

整理番号	2018-J-030	報告者氏名	大幸 裕介
------	------------	-------	-------

研究課題名

中温作動燃料電池の高出力化を指向した SO₃ ドープによるプロトン伝導性ガラスのガラス転移低温シフト

<代表研究者> 機関名： 名古屋工業大学 職名：准教授 氏名： 大幸 裕介

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

次世代のクリーンな発電機として燃料電池が注目され、複数のコンソーシアムで水素ガス供給インフラ整備などが進められている。既に車載用や家庭用燃料電池も市販され、電池の心臓部である電解質にはプロトン伝導性高分子膜もしくは酸化物イオン伝導性セラミックス膜が用いられている。しかし高分子形は耐熱性に乏しく 100°C未満の動作に限られ、電極に白金など貴金属触媒が不可欠である。他方、酸化物形は 700°C以上の高温動作が必要であり、高温部材を使用する必要性から高分子形と酸化物形のいずれも燃料電池の低コスト化が困難である。このような背景で、中温域と呼ばれる 400°C程度で動作する燃料電池の開発が求められている。我々はプロトン伝導性電解質として、ガラスに着目した。ガラスは成形性、熱的および酸化・還元(燃料電池発電)雰囲気での化学的安定性、さらに一度に多量に低コストで製造できる特徴を有する。これまでにケイリン酸塩ガラスを電解質に、またアノード電極に非貴金属触媒であるニッケルを用いて燃料電池を組み、その電池の開回路電圧は、500°Cにおいて 1000 時間以上低下せず安定であることなどを報告した。ガラスのイオン伝導率(σ)は、ガラス転移温度(T_g)と関係しており、T_g/T の値が小さいほど導電率は高い傾向を示す(Tは動作温度)。そのため、中温域で高いプロトン伝導性を示すガラスを作製するには、ガラス転移温度をできる限り下げることが望ましい。本研究では、ガラス転移温度を下げる添加物として亜硫酸(SO₃)を採用して、熔融後にガラス中に残存する SO₃量とプロトン伝導性との関係について調べた。

化学的耐久性に優れるリン酸亜鉛ガラスに対して、硫酸塩を用いてガラス中の SO₃ 量を変化させたところ、15 mol%程度まで SO₃ ドープ可能であり、ガラス転移温度は未ドープガラス(T_g = 394°C)と比べて 250 °C付近まで大きく低下した。また水素濃淡電池を組み、水素濃度差と起電力の関係よりプロトン輸率は 1 であることを確認した。熔融成形後に半年以上、大気湿度などによって潮解することはなく、またプロトン導電率は未ドープのものとは比べて SO₃ 添加に伴い 2 桁以上向上した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

（口頭発表）

SO₃ ドープによるプロトン伝導性ガラスのガラス転移低温シフト

桐生涼雅、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二

平成 30 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 2018 年 12 月 16 日 名古屋大学

（ポスター発表）

SO₃ ドープによるリン酸亜鉛ガラスの構造変化とプロトン伝導性

大幸裕介、桐生涼雅、本多沢雄、岩本雄二

日本セラミックス協会 2020 年年会 2020 年 3 月 18 日・20 日 明治大学

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

(研究の目的)

300~500°C程度の中温度域で稼働する燃料電池は、発電効率の高さやコスト低減の可能性などから注目され、化学的耐久性と発電性能を兼ね備えた電解質開発が進められている。我々は混合アルカリ組成のケイリン酸塩ガラス($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$)がプロトン輸率 $t_{\text{H}}=1$ を示し、またこのガラスを用いた燃料電池の開回路電圧が500°Cにおいて1000時間以上低下しないことをこれまでに報告している[1,2]。しかし発電出力が数 mW/cm^2 と低く、出力向上に取り組んでいる。イオン伝導性ガラスの導電率は、ガラス転移温度と使用温度の比が小さくなるほど導電性能が上昇する傾向があり、同じ使用温度の場合には一般にガラス転移温度の低いガラスの方が高い導電率を示す。図1に Na^+ イオン伝導率を例に、ガラス転移温度(T_g)と測定温度(T)の比(T_g/T)に対する導電率の関係を示す。 T_g/T が小さい、つまりガラス転移温度を下げることでイオン伝導性の向上に重要である。またガラスへのプロトン注入には、非架橋酸素の非共有電子対($\ddot{\text{O}}$)が重要な役割を担うことを放射光を用いた解析より明らかにした。硫酸塩として導入可能な三酸化硫黄(SO_3)は1つのS原子につき2つの非共有電子対を持つ酸素を有する。さらに図2点線で示すように10 mol%程度の SO_3 ドープによってガラス転移温度の300°Cまでの低温シフトは十分達成可能であると考えられる。

