

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	DMFC用ゼオライト分散型高分子電解質膜の作製
Title(English)	Preparation of inorganic-organic hybrid membrane with zeolite for an electrolyte of DMFC
著者(和文)	高見昌宜
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4736号, 授与年月日:2001年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山崎 陽太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4736号, Conferred date:2001/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

DMFC 用ゼオライト分散型高分子電解質膜の作製

Preparation of Inorganic-Organic Hybrid Membrane with Zeolite
for an Electrolyte of DMFC

指導教官
山崎 陽太郎 教授

平成 13 年 3 月
物質科学創造専攻
博士課程 98D31044

高見 昌宜

DMFC 用ゼオライト分散型高分子電解質膜の作製

目次

第 1 章 序論

1.1 緒言	1
1.2 次世代エネルギー機関としての燃料電池の現状	1
1.3 DMFC 用電解質膜の現状と課題	5
1.4 無機-有機複合膜の DMFC 電解質膜への応用	9
1.5 本研究の目的と意義	10
参考文献	13

第 2 章 ゼオライトの DMFC 用電解質材料への適用

2.1 緒言	21
2.2 低温無機プロトン導電体のスクリーニング	21
2.3 化学修飾ゼオライトの調製とイオン導電性評価	27
2.4 まとめ	38
参考文献	38

第 3 章 ゼオライト-ポリマー複合膜の作製と評価

3.1 緒言	43
3.2 ポリマーバインダーのスクリーニングと複合膜の作製	43
3.3 分散剤の検討	49
3.4 ゼオライト複合膜のイオン導電種の特定	52
3.5 ゼオライト-HSBR 複合膜のイオン導電性評価	56
3.6 ゼオライト-HSBR 複合膜の物性評価	63
3.7 まとめ	64
参考文献	67

第 4 章 ゼオライト固体酸特性とイオン導電性の相関評価

4.1 緒言	70
4.2 固体酸特性とイオン導電性の相関評価	72
4.3 シラノール基とイオン導電性の相関評価	83
4.4 ゼオライト-ヘテロポリ酸-HSBR 複合膜の作製	83
4.5 まとめ	89
参考文献	89

第 5 章 ゼオライト分散 Nafion 膜の作製と DMFC 用電解質膜への応用	
5.1 緒言	92
5.2 ゼオライト分散 Nafion 膜の作製	92
5.3 イオン導電性評価	100
5.4 物性評価	105
5.5 発電特性評価	107
5.6 まとめ	109
参考文献	110
第 6 章 総括	112
本研究に関する研究業績	115
謝辞	117

第1章 序論

1.1 緒言

近年、地球温暖化や廃棄物の増大、資源の枯渇など、地球環境問題がクローズアップされ、革新的なエネルギー・環境技術の開発と循環型経済社会の構築が重視されるようになった。1992年には、ブラジルのリオネジャネイロで開催された国連環境開発会議で、地球温暖化など将来の危機を回避し、持続的な発展を確保するために、大量生産・大量消費・大量廃棄という文明の舵を大きく切ることにより世界は合意した。また、1997年に京都で開かれた温暖化防止条約の第三回締約国会議(COP3)で、日米欧の二酸化炭素の排出量削減目標が決められ、現在 COP6 でその具体化が急がれている。このように、深刻な環境汚染を克服し、循環型社会への取り組みを強めることが重要との認識が社会に浸透しつつある。

二十一世紀は、いままで十分に活用されてこなかった自然エネルギーや廃棄物の再利用、さらには省エネルギーの徹底など循環型システムのいっそうの促進が求められている。中でも燃料電池は石油など化石燃料を用いた内燃機関に代わる次世代のクリーンエネルギー源として幅広い応用が期待されている。燃料電池の用途として特に期待されているのが自動車用動力源である。日本では産業部門での省エネルギー化が進み、二酸化炭素排出量が削減される中で、全排出量の約二割を占める運輸部門の二酸化炭素排出量が逆に増加している背景がある。アメリカでは、米カリフォルニア州政府、自動車メーカー、メジャー(国際石油資本)などで構成する組織「カリフォルニア燃料電池パートナーシップ(CFCP)」に代表される大規模な検証が進められるなど自動車用動力源としての燃料電池への期待は非常に大きくなっている。

1.2 次世代エネルギー機関としての燃料電池の現状

ガソリンや軽油を用いる内燃機関に比べ、発電効率やNO_x、SO_xの排出抑制に優れる燃料電池に、新たな無公害電気自動車用駆動電源としての関心が集まっている

1-5)。燃料電池とは、外部から燃料と酸化剤を連続的に供給し、化学反応による化学エネルギーを燃焼過程を経ずに電気エネルギーを外部に取り出すことのできるエネルギー変換システムである。基本的には、電子導電体である燃料極(アノード)および空気極(カソード)とその間に挟まれたイオン導電体である電解質から構成されている(図1-1)。燃料電池の特徴としては、

(a)高い理論効率

平衡論下で、燃料電池の理論効率は $\epsilon_f = -\Delta G_f^\circ(T) / -\Delta H_f^\circ$ で表され、 $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ では82.9%、 $CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ では96.7%に達する。これはカルノーサイクルで示される熱機関の理論効率 $\epsilon_c = (T_H - T_L) / T_H$ をはるかに凌ぐ。

(b)低環境負荷

NO_x や煤塵の排出がほとんど無く、また騒音・振動も少ないため、都市型分散発電や移動媒体への利用が期待される。

(c)小型化が可能

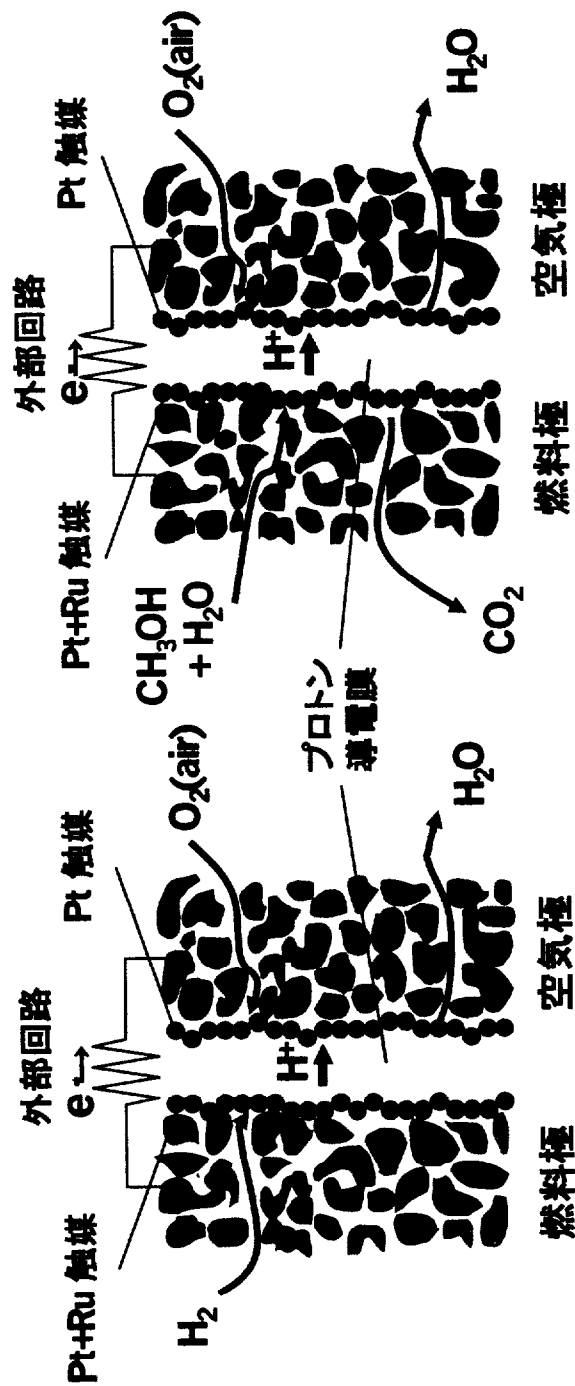
発電システムの大きさは効率にほとんど影響しないため、装置全体の小型化・軽量化が可能。

などが挙げられる。

この燃料電池を自動車用電源として用いるとき、いくつかのタイプの燃料電池が提案されているが、表1-1に示すようにそれぞれ独自の利点と問題点を抱えている⁶⁾。近年、電解質に固体高分子膜を採用した固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)が多くの注目を集めており、内燃機関を搭載した自動車に匹敵する動力性能が得られるようになった。しかし、PEFCを自動車用電源として用いるとき、電池性能以外にも解決すべき問題があり、その中でも特に問題となっているのが燃料の選択である。PEFCは効率的にも水素を燃料に用いることが有利とされるが、水素を

固体高分子形燃料電池:PEFC

直接メタノール形燃料電池:DMFC



燃料極: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 燃料極: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

空気極: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

空気極: $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

図 1-1 固体高分子形燃料電池および直接メタノール形燃料電池の構成と作動原理

表 1-1 車載を目的とした各種燃料電池の特徴

	アルカリ形		リン酸形		固体高分子形		固体酸化物形	
	AFC		PAFC		PEFC		SOFC	
電解質	水酸化カリウム		リン酸水溶液		フッ素系高分子イオン交換膜		ジルコニア系セラミックス	
水素極反応	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$		$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$		$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$		$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	
酸素極反応	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$		$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	
イオン伝導種	OH^-		H^+		H^+		O^{2-}	
作動温度	<100°C		200°C		70°C~90°C		700~1000°C	
燃料	純水素		天然ガス(改質) メタノール(改質)		水素 メタノール(改質) 天然ガス(改質)		天然ガス 天然ガス化ガス	
発電効率(HHV)	60%		35%~45%		純水素60%		45%~60%	
特徴	触媒に貴金属を必要としない 低腐食性 低温作動可能 宇宙・海洋など特殊用途		廃熱利用が可能 粗製水素の利用が可能 ほぼ商用化段階		低温で作動 高エネルギー密度 負荷応答性が良好 移動用・小容量化に適用		高発電効率 内部改質が可能 触媒が不要	
問題点	CO_2 による電解質の変質 電解質液漏れ		腐食性 白金触媒の耐久性		触媒のCO被毒 電解質膜の水管理		材料の耐久性 ガスシール	

車上という限られたスペースに大量に搭載することはきわめて困難である。水素の搭載方法には水素吸蔵合金をはじめ液化水素冷却装置や高圧水素ボンベなどを用いる方法が提案されているが、いずれも満足できるものではない。また、水素には運搬・貯蔵・安全などのインフラに関する問題も多い。このように、PEFC 用燃料としては、水素以外の燃料への期待が大きいのが現状であるが、近年特に注目されているのがメタノールである。メタノールは常温で液体であり、さらにバイオマスからの生成が可能であるなど、燃料電池向け燃料としての期待が高い。

PEFC 用燃料としてメタノールを用いる方法には、メタノールを改質器で水素に変換した後、その水素を燃料電池に投入する間接形(IMFC: Internal Methanol Fuel Cell)とメタノールを直接燃料電池に投入する直接形(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)の二種類がある(図 1-2)。IMFC で利用される改質器は、メタノールの改質機能だけでなく、CO シフト反応や CO 選択酸化反応など他の機能が必要となり、性能やサイズ、システム制御等の面で多くの課題を持つ^{7,8)}。一方、DMFC は改質器が不用なためシステムの簡素化が可能で、また、負荷応答性が速いなどの特性を持ち、自動車への搭載をはじめとする多くの用途への応用が期待できる燃料電池であると言える。図 1-3 は、DMFC を利用した時に期待できる波及効果を示したものである。

1.3 DMFC 用電解質膜研究の現状と課題

DMFC 特有の問題は、アノード側でのメタノール酸化反応の活性化分極が大きいことと、燃料であるメタノールがアノード側からカソード側に電解質膜を通して移動することにより、燃料利用効率が低下し、さらにカソード電位の低下が起きることの二点にある。前者の解決にはメタノール酸化反応を促進し、かつ酸化反応で生じる中間生成物や一酸化炭素による被毒を受けないアノード触媒の開発か、あるいは触媒性能の向上を目的に、電池作動温度を 150℃以上に高めることができる耐熱性電解質膜材料の開発が挙げられる^{9,10)}。また、後者の解決にはメタノールの浸透(メタノールクロスオ

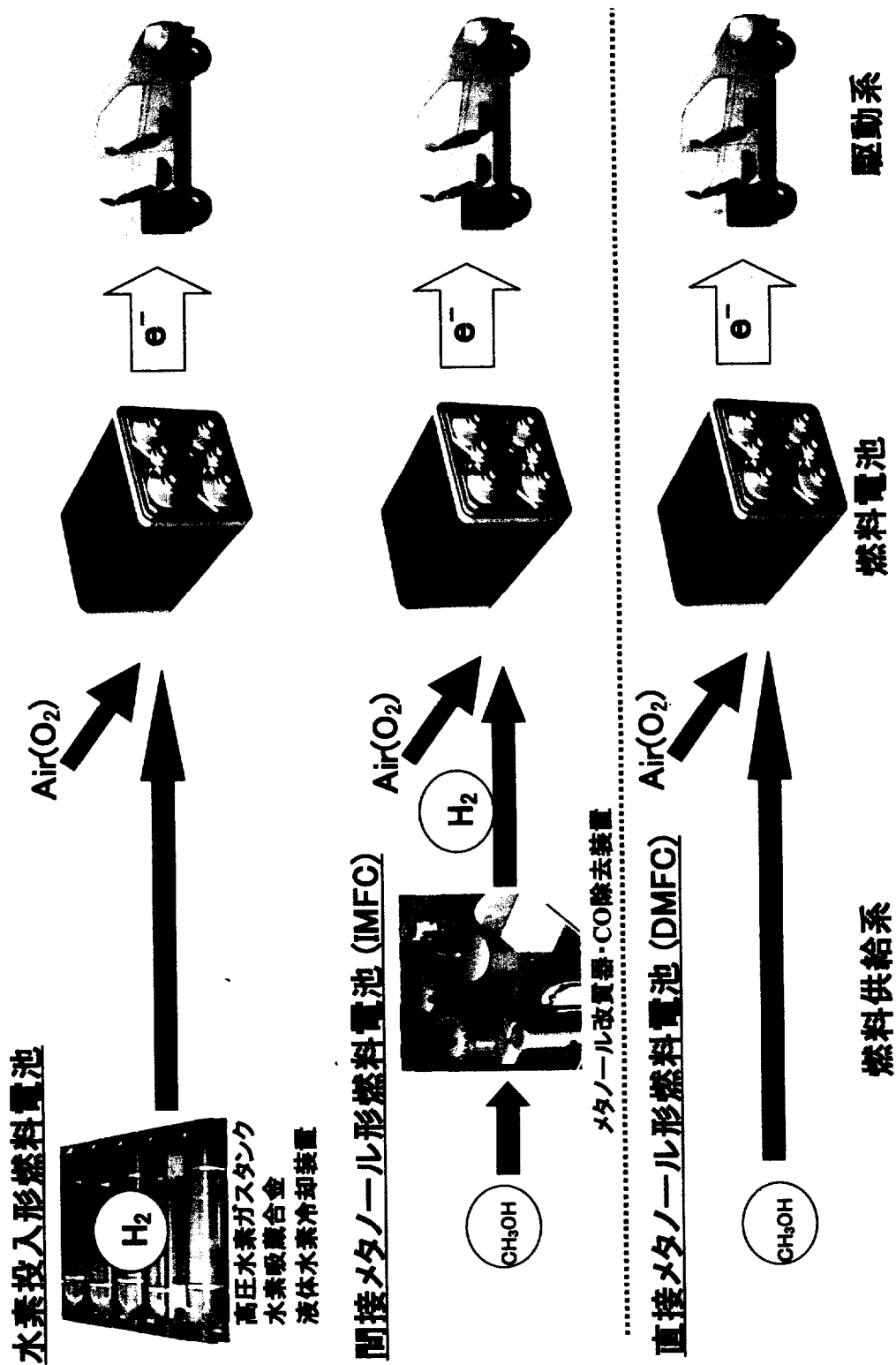


図 1-2 各燃料電池の燃料供給システム

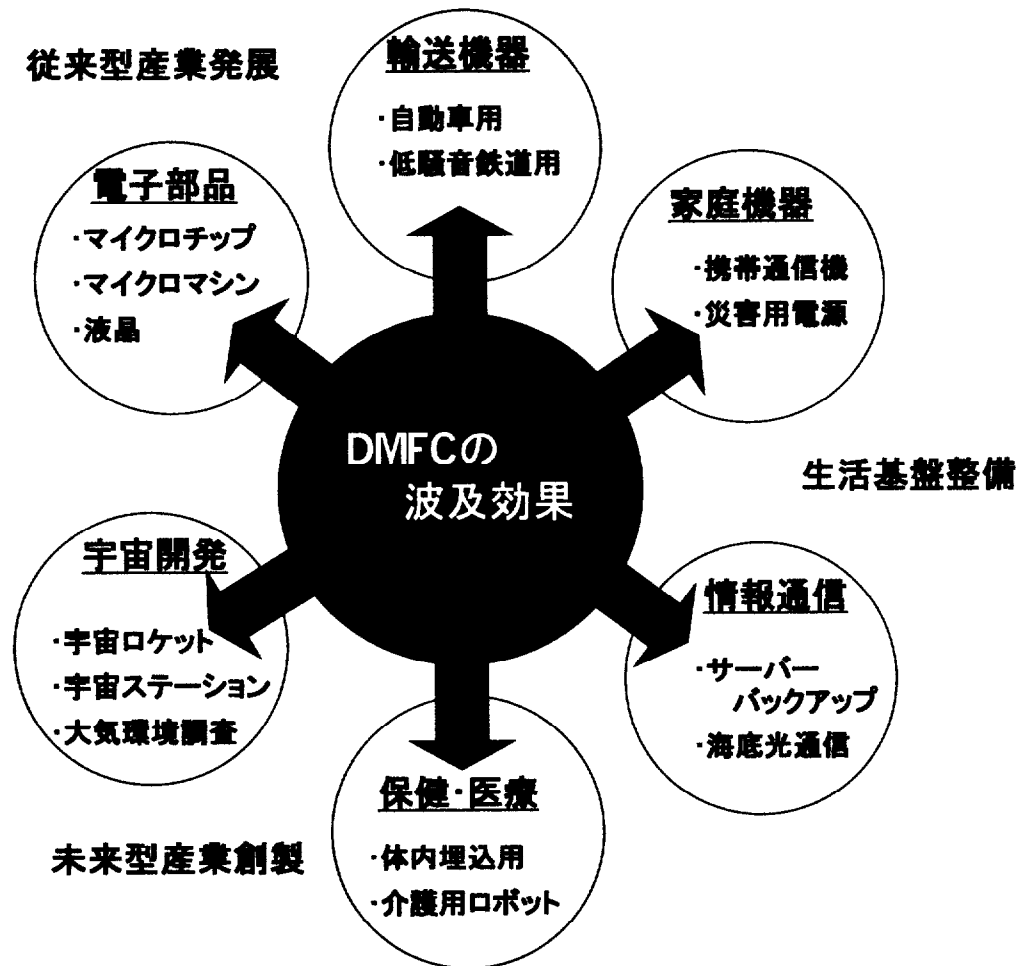


図 1-3 DMFC の波及効果

オーバー)が抑制可能な電解質膜の開発が必要である。このように、DMFC 実用化の最も重要な要素が電解質膜であるといえる。現在、DMFC 用電解質膜としては、現行 PEFC 用電解質膜として広く利用されているパーフルオロスルホン酸膜が主に用いられているが¹¹⁻²⁴⁾、その膜は130℃でクリープをおこすため100℃以上での使用が困難とされている。また、メタノールクロスオーバーの影響も大きい²⁵⁻³⁰⁾。このため、DMFC 用電解質膜として100℃以上の高温域でも機械的強度を維持でき、かつ、イオン導電率が高くメタノール浸透性が低いなどの特性を併せ持つ電解質膜の開発が急務となっている。

現在、DMFC での使用(高温作動 PEFC を含む)を目的に、様々な設計概念に基づく電解質膜が提案されている。膜の分類にはいくつかの方法があるが、ここでは以下の5種に分類し、それぞれの特徴を述べた。

(a)パーフルオロスルホン酸充填型³¹⁻³⁵⁾

Gore-Tex 社の Gore 膜に代表され、多孔質状のフッ素材料の空孔内部にイオン導電性樹脂を充填した膜。充填方法には高分子溶液を含浸させる方法からプラズマグラフトフィリング法まで様々な方法が提案されている。本膜では、基材フッ素材の寸法安定性を利用することで薄膜化が可能となり、膜の抵抗値および乾燥性を改善することができる。

(b)スルホン酸基付与型³⁶⁻⁴⁵⁾

ポリベンズイミダゾール(PBI)に代表される耐熱性エンジニアリングプラスチックにプロトン伝導チャンネルとしてのスルホン酸基を付与した膜。フッ素系モノマーを使用しない炭化水素系である。また、フッ素樹脂膜にスルホン酸化合物をグラフト重合した膜も報告され、耐久性の向上が可能となる。

(c)芳香族ポリエーテル型⁴⁶⁻⁵¹⁾

高分子主鎖に芳香族環を有するスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとポリエーテルスルホンイオンをブレンドした膜。耐熱性に優れ、さらにベンゼン環の極性がメタノ

ールよりも低いいためメタノール浸透性の抑制が期待できる。

(d)プロトン配位型⁵²⁾

微小に負に帯電した窒素原子や酸素原子をプロトン導電に利用した膜。プロトン導電が通常のスルホン酸基による場合と比べて水の影響を受けにくいいため、水と完全溶解するメタノールの浸透抑制につながる可能性がある。

(e)無機-有機複合型

吸湿性無機微粒子分散型や Si 元素を高分子鎖中に導入したものなど、多くの種類が提案されている。複合化の目的としては、(a)プロトン導電性ポリマーバルクへのフィラー混入によりネットワーク構造を形成し、ポリマーの熱的・機械的安定性の向上を狙い、さらに(b)シリカに代表される高い保水性を有する無機粒子をイオン交換膜に分散させ、電気化学的に生成した水を保持させること、等が挙げられる。本論文で報告する複合膜もここに分類される。

1.4 無機-有機複合膜の DMFC 電解質膜への応用

電解質材料として高分子化合物は薄膜化が容易であり、膜柔軟性や機械的強度が得られる利点があるが、そのプロトン伝導が主に水輸送を必要とするため、水との親和性が高いメタノールの膜中への浸透抑制が問題となる。また、耐熱性やコストの問題もある。一方、無機化合物は、耐熱性が高く、化学的安定性に優れるものの、薄膜化(フィルム化)が難しく⁵³⁾、膜柔軟性に代表される物理的特性の確保が困難であった。本研究では高分子化合物、無機化合物それぞれの利点を加味した無機-有機複合膜に着目し、新規 DMFC 用電解質膜への適用を試みた。

無機-有機複合膜を電解質として利用する試みは Li イオン二次電池用として多くの検討結果が報告されている⁵⁴⁻⁷⁷⁾。PEO をはじめとする高分子電解質膜に、アルミナやチタニアなどの無機粒子を混入することで、イオン導電の阻害要因であった高分子の結晶化を抑制する、つまり高温での高分子アモルファス相の維持を目的に検討され

てきた。

一方、PEFC(DMFC)用電解質膜としての利用が可能な幾つかの複合膜(ペレットを含む)が報告されているが、膜の設計概念およびその特徴から二種に大別することができる。一つは無機微粒子分散複合膜⁷⁸⁻⁹²⁾であり、もう一つは無機-有機ナノレベル複合化膜⁹³⁻¹⁰²⁾である。前者はプロトン導電性高分子膜中に、シリカやアルミナに代表される不活性・高表面積粒子や無機プロトン導電体を分散させた膜であり、後者は主にゾル-ゲル法により作製された、無機成分と有機成分が相互に連結した構造を持つ膜である。本間ら⁹⁵⁾により提案されている膜は、ゾル-ゲル重合によりシリカとポリエチレンオキサイドが分子レベルで結合した複合プリカーサーを用いた膜であり、膜中にはプロトン導電性供与剤としてヘテロポリ酸をドーピングしている(Fig.1-4(a))。また、I.G. Luneau ら¹⁰¹⁾により提案されている膜は、Fig.1-4(b)に示されるように、ゾル-ゲル法により無機成分と有機成分が相互に連結した膜であり、両膜とも有機成分と無機成分がナノレベルで複合化されている。その特徴として、耐熱性や機械的強度に良好な特性が見られる。また、上に記した二種の無機-有機複合膜以外にも、PEO や Paam などの高分子にリン酸や硫酸を混合した複合膜等も紹介されている¹⁰³⁻¹²⁴⁾。このように無機-有機複合膜は、目的に合わせた膜設計が可能であり、DMFC 用電解質膜として最も可能性のあるタイプの膜であるといえる。

