

高効率中温域燃料電池用プロトン導電性固体電解質の開発

初代善夫*¹, 大西健太*¹
稲葉稔*¹, 田坂明政*¹

Proton conductive solid electrolytes for high-efficiency intermediate temperature solid oxide fuel cells

Yoshio SHODAI, Kenta ONISHI,
Minoru INABA and Akimsa TASAKA

Proton conductive electrolytes of $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{and Cs}$) solid solutions were prepared for the intermediate temperature fuel cells. The alkaline metal ions in the solid solutions worked to improve the thermal stability of electrolyte at 300°C. The ionic conductivities of $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) electrolytes were about $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 300°C and maintained the conductivity for 200 h in dry Ar, which was brought about by proton formed by decomposition of the electrolytes. The conductivity depended mostly on the content of NH_4^+ ion in the electrolyte, and the effect of alkaline cation was minor. Consequently, it is important to increase NH_4^+ content without a decrease in thermal stability to improve the proton conductivity.

Key Words: $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$; Ammonium polyphosphate; Intermediate temperature fuel cell;
Proton conductor; Solid solution

1. 緒 言

中温域(200~600°C)で作動する燃料電池は、現在までに開発されている燃料電池に比べ、様々な利点が期待されており、家庭用で用いるような小規模燃料電池コジェネレーションシステムに用いる燃料電池として注目されている。もちろん、燃料電池の作動温度は、用途にも大きく依存するが、中温域での作動には様々な利点が期待できる。固体高分子形燃料電池 (PEFC, 80~100°C) と比較すると、高品位の排熱によるエネルギー変換効率の向上、白金電極の CO 被毒耐性向上による使用量の低減が見込める。一方、固体酸化物形燃料電池 (SOFC, 800~1000°C) と比較すると、温度サイクルへの対応が容易になり、しかも、安価なプラスチック材料や金属材料を電池構成材料として利用できる。さらに、温度域で競合しているりん酸形燃料電池 (PAFC, 170~200°C) との比較では、固体電解質を使用することによって、システムの簡素化が期待される。このように中温域作動形燃料電池は、様々な点で他の燃料電池に対して利点を有している¹⁾。しかしながら、Nafion[®]やイッ

トリア安定化ジルコニア (YSZ) のような優れたイオン伝導体電解質が発見されていないため、その開発が遅れている。

この中温域で高いイオン伝導性を期待できる材料として、酸素酸塩化合物が挙げられ、これまでに CsHSO_4 ²⁾、 CsH_2PO_4 ³⁾、 NH_4PO_3 ⁴⁾などが研究されている。しかし、これらの系は、中温領域において、耐熱性、機械強度等に問題があり、単独で使用することは難しい。酸素酸塩と無機材料との複合体化によって、これらの問題を解決し、新規な中温域燃料電池用電解質として利用することが提案されている^{4,5)}。

本研究では、中温領域、特に 300°C 付近で作動する新規燃料電池電解質の開発を目指して、 NH_4PO_3 の NH_4^+ の一部をイオン半径が近い揮発性のアルカリ金属イオンで置換した固溶体電解質 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($M = \text{alkaline metal}$) を作製し、それらのプロトン伝導度測定や耐熱性評価を行っている。今年度は、 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) を中温域燃料電池電解質として評価した。また、昨年度に開発した $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ の結果と比較することによって、より詳細なプロトン伝導機構を検討した。

*原稿受付 2005年6月20日。

¹⁾同志社大学工学部機能分子工学科

(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅 都谷 1-3)

2. 実験方法

2.1 電解質の作製

リン酸 (H_3PO_4 , 85%, Nacalai) と五酸化ニリン (P_2O_5 , Aldrich, 98+) をモル比 1:1 となるように混合し、 200°C 付近に加熱して完全に溶かすことでポリリン酸 (HPO_3) を得た⁴⁾。この HPO_3 に炭酸ルビジウム (Rb_2CO_3 , Wako) もしくは炭酸セシウム (CsCO_3 , Wako) と尿素 [$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Wako] を所定のモル比で添加し、白色固体が得られるまで加熱した。得られた白色個体を熱水に溶かした後、シアモール酸等の副生成物を吸引る過によって分離した。そのろ液に過剰のエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Nacalai) を加え、24時間放置し、白色沈殿を生成させた。沈殿物をガラスフィルターで分離し、ホットプレート上で過熱することで、水分およびエタノールを除去し、真空乾燥機内で24時間放置することでさらに脱水した。

