

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

稲葉 稔^{*1}, 初代 善夫^{*1}, 立石 知子^{*1}
大西 健太^{*1}, 田坂 明政^{*1}

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

Minoru INABA, Yoshio SHODAI, Tomoko TATEISHI,
Kenta ONISHI, and Akimasa TASAKA

Novel proton-conductive electrolytes $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ were developed for use in intermediate-temperature fuel cells. $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ exhibited a high stability at 300°C and showed a high proton conductivity of $4.57 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ in dry Ar, and of $3.14 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ in Ar humidified at 80°C. Even at 400°C, the electrolyte was stable, and its conductivity reached $8.04 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ in dry Ar, and $7.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ in Ar humidified at R.T. The results of thermogravimetry showed a 2.8% loss of the mass after being kept at 300 °C for 100 h, which suggested that NH_3 (and other unknown components) were volatilized during heating. SEM observation revealed that the electrolyte separated into two phases: crystalline KPO_3 and an amorphous phase (HPO_3) when heated at 300°C. The former acted as a matrix, and the latter worked as a proton conductor.

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

80 付近で作動可能な固体高分子電解質形燃料電池(PEFC)は現在家庭用等の小規模燃料電池コジェネレーションシステムとして急速に実用化が進められている。一方で、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は、触媒被毒の軽減、高いエネルギー変換効率、排熱利用の容易さなどの観点からは中温領域(200~600 °C)で作動することが好ましいが、この温度領域で作動な燃料電池の研究はほとんど進んでいない。これは、この温度領域で熱的に十分に安定で、なお且つ、優れたイオン伝導性を併せ持った電解質が見出されていないためである。

この中温領域での電解質候補⁽¹⁾⁻⁽³⁾としていくつか研究されている材料の一つに、300 °C付近で高いプロトン伝導性を持つ固体電解質のポリリン酸アンモニウム(NH_4PO_3)が知られている。この物質のプロトン伝導性は空気中 200 °C以上で加熱することで NH_4PO_3 から NH_3 が一部脱離してポリリン酸 (HPO_3)

になることで発現すると考えられており、300 °C加湿水素雰囲気下において約 100 mS cm⁻¹ の高いプロトン伝導性を示す。しかし、 NH_4PO_3 を単独で用いた場合は、300 °C付近で融解し、固体状態を維持できないという問題点があり、これまでケイ素リン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_2\text{O}_{13}$ や $(\text{NH}_4)_2\text{TiP}_2\text{O}_{13}$ と複合体化する方法で耐熱性を向上されることが報告されてきた⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

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不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=K, Rb, Cs) を作製し、耐熱性と高いプロトン伝導度を兼ね備えたプロトン伝導体の開発を進めている。2003年度は、アルカリイオンとして K^+ イオンを置換した $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ の作製とそのプロトン伝導特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1. 電解質の作製

リン酸 (H_3PO_4 , 85%, Nacalai) と五酸化二リン (P_2O_5 , Aldrich, 98+%) をモル比 1 : 1 となるように添加

*原稿受付 2004年6月18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13)

し、200 付近に加熱して完全に溶かし、ポリリン酸 (HPO₃) を得た⁶⁾。この HPO₃ に炭酸カリウム (K₂CO₃, Wako) および尿素 [(NH₂)₂CO, 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を続けた。得られた白色固体を熱水に溶かした後、水に難溶性の副生物 (シアヌール酸等) を除くため吸引濾過した。その濾液に過剰のエタノール (C₂H₅OH, Nacalai) を加え白色沈殿を生成させた。沈殿物は、ガラスフィルターで吸引濾過した後、ホットプレート上で加熱して水分とエタノールを除去し、真空乾燥器内でさらに脱水した。

得られた粉末を、NH₃ 雰囲気下、300 で 20 時間焼成した。それを約 0.5 g 秤量して錠剤成型器で直径約 13 mm のペレット状に加圧成形し、NH₃ 雰囲気下、400 で 12 時間焼結したものを電解質とした。電解質の組成は、イオンクロマトグラフィー (IC, DX-120, DIONEX) を用いて調べた。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 NH₃ 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 - DTA, 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 (No.2000) 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 (約 60 nm) したものを測定試料として用いた。イオン伝導度測定は、周波数応答解析装置 (Solartron 1260, Toyo Corporation) およびポテンショスタット (Solartron 1287, Toyo Corporation) を使用し、印加電圧 50 mV、測定周波数範囲 10⁶ ~ 10¹ 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⁷⁾。すべての測定は、Ar 雰囲気下 (流量 50 mL min⁻¹) で行った。加湿する場合には Ar (流量 50 mL min⁻¹) を室温あるいは 80 に保持した加湿器を通してガスを導入した。