1.5 本研究の目的と意義

水素エネルギー時代への早急な移行が急がれている現在、次世代エネルギー機関としての燃料電池への注目が集まっている。燃料電池は高効率、低公害性など内燃機関には無い多くの利点を持っており、世界的規模での開発が進められている。この燃料電池の中でも特に期待が大きいのが低温での作動が可能な PEFC である。PEFC の用途は多彩で、定置形電源をはじめ、携帯機器などへの応用も盛んに検討されているが、中でも自動車用動力源としての用途に注目が集まっている。これは、自

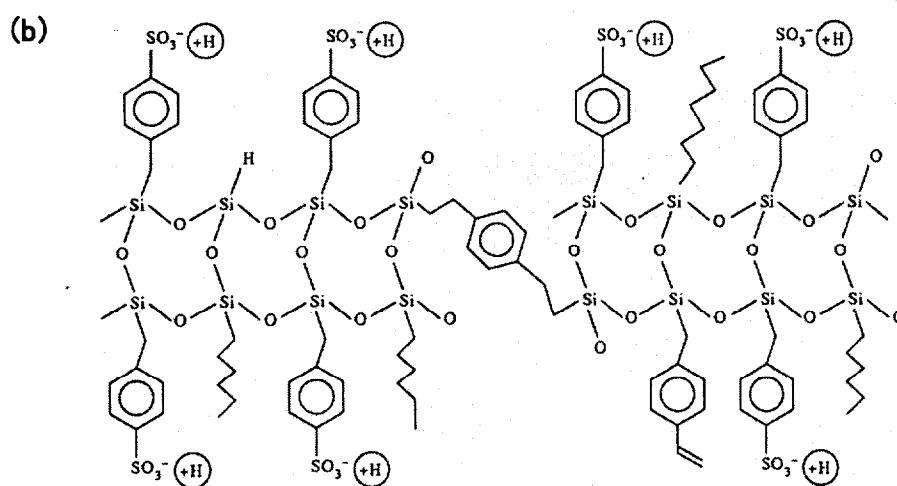
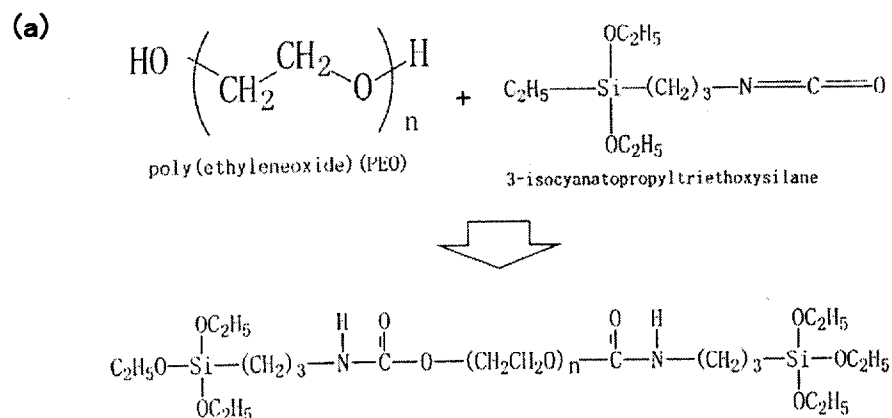


Fig.1-4 Inorganic-organic composite electrolyte membrane for PEFC.

(a) The endcapped precursor for hybrid formed with polyethylene oxide (glycol) and 3-isocyanatopropyltriethoxy silane⁹⁵⁾.

(b) Organically modified silane electrolyte : poly(benzyl sulfonic acid)siloxane(PBSS)¹⁰¹⁾.

動車が引き起こす環境問題、特に二酸化炭素の排出量削減を可能にする有望な技術であるとの認識によるものである。

PEFC を自動車用動力源として考えたとき、最も重要となる課題が燃料の選択である。自動車用燃料として最も有望な燃料は水素であるが、インフラ整備や貯蔵方法、さらには安全性など、技術的にまた社会的に解決しなければならない問題が山積し、近い将来、水素を PEFC 用燃料とすることは困難と認識されている。この燃料選択の立場から、水素に代わる燃料として有望視されているのがメタノールである。メタノールは水素の含有率が最も高い液体燃料であるため効率面で優れ、また、可搬性やバイオマス技術での生成が可能など多くの利点を持つ。このメタノールを PEFC で用いる場合、改質器を用いる間接型(IMFC)と直接投入型(DMFC)の二種類があるが、エネルギーロスが小さく、また、システムの小型化・簡素化が可能な DMFC が将来的に有望と考えられる。しかし、DMFC では、メタノールの酸化反応がアノードで直接起こるという独自の特徴を持つため、PEFC 技術の延長では解決できない問題も多い。この DMFC 技術の中でも、最も開発が急がれている要素が電解質膜である。メタノールの酸化反応を促進できる高温域での耐熱性や電池短絡につながるメタノールの浸透性(メタノールクロスオーバー)の抑制など、技術的なハードルは高い。

本研究では DMFC 用電解質膜として、従来検討されてきた高分子膜に代わり無機-有機複合膜に着目し、特に無機物質にゼオライトを用いることを最大の特徴とした膜の作製・評価を行った。以下に、本論文の研究概要を示す。

第2章では、ゼオライトの電解質材料としての可能性に注目した。ゼオライトには低温でのプロトン導電性や分子排除特性、さらには固体酸特性など独自の特性を持つことが知られているが、特に、高プロトン導電性の発現を目的にプロトン置換、多価カチオン交換およびスズ修飾の三種の化学処理を行い、プロトン導電性への影響を中心に評価を行った。

第3章ではゼオライト自体の特性を利用できる、ゼオライトを多量に充填した無機-

有機複合膜の作製を検討した。ゼオライトを保持するバインダーとして種々の高分子材料を検討し、電解質膜としての使用に耐えうる自己保持膜の作製を検討した。また、得られた膜について、イオン導電特性やメタノール浸透性を中心に評価を行った。

第4章ではゼオライト特有の性質である固体酸特性とイオン導電特性の相関に注目し、その関係解明を目的に検討を行った。得られた結果をもとに、ゼオライト中でのプロトン導電機構を考察した。

第5章では、高プロトン導電性複合膜の作製を目的に、ゼオライトをPEFC用電解質膜であるNafionの中に分散した膜を作製した。また、得られた膜についてプロトン導電性をはじめPEFC作動条件下での発電特性についても検討した。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ、また、今後の研究課題について報告する。

参考文献

- 1) S. Kawatsu, J. Power Sources 71, 150-155(1998).
- 2) L.P. Jarvis, T.B. Atwater, E.J. Plichta, and P.J. Cygan, J. Power Sources 70, 253-257(1998).
- 3) H. Voss and J. Huff, J. Power Sources 65, 155-158(1997).
- 4) K.B. Prater, J. Power Sources 61, 105-109(1996).
- 5) R.A. Lemons, J. Power Sources 29, 251-264(1990).
- 6) 燃料電池設計技術 SCIENCE FORUM p82
- 7) B. Emonts, J.B. Hansen, S.L. Jorgensen, B. Hohlein, and R. Peters, J. Power Sources 71, 288-293(1998).
- 8) K.L. Hey, V. Formanski, Th. Kalk, and J. Roes, J. Power Sources 71, 199-207(1998).
- 9) S.R. Narayanan, E. Vamos, S. Surampudi, H. Frank, G. Halpert, G.K.S. Prakash, M.C. Smart, R. Knieler, G.A. Olah, J. Kosek, and C. Cropley, J. Electrochem. Soc., 144, 4195-4201(1997).
- 10) R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux,

- M.Litt and C. Rogers, *J.Electrochem. Soc.*, 141, L46-L48(1994).
- 11) G.G. Scherer, *Solid State Ionics*, 94 249-257(1999).
 - 12) J.T. Mueller and P.M. Urban, *J. Power Sources*, 75, 139-143(1998).
 - 13) V. Tricoli, *J.Electrochem. Soc.*, 145, 3798-3801(1998).
 - 14) D.H. Jung, C.H. Lee, C.S. Kim, and D.R. Shin, *J. Power Sources* 71, 169-173(1998).
 - 15) A.S. Arico, P. Creti, P.L. Antonucci, J. Cho, H. Kim, and V. Antonucci, *Electrochimica Acta*, 43, 3719-3729(1998).
 - 16) K. Scott, W. Taama, and J. Cruickshank, *J. Power Sources*, 65, 159-171(1997).
 - 17) M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, and A. Shukla, *J. Power Sources*, 69, 125-136(1997).
 - 18) M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, and A. Shukla, *J. Power Sources*, 69, 113-124(1997).
 - 19) X. Ren, M.S. Wilson and S. Gottesfeld, *J.Electrochem. Soc.*, 143 L12-L15(1996).
 - 20) M. Waidhas, W. Drenckhahn, W. Preidel, and H. Landes, *J. Power Sources* 61, 91-97(1996).
 - 21) S.A. Calabrese, B.L. Murach, T.F. Fuller, and A.C. West, *J.Electrochem. Soc.*, 145, 3783-3788(1996).
 - 22) A.K. Shukla, P.A. Christensen, A. Hamnett, and M.P. Hogarth, *J. Power Sources* 55, 87-91(1995).
 - 23) A. Kuver, I. Vogel, and W. Vielstich, *J. Power Sources*, 52, 77-80(1994).
 - 24) Surampudi, S.R. Narayanan, E. Vamos, H. Frank, G. Halpert, A. LaConti, J. Kosek, G.K. Surya Prakash and G.A. Olah, *J. Power Sources*, 47, 377-385(1994).
 - 25) X. Ren, T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *J.Electrochem. Soc.*, 147, 466-474(2000).
 - 26) A. Kuver and K.P-Kamloth, *Electrochimica Acta*, 43, 2527-2535(1998).
 - 27) A. Kuver and W. Vielstich, *J. Power Sources*, 74, 211-218(1998).
 - 28) J. Cruickshank and K. Scott, *J. Power Sources*, 70, 40-47(1998).
 - 29) J.-T. Wang, S. Wasmus, and R.F. Savinell, *J.Electrochem. Soc.*, 143, 1233-1239(1996).

- 30) M.K. Ravikumar and A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2601–2606(1996).
- 31) K.M. Nouel and P.S. Fedkiw, *Electrochimica Acta*, 43, 2381–2387(1998).
- 32) W. Lee, A. Shibasaki, K. Saito, K. Sugita, K. Okuyama and T. Sugo, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2795–2799(1996).
- 33) C. Liu and C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 510–515(1990).
- 34) C. Liu and C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3114–3120(1990).
- 35) J. Leddy and N.E. Vanderborgh, *J. Electroanal. Chem.*, 235, 299–315(1987).
- 36) K. Scott, W.M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Membrane Sci.*, 171, 119–130(2000).
- 37) H. Wang and G.A. Capuano, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 780–784(1998).
- 38) S.D. Flint and R.C.T. Slade, *Solid State Ionics*, 97, 299–307(1997).
- 39) D.I. Ostrovskii, L.M. Torell, M. Paronen, S. Hietala, and F. Sundholm, *Solid State Ionics*, 97, 315–321(1997).
- 40) X. Glipa, M.E. Haddad, D.J. Jones, and J. Roziere, *Solid State Ionics*, 97, 323–331(1997).
- 41) 奥山和雄、西川文茂, *日本化学会誌*, 9, 830–834(1996).
- 42) F.N. Buchi, B. Gupta, O. Haas and G.G. Scherer, *Electrochimica Acta*, 40, 345–353(1995).
- 43) F.N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, and G.G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3044–3048(1995).
- 44) J.S. Wainright, J-T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, and M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L121–L123(1995).
- 45) R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Membrane Science*, 83, 211–220(1993).
- 46) J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, and T. Haring, *Solid State Ionics*, 125, 243–249(1999).
- 47) T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics*, 106, 219–225(1998).
- 48) T. Lehtinen, G. Sundholm, S. Holmberg, F. Sundholm, P. Bjornbom and M. Bursell, *Electrochimica Acta*, 43, 1881–1890(1998).
- 49) B. Gupta, F.N. Buchi, and G.G. Scherer, *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1931–1938(1994).

- 50) B. Gupta, F.N. Buchi, G.G. Scherer and A. Chapiro, *Solid State Ionics*, 61, 213-218(1993).
- 51) R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Membrane Sci.*, 83, 211-220(1993).
- 52) S.E. Creager, J.J. Sumner, J.J. Ma, and D.D. DesMarteau, *J. Electrochemical Soc.*, 145, 107-110(1998).
- 53) T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanage, and K. Toyoda, *ZEOLITES*, 11, 842-845(1991).
- 54) N. Munichandraiah, L.G. Scanlon, R.A. Marsh, B. Kumar, and A.K. Sircar, 97-112
- 55) 矢田静邦、木下肇, *機能材料*, 19, 59-67(1999).
- 56) F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature* 394 456 (1998).
- 57) B. Scrosati, *Proc. of 3rd Japan-Italy Electrochemical Seminar*, pp.9, Sept. 1998.
- 58) G.R. Goward, F. Leroux, and L.F. Nazar, *Electrochimica Acta*, 43, 1307-1313(1998).
- 59) E. Morales and J.L. Acosta, *Solid State Ionics*, 111, 109-115(1998).
- 60) M. Siekierski, W. Wieczorek, and J. Przulski, *Electrochimica Acta*, 43, 1339-1342(1998).
- 61) D.R. MacFarlane, P.J. Newman, K.M. Nairn, and M. Forsyth, *Electrochimica Acta*, 43, 1333-1337(1998).
- 62) M. Popall, M. Andrei, J. Kappel, J. Kron, K. Olma, and B. Olsowski, *Electrochimica Acta*, 43, 1155-1161(1998).
- 63) E. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris, *Solid State Ionics*, 110, 1-14(1998).
- 64) 菅原秀一, *機能材料*, 17, 5-15(1997).
- 65) 緒方直哉, *高分子*, 44, 72-76(1995).
- 66) B. Kumar and L.G. Scanlon, *J. Power Sources*, 52, 261-268(1994).
- 67) M. Popall and H. Durand, *Electrochimica Acta*, 37, 1593-1597(1992).
- 68) F. Croce and B. Scrosati, *Chem. Mater.*, 4, 1134-1136(1992).
- 69) F. Capuano, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1918-1922(1991).

- 70) S. Skaarup, K. West, P.M. Julian and D.M. Thomas, *Solid State Ionics*, 40/41, 1021-1024(1990).
- 71) 大野弘幸, *高分子*, 39, 357(1990).
- 72) T. Kanbara, M. Inami, T. Yamamoto, A. Nishikata, T. Tsuru, M. Watanabe and N. Ogata, *Chemistry Letters*, pp.1913-1916(1989).
- 73) 渡辺正義、緒方直哉, *金属表面技術*, 37, 214-221(1986).
- 74) I.E. Kelly, J.R. Owen and B.C.H. Steele, *J. Power Sources*, 14, 13-21(1985).
- 75) 小野勝道, *高分子*, 34, 766-769(1985).
- 76) E. Tsuchida, H. Ohno and K. Tsunemi, *Electrochimica Acta*, 28, 591-595(1983).
- 77) K. Tsunemi, H. Ohno and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, 28, 833-837(1983).
- 78) A. Matsuda, K. Hirata, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Ceramic Soc. Japan*, 108, 45-50(2000).
- 79) S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, and S. Kaliaguine, *J. Membrane Sci.*, 173, 17-34(2000).
- 80) J.M. Amarilla, R.M. Rojas, J.M. Roji, M.J. Cubillo, A. Linares, and J.L. Acosta, *Solid State Ionics*, 127, 133-139(2000).
- 81) P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 125, 431-437(1999).
- 82) G. Vaivars, A. Azens, and C.G. Granqvist, *Solid State Ionics*, 119, 269-273(1999).
- 83) V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, and L.G. Simonova, *Solid State Ionics*, 119, 295-299(1999).
- 84) Z. Poltarzewski, W. Wieczorek, J. Przyluski, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 119, 301-304(1999).
- 85) B. Baradie, C. Poinignon, J.Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, and M. Vaujany, *J. Power Sources*, 74, 8-16(1998).
- 86) G. Vaivars, J. Kleperis, A. Azens, C.g. Granqvist, and A. Lusis, *Solid State Ionics*, 97, 365-368(1997).
- 87) W. Wieczorek, Z. Florjanczyk, and J.R. Stevens, *Electrochimica Acta*, 40,

- 2251-2258(1995).
- 88) M. Tatsumisago, H. Honjo, Y. Sakai, and T. Minami, *Solid State Ionics*, 74, 105-108(1994).
 - 89) S.D. Flint and Robert C.T. Slade, *Solid State Ionics*, 61, 245-250(1993).
 - 90) J.S. Lundsgaard, S. Yde-Andersen, R. Koksang, D.R. Shackle, R.A. Austin and D. Fauteux, *Proc. of Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, 395-410(1989).
 - 91) M.F. Daniel, B. Desbat, and J.C. Lassegues, *Solid State Ionics*, 28-30, 632-636(1988).
 - 92) E. Peled, T. Duvdevani, and A. Melman, *Electrochemical Society proceedings* 98-27, 66-70.
 - 93) G. Alberti, M. Casciola, and R. Palombari, *J. Membrane Sci.*, 172, 233-239(2000).
 - 94) I. Honma, S. Hirakawa, K. Yamada and J.M. Bae, *Solid State Ionics*, 118, 29-36(1999).
 - 95) I. Honma, Y. Takeda, and J.M. Bae, *Solid State Ionics*, 120, 255-264(1999).
 - 96) A.M. Grillone, S. Panero, B.A. Retamal, and B. Scrosati, *J. Electrochemical Society*, 146, 27-31(1999).
 - 97) N. Groselj, M. Gaberscek, U.O. Krasovec, B. Orel, G. Drazic, and P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 125, 125-133(1999).
 - 98) L. Depre, J. Kappel, and M. Popall, *Electrochimica Acta*, 43, 1301-1306(1998).
 - 99) G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionics*, 97, 177-186(1997).
 - 100) M. Popall and X.M. Du, *Electrochimica Acta*, 40, 2305-2308(1995).
 - 101) I.G. Luneau, A. Denoyelle, J.Y. Sanchez, and C.Poinsignon, *Electrochimica Acta*, 37, 1615-1618(1992).
 - 102) Y. Charbouillot, D. Ravaine, M. Armand, and C. Poinsignon, *Solid State Ionics*, 103, 325-330(1988).
 - 103) A. Bozkurt, M. Ise, K.D. Kreuer, W.H. Meyer, and G. Wegner, *Solid State Ionics*, 125, 225-233(1999).
 - 104) R. Bouchet and E. Siebert, *Solid State Ionics*, 118, 287-299(1999).
 - 105) G. Zukowska, M. Rogowska, E. Weczowska, and W. Wieczorek, *Solid State Ionics*, 119 289-293(1999).

- 106) J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.S. Wainright, R.F. Savinell, and M. Litt, *Electrochimica Acta*, 43, 1289–1294(1998).
- 107) K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth and J. Maier, *Electrochimica Acta*, 43, 1281–1288(1998).
- 108) J.R. Stevens, W. Wieczorek, D. Raducha and K.R. Jeffrey, *Solid State Ionics*, 97, 347–358(1997).
- 109) J.-T. Wang, R.F. Savinell, J. Wainright, M. Litt and H. Yu, *Electrochimica Acta*, 41, 193–197(1996).
- 110) G.K.R. Senadeera, M.A. Careem, S. Skaarup, and K. West, *Solid State Ionics*, 85, 37–42(1996).
- 111) R. Tanaka, H. Yamamoto, S. Kawamura, and T. Iwase, *Electrochimica Acta*, 40, 2421–2424(1995).
- 112) W. Wieczorek, Z. Florjanczyk, and J.R. Stevens, *Electrochimica Acta*, 40, 2327–2330(1995).
- 113) J. Grondin, D. Rodriguez, and J.C. Lassegues, *Solid State Ionics*, 77, 70–75(1995).
- 114) W. Wieczorek, Z. Florjanczyk and J.R. Stevens, *Electrochimica Acta*, 40, 2327–2330(1995).
- 115) J. Przyluski, A. Dabrowska, S. Stys, and W. Wieczorek, *Solid State Ionics*, 60, 141–146(1993).
- 116) D. Rodriguez, C. Jegat, O. Trinquet, J. Grondin, and J.C. Lassegues, *Solid State Ionics*, 61, 195–202(1993).
- 117) J. Przyluski, W. Wieczorek and S. Glowinkowski, *Electrochimica Acta*, 37, 1733–1735(1992).
- 118) D. Schoolmann, O. Trinquet and J.-C. Lassegues, *Electrochimica Acta*, 37, 1619–1621(1992).
- 119) J.C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege, and C. Poinignon, *Solid State Ionics*, 35, 17–25(1989).
- 120) J.C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege, and C. Poinignon, *Solid State Ionics*, 35, 17–25(1989).
- 121) S.P. Weeks, J.J. Zupancic, and J.R. Swedo, *Solid State Ionics*, 31, 117 (1988).
- 122) P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendini, C. Poinignon, and M.B.

- Armand, Solid State Ionics, 28-30, 969-974(1988).
- 123) M.F. Daniel, B. Desbat, F. Cruege, O. Trinquet, and J.C. Lassegues, Solid State Ionics, 28-30, 637-641(1988).
- 124) S. Chao and M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 109, 6627-6631(1987).
- 125) M. Watanabe, R. Ikezawa, K. Sanui and N. Ogata, Macromolecules, 20, 968-973(1987).