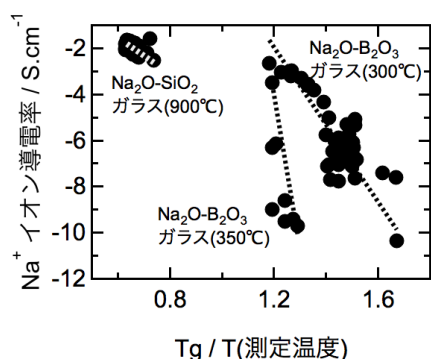


図1. ケイ酸/ホウ酸ナトリウムガラスの T_g/T に対する導電率の関係

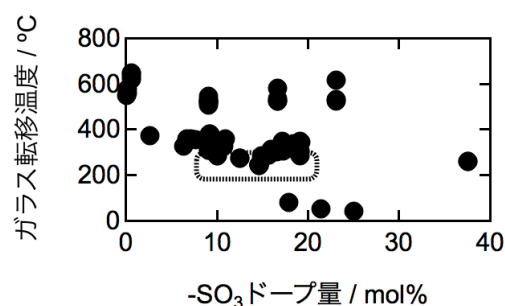


図2. 様々な組成のリン酸塩ガラスの SO_3 ドープ量と T_g の関係 (図1,2は国際ガラスデータベース Interglad よりデータを抽出)

我々は硫酸塩の添加によるガラス転移温度の低下に着目したが、前述の5成分ガラスは熔融温度が1500°C以上と高く、硫黄成分は全て揮発して残存しないことが確認された。本研究では混合アルカリ組成のリン酸亜鉛ガラスに硫黄を添加した際の添加量とガラス転移温度、ガラス構造や導電率について評価した。過去の報告例[3]を参考に、硫黄成分はガラス内部で亜硫酸基として存在していると仮定して表記する。

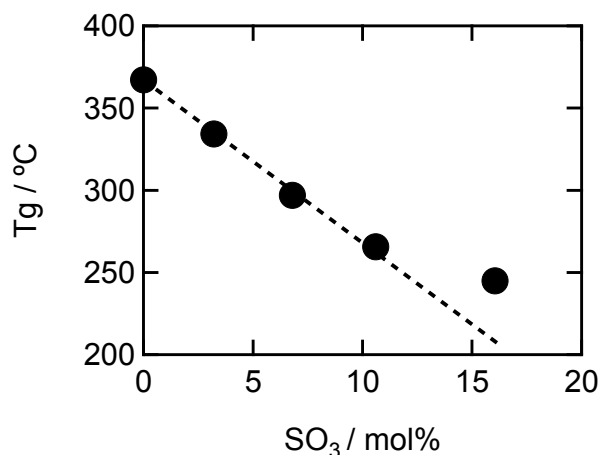


図3 SO_3 ドープ量とガラス転移温度の関係

4成分リン酸亜鉛ガラス($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{P}/\text{Zn} = 1$)に対して、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 および K_2SO_4 をそれぞれ適当量混合して、 SO_3 量を変化させた。ナトリウム塩とカリウム塩を等量混ぜた混合アルカリ組成とすることで、 Na^+ と K^+ イオンの移動度を下げる効果がある。硫黄分析装置(LECO, CS844)を用いてガラス中に残存する SO_3 量を定量したところ、16 mol%相当まで増やしても SO_3 は揮発することなくおよそ仕込組成通りに残留することがわかった。図3に SO_3 量とガラス転移温度(T_g)の関係を示す。 T_g はDCS曲線より決定した。およそ10 mol%まで T_g は SO_3 量増加に伴い直線的に減少し、16 mol%ドープしたガラスではガラス転移温度は 250°C 近くまで低下した。従来発電を確認しているケイリン酸塩ガラスの T_g は 430°C 付近であり、当初目標どおり 200°C 近く T_g を下げることに成功した。

