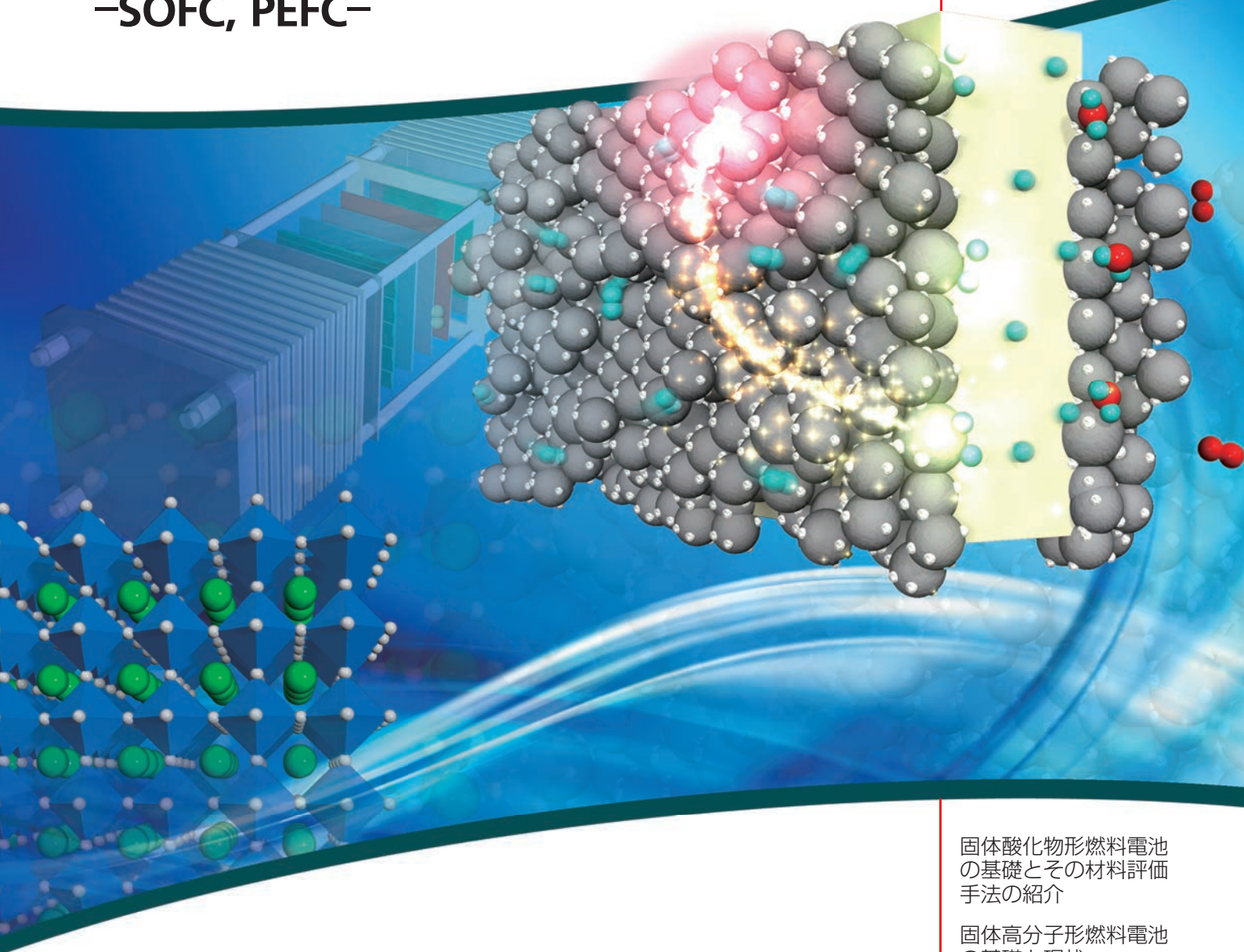


# 材料科学の基礎

第2号

**ALDRICH**  
Materials Science

## 燃料電池の基礎と評価手法 -SOFC, PEFC-



固体酸化物形燃料電池  
の基礎とその材料評価  
手法の紹介

固体高分子形燃料電池  
の基礎と現状

# 固体酸化物形燃料電池の基礎とその材料評価手法の紹介

雨澤浩史<sup>1</sup>、宇根本篤<sup>2</sup>、川田達也<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院環境科学研究科 准教授  
amezawa@ee.mech.tohoku.ac.jp

<sup>2</sup> 東北大学多元物質科学研究科 助教  
unemoto@tagen.tohoku.ac.jp

<sup>3</sup> 東北大学大学院環境科学研究科 教授  
kawada@ee.mech.tohoku.ac.jp

## -目次-

§ 1. 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) .....	2
§ 1-1. はじめに .....	2
§ 1-2. SOFC の基本構成 .....	2
§ 1-2-1. 電解質 .....	3
§ 1-2-2. 空気極 (カソード) .....	3
§ 1-2-3. 燃料極 (アノード) .....	3
§ 1-2-4. インターコネクタ .....	3
§ 2. SOFC 材料の導電率 .....	4
§ 2-1. 試料および電極の作製 .....	4
§ 2-2. 導電率の評価 .....	4
§ 2-2-1. 測定原理・手法 .....	4
§ 2-2-2. 交流インピーダンススペクトルの解析 .....	5
§ 2-2-3. 測定上の注意 .....	5
§ 3. 導電率測定の実用一導電率緩和法 .....	6
§ 3-1. 固体内のイオン拡散 .....	6
§ 3-2. 拡散方程式の解 .....	6
§ 3-3. 酸素不定比性 .....	6
§ 3-4. 導電率緩和法による拡散係数および表面反応係数の測定 .....	7
§ 4. 結言 .....	7
§ 5. 参考文献 .....	7

## § 1. 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

### § 1-1. はじめに

資源枯渇、地球温暖化、酸性雨といった、深刻なエネルギー・環境問題を背景に、高効率で環境調和性に優れたエネルギー変換デバイスの開発が期待されている。このような次世代発電技術として、近年、開発・実用化が急速に進められているのが燃料電池である。燃料電池は、例えば水素のような燃料の燃焼反応の際に得られる化学エネルギー変化を、直接電気エネルギーとして取り出すデバイスである。一般に燃料電池は、エネルギー利用効率に優れ、またスケールメリットが小さいことから、定置用分散型電源を中心に、自動車を始めとする移動用電源、モバイル用の小型電源、さらには大規模発電用電源に至る、幅広い用途での応用が期待されている。

燃料電池は、使用する電解質材料によっていくつかのタイプに分類される(表 1)。最近マスコミ等で取り上げられることの多いのが、固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) である。PEFC は、電解質にプロトン導電性固体高分子膜を使用する燃料電池であり、起動性に優れた低温作動の燃料電池として、日本では 2009 年より家庭用 1kW クラスのシステムが商品化されている<sup>1)</sup>。一方、PEFC と共に活発に研究・開発が進められているのが、電解質にイオン導電性のセラミックスを使用する固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) である<sup>2-7)</sup>。

表 1. 燃料電池の種類

	固体高分子形 (PEFC)	リン酸塩形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	プロトン導電性高分子膜	リン酸水溶液	熔融炭酸塩 (Li/K, Li/Na)	酸素イオン導電性セラミックス
導電イオン種	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
作動温度	80℃	200℃	600 ~ 700℃	700 ~ 1000℃
使用可能燃料	水素 天然ガス メタノール	天然ガス LPG メタノール	天然ガス LPG 石炭 バイオマス	天然ガス LPG 石炭 バイオマス
発電効率	30 ~ 40%	35 ~ 45%	40 ~ 65%	40 ~ 65%
応用分野	分散電源 移動用電源	火力代替電源 分散電源	火力代替電源 分散電源	火力代替電源 分散電源
特徴・備考	低温作動 小型化可 (移動用) 高エネルギー密度 良起動性 商品化	実用化	高発電効率 内部改質可 貴金属触媒不要	高発電効率 内部改質可 貴金属触媒不要 高温排熱利用 実証試験中

SOFC は、燃料電池の中では最も高温で作動する燃料電池であり、(1) 電気変換効率が他の燃料電池に比べて高い、(2) 高品位の排熱を利用したコジェネレーションあるいはコンバインドシステムの構築によりエネルギー利用効率のさらなる向上が可能である、(3) 使用可能燃料が多様で、炭化水素燃料の直接導入も可能である、(4) 電極に白金等の貴金属触媒を必要としない、(5) 全固体電池であり、電解質の揮発・漏れや腐食の心配がない、等、他の燃料電池にはない優れた特徴を有している。わが国では、新エネルギー財団 (NEF) 主導のもと、2007 年から 1kW クラスの家庭用分散型電源を中心に実証試験が始められており、2009 年度には 67 台の試験が予定されている<sup>8)</sup>。その結果、PEFC に比べても高いシステム発電効率 (42-48% LHV) が達成されるなど、SOFC の高い潜在能力が確認されている。しかしながらその一方で、SOFC の高温作動に起因する長期耐久性の問題も指摘されており、今後の本格的な実用化に向けて、さらなる性能および耐久性の向上が課題とされている。

本稿では、まず SOFC の基本構成など概略について解説する。その後、SOFC に用いられる各種セラミックス材料の基本特性である導電率の評価手法について紹介する。

### § 1-2. SOFC の基本構成

図 1 に、SOFC の基本構成を示す。SOFC 単セルは、固体の電解質 (一般的には酸素イオン導電体)、空気極 (カソード)、燃料極 (アノード) で構成される。燃料に水素を使用した場合、空気極では、気相中の酸素と外部回路からの電子からの酸素イオンの生成反応が、燃料極では、電解質からの酸素イオンと気相中の水素からの水の生成反応が起きる。これに伴い、電解質中では酸素イオンが空気極から燃料極へ、外部回路では電子が燃料極から空気極へと移動する。燃料電池は、しばしば「水素と酸素からの水の生成反応を利用した電池」と捉えられているが、燃料は必ずしも水素である必要はなく、原理的には燃焼するものであれば燃料になり得る。SOFC 単セルの端子間電圧は、燃料種・組成、温度、電流によって変化するが、得られる電圧は、理論開回路電圧でも 1V 強程度にすぎない。そのため実際のシステムでは、単セルをインターコネクタと呼ばれる電子導電性材料により直列に接続して使用している (スタック)。セル・スタックの形状は、メーカーによって、平板型、円筒形、筒状平板形、一体積層形など様々であり、またそれらの支持形態も電解質支持、アノードあるいはカソード支持、絶縁基体管支持など

多岐に渡っている。

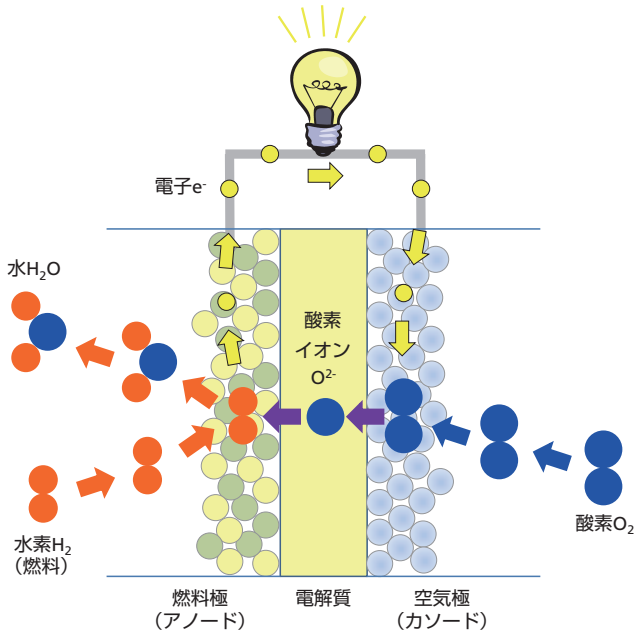


図1 固体酸化物形燃料電池 SOFC の基本構成

既述の通り、SOFC は高温において作動する燃料電池である。例えば、実証試験が行われている 1kW クラスの SOFC の場合、その作動温度は 750 ~ 800℃ である。ガスタービンなどのコンバインドサイクルの構築が検討されている、より大型 (100kW ~) の SOFC の場合は、これよりも高い作動温度 (~ 1000℃) が想定されている。したがって、SOFC に用いられる諸材料としては、高温での使用に耐えうる、セラミックスあるいは耐熱合金が一般的である。以下に、代表的な SOFC 用電解質、空気極、燃料極、インターコネクタ材料について述べる<sup>9-15)</sup>。

