アルミナ膜をプロトン伝導体に応用した 単室型燃料電池の特性評価*

野阪 英彦^{*1}・吉村祐太郎^{*1}・平野 俊^{*1}・長田 昭義^{*1}

Operating Temperature Property of Single Chamber Fuel Cell Applying an Alumina Evaporated Film to Proton Conductor

Hidehiko NOSAKA^{*1}, Yutaro YOSHIMURA^{*1}, Suguru HIRANO^{*1} and Akiyoshi NAGATA^{*1}

^{*1} Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585

(Received October 28, 2009, Accepted March 9, 2010)

The performance of a single chamber fuel cell (SCFC) using a novel boehmite proton conductor as the inorganic electrolyte film is studied on operating temperatures from room temperature (RT) to 120°C in the dry gas mixtures of hydrogen and oxygen. The boehmite electrolyte film generated by the soaked treatment of the alumina evaporated film using the autoclave apparatus. The open circuit voltage (OCV) of SCFC using the Pt only electrodes obtained 300–350 mV at operating temperatures between RT and 70°C in the dry gas mixtures, and however the OCV decreased at operating temperatures until 120°C. On the other hand, the OCV of SCFC using the Pt/CB electrodes was achieved 800 mV at RT operation that this value corresponded to a development index of polymer electrolyte fuel cell.

1. はじめに

家庭用や自動車用の燃料電池が実用化されつつあり、エコロジ的な発電装置として期待されている。しかし、室温で動作する固体高分子形燃料電池 (PEFC) は固体電解質にフッ素系ポリマーのプロトン伝導性有機高分子膜を用いるために、80°C程度が動作限界となり、その上湿度管理が必要不可欠である¹⁾。今後、燃料電池の広汎な普及には、電池システムの高出力密度化および低コスト化が必須であり、廃熱の利用や電極への貴金属触媒の低減などを考えると、より高温 (特に100~200°Cの間) で、かつ低加湿さらには無加湿で動作可能なプロトン伝導性電解質の開発が切望されている。

そこで我々は PEFC のポリマーの代替として、工業分野などに幅広く利用され地球上に豊富な無機材料資源のアルミナ (Al₂O₃) 素材を用いて、プロトン伝導を発現するペーマイト (AlO(OH)) 膜²⁾を生成して、無加湿で高温動作する燃料電池の開発を行っている。ペーマイトはボーキサイト中に多く含まれており、人工的にはアルミナやアルミニウムを200°C以上の熱水中で浸漬処理によって生成でき、化学的安定性・耐熱性が高く、500°C付近まで脱水反応が起こらない特長をもっている³⁾。我々はアルミナ蒸着膜を出発素材としたペーマイト膜を無機プロトン伝導体に応用することで、PEFC よりも安価で耐熱性および耐久性に優れた燃料電池の作製およびその実用化を目指している。本報告では、真空蒸着法を用いてアルミナ膜を成膜し、オートクレーブ装置を用いて熱水・浸漬処理を行ってプロトン伝導性ペーマイト電解質を生成した。生成したペーマイト電解質を単室型燃料電池 (SCFC) に応用して、水素と酸素の無加湿混合ガス中で室温 (RT)~120°Cの作動温度において電池性能を評価した^{4,5)}。

2. ペーマイト電解質膜を用いた SCFC 単セルの作製

ペーマイト電解質膜の出発素材となるアルミナ膜は、 α -Al₂O₃ 粉末 (キシダ化学製) を加圧形成して1600°Cで5時間焼成した蒸着材料を、Pt 電極上に真空蒸着法によって約3 μ m を成膜した。Pt 電極は、1.5 cm 角の無孔質アルミナ (ニラコ製) を支持基体として Pt ペースト (田中貴金属製) を1 cm²の正方形になるように塗布し、1000°Cで焼成して作製した。次に、Pt 電極上に成膜したアルミナ膜を空気雰囲気中500°Cで焼成して、オートクレーブ装置を用いて200°Cの熱水中で10時間の浸漬処理を行って、ペーマイト電解質膜を生成した。さらに、多孔質アルミナ (ニッカトール製) 基板上に Pt ペースト (田中貴金属製) を一様に塗布して1000°Cで焼成した多孔質 Pt 電極をペーマイト電解質膜に接触させ、クリップを用いて固定して SCFC 単セルを作製した。また、電極の触媒活性の違いを調べるために、Pt 単体電極よりも触媒活性の高い Pt/CB 電極を用いた単セルを作製した。Pt/CB電極は、1 cm 角のカーボンシート (東レ㈱

Fig. 1 Schematic diagrams of SCFC using boehmite electrolyte and (a) Pt and (b) Pt/CB electrodes, which can operate at RT to 120°C in the dry gas mixtures.

