

M203 強酸性ナノ粒子・ポリマー電解質界面を利用した新規プロトン伝導体の開発

(東工大資源研)○(正)李柱明・(正)大橋秀伯・(正)田巻孝敬・(東大院医疾患セ)(正)伊藤 大知

(東工大資源研)(正)山口猛央*

1. 緒言

二酸化炭素排出低減のためには、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる燃料電池が有効だと期待されている。自動車用電源は頻繁な起動停止および耐久性、低コスト化が必要とされるだけでなく、 -25°C での起動、常温 $\sim 120^{\circ}\text{C}$ の幅広い温度領域で作動することが要求される^[1]。これは、現状での作動限界温度である 80°C を超える温度で作動することとなり、常圧で運転するには高温・低湿度での運転が必要となる。このためには膜・電極用の新規電解質の開発が必要であるが、単独素材だけでの開発は難しく、複数の材料を用いる複合化による開発が有効である。我々は広温度域で作動する自動車用PEFC用電解質としてキャッピング現象を基に無機素材-有機素材間の界面を有効に利用し、高いプロトン伝導性を示すキャッピング電解質を報告した^{[2],[3]}。また、従来のリン酸化ジルコニア(ZrP)よりも強酸性のプロトン生成官能基をもつ強酸性粒子(Zirconia sulphophenyl phosphonate, ZrSPP)をポリマーとの界面形成に有利なジルコニア前駆体からの新規合成法を報告した^[4]。

本発表では強酸性ZrSPP粒子の合成法を基に炭化水素系電解質ポリマー(sulfonated poly(aryleneether sulfone), SPES)とキャッピング状態のジルコニア前駆体からZrSPPへの変換をFT-IRやXRDにて評価したので報告する。(Fig.1 参照)

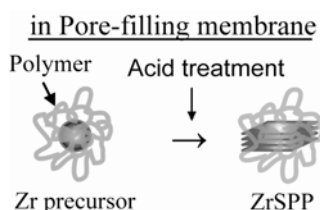


Fig. 1 Schematic illustration of *in situ* conversion from Zr precursor to ZrSPP in pore-filling membrane.

2. 実験方法

合成された前駆体の大きさをDLSにて、またその粒子物性をFT-IRにて評価した。ジルコニア前駆体とSPESを混合して得られたマトリックスによりキャッピング現象がおこる条件を見だし、作成されたキャッピング電解質の大きさ変化をDLSにより測定した。このキャッピング電解質を充填・乾燥させキャッピング細孔フィリング膜を作成した。強酸性を示すsulfophenylphosphonate acid(SPPA)モノマ

ーを既往の報告^[5]に基づき合成しSPPA溶液の硫酸の濃度が1.5Mになるよう調整し膜を 80°C 、16時間酸処理した。酸処理後純水で十分に洗浄を行い乾燥させ膜中のZrSPPの生成をFT-IRやXRDにより評価した。

3. 結果および考察

合成したSPPAの $^1\text{H-NMR}$ は既往の報告^[5]によるのピークと一致し合成の確認ができた。SPPA溶液での酸処理による細孔フィリング膜中のZrSPPの生成確認のためFT-IR測定を行った。その結果をFig.2に示す。前駆体にはACAC導入に由来する $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 共振による 1524cm^{-1} が確認できる。一方、ZrSPPではACAC由来のピークが消失し、P-O結合の伸縮バンドに由来する $900\text{--}1300\text{cm}^{-1}$ がS=Oの伸縮バンドに由来する $1055\text{--}1010$ と $1130\text{--}1080\text{cm}^{-1}$ が、 $-\text{SO}_3$ のS-Oの伸縮バンドに由来する $1170, 1095, 950\text{cm}^{-1}$ が確認でき、キャッピング後の前駆体からZrSPPの生成が確認できた。また、膜中で生成されたZrSPPの結晶性をXRDにより測定した結果、層状構造に由来するピークが観察できないことから結晶性の低いもしくは非晶質状のZrSPPが生成されたことが考えられる。これはポリマーとの多点吸着により前駆体が束縛されたためと考えられる。以上の結果よりバルク状のZr前駆体と細孔フィリング膜ポリマー中のキャッピング前駆体と双方で、穏やかな酸処理条件にてZrSPPの生成が確認できた。従来のZrPよりも強酸性官能基による界面形成による低湿度領域にても高いプロトン伝導性発現が予想される。

(*yamag@res.titech.ac.jp)

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ます。関係者各位に感謝いたします。

参考文献

- [1] C. Wieser, *Fuel Cells*, **4**, 245 (2004) [2] 李柱明ら, *SCEJ 72nd Ann. Meeting*, C315 (2007) [3] 伊藤久敏ら, *SCEJ 72nd Ann. Meeting*, A304 (2007) [4] 菊池ら, *SCEJ 41st Meeting*, U117 (2009) [5] E. Montoneri, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1819-1823(1989) [6] Gebel, G.; Lambard, J. *Macromolecules*, **30**, 7914-7920 (1997)

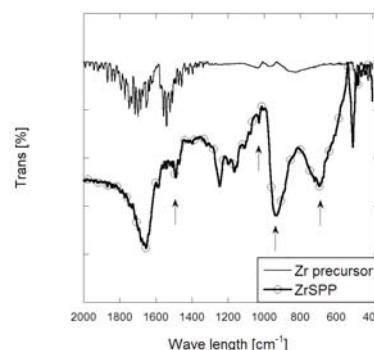


Fig. 2 Characteristic peaks of Zr precursor and ZrSPP by FT-IR.