得られた粉末を、 NH_3 雰囲気下、 300°C で20時間熱処理した。それを 0.5 g 秤量して錠剤成型器で直径 13 mm のペレット状に加圧成型し、 NH_3 雰囲気下、 350°C で12時間焼結したものを電解質とした。電解質の組成は、 Rb^+ もしくは Cs^+ 、および NH_4^+ の含有量をイオンクロマトグラフィー (IC, DX-120, DIONEX) によって調べることで決定した。結晶構造解析には、X 線回折計 (XRD, RINT2500, Rigaku) を用いた。電解質の形態観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM, S-2460N, Hitachi) を用いた。また、電解質の耐熱性や NH_3 揮発に伴う重量変化を調べるために、 Ar 雰囲気下で熱分析測定 (TG, Thermo plus TG 8120, Rigaku) を行った。

2.2 電解質のイオン伝導度測定

電解質ペレットの両面をエメリー紙 (No2000) で研磨した後、マグネトロンスパッタ装置 (MSP-10, 真空デバイス株式会社製) によって Pt を両面にスパッタ (膜厚約 60 nm) したものを測定試料とした。イオン伝導度測定には、インピーダンスアナライザー (Solartron 1260, Toyo Corporation) を使用し、印加電圧 50 mV、測定周波数領域 $10^6 \sim 10^1$ Hz の条件で、二極式交流インピーダンス法により測定した。全ての測定は、 Ar 雰囲気下 (流量 100 ml min^{-1}) で行った。

3. 結果と考察

3.1 電解質の組成分析および耐熱性評価

Fig. 1 に作製した $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質の XRD 測定の結果を示す。電解質の回折パターンは RbPO_3 (JCPDS 43-0098) の回折パターンとほぼ一致した。ま

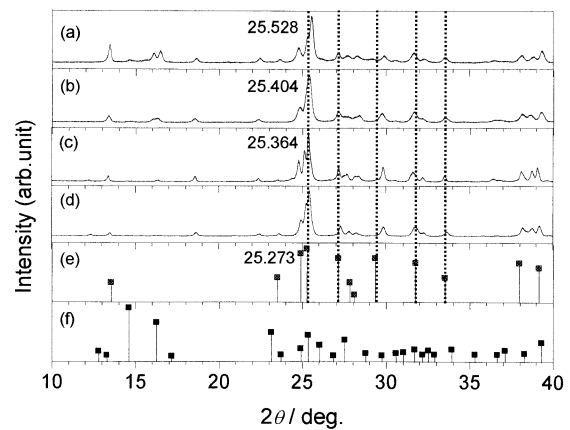


Fig. 1 XRD patterns of (a) $(\text{NH}_4)_{0.71}\text{Rb}_{0.29}\text{PO}_3$, (b) $(\text{NH}_4)_{0.48}\text{Rb}_{0.52}\text{PO}_3$, (c) $(\text{NH}_4)_{0.28}\text{Rb}_{0.72}\text{PO}_3$, (d) $(\text{NH}_4)_{0.04}\text{Rb}_{0.96}\text{PO}_3$ after sintered in NH_3 at 350°C for 12 h, (e) RbPO_3 (JCPDS 43-0098) and (f) NH_4PO_3 (JCPDS 22-0061).