第2章 ゼオライトの DMFC 用電解質材料への適用

2.1 緒言

現在、DMFC の研究において、その電解質膜には、PEFC 用電解質膜として用いられている Nafion に代表されるパーフルオロスルホン酸膜が使用されているが、DMFC での使用に特化した電解質膜の開発はほとんど行われていない。また、PEFC 用電解質膜は、膜抵抗の低減や電池作動時の水管理の容易さ等から、さらに薄膜化へとシフトしており、本膜の DMFC への転用はメタノールクロスオーバーの増加が予想され、DMFC での使用は困難といわざるを得ない。このように、DMFC での使用を目的とした電解質膜の開発が急務となっている。

耐熱性やメタノールクロスオーバーの抑制に代表される DMFC 特有の課題は、電解質膜が高分子材料で形成されていることに大きく起因する。一般的に、高分子材料は無機材料に比べて耐熱性に乏しく、また、プロトン導電機構が水の移動を必要とするため、水と完全溶解するメタノールの移動(メタノールクロスオーバー)を制御することが困難となる。本章では、この解決法として、DMFC 電解質材料への無機材料の利用を提案する。無機材料は高分子材料に比べ耐熱性が高く、そのイオン導電機構も幾つかのタイプが提案されており、メタノールクロスオーバーを抑制できるイオン導電モデルを持つ可能性は高い。また、材料設計が高分子に比べて容易であることも大きな利点である。そこで本章では、低温無機プロトン導電物質、特に化学修飾ゼオライトに着目し、イオン導電性の評価を中心に検討を行った。

2.2 低温無機プロトン導電体のスクリーニング

2.2.1 低温無機プロトン導電体に関するこれまでの研究

これまで多くの低温無機プロトン導電物質が提案されているが、そのプロトン導電機構や構造の特徴から幾つかに分類することができる¹⁻⁵⁾。ここでは、以下の a)~e)の5つのタイプに分類し、近年報告されているそれぞれの代表的な物質のプロトン導電率

を Table2-1 に示す。また、Fig.2-1 には各低温無機プロトン導電体のアーレニウスプロットを示す。

- a) 水和物型(含水結晶型)
- b) 水素結合型
- c) β -アルミナ型
- d) ゼオライト型
- e) ガラス型

水和物型(含水結晶型)⁶⁻²⁶⁾は低温無機プロトン導電体の中で、最も多くの報告がなされており、そのプロトン導電機構は H_2O または H_3O^+ 分子の回転により、クラスター内外に関係無くプロトンの分子間交換が起こることに起因するものと考えられている。また、水素結合型²⁷⁻³⁷⁾は、結晶水を持たず、リン酸塩や硫酸塩、四級アンモニウム塩に見られる水素結合を介して水素結合ポテンシャルの2極小間のジャンピングによりプロトンが移動するものと考えられる。前者には、湿度の低下に伴い脱水が起こり、水素結合ネットワークが破壊され、プロトン導電性の低下が起こる問題がある。また、後者には室温付近でのプロトン導電性の低さの問題が見られる。

一方、 β -アルミナ型^{38,39)}、ゼオライト型⁴⁰⁻⁵³⁾およびガラス型⁵⁴⁻⁵⁹⁾の三種は、そのプロトン導電機構として、分子回転に伴うプロトン転移や H_3O^+ 分子などの導電による vehicular 機構など様々な導電モデルが提案されているが、特定には至っておらず、その解析が待たれる興味深い材料である。

2.2.2 プロトン導電ゼオライトの現状とその可能性

上に示した低温無機プロトン導電物質群の中から、本研究ではゼオライトに注目し検討を行った。ゼオライトは、室温($\sim 100^\circ\text{C}$)で高いプロトン導電を示す物質の特徴とされる、①イオン交換能、②水和物、③多価カチオンの各条件を満たす物質である。

ゼオライトは、触媒分野で頻繁に利用されている結晶性アルミノシリケートで、 $(\text{M}^{\text{I}})_x(\text{M}^{\text{II}})_y\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ で表される(Fig.2-2)。ゼオライトの分類には化学組成すなわ

Table 2-1 Low temperature inorganic proton conductors

Inorganic compound	σ [S/cm]	T [°C]	ref. NO.
(a) Hydrate compound type			
$[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PMIDA})(\text{HPMIDA})(\text{H}_2)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8.0×10^{-1}	87	10
29-WPA	8.0×10^{-2}	20	11
WPA doped SiO_2	1.0×10^{-2}	55	11
$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5.6×10^{-3}	20	24
$\text{H}_3\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.0×10^{-3}	20	25
$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.0×10^{-5}	20	16
$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-3}	40	23
$\text{Zr}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.81}(\text{O}_3\text{POH})_{0.38} \cdot 2\text{H}_3\text{O}$	1.3×10^{-3}	20	7
$\text{SnO}_2 \cdot 1.77\text{H}_2\text{O}$	1.3×10^{-3}	19	6
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.0×10^{-4}	20	15
(b) Hydrogen bond type			
$(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$	1.9×10^{-3}	125	27
NH_4NbWO_6	4.8×10^{-6}	60	35
CsHSO_4	3.1×10^{-2}	190	37
$\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{Hx}(\text{P,S})\text{O}_4)$	1.3×10^{-2}	125	33
$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$	6.3×10^{-3}	119	34
$\text{CsDSO}_4(\text{PO}_4\text{-doped})$	6.0×10^{-3}	162	28
$\text{Al}_{13}\text{-SnP}$	3.0×10^{-2}	75	36
$\text{H}_5\text{O}_2\text{Ta}(\text{PO}_4)_2$	1.3×10^{-3}	20	32
$\text{Al}_{13}\text{-ZrP}$	3.0×10^{-4}	25	36
(c) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ type			
Hydronium- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.0×10^{-3}	25	39
$\text{NH}_4\text{H}_3\text{O-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.0×10^{-3}	300	38
(d) zeolite type			
Sn-Mordenite	6.0×10^{-2}	120	51, 52
Sn-Y-Zeolite	0.9×10^{-3}	116	49
H-Natrolite	3.0×10^{-4}	20	53
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Mordenite}$	1.2×10^{-5}	29	41
H-ZSM-5	1.8×10^{-8}	312	40
(e) Glass type			
alkali-free ZrP	1.0×10^{-2}	20	57
$40\text{TiO}_2\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$	1.0×10^{-2}	68	55
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	5.0×10^{-4}	27	56

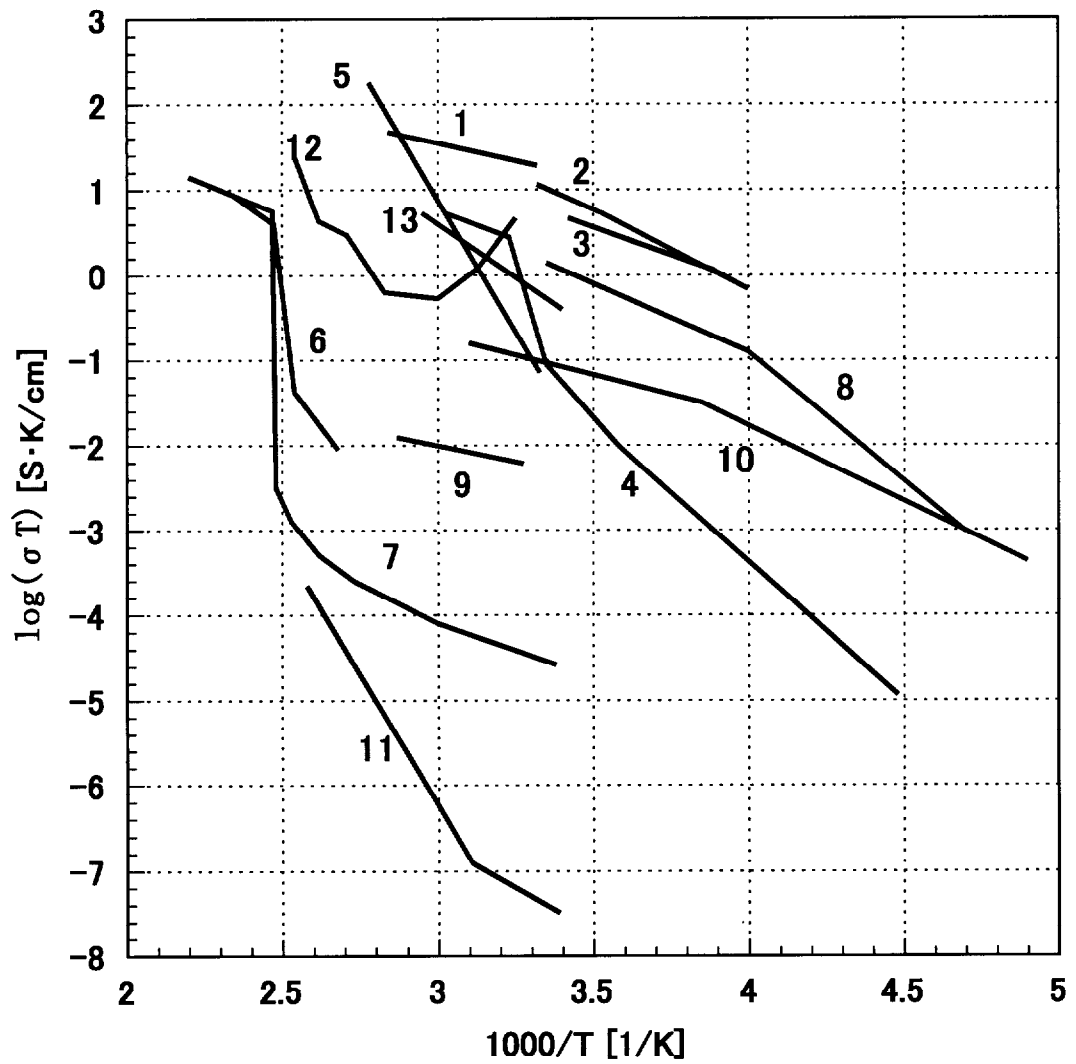


Fig. 2-1 Arrhenius Plot of low temperature inorganic proton conductors.

- 1: Nafion, 2: $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, 3: ZrP containing $-\text{SO}_3\text{H} \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$,
 4: $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5: $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PMIDA})(\text{HPMIDA})(\text{H}_2)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 6: $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{Hx}(\text{P,S})\text{O}_4)$, 7: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 8: $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 9: $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 10: CsHSO_4 , 11: $\text{H}_3\text{O} - \beta\text{-alumina}$,
 12: Sn-Mordenite, 13: $40\text{TiO}_2\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$

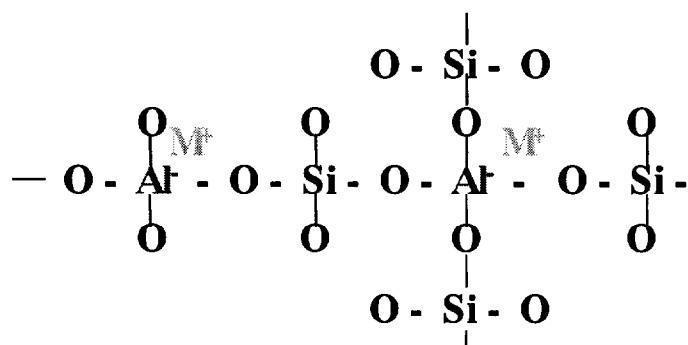


Fig. 2-2 Framework of aluminasilicate.

Table 2-2 Physical properties of the zeolites in this study

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ [mol/mol]	Pore diameter [nm]	Surface area [m ² /g]
Y-Zeolite	6	0.74	515
Mordenite	18	0.67 × 0.70	395
Mordenite	240	0.67 × 0.70	460
ZSM-5	23	0.54	300

ちSi/Al比によるものと、構造すなわち SiO_4 、 AlO_4 四面体縮合環の連結方法の相違に基づく二種の分類方法があるが、特に後者の違いにより、触媒能をはじめとする化学的特性が大きく異なる⁶⁰⁻⁸⁰⁾。ゼオライトの特徴として、下に列举した独自の諸特性を持つことが知られているが、特に、ゼオライト自体に、またゼオライトを化学修飾することで、プロトン導電性に変化が見られるところが注目される。

- ①フッ石水(構造水)やゼオライト中のカチオンに配位した水に起因するプロトン導電性を示す。
- ②移動可能な陰イオンが構造中に存在しない。
- ③ゼオライト中のカチオンをイオン交換することで、熱特性や吸着容量、酸強度等の化学的・物理的性質が変化する。
- ④高耐熱性
- ⑤分子排除特性(molecular sieve effect)
- ⑥化学修飾が容易
- ⑦高分子材料(例えば Nafion)に比べて安価

高プロトン導電性ゼオライトとして最も注目されるのが N. Knudsen ら^{50,51)}によって報告されているスズ修飾ゼオライトである。 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 微粒子のプロトン導電性に注目し、酸化スズの常温以上での粒成長に伴うプロトン導電性の低下を避けるために、ゼオライト上で $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の調製を行い、高プロトン導電体としてのスズイオン交換/酸化スズ(IV)担持ゼオライトの可能性を検討している。しかし、そのプロトン導電機構は、上記酸化スズ自体のプロトン導電性に加え、 $[\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ のイオン交換によるプロトン導電性への影響も大きいなど、その特定には至っておらず、さらに、スズ修飾ゼオライトのプロトン導電率に大きく影響すると考えられる基材ゼオライトの化学的特性とプロトン導電性との相関を評価したデータは皆無である。そこで、本研究では、N. Knudsen らの

調製方法に従い、種々のスズ修飾ゼオライトを調製し、基材ゼオライトの化学的特性とイオン導電性との関係解明を中心に評価を行い、高プロトン導電性スズ修飾ゼオライトの調製を狙いとした。また、スズ修飾とは異なる方法で化学修飾したゼオライトについても、高プロトン導電性発現の可能性が考えられたため、本章ではゼオライトのイオン交換能を利用した数種のイオン交換型ゼオライトも併せて調製し評価を行った。

2.3 化学修飾ゼオライトの調製とイオン導電性評価

2.3.1 実験方法

2.3.1.1 各種ゼオライトの調製

本研究では、プロトン導電性の向上を目的に、1)プロトン置換ゼオライト、2)多価カチオン交換 Y 型ゼオライト、3)スズ修飾ゼオライトの三種のゼオライトを調製した。

1)のプロトン置換ゼオライトには、Y 型ゼオライト(東ソー HSZ-330HUA)、モルデナイト(東ソー HSZ-640HOA, 690HOA)および ZSM-5(東ソー HSZ-820HOA)の三種のプロトン置換ゼオライトを用いた。それぞれの結晶構造を Fig.2-3 に示す⁸¹⁾。Y 型ゼオライトはイオン交換が容易であり、また細孔中の水和水量が他のゼオライトに比べて多いため高プロトン導電性が期待できる。モルデナイトは耐酸性が高いため、酸処理を伴う化学修飾が容易である。またプロトン導電体としての報告例が最も多いゼオライトでもある。特にモルデナイトについては、今回 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 18 および 240 の 2 種について検討した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加はイオン交換容量および固体酸量の減少に繋がる反面、固体酸強度の増大に繋がり固体酸触媒活性が高まることが報告されている。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を上げることで、ゼオライトに疎水性を付与し、メタノールに対する低親和性が期待される。ZSM-5 もモルデナイト同様、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高い高シリカゼオライトであるが、細孔径がモルデナイトに比べ小さい特徴をもつ(Table 2-2)。

2)の多価カチオン交換 Y 型ゼオライトについては、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (いずれも WAKO 特級試薬)を用いて、Y 型ゼオライトのナトリウムイオンをカルシ

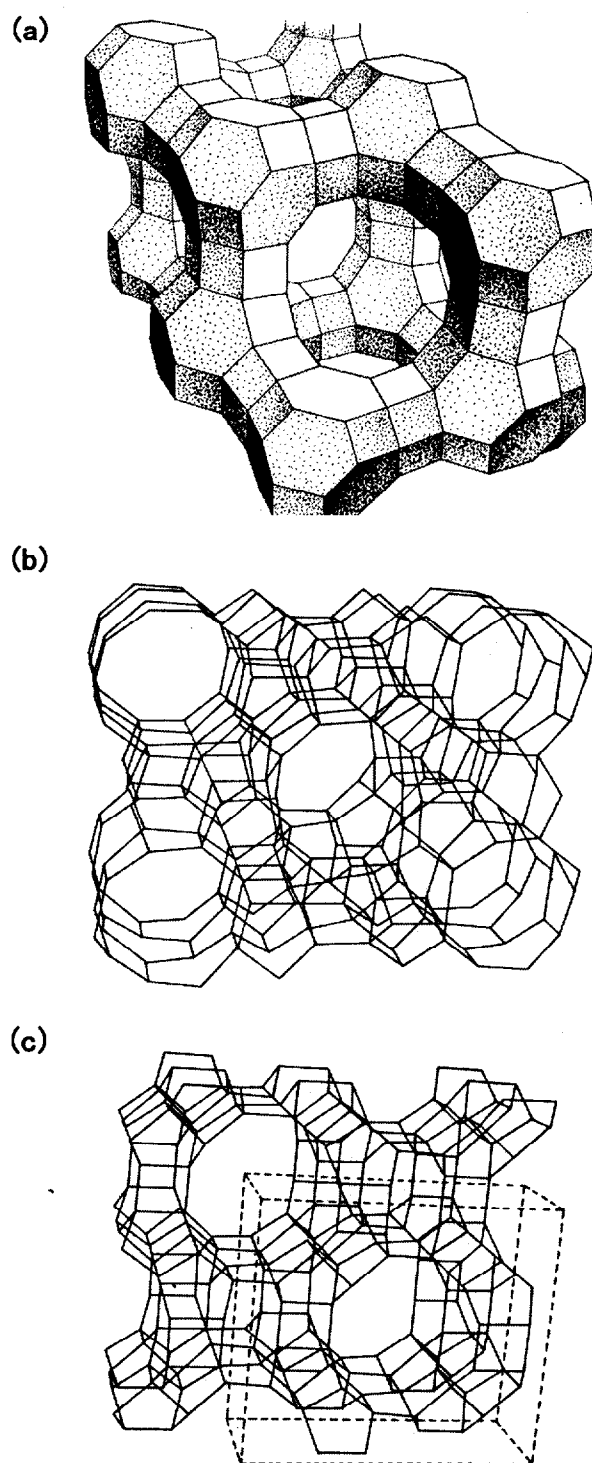
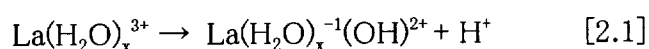
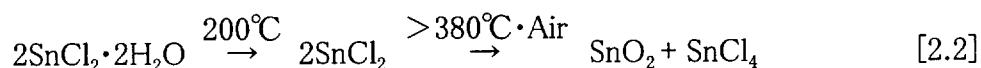


Fig.2-3 Structure of (a)Y-type zeolite, (b)Mordenite, (c)ZSM-5⁸¹⁾.

ウムイオンおよびランタンイオンでそれぞれイオン交換した^{82,83)} (Fig.2-4)。それぞれのイオン交換率は ICP 測定の結果、いずれも 90%を超えていることを確認している。ゼオライトを多価カチオン交換することで、式[2.1]に示すような多価カチオンの加水分解に伴うプロトンの生成が期待される⁸⁴⁾。



3)のスズ修飾モルデナイトは、N. Knudsen らの方法を参考に調製した(Fig.2-5)。Sn(II)の加水分解は pH1.7～pH13 の広範囲で起こるため⁸⁵⁾、修飾処理が容易な含浸法を利用することができない。そこで本研究では固相反応(溶融法)を利用し、式[2.2]で表される反応を通じて、モルデナイトのスズ修飾を行い、高プロトン導電性ゼオライトの調製を目指した。求めた抵抗値から式[2.3]に従いイオン伝導度 σ [S/cm]を算出した。



$$\sigma = 1 / R (1 / S) \quad [2.3]$$

R：試料抵抗値、l：電極間距離、S：電極面積

2.3.1.2 イオン導電率測定

ゼオライト粉末試料を金型で直径 20mm、厚さ約 1.5mm のペレットに成形した後、2.5ton/cm²、2 分間静水圧加圧し、ペレット試料を作製した。カーボンブラックを両面に塗布し、白金黒付白金箔で集電をとり、交流インピーダンス法により抵抗値を求めた (Solartron SI1260/Solartron SI1287)。本方法において印加する交流電圧を試料の抵抗値に従い、0.03V～0.5V の範囲で設定した。測定は室温、相対湿度 100%の条件

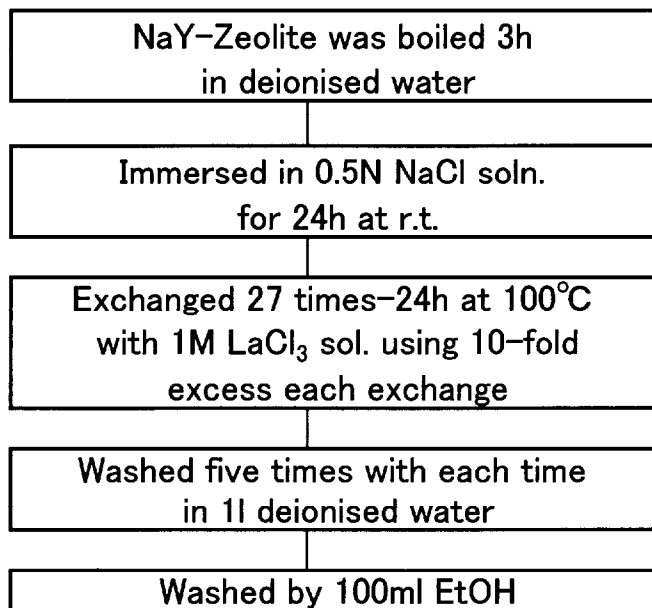


Fig.2-4 Preparation procedure of cation exchanged Y-type zeolite.

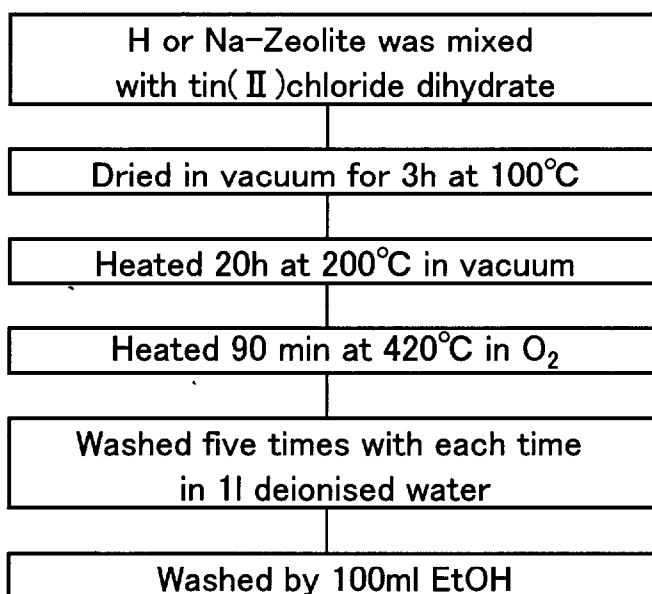


Fig.2-5 Preparation procedure of tin modified zeolite.

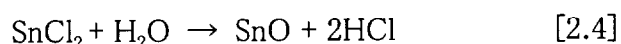
下で行い、抵抗値は低周波側で実軸と交わる点を採用した。また、ノイズの除去を目的に、各装置の電源にノイズフィルター(NF Electronic Ins. NT-500)を接続した。

2.3.1.3 物性評価

各ゼオライトの結晶構造を XRD(Rigaku RINF2100)にて解析した。測定条件を 40kV/30mA に設定し、X 線源に CuK α 線を使用した。

2.3.2 結果と考察

ゼオライトの特性はその結晶構造に由来するところが大きい。そのため、ゼオライトの特性を有効に活用する上でも、各処理に伴う結晶構造変化を把握することは非常に重要となるため、X 線回折により各修飾ゼオライトの構造解析を行った(Fig.2-6)。その結果、多価カチオン交換による結晶構造への影響は見られなかったが(Fig.2-6(a))、スズ修飾による影響として、どのゼオライトを基材に用いたときも、スズによる修飾後、結晶ピークがブロードになり、さらに二酸化スズのピークが新たに観察された(Fig.2-6(b))。結晶ピークがブロードになった理由としては、調製時の熱処理において式[2.4]の反応で発生する塩酸によりゼオライトの結晶構造が破壊された可能性が考えられる。



基材の違いによる影響については、モルデナイトの結晶構造が他のゼオライトに比べ、若干保たれていることが分かり、また、酸化スズのピークもモルデナイトで最も明瞭に観察された。

Fig.2-7(a)に各プロトン置換型ゼオライトのイオン導電率を示す。各ゼオライトとも $10^{-4}\text{S/cm} \sim 10^{-5}\text{S/cm}$ を示した。これは日比野ら⁴⁸⁾の報告(モルデナイト: $1.2 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ at r.t.)とほぼ一致する。ゼオライト構造の違いによるイオン導電率への影響について、本実験では顕著な違いを見ることはできなかった。ゼオライト構造の違いにより、イオン

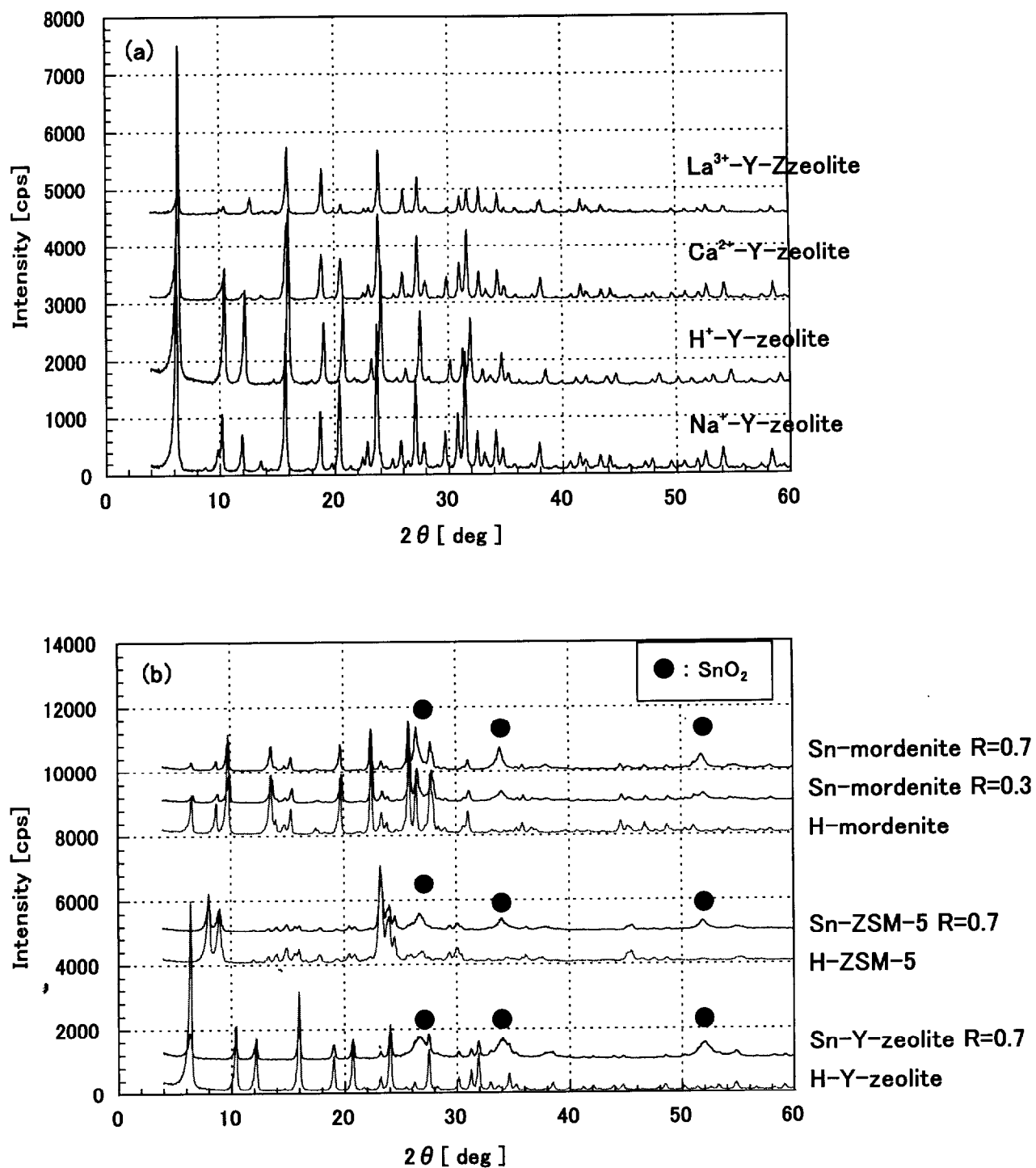


Fig.2-6 X-ray diffraction patterns of (a)cation exchanged Y-type zeolite, (b)tin modified mordenite.

