

称号及び氏名	博士(工学) 手塚 照明
学位授与の日付	2008年3月24日
論文名	Preparation of proton conductive electrolytes with siloxane backbone for intermediate temperature fuel cells (シロキサン骨格を有する中温作動型燃料電池用プロトン伝導性電解質の作製)
論文審査委員	主査 辰巳砂 昌弘 副査 井上 博史 副査 長岡 勉

論文要旨

燃料電池は、燃料と酸化剤の電気化学反応によって電流を取り出す発電装置であり、高いエネルギー変換効率を有し環境汚染物質を排出しないため、次世代電源として注目されている。燃料電池は用いる電解質や作動温度で分類され、そのうち固体高分子形燃料電池は、(1)出力密度が高い、(2)起動が容易、(3)小型軽量化が可能などの特徴があり、家庭用定置型電源、自動車用電源などとしての使用が期待されている。固体高分子形燃料電池は通常100 °C以下で使用されているが、100 ~ 300 °Cの中温領域で作動させることで、一酸化炭素による白金触媒被毒の低減、電極反応の促進による発電効率の上昇、排熱利用などのメリットが得られる。そのため、中温作動型燃料電池に適した電解質の開発が望まれている。そのような電解質には、中温領域における耐熱性だけでなく、中温領域での電解質からの水の脱離を考慮し、低加湿あるいは無加湿条件下における高いプロトン伝導性が求められる。

これまでに、ゾル-ゲル法によって作製されたホスホシリケート($P_2O_5-SiO_2$)ゲルが、中温、低加湿条件下で高いプロトン伝導性を示すことが見出されている。ホスホシリケートゲルは単独ではシート化が困難であるが、有機成分と複合化することで成膜が可能となり燃料電池への応用が期待される。一方、中温、無加湿条件下で高いプロトン伝導性を示す物質として、硫酸水素セシウム($CsHSO_4$)やリン酸二水素セシウム(CsH_2PO_4)などの固体酸が知られている。これらの固体酸は、シリカゲルなどの酸化物ゲルと複合化することによるプロトン伝導性の上昇が報告されている。このような固体酸を用いた複合体において、シリカゲルのようなプロトン伝導性の低い酸化物ゲルに代えて、高いプロトン伝導性を示す酸化物ゲルと複合化することで、さらなる導電率の向上が期待される。一方、比較的低い温度域では、オキソ酸をドーブした塩基性有機ポリマー電解質膜も無加湿条件下で高いプロトン伝導性を示すことが報告されている。これらの酸-塩基対を有する有機ポリマー電解質膜は、耐熱性を有する無機骨格の導入によって中温領域での使用が期待される。

本研究では、中温作動型燃料電池の構築にむけたプロトン伝導性電解質の作製を目的とし、耐熱性

を有する無機骨格と、低加湿あるいは無加湿条件下においてプロトン伝導性を示す無機または有機成分を併せもつ複合系電解質の合成を行った。耐熱性無機骨格として、無機成分との親和性を有するだけでなく、有機鎖の導入も容易なシロキサン骨格に着目した。オキソ酸やプロトン伝導性固体酸、あるいは酸-塩基対を有する有機鎖などのプロトン伝導性部位と、シロキサン骨格からなる種々の複合系電解質をゾル-ゲル法によって作製し、その特性評価を行うとともに、中温作動型燃料電池への応用を図った。

本論文は 5 章からなる。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、ホスホシリケートをベースとする無機-有機ハイブリッド独立膜の作製、さらにそれらとガラス繊維の不織布であるガラスペーパーからなる複合体膜の作製とその特性評価、およびそれらの膜を用いた燃料電池の発電特性について検討した。

ケイ素原子と直接共有結合した有機鎖を有するオルガノアルコキシシランの一種である 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) と 4 官能アルコキシシランおよびリン酸から調製したゾルをキャストし、ゲル化させることで柔軟性のある無機-有機ハイブリッド独立膜を得ることができた。作製した独立膜は、130 °C、相対湿度 (RH) 7% の条件下において $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示した。これらの独立膜を用いて作製した燃料電池は、同条件下において約 0.8V の開回路電圧 (OCV)、 25 mW cm^{-2} の出力密度を示した。