3. 結果と考察

3.1. 電解質の組成分析および耐熱性評価

Table 1 に作製した電解質の組成を示す。電解質中の NH₄⁺ の実測値は仕込み量に対して 32 ~ 44% であった。以後、電解質の組成は実測値で表すことにする。

Table 1 Composition of electrolytes.

Nominal composition	Measured values NH ₄ ⁺ : K ⁺
(NH ₄) _{0.25} K _{0.75} PO ₃	0.08 : 0.92
(NH ₄) _{0.50} K _{0.50} PO ₃	0.20 : 0.80
(NH ₄) _{0.75} K _{0.25} PO ₃	0.33 : 0.67

Fig. 1 に作製した電解質の XRD 測定結果を示す。電解質の回折パターンには NH₄PO₃ (JCPDS 22-0061) に帰属されるピークは見られず、KPO₃ (JCPDS 35-0819, a = 1.4067 nm, b = 0.45464 nm, c = 1.03272 nm, β = 101.093°) の回折パターンと一致した。また電解質中の NH₄⁺ が増えるほど、そのピークは低角度側へシフトしていることから、KPO₃ の結晶構造の中に K⁺ よりもイオン半径の大きな NH₄⁺ が一部固溶した固溶体 (NH₄)_xK_{1-x}PO₃ が生成していることがわかった。

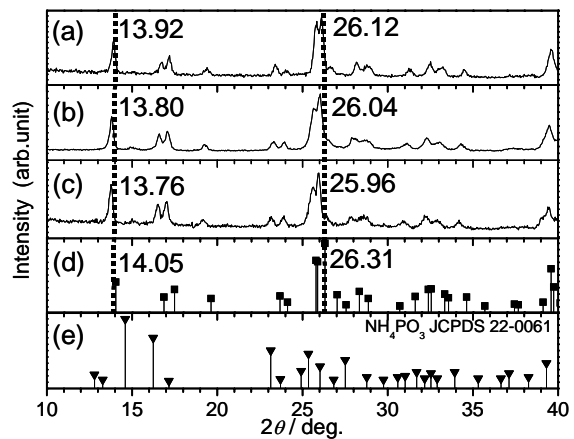


Fig. 1 XRD patterns of (a) (NH₄)_{0.25}K_{0.75}PO₃, (b) (NH₄)_{0.50}K_{0.50}PO₃, (c) (NH₄)_{0.75}K_{0.25}PO₃ after heating at 400 for 12 h in NH₃, (d) KPO₃ (JCPDS 35-0819) and (e) NH₄PO₃ (JCPDS 22-0061).

Fig. 2 に固溶体電解質 (NH₄)_{0.20}K_{0.80}PO₃ の室温から 500 までの乾燥 Ar 雰囲気下における TG-DTA 測定結果を示す。(NH₄)_{0.20}K_{0.80}PO₃ では 100 付近、100 ~ 250、250 ~ 350、350 ~ 500 にかけての重量減少が確認された。これらの領域ではそれぞれ吸着水や NH₃ の脱離、ポリリン酸成分の揮発などが進行すると考えられる。300 までの重量減少を全て NH₃ の脱離と仮定すると、2.8% の重量減少 (電解質中の NH₃ に換算して 95%) が脱離していることになり、この時点でプロトン伝導性の発現が予想される。それ以上温度を上昇させた際には、電解質中の NH₃

以上の重量減少が見られることから、電解質の使用温度は 300 付近が妥当であると思われる。

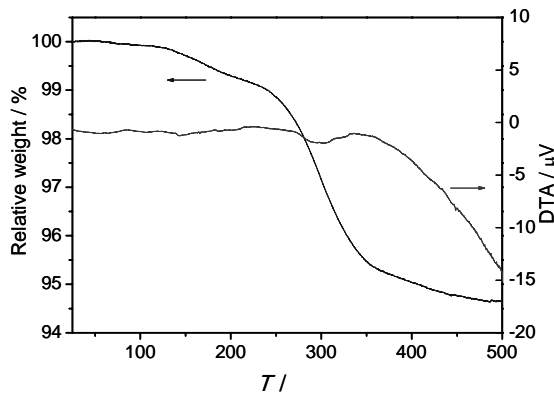


Fig. 2 TG-DTA curves for $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ electrolyte at a heating rate of 5°C min^{-1} from room temperature to 500°C in dry Ar.