交換サイト数やサイト位置あるいは電場の強さに起因するイオン導電性の違いが予想されたが、大きな違いは見られなかった。一方、結晶構造が同じで $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比のみ異なるモルデナイトについては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 240 と大きいシリカライトなモルデナイトについて 10^{-4}S/cm を超える高いイオン導電率が得られた(Fig.2-7(b))。これらの結果から、ゼオライトのイオン導電は、結晶構造の違いに起因する吸着水量や静電場のみに依存せず、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の差に起因すると考えられる固体酸特性をはじめとする化学的特性にも大きく影響を受ける可能性が見出された。

Fig.2-8 に各種プロトン置換型ゼオライトをスズ修飾したときのイオン導電率を示す。モルデナイトをスズ修飾するとそのイオン導電率は一桁近く向上したが、Y 型ゼオライトについてはスズ修飾の効果が全く見られなかった。この結果は、基材ゼオライトの違いに基づくスズの修飾効果の差を示すものだが、前の X 線回折 (Fig.2-6(b)) に示したとおり、スズ修飾によりモルデナイトの結晶構造が他のゼオライトに比べ維持できていたことから、各スズ修飾ゼオライトに見られたイオン導電率の違いは基材ゼオライトの結晶構造に起因する特性に依存しているものと考えられる。スズ修飾モルデナイトに高いイオン導電性が見られた理由として、その一つにスズ修飾処理によりゼオライト表面に酸化第二スズの微粒子が多分散し、バルク状酸化スズに比べイオン導電チャンネル数が増大したことが考えられる。しかし、モルデナイト以外のゼオライトについても、スズ修飾後の表面積がいずれも $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上と高い値を維持していることから (Table2-3)、他のゼオライトにも二酸化スズが多分散していることが予想され、モルデナイトが単に、二酸化スズの高表面積反応場として利用されているのではなく、モルデナイト独自の特性が二酸化スズの析出・安定化に利用されていることが考えられる。しかし、N. Rao らはモルデナイト上に析出する二酸化スズをプロトン導電を妨げる要因と考え、 $[\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ のイオン交換によりプロトン導電が促進するものと報告している。しかし、モルデナイトに比べイオン交換に適する Y 型ゼオライトについて、今回の実験では、スズの修飾効果が見られなかったことから、 $[\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ のイオン交換のみが

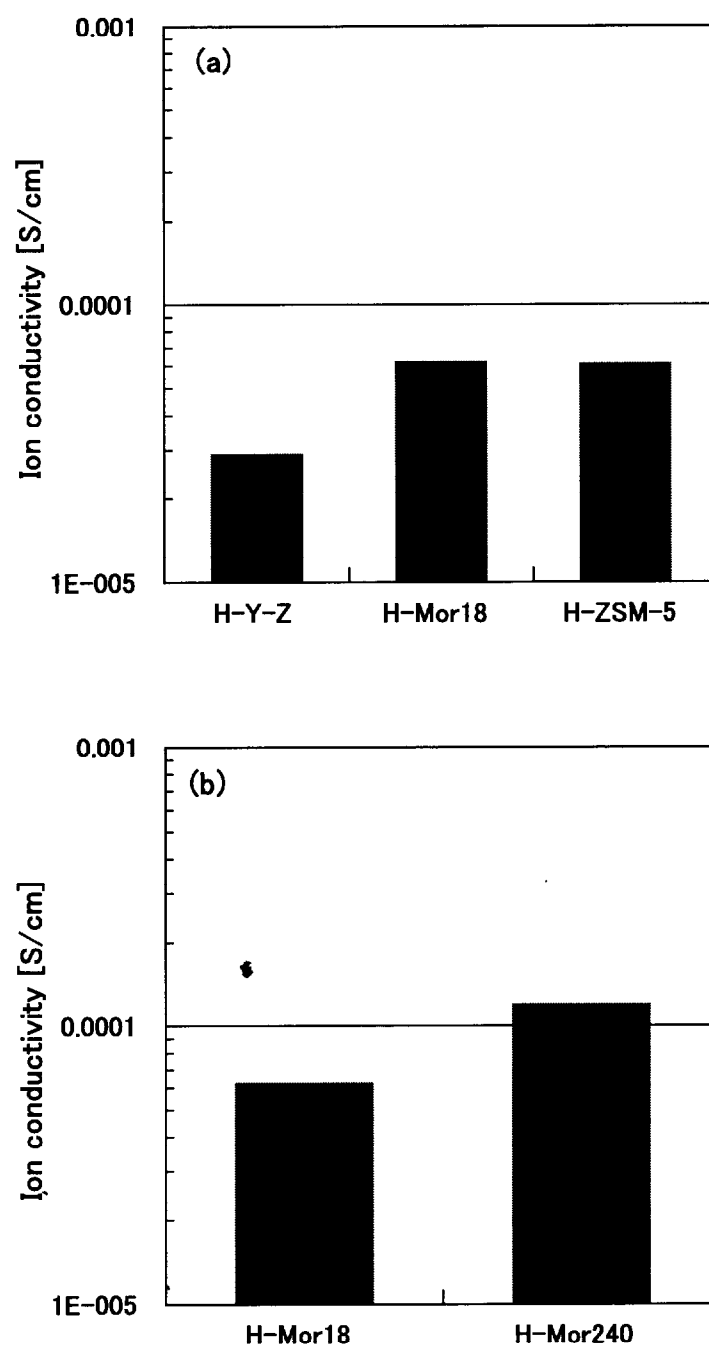


Fig.2-7 Ion conductivity measured at 298K of (a)proton substituted zeolite(Y-type zeolite, mordenite, ZSM-5), (b) proton substituted mordenite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18, 240$).

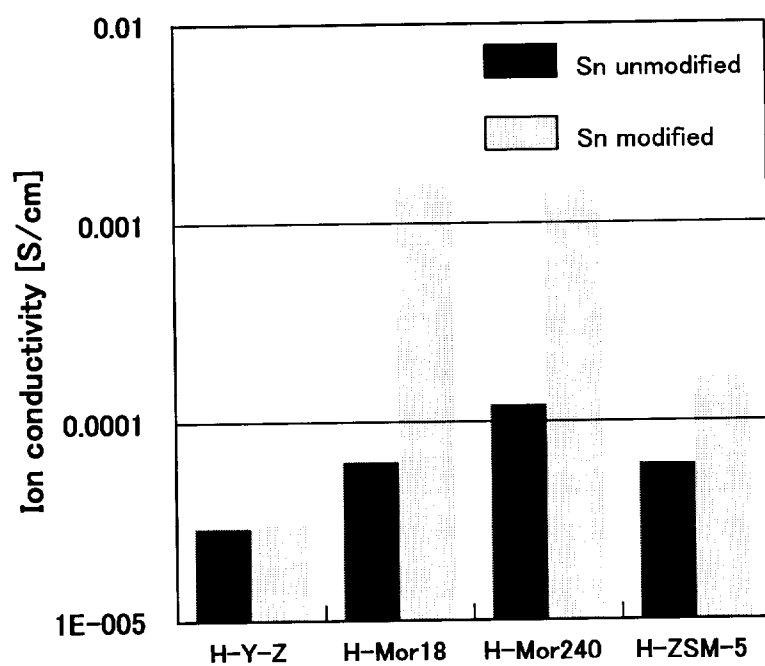


Fig.2-8 Effect of tin modification to the Ion conductivity measured at 298K in proton substituted zeolites.

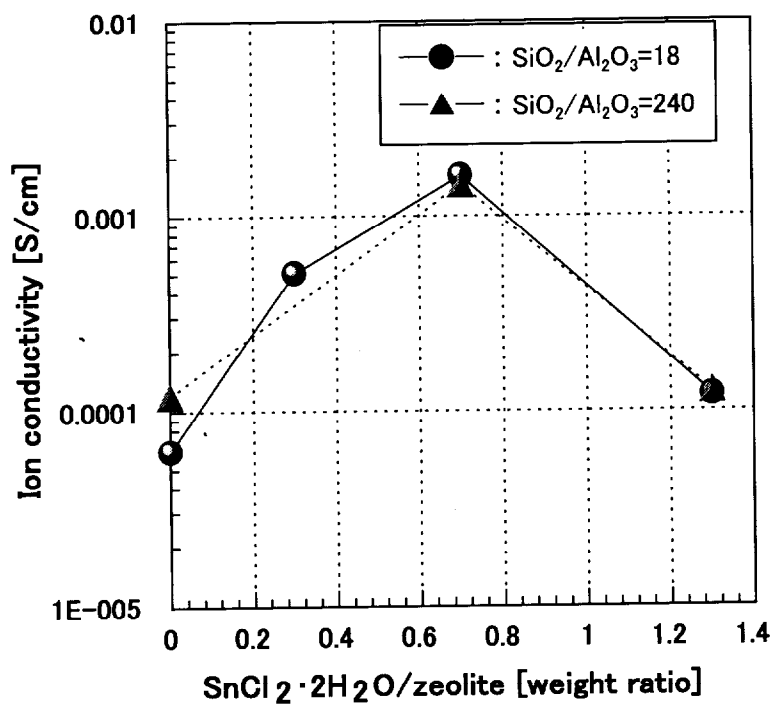


Fig.2-9 Effect of R value(SnCl₂·2H₂O/zeolite) to Ion conductivity measured at 298K in tin modified mordenite.

Table 2-3 Surface area of tin modified zeolites

Substrate	R=SnCl ₂ ·2H ₂ O/zeolite	Surface area [m ² /g]		②/①
		before Sn modified:①	after Sn modified:②	
H-mordenite(Si/Al=18)	0.3	394	282	72
H-mordenite(Si/Al=18)	0.7	394	218	55
H-mordenite(Si/Al=18)	1.3	394	238	60
H-mordenite(Si/Al=240)	0.3	457	314	69
H-mordenite(Si/Al=240)	0.7	457	234	51
H-mordenite(Si/Al=240)	1.3	457	249	54
H-Y-zeolite	0.7	515	347	67
H-ZSM-5	0.7	299	237	79

プロトン導電の発現理由であることには疑問が残る。スズ修飾によるプロトン導電性発現の他の理由としては、ゼオライト結晶構造の部分的な崩壊によりゼオライトの電気的な中和が崩れ、新たなプロトン(H^+)またはヒドロニウムイオン(H_3O^+)による配位が起こり、これがプロトン導電に寄与している可能性やスズ酸化物とゼオライトの界面における新たなプロトン伝導サイトの発現の可能性が考えられるが、モルデナイトへのスズ修飾量を増やしたとき、出発原料であるスズ原子の組成比にイオン導電性が比例していないことから(Fig.2-9)、上記仮定にも疑問が残る。このため、スズ修飾モルデナイトのプロトン導電メカニズムの解明のためには、スズの修飾状態の特定のほかに、モルデナイトと他のゼオライトとの物理的・化学的特性の相違点に着目した考察が必要と考えられる。

一方、多価カチオン交換 Y 型ゼオライトについては、イオン導電率に大きなバラツキがあり、イオン導電率を決定することができなかった。この原因の一つとして、多価カチオン交換 Y 型ゼオライトのイオン導電が他のゼオライト種に比べ、水の影響を大きく受け易いことが考えられる。ペレットの湿潤状態を変化させたとき、多価カチオン交換 Y 型ゼオライトのイオン導電率が大きく変動する傾向が見られたことから、本ゼオライトが水の影響を過度に受け、水がゼオライト粒子間に過剰に存在する可能性のあるペレットでのイオン導電率測定には、不適であることが考えられた。

2.3.3 まとめ

無機プロトン導電体として、ゼオライトに注目し化学修飾による高プロトン導電性ゼオライトの調製を試みた。ゼオライトのプロトン導電性の発現には、ゼオライト結晶構造の違いに伴う荷電状態の差やゼオライト独自の物理吸着水量、さらには修飾物質種やイオン交換カチオン種など、様々な要因が考えられる。その中で、スズ修飾モルデナイトには、他のゼオライトに比べ高いプロトン導電性が得られたため、電解質材料への応用が期待された。

2.4 まとめ

DMFC での利用を目的に無機プロトン導電物質のスクリーニングを行い、ゼオライトに注目し検討を行った。ゼオライトには化学修飾による高プロトン導電性の発現をはじめ、分子排除特性や独自の物理吸着水など、DMFC での効果が期待できる多くの特性を持つことが知られている。本章ではゼオライトのプロトン導電性に注目し、プロトン置換や多価カチオン交換さらにはスズ修飾を行い、ゼオライトのプロトン導電率の向上を目指した。その結果、基材にモルデナイトを用いてスズ修飾することにより、高いイオン導電率が得られた。これより、ゼオライトに対する化学修飾の最適化を図ることで、さらに高いイオン導電性が得られることが期待でき、ゼオライトの電解質材料としての可能性が考えられた。

参考文献

- 1) K.D. Kreuer, Chem. Mater., 8, 610-641(1996).
- 2) T. Norby, Solid State Ionics, 125, 1-11(1999).
- 3) K.D. Kreuer, Solid State Ionics, 94, 55-62(1997).
- 4) K.D. Kreuer, Solid State Ionics, 97, 1-15(1997).
- 5) J.L. Bjorkstam, Solid State Ionics, 125, 13-21(1999).
- 6) Y. Dobrovolsky, L. Leonova, S. Nadkhina, and N. Panina, Solid State Ionics, 119, 275-279(1999).
- 7) G. Alberti, M. Casciola, S. Cavalaglio, and R. Vivani, Solid State Ionics, 125, 91-97(1999).
- 8) F.B. Dias and J.B. Fernandes, J. Power Sources, 74, 1-7(1998).
- 9) X. Glipa, J-M. Leloup, D.J. Jones and J. Roziere, Solid State Ionics, 97, 227-232(1997).
- 10) E. Jaimez, G.B. Hix, and R.C.T. Slade, Solid State Ionics, 97, 195-201(1997).
- 11) U.B. Mioc, S.K. Milonjic, D. Malovic, V. Stamenkovic, Ph. Colomban, M.M. Mitrovic, and R. Dimitrijevic, Solid State Ionics, 97, 239-246(1997).
- 12) N. Giordano, P. Staiti, A.S. Arico, E. Passalacqua, L. Abate, and S. Hocevar, Electrochimica Acta, 42, 1645-1652(1997).

- 13) N. Giordano, P. Staiti, S. Hocevar, and A.S. Arico, *Electrochimica Acta*, 41, 397-403(1996).
- 14) G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, and T. Rega, *Solid State Ionics*, 5, 1809-1812(1995).
- 15) G. Vaivars, J. Kleperis, and A. Lusiš, *Solid State Ionics*, 61, 317-321(1993).
- 16) Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo, *Solid State Ionics*, 66, 53-59(1993).
- 17) M. Casciola, F. Marmottini, and A. Peraio, *Solid State Ionics*, 61, 125-129(1993).
- 18) R.C.T. Slade, H. Jinku, and J.A. Knowles, *Solid State Ionics*, 50, 287-290(1992).
- 19) M. Casciola, S. Chielì, U. Costantino and A. Peraio, *Solid State Ionics*, 46, 53-59(1991).
- 20) U. Mioc, M. Davidovic, N. Tjapkin, Ph. Colomban, and A. Novak, *Solid State Ionics*, 46, 103-109(1991).
- 21) R.C.T. Slade and J.A. Knowles, *Solid State Ionics*, 46, 45-51(1991).
- 22) N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 255-256(1990).
- 23) E.K. Andersen, I.G.K. Andersen, and E. Skou, *Solid State Ionics*, 27, 181-187(1988).
- 24) S. Deniard-Courant, Y. Piffard, P. Barboux, and J. Livage, *Solid State Ionics*, 27, 189-194(1988).
- 25) M. Pham-Thi and Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 17, 295-306(1985).
- 26) W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1, 231-249(1980).
- 27) B. Hilczer, M. Polomska, and A. Pawłowski, *Solid State Ionics*, 125, 163-169(1999).
- 28) L. Kirpichnikova, A. Pawłowski, M. Polomska, and B. Hilczer, *Solid State Ionics*, 125, 171-175(1999).
- 29) P. Zetterstrom, A.V. Belushkin, R.L. McGreevy, and L.A. Shuvalov, *Solid State Ionics*, 116, 321-329(1999).
- 30) V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, and L.G. Simonova, *Solid State Ionics*, 118, 317-323(1999).
- 31) V.G. Ponomareva and G.V. Lavrova, *Solid State Ionics*, 106, 137-141(1998).
- 32) A.B. Yaroslavtsev, V.F. Chuvaev, and R. Sonntag, *Solid State Ionics*, 97,

- 277-280(1997).
- 33) S.H. Haile, P.M. Calkins, and D. Boysen, *Solid State Ionics*, 97, 145-151(1997).
 - 34) S.M. Haile, G. Lentz, K.-D. Kreuer, and J. Maier, *Solid State Ionics*, 77, 128-134(1995).
 - 35) R. Hinrichs, G. Tomandl, and J.A.H. da Jornada, *Solid State Ionics*, 77, 257-262(1995).
 - 36) D.J. Jones, J.-M. Leloup, Y. Ding and J. Roziere, *Solid State Ionics*, 61, 117-123(1993).
 - 37) Ph. Colomban, M. Pham-Thi, and A. Novak, *Solid State Ionics*, 20, 125-134(1986).
 - 38) G.W. Schafer, H.J. Kim, and F. Aldinger, *Solid State Ionics*, 77, 234-239(1995).
 - 39) G.C. Farrington and J.L. Briant, *Mat. Res. Bull.*, 13, 763-773(1978).
 - 40) M.E. Franke and U. Simon, *Solid State Ionics*, 118, 311-316(1999).
 - 41) Robert C.T. Slade, Gary B. Hix and B. Ducourant, *Solid State Ionics*, 99, 233-239(1997).
 - 42) 栗田聡、王正宝、佐野康治、川上雄資、上松和義、佐藤峰夫, *日本化学会誌*, 6, 456-460(1997).
 - 43) M.B. Sayed, *Zeolite*, 16, 157-163(1996).
 - 44) N. Rao, T.P. Andersen, and P. Ge, *Solid State Ionics*, 72, 334-337(1994).
 - 45) G.B. Hix, Y. Rouillard, R.C.T. Slade and B. Ducourant, *J. Mater. Chem.*, 4, 1921-1926(1994).
 - 46) G.B. Hix, R.C.T. Slade K.C. Molloy and B. Ducourant, *J. Mater. Chem.*, 4, 1913-1920(1994).
 - 47) N. Knudsen, E.K. Andersen, I.G. Krogh Andersen, P. Norby and E. Skou, *Solid State Ionics*, 61, 153-161(1993).
 - 48) T. Hibino, T. Akimoto and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 67, 71-76(1993).
 - 49) I.G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, N. Knudsen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 46, 89-93(1991).
 - 50) J. Kjar and S.Y.-Andersen, *Proc. of IECEC*, pp. 542-545(1991).
 - 51) N. Knudsen, E. Krogh Andersen, I.G. Krogh Andersen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 35, 51-55(1989).
 - 52) N. Knudsen, E.K. Andersen, I.G. Krogh Andersen and E. Skou, *Solid State Ionics*,

- 28-30, 627-631(1988).
- 53) M. Lal, C.M. Johnson and A.T. Howe, *Solid State Ionics*, 5, 451-454(1981).
 - 54) 牧田研介、野上正行、阿部良弘, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, 105, 595-599(1997).
 - 55) G. Li, M. Nogami, and Y. Abe, *Solid State Ionics*, 83, 209-214(1996).
 - 56) 河村賢一、細野秀雄、川副博司、松波紀明、阿部良弘, *J. Ceramic Society of Japan*, 104, 688-690(1996).
 - 57) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga, and L.L. Hench, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 144-147(1996).
 - 58) L.L. Hench, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L64-L65(1995).
 - 59) Y. Abe and H. Shimakawa, *J. Non-Crystalline Solids*, 51, 357-365(1982).
 - 60) 辰巳敬, *機能材料*, 20, 16-23(2000).
 - 61) 丹羽幹, *PETROTECH*, 20, 897-902(1997).
 - 62) 岩見吉博、中島雄介、佐野康治、川上雄資, *日本化学会誌*, 7, 617-623(1996).
 - 63) M. Sawa, K. Kato, K. Hirota, M. Niwa, and Y. Murakami, *Applied Catalysis*, 64, 297-308(1990).
 - 64) S. Namba, N. Hosonuma and T. Yashima, *J. Catalysis* 72, 16-20(1981).
 - 65) D. Barthomeuf and R. Beaumont, *J. Catalysis*, 30, 288-297(1973).
 - 66) A.P. Bolton, *J. Catalysis* 22, 9-15(1971).
 - 67) M. Lefrancois and G. Malbois, *J. Catalysis*, 20, 350-358(1971).
 - 68) J.W. Ward, *J. Catalysis*, 16, 386-390(1970).
 - 69) T. Yashima, H. Ahmad, K. Yamazaki, M. Katsuta and N. Hara, *J. Catalysis* 16, 273-280(1970).
 - 70) K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Physical Chemistry*, 74, 2710-2713(1970).
 - 71) J.W. Ward, *J. Catalysis*, 13, 321-327(1969).
 - 72) J.W. Ward, *J. Catalysis*, 11, 238-250(1968).
 - 73) J.W. Ward, *J. Catalysis*, 11, 251-258(1968).
 - 74) J.W. Ward, *J. Catalysis*, 10, 34-46(1968).
 - 75) S.E. Tung and E. Mcininch, *J. Catalysis*, 10, 166-174(1968).
 - 76) J.W. Ward, *J. Catalysis*, 9, 225-236(1967).
 - 77) J.V. Smith, J.M. Bennett and E.M. Flanigen, *Nature*, 215, 241-244(1967).
 - 78) H.S. Sherry, *J. Physical Chemistry*, 70, 1158-1168(1966).
 - 79) 山本登、大森勇吾、出丸嘉孝, *石油学会誌*, 9, 30-34(1966).

