

論文の内容の要旨

論文題目 無機有機複合固体電解質膜のプロトン伝導特性

氏名 小沢 佑介

固体高分子膜型燃料電池(PEMFC)は自動車や家庭用電源に適用できるため、盛んに研究が行われている。PEMFCは、燃料中に含まれるCOによる電極触媒の被毒や反応により生成される水が電極を覆うことによる電極反応の妨害などの問題を抱えている。これらの問題はPEMFCを中温域(100 - 200°C)で作動させることにより大幅に改善できる。現在実用化されているPEMFCの電解質膜として、パーフルオロスルホン酸(PFSA)膜が多く用いられている。PFSA膜は優れたプロトン伝導性を示すが、化学的安定性の関係上、100°C以下に使用温度が制限されてしまう。そのため、実用化に向けて優れた耐熱性と高導電率を示す電解質の探索が行われている。スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)は優れた耐熱性及び高いプロトン伝導性を示すことが知られている。SPEEKはスルホン化率を大きくするに伴い伝導性は向上するが、同時に水への溶解性も増大してしまう。プロトン伝導性に乏しい無機粒子とプロトン伝導性ポリマーを複合化することにより化学的安定性向上を達成できることが報告されているが、中温域における特性に関してはほとんど報告されていない。耐乾燥性に優れ中温度域でも高いプロトン伝導性を示す層状無機化合物との複合化により、高プロトン伝導性と化学的安定性の両立が期待できる。本研究では、無機化合物として、耐乾燥性に優れ、中温度域でも高プロトン伝導性を持つ層状リン酸化合物(SnP及びZrP)及び層状複水化酸化物(LDH-Ac)を選択した。また、無機粒子/有機ヘテロ界面で形成される水素結合により、電解質膜の化学的安定性が向上することを報告されている。ナノシートは層状化合物を層剥離して得られる厚さ数~十nm程度のシート状結晶であり、粒子よりも比表面積が大きい。そのため、有機電解質との複合体ではヘテロ界面積を多くでき、有機電解質を持つ高いプロトン伝導特性を中温域においても維持することが期待できる。本研究は、中温度域でも高いプロトン伝導性と耐熱性を持つ新規複合材料の材料設計指針を得ることを目的に、無機粒子及び無機ナノシート複合体とSPEEKとの複合体を作製し、無機/有機ヘテロ界面が物性に与える影響を調べた。

第1章では、研究背景としているPEMFC及びプロトン伝導性電解質の特徴及び課題を概説し、研究目的と方針を述べた。

第2章では、様々な無機粒子含有量を持つSnP/SPEEK複合膜及びZrP/SPEEK複合

膜を作製し、作製した複合膜の特性評価を行った。

SnP 及び ZrP の無機物含有量が 12 - 50 vol.% になるように SPEEK 中に均一に分散させた後、膜化することで、SnP / SPEEK 複合膜及び ZrP / SPEEK 複合膜を作製した。

各複合膜の化学的安定性は、無機物含有量が増大するにつれて向上し、十分な無機物含有量に達すると高い化学的安定性を維持した。この化学的安定性の向上は、無機 / 有機ヘテロ界面で形成されている水素結合の影響によると考えられる。また、少量の無機物を含む複合膜と十分に含む複合膜とでは、プロトン伝導機構が異なることが示唆された。

無機化合物含有量が化学的安定性及びプロトン伝導機構に与える影響を考察するために、以下に示す水素結合モデルを提案した。無機 / 有機複合膜の微細構造は、以下に示す 3 つの相に分けられると考えられる。

(1) 無機 / 有機ヘテロ界面層: 無機化合物が持つ極性基と有機電解質が持つ極性基との間で水を介して水素結合が形成されている。プロトンはこの水素結合を用いたプロトンホッピングによる高速プロトン伝導が可能であるため、高いプロトン伝導性を有する層。

(2) 無機 / 有機ヘテロ界面領域: 無機 / 有機ヘテロ界面層の周辺に存在し、無機 / 有機ヘテロ界面層内で形成されている水素結合の影響により高い化学的安定性を持ち吸水性が低いため、低いプロトン伝導性を有する領域。

(3) 有機電解質バルク: 無機 / 有機ヘテロ界面領域よりも外側に形成されており、水素結合による影響がなく化学的安定性に乏しいが、吸収率が高いため高い導電率を持つ領域。

化学的安定性に関しては、無機物含有量が増大するにつれて無機 / 有機ヘテロ界面領域が増大するため化学的安定性が向上し、十分な無機物含有量に達すると、この界面領域が膜全体を覆うため複合化効果が飽和し、高い化学的安定性を維持したと考えられる。また、プロトン伝導機構に関しては、無機物含有量が少ない複合膜では、プロトンは無機 / 有機ヘテロ界面領域を避けて、有機電解質バルクを伝導し、無機物を十分に含む複合膜では、高いプロトン伝導性を有する無機 / 有機ヘテロ界面層の連結により形成されるプロトン伝導パスを伝導することが予測される。