Fig. 3 には、 $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ を 300 で 100 時間保持したときの乾燥 Ar 雰囲気下における重量減少の経時変化を示す。数時間の間に全ての NH_3 に相当する重量（電解質の重量に換算して 2.96%）が減少し、その後もゆっくりとした重量減少が見られたが、100 時間後には 4.7% の減少に止まった。以上の結果から 300 でも NH_3 以外の成分の揮発が示唆されたが、ある一定量までそれらの成分が揮発しても、それ以上の揮発はある程度抑えられる傾向にあると推測でき、長時間の測定においても十分耐熱性に優れた電解質であることがわかった。

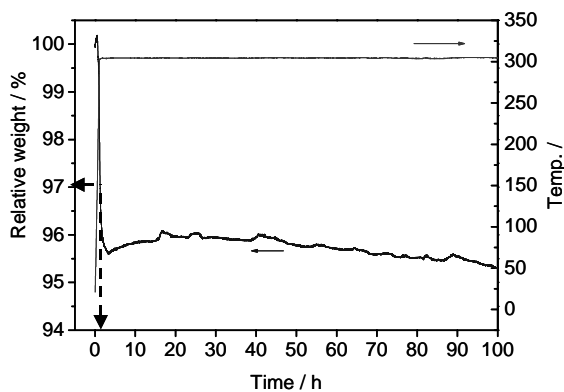


Fig. 3 Time dependence of weight loss for $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ electrolyte at 300°C for 100 h in dry Ar.

3.2. 電解質のプロトン伝導度測定

3.2.1. 伝導度の温度依存性

作製した各組成の電解質について、300 までの温度範囲で伝導度の温度依存性を調べた。 $x = 0.08$ の $(\text{NH}_4)_{0.08}\text{K}_{0.92}\text{PO}_3$ 電解質の Arrhenius プロットを Fig. 4

に示す。初回の昇温時には、徐々に NH_3 が脱離して伝導度が増加していることがわかる。昇降温を繰り返し、3 回目の昇温時、300、乾燥 Ar 雰囲気下で $1.68 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、80 加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合は $1.53 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 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 0.31 eV (150~300)、80 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 0.21 eV (200~300) を示した。

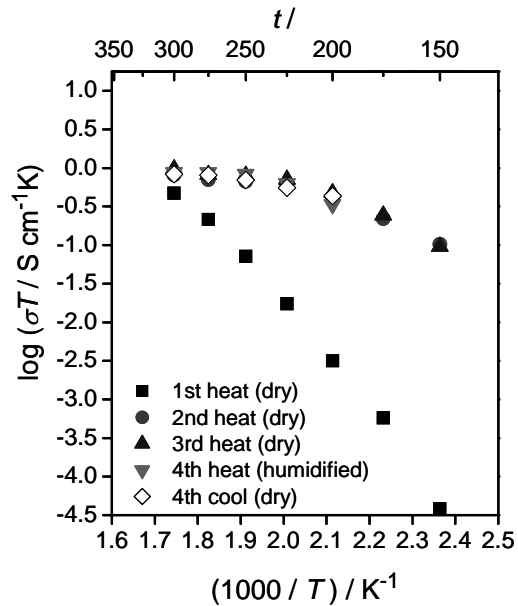


Fig. 4 Arrhenius plots of the ionic conductivity of a $(\text{NH}_4)_{0.08}\text{K}_{0.92}\text{PO}_3$ pellet in dry and humidified (80°) Ar (50 mL min^{-1}) in the temperature range of 150-300 .