### § 1-2-1. 電解質

SOFC の電解質として最も一般的な材料はジルコニア系酸化物  $ZrO_2$  である。 $ZrO_2$  は、低温では単斜晶、1150℃ 以上では正方晶、2370℃ 以上では立方晶系構造をとる。高温安定相の立方晶系構造は蛍石型構造と呼ばれる (図 2)。この構造は、Zr イオン (+4 価) の一部を低価数のカチオン (例えば +3 価の Y イオン) で置換することによって、低温でも安定化させることができる。このような蛍石型構造を安定化したジルコニアは安定化ジルコニアと呼ばれる。安定化ジルコニアは、低価数カチオンの固溶・置換に伴い結晶中に導入される酸素空孔を多量に含むため、これらを媒体として酸素イオン導電性を発現する。安定化ジルコニアは、比較的高い酸素イオン導電性を示す、熱力学的に非常に安定である、電子導電性が小さい、機械的強度に優れるなど、SOFC 電解質材料として優れた材料特性を有している。しかし一方で、その酸素イオン導電性は中低温領域においては十分に高いとは言えず、中低温作動の SOFC の電解質として使用するためには、薄膜化するなど、抵抗低減の工夫が必要とされる。

ジルコニア系酸化物以外の材料としては、同じ蛍石型構造をもつセリア系酸化物  $CeO_2$ 、ペロブスカイト型構造 (図 2) をもつランタンガレート系酸化物  $LaGaO_3$  などが挙げられる。セリア系酸化物は、Ce (+4 価) の一部を Gd や Sm のような希土類カチオン (+3 価) で置換することにより、ジルコニア系酸化物よりも高い酸素イオン導電性を示すが、燃料極側が晒される還元性雰囲気においては n 型電子導電性が顕著になるため、特に高温作動の SOFC 電解質としては適さない。現在では、ジルコニア系酸化物と電極材料間の反応を防止する電解質保護層として

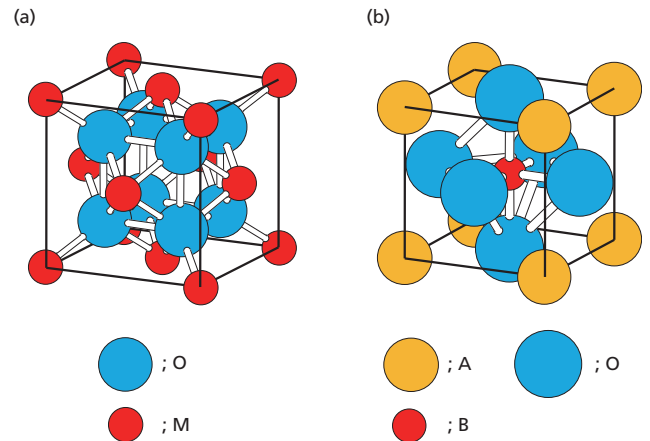


図 2 (a) 蛍石型酸化物  $MO_2$  および (b) ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  の原子配置

の使用が検討されている。ランタンガレート系酸化物も、La (+3 価) の一部を Sr (+2 価)、Ga (+3 価) の一部を Mg (+2 価) で置換することにより、ジルコニア系酸化物よりも高い酸素イオン導電性を示す。さらに Ga サイトに Co を添加することにより、特に中低温領域において高い酸素イオン導電性を示すため、中低温作動 SOFC の新たな電解質材料として使用されている。

### § 1-2-2. 空気極 (カソード)

SOFC の空気極材料としては、希土類と 3d 遷移金属からなるペロブスカイト型酸化物  $LnMO_3$  ( $Ln = La, Pr, Sm$  など、 $M = Mn, Fe, Co$  など) を母体とした材料が使用されている。これらの酸化物は高温においても比較的安定かつ良好な電子導電性を示す。一般的には、希土類イオン (+3 価) の一部を Sr あるいは Ca (+2 価) など置換したものが使われることが多い。

SOFC の空気極材料として最も古くから検討されてきたのが  $(La, Sr)MnO_3$ 、 $(La, Ca)MnO_3$  である。これらの酸化物は、高温において良好な導電率・電極活性を示し、また一般的な電解質であるジルコニア系酸化物と熱膨張率が近く、また反応性が低いという特徴を有している。

一方、近年、SOFC の作動温度低温化のニーズから、 $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$  が注目されている。この酸化物は、空気極作動条件である高酸素分圧条件において、比較的大きな酸素不足比性を示す (酸素空孔を有する) ため、電子と酸素イオンの両者による導電を示す、いわゆる電子-酸素イオン混合導電体である。このような電子-酸素イオン混合導電体を空気極に用いれば、電極/電解質/気相の接する三相界面だけでなく、電極表面においても電極反応が進行できるようになるため、中低温領域においても比較的高い電極活性を示す。 $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$  はジルコニア系酸化物との反応性が高いため、これを空気極として使用する際には、電解質と空気極の間にセリア系酸化物を保護層として用いる。

### § 1-2-3. 燃料極 (アノード)

SOFC の燃料極には、高い水素酸化活性を示す Ni 金属が用いられる。実際には、Ni 粒子間の焼結防止、電解質との熱膨張率の整合、電極の三次元化の観点から、電解質であるジルコニア系あるいはセリア系酸化物と Ni を混合、多孔体化した Ni サーメット電極として使用される。

### § 1-2-4. インターコネクタ

SOFC の場合、単セル間を接続するインターコネクタは、燃料室と空気室を仕切る隔壁としての役目も担っていることから、高い電子導電性に加え、高温の酸化性雰囲気および還元性雰囲気

気の両方に対して安定であることが求められる。このような材料としてはペロブスカイト型酸化物である  $\text{LaCrO}_3$  系酸化物や  $\text{SrTiO}_3$  系酸化物が使用される。

近年の SOFC 作動温度の低温化に伴い、導電性、加工性、経済性に優れた合金材料をインターコネクタに使用したスタックもある。合金としては、Fe-Cr フェライト系合金、Cr 基合金、Ni 基合金などが検討されている。合金インターコネクタの場合、材料の酸化、Cr 蒸発による電極被毒に対する対策が必要とされる。

## § 2. SOFC 材料の導電率

前章において述べた通り、SOFC は、その構成材料の全てあるいはほとんどに、イオン、電子あるいはその両方を電荷担体とする導電性酸化物を用いている。したがって、SOFC に使用される各構成材料の導電特性を評価することは、SOFC そのものの特性を予測する上で最も重要なことのひとつである。導電特性に関連する諸物性（導電率、部分導電率、輸率、拡散係数など）の評価手法には様々なものがある<sup>16-27)</sup>。本章ではまず、このなかで最も基本的な導電特性である導電率の測定手法について概説する。

### § 2-1. 試料および電極の作製

他の多くの物性評価の場合にも言えることではあるが、材料の導電率を正確に評価するには単結晶試料を用いることが理想的である。しかし、実際の測定には、単結晶試料の作製は困難であることが多いため、焼結体、複合体など多結晶体を用いることがほとんどである。多結晶体試料を用いる場合、試料はできる限り気孔が少なく、オープンポアがほとんど存在しない相対密度 95%以上であることが望ましい。試料形状は、4 端子法を用いる場合は角（円）柱状、2 端子法を用いる場合は円板上にすると良い（図 3）。試料の形態（構成粒子や気孔の形・サイズやそれらの分布）については、光学・電子顕微鏡等によって別途評価しておく。試料の表面は研磨によって平滑にするが、鏡面研磨までは行う必要はなく、#1000 程度の研磨紙による研磨で充分である。

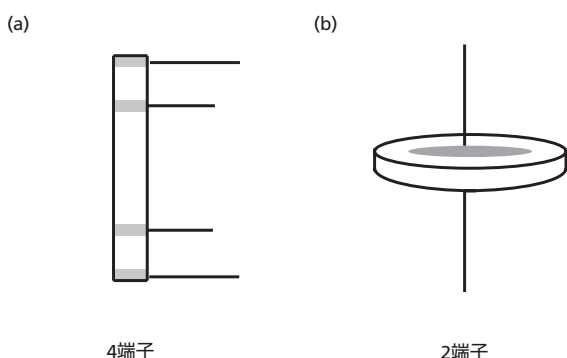


図 3 (a) 4 端子および (b) 2 端子測定のための試料形状ならびに電極配置

電極は、電荷担体（例えば酸素イオン）に対して可逆な電極を用いることが望ましい。ただし、交流インピーダンス法を用いて測定を行う場合、分極性の高い電極を用いても実際の測定には支障がきたすことは少ないため、このような電極が用いられることも多い。SOFC 関連材料の導電率測定の場合は、高温かつ様々な雰囲気下での熱的・化学的に安定、作製が簡便、試料との反応性が低い、といったことから、白金系あるいは金系の多孔質電極が用いられる。電極は、蒸着、スパッター、ペース

ト塗布などによって、試料に均一に取り付ける。ペーストを使用する場合、市販品の中には、密着性を向上させるためにガラスフリットのような添加物が含まれるものがあるが、試料と反応したり、電極界面で反応を阻害したりすることがあるため、そのようなものの使用はできる限り避けた方がよい。

電極は、試料形状や測定方法によって図 3 のように取り付ける。4 端子法（図 3a）の場合、電流端子での分極が電圧端子間の電圧に影響を及ぼさないよう、電圧端子は電流端子から離して配置する。2 端子法（図 3b）の場合、電極は図のように試料断面積よりもひとまわり小さくした方が望ましい。これは、試料全面を電極とした場合には、試料側面の導電が測定値に影響を及ぼすことがあるためである。など、4 端子、2 端子のいずれの場合も、電極間距離、試料断面積はあらかじめ計測しておく。

### § 2-2. 導電率の評価

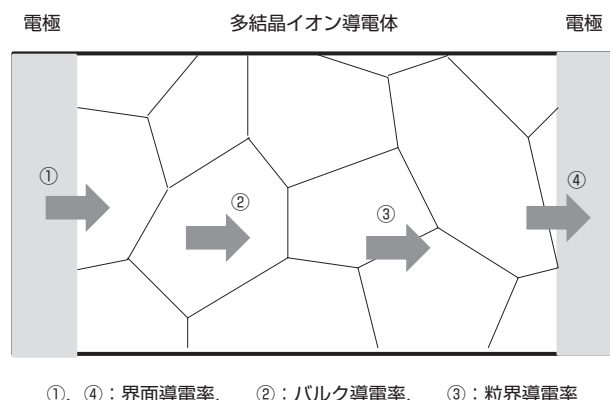
#### § 2-2-1. 測定原理・手法

導電率は抵抗率の逆数であるから、その評価は、2-1 で述べたような試料を用い、オームの法則

$$\sigma = \frac{l}{S} \frac{I}{V} \quad (1)$$

に従って行えばよい。ここで  $\sigma$  は導電率、 $l$  は電極間距離、 $S$  は試料断面積、 $I$  は電流、 $V$  は印加電圧である。すなわち、試料に電圧を印加し、その時に流れる電流を測定することで、試料の断面積、電極間距離の値を用いて、導電率を算出することができる。ただし、SOFC 関連材料の導電率測定の場合、イオンが導電に寄与する、あるいはイオン伝導が支配的であることが多い。その場合、図 4 に示す通り、測定される導電率には、材料に固有な導電率（バルク導電率）だけでなく、電極での分極抵抗に相当する導電率（界面導電率）が含まれる。電極での分極の影響は、4 端子法を用いれば原理的には除去できるはずではあるが、電極の配置の仕方によっては無視できないこともあり、注意が必要である。また多結晶体を試料とした場合、粒界における導電率（粒界導電率）も無視できないことが多い。

このような複数過程の導電率を分離して評価するには、交流電圧・電流を用いた測定が簡便である。交流法では、周波数を掃引し、各周波数でのインピーダンスを測定する。固体の導電率測定には、通常、10Hz から 1MHz のオーダーの周波数を用いる。一般に、電極反応に関わる過程は比較的長い緩和時間を有するため、これよりも大きな周波数を用いることにより、電極における分極等の影響を受けない測定が可能となる。加える交流の振幅は数十 mV 以下にすることが望ましい。ただし、試料の導電率が小さくなると、流れる電流が非常に小さく測定誤差が大きくなってしまいうため、その場合は、試料が分解しない範囲で振幅を大きくするとよい。



