

メタロキサン骨格含有無機・有機ハイブリッド膜の合成と

その燃料電池特性

余語 利信

名古屋産業科学研究所

Abstract

Trisiloxane unit was selected as a metalloxane unit to synthesize inorganic-organic hybrid membranes for fuel cell. Inorganic-organic hybrid membranes composed of trisiloxane bond were synthesized using a simple, one-pot process from a trisiloxane derivative, phosphonic acid acrylate, and vinylbenzotriazole. 1,5-Divinyl-3-phenylpentamethyltrisiloxane (DPPMTS) was copolymerized with 2-hydroxyethyl methacrylate acid phosphate (HEMAP), and N-vinylbenzotriazole (VBT), yielding inorganic-organic hybrid composites. The formation of the inorganic-organic hybrid structure was confirmed by IR, ^{13}C , and ^{29}Si NMR spectroscopy. The membranes exhibited good thermal stabilities up to 200 °C. The aliphatic chains of the methacrylate derivative copolymerized with trisiloxane in the hybrid membranes improved the mechanical properties of the membranes. The tensile modulus of the VBT/HEMAP/DPPMTS membrane with a composition of 1:9:5 was 1.19 GPa. The conductivities of the 1:9:5 membranes were $5.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ and $4.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 100 and 19.3% relative humidity (RH), respectively, and 130 °C. The membrane electrode assembly (MEA) using the hybrid membrane exhibited a higher cell voltage than that comprising carbon separators at 140 °C and 30% RH for 50 h.

1. はじめに

近年、化石燃料に依存するエネルギーシステムが様々な問題を引き起こしている。化石燃料の埋蔵量には限りがあり、エネルギー資源の枯渇が懸念されており、さらに温暖化などの地球規模の環境問題が深刻化してきている。これらの問題を解決できる新たな技術の開発が求められており、省エネルギー、無公害のエネルギーシステムの開発が必要とされている。その解決策のひとつとして燃料電池やリチウムイオン電池が注目されている。

燃料電池は、燃料に水素を用い、空気中の酸素との化学反応で直接電気を得られる発電装置であり、高効率かつクリーンなエネルギー変換システムとして注目が集まっている。水素は、発電時に特に地球温暖化の原因とされている二

酸化炭素、NO_x、SO_xなどの有害物質を排出しないクリーンなエネルギーであるのに加え、多様なエネルギーから製造することができる。また、水素は水から自然エネルギーを用いて生産し、これを発電によって水に戻すといった、循環型水素エネルギー社会が提案されており、燃料電池の普及が強く期待されている。

特に燃料電池の中でも、固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、小型軽量、高出力密度、低温作動などの特徴をもつことから、自動車、携帯電源、家庭用コジェネレーションシステムなどとして、現在多くの研究が行われている。現在は PEFC として用いられている高分子膜は、ナフィオンやフレミオンなどの商品名で呼ばれるパーフルオロスルホン酸ポリマーである。これらのパーフルオロスルホン酸ポリマーは、プロトン伝導性が高く、機械的強度が優れており、100°C 以下の化学安定性が良好であるため [1,2]、高分子電解質燃料電池(PEFC)の膜として広く使用されている。しかし、動作条件は、約 80°C で 100%相対湿度(RH)を維持するように最適化する必要がある [3]。また、CO の高濃度は、Pt の触媒活性を低下させるため、水素ガス中の CO 濃度を 20ppm 以下にしなければならない。より高い温度での PEFC の動作は、Pt 触媒の CO 許容濃度を 20ppm 以下から 2000 ppm に増加させる [3]。さらに、より高温での操作は、セル効率を向上させ、管理システム[4]を簡素化する。そのため、100~150°C の中間温度で高いプロトン伝導性を示す電解質膜が要求される。

無機・有機ハイブリッド膜は、有機物の柔軟性と機能性が無機物の熱的、化学的および機械的安定性と組み合わせられ、新規機能性材料として研究されている。無機・有機ハイブリッド膜は、有機相と無機相の両方のメリットを有するため、中間温度での使用に適している [5-19]。シリカは、ネットワーク構造を形成し、高い化学的および熱的安定性を有する。従って、ナフィオン[20]、硫酸[21]およびタングステン酸[22]のようなプロトン導電性種を含む様々なシリカ系ハイブリッド膜が報告されている。これらのシリカ系マトリックスへの酸基(硫酸、タングサン酸等)のドーピングまたは混合は、膜の作製法は容易である。しかし、このような混合型膜では、プロトン担体とマトリックスとの間に化学結合が形成されないため、電池反応中に発生する水により酸種 (プロトンキャリア) が急速に溶解・流出してしまう。プロトンキャリアの損失は、特に高い相対湿度でプロトン伝導性および電池性能を低下させる。したがって、燃料電池操作中にプロトンキャリアの溶出を抑制するために、プロトンキャリアを共有結合によりマトリックスに結合する必要がある。化学結合によって強固に固定されたプロトンキャリアを有する膜は、化学設計に基づいて合成される。しかし、このプロセスは、通常、何段階もの分離、精製[10-13]、およびブ

ロトンキャリア[11,13]の最終酸性化などの多くの段階から成り、複雑で手間のかかるプロセスである。

適切なモノマーの共重合は、ハイブリッド膜中の共有結合の形成のための簡単で簡単な方法である。著者らは、(メトキシシリルメチル)スチレン誘導体およびフェニルビニルホスホン酸誘導体から、ホスホン酸が化学的に結合した脂肪族主鎖を有する無機・有機ハイブリッド膜を合成した[16-19]。ゾル・ゲルプロセスによって、コポリマーの Si-OR 結合は加水分解および縮合し、シロキサン結合を生じる。これらの膜は、プロトン担体の浸出を伴わずに、130°C および 100%RH においても安定したプロトン伝導性を示した。脂肪族の主鎖を有するハイブリッド膜は、120°C 以上で使用できる燃料電池(FC)として、低相対湿度で動作するが、長時間安定性は詳細には調べられていない。

著者らは、チタンやケイ素などの 4 価元素のメタロキサンを用いた無機・有機ハイブリッド膜の合成と燃料電池膜への応用を検討してきた[16-19]。本報告では、メタロキサンとしてトリシロキサンを選択し、無機・有機ハイブリッド膜の合成とその性質について述べる。1,5-ジビニル-3-フェニルペンタメチルトリシロキサン(DPPMTS)、2-ヒドロキメチルメタクリレート酸リン酸リン酸塩(HEMAP)、N-ビニルベンゾトリアゾール(VBT)の共重合による無機・有機ハイブリッド膜のワンポット合成について説明する。ハイブリッド膜の無機骨格に DPPMTS のトリシロキサン結合を用いるため、Si-O-Si 結合の合成には加水分解は不要である。トリアゾールは、分子間プロトン転移を介したプロトン伝導を促進すると報告されている[23]。したがって、VBT は、ハイブリッド膜の成分として使用された。DPPMTS-HEMAP システムへの VBT の添加が、生成膜の導電特性に及ぼす影響を調べた。VBT/HEMAP/DPPMTS 膜を含む膜電極接合体 (MEA)の単電池特性を 140°C および 30%RH で測定した。

