

L122 PEFC 用キャッピング電解質に向けた強酸性スルホン化 Zr ナノ粒子の開発

(東工大資源研)○(学)菊地佑磨・(正)李柱明・(正)田巻孝敬・(正)大橋秀伯・(正)山口猛央*

1. 緒言

固体高分子形燃料電池を自動車用等の用途として用いる場合-30℃での起動及び常温から 120℃までの幅広い温度領域、及び相対湿度 20 %から 100 %までの湿度領域での運転が求められる。その条件で、十分なプロトン伝導を発現させる電解質の新規代替材料の一つとして、有機無機複合材料が注目されている。

我々は独自に開発した Zr precursor 粒子(Fig. 1(a))を高い含有率で、電解質ポリマー(Sulfonated poly (arylene ether sulfone) (SPES))に巻きつけ(Fig. 1(b)), in situ で、酸性無機ナノ粒子 Zirconium phosphate(ZrP)(Fig. 1(c))に変換するキャッピング現象(Fig.1(d))を報告し^{[1][2][3]}、高温低湿度においても高いプロトン伝導性の発現に成功した。この高いプロトン伝導性は、キャッピングにより形成された有機無機ナノ界面において、高密度の酸性官能基によりプロトン伝導が高速化されたためであると考えられる。そのため、無機コア粒子表面をより高い表面酸性度を示す素材に代替することで、さらに高いプロトン伝導性発現が期待される。そこで、本研究では、強酸性物質として、硫酸ジルコニウム($ZrSO_4$; 本手法で合成したものを”ZrS”と表記する)及び硫酸ジルコニア($SO_4\text{-}ZrO_2$; 同様にして”SZr”)に着目した。従来法では、非常に厳しい条件下でしか合成できないので、本研究の目的は、Zr precursor から当該強酸性ジルコニウム化合物の新規合成法を、キャッピング法の応用を考え、ポリマーが分解されない温和な条件下での新規合成及びその評価を目的とする。

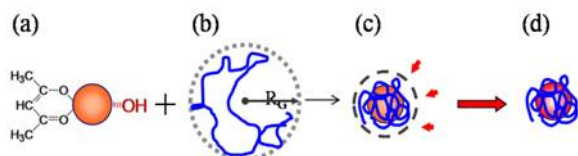


Fig. 1 Preparation of capping proton conductor

(a) nano-Zr precursor (b) SPES (c) capping precursor
(d) capping proton conductor

2. 実験方法

既報^[1]に従い合成した Zr precursor に 1.5 M の硫酸溶液 ($S/Zr=3.6$)を混合し、80℃で 16 時間加熱することで ZrS の合成を行った。同様にして、Zr precursor とアルカリ性水溶液を用いて pH=3 に調整した硫酸を混合し($S/Zr=3.6$)、80℃で 16 時間加熱することで SZr を合成した。得られた粉末状のサンプルの同定を XRD, FT-IR、元素分析、及び、XPS(ESCA)で行った。

次に、合成した ZrS と SZr の耐熱性及び熱分解挙動を求めするために、TGA 及び TG-MS 測定を行った。

3. 結果と考察

合成した ZrS の FT-IR 測定から、結晶中にスルホン酸基の導入を、XRD 測定から $ZrSO_4$ 由来のピークがあるこ

とを、元素分析から S/Zr の元素比が 2.0 であることを確認した。これらの結果から Zr precursor から ZrS の新規合成法の確立に成功したと考えられる。同様にして、SZr の FT-IR 測定でスルホン酸基の確認を、元素分析で S/Zr の元素比が 0.46 であることを同定した。次に XPS 分析を行った。ZrS と SZr の Zr 原子の結合状態が異なるため、その電子の状態が異なることが報告されている^[4]。XPS 分析の結果を Fig. 2 に示す通り、それぞれの Zr 原子の 3d 軌道の結合エネルギーのケミカルシフトを異なる位置に確認した。また、 $ZrSO_4$ 及び $SO_4\text{-}ZrO_2$ 由来のピークの面積比を計算し、合成した ZrS 及び SZr の生成率はどちらも 99%以上であった。よって、ポリマー物性を保てる温和な 80℃で Zr precursor から硫酸ジルコニウム及び硫酸ジルコニアの合成に成功した。

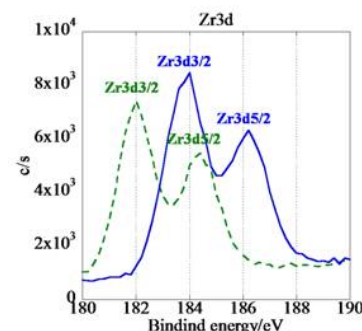


Fig. 2 XPS profile of ZrS and SZr

本手法で Zr precursor から合成した ZrS と SZr の TGA 及び SO_3 ($m/z=64$)の TG-MS 測定の結果を Fig. 3 に示す。どちらもスルホン酸基が 600℃程度まで分解しないことから、PEFC での高温作動に十分適していると考えられる。また、ZrS は、結晶に吸着された水が 150℃程度まで残っているため、水の吸着力が高いと考えられる。このことから、低湿度でもプロトン伝導に寄与する水が多く存在し、キャッピング法に应用することで、高いプロトン伝導性が期待できる。

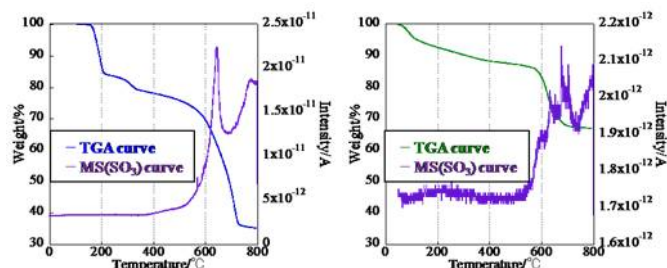


Fig. 3 the TGA and TG-MS profiles of ZrS(left) and SZr(right)

謝辞

本研究は NEDO(固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発・次世代技術開発)により助成されている。

関係各位に深く感謝する。

References [1] G. M. Anilkumar, et al., *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 133 [2] 李柱明ら, *SCEJ 72nd Ann. Meeting*, C315 (2007) [3] 伊藤久敏ら, *SCEJ 第72 年会*, C304 (2007) [4] K.Arata, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 244-250

*E-mail: yamag@res.titech.ac.jp