一方、Fig. 5 に示す $x = 0.20$ の $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ 電解質では、3 回目の昇温時、300、乾燥 Ar 雰囲気下で $4.57 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、80 加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合は $3.14 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。活性化エネルギー E_a は乾燥 Ar 雰囲気下で 0.32 eV (150~300)、80 加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合は 0.21 eV (200~300) を示した。

$(\text{NH}_4)_{0.08}\text{K}_{0.92}\text{PO}_3$ および $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ 電解質において、活性化エネルギーは 80 加湿に切り替えた際、わずかな減少が見られた。この原因については、加湿にすることで H_2O により電解質の加水分解が進行したこと、あるいは電解質中のプロトンと H_2O が結合し、 H_3O^+ 状態で移動する伝達媒体機構 (Vehicle mechanism)^{(8),(9)} のようなプロトンの伝導が生じている、など様々な原因が考えられるが、いずれもプロトンの伝導度が向上するように作用することが期待され、この活性化エネルギーの減少の詳細については明らかでない。また両電解質において、

乾燥と加湿で伝導度の値はいずれも $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーであり、測定後の電解質の形状にほとんど変化が見られなかったことから加水分解の影響はほとんどなく、影響があったと仮定した場合においても、 $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ のリン酸鎖のうち NH_4^+ が比較的連続に配置した部分、つまり、 HPO_3 に相当する部分で起こり、 NH_4^+ と K^+ がランダムにバランスよく置換した部分や KPO_3 ではほとんど起こらないと考えられ⁽¹⁰⁾、固溶体にすることで耐熱性や耐加水分解性が向上することが示唆された。

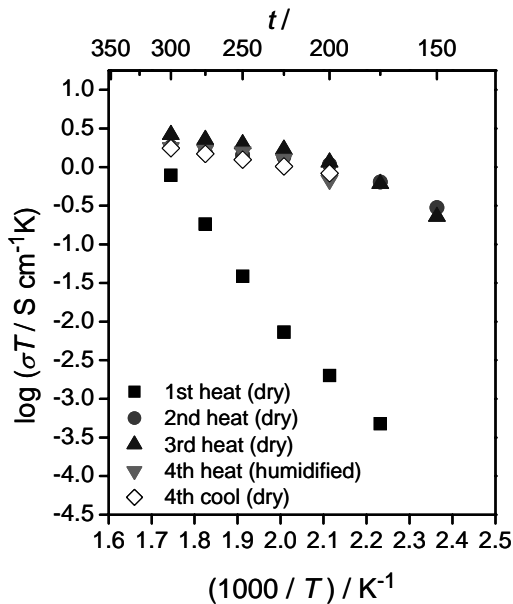


Fig. 5 Arrhenius plots of the ionic conductivity of a $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ pellet in dry and humidified (80°C) Ar (50 mL min^{-1}) in the temperature range of $150\sim 300^\circ\text{C}$.

なお、 $x = 0.33$ の $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{K}_{0.67}\text{PO}_3$ 電解質においても同様の測定を行ったが、 300°C において電解質の形状が維持できなかったため、正確な伝導度が得られなかった。これは、電解質中の NH_4^+ の割合が大きくなると耐熱性が低下することを示している。

3.2.2. 高温領域における伝導度測定

耐熱性とプロトン伝導性に優れた $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ 電解質では、測定範囲を 400°C まで広げた場合についても測定を行った、その結果を Fig. 6 に示す。 400°C 、乾燥 Ar 雰囲気下において $8.04 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、室温加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合は $7.47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 300°C までの結果と比較すると伝導度は増加した。しかも、 400°C という高温においても伝導度測定前後で電解質の形状にほとんど変化が見られなかったことから、耐熱性も十分に優れていたと考えられる。乾燥 Ar 雰囲気下において Arrhenius

式より求めた活性化エネルギー E_a は 0.40 eV ($150\sim 400^\circ\text{C}$)、室温加湿 Ar 雰囲気に切り替えた場合の活性化エネルギー E_a は 0.50 eV ($275\sim 400^\circ\text{C}$) を示した。 300°C までの測定結果より、加湿することで活性化エネルギーの減少が予想されたが、実際は、活性化エネルギーはわずかに増加していた。この増加の原因については、 400°C という高温にすることでリン酸鎖の縮合が進行することによるイオン移動サイトの減少、などが考えられるが詳細については明らかでない。