* 平成21年11月6日 第50回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪工業大学工学部電気電子システム工学科 (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

製)に純水中1 g/LのPt/CB(田中貴金属製)分散液を、71 μ Lを一様に滴下して作製した⁶⁾。2つのSCFC単セルの模式図をFig. 1に示す。

3. 実験結果

3.1 ペーマイト電解質膜の微細・結晶構造

アルミナ蒸着膜から生成したペーマイト膜の生成相の同定および微細・結晶構造は走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびX線回折(XRD)測定を用いて調べた。

熱水・浸漬処理前と処理後のXRD結果をFig. 2に示す。また、ペーマイト粉末(和光純薬工業株式会社)1 gを1020 kg/cm²の圧力で一軸加圧成形したペーマイトペレットの

Fig. 2 XRD patterns of (a) as-deposited alumina film and (b) alumina film soaked during 10 hours in hot water of 200°C. In figure, symbol of ● shows a diffraction peak of AlO(OH), ■ is ones of Al₂O₃, ▲ is ones of Pt.

Fig. 3 XRD pattern of the boehmite pellet.

XRDパターンをFig. 3に示す。オートクレーブ装置を用いて200°Cで10時間の熱水・浸漬処理を行うことにより、処理前には見られなかった14, 28, 38, 49度付近の回折ピーク(図中の●)が顕著に出現した。4つの回折ピークはペーマイトペレットと同様の回折ピークであることがわかった。

次に、SEMによりペーマイト膜の表面、断面の微細構造を観察した。Fig. 4, Fig. 5は表面、断面のSEM観察をそれぞれ示している。200°Cの熱水中で10時間の浸漬処理を行うことにより、ペーマイト膜表面が角張った粒子状に変化した。断面観察では、浸漬処理後は粒子が集合し固まって膜形成しているように見えた。また、処理前の膜厚が約3 μ mであったが、処理後は約3.6 μ mとペーマイト膜が厚くなっていた。これは、アルミナ膜を熱水・浸漬処理することによって、膜中に過剰の水が入り含水量が多くなり、親水性に優れたペーマイト層に変化して膜厚が増加したと考えられる。結果として、真空蒸着によって成膜したアルミナ膜をオートクレーブ装置で熱水・浸漬処理することによって、燃料電池用電解質のペーマイト膜を生成できることが確認できた。

3.2 SCFC単セルの作動温度特性

ペーマイト電解質膜にPt電極を取り付けて作製したSCFC単セルの作動温度特性を調べた。Fig. 6は室温から120°Cまで変化させて測定した開回路電圧(OCV)特性を示している。ここで、水素ガス流量を50 ml/min、酸素ガス流量を25 ml/minに固定し、ガスブレンダー装置を用いて乾燥混合ガスを供給した。SCFC単セルのOCVは無加湿混合ガス中で作動温度50°Cにおいて最大346 mVを得ることができた。電極の極性は多孔質Pt電極がアノードとなり、アルミ

Fig. 4 Surface SEM micrographs of (a) as-deposited alumina film and (b) alumina film soaked during 10 hours in hot water of 200°C.

Fig. 5 Cross-sectional SEM micrographs of (a) as-deposited alumina film and (b) alumina film soaked during 10 hours in hot water of 200°C.

Fig. 6 OCV property of SCFC using boehmite electrolyte and Pt electrode at operating temperatures from RT to 120°C in the dry gas mixtures.

ナ膜を成膜した無孔質 Pt 電極がカソードとなった。これは多孔質 Pt 電極に混合ガスが多く拡散して Pt 電極上に水素が解離吸着して水素酸化反応⁷⁾が促進され、アノードとして機能したと考えられる。また、作動温度 70°C までは安定して 300–350 mV 程度の OCV が得られたが、80°C では 200 mV まで減少し、その後作動温度の上昇と共に OCV が減少する傾向を示した。作動温度が 100°C になると、電池特性が不安定となり極性が反転した。

結果として、ペーマイト電解質膜は耐熱性と親水性に優れたプロトン伝導体で、500°C 付近まで脱水反応が起こらない³⁾ので、作動温度の上昇による電解質膜の劣化によって OCV が減少したとは考えにくい。従って、80°C 以上の作動温度における OCV の減少および不安定な電池特性は電解質膜を Pt 電極で挟み込んでクリップで固定した構造に起因しており、作動温度の上昇と共に Pt 電極と電解質膜の接触が弱くなり、電極触媒反応が局部的に不十分となって不安定な電池特性を示したと考えられる。今後、SCFC のセル構造や電極構造の改善が必要である。

3.3 SCFC 単セルの触媒電極による負荷特性

前述したように、ペーマイト電解質膜と Pt 電極単体を使った SCFC 単セルの室温における OCV は 300 mV 程度と理論起電力よりも小さい値であった。これは、ペーマイト電解質膜の劣化ではなく、セル構造や触媒電極の違いが電池性能に影響したと考えられる。そこで、Pt 電極単体と Pt/CB 触媒電極を使用して、触媒活性による SCFC 単セルの室温作動特性について調べた。Fig. 7 は Pt 電極単体を用いて測定した単セルの端子電圧-電流密度特性 (V-I 特性) を示している。Pt 電極単体の場合には、OCV は最大 300 mV で負荷電流はほとんど得ることができなかった。一方、Pt/CB 触媒電極を用いて測定した V-I 特性を Fig. 8 に示す。カーボンシートを拡散層とした Pt/CB 電極を用いることによって、OCV が最大 800 mV まで増加でき、ほぼ理論起電力¹⁾に近い値が達成できた。この値は PEFC の開発指標⁸⁾である。さらには、負荷電流は Pt 電極単体を取り付けて室温で作動させた場合に比べると 200 倍近い大きな電流密度が得られた。

Pt 電極単体では電極/電解質の界面における電極反応による抵抗の増大によって、外部電流がほとんど得ることができなかった。一方、カーボンシートを拡散層とした Pt/CB 触

Fig. 7 V-I property of SCFC using boehmite electrolyte and Pt electrode at room temperature in the dry gas mixtures.

