

(論文内容の要旨)

燃料電池はエネルギー変換効率の高い発電システムとして期待されており、現在、様々な温度領域で作動可能な燃料電池の研究が行われている。しかし、作動温度 200-600°C である燃料電池は他の燃料電池と比較して、いくつかの利点があるにもかかわらず、あまり研究が行われていない。その理由は、この温度領域で高いイオン伝導性を示す材料が少なく、有用な電解質の開発が進展していないためである。

この温度領域で使用可能な新しい電解質材料としてプロトン伝導体が期待されている。その中で、無機酸素酸塩は 100-300°C で比較的高いプロトン伝導性を示す。近年、代表的な無機酸素酸塩である CsHSO_4 と CsH_2PO_4 を電解質とした燃料電池の発電試験に成功している。しかし、その導電率は実用的に使用するには不十分である。また低い機械強度・熱安定性、高い水溶性、狭い使用温度領域も問題として挙げられる。これらの問題点を解決する方法として、他の無機材料を添加する試みが行われているが、大きく性能を改善させた例はほとんどない。

本論文では、100-300°C を中温領域と定義し、無機酸素酸塩およびその複合体に焦点をあて、新規な電解質材料の開発、添加無機材料による複合効果の検討を行った。

第 1 章では、高い導電率を有する新規な電解質を開発するために、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 複合体を作製し、中温領域におけるプロトン伝導性と化学的安定性を検討した。プロトン伝導相には商業的に利用されており、安価である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を選択した。本複合体では約 250°C で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の部分的な分解が起こった。この材料の導電率の温度依存性は 125-250°C においてほぼ可逆的であり、その値は 250°C において乾燥雰囲気では 15 mS cm⁻¹、加湿雰囲気では 35 mS cm⁻¹ であった。また本複合体において水素雰囲気下で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の還元が進行し、 H_2S が生成することが明らかとなった。

第 2 章では、 CsHSO_4 と種々のマトリックス材料から成る複合体を作製し、マトリックス材料による CsHSO_4 複合体の結晶構造変化とプロトン伝導性を明らかにした。 CsHSO_4 の導電率は低温相から高温相への相転移により急激に上昇する。しかし、相転移温度と融点が近いこと、高い導電率を示す温度域が狭いことが問題である。マトリックス材料である酸化物を多く含む複合体は相転移による導電率の急激な変化を示さなかったが、その導電率は CsHSO_4 と比較して極めて低い値である。そこで、高い導電率を広い温度域で示す CsHSO_4 複合体の開発を試みた。プロトン伝導体とマトリックス材料の界面相互作用の違いを考慮し、マトリックス材料には様々な熱処理を施した TiOSO_4 水和物を使用した。 TiOSO_4 水和物の表面は熱処理によって容易に変化した。300°C の熱処理により得られたマトリックス材料を用いた複合体において、200°C で CsHSO_4 とマトリックス材料との反応による新しい相の生成を確認した。本複合体について組成比を変化させたところ、ある組成比の複合体が広い温度域で高い導電率を示した。

以下の章では、燃料電池作動条件下で高い安定性を有するリン酸塩について

検討した。

第3章では新たに MH_2PO_4 ($M = K, Rb$)と SiP_2O_7 から成る複合体を作製し、熱的及び電気化学的特性を検討した。得られた結果を既報の CsH_2PO_4/SiP_2O_7 複合体と比較し、アルカリ金属による複合体の特性への影響を明らかにした。 MH_2PO_4/SiP_2O_7 ($M = K, Rb, Cs$)複合体において、アルカリ金属に依らず、 $220^\circ C$ 、1 h の熱処理中に MH_2PO_4 と SiP_2O_7 が反応し、 $MH_5(PO_4)_2$ が生成した。熱処理後の複合体は MH_2PO_4 より高い導電率を示した。この結果は $MH_5(PO_4)_2$ が新しいプロトン伝導相となったことに起因した。同じ $MH_5(PO_4)_2$ 濃度を有する $MH_5(PO_4)_2/SiP_2O_7$ 複合体を作製し、それらの導電率を比較した。その結果、導電率はアルカリ金属に依存しなかったことから、プロトン伝導機構はすべての複合体で同じであることが示唆された。