2. ハイブリッド膜の合成

シロキサン骨格を含有する無機・有機ハイブリッド膜は、アルキル基が置換したシリコンアルコキシドを加水分解縮合して Si-O-Si 結合から成る網目構造を作成する方法と短いシロキサン骨格を含有するシロキサン誘導体に不飽和結合を導入した単量体 (モノマー) を用いる方法がある。ここでは、後者の方法を用いる。

2.1 ハイブリッド膜の合成

VBT/HEMAP/DPPMTS 共重合体は、VBT/HEMAP/DPPMTS=1:9:5、2:8:5、3:7:5 の仕込み組成で合成した。これらの分子構造式は図 2 中に示す。共重合体の仕込み P/Si 組成は、9:15、8:15、7:15 である。所定モル比の

VBT、HEMAP、DPPMTS を N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、触媒量の重合開始剤アゾビス (イソブチロニトリル) を添加し、85°Cで共重合を行ない、共重合体を得た。分離した共重合体は DMF に再溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの上にキャストして製膜し、室温から 150°Cまで段階的に加熱してハイブリッド膜を得た。

ハイブリッド膜は自立性を有し透明であった。膜の厚さは、ハイブリッド溶液の濃度、周囲の温度、および RH に依存した。厚さが約 100 μm 以下の均質なフィルムが得られた。

2.2 ハイブリッド膜の構造

図 1 に VBT、HEMAP、DPPMTS および VBT/HEMAP/DPPMTS (組成 1:9:5) ハイブリッド膜の IR スペクトルを示す。VBT の IR スペクトルは、C=C 伸縮振動の吸収を 1625 cm^{-1} およびトリアゾールの特性吸収を 1580 cm^{-1}

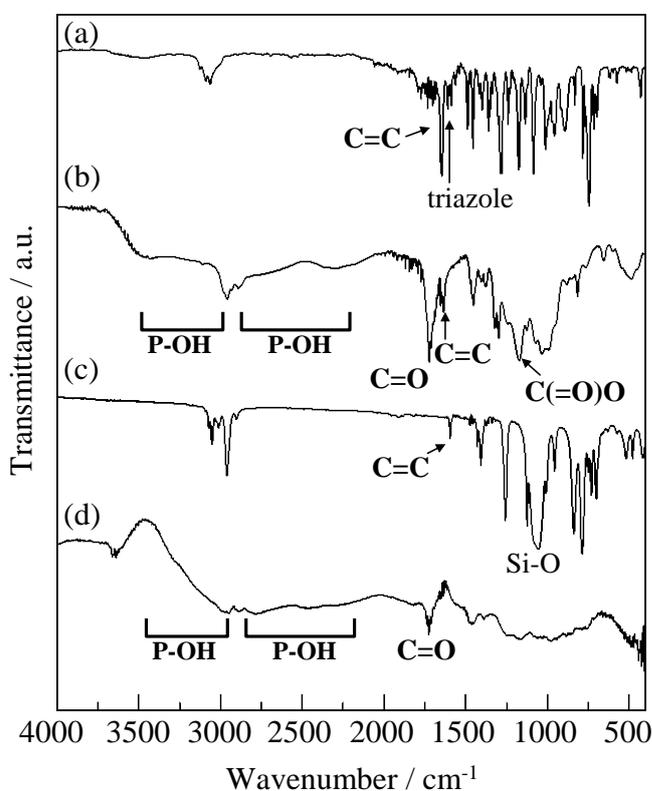


Fig. 1. 出発原料およびハイブリッド膜の IR スペクトル (a)VBT, (b)HEMAP, (c) DPPMTS, (d) VBT/HEMAP/DPPMTS = 1:9:5 ハイブリッド膜にそれぞれ示している(図 1(a))。HEMAP のスペクトルは、C=C 吸収バンドを 1640 cm^{-1} 、幅広な P-OH の吸収を 2000 から 3500 cm^{-1} 、C=O と C(=O)O 結

合に起因する吸収をそれぞれ 1725 および 1195 cm^{-1} に示している(図 1(b))。DPPMITS は、1600 cm^{-1} に Si に結合した C=C 基に由来する吸収バンド、1000 cm^{-1} に(Si-O)₃骨格の強い吸収を示している (図 1(c)。共重合後、1630 cm^{-1} 付近の VBT、HEMAP、DPPMITS のオレフィン C=C 吸収がハイブリッド膜については消失した(図 1(d))。

図 2 に、VBT、HEMAP、DPPMITS および VBT/HEMAP/DPPMITS (1:9:5) 膜の溶液および固体 ¹³C NMR スペクトルを示す。VBT のスペクトル