た、 25° 、 27° に確認されるピークに注目すると、電解質中の NH_4^+ が増えるほど、そのピークは、高角度側に少しずつシフトしていた。この結果より、 RbPO_3 の構造の中に Rb^+ よりもイオン半径の小さな NH_4^+ が一部固溶した物質が生成していることがわかる。Fig. 2 に示した $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質については、現在までに報告されている CsPO_3 の JCPDS カードのデータと一致するピークは確認できなかったものの、 NH_4^+ が増えるほど、高角度側へシフトしていることから、 CsPO_3 の構造の中に Cs^+ よりもイオン半径の小さな NH_4^+ が一部固溶した物質が生成していると考えた。また、Fig. 5 においては、固溶体中に含まれる NH_4^+ の割合が増加するに従い、低角度領域の $2\theta = 16^\circ$ 、

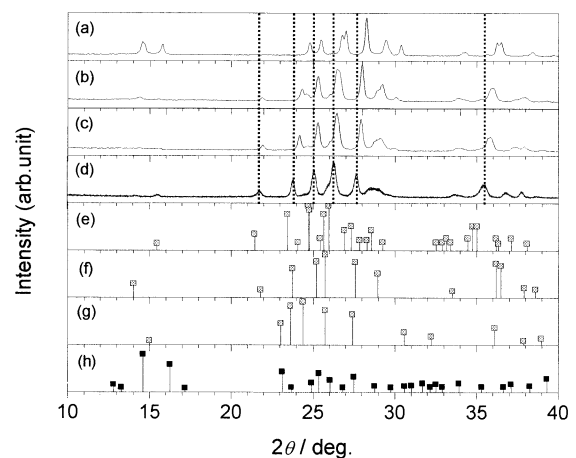


Fig. 2 XRD patterns of (a) $(\text{NH}_4)_{0.70}\text{Cs}_{0.30}\text{PO}_3$, (b) $(\text{NH}_4)_{0.47}\text{Cs}_{0.53}\text{PO}_3$, (c) $(\text{NH}_4)_{0.30}\text{Cs}_{0.70}\text{PO}_3$, (d) $(\text{NH}_4)_{0.01}\text{Cs}_{0.99}\text{PO}_3$ after sintered in NH_3 at 350°C for 12 h, (e) CsPO_3 (JCPDS 37-0027), (f) CsPO_3 (JCPDS 38-0135), (g) CsPO_3 (JCPDS 43-0101) and (h) NH_4PO_3 (JCPDS 22-0061).

18.5°、22.5°付近に RbPO₃の斜方晶に帰属できない不純物相が極少量生成していた。これらのピークは NH₄⁺の割合が増加するに従い大きくなった。Fig. 6においても、2θ = 14.5°、16°付近にピークが観測され、Fig. 5の結果から、これらのピークも不純物相と思われるが、詳細は明らかではない。

Table 1 に作製した(NH₄)_xM_{1-x}PO₃(M=Rb, Cs)の組成を示す。電解質中の NH₄⁺の実測値は、仕込み量とほぼ一致していることがわかった。

Table 1 Compositions of (NH₄)_xM_{1-x}PO₃ (M = Rb, Cs) electrolytes.

Nominal composition	Measured values NH ₄ ⁺ : Rb ⁺
(NH ₄) _{0.05} Rb _{0.95} PO ₃	0.04 : 0.96
(NH ₄) _{0.25} Rb _{0.75} PO ₃	0.28 : 0.72
(NH ₄) _{0.50} Rb _{0.50} PO ₃	0.48 : 0.52
(NH ₄) _{0.75} Rb _{0.25} PO ₃	0.71 : 0.29
Nominal composition	Measured values NH ₄ ⁺ : Cs ⁺
(NH ₄) _{0.05} Cs _{0.95} PO ₃	0.01 : 0.99
(NH ₄) _{0.25} Cs _{0.75} PO ₃	0.30 : 0.70
(NH ₄) _{0.50} Cs _{0.50} PO ₃	0.47 : 0.53
(NH ₄) _{0.75} Cs _{0.25} PO ₃	0.70 : 0.30

Fig 3 に(NH₄)_xM_{1-x}PO₃(M=Rb, Cs)の室温から 500°Cまでの乾燥 Ar 雰囲気下における TG 測定結果を示す。重量減少の傾向は、(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃とほぼ同じであったが、(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃では 1.49%の重量減少（電解質中の NH₃の脱離率に換算して 45.4%）、(NH₄)_{0.30}Cs_{0.70}PO₃では 1.86%の重量減少（電解質中の NH₃の脱離率に換算して 64.6%）と 300°Cにおける NH₃脱離率に違いが見られ、(NH₄)_xRb_{1-x}PO₃電解質がもっとも小さいことがわかった。500°Cまで温度を上昇させた際には、双方の電解質ともに NH₃以上の重量減少が見られたことから、電解質の