各ガラスのラマン分光スペクトルを図4(a)に示す。 990 cm^{-1} 付近、および 1055 cm^{-1} 付近に大きなピークが観測され、前者は SO_3 ドープに伴い顕著に増大した。 990 cm^{-1} 付近のピークはおそらく SO_4^{2-} 周囲に Na^+ 、 K^+ イオンが配位したものと考えられる。また 1055 cm^{-1} のものは、架橋酸素を1つ有するP-O-P(Q^1)グループに帰属され、こちらは SO_3 添加によって大きな変化は見受けられなかった。また2成分リン酸亜鉛ガラスに見られる鎖状 Q^2 構造は 1200 cm^{-1} 付近に観測されるが、本研究で作製したガラスに Q^2 構造は明確に確認されず、このこともガラス転移温度の低下を裏付けている。

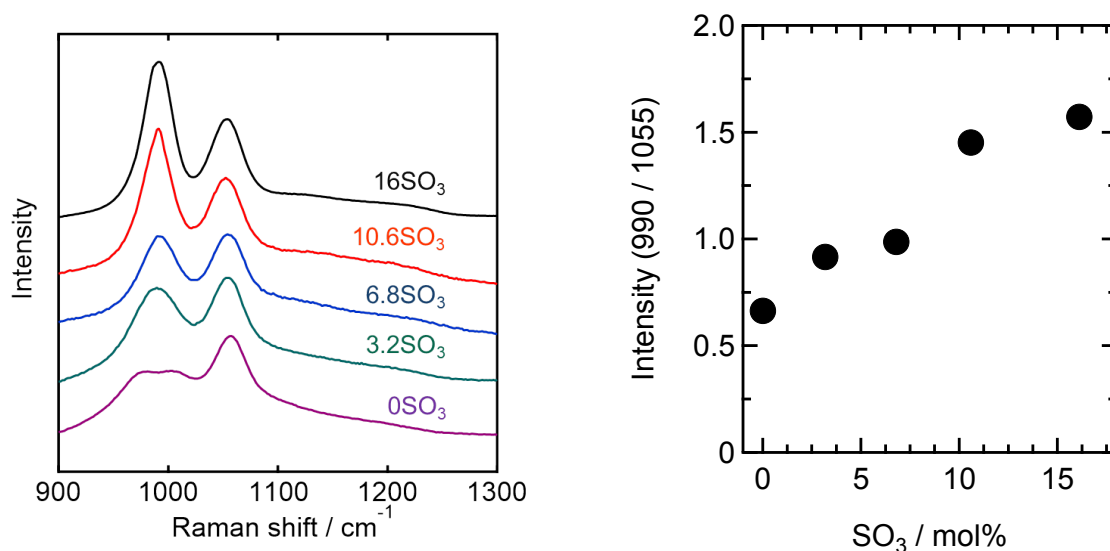


図4(a) SO_3 ドープリン酸亜鉛ガラスのラマンスペクトルおよび(b) SO_3 ドープ量とピーク強度比(990 cm^{-1} に対する 1055 cm^{-1} の強度比)の関係

図4bに SO_3 ドープ量に対して前述の2つのラマンスペクトルのピーク強度をプロットしたものを示す。 SO_3 の残存量が多くなるに伴いP-O-P(Q^1)構造は相対的に減少するが、ドープ量が10.6 mol%以上になると強度比に大きな変化は見られなかった。詳細については ^{31}P MAS NMR分光法を用いて調べているが、少なくとも $\text{P}/\text{Zn} = 1$ のガラスに対して10 mol%とそれ以上の SO_3 ドープでは、ガラス構造に及ぼす効果は異なることを示している。このドープ量と強度比の関係は図3に示す T_g との関係と良い対応を示している。

交流インピーダンス法を用いて算出した導電率の温度変化を図 5(a)に示す。また SO_3 ドープ量に対して 300°C および 350°C の導電率をプロットしたものを図 5(b)に示す。 SO_3 ドープに伴い導電率は大きく上昇して、 300°C における導電率は SO_3 をドープしていないガラス ($\log \sigma = -8$) に比べて 2 桁以上上昇した。バブリングによって加湿した雰囲気においてもガラスが変形もしくは潮解するような様子は見られなかった。