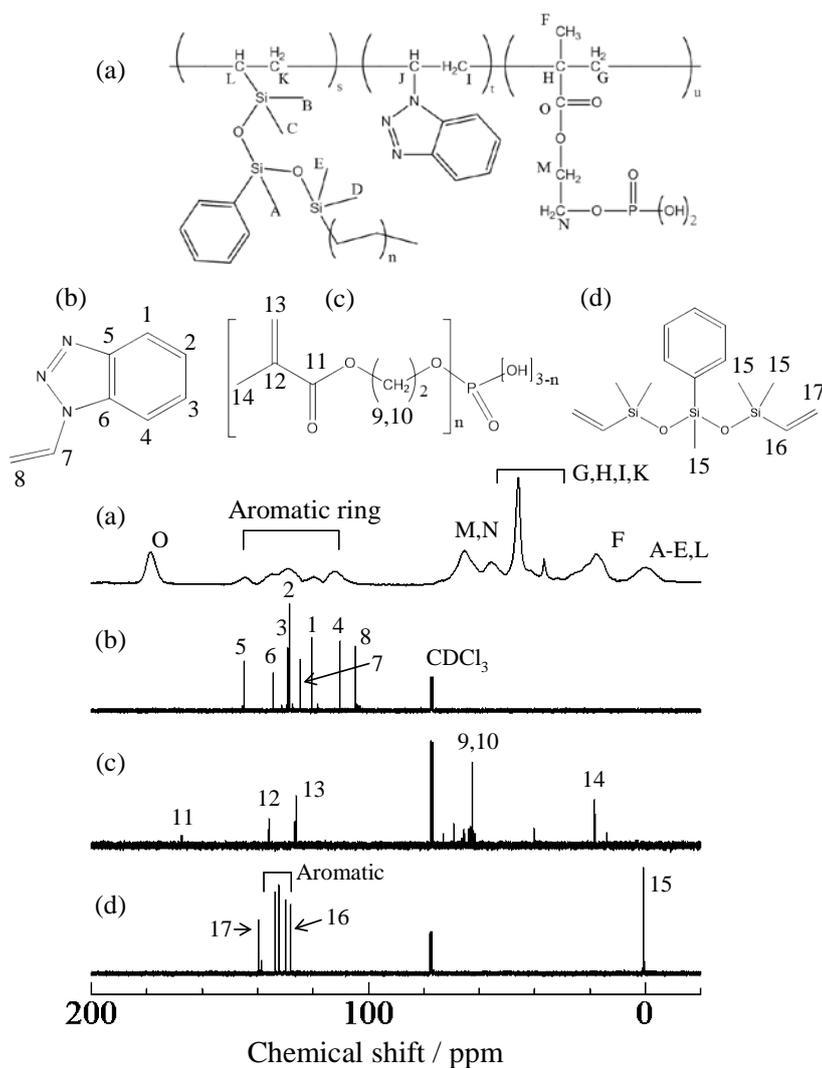


図 2 出発原料およびハイブリッド膜の ¹³C NMR スペクトル (a) VBT/HEMAP/DPPMITS=1:9:5 ハイブリッド膜、(b) VBT、(c) HEMAP、(d) DPPMITS
 では、オレフィン C=C のカーボンが 104.7 (C8) および 124.8ppm (C7) に観察された。HEMAP では、オレフィンのカーボン (C13) (C12) とともに、

18.1 (C14) および 167.4ppm (C11) にメタクリル酸メチルおよびカルボニル炭素にそれぞれ帰属されるシグナルが観察された。DPPMTS のスペクトルでは、130.0ppm から 133.7ppm まで芳香族炭素のシグナルが観察された。さらに、7.8ppm に Si-CH₃ (C15) に、128.1 および 139.5ppm にオレフィンのカーボン (C16) (C17) に由来するシグナルを示した。VBT、HEMAP と DPPMTS 間の共重合反応で得られたハイブリッド膜のスペクトルにおいては、C8、C13、および C17 オレフィン炭素のシグナルが消失した (図 2

(a))。共重合により形成された脂肪族のポリマーバックボーン (G、H、I、K) の炭素シグナルは、34ppm から 57ppm まで観察された。芳香族カーボンのシグナルは 112ppm から 144ppm まで出現した。A-E、L、および F により示したシグナルは、SiCH₃、およびメタクリル酸メチルグループにそれぞれ帰属される。

図 3 に、VBT/HEMAP/DPPMTS の 1:9:5 組成比のハイブリッドの膜の固体 CP-MAS ²⁹Si NMR スペクトルと DPPMTS の溶液 ²⁹Si NMR スペクトルを示す。DPPMTS は中心 Si 原子と両端の Si が R₃Si-O-Si(R')₂-O-SiR''₃ 構造を持つ

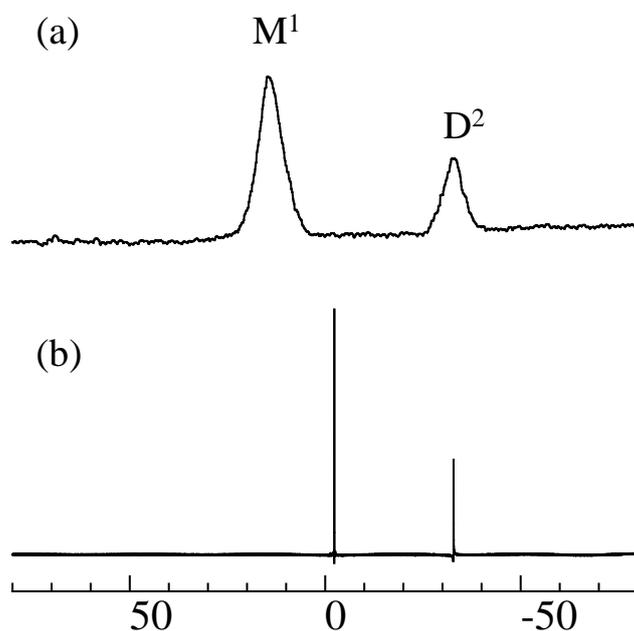


図 3 ²⁹Si NMR スペクトル

(a) 1:9:5 組成 VBT/HEMAP/DPPMTS ハイブリッドの固体 CP-MAS ²⁹Si NMR スペクトル、(b) DPPMTS の溶液 ²⁹Si NMR スペクトル

ているので、対応するシグナルは、それぞれ -2.4 ppm と -32.7 ppm に現われる。VBT、HEMAP および DPPMTS の共重合後に、これらのシグナルは、そ

れぞれ 14.6 と -33.1 ppm で観察され、 M_1 (R-Si-O-) および D_2 (R-Si(-OSi)-O-Si) ユニットの報告値と一致している[24]。D シグナルと M シグナルの面積比率は 2:1 であり、 $R_3Si-O-Si(R')_2-O-SiR''_3$ 構造の Si 比 2:1 と一致していた。

表 1 に、モノマーの仕込み Si/P 比および VBT/HEMAP/DPPMTS 膜の Si/P 比を示す。Si は DPPMTS、P は HEMAP に由来する。仕込み P/Si 比は、VBT/HEMAP/DPPMTS 膜の P/Si 比より小さい。

表 1 出発モノマー組成比と生成膜の組成			
	モノマー仕込み組成 VBT/HEMAP/DPPMTS	出発 P/Si 比	生成膜組成比
			P/Si(mol%)
	1/9/5	9/15	67.2:32.8 (2.05/1)
	2/8/5	8/15	63.8:36.1 (1.78/1)
	3/7/5	7/15	59.8:40.2 (1.19./1)

ハイブリッド型膜の IR スペクトルは、P-OH、C=O、C(=O)O および(Si-O)₃ の吸収を示し、ハイブリッド構造はこれらの結合を含んでいることを示している (図 1(d))。ハイブリッド膜の IR スペクトルにおいて VBT、HEMAP および DPPMTS のそれぞれの C=C 吸収ピークの消滅は、これらの出発モノマーの共重合によりハイブリッド膜が生成していることを示している。3000cm⁻¹ 付近の CH 吸収強度は、弱いことが知られており、CH 伸縮振動は、強く幅広い P-OH 吸収に重なっている。

図 2(a)で示すように、オレフィン・カーボンの消失は、¹³C NMR における C=C の重合により脂肪族ポリマー骨格を生じていることを支持する。出発モノマーの共重合後、ハイブリッド膜はトリシロキサン骨格を含むことが ²⁹Si NMR により確かめられた。