①, ④: 界面導電率, ②: バルク導電率, ③: 粒界導電率

図 4 多結晶イオン導電体を用いた場合の導電率成分

### § 2-2-2. 交流インピーダンススペクトルの解析

交流法により得られた結果は、実際の系と物理的に妥当な等価回路を仮定し、これを定量化する。一般に、イオン導電性の多結晶固体試料の場合、試料を構成する粒子（バルク）、粒界、試料/電極界面からの影響を考慮した図 5a のような簡単な等価回路を用いて解析されることが多い。このとき、各 RC 並列回路のインピーダンスは

$$Z_i = \frac{1}{\frac{1}{R_i} + j\omega C_i} = \frac{R_i}{1 + \omega^2 R_i^2 C_i^2} - j \frac{\omega R_i^2 C_i}{1 + \omega^2 R_i^2 C_i^2} \quad (2)$$

$i = g$  (バルク)、 $gb$  (粒界)、 $if$  (界面)

と表される。ここで、 $R_i$  は抵抗、 $C_i$  は容量、 $\omega$  は振動数 ( $=1/2\pi f$ ,  $f$  は周波数) である。図 5b に、図 5a の等価回路の典型的なインピーダンススペクトル (ナイキストプロットと呼ばれる) を示す。一般に、図 5a の等価回路を構成する各過程の緩和時間は、バルク、粒界、電極界面の順で長くなる。従って、図 5b に見られる三つの半円は、高周波数側 (図の左側) からそれぞれ、バルク、粒界、電極界面からの応答に対応する。(2) 式より各半円の半径は  $R_i/2$  となるので、各半円の直径からバルク抵抗  $R_b$ 、粒界抵抗  $R_{gb}$ 、電極界面抵抗  $R_{if}$  が得られる。このように考えることで、交流法により、原理的にはそれぞれの成分を分離して評価することができる。試料固有の導電率は、通常、バルクの抵抗  $R_b$  から得られる値とされる。

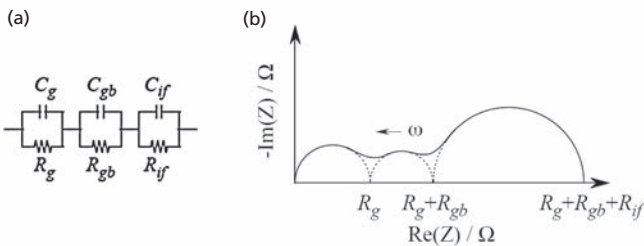


図 5 交流法によるイオン導電体の導電率測定結果の典型例。(a) 等価回路、(b) インピーダンススペクトル

なお、実際の測定では、複数の緩和領域が重複したり、いくつかの導電・反応過程が含まれたりするなど、スペクトルが非常に複雑になってしまうことが多い。例えば、一見、図 5b のようなプロットが得られても、複数のインピーダンス成分が含まれるため、円弧が真円にならないケースも多く見られる。また、装置によっては使用可能な周波数領域が限られてしまうため、円弧の一部だけしか観測できないこともある。これらのような複雑なスペクトルの解析においても、基本的には、適切な等価回路を仮定し、理論式を用いてフィッティングを行うことで、各成分を分離し、導電率を算出する。しかしながら、かなりの誤差や任意性が含まれてしまうことは避けられない。いずれにしても複雑なスペクトルが観測された場合には、試料の形態 (試料厚みや焼結体粒径など)、反応物質の活量 (分圧)、電極の種類・形状、温度などを変化させ、その際に各インピーダンス成分がどのように変化するかを調べることが重要である。例えば、電極間距離 (試料厚み) を変化させた時に  $R_b$  や  $R_{gb}$  がオームの法則に従うか、逆に電極種を変化させた時にはこれらが変化しないか、などのチェックを行うべきである。

### § 2-2-3. 測定上の注意

交流法を用いて正確な測定を行う場合には、適切なノイズ対策が必要である。特に固体材料を扱う場合、電気炉等を用いた高温での測定を行うことが多い。このような場合、電気炉への通電による電磁誘導などの影響を押さえるために、電気炉を無誘導巻きにする、セル全体にシールドを設ける、測定直前に通電

をやめるなどの工夫が必要である。また特に高周波領域では、リード線のインダクタンスなどの影響が出ることがある。そのため、リード線はできる限り太く短く、またシールドを施すなどの配慮も必要である。

なお、SOFC 材料の導電率測定を行う際には、雰囲気、特に酸素分圧の制御が必要な場合が多いことに留意すべきである。SOFC 材料の多くが、後に詳述する通り、酸素分圧に応じた酸素不定比性を示すため、酸素分圧によって導電特性が大きく変化する可能性があるためである。極端な場合、導電種が代わってしまうことすらある。例えば、希土類添加セリアは、 $O_2$  酸化性雰囲気では酸素イオン導電体であるが、 $H_2$  還元性雰囲気のような低酸素分圧条件では電子導電体となり、導電率の値も桁違いに高くなる。稀に  $Ar$  や  $N_2$  ガス中において測定を行っている研究を見かけるが、こと SOFC 材料に関する限り、酸素分圧が正確に規定できない雰囲気での測定は、特別の事情がない限り、避けるべきである。同様のことは  $H_2$  ガス中での測定についても言える。 $H_2$  ガス中で測定を行う場合も、 $H_2$  ガスのみでは酸素分圧が決まらない。そのため、分圧既知の  $H_2O$  ガスと共存させ、酸素分圧が規定できるようにするとよい。この場合、酸素分圧は、各温度における  $H_2O$  の標準生成自由エネルギー、水素分圧、水蒸気分圧から容易に求めることができる。このような処置を施さなければ、 $H_2$  ガスと装置中の微量残留  $H_2O$  ガスなどにより酸素分圧が決まってしまうため、測定値に再現性が得られなくなってしまうことがある。さらに、可能であれば、装置への出入りガスに対して、酸素センサーを用いて酸素分圧をモニターすることが望ましい。

SOFC に用いられる酸化物材料には、雰囲気中の酸素分圧や温度によって酸素量が大きく変化するものが多い。例えば、電解質に用いられるジルコニア系材料は幅広い酸素分圧条件においても酸素量がほとんど変化しない (ただし全く変化しないわけではない) が、セリア系材料は低い酸素分圧条件 (水素を含む還元性雰囲気など) において酸素量が変化する。このように酸素量が化学量論比からずれる性質は酸素不定比性と呼ばれる。酸素不定比性を示す材料では、酸素分圧や温度を変化させると、それらの条件と平衡するように試料から酸素の出入りが生じる。これには固体内での酸素イオン、電子の拡散が伴うため、変化が平衡に達するのに長時間を要することがある。したがって雰囲気、温度を変えて導電率の測定を行う場合には、時間において測定を繰り返し行い、値が定常値に達していることを確認する必要がある。

## § 3. 導電率測定の応用 —導電率緩和法

前章では、SOFC 材料の導電率の測定を行うための手法と測定上の注意点について述べた。材料の導電特性に関連する物性値の中で導電率は最も基本的なものであり、導電率の評価は、それ自体、非常に意味がある。しかし、導電率測定は単なる導電率の評価だけに留まらず、これを効果的に用いることにより、SOFC 材料の導電特性に関連する様々な物性をさらに詳細に調べることがもできる。例えば、本章で述べる導電率緩和法による化学拡散係数および表面交換反応係数の評価、イオンブロッキング法による電子導電率の評価などがこれに当たる。ここでは紙面の都合上、導電率緩和法による化学拡散係数評価および表面交換反応係数について紹介する。他の手法の詳細については、参考文献に挙げた成書を参照されたい<sup>16-23, 24-26)</sup>。

### § 3-1. 固体内のイオン拡散<sup>28-30)</sup>

拡散による溶質の流れは、溶媒中における溶質の濃度分布が一

様になるように、溶質濃度が高いところから低いところへと生じる。より厳密に言えば、溶質の化学ポテンシャル分布が一樣になるように溶質の流れが生じる。この流れの大きさ  $J$  は、一般的には、溶質の濃度勾配  $\partial C/\partial x$  に比例すると考える（フィックの第一法則）。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

ここで  $D$  は溶媒および溶質によって決まる定数であり、拡散係数（次元： $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ）と呼ばれる。(3) 式右辺の負符号は、溶質の流れが濃度勾配を減少させる方向に生じることを示す。一方、時間  $\Delta t$  の間に、位置  $x$  から位置  $x + \Delta x$  の領域に流入する溶質の量  $\Delta J$  は  $J(x)\Delta t - J(x + \Delta x)\Delta t$  と表され、これが  $\Delta x$  間に増加した溶質濃度  $\Delta C$  に相当する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\Delta J}{\Delta x} = 0 \quad (4)$$

(3)、(4) 式から、次式のフィックの第二法則を導くことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

(3)–(5) 式を三次元に一般化して表せば以下ようになる。

$$J = -D \text{grad } C \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div } J = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} (D \text{grad } C) \quad (8)$$

結晶性の固体材料を考える場合、固体を構成する原子（イオン）は決まった位置（格子点）に規則正しく配列していると見なされることが多い。しかし微視的なスケールでは、原子（イオン）は格子点に止まっているわけではなく、格子点を平均的な存在位置にしなげら、常に熱振動している。各原子（イオン）の運動エネルギーは、温度や結合状態に大きく依存するものの、ある程度の時間的・空間的分布を持っており、一定の確率で格子点を飛び出し、隣接する格子点に移動できる程度の値を取り得る。このように、固体中であっても原子（イオン）の移動は可能であり、特に結晶中に空孔や格子間原子（イオン）などの格子欠陥が多く存在する（言い換えれば原子の移動できる安定な空のサイトが多く存在する）場合により顕著になる。

SOFC 材料としてしばしば用いられる酸化物セラミックスのような固体材料の場合、構成原子は多かれ少なかれイオン性を有している。したがって固体内の拡散現象は、イオンや電子（電子正孔）などの荷電粒子の移動によって起こると見なせる。そして多くの場合、固体内の電気的中性条件を保つため、二種類以上の荷電粒子が同時に移動する。このように、固体の組成が変化する状況での拡散現象を「化学拡散」という。またこの際の拡散係数は、化学拡散係数と呼び、 $\tilde{D}$  や  $D_{\text{chem}}$  で表す。

### § 3-2. 拡散方程式の解

固体内拡散によるイオン濃度の時間分布、空間分布は、拡散方程式 (8) をある初期条件、境界条件下で解くことにより得ることができる。ここでは、§ 2-1 で述べた 4 端子測定用の試料を念頭に、直方体（サイズ： $2a \times 2b \times 2c$ ）状の酸化物セラミックスについて考える。簡単のために、直方体は、その断面各辺に比べて長軸が十分に長い ( $a, b \ll c$ )、すなわち長軸方向の濃度分布は無視できるものとする。また、酸化物中におけるカチオンの拡散は十分に遅く、拡散する荷電粒子は酸化物イオンと電子（電子正孔）のみとする。

さて、 $t=0$  で試料周囲の酸素分圧を変化させた際の酸化物中における酸素イオン濃度  $C(x, y, t)$  について考えてみよう。 $t=0$  における酸素イオン濃度は位置によらず初期濃度  $C_0$  であり、次式が成り立つ。

$$C(x, y, 0) = C_0 \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (10)$$

しかし雰囲気中の酸素分圧が変化したことにより、酸化物中の酸素イオンは変化後の酸素分圧と平衡しようとする。そのため酸化物表面の酸素イオン濃度はわずかではあるが  $C_0$  から変化する。試料の表面と内部との間に生じたこの濃度勾配により酸化物イオンの拡散が起こり、その結果、酸化物中に酸化物イオンの濃度分布が生じる。酸化物中の酸素イオンの拡散に比べて、表面反応が十分に速い場合、酸化物表面の酸素イオン濃度は変化後の酸素分圧との平衡値  $C_\infty$  と等しくなる。しかし一般的には、表面反応による寄与は無視できないケースが多く、その場合、表面での酸化物イオン濃度は表面反応係数  $k$  を用いて、近似的に以下の通り表される。

$$-\tilde{D} \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=\pm a} = -\tilde{D} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=\pm b} = k(C - C_\infty) \quad (11)$$

煩雑になるので詳細については述べないが、(9)–(11) 式の条件のもと、拡散方程式 (8) を解くと、次式を得る（解法についての詳細は、例えば参考文献 (29) を参照）。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2L_1^2 \exp(-\alpha_i^2 \tilde{D}t/a^2)}{\alpha_i^2 (\alpha_i^2 + L_1^2 + L_1)} \times \frac{2L_2^2 \exp(-\beta_i^2 \tilde{D}t/b^2)}{\beta_i^2 (\beta_i^2 + L_2^2 + L_2)} \quad (12)$$