- 80) J.B. Uytterhoeven, L.G. Christner and W.K. Hall, J. Physical Chemistry, 69, 2117-2126(1965).
- 81) ゼオライトの最新応用技術, CNC, p.67.
- 82) 荒井弘通, 触媒, 19, 365-372(1977).
- 83) H.S. Sherry, Ion Exchange (ed J.A. Marinsky), 2, p.89, Marcel Dekker (1969).
- 84) A.K. Cheetham, M.M.Eddy and J.M. Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1337-1338(1984).
- 85) G.シャルロー, 定性分析化学Ⅱ, p.333

第3章 ゼオライト-ポリマー複合膜の作製と評価

3.1 緒言

2章で示したゼオライト独自の特性を利用できる電解質膜を作製するために、高分子バインダーを用いて多量のゼオライト粒子を含有する柔軟な自己保持膜の作製を目指す。

現在、無機粒子の特性の利用を目的とした複合膜(複合体)の例として、ゼオライトの高選択性を利用し、エタノール水溶液の pervaporation や窒素中に存在する酸素の選択分離等を目的にした複合膜の研究が多く報告されている¹⁻¹³⁾。また、無機粒子をポリマーバインダーで保持した膜を燃料電池用電解質として利用した研究も幾つか報告されている¹⁴⁾。しかし、多量の無機粒子を保持する複合膜については、無機物と高分子バインダーとの親和性の低さや膜作製時の無機物の沈降に伴う無機粒子不均一相の形成など多くの問題があり、複合膜化により無機物の特性を十分に利用できない傾向にある。また、無機物の集塊が膜のピンホール発生の原因にもなっている。

そこで今回は、ゼオライト粒子が均一に分散した複合膜の作製を第一の目標に検討を行った。ゼオライトを保持するバインダーには、耐熱性、化学的安定性に優れ、また調製過程での利点の大きい、相溶性などを条件に検討を行った。

3.2 ポリマーバインダーのスクリーニングと複合膜の作製

3.2.1 実験方法

Table 3-1 に、検討した4種の高分子と製膜時に用いた溶媒の組み合わせを示す。PBI:Polybenzimidazole(Aldrich)は耐熱性エンジニアリングプラスチックとして広く使用されており、PEFC 用電解質膜にも応用されている。PVdF¹⁵⁾:Poly(vinylidene fluoride)(呉羽化学 KF ポリマー)およびPTFE:Polytetrafluoroethylene(Aldrich)は、リチウムイオン二次電池用電極シートとしての実績がある。また、HSBR:Hydrated Styrene Butadiene Rubber(JSR DYNARON 1320P)は、ブタジエンの水素化により化学安定性

を高めたスチレンーブタジエン系ゴム^{16,17)}である。また、各バインダーは常温での相溶性(PTFE については分散)を満たしている。ポリマーバインダーのスクリーニングは、ゼオライト粒子/バインダー(80wt%/20wt%)の複合膜を作製し、その製膜状態を評価することで行った。

複合膜の製膜方法を Fig.3-1 に示す。製膜方法には、多くの膜を容易に、かつ、短時間に作製することができるキャスト法を採用した。具体的には、ポリマーバインダーを適当な溶剤に分散させた後、ゼオライトを同じ溶剤にあらかじめ攪拌していたものと混合する。混合した溶液をスターラーで十分に攪拌した後、フィンガー式超音波ホモジナイザーで攪拌した。得られたゼオライトとバインダーの混合物を、溶剤を用いて所望の粘度に調節した後、基板に塗布し、ブレードを用いて膜厚を制御した。常温常圧下で乾燥後、膜を基板から剥離し、蒸留水中で保存した。本製膜方法は、ドクターブレード法の技術を利用することを大きな特徴としている。

3.2.2 結果と考察

Fig.3-2 にバインダーにそれぞれ HSBR、PBI、PTFE を用いたときの各複合膜の外観を示す。本実験で採用したキャスト法を用いて、安定したゼオライト複合膜を得るための主な条件としては、いかに均一なゼオライト-ポリマー混合溶液を得ることができるかの影響が最も大きかった。均一混合溶液を得るために、バインダーの融点を考慮した攪拌温度について検討した結果、バインダーに HSBR を用いたときのみ、常温で安定な混合溶液を得ることができた。他のバインダーについてはゼオライトとバインダー間に層分離などが見られ、均一な混合溶液が得られなかった。バインダーに HSBR を用いた時、柔軟な自己保持膜の作製が可能となり、また、極性の異なるゼオライトの種類(モルデナイト、Y 型ゼオライト、ZSM-5)に関係なく柔軟な複合膜を得ることができた。Fig.3-3 は 80wt%モルデナイト-HSBR 複合膜の表面を FIB(HITACHI S-4700)で加工し、FE-SEM で観察したものであるが、ゼオライト粒子が HSBR によりモールドされており、粒子が単独で偏在していないことが確認できた。

Table 3-1 Polymer binder and its solvents in this study

Binder	Solvent
PBI	N,N-Dimethylacetamide
PVDF	N-methyl-2-pyroridon
PTFE	water (dispersing solvent)
HSBR	toluene

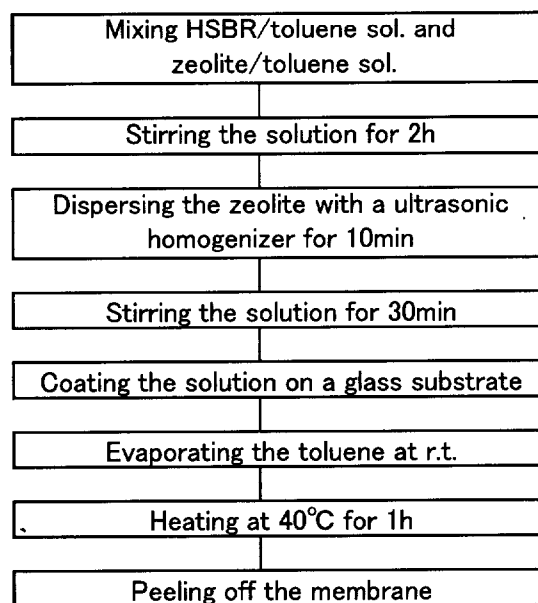


Fig.3-1 Preparation procedure of zeolite-HSBR composite membrane.

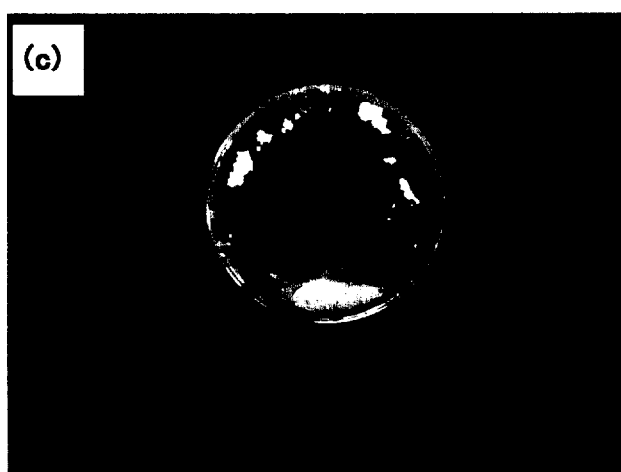
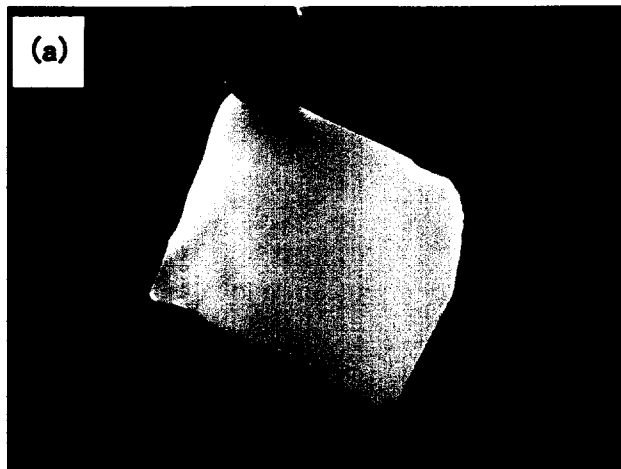


Fig.3-2 Photograph of a mordenite-polymer composite membrane.
(a)HSBR, (b)PBI, (c)PTFE.

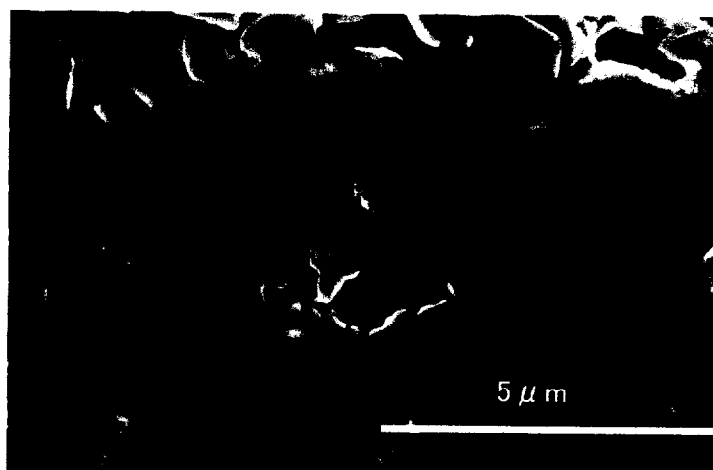
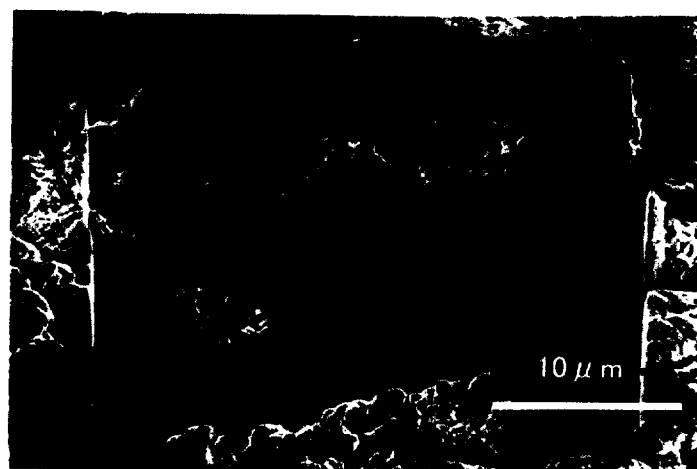


Fig.3-3 SEM photographs of H⁺-mordenite-HSBR composite membranes.

本複合膜はゼオライトの持つ特性の利用を目的としているため、ゼオライトの体積占有率を高める必要があり、今回の実験ではゼオライトの体積占有率を約 65% (重量比 80%)まで高めることが可能であった。HSBR を用いて良好な複合膜が得られた要因としては、ゴムの共重合性や分子運動性、低温での相溶性などが挙げられる。また、HSBR がゼオライト表面の極性の影響を受けにくいことも要因の一つと考えられる。今回、複合膜化が可能であった HSBR 以外のゴム系バインダーを考えたとき、NBR やシリコンゴムの可能性が挙げられる。NBR の利点としては、ニトリルと水の相互作用による水クラスターのプロトン導電チャンネルとしての利用が考えられ、シリコンゴムには耐熱性の向上がそれぞれ期待できる。

上記以外のバインダーとして、PEO(Poly(ethylene oxide))や PEI(Poly(ethylene imine))の検討も行った。これらは、構造中に陽イオンに配位力(溶媒和作用)を持つドナー原子 O または N を持つため、高分子中をカチオンが高分子のセグメント運動によって連続的に相互作用の相手を変えながら動くとされている。しかし、これらのバインダーを用いて複合膜を作製したとき、ゼオライト粒子を均一に分散することができず、また高分子自体の化学的安定性が低いこともあり、ゼオライトを保持するバインダーとして不適当と考えられた。しかし、PEO などが持つプロトン導電性を利用するために、本間ら¹⁸⁾の実験に見られる、化学修飾による PEO の安定化による電解質膜への応用も将来有望となる可能性も考えられる。

3.2.3 まとめ

製膜が容易で、膜の大面积化も可能なキャストリング法を利用して、ゼオライト-ポリマー複合膜作製の検討を行った結果、HSBR をバインダーに用いることで、柔軟な自己保持膜を得ることができた。ゼオライトの含有量についても 80wt%(63vol%)まで高めることが可能であった。

3.3 分散剤の検討

3.3.1 実験方法

Fig.3-4 にエラストマーゴムとの相性が良いとされるシランカップリング剤 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン(信越シリコーン KBM-803: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SH}$)を用いたゼオライト-HSBR 複合膜(ゼオライト含有量 80wt%)作製のフローチャートを示す。また、オレフィン用滑剤(日本油脂ファルパック L-1004)、カルボン酸含有アクリルオリゴマー(総研化学 CB301)についての検討も併せて行った。表 3-2 に各分散剤を用いたときの複合膜の調製条件を示す。

3.3.2 結果と考察

3.2 で調製したゼオライト-HSBR 複合膜を Nafion と比較したとき、機械的強度の点で大きく劣ることが分かった。そこで、膜強度の向上やゼオライト含有率の増加を目的に、種々の分散剤¹⁹⁾を用い、膜形成への影響を評価した。

シランカップリング剤の使用による複合膜形成のメカニズムを図 3-5 に示す。シランカップリング剤のアルコキシシリル基(Si-OR)が加水分解されシラノール基(Si-OH)となり、これが無機質の表面と縮合反応し Si-O-M を形成する。一方、 X は有機質と結合し、この結果、有機質と無機質を化学的に結合できる²⁰⁻²³⁾。シランカップリング剤 KBM-803 を用いて製膜した結果を Fig.3-6(a)に示す。本膜について、ゼオライト/バインダー/シランカップリング剤混合液の攪拌時に、ゼオライトの凝集が若干見られた。製膜後の膜にはピンホールが見られ、基板からの剥離性も悪かった。

一方、カルボン酸とフィラーの水素結合を利用するカルボン酸含有アクリルオリゴマー剤 CB301 および無機質高充填配合系オレフィン用滑剤 L-1004 については、前のシランカップリング剤に比べ、ゼオライトとバインダーの混合段階での層分離がさらに大きくなり、膜形成自体が困難であったが、一方、分散剤の混入方法の違いによる膜形成への影響も大きく、さらなる検討が必要である(Fig.3-6(b), (c))。

今回の検討の結果、ゼオライト-HSBR 複合膜へ分散剤を有効に利用するために

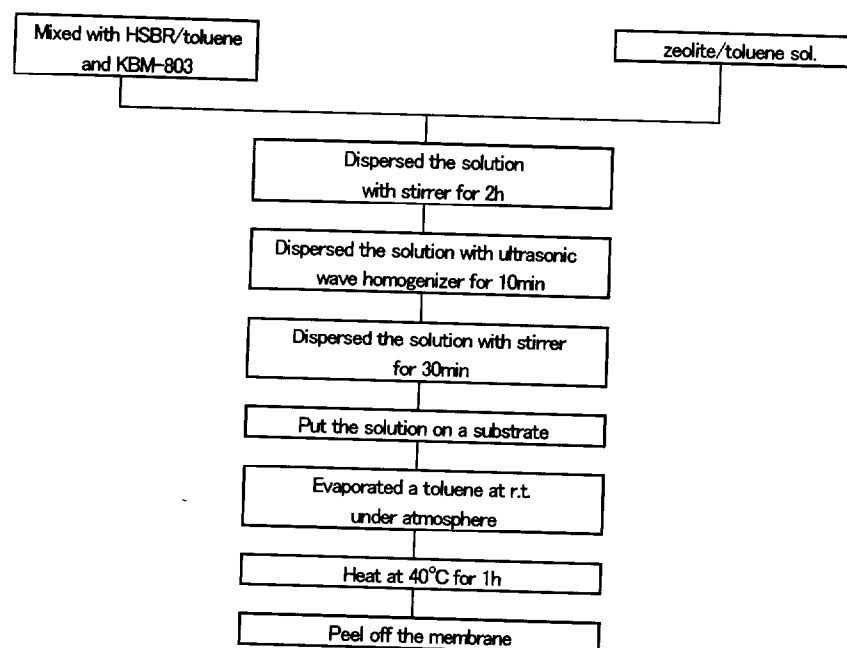
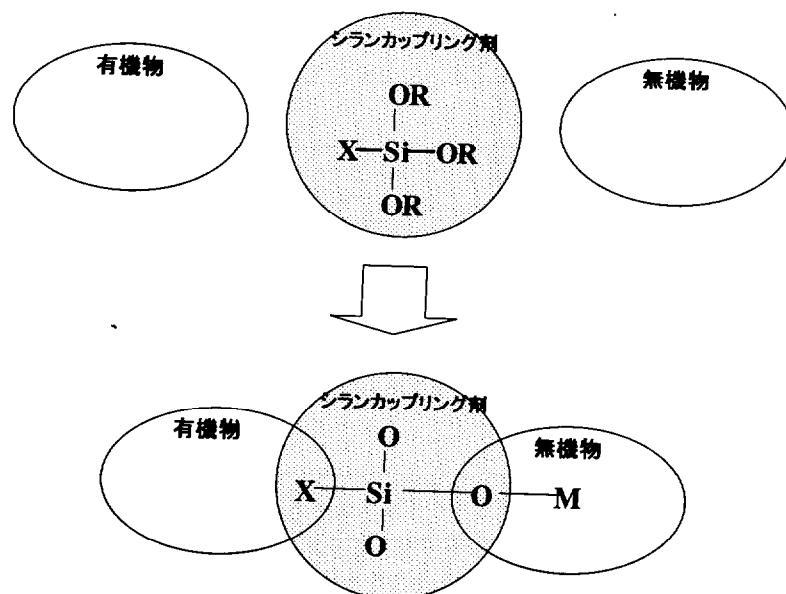


Fig.3-4 Preparation procedure of zeolite-HSBR composite membrane using



X: 各種合成樹脂などの有機質材料と化学結合する反応種(ビニル基、エポキシ基、アミノ基等)
 OR: ガラス、金属などの無機質材料と化学結合する反応種(メトキシ基、エトキシ基等)
 M: AlSiFe 等

図 3-5 シランカップリング剤を用いた無機質と有機質の結合メカニズム

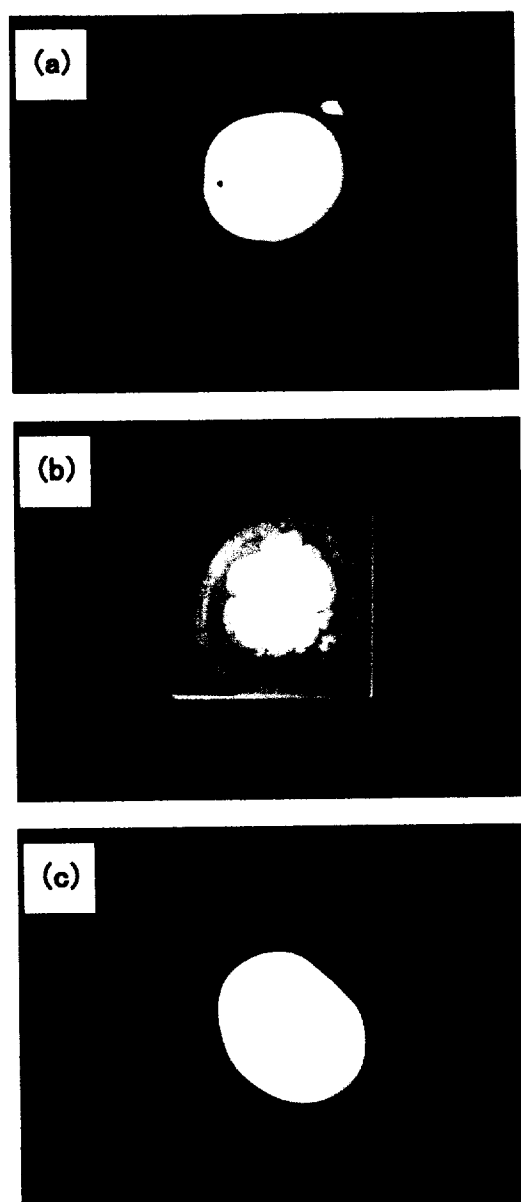


Fig.3-6 SEM photographs of mordenite-HSBR composite membranes with various dispersing materials. (a)KBM-803, (b)CB301, (c)L-1004.

表 3-2 各分散剤を用いたときのゼオライト-HSBR 複合膜の製膜条件

	KBM-803	CB-301	L-1004
ゼオライト重量比(wt%)	80	80	80
バインダー重量比(wt%)	20	20	20
分散剤量	全体の0.5wt%	ゼオライトの3倍体積容量	ゼオライトの1/10重量
溶剤	トルエン	トルエン	トルエン
攪拌温度	30	50	110
乾燥温度	r.t.	r.t.	r.t.
塗布基板	ガラス/テフロン	ガラス/テフロン	ガラス/テフロン
特徴	シランカップリング剤	カルボン酸含有アクリルオリゴマー	オレフィン用滑剤

は、製膜時に、混合液状態での各成分の層分離を抑制することが最大の課題であることが分かった。

3.3.3 まとめ

膜強度およびゼオライト体積占有率の向上を目的に、分散剤を用いて複合膜の作製を試みた。分散剤にはシランカップリング剤、オレフィン用滑剤およびカルボン酸含有アクリルオリゴマーの三種を選び検討したところ、いずれの分散剤を用いたときも満足できる複合膜を得ることができなかった。その要因としては、ゼオライト/バインダー/分散剤の混合時に、各成分の層分離が起こり、複合膜作製の必須条件である安定した混合液を得ることができなかったことが挙げられる。今後、層分離を起こさない分散剤の選択や分散剤の混入方法をはじめとする製膜方法の検討が必要である。

3.4 ゼオライト複合膜のイオン導電種の特定制

3.4.1 実験方法

乾燥および湿潤条件下にある膜のイオン導電率を測定した。また、水雰囲気下と重水雰囲気下でのイオン導電率の差を測定することで同位体効果を評価した。

イオン導電率の測定は、AC インピーダンス法²⁴⁻²⁷⁾により、いずれも室温で行った。Fig.3-7 に示す導電率測定用セルを用いて行った。セルはテフロン製ブロックを用い、電解質膜の湿潤状態をコントロールする窓を設けた。電極には白金箔に白金黒をメッキしたものを用いた^{28,29)}。測定条件を周波数 0.1~100kHz、交流電圧 30mV(膜抵抗値により 200mV まで可変)に設定した。イオン導電率の算出方法は 2.3.1 と同様である。また、ゼオライトの重水による置換は、室温にて重水で加湿した空気をゼオライト粒子を設置した 350℃の炉中に流すことで行った。

3.4.2 結果と考察

Fig.3-8 はプロトン置換モルデナイトおよびカルシウムイオン交換 Y 型ゼオライトそれぞれの HSBR 複合膜を、湿潤および乾燥条件下で測定したイオン導電率である。湿

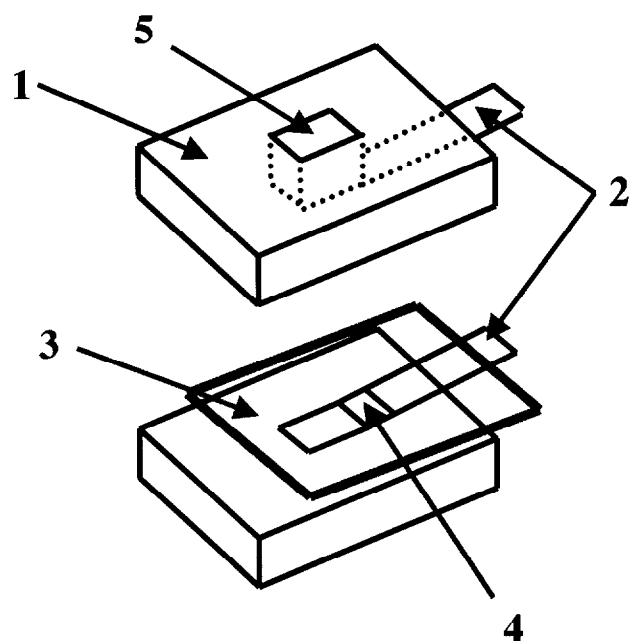


Fig.3-7 A schematic of the cell for membrane impedance measurements.
1:Teflon block, 2: Pt foil, 3: Electrolyte membrane, 4: Pt black(Electrode area)
5: R.H. adjustment window.