第4章では第3章で確認された $MH_5(PO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$)のうち $CsH_5(PO_4)_2$ に注目し、熱サイクルと導電率挙動の関係を明らかにした。異なる温度プログラムにおいて、導電率の温度依存性は乾燥雰囲気下、2 度の昇温過程で測定した。2 回目の昇温過程の導電率挙動は $CsH_5(PO_4)_2$ の状態変化に強く依存した。また、 $CsH_5(PO_4)_2$ の融点まで加熱後、急冷した場合、得られたサンプルの XRD パターンは $CsH_5(PO_4)_2$ 相と縮合リン酸塩相から成ることが確認された。この結果、 $CsH_5(PO_4)_2$ を1度融解させた試料は $CsH_5(PO_4)_2$ と縮合リン酸塩から成る複合体を形成することが示された。昇温－降温過程における熱分析結果より、 $CsH_5(PO_4)_2$ の結晶化温度は脱水量に影響があることが示唆された。異なる熱サイクルによる導電率挙動の違いはこれらの結晶構造や熱分析の結果に関連付けられた。

第5章では $CsH_5(PO_4)_2$ 複合体におけるマトリックスの複合効果について、電気化学測定、熱分析、接触角測定の結果に基づいて検討した。マトリックス材料として、種々のピロリン酸塩とシリカを選択した。複合体中の $CsH_5(PO_4)_2$ の融解や脱水の過程はマトリックス材料に影響されることが明らかとなった。 $CsH_5(PO_4)_2/SiP_2O_7$ 複合体が $140-260^\circ C$ で最も高い導電率を示した。また SiP_2O_7 と SiO_2 基板に対する融解した $CsH_5(PO_4)_2$ の濡れ性を比較したところ、 SiP_2O_7 基板上の $CsH_5(PO_4)_2$ の接触角はより小さい値であった。これらの結果は $CsH_5(PO_4)_2$ 複合体の導電率が構成成分間の適合性と関連付けられる可能性を示した。また $CsH_5(PO_4)_2$ 複合体の電気化学的特性、熱挙動、濡れ性の違いは $CsH_5(PO_4)_2$ とマトリックス材料の界面相互作用の違いに起因することが示唆された。

以上の結果は、中温領域($100-300^\circ C$)で良好なプロトン伝導性を有する無機酸素酸塩を用いた複合体の電気化学的特性を検討し、中温作動燃料電池用電解質への可能性を明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、中温領域(100-300°C)でプロトン伝導性を有する種々の無機酸素酸塩、及びそれらと無機マトリックス材料との複合体を作製し、電気化学的特性、熱的挙動を解明することによって、中温作動燃料電池用の電解質としての可能性を明らかにした。得られた成果の概要は以下のとおりである。

- (1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 複合体は中温領域で高い導電率を示したが、水素雰囲気下で還元されることが明らかとなった。また CsHSO_4 を用いた複合体において適切なマトリックス材料と複合体組成比を選択することで、広い温度域で高い導電率を示す材料の開発が可能であることを見出した。
- (2) リン酸塩 MH_2PO_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) と SiP_2O_7 から成る複合体において、いずれの場合にも熱処理により $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$ が生成し、これがプロトン伝導相となり、高い導電率を示すことを明らかとした。
- (3) $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の導電率は熱履歴によって大きく異なることを明らかにした。また $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ は融解後、脱水反応により一部が縮合リン酸塩へ変化することを見出し、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の脱水量と熱的挙動や導電率に関連性があることを見出した。
- (4) $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ から構成される複合体において、電気化学的および熱的特性がマトリックス材料に強く依存することを明らかにした。 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiP}_2\text{O}_7$ 複合体が広い温度範囲で高い導電率を示したことから、 SiP_2O_7 が $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ に対して最適のマトリックス材料であると結論した。また SiP_2O_7 に対して熔融状態の $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の接触角は小さく、濡れ性が良好であった。これらの結果から、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ 複合体の導電率がマトリックス材料との界面における適合性に関連する可能性を示した。

本論文は、中温領域(100-300°C)で良好なプロトン伝導性を有する無機酸素酸塩を用いた複合体の電気化学的特性を明らかにし、中温作動燃料電池用電解質への可能性についての知見を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 20 年 12 月 1 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。