ここで  $M_t$  は、時間  $t$  までに拡散した酸素イオンの総量を表す。また、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  は次式で定義される定数である。

$$L_1 = ak / \tilde{D} = \alpha_n \tan \alpha_n \quad (13)$$

$$L_2 = bk / \tilde{D} = \beta_n \tan \beta_n \quad (14)$$

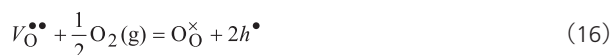
### § 3-3. 酸素不定比性

前章において述べたが、酸化物中の酸素イオンは常に雰囲気中の酸素分圧と平衡しようとしている。つまり、酸化物は、その化学量論組成で表される組成を取っているわけではなく、多かれ少なかれ、雰囲気中の酸素分圧に応じた不定比性を示す。また、酸化物の不定比性は、結晶中に異なる価数の不純物イオンを固溶させた場合にも生じる。実際には、不純物イオンを意図的に添加することにより、酸化物の不定比性を制御し（原子価制御と呼ばれる）、これにより酸化物の様々な機能性を引き出すことがよく行われている。

さてここで、一定濃度の一価カチオン A を不純物として含む二価カチオン M の酸化物 MO を例に、酸化物の不定比性についてもう少し詳しく考えてみよう。 $A^+$  が  $M^{2+}$  のサイトに置換固溶することにより、結晶中の電気的中性条件を満たすように、例えば酸素空孔のような欠陥が生成する。この反応は、Kröger-Vink の表記法を用いれば、次式のように表せる。



酸素空孔は、雰囲気中の酸素ガスと以下のような平衡を示し、これにより電子的欠陥である電子正孔が生成される。



平衡定数を  $K$  とすれば、各欠陥濃度と酸素分圧には以下の関係が成り立つ。

$$K = [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{-1} [h^{\bullet}]^2 \{p(O_2)\}^{-1/2} \quad (17)$$

さらに、主な欠陥種として (15)、(16) 式に見られる欠陥のみを仮定すれば、電気的中性条件から各欠陥濃度の間には以下のような関係が成り立つ。

$$2[V_{O}^{\bullet\bullet}] + [h^{\bullet}] = [A_M^{\bullet}] = \text{const.} \quad (18)$$

つまり、酸化物の不定比性に起因する欠陥の濃度  $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ 、 $[h^{\bullet}]$  は、(17)、(18) 式の条件を満たすように、酸素分圧、温度 ( $K$  は温度の関数である) に応じて変化する。例えば、 $2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \approx [A_M^{\bullet}] \gg [h^{\bullet}]$  と近似できるような場合、

$$[h^{\bullet}] = \left( \frac{2K}{[A_M^{\bullet}]} \right)^{1/2} \{p(O_2)\}^{1/4} \quad (19)$$

となり、 $[h^{\bullet}]$  は酸素分圧の 1/4 乗に比例する。

(16) 式に見られる酸素空孔や電子正孔のような欠陥は、酸化物において見られる多種多様な欠陥種の例に過ぎないが、他の欠陥種が存在する場合も同様に考えることができる。

### § 3-4. 導電率緩和法による拡散係数および表面反応係数の測定

3-3 節で述べた通り、酸化物の不定比性の変化 (酸素イオン濃度の変化) は、酸素分圧に応じた欠陥濃度の変化として解釈できる。一方で、酸化物における電気伝導は、(16) 式に見られる電子正孔のような電子的欠陥、あるいは酸素空孔のような格子欠陥を介して生じる。そのため、ある種類の欠陥を介した電気伝導が支配的な場合 (多くの酸化物がこれに当てはまる)、導電率はその欠陥濃度に比例する。したがって、(12) 式は次のように書き直すことができる<sup>30, 31)</sup>。

$$\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2L_1^2 \exp(-\alpha_i^2 \tilde{D}t/a^2)}{\alpha_i^2 (\alpha_i^2 + L_1^2 + L_2^2)} \times \frac{2L_2^2 \exp(-\beta_i^2 \tilde{D}t/b^2)}{\beta_i^2 (\beta_i^2 + L_2^2 + L_1^2)} \quad (20)$$

ここで  $\sigma_t$  は時間  $t$  における導電率を示す。このことは、多くの酸化物の場合、酸素分圧を変化させた際の導電率の経時変化を測定すれば、原理的には、酸化物中の酸化物イオン濃度の変化を評価できることを表している。導電率緩和法では、この (20) 式を利用して、式中の化学拡散係数  $\tilde{D}$  および表面反応係数  $k$  ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  に含まれる) を求める。

導電率緩和法の測定結果の一例として、Al 添加 SrTiO<sub>3</sub> を用いて行った結果を、図 6 に示す。この材料では、添加した Al イオンは Ti サイトに置換固溶し、酸素空孔および電子正孔を生成する。結果、電子正孔濃度は 3-3 節の酸化物 A<sub>m</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>1-δ</sub> と同様に、(19) 式を用いて表わすことができる。この材料の電気伝導は、実験を行った条件では、主として電子正孔による。図 6 に示した通り、雰囲気中の酸素分圧を増加させると、導電率は、雰囲気置換が始まった時間 ( $t=0$ ) から徐々に増加し、十分に時間が経つと定常値に達する。その間の導電率の時間応答を、化学拡散係数  $\tilde{D}$  および表面反応係数  $k$  を未知数に (20) 式を用いてフィッティングした結果が図中の実線である。このようなカーブフィッティングにより、酸化物における化学拡散係数および表面反応係数を求めることができる。固体中の拡散係数の測定には様々な手法があるが<sup>28-30)</sup>、単純な導電率測定を用いる導電率緩和法は、特殊な装置を必要としない、簡便でかつ精度の高い測定法である。

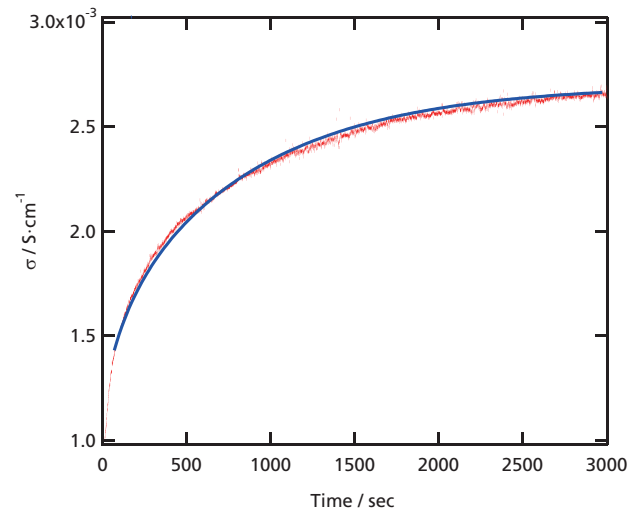


図 6 導電率緩和法で得られる導電率の経時変化 (Al:SrTiO<sub>3</sub>, 1123K, p(O<sub>2</sub>) = 0.01 → 1bar)。青の実線は (20) 式によるフィッティングを示す。

## § 4. 結言

SOFC に用いられる材料は、基本的にはイオン導電性、電子導電性、あるいはイオン-電子混合導電性を有しており、これらの材料の導電特性の評価は必須である。本稿では、導電特性のうち最も基本的な物性である導電率の測定手法について述べた。また、導電率測定を応用した材料物性評価手法として、導電率緩和法による化学拡散係数ならびに表面交換反応係数の評価について紹介した。導電率測定は原理的に非常に単純な測定であるが、SOFC 関連材料の評価を行う場合、注意しなければならない事項も多く、本稿では特にこの点について詳述したつもりである。本稿が、これから SOFC 関連材料の研究を始めようとしておられる方の一助になれば幸いである。

## § 5. 参考文献

- 1) 例えば、一般社団法人燃料電池普及促進委員会ホームページ、<http://www.fca-enefarm.org/> (参照 2010-4-27)。
- 2) 田川博章, “固体酸化物燃料電池と地球環境”, アグネ承風社, 1998。
- 3) 江口浩一監修, “固体酸化物燃料電池: SOFC の開発”, シーエムシー出版, 2005。
- 4) D. J. L. Brett; A. Atkinson; N. P. Brandon; S. J. Skinner, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1568。
- 5) A. Weber; E. Ivers-Tiffée; *J. Power Sources*, **2004**, *127*, 273。
- 6) R. M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 17。
- 7) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*, 563。
- 8) 財団法人新エネルギー財団, 固体酸化物燃料電池実証試験ホームページ, <http://sofc.nef.or.jp/> (参照 2010-4-27)。
- 9) K. Huang; J. Wan; J.B. Goodenough, *J. Mat. Sci.*, **2001**, *36*, 1093。
- 10) T. Ishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1155。
- 11) E. V. Tsipis; V. V. Kharton, *J. Solid State Chem.*, **2008**, *12*, 1039。
- 12) E. V. Tsipis; V. V. Kharton, *J. Solid State Chem.*, **2008**, *12*, 1367。
- 13) S. B. Adler, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4791。
- 14) C. Sun; U. Stimming, *J. Power Sources*, **2007**, *171*, 247。
- 15) Z. Yang, *Int. Mat. Rev.*, **2008**, *53*, 39。
- 16) 工藤徹一, 笹木和雄, 固体アイオニクス, 講談社, 1986。
- 17) 逢坂哲爾, 小山昇編, 電気化学法, 講談社, 1990。
- 18) P. G. Bruce ed., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, 1995。
- 19) 電気化学会編, (続) 電気化学測定法, 電気化学会, 1995。
- 20) 齋藤安俊, 丸山俊夫編訳, 固体の高イオン伝導, 内田老鶴舗, 1999。
- 21) 水田進, 脇原将孝編, 固体電気化学 - 実験入門 -, 講談社サイエンティフィック, 2001。
- 22) 山村博, 岩原弘育, 材料開発における格子欠陥とその応用, アイビーシー, 2001。
- 23) 電気化学会編, 電気化学測定マニュアル 基礎・実践編, 丸善, 2002。
- 24) 丸山俊夫他, イオン導電率測定法の JIS 化案について (1), (2), 第 28 回固体イオニクス討論会講演予稿集, p. 166, 2002。
- 25) 日本化学会編, 実験化学講座 7 (第 5 版), 電気物性, 磁気物性, 丸善, 2004。
- 26) 高須芳雄, 吉武優, 石原達己編, 燃料電池の解析手法, 化学同人, 2005。
- 27) 水畑稜, 雨澤浩史, *Electrochemistry*, **2006**, *74*, 417。
- 28) P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill (1963). シュワモン著, 笹木和雄, 北沢宏一訳, 「固体内の拡散」, コロナ社, 1976。
- 29) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford University Press, 1975。
- 30) 深井有著, 「拡散現象の物理」, 朝倉書店, 1988。
- 31) I. Yasuda, T. Hikita, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 1268。
- 32) I. Yasuda, M. Hishinuma, *J. Solid State Chem.*, **1996**, *123*, 382。

## 固体酸化物形燃料電池用材料

燃料電池をはじめ、色素増感太陽電池や水素貯蔵用材料など、代替エネルギー関連研究用材料は [www.sigma-aldrich.com/alternative-jp](http://www.sigma-aldrich.com/alternative-jp) をご覧ください。

### カソード材料

Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF 6428 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	704288-10G
Lanthanum strontium manganite, LSM-20 $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{MnO}_3$	704296-10G
Lanthanum strontium manganite, LSM-35 $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})\text{MnO}_3$	704261-10G
Lanthanum strontium cobalt ferrite composite cathode powder, LSCF/GDC $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{1.95} : (\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})(\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})\text{O}_3 = 1 : 1$	704253-10G
Lanthanum strontium manganite composite cathode powder, LSM-20/YSZ $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92} : (\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{MnO}_3 = 1 : 1$	704245-10G
Lanthanum strontium manganite composite cathode powder, LSM20-GDC10 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{1.95} : (\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{MnO}_3 = 1 : 1$	704237-10G

### アノード材料

Nickel oxide - Cerium samarium oxide for coatings, NiO/SDC, 99+ % trace metals basis $\text{NiO} : (\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3) = 60 : 40$	704210-10G
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia (YSZ) for general applications, NiO/YSZ, 99+ % trace metals basis $\text{NiO} : (\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) = 60 : 40$	704229-10G
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia (YSZ) for coatings, NiO/YSZ, 99+ % trace metals basis $\text{NiO} : (\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) = 66 : 34$	704202-10G

### 電解質

Cerium(IV) oxide-gadolinium doped (GDC) nanopowder Gd 10 mol % as dopant	572330-25G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped (GDC) nanopowder Gd 20 mol % as dopant	572357-25G
Cerium(IV) oxide-samarium doped nanopowder SmO <sub>2</sub> 15 mol % as dopant	572365-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized (YSZ) nanopowder Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 % as stabilizer	572322-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized (YSZ) nanopowder Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8 % as stabilizer	572349-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized (YSZ) submicron powder Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8 % as stabilizer, 99.9% trace metals basis (purity excludes ~ 2% HfO <sub>2</sub> )	464228-100G, 500G
Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide nanopowder, <50 nm particle size (BET), 99.0% trace metals basis Ce : Zr = 1 : 1 (ZrO <sub>2</sub> and CeO <sub>2</sub> or an intermediate compound)	634174-25G, 100G

材料科学研究のための Aldrich 季刊テクニカルニュースレター



# Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

代替エネルギー (Vol.3, No.4)  
代替エネルギー 2 (Vol.4, No.4)

プリンテッドエレクトロニクス用材料、色素増感太陽電池、イオン液体、金属有機構造体による水素貯蔵、リチウムイオン電池、燃料電池 など



定期登録者募集中!