潤条件下でのイオン導電率が乾燥条件下に比べ 1 桁以上大きいことが分かった。ゼオライト中にアルカリ金属等の導電性イオン種が存在せず、また、ゼオライト中には移動可能な陰イオンが存在しないことを考慮したとき、室温でイオン導電率が水の影響を大きく受けたことは、複合膜の主なイオン導電種がプロトンであることを示唆している³⁰⁾。

一方、Table3-3 には各種ゼオライト-HSBR 複合膜の同位体効果を調べるために測定した、水雰囲気下および重水雰囲気下でのイオン導電率を示す。H を D で置換したとき、原子の立体配置やポテンシャルエネルギーに変化はないが、原子の質量数の違いに起因する振動エネルギーに差が生じる。同位体効果の確認方法としては、水雰囲気下と重水雰囲気下のイオン導電率の比がジウテロウムイオンとプロトンの重量比の 1/2 乗、つまり 1.4 のとき(式[3.1])、プロトンの移動が熱活性過程によるホッピングで説明できるとされる³¹⁻⁴¹⁾。

$$\omega_H / \omega_D = (m_D / m_H)^{1/2} = 2^{1/2} \quad [3.1]$$

本結果ではリファレンスとして用いた Nafion117 およびプロトン置換モルデナイト-HSBR 複合膜について、イオン導電率の比が理論値 1.4 に近い値を示した。一方、他の複合膜については、 $\sigma_{H_2O} / \sigma_{D_2O}$ が 1.4 を超える値を示したが、重水置換により明らかにイオン導電率が低下していることから、本複合膜の主なイオン導電種がプロトンであることが推測される。

プロトン導電種を直接確認する方法としては、水素濃淡電池による評価が最も適している⁴²⁻⁴⁴⁾。しかし、この評価方法を用いるためには、水素の膜中でのクロスオーバーがないことが条件となり、気体透過の可能性の高い本複合膜での適用は困難であった。しかし、上記二つの検討から、ゼオライト-HSBR 複合膜の主なイオン導電種がプロトンであると推測できる。

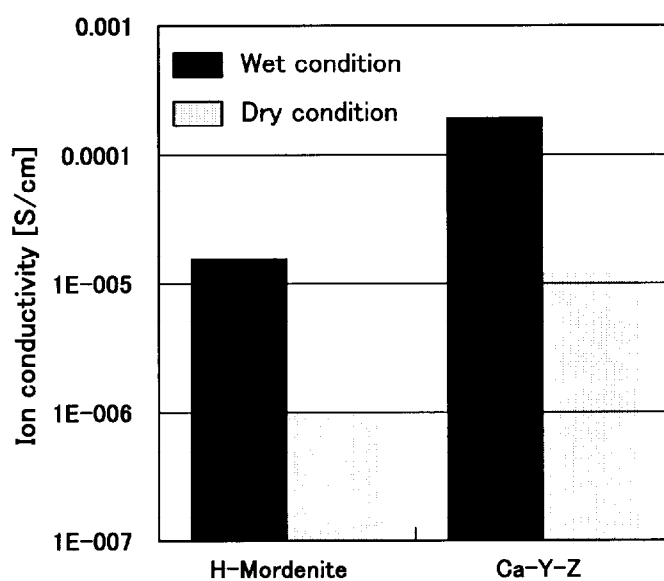


Fig.3-8 Effect of the wet condition to the ion conductivity in zeolite-HSBR composite membrane.

Table 3-3 H/D isotope effect in in zeolite-HSBR composite membrane

Sample	Conductivity [S/cm]		$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} / \sigma_{\text{D}_2\text{O}}$
	H ₂ O	D ₂ O	
Nafion	0.020	0.014	1.43
H-Mor(18)/HSBR	0.0000019	0.0000012	1.58
Sn-H-Mor(18)/HSBR	0.0000042	0.00000018	(23.3)
Ca-Y-Z/HSBR	0.00014	0.000081	1.73

3.4.3 まとめ

低温でのプロトン導電は水を介するホッピング機構で説明することができるため、イオン導電に対する水の影響を調べることで、プロトン導電の有無を推測することができる。本研究では、この水の影響に加え同位体効果を調べることで、今回調製した各種ゼオライトの HSBR 複合膜の主なイオン導電種がプロトンであることを確認した。

3.5 ゼオライト-HSBR 複合膜のイオン導電性評価

3.5.1 実験方法

3.4.1 に記載した方法で、各複合膜のイオン導電率を測定した。また、リファレンスには酸処理を施した Nafion117(Aldrich)を用いた。酸処理法としては①80℃ イオン交換水→②80℃ 3%過酸化水素水→③60℃ イオン交換水→④80℃ 0.5M 硫酸→⑤80℃ イオン交換水の順序で煮沸処理を行った。また、膜表面を SEM(JEOL JSM-5600)で観察した。

3.5.2 結果と考察

プロトン置換モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=240$)についての、ゼオライト体積占有率とイオン導電率の関係を Fig.3-9 に示す。ゼオライト体積占有率の増加に伴い、イオン導電率が指数的に向上することが分かった。各体積占有率での複合膜表面の SEM 写真(Fig.3-10)から、本複合膜のイオン導電がゼオライト粒子間の接触点に大きく依存していることが分かる。これは、HSBR を含まずペレットの状態(約 90vol%)でのイオン導電率が、複合膜中、最も高いイオン導電率(体積占有率 69%)に比べ1桁以上大きいことから推測できる。また、三次元では、理論的に空間が約 16%の球で占められると、互いに接した球がパーコレートする⁴⁵⁾ことから、本複合膜(63%)においては、イオン導電がおこる粒子同士の接触点が十分に確保できていることが予想される。

ゼオライト-HSBR 膜の AC インピーダンスプロットを Fig.3-11 に示す。理論的な半円弧は得られず、高周波数側では、円がやや潰れた形状を示し、また低周波数側で

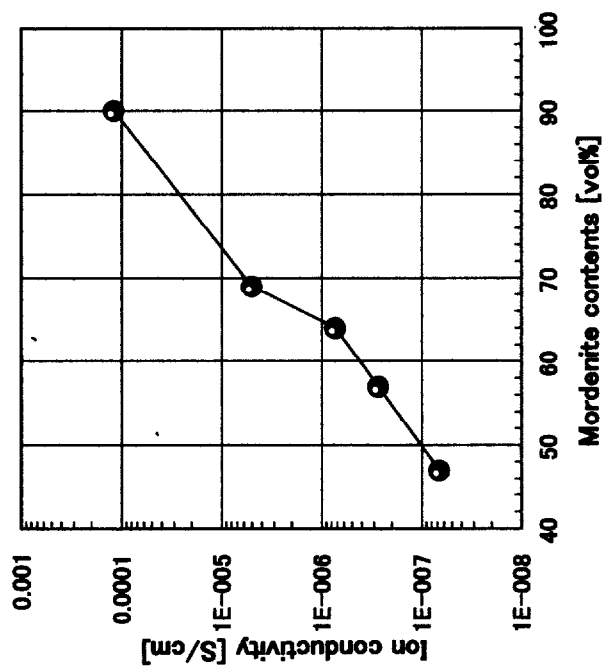


Fig.3-9 Ion conductivity measured at 298K as a function of the volume content of zeolite in H-mordenite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=240$)-HSBR composite membranes.

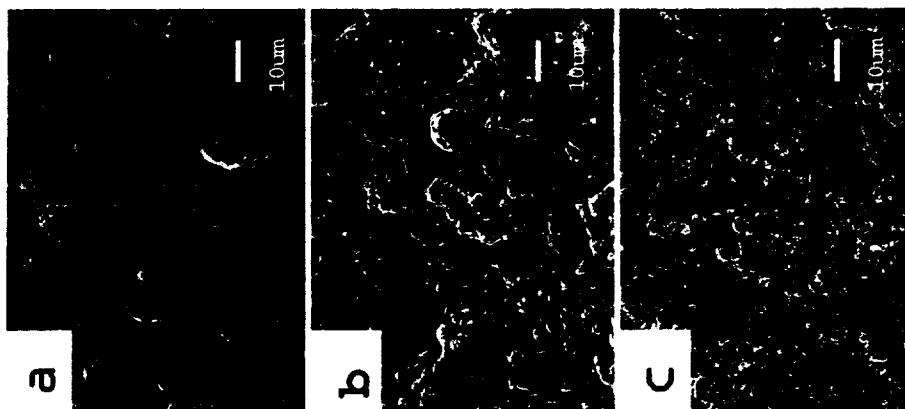


Fig.3-10 SEM photographs of H-mordenite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=240$)-HSBR composite membranes with various volume contents of mordenite : (a)46%, (b)56%, (c)68%.

はリアクタンスが増大し、プロットが円弧からずれることが観察された。本複合膜のプロットが理論的な半円弧を示さなかった理由として、その一つにイオン伝導成分の緩和時間の近さが挙げられる。複合膜のイオン伝導チャンネルとしては、ゼオライト粒子(バルク)とゼオライト/HSBR 界面の二つを考えることができるが、両者は共に、そのプロトン伝導に水を用いるため、それぞれのイオン伝導の緩和時間に差がなくなり、両成分の円弧が大きく重なったことが考えられる。もう一つの理由として、イオン導電体であるゼオライト粒子が誘電的な性質を持つことが挙げられる。イオン導電体における誘電緩和の影響を説明する方法として、Linford^{46,47)}が提唱する”C.P.E:Constant Phase Element”を用いることができる(式[3.2])。これは通常の等価回路のキャパシタンス成分を、誘電特性を考慮したパラメータ p :constant phase angle element に置き換えることで、AC インピーダンスプロットの挙動を説明するものである(Fig.3-12)。この C.P.E.を考慮したインピーダンスプロットは Fig.3-12 に見られるように高周波側の円弧の歪と低周波側のスパイクを特徴とし、Fig.3-11 の複合膜のインピーダンスプロットに近い形状を示すことから、本複合膜には誘電成分が介在していることが分かった。

$$Z_{cpe} = k[\cos(p\pi/2) - j\sin(p\pi/2)]/\omega^p \quad [3.2]$$

、 各プロトン置換ゼオライトおよびスズ修飾モルデナイトのペレットおよび HSBR 複合膜(ゼオライト含有量 80wt%)のイオン導電率を Fig.3-13 に示す。プロトン置換 Y 型ゼオライトのイオン導電率が複合膜化により 2 桁以上低下しているのに対し、プロトン置換モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$)には複合膜化に伴う大きなイオン導電率の低下は見られなかった(Fig.3-13(a))。一方、複合膜化によるイオン導電率の低下幅の小さいモルデナイトを基材に用いたスズ修飾モルデナイトについては、2 桁のイオン導電率の低下が見られた(Fig.3-13(b))。複合膜化に伴うイオン導電率の低下は、親水性・疎水性などに代表されるゼオライト表面の極性に起因するゼオライト粒子/HSBR 界面状態の違い

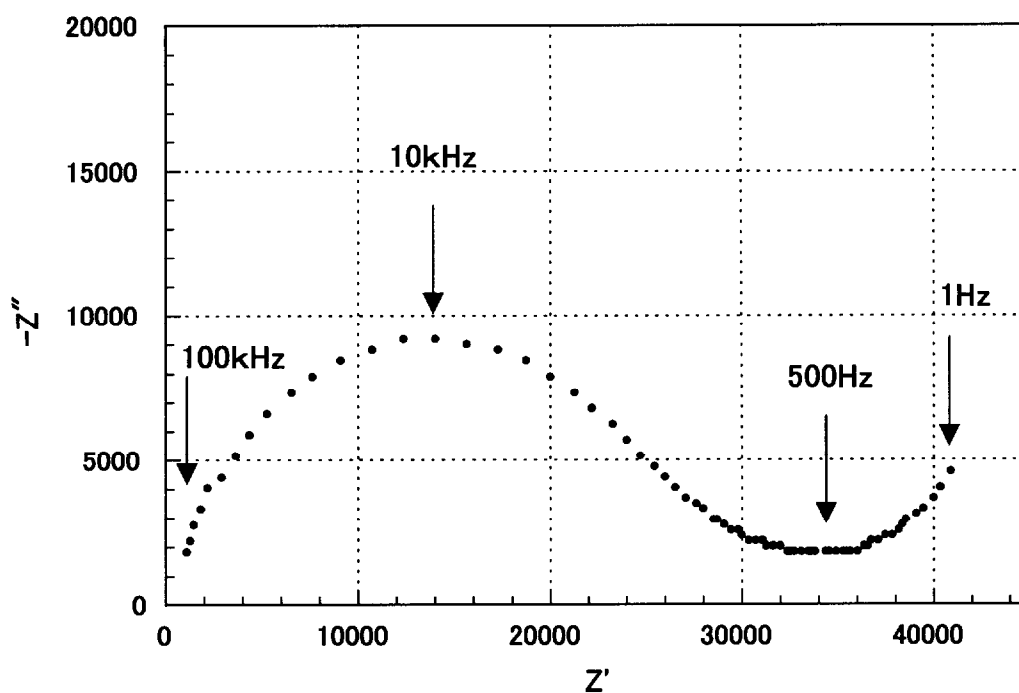


Fig.3-11 AC impedance plot of Sn-H-mordenite-HSBR composite membrane containing 80wt% zeolite particles at 298K.

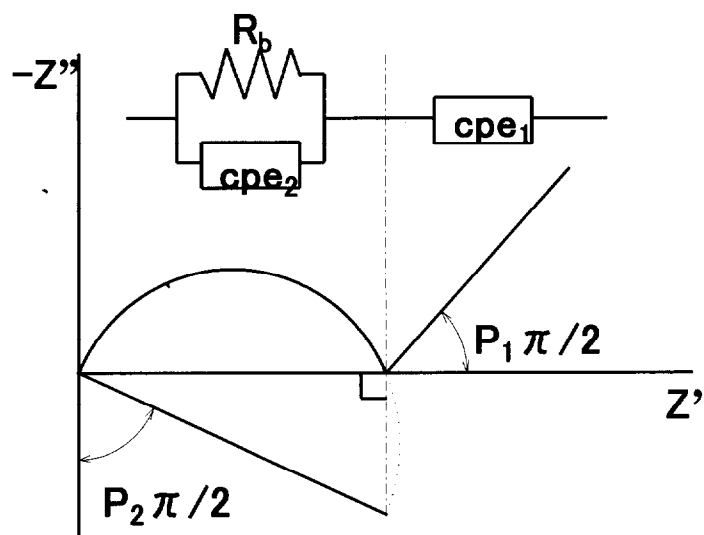


Fig.3-12 Depression of semi-circle and tilting of spike caused by replacing capacitors by constant phase elements.

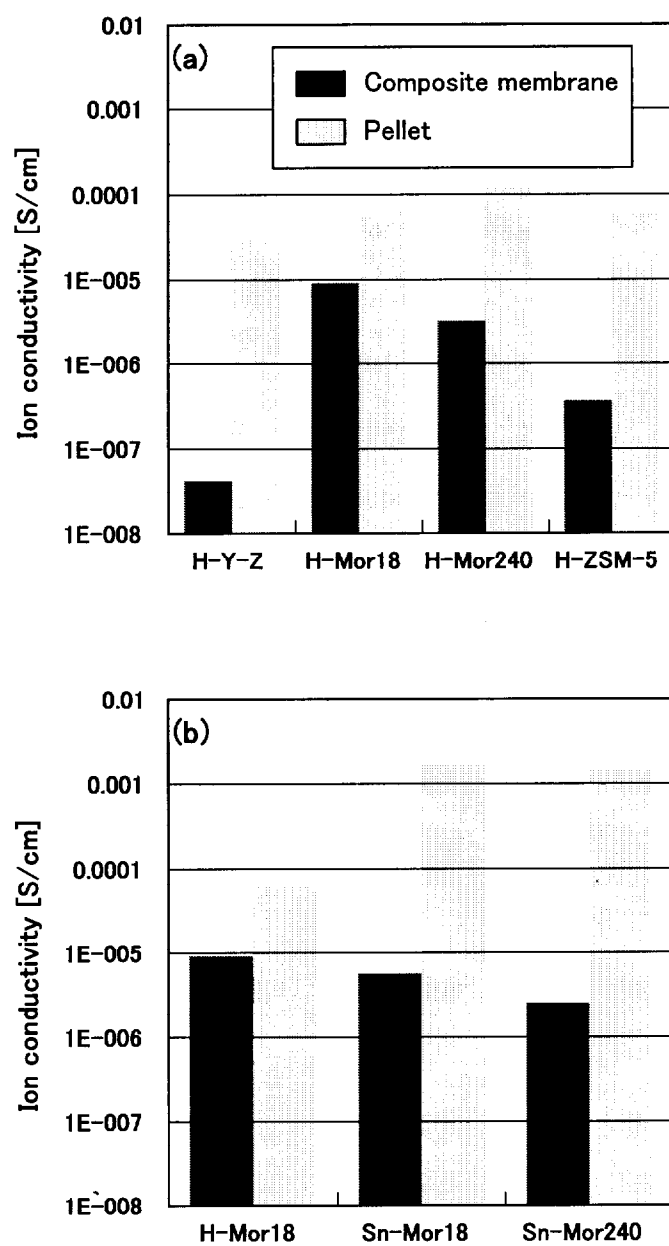


Fig.3-13 The ion conductivity of zeolites in the state of pellet and HSBR composite membrane. (a)proton substituted zeolite, (b)tin modified

いやイオン導電における水の関与の差(イオン伝導機構の違い)によるものと考えられる。

Fig.3-14 は各種ゼオライトを複合膜化したときのイオン導電率をまとめたものである。ゼオライト種(結晶構造)の違いによる影響としては、プロトン置換モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$)が最も高い値を示した(Fig.3-14(a))。このモルデナイトについて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol 比を 18 および 240 としたときの違いとして、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol 比 18 のモルデナイトが高いイオン導電率を示した(Fig.3-14(b))。この傾向はスズ修飾したときも同様であった(Fig.3-14(c))。ペレットの状態でのスズ修飾モルデナイトはゼオライト中最も高いイオン導電率を示したが(Fig.3-13(b))、複合膜化することで、基材に用いたモルデナイトとほぼ同等の値しか得ることができなかった。一方、カルシウムカチオンでイオン交換した Y 型ゼオライトについては複合膜中、最も高いイオン導電率を示し、プロトン置換 Y 型ゼオライトに比べ 2 桁以上の差が見られた(Fig.3-14(d))。しかし、プロトンの輸率の決定には至っておらず、今後の検討が必要である。

これらの結果から、各種ゼオライトの中では、プロトン置換およびスズ修飾モルデナイトを用いた複合膜のイオン導電率が高く、検討に値するゼオライト種であるといえる。

ゼオライトの複合膜化の利点として、水が多寡に存在する条件下でのイオン導電率の維持が挙げられる。ゼオライトのイオン導電性をペレットの状態で評価した時、いくつかのゼオライトについてペレットが水を多寡に含むことによるイオン導電率の急激な低下が見られた。これは、ゼオライトのイオン導電チャンネル近傍に水分子が何層にも存在することで、ゼオライトの活性点による分極作用が働かなくなったためと考えられる。HSBR がゼオライト周辺の過剰な水の存在を抑制し、イオン伝導チャンネルを確保する効果を持つ可能性が考えられる。

3.5.3 まとめ

ゼオライトのイオン伝導はゼオライト種(結晶構造)の違いに依存し、特にゼオライト

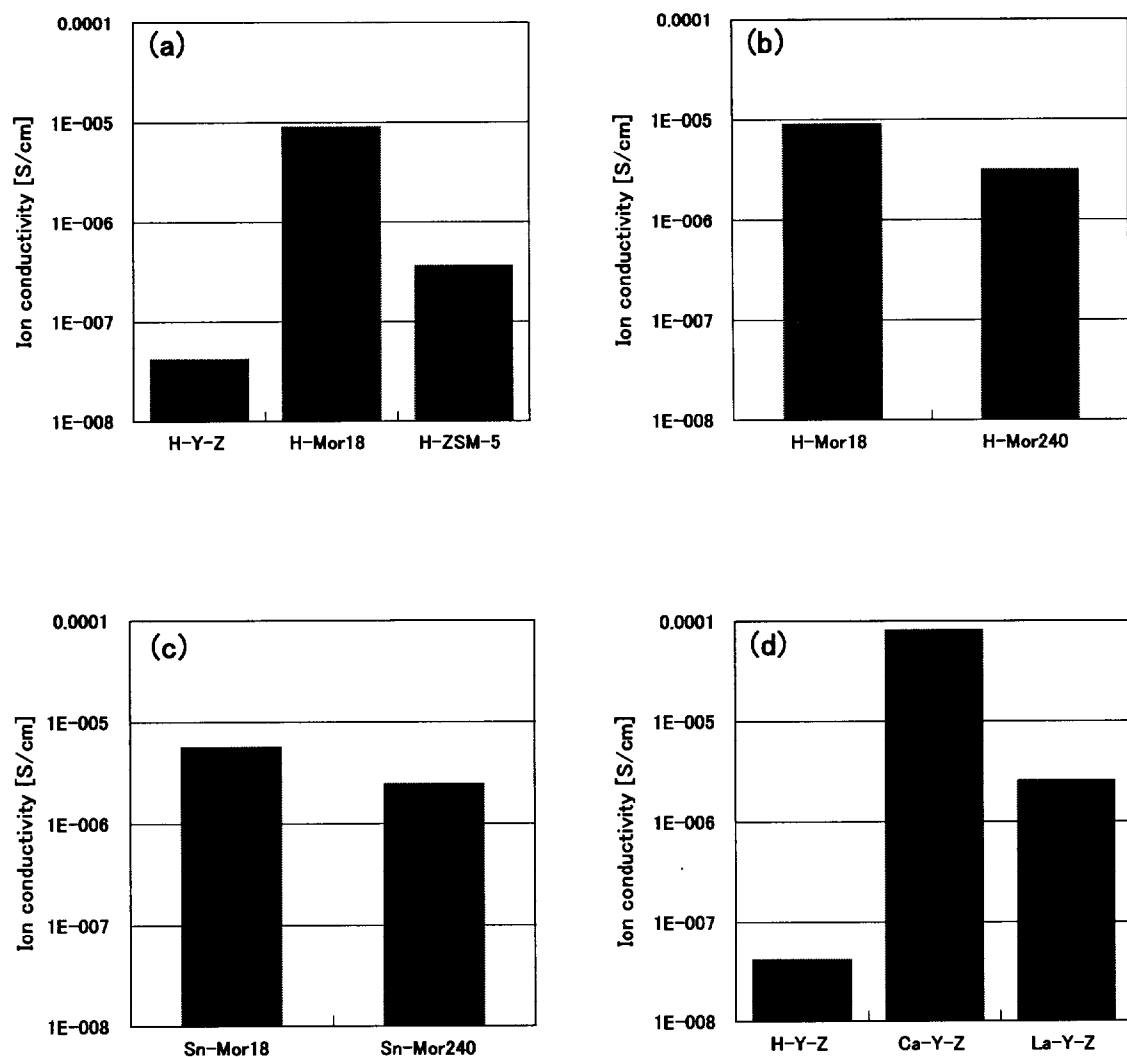


Fig.3-14 The ion conductivity of zeolites-HSBR composite membrane.
 (a)proton substituted zeolite, (b)mordenite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18, 240$),
 (c)tin modified mordenite, (d)cation-exchanged Y-type zeolite.