上記の前駆体ゾルにガラスペーパーを浸漬し、その後ゲル化させることで独立膜 (> 200 μm) よりも膜厚の小さい複合体膜 (70-80 μm) を作製した。複合体膜の 130 °C における引張り強度は約 350 N cm^{-2} であり、独立膜に比べ高い値を示した。作製した複合体膜の導電率は、130 °C、7 %RH の条件下において $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、独立膜と比べて若干低い値を示した。これは複合体膜中にプロトン伝導性を示さないガラスペーパーが含まれるため、またプロトン伝導性ゲルが密に充填されていない箇所では導電経路が途切れるためであると推測された。さらに、ガラスペーパーを構成するガラス繊維の体積分率が高くなるにつれ、複合体膜の導電率が低下することがわかった。複合体膜を用いた燃料電池は、独立膜を用いた場合と同程度の OCV を示したことから、複合体膜は燃料ガスのリークを防ぐ程度の緻密性を有することがわかった。また、複合体膜の緻密性は、用いるガラスペーパーの空隙の形状によって変化することが OCV の違いから示唆された。複合体膜を用いて作製した燃料電池は、膜厚の減少にともなう膜抵抗の低下により、独立膜を用いた燃料電池と比べて大きな出力密度 (85 mW cm^{-2}) を示した。出発物質の 4 官能アルコキシシランとして、テトラエトキシシランと比べて加水分解、重縮合速度が大きいテトラメトキシシランを用いた場合は、より良好な膜-電極界面が構築されることが発電特性の比較より示唆された。

第 3 章では、高温安定結晶相が無加湿条件下で高いプロトン伝導性を示す固体酸である CsHSO_4 あるいは CsH_2PO_4 と、プロトン伝導性が高くシロキサン結合を主骨格とするホスホシリケートゲルからなる複合体の作製を検討した。

複合体を作製する際、出発物質の固体酸はホスホシリケートゲルの一部加水分解によって生じたリン酸と反応し、新たな固体酸を生成した。 CsHSO_4 を用いた複合体では $\text{Cs}_2\text{H}_5(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 、 CsH_2PO_4 の場合は $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ がそれぞれ生成した。生成した固体酸は、いずれも 150 °C 付近に融点をもち、それ以下の温度域に相転移温度が存在しないことがわかった。また、これらの複合体は、含まれる固体酸の融点以上においても、その融液がホスホシリケートゲルの細孔中に保持されることで、巨視的には固体状態を維持した。

複合体の導電率は、昇温過程において両系とも固体酸の融点である 150 °C 付近で急激な上昇を示した。160 °C、乾燥条件下において、 CsHSO_4 を用いた複合体は $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、 CsH_2PO_4 を用いた複合体

は $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示した。また、降温過程において、 CsHSO_4 を用いた複合体では $\text{Cs}_2\text{H}_5(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$ の凝固に伴い 110°C 付近で導電率が大きく低下したのに対し、 CsH_2PO_4 を用いた複合体では、融解した $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が室温付近まで過冷却液体状態を維持するため、連続して高い導電率を示した。このように複合体のプロトン伝導性は、複合体の作製時に生成した固体酸によって付与され、それらの融解、凝固に伴い変化することがわかった。