<http://www.sigma-aldrich.com/ms-jp>

SIGMA-ALDRICH®

# 固体高分子形燃料電池の基礎と現状

田巻孝敬<sup>1</sup>、山口猛央<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学 資源化学研究所 助教  
tamaki.t.aa@m.titech.ac.jp

<sup>2</sup> 東京工業大学 資源化学研究所 教授  
yamag@res.titech.ac.jp

## 目次

§ 1. はじめに	9
§ 2. PEFCの基本特性	9
§ 2-1. 作動原理と理論エネルギー変換効率・理論起電力	9
§ 2-2. 発電特性	10
§ 3. PEFCの評価手法	10
§ 3-1. 電解質膜	10
§ 3-2. 電極	11
§ 3-3. 膜-電極接合体 (MEA)	11
§ 4. PEFCの既往の研究	12
§ 4-1. 電解質膜に関する研究	12
§ 4-2. 細孔フィリング電解質膜の開発	12
§ 4-2-1. 電解質ゲル充填型細孔フィリング電解質膜	13
§ 4-2-2. 全芳香族系細孔フィリング電解質膜	13
§ 5. おわりに	14
§ 6. 参考文献	15

## § 1. はじめに

燃料電池は、燃料の化学エネルギーを一旦熱エネルギーに変換することなく、電気エネルギーに直接変換するデバイスである。このため、低温でもエネルギー変換効率が高い発電システムとして期待されている。中でも、本稿で対象とする固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、電解質が固体高分子であり、常温から 100℃ 程度までが作動温度域であるため、起動停止が容易で、小型化が可能という特徴がある。

また、燃料電池は、高いエネルギー変換効率に加えて、従来の電池と比較して高いエネルギー密度が実現できる。これは、燃料電池が電気を充電するのではなく、電気化学反応を用いてデバイス内部で化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するシステムであることから、エネルギー源として化学燃料を積載できるためである。したがって、高いエネルギー密度が必要とされる自動車やポータブル機器の電源として燃料電池の利用が期待されており、定置型の家庭用電源としてエネファームの販売が世界に先駆けて開始された。

## § 2. PEFCの基本特性

### § 2-1. 作動原理と理論エネルギー変換効率・理論起電力

PEFC では燃料として主に水素とメタノールが用いられ、酸化剤としては酸素が用いられる。以下、メタノールを燃料に用いた直接メタノール型燃料電池を DMFC と表す。図 1 に水素燃料 PEFC および DMFC の概念図を示す。燃料である水素またはメタノールはアノードで酸化され、生成したプロトン (H<sup>+</sup>) は固体電解質膜を通り、電子は外部回路を流れて、カソードにおいて酸素の還元反応が起こる。

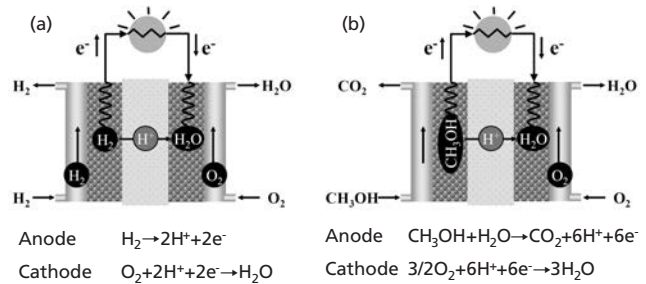


図 1 水素燃料 PEFC (a) と DMFC (b) の概念図：プロトンを伝導する固体電解質膜を 2 つの電極・アノード (左) とカソード (右) が挟んだ構造をしており、アノードで燃料の酸化反応、カソードで酸素の還元反応が起こる。

燃料電池の理論エネルギー変換効率  $\varepsilon$  や理論起電力  $E$  は、燃料と酸化剤 (酸素) によって決まる。ここで、燃料電池におけるエネルギー変換率は、燃料が酸素と化学反応する際に発生する熱量に対する、電気エネルギーとして取り出せる仕事の比率で表される。理論エネルギー変換効率  $\varepsilon$  は、ギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G$  と、エンタルピー変化  $\Delta H$  を用いて、式 (1) により求められる。

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta H$  は反応により生成した水が液相か気相かにより、蒸発潜熱に相当するエネルギーの分だけ異なり、液体の水が生成する場合を高位発熱量 (HHV) 基準、水蒸気が生成する場合を低位発熱量 (LHV) 基準と表す。

燃料に水素を用いた場合、標準状態 (25℃、1 気圧) において  $\Delta G$  は -237 kJ/mol、 $\Delta H$  は -286 kJ/mol (HHV 基準) であるため、 $\varepsilon$  は 83% となる。なお、凝縮熱を回収する場合には LHV 基準となり、 $\Delta H$  は -242 kJ/mol であるため、 $\varepsilon$  は 98% となる。また、燃料にメタノールを用いた場合、標準状態において  $\Delta G$  は -702 kJ/mol、 $\Delta H$  は -727 kJ/mol (HHV 基準) であるため、 $\varepsilon$  は 97% となる。

熱力学的には、どのエネルギー変換方法を用いても、効率の最大値は同じである。しかしながら、現実には、理論値と大きく乖離しており、改善が必要である。例えば、化学エネルギーを、熱エネルギーを介して仕事エネルギーへ変換する熱機関の場合、エネルギー変換率は温度により決まり、火力発電所では、既に千数百℃のタービン技術を用いている。これ以上、熱耐性を数千℃などへと大幅に向上させる材料開発は難しく、大きな変換率の実現は困難となっている。燃料電池技術は常温付近で作動できるため、ナノテク技術を用いた高いエネルギー変換率の実現が期待される。

$\Delta G$  を用いて、燃料電池の理論起電力  $E_0$  が式 (2) により計算される。

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2)$$

ここで、 $n$  は反応に関与する電子数、 $F$  はファラデー定数である。標準状態において、燃料に水素を用いた場合の  $E$  は 1.23 V、メタノールを用いた場合の  $E$  は 1.21 V である。

しかしながら、実際に PEFC で取り出される電圧は、理論起電力より低い値にとどまっている。これは、反応や物質移動に遅い過程があれば抵抗となり、仕事を取り出すにつれ (電流密度の増加に伴って)、電圧が低下するためであり、次節でより詳しく

く記述する。電圧の低下はエネルギー変換効率の減少に直結しているため、現状のPEFC単体のエネルギー変換効率は50%程度、定置型の家庭用PEFCシステムでは、起動停止および燃料ガスから水素を生成する工程を含むため、電気への変換効率は35%程度である。家庭用PEFCシステムでは、家庭での発電で電気にならなかった廃熱を給湯として利用できるため、トータルの効率は80%と高い。ただし、熱と電気のバランスは季節により変動するため、なるべく電気(仕事)に変換することが望ましい。なお、現在我々の身の回りにあるエネルギー変換システムの効率は、現状のガソリン自動車が15%、ハイブリッド車でも30%程度であり、火力発電は平均で40%程度である。PEFCが、今後より広く使われるためには、実際のエネルギー変換効率を、高い理論エネルギー変換効率に近づけることが必要である。

## § 2-2. 発電特性

PEFCで得られる典型的な発電特性を図2に示す。燃料電池に電流 $I$  [A/cm<sup>2</sup>]を流した際に得られる電圧 $E$  [V]は、式(2)で求められる理論起電力 $E_0$ から、アノード及びカソードの反応、プロトン伝導、物質拡散の各抵抗成分に由来する過電圧を引いた値となる。ここで、反応に由来する過電圧は活性化過電圧 $\eta_a$ 、プロトン伝導に由来する過電圧はIR損 $\eta_{IR}$ 、物質拡散に由来する過電圧は濃度過電圧 $\eta_c$ と表される。

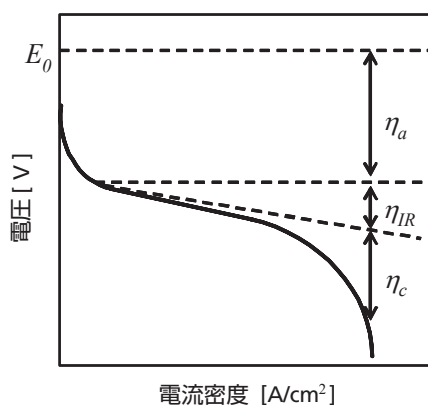


図2 PEFCの典型的な発電特性： $E_0$ は理論起電力、 $\eta_a$ は反応に由来する活性化過電圧、 $\eta_{IR}$ はプロトン伝導抵抗に由来するIR損、 $\eta_c$ は物質拡散に由来する濃度過電圧を表す。

活性化過電圧は、低電流密度領域における電圧降下の支配的な要因である。水素燃料PEFCでは、白金(Pt)を触媒に用いた場合のアノードでの水素の酸化反応の速度は十分に速いため、活性化過電圧は主にカソードでの酸素還元反応に由来する。一方、DMFCではアノードでのメタノール酸化反応速度が遅いため、アノード反応も活性化過電圧に寄与している。IR損は、電解質のプロトン伝導抵抗成分 $R$  [Ω]に由来する。一般に、 $R$ は電流密度 $I$ に依存しないので、IR損の電圧降下 $I \times R$  [V]は電流密度に比例する。濃度過電圧は、燃料や酸素の供給速度に対して、反応によって消費される速度が速くなった場合に生じ、高電流密度領域における電圧降下の支配的な要因である。このように、PEFCの発電特性は、電解質膜、各電極内の様々な過程が関係しており、また取り出す電流密度によって支配的な因子が変化するため、発電特性のみからPEFCの性能を解析することは困難である。そのため、発電特性に加えて、電解質膜や電極単体での評価が行われている。

## § 3. PEFCの評価手法

本章では、電解質膜の評価手法を主に紹介し、電極、およびそ

れらを接合した膜-電極接合体(MEA)に関する評価手法については簡単にまとめる。

### § 3-1. 電解質膜

電解質膜の評価としては、プロトン伝導性、燃料や酸素の透過性、寸法変化率、化学的・機械的安定性などの測定が行われる。

電解質膜のプロトン伝導性評価セルの例を図3に示す。プロトン伝導率は、二端子法(図3a)や四端子法(図3b)を用いた交流インピーダンス法により測定される。四端子法は、電圧検出電極と通電電極で異なる電極を用いるため、より精度が高い手法であるといえる。電解質膜のプロトン伝導に由来する抵抗成分 $R_{membrane}$  [Ω]のみに由来する応答が得られることが理想であるが、二端子法を用いた場合など、実際の測定では電極と電解質膜の界面抵抗に由来する応答が表れるため、図3cに示すような等価回路を設定して解析を行う。図3cで $R$ は界面に由来する抵抗成分、 $C$ は界面に由来する容量成分を表す。得られた $R_{membrane}$ から、式(3)を用いて、電解質膜のプロトン伝導率 $\sigma$  [S/cm]が求められる。

$$\sigma = \frac{l}{R_{membrane} w d} \quad (3)$$

ここで $l$  [cm]は電極間距離、 $w$  [cm]は試料の幅、 $d$  [cm]は膜厚である。実際の測定では電極間距離 $l$ を変えて複数回測定を行い、 $l$ と $R_{membrane}$ が比例関係にあることを確認することが望ましい。

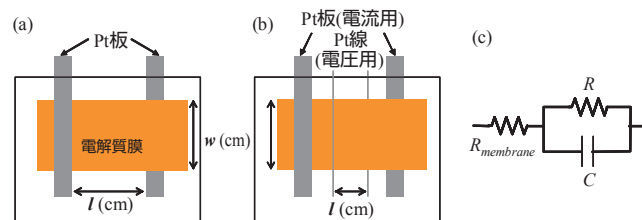


図3 電解質膜のプロトン伝導性評価：測定セルの例 (a) 二端子法、(b) 四端子法、および (c) 一般的なインピーダンス等価回路

プロトン伝導率は、膜中のイオン交換基(スルホン酸基など)の量を表すイオン交換容量(IEC [meq/g])や、イオン伝導性ポリマーのミクロな構造と関連があることが知られている。ここで、IECはイオン交換基1当量に対応する膜の乾燥樹脂重量(EW [g/eq])の逆数の千倍である。