通常、出発モノマー組成からの共重合体の組成ずれは、いろいろな共重合体で知られている[25]。この系では、HEMAP は VBT と DPPMTS より高い反応性比を持っている。したがって、HEMAP に由来する膜のリン組成は、表 1 で示すようにモノマー組成比から予想される組成比より高い。

2.3 ハイブリッド膜の熱安定性、含水率、化学的性質

2.3.1 ハイブリッド膜の熱分析

ハイブリッド膜を数日間室温で 45%RH 下にて保持した後、酸素気流中で熱

重量分析を行い、得られた結果を図4に示す。3:7:5、2:8:5 および 1:9:5 組成の VBT/HEMAP/DPPMTS のハイブリッド膜の室温から 800°C までの熱重量 TG 曲線は、組成にかかわらず、3つの重量損失段階から成っている。最初の室温から 200°C までの微小な減少、つづいて 300°C から 400°C までの 2 番目の急速な減少、最後に 3 番目の 400°C から 700°C までへの重量損失である。

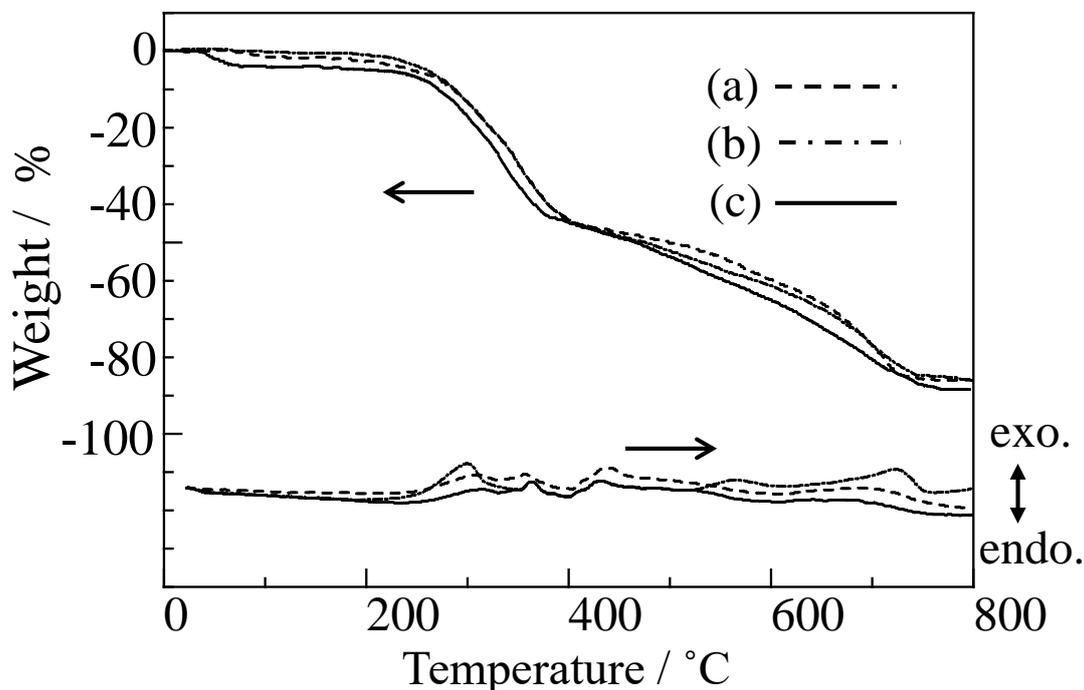


図4 ハイブリッド膜の TG-DTA 曲線 (a) 1:9:5 VBT/HEMAP/DPPMTS ハイブリッド膜、(b) 2:8:5 ハイブリッド膜、(c) 3:7:5 ハイブリッド膜。

TG の 200°C までの最初のゆるやかな重量減少は (図4)、物理的に吸収された水の脱着にものと考えられる。水の損失は膜組成 (1:9:5 > 2:8:5 > 3:7:5) の順で増加する。そして、それは膜中のホスホン酸量と一致する。ホスホン酸が親水性であるので、1:9:5 膜組成で最大の水量が吸水される。ホスホン酸は分子間縮合により水を生成し、生成水が脱着する。これが 180 から 260°C までの重量減少の原因である。有機ポリマー・ネットワークと芳香環の熱分解は、300°C 以上の急速な重量減少を引き起こす。炭化生成物は、400°C 以上で酸化分解され、すべての膜で重量減少を引き起こす。熱分析の結果は、すべてのハイブリッド膜が空气中で熱的に 200°C まで安定であることを示す。

2.3.2 膜含水率

表 2 は、膜の含水率と膜中の HEMAP 含有量の関係をまとめたものである。ハイブリッド膜は 30%から 80%RH までの各相対湿度で 80°C、24 時間保持した後、含水率を測定した。1:9:5 ハイブリッド膜は、80 %RH で 80°C、24 h 処理後には、膨潤していた。しかし、空气中、室温に戻すと、数時間後には膨潤はなくなっていた。

表2 異なる相対湿度下でのVBT/HEMAP/DPPMTSハイブリッド膜の含水量 (80°C, 24h)				
		含水量 (%)		
VBT/HEMAP/DPPMTS	30% RH	50% RH	80% RH	
1/9/5	1.43	4.55	10.85	
2/8/5	1.21	3.41	6.55	
3/7/5	1.15	2.52	5.8	

膜中の水分はプロトン伝導に影響する。表 2 で示すように一定湿度下で比較すると、特に 50 と 80%RH で、1:9:5 組成 VBT/HEMAP/DPPMTS 膜は、最も高い水吸収を示す。したがって、膜中のホスホン酸量は、膜の吸水能に直接関係する。

2.3.3 膜の化学的安定性

電池作動中に燃料電池膜は酸素により酸化を受けるので、膜に酸化抵抗を持たせなければならない。フェントン試薬 (2ppm FeSO₄ を含有した 3%過酸化水素水溶液) は、有機物質を分解することが知られている[26]。酸化条件下の VBT/HEMAP/DPPMTS 膜の安定性は、膜を 80°C で 24 時間フェントン試薬に浸漬することにより評価した。1:9:5 ハイブリッド膜の IR スペクトルは、フェントン試験前後に 2200 から 2800cm⁻¹ の P-OH 吸収のわずかな変化を除いてお互いにまったく同様であった。さらに、クラックなどの目視可能な変化は、3:7:5、2:8:5 および 1:9:5 ハイブリッド膜で全く観察されなかった。

したがって、ハイブリッド膜は酸化に対する十分な抵抗を有することがわかった。通常、有機ポリマー膜は、フェントン試薬中では、80°C で数時間以内に溶解する。合成したハイブリッド膜中のトリシロキサン鎖は、ハイブリッド膜

