) の水分子間での受け渡しによるプロトン拡散 (Grotthus 機構) で、高い導電率を示す。しかし、水が蒸発してしまう 100°C 以上では導電率が著しく低下し、作動不能となる。そのため加湿装置が常時必要となる。

一方近年では、中温型燃料電池の開発が望まれ、中温度領域 ($200 - 600^\circ\text{C}$) で高いプロトン伝導性を示す固体材料の研究、開発が求められている。中温度領域で作動させるメリットとしては、高温型に比べ材料の劣化が少なく安価な材料で構成できること、および低温型に比べ触媒である Pt の使用量が低減できるため、コストの大幅な削減が期待できる。

2007 年に Abe らがリン酸で処理した石膏は $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度領域で導電率 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を示し、中温型燃料電池応用への期待ができると報告した。また、リン酸処理石膏を電解質として用いた燃料電池が無加湿条件、室温下で電気化学的性能が PEFC に匹敵すると報告した。¹⁾

Abe らが報告した未加熱・未乾燥リン酸処理石膏の高速プロトン伝導において、 H_2O の

介入が非常に大きいと考察した。そこで、昨年、本研究室では、リン酸処理石膏を高温で長時間加熱・乾燥処理することで、表面上に付着した水や結晶水をできるだけ除去し (無水状態)、導電率の変化を観測した。その結果、十分に加熱・乾燥処理した試料においても、無加湿条件下で 500 K 付近で導電率 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という驚くべき結果が得られた。下図 1 に導電率測定の結果を示した。

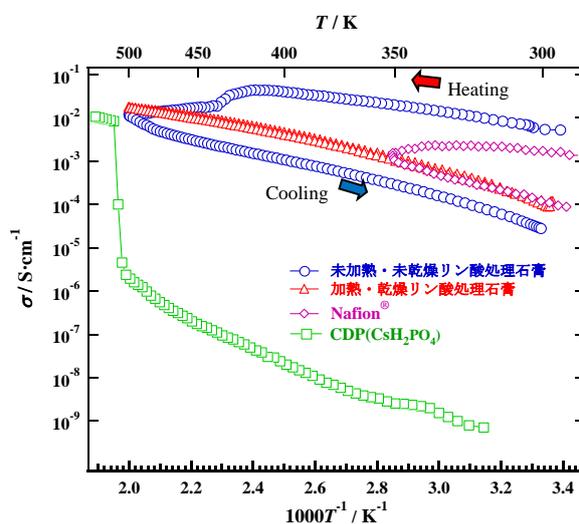


図 1. リン酸処理石膏の導電率測定結果。

本研究では、中温型燃料電池用固体電解質材料として期待できる、加熱・乾燥したリン酸処理石膏のプロトン伝導性を、粉末 X 線回折、複素インピーダンス測定、示差熱分析、固体広幅 NMR を用いた、 ^1H , ^{31}P NMR スペクトル、スピン - 格子緩和時間測定から評価し、プロトン伝導機構について考察する。

Solid-State Electrolytes of Intermediate-Temperature Fuel Cells, Proton Conductivity and
Conduction Mechanism of Gypsum Treated by Phosphoric Acid
Takashi KIMURA, Yohei YAMANE, Koji YAMADA

【実験方法】

1. 試料の合成

加熱・乾燥リン酸処理石膏の合成方法については、まず、半水石膏2 gと17 wt% H_3PO_4 水溶液10 mLを30分程度混合・攪拌し、吸引濾過した。このように処理した石膏を大気雰囲気下、室温で1～2日間乾燥させ、さらに、180℃で約3時間真空乾燥した。

2. 測定

2.1. 粉末X線回折

測定にはRIGAKU Rad – B systemを使用し、室温で走査速度 $3^\circ/\text{min}$ 、測定範囲 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の範囲で測定し、試料を同定した。

2.2. 複素インピーダンス測定

導電率測定においては円柱状の直径1.3 cmのステンレス製のセルを用いて、粉末試料を挟み2t加圧して試料の隙間をなくし、窒素雰囲気下で290～500Kの温度範囲で循環型脱水装置を装着し、測定した。測定結果のCole – Coleプロットから等価回路を決定し、試料の導電率を測定した。