図 5(c)に 350°C における導電率、およびガラス転移温度と図 4(b)に示したラマンスペクトル強度比との関係をまとめて示す。プロトン導電率とガラス転移温度はいずれもスペクトル強度比と極めて良い相関を示した。 990 cm^{-1} の SO_4^{2-} 基に関する強度増加に伴いガラス転移温度が低下し、それと対応して導電率も直線的に増加することが明らかとなった。なお、 T_g / T (Angel plot) に対する導電率の値は SO_3 ドープ量によらずおよそ一定であったことから、プロトン伝導機構は SO_3 ドープの有無やドープ量によって変化は無く、 SO_3 添加によって T_g が低下した効果が導電率の上昇に有効に働いたと考えられる。

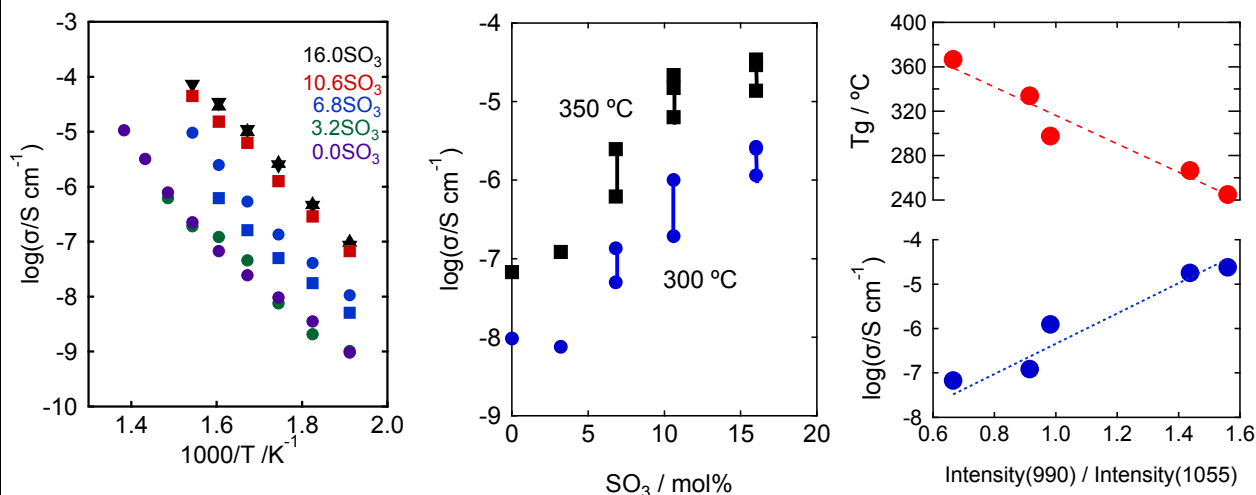


図 5(a) 導電率の温度変化、(b) SO_3 ドープ量と導電率の関係、(c) ガラス転移温度および 350°C における導電率とラマンスペクトル強度比 ($I_{990\text{ cm}^{-1}} / I_{1055\text{ cm}^{-1}}$) の関係

最後に $16\text{ mol}\%\text{SO}_3$ ドープガラスを用いて水素濃淡電池を組み、水素分圧と起電力の関係調べた結果を図 6 に示す。ネルンストの式より算出したプロトン輸率 $t_H = 1$ における起電力を点線で示した。実線は測定値のフィッティングであり、傾きより輸率は 1.04 と求められた。従って本ガラスは Na^+ および K^+ イオンを多く含むものの混合アルカリ効果によってこれらのイオンは伝導には寄与せず、プロトン伝導体であると考えられる。成形性もよく薄膜化も可能であったことから、電極との接合などを検討して燃料電池発電試験を実施している。

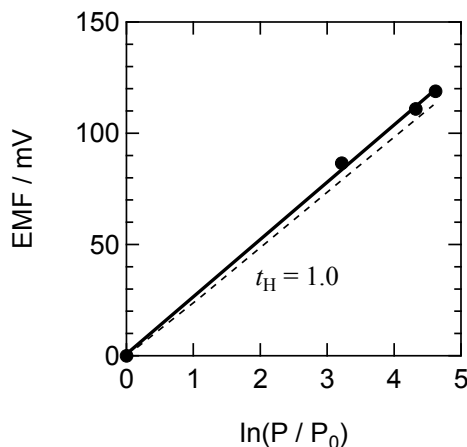


図 6 水素分圧と起電力の関係 (300°C)