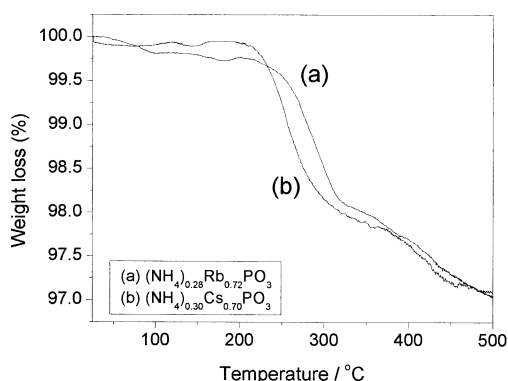


Fig 3 TG curves for (NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃ and (NH₄)_{0.30}Cs_{0.70}PO₃ electrolytes at a heating rate of 5°C min⁻¹ from room temperature to 500°C in dry Ar.

使用温度は 300°C 付近が妥当であると思われる。

Fig 4 に一例として、(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃を 300°Cで 20 時間保持したときの乾燥 Ar 雰囲気下における重量損失の経時変化を示す。20 時間後に 3.19%の重量損失が確認され、この減少量は、電解質中に含まれる NH₃の理論量である 3.28%にほぼ一致した。この結果から、作動温度 300°Cで電解質として、(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃を用いた場合には、NH₃が電解質から揮発した後は、耐熱性に優れた電解質であることが予想される。

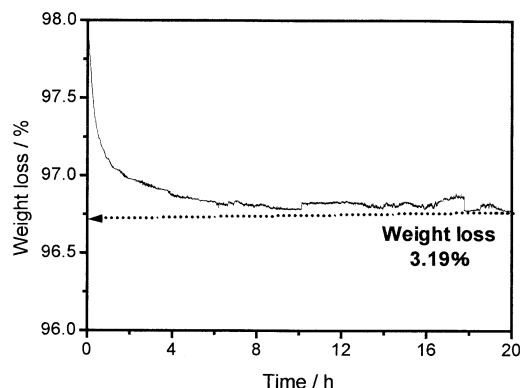


Fig 4 Time dependence of weight loss of (NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃ at 300°C for 20 h under Ar flow.

3.2. 電解質のプロトン伝導度

3.2.1. 伝導度の温度依存性

作製した(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃電解質について、300°Cまでの温度範囲で伝導度の温度依存性を調べた。Fig 5 に Ar 雰囲気下で 300°Cに 20 時間保持した後のそれぞれの電解質の Arrhenius プロットを示す。昇降温を繰り返し、3 回目の昇温時、300°C、乾燥 Ar 雰囲気下で 7.87 × 10⁻³ S cm⁻¹、加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合は 7.88 × 10⁻³ S cm⁻¹を示した。Arrhenius 式より求めた活性化エネルギー E_aは乾燥 Ar 雰囲気下で 0.50 eV (150~300°C)、加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合の活性化エネルギー E_aは 0.46 eV (200~

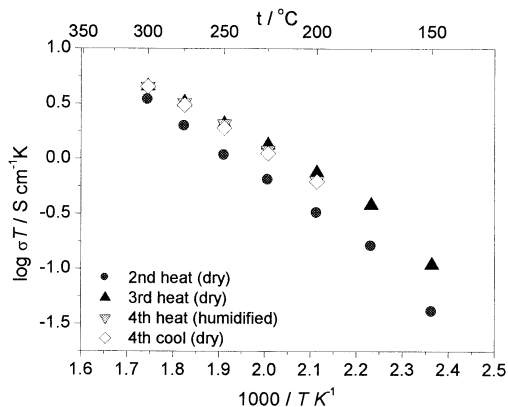


Fig 5 Arrhenius plots of the ionic conductivity of a (NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃ electrolyte in dry and humidified (R. T.) Ar (100 ml min⁻¹) in the temperature range of 150 ~ 300°C.