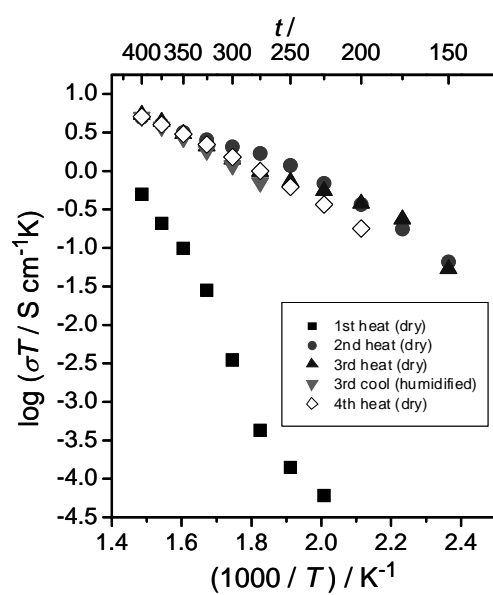


Fig. 6 Arrhenius plots of the ionic conductivity of a $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ pellet in dry and humidified (R.T.) Ar (50 mL min^{-1}) in the temperature range of $150\sim 400^\circ\text{C}$.

3.2.3. 伝導度の経時変化

Fig. 7 に $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ 電解質の 300°C における伝導度の経時変化を示す。伝導度は 20 時間ほどで安定した後、110 時間後に最も高い値 ($1.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) を示し、300 時間を越えても高い伝導度をしばらく保持していた。Fig. 5 の結果と比較して、より高い伝導度を示したのは、長時間の加熱によって、十分に NH_3 が脱離したことが原因と思われる。

また、引き続き 350°C 時間以降、室温加湿の Ar 雰囲気で測定を行った場合 ()、伝導度に著しい変化は見られなかった。加水分解が起こっているのならば、たとえ長時間の測定により伝導種である H^+ が減少していても、鎖長の短いリン酸鎖や H_2O が存在することで結果的に新たな H^+ が生成し、あるいは H_3O^+ 種の移動が生じたことにより伝導度の増加がもたらされると予想される。しかし、著しい増加は見られなかった

ことから、加水分解や加湿の影響はほとんどないと考えられる。

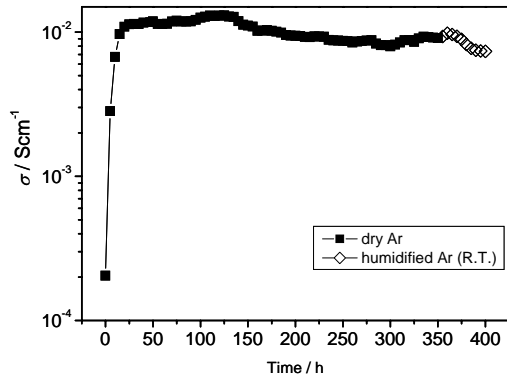


Fig. 7 Time dependence of ionic conductivity for $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$ pellet in dry and humidified (R.T.) Ar (50 mL min^{-1}) at $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.4. SEM 観察結果

伝導度の経時変化 (Fig. 7) および重量減少の経時変化 (Fig. 3) をより詳細に考察するため、伝導度測定前、(伝導性が発現していると考えられる) 300 °C 保持後 24 時間経過後の SEM 観察を行い、その結果を Fig. 8 に示した。

sample	(a) after heating at 400 °C for 12 h in air for $x=0$, in NH_3 for $x=0.20$	(b) after holding at 300 °C for 24 h in dry Ar
KPO_3		
$(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$		

20 μm

Fig. 8 SEM images for (a) $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ ($x = 0$ and 0.20) electrolytes after heating at 400°C for 12 h in air for $x = 0$, in NH_3 atmosphere for $x = 0.20$ and (b) after holding at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h in dry Ar.