の酸化安定性を改善した。

2.3.4 ハイブリッド膜の機械的性質

図 5 に 3:7:5、2:8:5 および 1:9:5 VBT/HEMAP/DPPMTS 膜の応力・歪み曲線を示す。破壊強度は、3:7:5、2:8:5 および 1:9:5 組成膜について、それぞれ 14.4、17.5 および 23.7MPa である。ハイブリッド膜の破壊強度は、VBT/HEMAP/DPPMTS 膜中の HEMAP 量の増加に伴い増大する。個々の曲線の初期の傾きから計算された張力の引張係数 (E) は、それぞれ 413、587 および 1185MPa である。

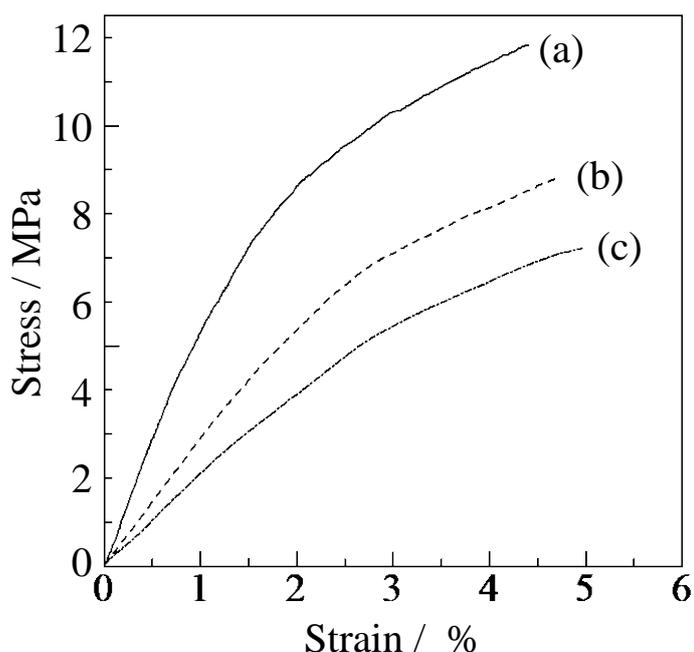


図 5 VBT/HEMAP/DPPMTS 膜の応力・歪み曲線 (a) 1:9:5、(b) 2:8:5、(c) 3:7:5

1:9:5 組成ハイブリッド膜が最も良い E を示した。シロキサン部分の相対量は、すべての組成膜について 5:15 である。したがって、ポリマー鎖中の HEMAP が膜の E 値に大きく影響している。ハイブリッド膜は、高密度ポリエチレン(413-1034 MPa)とポリテトラフルオロエチレン(340MPa)の報告値[27]より高い E 値を示した。

3. ハイブリッド膜の伝導度と発電特性

3.1 ハイブリッド膜のプロトン伝導度

図 6 に、100%RH と 19.3 から 27.0 %RH における 1:9:5、2:8:5 および 3:7:5 組成 VBT/HEMAP/DPPMTS 膜のプロトン伝導度 (σ) の温度依存性を示す。測定された相対湿度値は図の低湿度プロットの記号付近に示されている。最大伝導度 ($\sigma = 5.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) は、1:9:5 組成膜について 130°C および 100%RH で得られた。 σ が測定温度に従って増大するので、伝導は、熱活性化プロセスである。活性化エネルギー (E_a) は、アレニウスの式を使い、 σ 対 $1/T$ プロットの傾きから求められた。得られた活性化エネルギー (E_a) は表 3 にまとめた。

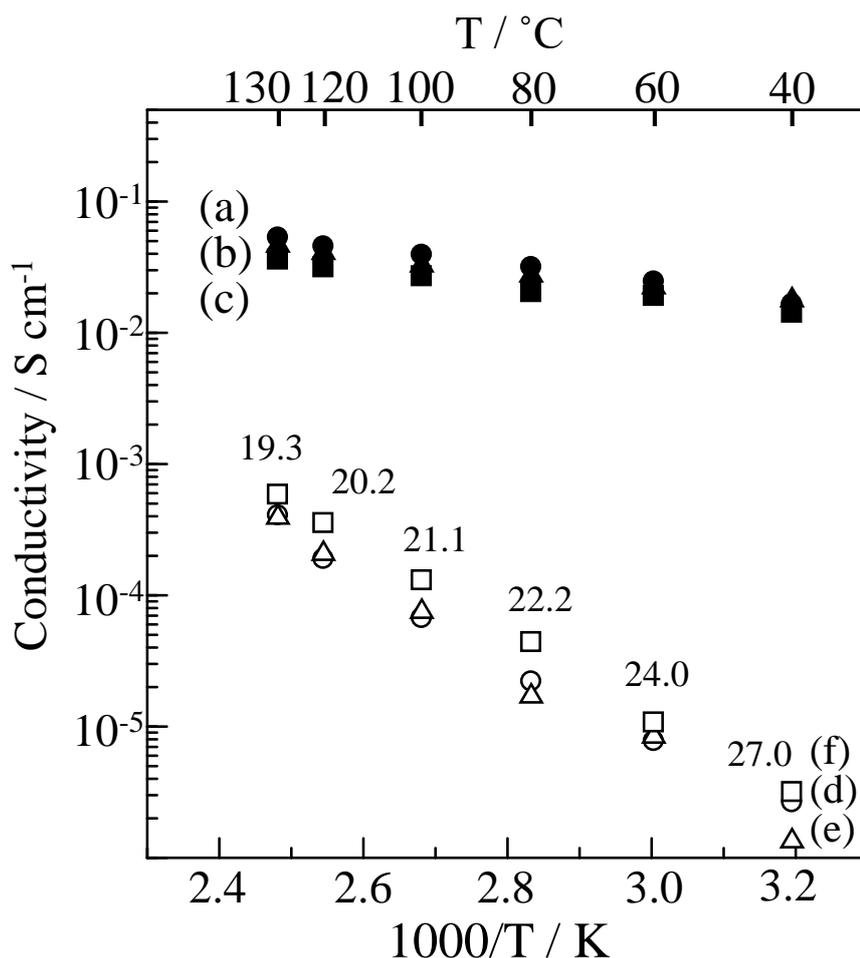


図 6 100%RH および 19.3~27.0%RH の 1:9:5、2:8:5 および 3:7:5 組成の VBT/HEMAP/DPPMTS ハイブリッド膜のプロトン伝導度の温度依存性
 (a) ● 1:9:5、100%RH、(b) ▲ 2:8:5、100%RH、(c) ■ 3:7:5、100%RH、
 (d) ○ 1:9:5、19.3–27.0%RH、(e) △ 2:8:5、19.3–27.0%RH、(f) □ 3:7:5、19.3–27.0%RH

表3 100%および低相対湿度下でのハイブリッド膜の活性化エネルギー			
		活性化エネルギー(kJ/mol)	
VBT/HEMAP/DPPMTS		100% RH	低RH
1/9/5		13	58
2/8/5		11	64
3/7/5		10	60