2.3. 示差熱分析

測定温度範囲は290～500 K、昇温速度は2 K/min、窒素雰囲気下で測定した。

2.4. 固体広幅NMR

^1H NMRスペクトルは270 MHz、温度範囲100～500 Kで測定した。また、 ^{31}P NMRスペクトルは109 MHz、温度範囲100～450 Kで測定した。スペクトルはFIDをフーリエ変換して求めた。

【結果及び考察】

当初、リン酸処理石膏において、石膏をリン酸水溶液で処理することによって、 SO_4^{2-} アニオンと HPO_4^{2-} アニオンが等しい価数であることから、一部置換固溶する可能性が考えられた。そして、固溶した HPO_4^{2-} アニオンの再配向運動と水素結合間のプロトンジャンプにより、プロトン伝導すると予測していた。

しかし、本試料における粉末X線回折測定の結果からは、新たなピークの出現や高角度側へのピークシフトが見られなかったことから、置換固溶体としての情報は得られなかった。さらに、固体広幅NMRを用いた ^{31}P NMRスペクトルの結果より、85% H_3PO_4 水溶液を標準溶液とした場合、乾燥時間の異なる試料において、-14 ppm、-28 ppmにそれぞれポリリン酸の末端のリン酸基、ミドルのリン酸基に帰属されるスペクトルを観測した。図2に室温付近における ^{31}P NMRスペクトルを示す。

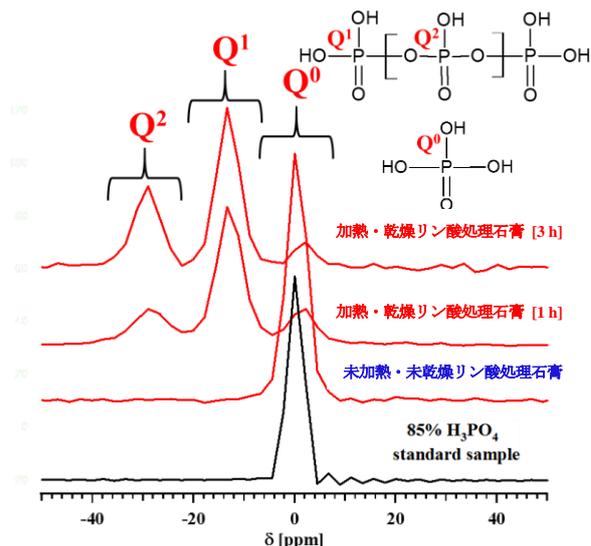


図2. 室温付近の ^{31}P NMR スペクトル。

上記の結果より、高温での急激な加熱によって、リン酸は段階的に縮合し、石膏表面上にリン酸鎖骨格を形成したと考察した。また、リン酸の縮合に伴い水を連続的に放出し、かつNafion[®]とは異なり、化学的に保持できている点は興味深い。そのプロトン伝導機構は、それらポリリン酸の末端のリン酸基-POH基から解離した H^+ が、隣接する空の-O-基や縮合によって放出された H_2O にホッピングすることによって成り立っていると考察した。下図3に加熱・乾燥リン酸処理石膏におけるプロトン伝導機構のモデルを示した。

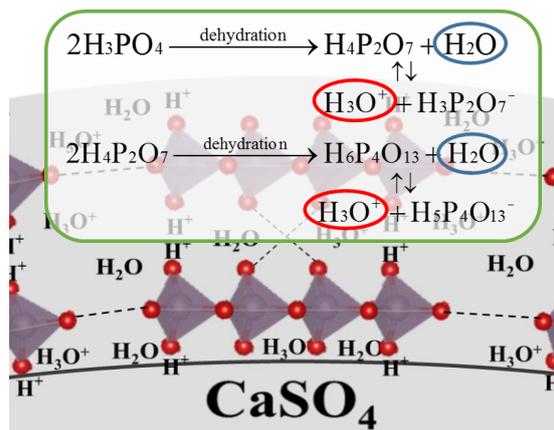


図3. 加熱・乾燥リン酸処理石膏のプロトン伝導機構モデル。

【参考文献】

- 1) Y. Abe, D. Yoshikawa, M. Ito, H. Taguchi, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 10 (7), 2007, B111-B113.