伝導度測定前の電解質の構造は、 KPO_3 と同様の多結晶体が観察されたが、24 時間後には結晶領域と溶融したようなアモルファス領域に相分離している様子が観察され、100 時間以上経過後には、ところどころアモルファス領域が消失している様子が確認できた。アモルファスおよび結晶領域についての詳しい分析は行ってないが、電解質の組成によっては加熱後のペレットが粘性を帯び、融解しているものも見られたこ

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。

3.2.5. 伝導度測定後の XRD 測定結果

Fig. 9 に各組成の固溶体電解質の伝導度測定後の XRD 測定結果を示す。どの組成の電解質も伝導度測定前 (Fig. 1) に比べるとピークが高角度側にシフトしており、そのシフトは電解質中の NH_4^+ が多いほど大きいことがわかる。このことから、 NH_3 の脱離により HPO_3 と KPO_3 に相分離が進行することが示唆され、生成した HPO_3 がプロトン伝導性を、また生成した KPO_3 の結晶がマトリックスとなり、電解質の耐熱性を担っていることが明らかとなった。

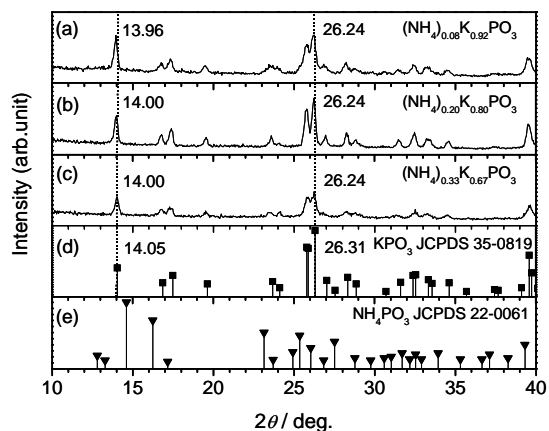


Fig. 9 XRD patterns of (a) $(\text{NH}_4)_{0.08}\text{K}_{0.92}\text{PO}_3$, (b) $(\text{NH}_4)_{0.20}\text{K}_{0.80}\text{PO}_3$, (c) $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{K}_{0.67}\text{PO}_3$ after ac impedance measurements, (d) KPO_3 (JCPDS 35-0819) and (e) NH_4PO_3 (JCPDS 22-0061).

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不揮発性のアルカリ金属イオンで置換した固溶体電解質 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_3$ ($M = \text{K}$) を作製し、以下のことが明らかになった。

1. 目的とする固溶体電解質 $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ は尿素を用いた作製法で得られ、 x の値は仕込みの組成の 32~44% の範囲で制御できることが明らかとなった。
2. 固溶体電解質 $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ の組成によっては、400 °C という高温においても固体状態を維持しながら、高いプロトン伝導性を示すことがわかった。
3. 加水分解の有無は明らかではないが、 $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質に与える影響は少なく、伝導度や形状にほとんど変化は見られなかった。
4. $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質では、 NH_3 が脱離することで KPO_3 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の役割を担っていることが明らかになった。

次年度以降は、 $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_3$ 電解質のプロトン伝導機構のより詳細な解明ならびに K^+ イオン以外のアルカリカチオン (Rb^+ , Cs^+) の置換効果を明らかにし、より耐熱性およびプロトン伝導性の高い固体電解質の開発を目指す。

5. 参考文献

- (1) P.M.S. Stephen and A.T.Howe, *Solid State Ionics*, **1** (1980) 461.
 - (2) A.I.Baranov and R.M.Fedosyusk, *Ferroelectrics Lett.*, **2** (1984) 25.
 - (3) J.Otomo, N.Minagawa, C.Wen, K.Eguchi and H.Takahashi, *Solid State Ionics*, **156** (2003) 357.
 - (4) T.Kenjo and Y.Ogawa, *Solid State Ionics*, **76** (1995) 29.
 - (5) M.Cappadonia, O.Niemzig and U.Stimming, *Solid State Ionics*, **125** (1999) 333.
 - (6) T. Matsui, S. Takeshita, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 180.
 - (7) H. Ikuta, *Electrochemistry*, **68** (2000) 356.
 - (8) 齋藤安俊、丸山俊夫 編訳、固体の高イオン伝導、内田老鶴園(1999).
 - (9) P.Colomban (Ed), *Proton Conductors, Solids, membranes and gels-materials and devices*, Cambridge, Philadelphia (1992).
 - (10) ニューマテリアルハンドブック編集委員会 編、ニューマテリアルハンドブック、昭晃堂(1993).
-