

論文の内容の要旨

論文題目 金属酸化物水和物及びそのポリマー複合体のプロトン伝導特性

氏名 田中 優実

燃料電池を駆動源とする電気自動車は発電効率が高く、大気汚染や騒音の低減にも大きく貢献することから、一般普及への期待が非常に大きい。現在試験的に走行している燃料電池車には、ナフイオンなどのフッ素系イオン交換膜が電解質として使用されている。しかし、燃料電池車の一般普及を視野に入れた場合、これらの膜にはコストの大幅削減、利用可能温度領域の拡大、外部水蒸気圧依存性の低減など多くの課題が残されている。こういった課題の解決に対しては特に有機高分子ベースの研究が盛んである一方、無機プロトン伝導体に着目した研究例は少ない。

無機プロトン伝導体は高温型（500～1000℃）と低温型（～100℃）に大きく分けられる。高温型の場合、プロトンは結晶格子間のホッピングにより移動するため、プロトン輸送のエネルギー障壁は高く、良好な導電率を得るために 500℃以上とする必要がある。一方、低温型には一部の金属酸化物水和物や分子酸が知られ、プロトンは表面吸着水や結晶水を介して移動する。前述のイオン交換膜は 100℃以上又は極端な乾燥状態において水が脱離して導電率が著しく低下するが、金属酸化物の場合 100℃以上でも化学的に結合した結晶水を維持するものも多い。このような水和物が主に結晶水を介してプロトンを運ぶことができれば、広い温度、湿度範囲において外部水蒸気圧によらない、安定した導電率を示すことが期待できる。

そこで本研究では、金属酸化物水和物の中温度域における燃料電池用電解質膜としての可能性を探ることを目的に、酸化タングステン二水和物 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 、ニオブをドーブした $WO_3 \cdot 2H_2O$ 及び三リン酸アルミニウム水和物 $AlH_2P_3O_{10} \cdot nH_2O$ の構造や物性、プロトン伝導特性を評価した。また、実用に向けて重要な、柔軟性、機械的強度に優れた安価な膜の提供という課題に対応するため、無機プロトン伝導体と有機高分子による複合体形成とその構造、物性の評価を行った。

第 1 章では、研究背景と研究目的について述べた。

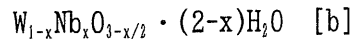
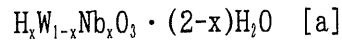
第 2 章では、層間に解離性プロトンと水分子を有する層状化合物である酸化タングステン二水和物 $WO_3 \cdot 2H_2O$ の結晶構造と構造的特徴、及びプロトン伝導特性について述べた。

$WO_3 \cdot 2H_2O$ において、タングステン原子は 1 つの配位水と 5 つの酸素に囲まれた八面体の中心に位置し、八面体同士は頂点共有によって $WO_3 [H_2O]$ 層を形成、層間に水分子を収容している。配位水の酸素原子と層間水の酸素原子の距離は比較的短く（2.66-3.10 Å）、水素結合のネットワー

クが層間全体に広がって存在することから、 $WO_3 \cdot 2H_2O$ でのプロトン伝導には表面吸着水のみならず、結晶内部の水素結合網を介するプロトン輸送も関与することがすでに明らかとなっている。 $WO_3 \cdot 2H_2O$ の $150^\circ C$ 、飽和水蒸気圧下での導電率は $7 \times 10^{-3} Scm^{-1}$ であった。

第 3 章では、 $WO_3 \cdot 2H_2O$ の $W6+$ 位置に、 Nb^{5+} をドーブした試料の、構造、基本物性及びプロトン伝導特性について調べた結果を示した。

XRD 測定結果から、合成した試料 ($0 \leq Nb/(W+Nb) \leq 0.311$) の組成と格子定数の間の直線関係成立は $0 \leq Nb/(W+Nb) \leq 0.062$ の範囲に限られ、 Nb^{5+} による W^{6+} 位置の置換及び同一の電荷補償様式が生じているのがこの領域のみであることが判明した。一方、 $Nb/(W+Nb) > 0.062$ の範囲では、a 軸方向と c 軸方向の格子定数が一致し、Nb 増加が結晶系の変化 (monoclinic \rightarrow tetragonal) をもたらすことが分かった。また、TG 測定結果から試料の水組成を見積もったところ、水和水は Nb 変化に対し、モル比にしてほぼ 1 : 1 の割合で減少しており、試料の組成式は Nb 組成を x として次のように一般化した形で与えられることが分かった。

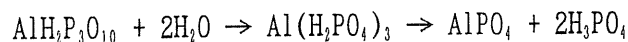


[a]はプロトン導入、[b]は酸素欠陥によって電荷が補償されていることを仮定した式である。

$150^\circ C$ 、飽和水蒸気圧下で導電率を測定した結果、 $0 \leq Nb/(W+Nb) \leq 0.062$ の範囲で、Nb 量の増加に伴う導電率の向上が見られた。 $Nb/(W+Nb) = 0.062$ の導電率は $WO_3 \cdot 2H_2O$ の約 3 倍にあたる $2 \times 10^{-2} Scm^{-1}$ であった。水和水が減少するにもかかわらず導電率が增大していることから、導電率向上は [a] 式に示した Nb^{5+} ドーブに伴うプロトン生成が一因であると考察した。