第 4 章では、構造中に酸-塩基対を有し、無加湿条件下でプロトン伝導性を示す無機-有機ハイブリッド膜の作製を検討した。

ハイブリッド膜は、アミノ基を有するオルガノアルコキシシラン(3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび 3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン)とオキシ酸(硫酸およびリン酸)を出発物質として、ゾル-ゲル法によって作製した。硫酸を用いたハイブリッド膜は 300°C 付近まで熱的に安定であったのに対し、リン酸を用いた膜ではリン酸の縮合が始まる 150°C 付近まで安定であった。ハイブリッド膜中のアミノ基は添加したオキシ酸によってプロトン化された。一方、オキシ酸の解離によって生成するアニオン種は、オキシ酸の添加量がアミノ基に対し当モル量をこえると、硫酸を用いた場合では SO_4^{2-} から HSO_4^- へ、リン酸を用いた場合では HPO_4^{2-} から H_2PO_4^- へと変化することがわかった。これらの結果より、アンモニウム基とオキシ酸アニオンは酸-塩基対を形成していることがわかった。また、これらのハイブリッド膜は、酸-塩基対を外周に有するロッド状ポリシロキサン(PSi)の規則配列によるヘキサゴナル構造を有することが示唆された。

これらのハイブリッド膜の中温、無加湿条件下における導電率は、それぞれポリアミノプロピルシルセスキオキサン(PAPS)- H_2SO_4 膜で $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (200°C)、PAPS- H_3PO_4 膜で $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (150°C)、ポリアミノエチルアミノプロピルシルセスキオキサン(PAEAPS)- H_2SO_4 膜で $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (150°C) であった。これらのハイブリッド膜の導電率の組成依存性は、アミノ基に対する酸含量が当モル量をこえ、存在するアニオン種が変化し始める組成付近において大きく上昇する傾向を示した。このことより、酸含量が低い場合、これらのハイブリッド膜のプロトン伝導機構は、プロトン化アミノ基と非プロトン化アミノ基間でのプロトン移動であると考えられた。一方、酸含量が増加すると伝導機構はオキシ酸アニオン(HSO_4^- あるいは H_2PO_4^-)間で形成された水素結合に沿ったプロトン伝導へと変化すると考えられた。さらに、構造中に存在する規則的に配列した酸-塩基対は、連続したプロトン伝導経路を形成することによって、高いプロトン伝導性の発現に寄与していると推測された。

第 5 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、ゾル-ゲル法によるシロキサン骨格を有する様々なプロトン伝導性電解質の作製、およびこれらを用いた中温作動型燃料電池の構築に関する研究成果をまとめたもので、以下のよう成果を得ている。

(1) 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4官能アルコキシシラン、リン酸からなる無機-有機ハイブリッド膜が中温、低加湿条件下で高いプロトン伝導性を有し、これらを用いて構築した燃料電池が同条件下で作動することを明らかにした。ガラス繊維の不織布であるガラスペーパーを支持体として用いることで、独立膜より薄く、抵抗の小さい複合体膜の作製が可能であることを示した。複合体膜を用いた燃料電池は、独立膜を用いた場合と比べ、より大きな出力を得ることができた。

(2) 高プロトン伝導性を示す高温結晶相を有する固体酸と、ホスホシリケートゲルからなる複合体を作製した。複合化の際に、固体酸とホスホシリケートゲルの加水分解によって生成したリン酸が反応し、新たな固体酸が生成することを見出した。複合体の導電率は生成した固体酸によってもたらされ、中温、無加湿条件下で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高い値を示した。また、複合体の導電率の温度依存性は、生成した固体酸の融解、凝固の挙動に大きく依存することを明らかにした。

(3) 構造中にアミノ基とオキソ酸からなる酸-塩基対を有する無機-有機ハイブリッド膜を作製した。ハイブリッド膜は酸-塩基対を外周に有するロッド状ポリシロキサンが積層したヘキサゴナル構造を有していることを見出した。ハイブリッド膜は中温、無加湿条件下で $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高い導電率を示した。添加したオキソ酸量によって膜中に存在するオキソ酸アニオン種が変化し、それに伴いプロトン伝導機構が変化することを明らかにした。構造中に存在する規則的に配列した酸-塩基対は、高いプロトン伝導性の発現に寄与していると推測された。

以上の研究成果は、高プロトン伝導性電解質の開発とその中温作動型燃料電池への応用に関して貴重な知見を与え、従来の固体高分子形燃料電池が有する問題点の解決に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。