Fig. 8 V-I property of SCFC using boehmite electrolyte and Pt/CB electrode at room temperature in the dry gas mixtures.

媒電極によって、アノードにおける触媒活性が大きくなり電極反応に起因した活性化過電圧を低減でき、負荷電流が増加したと考えられる^{1,8)}。したがって、PEFC と同じような触媒電極材料を用いることによって、SCFC の電極/電解質の界面における触媒活性が増大でき、SCFC 単セルの電池性能を大きく改善できることが確認できた。これらの結果から、ペーマイト膜は燃料電池用プロトン伝導性電解質として十分に適用できると言える。しかしながら、SCFC 単セルの電流密度は開発指標よりも低い値を示したので、活性化過電圧をより低減するために、電解質膜と電極を一体化した膜電極接合体 (MEA) 構造にするなどの改良が必要である。

4. おわりに

Pt 電極上に真空蒸着によって成膜したアルミナ膜を、オートクレーブ装置で熱水・浸漬処理して、プロトン伝導性ペーマイト電解質膜を生成した。生成したペーマイト電解質を応用した単室型燃料電池 (SCFC) を作製し、水素と酸素の無加湿混合ガス中で室温から 120°C の作動温度において電池性能を評価した。また、触媒電極材料の違いによる SCFC 単セルの負荷特性である端子電圧-電流密度特性 (V-I 特性) を調べることによって、以下のことがわかった。

1) オートクレーブ装置を用いてアルミナ蒸着膜を 200°C で熱水・浸漬処理を行うことで、プロトン伝導性電解質とし

でのペーナイト膜が生成できることが XRD と SEM 観察によって確認できた。SEM 観察では、浸漬処理後のペーナイト膜が成膜したアルミナ膜よりも膜厚が増加していた。これは、浸漬処理によって膜中に水が入り含水量が多くなり、親水性に優れたペーナイト層が生成されて膜厚が増加したと考えられる。

2) Pt 電極単体を用いた SCFC 単セルの無加湿混合ガス中の作動温度特性を測定した結果、開回路電圧 (OCV) は作動温度 50°C のときに最大 346 mV が得られた。また、単セルは室温から 70°C までは安定した発電特性を示したが、80°C を超えると OCV が徐々に減少して 100°C において電極の極性が反転した。80°C 以上の作動温度における OCV の減少は、ペーナイト電解質膜の劣化によるものではなく、触媒電極構造に起因していると考えられる。つまり、電解質膜を Pt 電極で挟み込んでクリップで固定した電池構造としたことで、作動温度の上昇と共に Pt 電極と電解質膜との接触が弱くなり、電極触媒反応が局部的に不十分となって不安定な発電特性を示したと考えられる。

3) Pt/CB 触媒電極を用いることで OCV が最大 800 mV まで増加でき、ほぼ理論起電力に近い値が達成できた。さらには、負荷電流も Pt 電極単体の場合に比べて 200 倍近く増

加できた。これは Pt/CB 電極を使用することで触媒活性が大きくなり、電極反応に起因した活性化過電圧を低減でき、負荷電流が増加したと考えられる。

4) アルミナ蒸着膜の浸漬処理によるペーナイト電解質膜の有用性および触媒電極材料による電池性能の向上が確認できたので、今後はホットプレス法、スパッタ法を用いて電解質膜と電極を一体化した膜電極接合体 (MEA) 構造のセルスタックを作製して、無加湿混合ガス中で 100°C 以上の高温作動における電池性能の向上を図り、PEFC に替わる SCFC の高エネルギー密度化を進めて行く予定である。

〔文 献〕

- 1) “*Fuel cell and polymers*”, (The Society of Polymer Science, Japan), (Kyoritsu Shuppan Co. Ltd., 2006) [in Japanese].
- 2) C. K. Dyer: *Nature*, **343**(8) (1990) 547.
- 3) K. Tanabe, T. Kiyoyama and K. Fueki: *Metal oxide and composite oxide* (Kodansya Ltd., 1978) pp. 72-74 [in Japanese].
- 4) T. Kimura and A. Nagata: *Shinku*, **50** (2007) 175 [in Japanese].
- 5) A. Nagata, H. Nosaka, Y. Yoshimura and T. Kimura: *IEEJ Trans.*, **3** (2008) 569.
- 6) Tokkai 2006-220538 [in Japanese].
- 7) T. Kobayashi: *Shinku*, **49** (2006) 2 [in Japanese].
- 8) H. Tagawa: *Solid oxide fuel cell and earth environment* (Agune Center, 1998), pp. 57-59 [in Japanese].