300°C) を示した。

同様に、 $(\text{NH}_4)_{0.30}\text{Cs}_{0.70}\text{PO}_3$ 電解質に対しても Arrhenius プロットを取り、その結果を Fig. 6 に示した。3 回目の昇温時、300°C、乾燥 Ar 雰囲気下で $2.12 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 、加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合は、 $2.77 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ を示した。活性化エネルギー E_a は、乾燥 Ar 雰囲気下で 0.48 eV (150~300°C)、加湿 Ar 雰囲気に切り替え

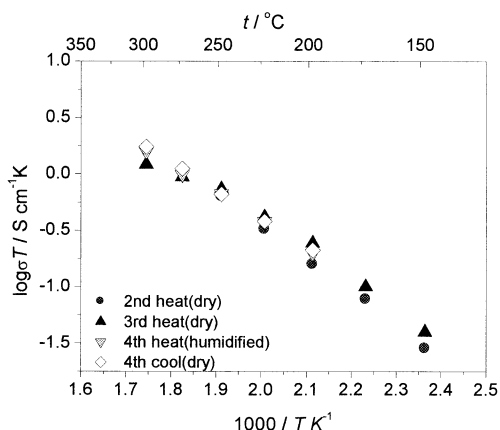


Fig. 6 Arrhenius plots of the ionic conductivity of a $(\text{NH}_4)_{0.30}\text{Cs}_{0.70}\text{PO}_3$ electrolyte in dry and humidified (R. T.) Ar (100 ml min^{-1}) in the temperature range of 150 ~ 300°C.

ると 0.48 eV (200~300°C) であった。2004 年度に報告した $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質では、乾燥 Ar 雰囲気下において 0.32 eV、という値を示しており、今回用いた電解質の値とほぼ一致し、置換カチオンの違いによる活性化エネルギーへの影響はあまりないものと考えた。また、現在までに報告されているプロトン伝導体の活性化エネルギーと比較する。Kenjo らおよび Stimming らによって報告されているポリリン酸系電解質では、約 0.5 eV の活性化エネルギーを示している^{4,5)}。また、イオン伝導度を測定されている無機酸素酸塩として、 CsHSO_4 (420K)、 CsH_2PO_4 (505K)、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (600K) が挙げられるが、これらのイオン伝導度は $10^2 \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは約 0.3 ~ 0.4 eV であり、その伝導機構は、“ H^+ jump + free rotation” と記述されている⁶⁾。これらの結果から、 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 電解質の 200 ~ 300°C における伝導機構は、ポリリン酸主鎖の回転およびそれに伴うプロトンジャンプが主であると推察することが妥当であるが、 H^+ のまわりの局所的な構造等に関しては未だ不明な点が多く、また、準固体状態^{6,7)} である可能性が高いため、活性化エネルギーの値だけで伝導機構を予測することは困難と考えた。

$(\text{NH}_4)_{0.28}\text{Rb}_{0.72}\text{PO}_3$ および $(\text{NH}_4)_{0.30}\text{Cs}_{0.70}\text{PO}_3$ 電解質において、活性化エネルギーは、加湿に切り替えた際、 $(\text{NH}_4)_{0.28}\text{Rb}_{0.72}\text{PO}_3$ 電解質では、わずかな減少が見られ

たものの、ほぼ同じ値を示した。これらの結果から、200 ~ 300°C において $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) 電解質は、加湿雰囲気下においても伝導機構がほとんど変わらないことが推察され、ポリリン酸鎖の加水分解が起こりにくいことが示唆された。