ハイブリッド膜のプロトン伝導度 σ は、1:9:5>2:8:5>3:7:5 の順に減少した。この順序は、膜中の P 量の減少順と一致している。したがって、より高濃度のホスホン酸を含有するハイブリッド膜は、100%RH でプロトン伝導に適している。活性化エネルギー(Ea)は、1:9:5、2:8:5 および 3:7:5 ハイブリッド膜についてそれぞれ 13、11 および 10kJ mol⁻¹ であり (表 3)、ナフィオン(9-13kJ mol⁻¹)の Ea に相当した[28]。したがって、プロトン移動は、ナフィオンの伝導パスと類似の経路を経ると考えられる。ハイブリッド型膜の水のナノチャンネルは、100%RH の場合、プロトン移動のための主要な経路と考えられる。

相対湿度が 100%RH から低 RH 値(19.3-27.0%)まで減少したとき、 σ の値はすべての膜について激減した。3:7:5 膜の σ 値は、温度を上昇させることで増加して、130°C、19.3%RH で $5.9 \times 10^{-4} \text{S cm}^{-1}$ に達した。1:9:5 膜($\sigma = 4.1 \times 10^{-4} \text{S cm}^{-1}$)の伝導度は、2:8:5 膜の伝導度($\sigma = 3.9 \times 10^{-4} \text{S cm}^{-1}$)と同程度である。低相対湿度下で 3:7:5 膜の σ が 1:9:5 と 2:8:5 膜の σ より高いのは、トリアゾールの影響と考えられる。

低相対湿度下における 1:9:5、2:8:5 および 3:7:5 膜の Ea 値は、それぞれ表 3 で示すように 58、64 および 60kJ mol⁻¹ であった。ポリ HEMAP 単成分膜の 30%RH における σ の温度依存性を測定したところ、 σ 値は 40 から 100°C までは温度の上昇とともに増加した、しかし、100°C を超えると急に減少した。ポリ HEMAP がシロキサン骨格なしでは熱安定性が低いので、この減少は 100°C 以上におけるポリ HEMAP の熱劣化によると考えられる。

プロトン酸と複素環の組合せがプロトン移動を促進するということが知られている[29]。水素結合の形成と切断に関連した分子間プロトン移動はプロトン欠陥を移動させ、構造拡散が生じる。複素環とプロトンキャリアーの最適比は、ピラゾールとトリアゾール・ベースの系について報告されている[30,31]。

同様に、この系における VBT と HEMAP の 3:7 の比は、低相対湿度のプロトン伝導のための最適比と考えられる。

合成したハイブリッド型膜の脂肪族骨格は、3種類の置換基、すなわちベンゾトリアゾール、2-ホスホン酸エチル・エステルおよびフェニル置換したトリシロキサン誘導体が結合している。トリシロキサンの Si-O 結合は脂肪族主鎖と結合し、無機・有機ハイブリッド型構造を形成している。Si-O 鎖とホスホン酸グループがハイブリッド型膜の親水性領域、脂肪族主鎖と芳香族基は疎水性領域を構成する。トリシロキサンに結合した有機ポリマー鎖の間で作られる親水性領域は水を吸収する。そして、水ナノチャンネルを生じる。ナフィオンの高い伝導度は、100%相対湿度において、プロトンが Grotthuss およびビークル機構で水ナノチャンネルを通して移動することに起因している[28]。ナフィオンと同様に、ハイブリッド膜中の水ナノチャンネルは、膜のプロトン移動経路となる。しかし、低相対湿度下で膜中の水は減少し、膜中のナノチャンネルを分断する。従って、低相対湿度下ではプロトン移動障壁が増加するため、 E_a は増加する。この時、トリアゾールのプロトン移動に対する補助効果は本ハイブリッドにおいても観測された。

3.2 ハイブリッド膜の電流-電圧特性

図 5 に示したように、1:9:5 組成膜は 3:7:5 膜より高い強度を有していたので、1:9:5 組成ハイブリッド膜で、3:7:5 組成膜より薄い膜を作製できた。より薄い膜は I-V 特性の測定に有利である。従って、図 6 に示したように 30%RH において、3:7:5 組成膜の σ 値は 1:9:5 膜のそれより高かったが、膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 作製のために 1:9:5 膜が使用された。

140 °C、30% RH においては、図 7 で示すようにハイブリッド型膜を使用した燃料電池の電力密度は、使用時間が 0h から 10h になると増加したが、20h で減少した。MEA が一對の触媒層とハイブリッド型膜から成っており、触媒層は燃料電池の特性のために重要な役割を演じる。MEA の電池触媒層は、ナフィオン・イオノマー、Pt 担持カーボンと水またはガスで満たされる孔から成っている。測定の初期段階では、触媒相の三相界面の形成は、十分ではない。三相界面が燃料電池反応によって発生する燃料ガスと水によって改善されたので、I-V 特性は 0 から 10h まで時間とともに増加した。しかし、主に膜の分解により、I-V 性格は、10h を超えると減少した。30h の測定の後、膜について目視可能な破壊やクラックは観測されなかった。したがって、膜のマイクロクラックや欠陥が酸素と水素の交差リークの原因であり、性能低下を引き起こしたと考えられる。

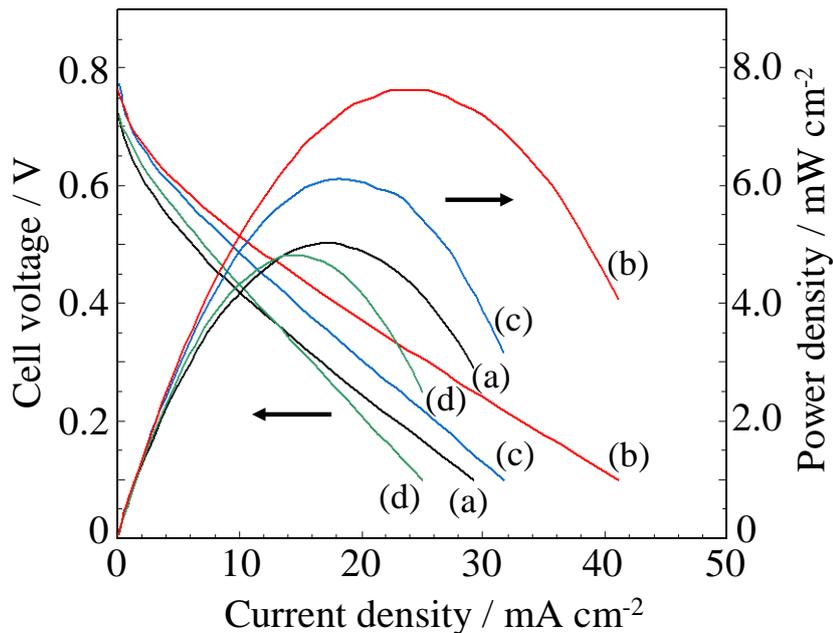


Fig. 7. VBT/HEMAP/DPPMTS=1:9:5 ハイブリッド膜の 140 °C、30% RH における I-V 特性 (a) 0h, (b) 10h, (c) 20h, (d) 30h.