を複合膜化したとき、その傾向は大きくなった。さらに、ゼオライトの化学修飾によるイオン導電率への影響も大きいことが分かった。また、本複合膜でのイオン伝導がゼオライト粒子間の接触点を通じて起こることが確認された。

3.6 ゼオライト-HSBR 複合膜の物性評価

3.6.1 実験方法

複合膜のメタノール浸透性を、メタノール吸収性を測定することで評価した^{48,49)}。膜を真空乾燥炉に 30 分間放置後、膜の乾燥重量を測定した(w1)。膜を室温下で、蒸留水またはメタノールに 3 日間浸漬した後、膜表面についた液体をふき取り、再度膜重量を測定した(w2)。式[3.3]を用いて膜の水およびメタノール吸収性を評価した。

$$(w2 - w1) / w1 \times 100 \quad [\%] \quad [3.3]$$

また、吸収試験後の膜について、引っ張り試験を行い、膜の機械的強度を評価した。

膜の耐熱特性の一つである分解温度を TG-DTA(SII Model SSC/5200)を用いて評価した。測定はヘリウムガス雰囲気中、流速 1ml/min で行った。

3.6.2 結果と考察

メタノールクロスオーバーの評価を目的に、膜のメタノール吸収性を測定する方法を採用した。Fig.3-15 は各複合膜の水およびメタノール吸収性を調べた結果である。多価カチオン交換 Y 型ゼオライト-HSBR 複合膜において、イオン交換するカチオンの価数が大きくなるほどメタノール吸収性が小さくなることが分かった(Fig.3-15(a))。多価カチオン交換ゼオライト複合膜でメタノール吸収が抑制された原因としては、ゼオライトの最大酸素環付近に位置する多価カチオンが細孔の一部に影響し、ゼオライトの有効細孔径が小さくなったもの、つまりゼオライトのカチオン交換により発現する分子排除特性 (molecular sieve effect) が有効に働いているものと考えられる⁵⁰⁾。特に 3 価

のランタンでイオン交換したものについては、その複合膜のメタノール吸収性が Nafion の約 2/3 と小さく、メタノール浸透の抑制効果が期待できる。一方、各プロトン置換ゼオライト複合膜については、いずれも Nafion を大きく上回る吸収性を示した (Fig.3-15(b))。これは各ゼオライトの細孔径がメタノールの分子径 $4\text{ \AA}$ を大きく超えることに起因するものと考えられる。しかし、水の吸収量について、その分子径が $2.6\text{ \AA}$ とメタノールに比べ小さいにもかかわらず、メタノールに比べ小さいものであったことから、水・メタノールの吸収が単にゼオライト細孔径の大きさのみに依存せず、ゼオライト表面の極性等にも影響を受けていることが考えられた。

複合膜の熱分解特性を測定した TG-DTA 曲線を Fig.3-16 に示す。 300°C 近傍で HSBR の分解に伴う急激な重量減少が見られることから、本複合膜は耐熱的に 250°C までは使用可能と考えられ、実際に膜を 200°C で熱処理した時も、複合膜の柔軟性が維持できていることが分かった。これは 130°C にクリープ温度を持つ現行高分子電解質膜 Nafion に対する大きな優位性であるものと考えられる。しかし、電解質膜の使用温度領域を決定するためには、所定温度での抵抗値や膜強度も問題となるため、本複合膜の使用可能温度域の決定にはさらなる検討が必要である。

3.6.3 まとめ

DMFC 用電解質膜での課題であるメタノール浸透性と耐熱性を評価した結果、メタノール浸透性については、ゼオライトを多価カチオンでイオン交換することによる抑制効果が見られ、ゼオライトへの修飾の影響が大きいことが分かった。また、膜耐熱性については、HSBR バインダーの分解温度が 300°C であったことから、 200°C 以上での使用の可能性が予想された。

3.7 まとめ

ゼオライトの持つ特性を利用した電解質膜を作製するために、ゼオライト粒子を多量に充填した、柔軟な自己保持膜の作製を行った。ゼオライトを保持するバインダー

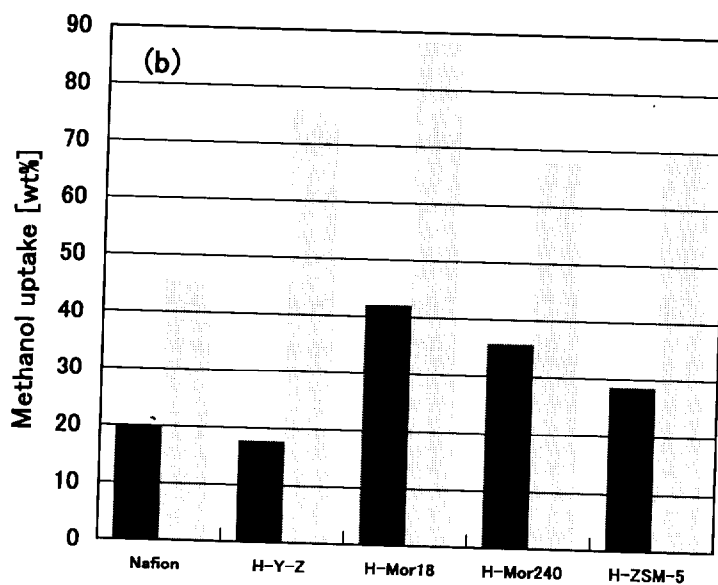
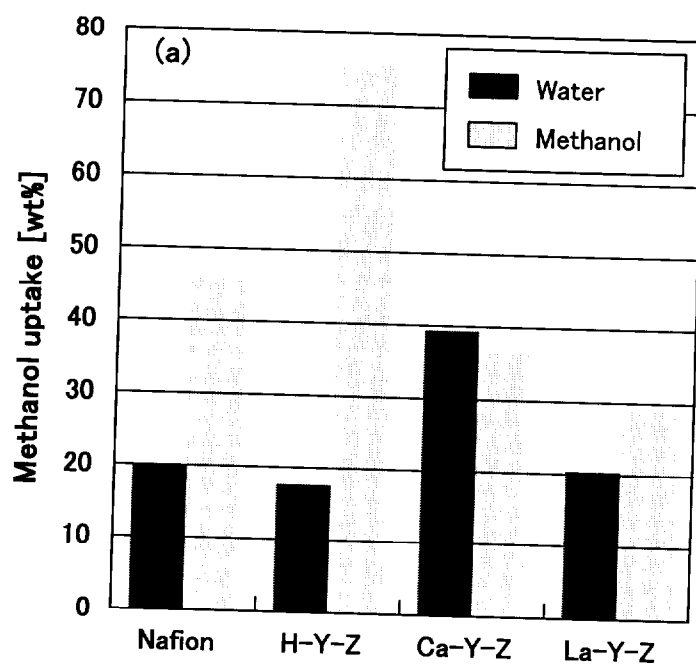


Fig.3-15 Water and methanol uptakes of the (a)multivalent-cation exchanged Y-type zeolite-, (b)proton substituted zeolite-HSBR composite membranes. All composite membrane contains 80wt% zeolite powder.

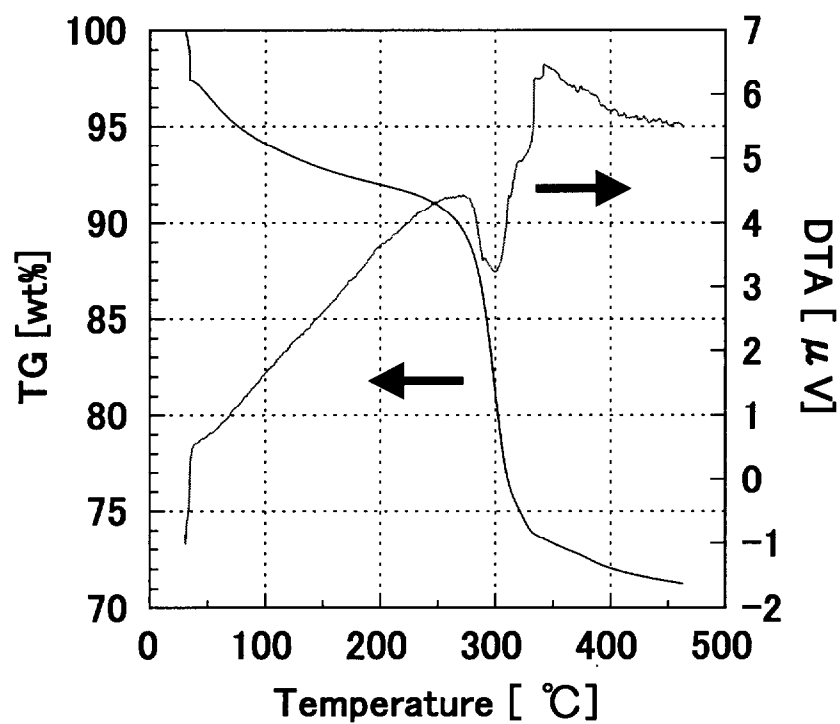


Fig.3-16 TG-DTA of H-mordenite-HSBR composite membrane. All composite membrane contains 80wt% zeolite powder.

には HSBR が有効であることが分かったが、一方、充填性を高めるために用いた分散剤の効果は見られなかった。DMFC 用電解質膜として利用する条件としては、①高プロトン導電体であること、②メタノール浸透性を抑制できること、③耐熱性が高いこと、等が挙げられるが、①については、イオン導電率の対湿度特性および同位体効果を調べることで複合膜の主なイオン導電種がプロトンであることを確認した。しかし、導電率については Nafion に比べ大きく劣っており、課題を残した。②については、多価カチオン交換ゼオライトにメタノール抑制効果がみられ、③は Nafion を上回る、200℃以上での使用の可能性が見出された。これらの結果から、本章で検討したゼオライト-HSBR 複合膜は、DMFC 用電解質膜として、興味深い特性を持つものと考えられる。

参考文献

- 1) O. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat, and F. Lefebvre, *Sensors and Actuators*, B67, 235-243(2000).
- 2) 清住嘉道, *機能材料* 20, 50(2000).
- 3) 水上富士夫, *表面*, 37, 41-57(1999).
- 4) J.P. Boom, I.G.M. Punt, H. Zwijnenberg, R. de Boer, D. Bargeman, C.A. Smolders, and H. Strathmann, *J. Membrane Sci.*, 138, 237-258(1998).
- 5) Z. Gao, Y. Yue, and W. Li, *Zeolites*, 16, 70-74(1996).
- 6) H.J.C. Hennepe, W.B.F. Boswerger, D. Bargeman, M.H.V. Mulder, and C.A. Smolders, 89, 185-196(1994).
- 7) M.D.Jia, K.V. Peinemann, and R.D. Behling, *J. Membrane Sci.*, 73, 119-128(1992).
- 8) J.M. Duval, B. Folkers, M.H.V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C.A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, 80, 189-198(1993).
- 9) C.B. Caspers, E.T. Langer, and R.N. Lichtenthaler, *J. Membrane Sci.*, 70, 75-83(1992).
- 10) M. Goldman, D. Fraenkel, and G. Levin, *J. Applied Polymer Science* 37, 1791-1800(1989).

- 11) H.J.C. Hennepe, D. Bargeman, M.H.V. Mulder, and C.A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, 35, 39-55(1987).
- 12) J.P. Brun, C. Larchet, G. Bulvestre, and B. Auclair, *J. Membrane Sci.*, 25, 55-100(1985).
- 13) D.R. Kemp and D.R. Paul, *J. Membrane Sci.*, 12, 485-500(1974).
- 14) 特開平 8-249923.
- 15) A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, 26, 785-794(1988).
- 16) T. Hara, N. Yasuda, Y. Takeuchi, T. Sakai, A. Uchiyama, H. Miyamura, N. Kuriyama and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2450-2454(1993).
- 17) T. Sotomura, S. Itoh, S. Kondo, and T. Iwaki, *DENKI KAGAKU*, 59, 129-137(1991).
- 18) I. Honma, S. Hirakawa, K. Yamada and J.M. Bae, *Solid State Ionics*, 118, 29-36(1999).
- 19) 特開平 9-194298
- 20) 須藤良久, 機能材料, 19, 35-46(1999).
- 21) B. Buszewski, *Chromatographia*, 28, 574-578(1989).
- 22) B. Buszewski, A. Jurasek, J. Garaj, L. Nondek, I. Novak, and D. Berek, *J. Liquid Chromatography*, 10, 2325-2336(1987).
- 23) 丹羽幹、加藤智、森本正二、服部忠、村上雄一, 触媒, 25, 371-373(1983).
- 24) J.J. Sumner, S.E. Creager, J.J. Ma and D.D. DesMarteau, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 107-110(1998).
- 25) M. Cappadonia, J.W. Erning S.M. Saberi Niaki and U. Stimming, *Solid State Ionics*, 77, 65-69(1995).
- 26) M. Cappadonia, J.W. Erning and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 376, 189-193(1994).
- 27) P.C. Rieke and N.E. Vanderborgh, *J. Membrane Science*, 32, 313-328(1987).
- 28) G. Xie and T. Okada, *DENKI KAGAKU*, 64, 718-726(1996).
- 29) T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud and S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, 95, 6040-6044(1991).
- 30) 水野哲孝、犬丸啓、御園生誠, 表面科学, 10, 175-180(1989).
- 31) D. Kek and N. Bonanos, *Solid State Ionics*, 125, 345-353(1999).

- 32) R.A. Vargas, J.F. Jurado, and M.A. Vargas, *Solid State Ionics*, 124, 193-196(1999).
- 33) 岩原弘育、化学総説、32, 68-71(1997).
- 34) T. Norby, M. Friesel, and B.E. Mellander, *Solid State Ionics*, 77, 105-110(1995).
- 35) 岩原弘育、日比野高士、矢嶋保, 日化, 1003-1011(1993).
- 36) T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 58, 85-88(1992).
- 37) R.C.T. Slade and N. Singh, *J. Mater. Chem.*, 1, 441-445(1991).
- 38) S. Shin, H.H. Huang, M. Ishigame, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 40, 910-913(1990).
- 39) T. Sherban and A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, 35, 189-194(1989).
- 40) T. Ishigame, S. Yamauchi, K. Kishio, K. Fueki, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 21, 239-241(1986).
- 41) N.G. Hainovsky, Y.T. Pavlukhin, and E.F. Hairtdinov, *Solid State Ionics*, 20, 249-253(1986).
- 42) H. Iwahara, T. Shimura, and H. Matsumoto, *Electrochemistry*, 68, 154-161(2000).
- 43) A.J. Polak, S.P. Weeks, and A.J. Beuhler, *Sensors and Actuators*, 9, 1-7(1986).
- 44) H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda, *Solid State Ionics*, 11, 109-115(1983).
- 45) 小田垣 孝, パーコレーションの科学, 裳華房, P62(1993).
- 46) R.G. Linford, *Proc. International Seminar SOLID STATE IONIC DEVICES*, 551-571(1988).
- 47) R.G. Linford, *ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY OF POLYMERS-2*, P305-307.
- 48) X. Ren, T.E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 92-98(2000).
- 49) E. Skou, P. Kauranen and J. Hentschel, *Solid State Ionics*, 97, 333-337(1997).
- 50) D.W. Breck, *ZEOLITE MOLECULAR SIEVWS*, Robert E. Krieger Publishing Company, p460(1973).

第4章 ゼオライト固体酸特性とイオン導電性の相関評価

4.1 緒言

3章では複合膜のイオン導電率が、ゼオライトの種類および化学修飾法により大きく影響を受けていることを明らかにした。しかし、ゼオライトのどのサイトがイオン伝導のチャンネルとして働き、また、ゼオライトのどのような性質がイオン伝導に関与しているかは明らかになっておらず、また、この点についての報告例もほとんど無いのが現状である。

現在、PEFC用(DMFC用を含む)電解質膜には、Nafionに代表されるパーフルオロスルホン酸イオン交換膜が主に用いられている。このパーフルオロスルホン酸イオン交換膜は、食塩電解用の膜として開発されたものであるが、強酸性触媒としての性質も持ち、アルキル化反応やエステル化反応、水素化反応などに応用されている¹⁻⁵⁾。このパーフルオロスルホン酸イオン交換膜は炭化フッ素の主鎖とスルホン酸基を付与した側鎖から構成されているが(Fig.4-1)、この側鎖長で決まるスルホン酸基1モルあたりの膜重量EW値(Equivalent Weight)の違いにより、触媒作用が異なることが木本ら⁶⁾により報告されている(Table4-1)。一方、パーフルオロスルホン酸イオン交換膜をPEFC用電解質膜として用いた場合、EW値の違いによりイオン導電性に差が生じ、その発電特性が大きく異なってくることが知られている⁷⁾(Fig.4-2)。これらの特性から、パーフルオロスルホン酸膜の固体酸特性と電解質膜性能すなわちプロトン導電性に何らかの相関があるものと考えられた。そこで、ゼオライト特有の固体酸特性⁸⁻¹¹⁾に注目し、固体酸特性とゼオライト複合膜のイオン導電性との関係を調べた。

本章では、さらにゼオライトの物理的・化学的特性とイオン導電率との関係を明らかにするために、固体酸特性以外に、超イオン導電ガラスをはじめとする無機プロトン導電体のプロトン伝導チャンネルと考えられているシラノール基の状態の影響についても検討を行った。また、固体酸性を示すヘテロポリ酸をゼオライト-HSBR複合膜中に分散させ、固体酸性の高い複合膜を作製し、イオン導電率の向上を目指した。

Table 4-1 A MDU yield using perfluorosulfonate ionomer as catalysis

perfluorosulfonate ionomer $[-O-CF(CF_3)-CF_2-]_m-$	MDU yield [%]
m=1	8
m=0	30

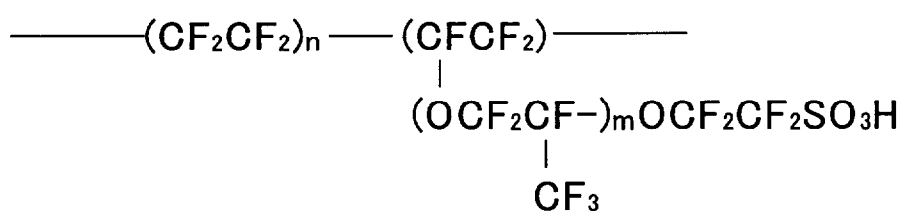


Fig.4-1 A structure of perfluorosulfonate ionomer.

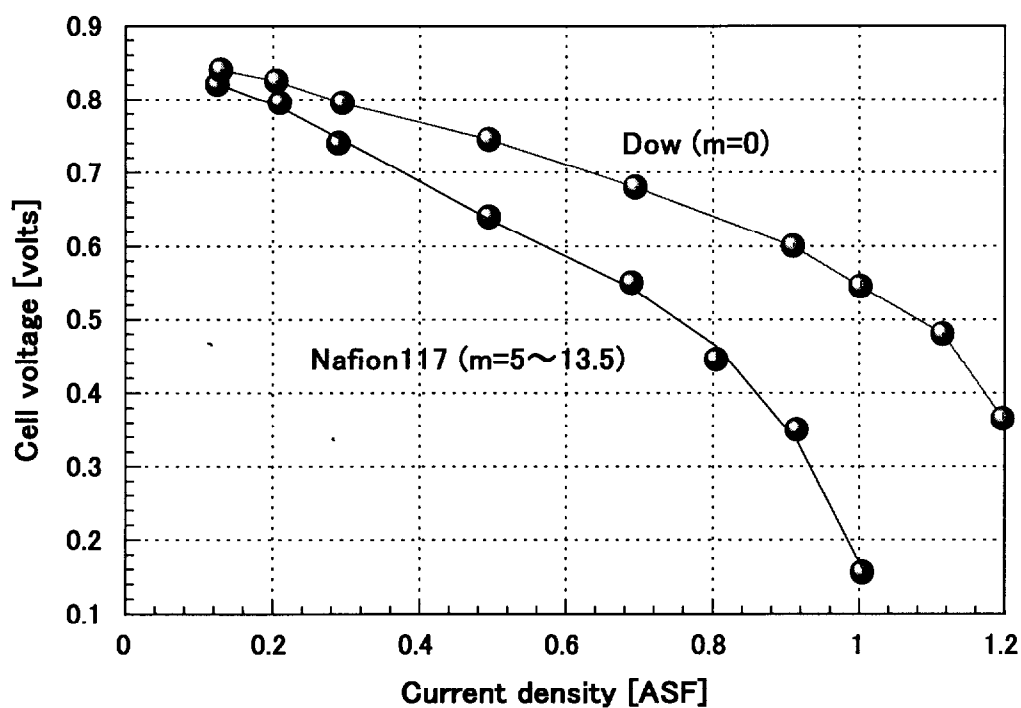


Fig.4-2 Performances of Dow and Nafion membranes.

4.2 固体酸特性とイオン導電性の相関評価

4.2.1 実験方法

ゼオライトの固体酸量をピリジン IR 法(Shimadzu FTIR-8600PC/MCT detector)およびアンモニア TPD 法(Ohkura Riken ATD700A/TCD detector)を用いて測定した。ピリジン IR 法は減圧条件下で、ゼオライトに吸着したピリジンの赤外吸収を利用する方法である。ピリジンがゼオライトのブレンステッド酸点およびルイス酸点に吸着すると、それぞれピリジニウムイオン(1540cm^{-1})および配位ピリジン(1450cm^{-1})となり、特有の赤外スペクトルを持つ。これらを測定することでブレンステッド酸量およびルイス酸量の定量が Lambert-Beer の法則に従い可能となる¹²⁻¹⁵(Fig.4-3)。ゼオライトの固体酸量を評価するもう一つの方法として、アンモニア TPD 法を用いた。本方法は、ゼオライト酸点に塩基性物質であるアンモニアを吸着させ、その後一定速度で触媒層(ゼオライト)を昇温し、脱離するアンモニアの量を固体酸量に換算するものである¹⁶⁻²⁵。

固体酸特性のもう一つの特性として固体酸強度にも注目した。酸強度はブレンステッド酸の立場から見たとき、中性塩基 B を共役酸 BH^+ にする能力として定義される(式[4.1])ことから、既知の共役酸(BH^+)解離定数 pK_a を持つハメット指示薬を中性塩基 B として、これをゼオライトに吸着させた後、色が塩基性色から酸性色に変化する値をもって pK_a をそのゼオライトの酸強度と定義した。 pK_a は式[4.2]で表すことができる。



$$\text{pK}_a = -\log (C_B / C_{\text{BH}^+}) - \log (a_{\text{H}^+} \gamma_B / \gamma_{\text{BH}^+}) \quad [4.2]$$

(C:濃度、 γ :活量係数、 a_{H^+} :固体表面のプロトンの活量)

$$H_0 = \text{pK}_{\text{BH}^+} - \log (C_{\text{BH}^+} / C_B) \quad [4.3]$$

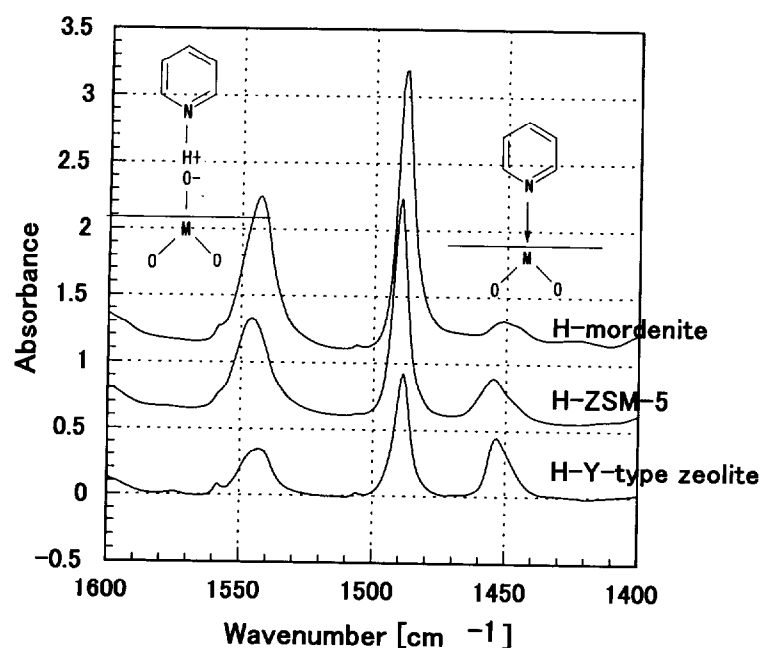


Fig.4-3 Infrared spectra of pyridine on proton substituted zeolite. Coordinately bonded pyridine (1450cm^{-1}) is related to Lewis acid, and pyridinium ion (1540cm^{-1}) is related to Brönsted acid.