3.2.3. 伝導度の経時変化

伝導度は、 NH_4^+ の割合が多い $(\text{NH}_4)_{0.71}\text{Rb}_{0.29}\text{PO}_3$ 電解質や $(\text{NH}_4)_{0.70}\text{Cs}_{0.30}\text{PO}_3$ 電解質では 3 時間後に 10^2 S cm^{-1} と最も高い値を示したが、それぞれ 6、9 時間後には、固体の形状を維持することができず、測定を継続することが不可能であった。 $(\text{NH}_4)_{0.47}\text{Cs}_{0.53}\text{PO}_3$ 電解質を用いた場合においても、高い伝導度を示したものの、6 時間以上の測定を行なうことはできなかった。それに対して、Fig. 7 に示すように、アルカリ金属カチオンの割合が多い $(\text{NH}_4)_{0.28}\text{Rb}_{0.72}\text{PO}_3$ 電解質や $(\text{NH}_4)_{0.30}\text{Cs}_{0.70}\text{PO}_3$ 電解質においては、24 時間後に双方とも $7 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ を示し、200 時間後においても固体の形状を保っていた。以上の結果から、伝導度の値は、 NH_4^+ の割合によって増加し、また、熱的安定性は、アルカリ金属カチオンの割合によって増加することがわかった。 NH_4^+ 固溶量の低い領域 $x \leq 0.1$ の範囲で作製した $(\text{NH}_4)_{0.04}\text{Rb}_{0.96}\text{PO}_3$ 電解質や $(\text{NH}_4)_{0.01}\text{Cs}_{0.99}\text{PO}_3$ 電解質の伝導度は、それぞれ、 $6 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 、 $6 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ の値を示した。しかし、いずれの電解質においても時間の経過と共に伝導度は減少した。これは、伝導種である H^+ 濃度が徐々に減少していることが原因であると考えた。 NH_4^+ が同程度含まれる電解質を比較すると、加えたアルカリ金属の種類にあまり依存せず、同程度の伝導度を示すことが確認された。ただし、300°C 昇温直後の伝導度を見ると、 $(\text{NH}_4)_{0.04}\text{Rb}_{0.96}\text{PO}_3$ 電解質では $5 \times 10^6 \text{ S cm}^{-1}$ で、 $(\text{NH}_4)_{0.01}\text{Cs}_{0.99}\text{PO}_3$ 電解質では $1.3 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ であり、

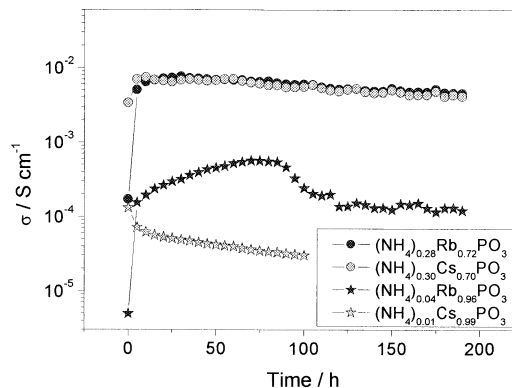


Fig. 7 Time dependence of proton conductivity for $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) electrolytes in dry Ar at 300°C for 200 h.

NH₃の脱離にかかる所要時間は Cs⁺を用いた電解質の方が速いことが示され、Fig. 3のTG測定結果と良い一致を示した。加えたアルカリ金属の違いが電解質からのNH₃脱離のしやすさに影響を及ぼすことが示唆された。

3.2.4. 伝導度測定後のSEM観察およびXRD測定

Fig. 8および9に伝導度測定後の(NH₄)_xM_{1-x}PO₃(M = Rb, Cs)電解質に対するXRD測定結果を示す。(NH₄)_xRb_{1-x}PO₃電解質においては、伝導度測定前(Fig. 1)に比べると測定前後で構造が異なっていることから、NH₃の脱離に伴って、RbPO₃(JCPDS 43-0098)の斜方晶からRbPO₃(JCPDS 34-0075)の単斜晶に構造変化することが明らかとなった。また、加湿条件においても同様の構造変化が生じており、加水分解や加湿の影響は少ないものと考えた。(NH₄)_xCs_{1-x}PO₃電解質においては、測定前後で構造変化はなく、伝導度測定前(Fig. 2)に比べるとピークが低角度側にシ