導電率測定の結果から、SnP / SPEEK 複合膜及び ZrP / SPEEK 複合膜共に、中温度域、飽和水蒸気圧下における導電率は無機物含有量が 50 vol.% の複合膜が最も高い導電率を示した。これは、無機 / 有機ヘテロ界面領域が膜全体を覆うため高い化学的安定性を持つ上、多くの無機 / 有機ヘテロ界面層の連結を持つためと考えられる。

以上のことから、中温域において優れたプロトン伝導性及び耐熱性を持つ無機 / 有機複合材料の設計には、無機 / 有機ヘテロ界面層の連結が重要であることが分かった。

第 3 章では、様々な無機ナノシート含有量を持つ ZrP ナノシート(ZrP-NS) / SPEEK を作製し、作製した複合膜の特性評価を行った。ZrP-NS / SPEEK 複合膜は ZrP-NS 分散溶

液中に SPEEK を混合した後、膜化することで作製した。

ZrP を剥離処理することにより横方向 150 - 300 nm、厚さ 1 - 5 nm の ZrP-NS を得た。ZrP の厚さの推定値は 28 nm であることから、ZrP-NS / SPEEK 複合膜は ZrP / SPEEK 複合膜よりも大きな無機 / 有機ヘテロ界面積を有することが期待できる。ZrP-NS / SPEEK 複合膜に関して、化学的安定性及びプロトン伝導性を調べた結果、無機ナノシート / 有機複合膜においても、第 2 章で提案した水素結合モデル及びプロトン伝導機構が適用できることが分かった。また、ZrP-NS / SPEEK 複合膜は ZrP / SPEEK 複合膜よりも少量の無機物含有量で複合化効果の飽和及び導電率の増大が発現した。無機ナノシート / 有機複合膜は無機粒子 / 有機複合膜よりも多くの無機 / 有機ヘテロ界面積を持つため、少量の無機物含有量でも無機 / 有機ヘテロ界面領域による有機電解質バルクの占有及び無機 / 有機ヘテロ界面層の連結が生じたと考えられる。

プロトン伝導特性に関して、ZrP-NS / SPEEK 複合膜と ZrP / SPEEK 複合膜を比較した結果、中温域、測定湿度範囲(相対湿度 30 - 100%)において ZrP-NS / SPEEK 複合膜の方が ZrP / SPEEK 複合膜よりも優れることが分かった。これは ZrP-NS / SPEEK 複合膜の方が ZrP / SPEEK 複合膜よりも多くの無機 / 有機ヘテロ界面層が連結しているためと考えられる。

第 4 章では様々な無機粒子含有量を持つ LDH-Ac / SPEEK 複合膜を作製し、作製した複合膜の特性評価を行った。LDH-Ac の無機物含有量が 12 - 50 vol.% になるように SPEEK 中に均一に分散させた後、膜化することで、LDH-Ac / SPEEK 複合膜を作製した。

化学的安定性及びプロトン伝導性を調べた結果、LDH-Ac / SPEEK 複合膜においても、第 2 章で提案した水素結合モデル及びプロトン伝導機構が部分的に適用できることが分かった。

LDH-Ac / SPEEK 複合膜は、少量の無機物含有量で化学的安定性が急激に向上することが分かった。LDH-Ac / SPEEK 複合膜の化学的安定性は、無機 / 有機ヘテロ界面領域の増大に加え、LDH-Ac 表面が正に帯電しているために生じる SPEEK の SO_3H 基と静電相互作用によっても向上すると考えられる。そのため、SnP / SPEEK 複合膜よりも化学的安定性が向上する領域が広く、少量の無機物含有量で複合化効果が飽和したと考えられる。

プロトン伝導性に関しては、十分に LDH-Ac 含有量を持つ複合膜は中温度域飽和水上気圧下において比較的優れたプロトン伝導性を示したが、SPEEK 及び LDH-Ac よりも劣る伝導性であった。これは、静電相互作用により水素結合を形成できる SO_3H 基が減少し、無機 / 有機ヘテロ界面層が比較的低い導電率を持つためと考えられる。

第 5 章では、得られた結果を総括するとともに、今後の展開について述べた。

十分な無機物含有量を有する複合膜は無機 / 有機ヘテロ界面層の連結を多く持つため中温度域においても優れたプロトン伝導性を示した。さらに、無機ナノシート / 有機複合膜は、無機粒子 / 有機複合膜よりも無機 / 有機ヘテロ界面層の連結を多く持つため、中温度域、広い湿度雰囲気下において安定でより優れたプロトン伝導性を示

した。また正に帯電している無機物とプロトン伝導性ポリマーの複合化は、急激に化学的安定性を向上させたが、中温度域のプロトン伝導性の大幅な向上をもたらさなかった。以上のことから、中温度域においても優れたプロトン伝導性を示す無機 / 有機複合材料の設計には、無機 / 有機ヘテロ界面層の連結及び高比表面積を有する無機化合物と有機電解質との複合化による無機 / 有機ヘテロ界面層の連結の促進が重要であることが明らかとなった。このことから、無機ナノシートの微細化を行うことで、より高比表面積を持つ無機電解質を作製し、プロトン伝導性ポリマーと複合化することで、中温度域においてより優れたプロトン伝導性と耐熱性を持つ無機 / 有機複合材料を作製できると考えられる。このような、優れた特性発現のための材料設計指針を得ることができた。