燃料や酸素の透過性の中では、DMFCにおけるメタノールの膜透過が特に問題となっている。これは、メタノールが電解質膜を透過するメタノールクロスオーバーが起こると、燃料の利用効率が低下すると同時に、カソードに達したメタノールと酸素の反応による電圧降下や、カソード触媒へメタノールが被覆することによるカソードでの活性化過電圧の増加がおこるためである。

メタノールの透過性は、図4aに示すH型の透過装置により評価できる。一方にメタノール水溶液を、他方に純水を配し、中央の電解質膜を透過した透過側のメタノール濃度の経時変化を測定する。メタノール濃度の測定にはガスクロマトグラフィーなどが用いられる。メタノールの透過流束 $J$  [kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]は、メタノール透過量の経時変化 $\frac{dQ}{dt}$ と、膜断面積 $A$  [m<sup>2</sup>]から、式(4)により求められる。

$$J = \frac{dQ}{dt} \times \frac{1}{A} \quad (4)$$

ここで、透過流束は単位時間あたりの透過量が一定となる定常状態で評価する(図4b参照)。また、電解質膜は測定前に溶液

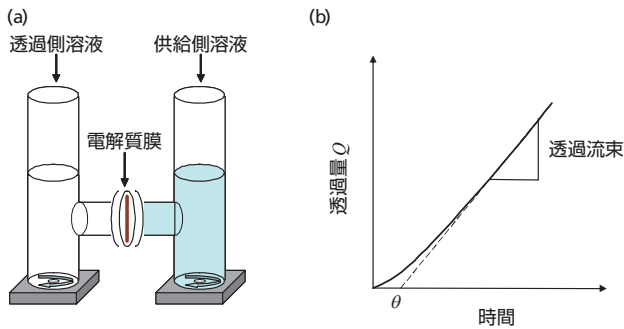


図4 メタノール透過性評価：(a) 測定装置の例、(b) 解析例

中に充分浸漬し、膨潤させる必要がある。

式(4)で得られた $J$ に膜厚 $d$ を乗じて膜厚換算することで、メタノール透過性 (Methanol permeability)  $[kg\ m^{-2}\ h^{-1}]$  が得られる。

メタノールの透過係数  $P[m^2/s]$  は、供給側と透過側のメタノール濃度差  $\Delta C[mol/m^3]$  を用いて、式(5)により求められる。

$$P = \frac{Jd}{\Delta C} \quad (5)$$

また、遅れ時間  $\theta$  が発生する場合 (図4b 参照) には、 $\theta$  より拡散係数  $D[m^2/s]$  が式(6)により求められる。

$$D = \frac{d^2}{6\theta} \quad (6)$$

PEFC で標準的に用いられている Nafion<sup>®</sup> はメタノールクロスオーバー量が多いことが知られている。また、ポリマーのミクログロブ構造が同じである場合、一般に IEC が大きい程  $\sigma$  は高くなるが、メタノールクロスオーバー量も増加するため、 $\sigma$  とメタノール透過阻止性はトレードオフの関係にあるといえる。これは、メタノール透過とプロトン伝導がともに水を介して行われることに由来する。

寸法変化率は、膜の膨潤・収縮による膜の面積変化を表している。寸法変化率が大きいと、起動・終了など湿度や温度が変化する際に、MEA の膜と電極との剥がれが生じて発電特性が極端に低下する要因となる。

PEFC において、電解質膜はアノードとカソードを空間的に分離する隔膜の役目を担っているため、化学的・機械的に安定であることが求められる。化学的安定性としては、熱水に対する安定性や、酸素還元反応の副生成物である過酸化水素および過酸化水素から生成するラジカルに対する耐性が求められる。熱水試験や、ラジカル耐性の加速試験であるフェントン試験は、オートクレーブを用いて行われる。熱水試験では純水へ、フェントン試験では数 ppm の  $Fe^{2+}$  を含む過酸化水素水溶液へ、それぞれ膜を浸漬して加熱し、試験前後の膜重量変化を測定する。機械的安定性は引張試験などにより評価される。

### § 3-2. 電極

PEFC では、触媒として主に Pt あるいは Pt 合金が用いられる。また、比表面積の大きい、nm サイズの触媒粒子を高分散させるために、カーボンなどの担体に担持させる手法がとられており、触媒担体としてはカーボンブラック (CB) やカーボンナノチューブが用いられる。触媒担体 CB は、触媒層において粒径が数十 nm の一次粒子が凝集した二次粒子を形成している。また、一般に数十  $\mu m$  程度の厚みをもつ触媒層内を、プロトンが伝導する必要があるため、触媒担体 CB に加えてプロトン伝導性ポリマーが用いられる。触媒層の概念図を図5に示す。

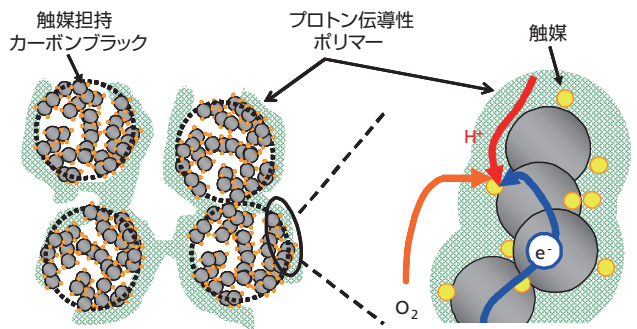


図5 触媒層の概念図：触媒を担持したカーボンブラックは凝集して二次粒子を形成する。プロトン伝導性ポリマーが触媒層中のプロトン伝導を担う。

電極の評価は、触媒の評価と、触媒層を形成した上での分析に大別される。

触媒の評価手法としては、触媒粒子の形態や状態の分析として、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた直接観察や、X 線回折 (XRD) による結晶子サイズの測定、X 線光電子分光 (XPS) による構成元素や電子状態の分析などが行われる。また、電気化学的手法を用いた反応解析が行われている。触媒表面上での電気化学反応を詳細に解析する上では、触媒層の構造の影響や物質拡散の影響を除外する必要があり、構造を単純化した電極を用いた電気化学測定や、物質移動速度を制御できる回転電極法やチャンネルフロー電極法を用いた解析が行われている<sup>1)</sup>。また、反応中間体や吸着種の分析を行うために、赤外反射分光分析法 (IRAS) や XPS、X 線吸収分光法 (XAS) などの測定を、電気化学測定と組合せる (*in-situ* で行う) 手法も報告されている<sup>1)</sup>。

触媒層を形成した上での評価としては、触媒層構造をガス吸着法や水銀圧入法、バブルポイント法等により分析する手法や、電気化学測定が用いられる。触媒層の電気化学測定では、アノードまたはカソード触媒層だけを電極として用いたハーフセルでの評価に加えて、MEA を作製して測定を行うことで、実際の発電試験の条件下での活性 Pt 表面積の評価や反応解析が試みられている。

### § 3-3. 膜-電極接合体 (MEA)

MEA は触媒層と固体電解質膜を熱圧着する方法や、固体電解質膜へ触媒層を塗布または噴霧によって接着させることで作製される。また、触媒層の外側に細孔径の大きいカーボン基材を配置することで、物質拡散性や集電効率の向上が図られている。

MEA の評価としては、図2に示したような発電特性の測定や、3-2 で示した発電試験条件下での電気化学測定が行われる。水素燃料 PEFC の発電試験装置の例を図6に示す。また、可視化

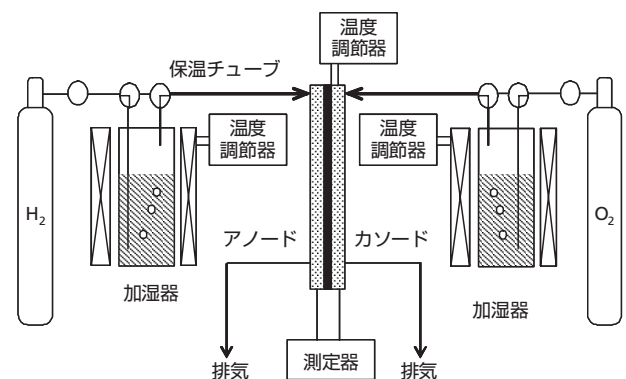


図6 水素燃料 PEFC の MEA 評価試験装置の例

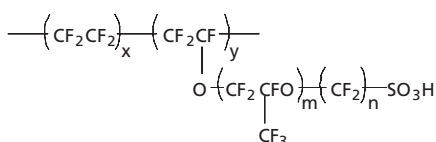
セルを用いた水滴分布測定や、磁気共鳴イメージング (MRI) を用いた MEA 内の水分濃度分布の測定も行われている。

## § 4. PEFC の既往の研究

ここまで見てきたように、PEFC の用途は様々であり、要求される出力性能、耐久性、燃料、作動温度は用途により異なる。したがって、目的に応じて PEFC のタイプだけでなく構成材料を選択し、全体を最適化する必要がある。このとき、ナノレベルから制御された材料開発は、燃料電池システム全体を俯瞰的に捉えながら行わなければ良い性能には結びつかない。ここで、電解質膜を例にとる。ポータブル電源では、自動車のように高圧水素ポンペを携帯することは不可能であり、水素キャリアとして液体であるメタノール水溶液が使用されることが多い。このため、ポータブル電源の電解質膜としては、高温耐性は必要なく、メタノール透過阻止性が重要となる。一方で、自動車用では、水素型 PEFC、DMFC のどちらにおいても、高速走行時の温度上昇を抑える必要がないよう 120°C 程度までの高温耐性が必要となる。さらに、§ 3-1 で挙げたプロトン伝導性、燃料のクロスオーバー、寸法安定性などの電解質膜性能や生産コストなどの最適解は、使い道や目標出力によって異なることが容易に想像できる。これまでに、PEFC のシステムや、PEFC を構成する材料に関する研究は数多く行われているが、本章では電解質膜に関する研究を中心に紹介する。

### § 4-1. 電解質膜に関する研究

水素燃料 PEFC では、高分子電解質膜として Nafion<sup>®</sup> や Flemion<sup>®</sup> に代表される高分子骨格がパーフルオロカーボン (-CF<sub>2</sub>-) で構成されたスルホン酸系の膜が使用される<sup>2)</sup>。図 7 にパーフルオロスルホン酸系の電解質ポリマーの分子構造を示す。PTFE 補強材の中に Nafion<sup>®</sup> を含浸させた膜、または Flemion<sup>®</sup> 膜に PTFE を含有させた膜も提案され、マトリックスの補強効果により薄膜化に成功している。さらに、耐熱性改善のために、シリカなどのセラミックスを含有させた膜<sup>3)</sup> も報告されている。



Nafion<sup>®</sup>膜: m>2, n=2, x=5-13.5, y=1000  
Dow膜: m=0, n=2  
Aciplex<sup>®</sup>膜: m=0, 3, n=2-5, x=1.5-14  
Flemion<sup>®</sup>膜: m=0, 1, n=1-5

図 7 パーフルオロスルホン酸系電解質ポリマーの分子構造

これらの膜を DMFC に用いた場合、電解質膜に対してアルコールは良溶媒であるため、アルコールが膜を大量に透過する。また、リサイクルの観点からも、フッ素を高分子骨格に大量に含む構造は環境負荷が高く、炭化水素 (-CH<sub>2</sub>-) 系の電解質膜に変更することが環境的にも、製造コスト的にも将来的には有利になると考えられる。そこで、以下では主に炭化水素系電解質膜に関する研究をまとめる。

炭化水素系電解質膜としては、耐熱性炭化水素型ポリマーにプロトン伝導性基を導入した電解質膜が多数報告されている<sup>4), 5)</sup>。スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリフェニレンスルフィドなど、スルホン酸基を側鎖に有するポリマーが多く、耐久性を向上させるためにホスホン酸基を導入した膜も報告されている<sup>4)</sup>。耐熱性高分子であるポリアミドの側鎖にスルホン酸基を導入した膜も報告されている<sup>6), 7)</sup>。これらの膜は、スルホン酸基を導入する