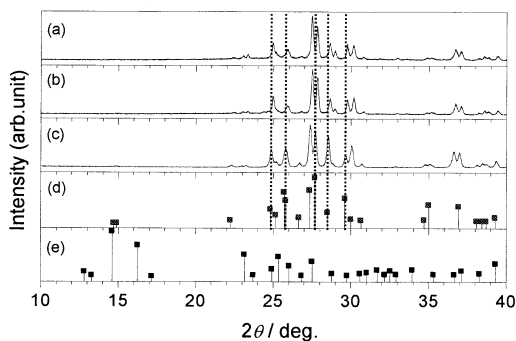


Fig. 8 XRD patterns of (NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃ after holding in (a) dry and (b) humidified Ar at 300°C, (c) (NH₄)_{0.04}Rb_{0.96}PO₃ after holding in dry Ar at 300°C, (d) RbPO₃ (JCPDS 34-0075) and (e) NH₄PO₃ (JCPDS 22-0061).

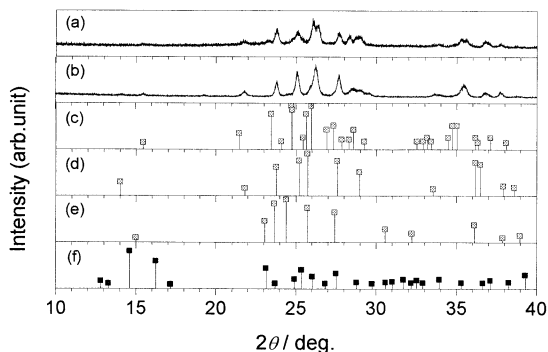


Fig. 9 XRD patterns of (a) (NH₄)_{0.30}Cs_{0.70}PO₃, (b) (NH₄)_{0.01}Cs_{0.99}PO₃, after holding at 300°C in dry Ar, (c) CsPO₃ (JCPDS 37-0027), (d) CsPO₃ (JCPDS 38-0135), (e) CsPO₃ (JCPDS 43-0101) and (f) NH₄PO₃ (JCPDS 22-0061).

フトしており、そのシフトは、電解質中のNH₄⁺が多いほど大きかった。この結果は、NH₃の脱離に伴って、CsPO₃のような結晶の単相が形成していることを予測させる。ただし、(NH₄)_xCs_{1-x}PO₃電解質については、RbPO₃で見られたような結晶構造の変化(300°Cにおいて、斜方晶→単斜晶)は観測されなかった。また、x = 0.1の電解質においては、両電解質ともMPO₃のパターンとほぼ一致していることから、NH₃が脱離した際に残る結晶相はMPO₃(M = Rb, Cs)であることが確かめられた。

電解質の伝導度の経時変化および重量損失の経時変化をより詳細に考察するため、それぞれの電解質について、伝導度測定前、24時間300°Cで保持した後(伝導性が発現していると考えられる)、および200時間保持した後(伝導度が低下した時間領域である)の電解質ペレットの断面をSEMにより観察し、その結果をFig. 10に示した。伝導度測定前の電解質の断面は、どの組成においても細い粒子が凝集していることがわかる。プロトン伝導性が発現したと考えられる24時間後には結晶領域とアモルファス領域に相分離している様子が確認され、特に、(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃や(NH₄)_{0.30}Cs_{0.70}PO₃電解質において顕著に見られた。また、ここに示している組成よりもNH₄⁺を多く含む電解質では、加熱後のペレットが粘性を帯び、融解している電解質も目視により確認されていることからアモルファス領域は、粘性の高い縮合リン酸(ポリリン酸)に類似していると考えられる。また、200時間後におけるSEM像を見比べると、高い伝導度を保持していた(NH₄)_{0.28}Rb_{0.72}PO₃や(NH₄)_{0.30}Cs_{0.70}PO₃電解質の断面には、アモルファス領域が確認されたが、時間の経過に伴って、伝導度が低下していった(NH₄)_{0.04}Rb_{0.96}PO₃電解質においては柱状の結晶が成長しており、アモルファス領域を確認す