第 4 章では、オルトリン酸の脱水縮合体、 $H_2P_3O_{10}$ のアルミニウム塩である三リン酸アルミニウム水合物 $AlH_2P_3O_{10} \cdot nH_2O$ ($n=2-3$) の基本物性及びプロトン伝導特性について調べた結果を示した。

TG 測定結果では、 $25 \sim 70^\circ C$ 、 $80 \sim 150^\circ C$ においてそれぞれ、1 分子以下のゼオライト水及び 2 分子の配位水の脱離に相当する重量減少が観測された。 $300^\circ C$ までの測定後に室温下で飽和水蒸気下に保持する手順を挟んで行った 2 度の測定から、この領域で失われる水和水は、温度を下げて水蒸気圧を上げることで可逆的に再導入されることを確認した。 75 、 100 、 $150^\circ C$ においてそれぞれ温度一定の元、真空状態から水蒸気圧を上昇させた場合の水吸着による重量変化を調べた結果、 $100^\circ C$ 、 $150^\circ C$ のそれぞれ相対湿度を 50%、10%に増加させた時点で、時間軸に対して一定の傾きで重量が増加し続け、約 50 時間経過後も平衡には達しなかった。このことは、 100 、 $150^\circ C$ の対応する水蒸気圧下において一定の速度で何らかの反応が起こっていることを示唆する。実際、XRD 測定結果から、 100 、 $150^\circ C$ の対応する水蒸気圧以上では、次のような加水分解反応が生じていることが判明した。



以上の測定結果を統合し、温度、水蒸気圧に対する $AlH_2P_3O_{10} \cdot nH_2O$ の安定領域を明らかにした。

飽和水蒸気圧下における、温度と導電率の関係を調べ、飽和水蒸気圧下、50 時間の保持でも加水分解が進行していなかった $75^\circ C$ 及びそれ以下の温度のプロットから活性化エネルギーを算出

したところ、0.56eV という値が得られた。この値は、表面吸着水中のプロトン移動を想定した値としては非常に大きく、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のプロトン伝導においても $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 同様、表面吸着水と水和水を介した内部伝導が同時に起こっているものと考えられた。

第 5 章では、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とエポキシ樹脂から成る複合膜の形成とプロトン伝導特性について示した。

複合膜は、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とエポキシ樹脂を共に前駆体溶液の状態では混合して膜化し、得られた前駆体膜を塩酸に浸け、膜中での加水分解により $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を析出させるという新たな手法で作成した。得られた膜の XRD プロファイルは、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粉末試料と一致し、この手法による複合膜作成が有効であることを確認した。結晶子径を算出した結果、いずれの試料も b 軸方向より a、c 軸方向の結晶子径が 10~15nm 程度大きく、平板状の結晶成長を起こしていることが分かった。また同時に、16vol%、40vol%の複合膜中の $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の方が粉末試料よりも結晶成長が進んでいることが明らかとなった。SEM 観察では、ポリマー中で数個程度の 1 次粒子が平板状の集合体を形成している様子が観察された。

複合膜中の $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の体積分率と、50°C、飽和水蒸気圧下における導電率との関係を調べた結果、16vol%という比較的小さい体積分率においてすでに粉末試料に匹敵する導電率を示し、40vol%ではそれ以上の値を示していることが判明した。この結果について、ポリマー中で $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が大きな 1 次粒子に成長したことで水素結合網を介したプロトンの内部伝導が有利となり、また各 1 次粒子が方向性を持った集合体を形成して接触確立が高まり、界面抵抗が低減したことが要因であると考察した。

第 6 章では本研究で得られた成果を総括した。

$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が 50°C 以上の温度領域で、結晶内部に存在する水素結合を介したプロトン伝導が支配的となり、水蒸気圧の多少の変化にはよらない一定のプロトン伝導を示すことを述べた。 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ への Nb ドーピングで、結晶対称性が変化しない $0.062 > \text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ の範囲において Nb 増加に伴う導電率向上がみられ、 W^{6+} 位置への Nb^{5+} 導入に伴う結晶内プロトンの生成が導電率向上に貢献することを示した。過去にプロトン伝導体としての報告のない、三リン酸アルミニウムを対象としたプロトン伝導特性評価を行い、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の相が保たれる温度、湿度領域において、プロトンが内部伝導機構によって移動している可能性が高いことを示した。 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とエポキシ樹脂を前駆体状態で混合し、硬化後に $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を膜中で析出させる手法により、板状に大きく成長した一次粒子から成る板状の 2 次粒子の分散した複合膜を得ることができた。比較的低い体積分率で $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 単体ペレットに匹敵する導電率を示したことから、大きな 1 次粒子による内部伝導の有効活用と方向性を持った 2 次粒子による界面抵抗の低減が複合膜のプロトン伝導特性の向上に大きく貢献することを明らかにした。

以上から、金属酸化物水合物は、結晶内プロトンネットワークによるプロトン伝導を有する金属酸化物水合物を利用し、異種金属イオンドーブや有機異物との複合化によって内部伝導を有効に活用することで、電気自動車固体電解質への応用が期待できることが示された。