ことにより耐化学性や膨潤によるメタノール透過阻止性が弱まる点が問題となっており、多くの工夫が検討されている。耐熱性ポリベンズイミダゾールにリン酸を含浸した膜も報告されている<sup>8)</sup>。ベンズイミダゾール自身はプロトン伝導性をほとんど示さないが、ポリマー中にリン酸などの強酸をドープするとプロトン伝導性を示すため、電解質膜として使用できる。リン酸は物理的に固定されているため、長期間で考えればリン酸の溶出は問題であり、また高いプロトン伝導性を得るためにイミダゾール単位の 3~6 倍量のリン酸が含まれるため機械的強度の向上も課題となっている。一方、電解質膜に耐熱性を付与するために、無機素材と有機電解質とを複合化する試みも行われている<sup>9), 10)</sup>。ポリエチレンオキサイドなど有機成分を残したシリカネットワークを用い、ゾルゲル法により電解質膜を作成する。電子線または γ 線グラフト重合により、無孔性のポリビニリデンフルオライドやポリエチレンなどのフィルム基材内部のアモルファス相に、電解質ポリマーであるグラフト鎖を形成した膜も提案されている<sup>11), 12)</sup>。

しかしながら、DMFC を実現するための電解質膜に要求される性能は多数存在し、単一素材で全ての要求性能を達成することは極めて困難である。

### § 4-2. 細孔フィリング電解質膜の開発

本研究室では、電解質膜自体を複数の要素(素材)で構成されるシステムと考えて、設計するアプローチを取っている。つまり、機械的強度、耐熱性、膨潤抑制はある素材に、プロトン伝導性、メタノール阻止性は他の素材にと、複数の素材にそれぞれの役割を分担することで高性能な電解質膜を実現している。具体的には、耐熱性・耐化学薬品性の高い数十~数百 nm の細孔を有する多孔性基材の細孔中に別の電解質ポリマーを充填した細孔フィリング電解質膜を開発している。細孔フィリング膜の概念を図 8 に示す。細孔フィリング膜は、多孔基材マトリックスのたがにより充填ポリマーの膨潤が抑制でき、含水率を維持した状態でも、本来、電解質ポリマーに溶解しやすいメタノールのクロスオーバーを抑制する。また、耐熱性基材の細孔中にポリマーを埋め込めば、高温下でも基材骨格が膜の構造を維持し充填ポリマーの性能を発揮するはずである。さらに、膜面積変化も基材マトリックスにより抑制する。細孔フィリング膜は 1989 年に我々により提案・開発され<sup>13)</sup>、その後、分離膜の世界では米国、カナダ、ヨーロッパ各国など世界中で、同様のコンセプトで分離膜が開発されている。また、充填ポリマー物性から膜性能の予測も可能となっている<sup>14)</sup>。充填ポリマーに電解質ポリマーを用いることで、燃料電池の分野に応用可能な細孔フィリング電解質膜となる。これまでに、本研究室では電解質ゲル充

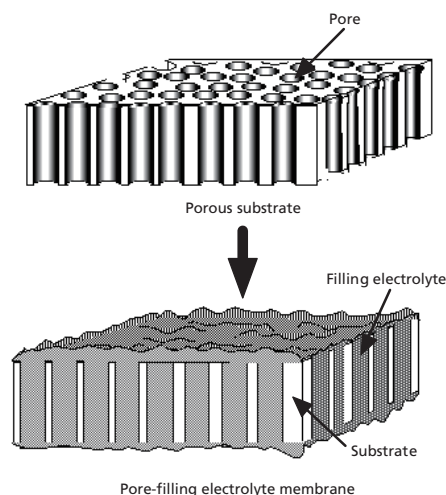


図 8 細孔フィリング電解質膜の概念図

填型と全芳香族型の2つのタイプの細孔フィリング電解質膜を提案している。

### §4-2-1. 電解質ゲル充填型細孔フィリング電解質膜

電解質ゲル充填型細孔フィリング電解質膜は、基材として多孔性架橋型ポリエチレン (CLPE: 膜厚 25  $\mu\text{m}$ 、細孔径 100 nm)、多孔性ポリイミド (PI: 膜厚 30  $\mu\text{m}$ 、細孔径 300 nm) の2種類を用い、充填する電解質ポリマーとして、アクリル酸、アクリル酸とビニルスルホン酸の共重合体 (AAVS) および 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (ATBS) を用いた。膜は、電解質モノマー、架橋剤、および重合開始剤を基材細孔内に含浸した上で、照射または熱重合反応を細孔内部で行う充填重合法により作製した。作製した膜はそれぞれ洗浄し、イオン交換を行い、再度洗浄した後に、性能評価を行った。

電解質ゲル型細孔フィリング電解質膜の 25°C 湿潤時のプロトン伝導性とメタノール透過性の逆数の関係を図 9 に示す<sup>15)</sup>。縦軸はメタノール透過性の逆数なので、右上にプロットされるほど良い電解質膜である。同一の充填ポリマーを用いた場合、§3-1 で示したようにプロトン伝導性とメタノール透過阻止性がトレードオフの関係にあることが分かる。充填ポリマーとして、弱酸のアクリル酸、強酸であるスルホン酸基を含有する AAVS、さらに高濃度にスルホン酸基を含有する ATBS の順に、高いプロトン伝導性を示し、トレードオフラインが右にシフトしている。スルホン酸基を高濃度に含有するポリマーを充填した場合には、基材により膨潤を強く抑制しても、プロトン伝導性をそれほど損なわずにメタノール透過性を抑制できる。作成した電解質膜は、DMFC 用の電解質膜として標準的に使われる Nafion®117 膜と比較してほぼ同等のプロトン伝導性を示すにも関わらず、高いメタノール透過阻止性能を示した。

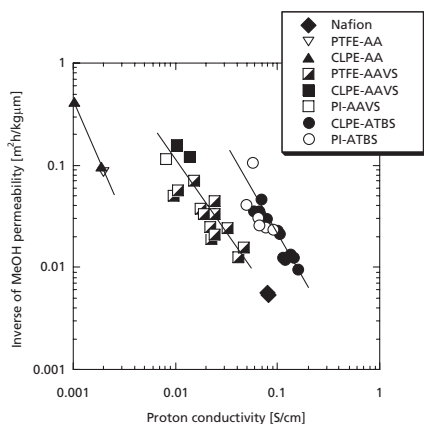


図 9 電解質ゲル充填型細孔フィリング電解質膜のプロトン伝導性とメタノール透過阻止性の関係

次に、供給メタノール濃度と膜のメタノール透過性の関係を図 10 に示す。透過側に純水を導入し膜厚を基準化し、縦軸はメタノール透過性とした。Nafion®117 膜ではメタノール濃度が増加するに従って急激に膜のメタノール透過性が増加するのに対し、細孔フィリング膜ではメタノール濃度差によるドライビングフォースに従って透過性が高くなるが、その変化は直線的でメタノール濃度による膨潤の影響は殆ど受けないことが分かる。つまり、膨潤抑制により、高メタノール濃度領域で顕著にメタノール透過を抑制できることが証明された。

小型化が求められる DMFC では、エネルギー密度を向上させるために供給メタノール濃度を増加させることが必要不可欠となっている。開発した細孔フィリング膜は、従来の電解質膜と比較しても高いメタノール透過阻止性を有しており高濃度領域での使用に耐えるだけでなく、面積変化率やプロトン伝導など、様々な要求性能をクリアしている。そこで、細孔フィリング電

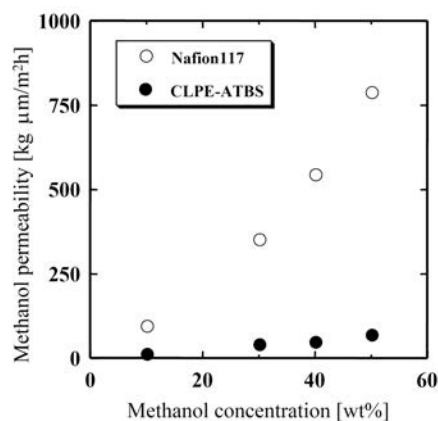


図 10 電解質ゲル充填型細孔フィリング電解質膜と Nafion®117 膜の供給メタノール濃度とメタノール透過性の関係

解質膜を用いた MEA を作成し、その燃料電池性能を評価・解析した。燃料電池性能評価では、図 6 に示した試験装置のアノード側に供給する燃料を水素ガスからメタノール水溶液へ変更し、送液ポンプによりメタノール水溶液を供給した。

Nafion®117 膜 (膜厚 200  $\mu\text{m}$ ) 及び CLPE-ATBS 細孔フィリング電解質膜 (膜厚 25  $\mu\text{m}$ ) を用いて膜-電極接合体 (MEA) を作成した。電極触媒には、アノードに Pt-ルテニウム (Ru) を約 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 、カソードに Pt を約 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  それぞれ用いた。アノードへの供給メタノール水溶液濃度を 8 wt% (2.5 M) ~ 32 wt% (10 M) の範囲で変化させ、50°C、常圧で DMFC 試験を行った。

図 11 に CLPE-ATBS 細孔フィリング膜 (a)、および Nafion®117 膜 (b) を用いた MEA による DMFC 試験結果を示す<sup>16)</sup>。DMFC で標準的に使われる Nafion®117 膜を用いた DMFC 試験では、供給メタノール濃度が 16 wt% 以上になると急激に性能が低下し、32 wt% では膜膨潤のため安定した結果を得ることが困難であった。これは、膜のメタノール透過性が高すぎるためである。一方で、Nafion®117 膜の膜厚 200  $\mu\text{m}$  と比較して、この試験で用いた CLPE-ATBS 膜の膜厚は 25  $\mu\text{m}$  と薄いにもかかわらず、供給メタノール濃度 16 wt% で 70  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、32 wt% で 50  $\text{mW}/\text{cm}^2$  とメタノール高濃度領域でも高い電池性能を発現した。これは、燃料電池試験条件においても、コンセプト通りにメタノールクロスオーバーを抑制しているためである<sup>17)</sup>。細孔フィリング電解質膜のコンセプトがゲル充填型で証明されたので、この考えに基づき、さらにメタノールクロスオーバー量を低減させる膜の開発を行った。

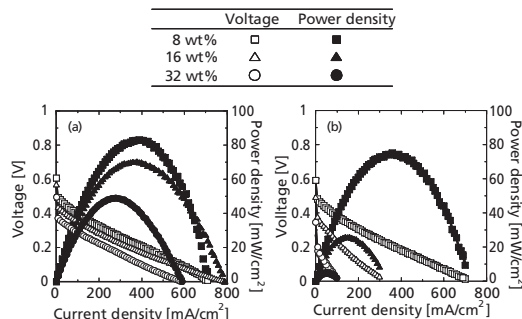


図 11 (a) 25  $\mu\text{m}$  膜厚の CLPE-ATBS 細孔フィリング電解質膜、および (b) Nafion®117 膜を用いた DMFC 試験結果 (アノード Pt-Ru 触媒量 約 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )

### §4-2-2. 全芳香族系細孔フィリング電解質膜

細孔内部にさらなる高次構造を形成し、高い性能が出ることを期待して、電解質ポリマーに芳香族系ポリエーテルスルホン

(SPES)を用いた。SPESはモノマー状態でスルホン部位を付加し、スルホン部位を持たないモノマーと共重合した場合、相分離構造を形成することが知られており、さらに、熱安定性、化学的安定性に優れている。基材には耐熱性、耐酸化性に優れたPIを用いた。膜はPI基材細孔内で、縮重合法により180℃で合成した。細孔内重合後にアセトンで未反応モノマーおよびオリゴマー等を洗浄除去し、硫酸水溶液中でイオン交換処理後、洗浄、乾燥した。

重合前の多孔基材と重合後の細孔フィリング膜の断面をSEMまたはTEMにより観察した写真を図12に示す。細孔内部に、電解質ポリマーが充填されていることが分かる。また、充填後の表面付近のTEM写真より、表面部に付着している電解質ポリマーは1μm以下であり、きれいな細孔フィリング電解質膜が作製できていることが確認できる。