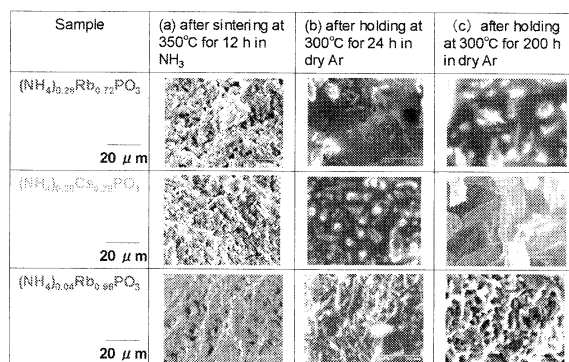


Fig. 10 SEM images for (a) (NH₄)_xM_{1-x}PO₃ (M = Rb, Cs) electrolytes after sintering at 350°C for 12 h in NH₃ (b) after holding at 300°C for 24 h in dry Ar and (c) after holding at 300°C for 200 h in dry Ar.

ることができなかった。 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$)電解質は加熱することによって、 NH_3 脱離により生成した HPO_3 相が良好なプロトン伝導経路を形成し、それが高いプロトン伝導性を示し、また、その HPO_3 相が MPO_3 ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$)相からなるマトリックス相に保持されていることで、電解質の形状を保ち、高い耐熱性を示すことが明らかとなった。

4. 結 言

300°C付近で作動する新規燃料電池電解質の開発を目指して、耐熱性の向上を狙い、 NH_4PO_3 の NH_4^+ の一部をイオン半径が近い揮発性のアルカリ金属イオンで置換した $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) 固溶体電解質を作製し、以下のことが明らかになった。

1. NH_4^+ カチオンと同等もしくは少し大きなイオン半径を持つ Rb^+ 、 Cs^+ を部分置換することで、目的とする $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) 固溶体を得ることができた。
2. 電解質の伝導度は、含まれている NH_4^+ の量に依存することがわかり、 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) 固溶体電解質中に含まれるアルカリ金属の種類による影響はほとんど見られなかった。
3. $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) 固溶体電解質は、 NH_3 が脱離することで MPO_3 ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$)の結晶領域と HPO_3 のアモルファス領域に相分離し、それぞれがマトリックスとプロトン伝導経路の役割を担うことがわかった。
4. 300°Cにおいて耐熱性に優れ、なお且つ、高いイオン伝導度を示した組成として、 $(\text{NH}_4)_{0.28}\text{Rb}_{0.72}\text{PO}_3$ や $(\text{NH}_4)_{0.30}\text{Cs}_{0.70}\text{PO}_3$ 固溶体電解質を得ることができた。

本年度得られた結果からは、高いプロトン伝導度を有する電解質を合成するためには、 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質

中の NH_4^+ カチオン含有量を増やす必要があることが示された。また、耐熱性を向上させるためには、 MPO_3 マトリックス相の含有量を増やし、成長させる必要がある。これらの問題を一度に解決することは矛盾が生じるように思えるが、例えば、数マイクロオーダーの針状のマトリックス相が昇温時に成長する材料を見出すことで、より少量のマトリックス相で多くのアモルファス相を保持する系を合成することが可能になると考えており、次年度以降は、このような新規な電解質材料の作製に取り組む予定である。

5. 参 考 文 献

- 1) 松井敏明、第38回固体イオニクス研究会要旨集、p.36(2005).
- 2) S.M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, and R. B. Merle, *Nature*, **410**(2001)910.
- 3) A. I. Baranov, B. V. Merinov, A. V. Tregubchenko, V. P. Khiznichenko, L. A. Shuvalov, and N. M. Schagina, *Solid State Ionics*, **36**(1989)279.
- 4) M. Cappadonia, O. Niemi, and U. Stimming, *Solid State Ionics*, **125**(1999)333.
- 5) T. Kenjo and Y. Ogawa, *Solid State Ionics*, **76**(1995)29.
- 6) P. Colomban (Ed.), *Proton Conductors, Solids, membranes and gels-materials and devices*, Cambridge, Philadelphia (1992).
- 7) 齋藤安俊、丸山俊夫編訳、固体の高イオン伝導、内田老鶴圃(1999).