一方、1:9:5 ハイブリッド膜で作成した MEA は、80 °C、100%RH において 105mWcm^{-2} のピーク電力密度を示した。したがって、140 °C、30%RH における電力密度の大幅な減少は、膜中の水分減少から生じた σ の減少に起因している。

3.3 カーボンセパレータと金属ガラスセパレータの比較

電池評価を行う膜電極接合体は、電池膜、触媒層およびセパレータから構成される。セパレータは、触媒層を電池膜に圧着させながら、燃料ガス、酸化ガスの供給路や水分の供給・排出路として使用される。3.2 の電池特性は、カーボンセパレータを用いて評価したが、ここでは、カーボンセパレータを使用した場合の電池特性と金属ガラスセパレータを使用した場合の特性の比較を行う。

図 8 に金属ガラスセパレータとカーボンセパレータの写真を示す。金属ガラスセパレータは、流路を作成した SUS316 表面に金属ガラス $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ を溶射することにより作製した[32]。金属ガラス $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 層の厚みは $200\mu\text{m}$ である。カーボンセパレータに比較して、表面が凹凸に富んでいることがわかる。

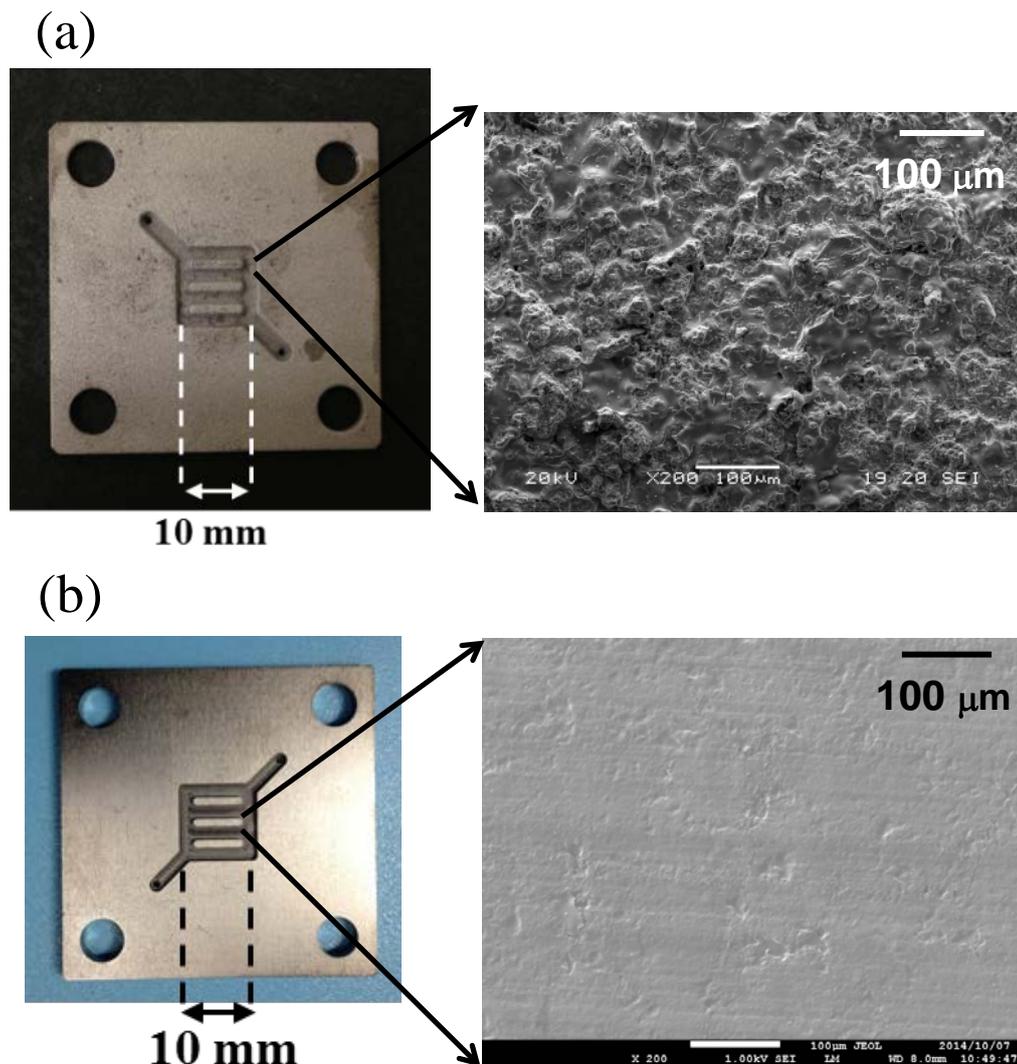


図 8 (a)金属ガラスセパレータと(b)カーボンセパレータ

図 9 に 2 種類のセパレータを使用した膜電極接合体の電池電圧の時間依存性を示す。電池は、 140°C 、 $30\%RH$ 、定電流密度 1mAcm^{-2} 下で作動させ、10 時間ごとに停止・再開し、50 時間継続した。金属ガラスセパレータを用いた場合、約 0.7V の電圧が 50 時間維持されたが、カーボンセパレータ使用電池の場合、40 時間後に電圧降下が観察された。50 時間の電池作動後に金属ガラスセパレータとカーボンセパレータ使用電池についてインピーダンス・スペクトルにより電池の界面抵抗を評価した。その結果、金属ガラスセパレータ使用電池の界面抵抗は、カーボンセパレータ使用電池のそれよりも低く、良好な界面を維持していることがわかった。電池反応の触媒層は、カーボン担持白金触媒、