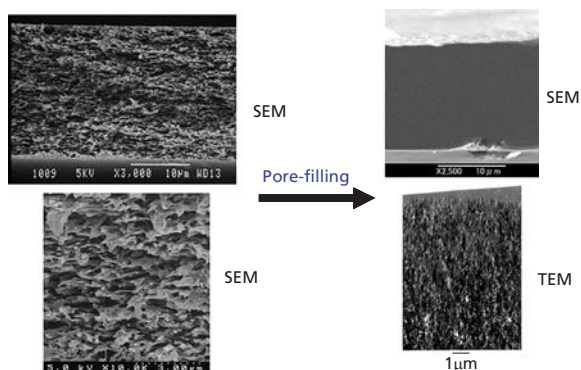


図12 PI基材および全芳香族細孔フィリング電解質膜 (PI-SPES) の断面SEMまたはTEM写真

次に、酸化安定性をフェントン試験により評価した。PI基材、電解質ポリマー (SPES)、およびPI-SPES細孔フィリング電解質膜の50℃のフェントン水溶液中 (3ppmのFeSO<sub>4</sub>を含む3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液) での重量減少率を図13に示す。PI-SPES膜の場合、基材を除いた細孔中のSPESだけの重量変化に換算してある。SPESのキャスト膜は30分以内に分解し、形を保たなかった。一方で、PI-SPES膜は、10時間後でも10wt%程度の重量減少しか示さなかった。細孔フィリング膜構造は、同じ素材を用いても、通常のキャスト膜と比較して極めて高い化学耐性を有することが分かる。

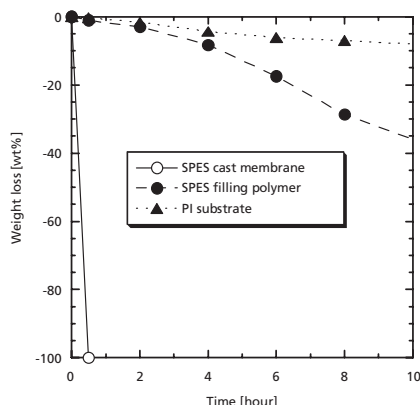


図13 SPESキャスト膜とPI基材、PI-SPES膜のフェントン試験における分解挙動 (ただし、PI-SPES膜の重量変化は基材単独の重量変化を差し引いた値で換算している)

PI-SPES膜とNafion®117膜の50℃および80℃でのメタノール透過性のメタノール濃度依存性を図14に示す。供給液のメタノール濃度に依らず、PI-SPES膜のメタノール透過性は極端に低い値を示した。得られたPI-SPES膜の膨潤に伴う面積変化率はほとんど無かったことから膨潤が十分に抑制できていると考えられ

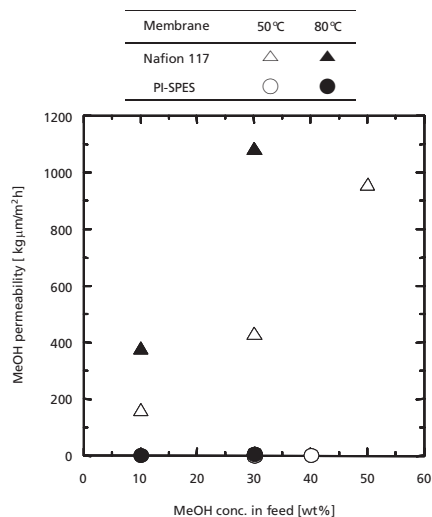


図14 Nafion®117膜とPI-SPES膜におけるメタノール透過性の供給メタノール濃度依存性

る。50℃、メタノール濃度30wt%では、PI-SPES膜のメタノール透過性は2kg μm/m² hであり、Nafion®117膜の430kg μm/m² hと比較すると、数百分の1と極めて低い値を示した。25℃での比較では、差が300倍となっており、極めて優れた膜であることが分かる。さらに、80℃の高温においても、メタノール透過性は極めて低い値を示した<sup>18)</sup>。

また、プロトン伝導性を比較しても、PI-SPES膜は、RH100%でNafion®117膜よりも若干低いものの、80℃で0.05 Scm<sup>-1</sup>と、高いプロトン伝導率を示した。

この新規な全芳香族系細孔フィリング膜の高い性能に関しては、細孔内部の微細構造及び水の状態をナノレベルで制御したことにより発現したことが分かってきた<sup>19)</sup>。また、スケールアップも可能となりつつある。

## §5. おわりに

燃料電池はエネルギー変換効率がよく、次世代省エネルギー技術の切り札の一つである。世界で初めて、我が国では定置型PEFC「エネファーム」が販売され、1年間で数千台が設置された。まだコストは高く、大きなマーケットを作るには国からの補助が必用な段階である。しかしながら、世界で初めての試みを我が国が始めたことには大きな意味がある。まだ、開始段階であるが、普及技術にしていくための継続的な努力、補助が必用である。

一方で、携帯機器の全消費エネルギーは小さくても、その潜在的な市場は大きい。もちろん、自動車も期待される。これら燃料電池では、用途によって、仕様は大きく異なる。しかしながら共有できる部材も多く、マーケットが開ければ、低価格化も見通せ、燃料電池普及への道筋も見えてくるだろう。

本稿では、PEFCの基本特性や評価手法について概観したうえで、PEFCの構成部材の一つである電解質膜に関する研究の開発状況を紹介した。ただし、紙面の関係もありPEFCの研究を網羅できてはいない。電解質膜以外の研究では、PEFCのシステムや、触媒などの構成部材に関連する研究が盛んに行われている。例えば、本研究室だけでも、細孔フィリング膜の他に、自動車用途へ向けて低加湿高温条件で高いプロトン伝導性を発現する無機-有機ナノ分散コンポジット材料の開発<sup>20)-22)</sup>、燃料電池の反応・拡散過程を考慮し、物性・反応・触媒層構造のパラメータを別々に格納したモデルの構築とシステム設計<sup>23), 24)</sup>、使用Pt

量を低減するための触媒層のナノ構造制御に関する研究<sup>25), 26)</sup>、高エネルギー変換効率の実現へ向けた Pt の酸素還元反応に関する解析<sup>27)-29)</sup> などを行っている。

末筆ながら、本稿の執筆を勤めて頂いたシグマ アルドリッチ ジャパン(株)の吉田氏に感謝する。

Nafion® is a registered trademark of E.I. DuPont de Nemours & Co. Aciplex® is a registered trademark of Asahi Kasei Chemicals Co. Flemion® is a registered trademark of Asahi Glass Co., Ltd.

## § 6. 参考文献

- 1) 高須芳雄, 吉武優, 石原達己, 燃料電池の解析手法, 化学同人, **2005**.
- 2) T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld, *Solid State Ionics*, **1993**, *60*, 199.
- 3) M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, 3847.
- 4) M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 1463.
- 5) T. Lehtinen, G. Sundholm, S. Holmberg, F. Sundholm, P. Bjornbom and M. Bursell, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 1881.
- 6) K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, *2003*, 368.
- 7) Y. Yin, J. Fang, H. Kita, K. Okamoto, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 328.
- 8) J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M.H. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, L121.
- 9) I. Honma, Y. Takeda, J. M. Bae, *Solid State Ionics*, **1999**, *120*, 255.
- 10) L. Depre, M. Ingram, C. Poinsignon, M. Popall, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1377.
- 11) W. Lee, A. Shibasaki, K. Saito, K. Sugita, K. Okuyama, T. Sugo, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, 2795.
- 12) K. Scott, W. M. Taama and P. Argyropoulos, *J. Membrane Sci.*, **2000**, *171*, 119.
- 13) T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 5522.
- 14) T. Yamaguchi, Y. Miyazaki, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 177.
- 15) T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1198.
- 16) T. Yamaguchi, H. Kuroki, F. Miyata, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, 730.
- 17) A. Yamauchi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, **2007**, *174*, 170.
- 18) T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, N. Hara, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 592.
- 19) N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 4656.
- 20) G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, T. Yamaguchi, *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 133.
- 21) J.-M. Lee, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 918.
- 22) J.-M. Lee, Y. Kikuchi, H. Ohashi, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *J. Mater. Chem.*, in press.
- 23) N. Limjeerajarus, Y. Nishiyama, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 616.
- 24) N. Limjeerajarus, T. Yanagimoto, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 771.
- 25) H. Mizuhata, S. Nakao, T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, **2004**, *138*, 25.
- 26) H. Kuroki, T. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, A1417.
- 27) N. Limjeerajarus, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, **2008**, *185*, 217.
- 28) N. Limjeerajarus, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 39.
- 29) H. Ishikawa, T. Tamaki, T. Ito, H. Ohashi, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, in press.

## 固体高分子形燃料電池用材料

ナフィオンに関する製品情報は [www.sigma-aldrich.com/alternative-jp](http://www.sigma-aldrich.com/alternative-jp) にて詳細にご紹介しております。また、カーボンナノチューブや高表面積メソポーラスカーボンなどのナノ炭素材料については [www.sigma-aldrich.com/nano-jp](http://www.sigma-aldrich.com/nano-jp) をご参考ください。

### ナフィオン分散液

<b>Nafion® 5 wt. % dispersion</b> , 溶媒: H <sub>2</sub> O (15-20 wt. %) , propanol* (75-80 wt. %)	
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 0.9	<b>274704-25ML, 100ML</b>
<b>Nafion® 5 wt. % dispersion</b> , 溶媒: H <sub>2</sub> O (45 wt. %) , 1-propanol (50 wt. %)	
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 1.00	<b>527084-25ML, 100ML</b>
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 0.92	<b>510211-25ML, 100ML</b>
<b>Nafion® 10 wt. % dispersion</b> , 溶媒: H <sub>2</sub> O (90 wt. %)	
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 1.00	<b>527114-25ML</b>
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 0.92	<b>527106-25ML</b>
<b>Nafion® 20 wt. % dispersion</b> , 溶媒: H <sub>2</sub> O (34 wt. %) , 1-propanol (46 wt. %)	
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 1.00	<b>663492-25ML</b>
Available Acid Capacity (meq/g, H <sup>+</sup> polymer basis) : > 0.92	<b>527122-25ML</b>

※ 1-propanol : 2-propanol = 45 : 45

### ナフィオン膜

<b>Nafion® 117</b>	
サイズ: 8 x 10 x 0.007 inch (20.32 cm x 25.4 cm x 183 μm)、Available Acid Capacity : > 0.9 meq/g	<b>274674-1EA</b>
サイズ: 12 x 12 x 0.007 inch (30.48 cm x 30.48 cm x 183 μm)、Available Acid Capacity : > 0.9 meq/g	<b>292567-1EA</b>
<b>Nafion® 115</b>	
サイズ: 12 x 12 x 0.005 inch (30.48 cm x 30.48 cm x 127 μm)、Available Acid Capacity : > 0.9 meq/g	<b>541346-1EA</b>
<b>Nafion® NRE-212</b>	
サイズ: 12 x 12 x 0.002 inch (30.48 cm x 30.48 cm x 51 μm)、Available Acid Capacity : > 0.92 meq/g	<b>676470-1EA</b>

### 触媒

電極触媒には白金もしくは白金合金ナノ粒子を担持したカーボン微粒子が主に用いられていますが、白金の価格や資源量の点からその使用量の削減が求められており、非白金系触媒の開発も活発に進められています<sup>1-3)</sup>。ナノ粒子の作製方法を持集した **Material Matters Vol.4, No.1** ではナノ粒子製品をはじめ、多数の金属前駆体化合物が掲載されています。[www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp](http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp) よりご覧いただけます。

<b>Platinum black</b> , 99.9+ % trace metal basis, fuel cell grade	
Surface Area: 25-34 m <sup>2</sup> /g, Sulfur: ≤ 50 ppm, Trace Metal Analysis: ≤ 350.0 ppm, Water Soluble Chloride: ≤ 220ppm	<b>520780-1G, 5G</b>
<b>Platinum(IV) chloride</b> , ≥ 99.99 % trace metals basis	<b>379840-250MG, 1G</b>
<b>Chloroplatinic acid hydrate</b> , 99.995 % trace metals basis (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · xH <sub>2</sub> O)	<b>254029-250MG, 1G, 5G</b>

1) "Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions" Yamamoto K.; Imaoka T.; Chun W.-J.; Enoki O.; Katoh H.; Takenaga M.; Sonoi A. *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 397. 2) "Homogeneous Deposition of Platinum Nanoparticles on Carbon Black for Proton Exchange Membrane Fuel Cell" Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M.-S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15330. 3) "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells" Bashyam, R.; Zelenay, P. *Nature*, **2006**, *443*, 63.

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

# Material Matters™

材料科学研究のための Aldrich 季刊テクニカルニュースレター

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

## バックナンバータイトル

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス (4-3)
- 代替エネルギー 2 (4-4)
- 最新高分子合成 (5-1)



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、[sialjp@sial.com](mailto:sialjp@sial.com) へ電子メールにてご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2010年6月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。  
最新の情報は、弊社Webサイト ([sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan)) をご覧ください。  
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。  
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

**SIGMA-ALDRICH®**

**シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社**

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335

E-mail : [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com)

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1226 2010.6

**SIGMA-ALDRICH®**