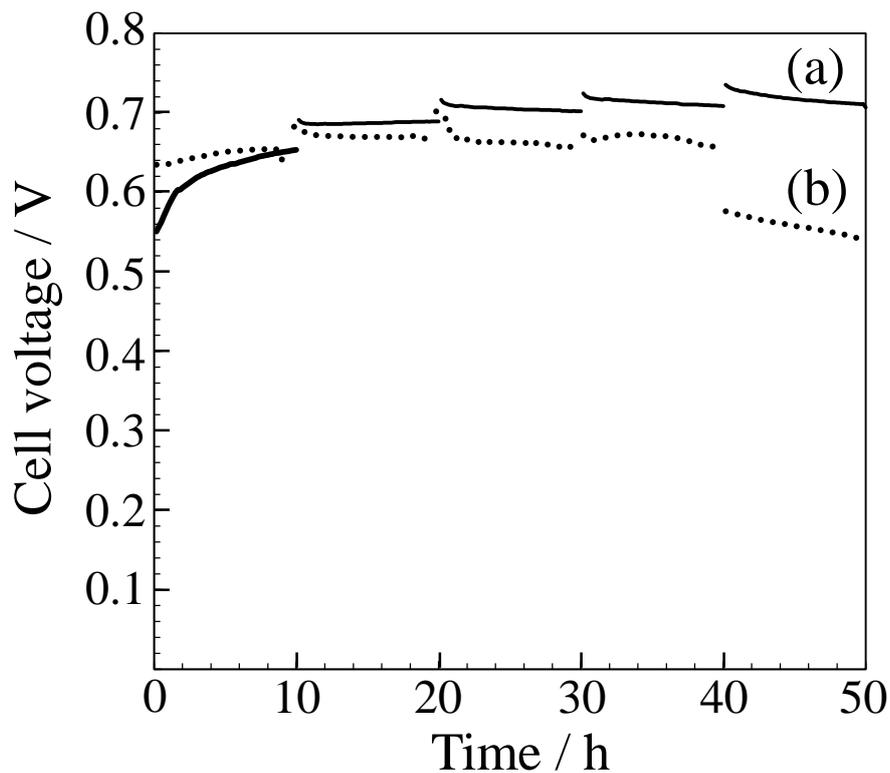


図9 膜電極接合体の定電流密度 1mAcm^{-2} 下における電圧の経時変化 (140°C 、 $30\%\text{RH}$) (a) 金属ガラスセパレータ、(b) カーボンセパレータ

イオノマー、水やガスが満たされた空孔による三相界面の一次凝集体の凝固体から成っている。金属ガラスセパレータは図8に示したように表面が凹凸に富み、この表面構造が、三相界面を形成する一次凝集体および凝固体の長時間保持に有利に働いていると推察される。

4. 結論

トリシロキサン骨格とホスホン酸グループが結合した脂肪族ポリマー鎖から成る無機・有機ハイブリッド膜は、VBT、HEMAP および DPPMTS から共重合によりワンポット・プロセスで合成された。これらの膜は均一で高い成形性を有する自立膜であり、ハイブリッド膜中のトリシロキサン鎖は膜の熱および酸化安定性を改善し、 200°C までの高い熱安定性を有していた。1:9:5 組成ハイブリッド膜は、 140°C 、 $30\%\text{RH}$ において、 7.8mWcm^{-2} のピーク電力を示した。また、金属ガラスセパレータを使用した単電池は、カーボンセパレータを使用した単電池より長時間作動で良好な特性を示した。化学デザインに基づくハイブリッド型膜のワンポット合成は、低相対湿度と中間温度域で使われる燃

料電池膜の簡便で応用範囲の広い合成方法である。

謝辞 本研究及び関連研究の一部は科研費(基盤研究(C): 18K04725)の援助で行われた。ここに感謝の意を表す。

References

1. M. Eikerling, A. Kulikovskiy. *Polymer Electrolyte Fuel Cells: Physical Principles of Materials and Operation*, CRC Press, Taylor & Francis (2015)
2. E. Bakangura, L. Wu, L. Ge, Z.J. Yang, T.W. Xu, *Prog. Polym. Sci.*, 57 (2016) 103-152.
3. H.-F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3838-3842.
4. Q. Li, R. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4896-4915.
5. C.M. Branco, S. Sharma, M.M. de Camargo Forte, R. Steinberger-Wilckens, *J. Power Sources*, 316 (2016) 139-159.
6. H.W. Zhang, P.K. Shen, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 2780-2832.
7. E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Carollo, S. Grandi, A. Magistris, C. Gerbaldi, *Fuel Cells*, 9 (2009) 231-236.
8. M. Kato, S. Katayama, W. Sakamoto, T. Yogo, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5924-5931.
9. J. Mosa, A. Duran, M. Aparicio, *J. Power Sources*, 192 (2009) 138-143.
10. M.L. Di Vona, D. Marani, C. D'Ottavi, M. Trombetta, E. Traversa, I. Beurroies, P. Knauth, S. Licoccia, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 69-75.
11. S.H. Pezzin, N. Stock, S. Shishatskiy, S.P. Nunes, *J. Membr. Sci.*, 325 (2008) 559-569.
12. Y. Xue, R. Fu, C. Wu, J.Y. Lee, T. Xu, *J. Membr. Sci.*, 350 (2010) 148-153.
13. O. Sel, T. Azais, M. Maréchal, G. Gébel, C.L. Robert, C. Sanchez, *Chem. Asian J.*, 6 (2011) 2992-3000.
14. L. Zou, S. Roddecha, M. Anthamatten, *Polymer*, 50 (2009) 3136-3144.
15. J. Mosa, A. Duran, M. Aparicio, *J. Power Sources* 297 (2015) 208-216.
16. M. Kato, W. Sakamoto, T. Yogo, *J. Membr. Sci.*, 303 (2007) 43-53.
17. J. Umeda, M. Suzuki, M. Kato, M. Moriya, W. Sakamoto, T. Yogo, *J. Power Sour.*, 195 (2010) 5882-5888.

18. M. Hattori, S. Yamaura, W. Zhang, W. Sakamoto, T. Yogo, *J. Membr. Sci.*, 488 (2015) 166-172.
19. N. Ozawa, K. Hayashi, S. Yamaura, W. Zhang, W. Sakamoto, T. Yogo, *J. Membr. Sci.*, 502 (2016) 133-140.
20. L.C. Klein, Y. Daiko, M. Aparicio, F. Damay, *Polymer*, 46 (2005) 4504-4509.
21. A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, T. Kogure, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) E292-E297.
22. Y. Park, M. Nagai, *Solid State Ionics*, 145 (2001) 149-160.
23. Z. Zhou, S. Li, Y. Zhang, M. Liu, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 10824-10825.
24. Y. Sugahara, S. Okada, S. Sato, K. Kuroda, C. Kato, *J. Non-Cryst. Solid* 167 (1994) 21-28.
25. P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984, p. 423.
26. C. Walling, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125-131.
27. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, fourth ed., Wiley Interscience, New York, 1999. V/17, 36.
28. M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3112-3119.
29. W. Munch, K.D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics* 145 (2001) 437-443.
30. K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1281-1288.
31. S.W. Li, Z. Zhou, Y.L. Zhang, M.L. Liu, W. Li, *Chem. Mat.* 17 (2005) 5884-5886.
32. S.C. Kim, S. Yamaura, Y. Shimizu, K. Nakashima, T. Igarashi, A. Makino, A. Inoue, *Mater. Trans.* 51 (2010) 1609-1613.
33. M. Takemoto, M. Hattori, K. Hayashi, S. Yamaura, W. Zhang, W. Sakamoto, T. Yogo, *Mater. Lett.* 206 (2017) 87-90.