Table 4-2 Hammett indicator in this study

Indicator	pKa	base-acid color
Methyl red	+4.8	yellow-red
4-Benzeneazo-1-naphthylamine	+4.0	yellow-red
p-Dimethylaminoazobenzene	+3.3	yellow-red
4-Benzeneazodiphenylamine	+1.5	yellow-violet
Dicinnamalacetone	-3.0	yellow-red
Benzalacetophenone	-5.6	colorless-yellow
Anthraquinone	-8.2	colorless-yellow

用いたハメット指示薬を Table 4-2 に示す。表中 H_0 は指示薬の塩基型を酸型に変える能力：酸度関数である(式[4.3])²⁶⁾。また、本測定は、DMFC 作動条件に近似するため、エタノール中で行った²⁷⁾。

本項目での各固体酸特性の測定方法は、いずれも触媒化学の分野で推奨されている方法に基づくものである。

4.2.2 結果と考察

Fig.4-4 にプロトン置換ゼオライトにおけるブレンステッド酸量およびルイス酸量とイオン導電率の関係を示す。ブレンステッド酸量の向上に伴い、また、ルイス酸量の減少に伴いイオン導電率が向上することから、プロトン置換ゼオライトのプロトン伝導は Fig.4-5(a)の A 点が生ずるブレンステッド酸点を形成する酸のサイトがチャンネルとして大きく寄与しているものと考えられる。

Fig.4-6 は多価カチオン交換 Y 型ゼオライトのアンモニア TPD スペクトルを示したものであり、Fig.4-7 はそれより求めた固体酸量とイオン導電率の関係を示したものである。ゼオライトに多価カチオンをイオン交換すると、電荷のバランスをとるために多価カチオンは一つのアルミニウムのアニオン席に偏って存在する。このため、カチオンとアニオンから離れたカチオンとの間に電場が生じ、この電場によってカチオンの水和水が分極され、酸点としての性質を持つようになる。通常、ゼオライトの TPD ピークには、図中のプロトン置換 Y 型ゼオライトに見られるように低温側と高温側に二種類のピークが観察される。低温側のピークはゼオライト骨格のアルミニウムや表面シラノール基等に比較的弱く吸着したアンモニアに帰属され、水と置換する特性を持つ。一方、高温側のピークは主に上で説明した酸点に強く吸着したアンモニアに帰属される。イオン導電率が最も高い値を示したカルシウムイオン交換 Y 型ゼオライト(Fig.4-7)については低温側のピークが支配的であることから(Fig.4-6)、多価カチオン交換 Y 型ゼオライトのイオン伝導は、Fig.4-5(b)の B 点が生ずるようなファンデルワールス力により分極された多価カチオン水和水に起因することが予想される。今回の測定では全固体酸

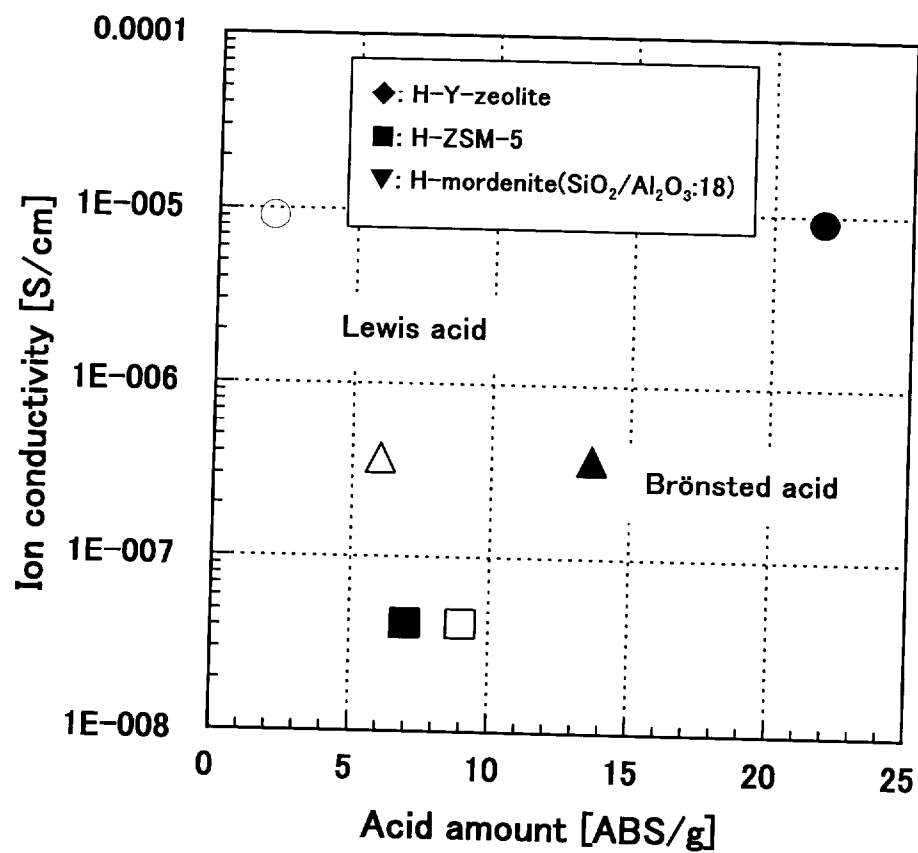


Fig.4-4 Ion conductivity of composite membranes measured at 298K as a function of acid amounts measured with pyridine-IR method. The solid symbols are related to Brønsted acid amount and open symbols are related to Lewis acid amount in various proton-substituted zeolites. All composite membrane contains 80wt% zeolite powder.

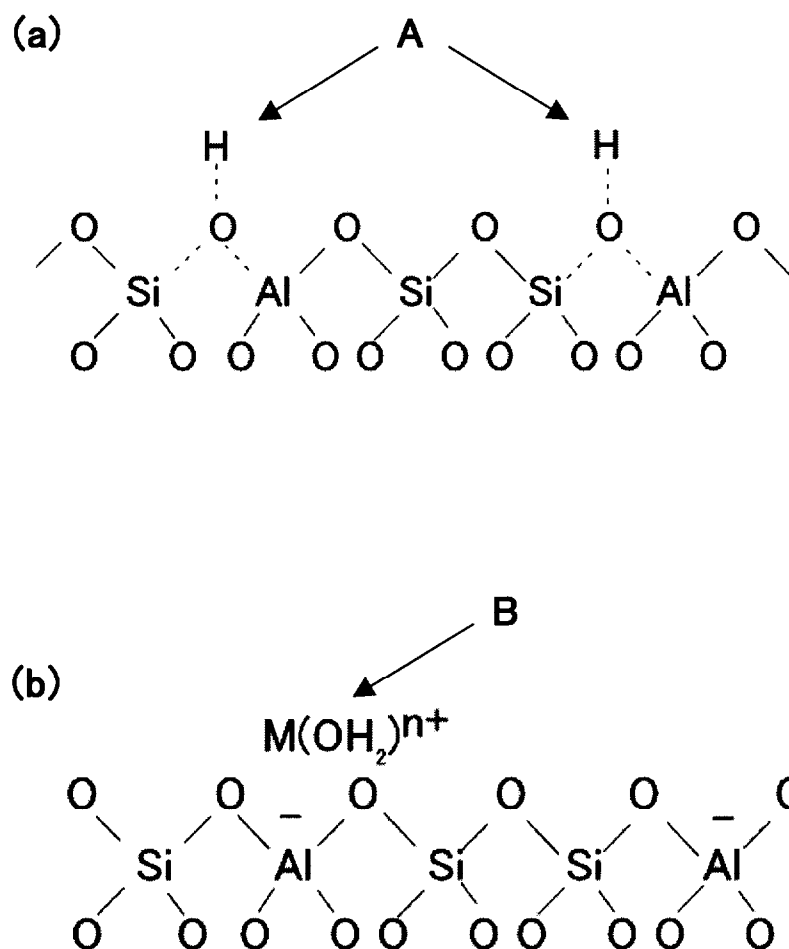


Fig.4-5 Proton conduction mechanism of (a)proton substituted zeolite, (b)cation-exchanged Y-type zeolite.

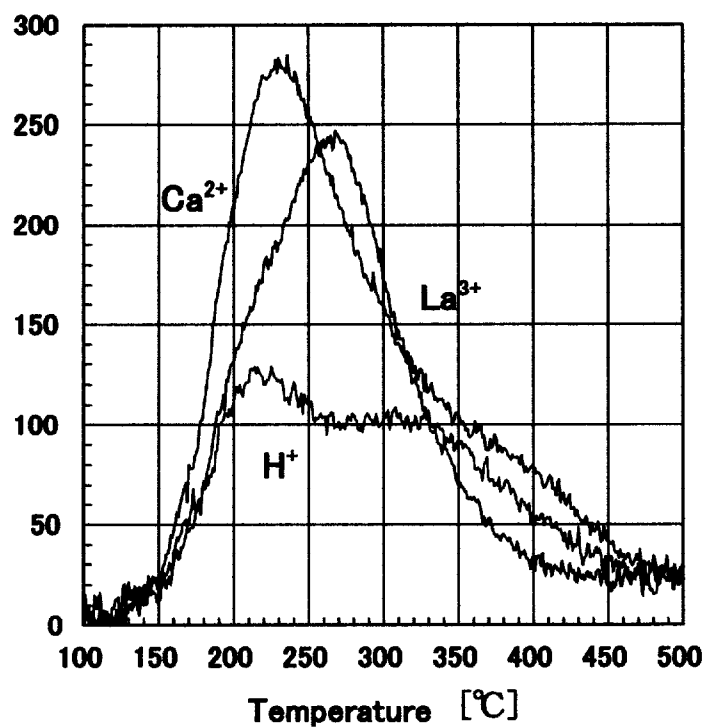


Fig.4-6 Ammonia TPD spectra of proton and multivalent-cation exchanged Y-type zeolites.

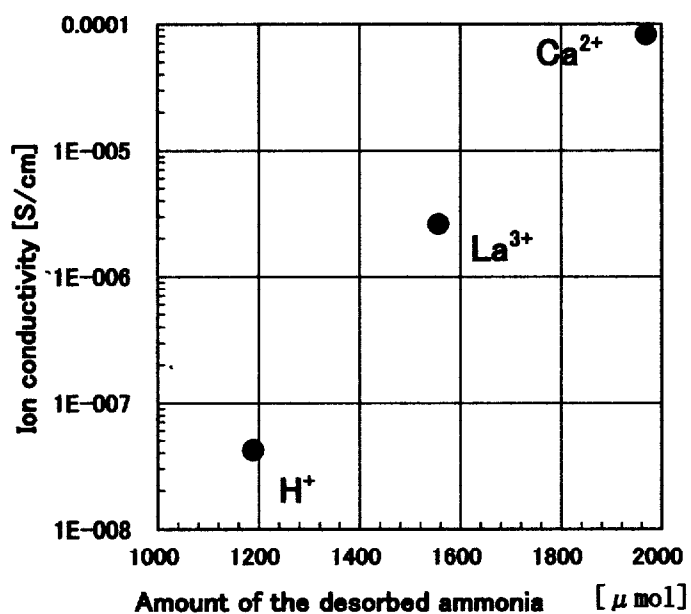


Fig.4-7 Ion conductivity of composite membranes measured at 298K as a function of the amount of desorbed ammonia in various cation exchanged Y-type zeolite. All composite membrane contains 80wt% zeolite powder.

量とイオン導電率を相関比較²⁸⁾したが、Fig.4-6に見られる低温側のピークについてのみ、正規分布に基づく処理を行いイオン導電率との関係を調べたところ、Fig.4-7と同様の傾向が得られた。

スズ修飾モルデナイトについてもピリジン IR 法およびアンモニア TPD 法を用いて固体酸量を測定し、イオン導電率との相関評価を行った。Fig.4-8 にブレンステッド酸量とイオン導電率の関係を示す。ここでは、ブレンステッド酸量の減少に伴い、イオン導電率が向上する傾向が見られた。これはプロトン置換ゼオライトで見られた傾向 (Fig.4-4)と逆であり、スズ修飾モルデナイトにおけるイオン伝導には、ブレンステッド酸点に関与せず、ブレンステッド酸点以外のサイトがプロトン伝導チャンネルとして働いていることが予想された。一方、アンモニア TPD 法により求めた全固体酸量とイオン導電率の関係を Fig.4-9 に、また、そのときのアンモニア TPD スペクトルを Fig.4-10 にそれぞれ示す。Fig.4-9 より、スズ修飾モルデナイトのイオン伝導は全固体酸量にほとんど影響を受けていないことが分かった。しかし、Fig.4-10(a)の TPD スペクトルに注目したとき、基材モルデナイトをスズで修飾することにより、低温側のピークが小さくなると同時に、250℃～350℃の温度域に基材モルデナイトには見られなかった、新たな酸のサイトの存在を示すピークが出現することが分かった。このサイトが、スズ修飾によるモルデナイトのイオン導電性向上の要因となっている可能性を持つ。一方、基材ゼオライトは、プロトン置換 Y 型ゼオライトおよびプロトン置換 ZSM-5 を用いた時のスズ修飾効果については、Fig.4-10(b), (c)のアンモニア TPD スペクトルに見られるように、両ゼオライトともに修飾前後に大きな違いはなく、イオン導電率にもスズ修飾の効果が見られなかった結果に対応することが分かった。

これまでの結果から、ピリジン IR 法およびアンモニア TPD 法により求めたゼオライトの固体酸量とイオン導電率の関係を求めることで、各種ゼオライトのイオン伝導モデルを提案できることが分かった。特にアンモニア TPD 法は、様々な化学修飾ゼオライトのイオン伝導機構を考察する上での有効な評価方法である可能性が示唆された。

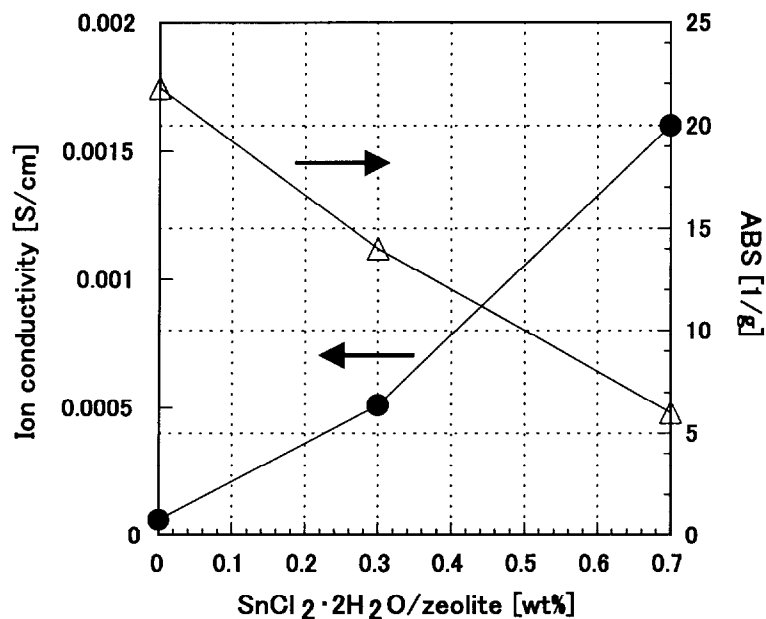


Fig.4-8 Ion conductivity of tin modified mordenite-HSBR composite membranes measured at 298K as a function of a Brönsted acid amounts measured with pyridine-IR method. All composite membrane contains 80wt% zeolite powder.

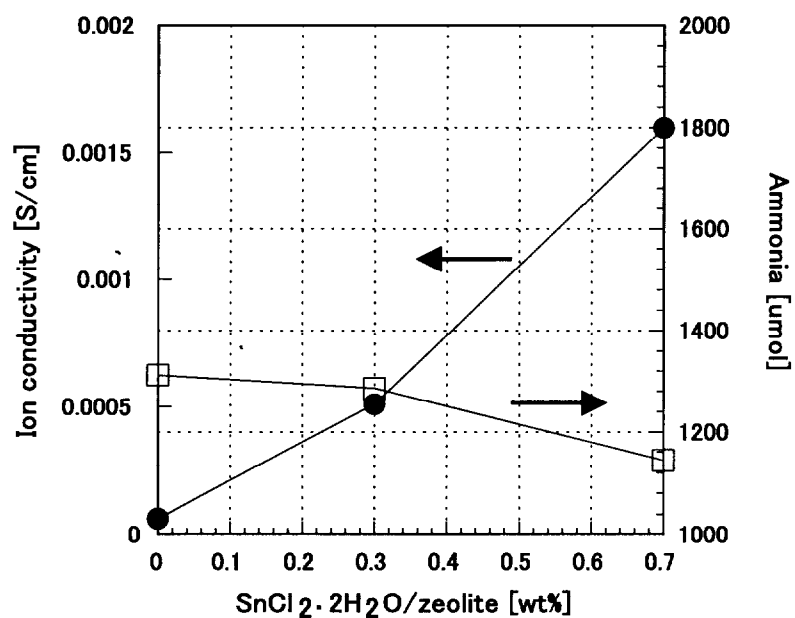


Fig.4-9 Ion conductivity of tin modified mordenite-HSBR composite membranes measured at 298K as a function of the amount of desorbed ammonia. All composite membrane contains 80wt% zeolite powder.

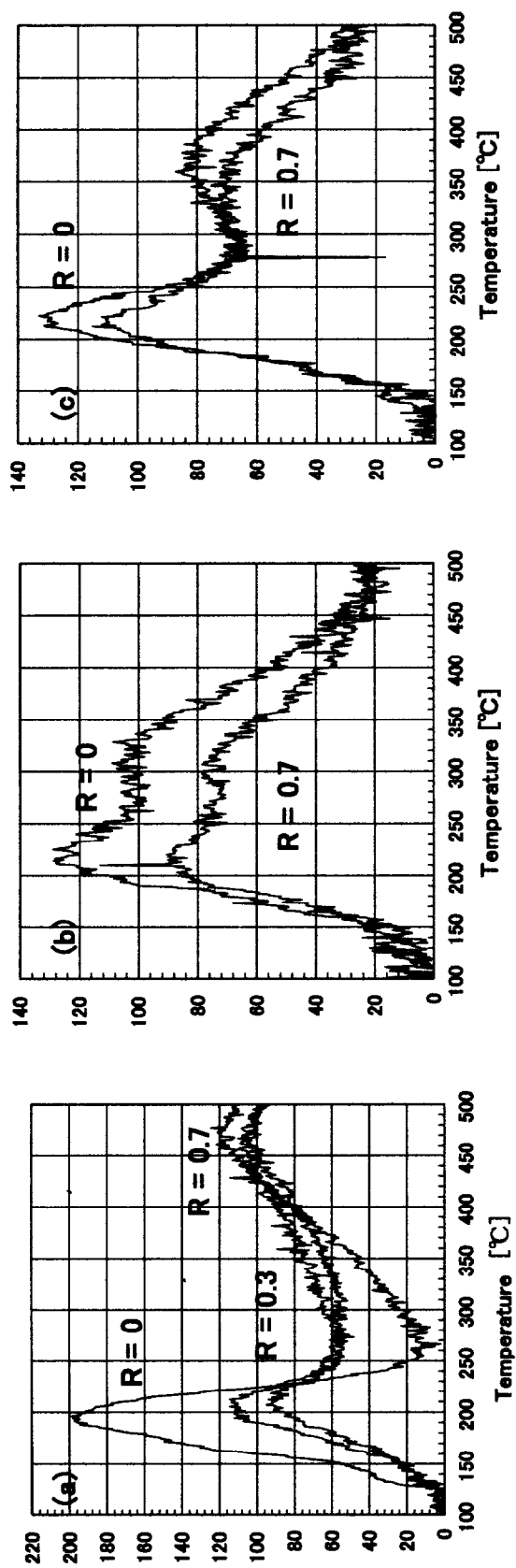


Fig.4-10 TPD spectra of tin modified zeolites using (a)H-mordenite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$), (b)H-Y-type zeolite, (c)H-ZSM-5.

Table 4-3 にはプロトン置換ゼオライト、多価カチオン交換 Y 型ゼオライトおよびスズ修飾モルデナイトの各ゼオライトにおけるブレンステッド酸量(ピリジン IR 法により算出)および全固体酸量(アンモニア TPD 法により算出)と複合膜のイオン導電率の関係を示した。

ゼオライトの固体酸特性として、上で評価した固体酸量の他に固体酸強度がある。Table 4-4 はハメット指示薬法により求めた各種ゼオライトの固体酸強度とイオン導電率の関係を調べたものである。各種ゼオライトとも、固体酸強度とイオン導電率の間に相関が見られなかったことから、イオン導電に対する固体酸強度の寄与は小さいことが分かった。一方、ゼオライトの固体酸強度は過剰な水の存在に対して、大きく低下することが知られているため、本測定条件下では固体酸強度のイオン導電率に対する影響が十分に評価できていない可能性が考えられた。そこで、水の吸着による酸強度の低下が少ないとされる $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{29-32}$ (セントラル硝子)について、ゼオライトと同様の試験を行った。しかし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ についても、イオン導電率と固体酸強度に相関が見られなかったことから、イオン導電率に対する固体酸強度の寄与がほとんど無いことが考えられる。

4.2.3 まとめ

通常、ゼオライトの固体酸特性は、ゼオライト結晶内の4配位アルミニウムの数に依存するものと考えられてきたが、ゼオライトの結晶構造の違いにより、また、化学修飾方法の違いにより固体酸特性は大きく異なることが分かった。ゼオライトの固体酸特性とイオン導電性の相関については、固体酸量を評価することでいくつかの相関が見られた。この結果から、ゼオライトのイオン伝導チャンネルを推測することが可能となり、本評価方法は、電解質材料としての使用に適した高プロトン導電ゼオライトの選択・調製に役立つものと考えられる。また、本方法は低温無機プロトン導電体のスクリーニングの手段としての可能性も併せて考えられた。

Table4-3 Relationship between the solid acidity and ion conductivity of zeolites

Zeolite	Acid amount*1 [umol]	B-acid amount*2 [ABS/g]	Ion conductivity [S/cm]
H-Y-Zeolite	1190	7.0	4.2.E-08
H-ZSM-5	1110	13.6	3.7.E-07
H-Mordenite	1310	21.8	9.1.E-06

Zeolite	Acid amount [umol]	B-acid amount [ABS/g]	Ion conductivity [S/cm]
H-Y-Zeolite	1190	7.0	4.2.E-08
La-Y-Zeolite	1560	15.0	2.6.E-06
Ca-Y-Zeolite	1970	3.4	8.2.E-05

Zeolite	Acid amount [umol]	B-acid amount [ABS/g]	Ion conductivity [S/cm]
Sn-H-Y-Zeolite	860	6.0	4.6.E-07
Sn-H-ZSM-5	980	10.0	2.8.E-06
Sn-H-Mordenite	1140	7.6	5.6.E-06

*1:Ammonia-TPD Method, *2:Pyridine-IR Method

Table4-4 Relationship between the acid strength and ion conductivity of zeolites

Zeolite	H ₀				Ion conductivity [S/cm]
	-5.6	-3.0	+1.5	+3.3	
H-Mordenite	-	±	+	+	2.0E-06
H-ZSM-5	-	+	+	+	3.7E-07
H-Y-Zeolite	-	-	+	+	4.2E-08

Zeolite	H ₀				Ion conductivity [S/cm]
	-5.6	-3.0	+1.5	+3.3	
Ca-Y-Zeolite	-	-	-	+	6.2E-05
La-Y-Zeolite	-	-	+	+	1.4E-06
H-Y-Zeolite	-	-	+	+	4.2E-08

Zeolite	H ₀				Ion conductivity [S/cm]
	-5.6	-3.0	+1.5	+3.3	
Sn-Mordenite R=0	-	±	+	+	2.0E-06
Sn-Mordenite R=0.3	-	-	+	+	5.3E-06
Sn-Mordenite R=0.7	-	+	+	+	5.6E-06

Note. + : Acidic color, ±: slightly acidic color, - : basic color.

4.3 シラノール基とイオン導電性の相関評価

4.3.1 実験方法

ゼオライトのシラノール基の状態を FT-IR を用いて 150℃、減圧下で観察した。本評価法では、 3750cm^{-1} の吸収ピークを孤立水酸基とし、また、 3600cm^{-1} 付近の吸収ピークを水素結合型水酸基と定義した³³⁻³⁵⁾。

4.3.2 結果と考察

Fig.4-11 に、各種ゼオライトのシラノール基の赤外吸収スペクトルを示す。プロトン伝導に寄与すると考えられる水素結合型水酸基の状態とイオン導電率との間に明瞭な関係を見ることはできなかった。特に、イオン導電率の高かったスズ修飾モルデナイト(Fig.4-12(b))やカルシウムイオン交換 Y 型ゼオライト(Fig.4-12(d))については、修飾処理前の基材ゼオライトとの違いがほとんどなく、ゼオライトのイオン伝導がシラノール基を介していないことが考えられた。

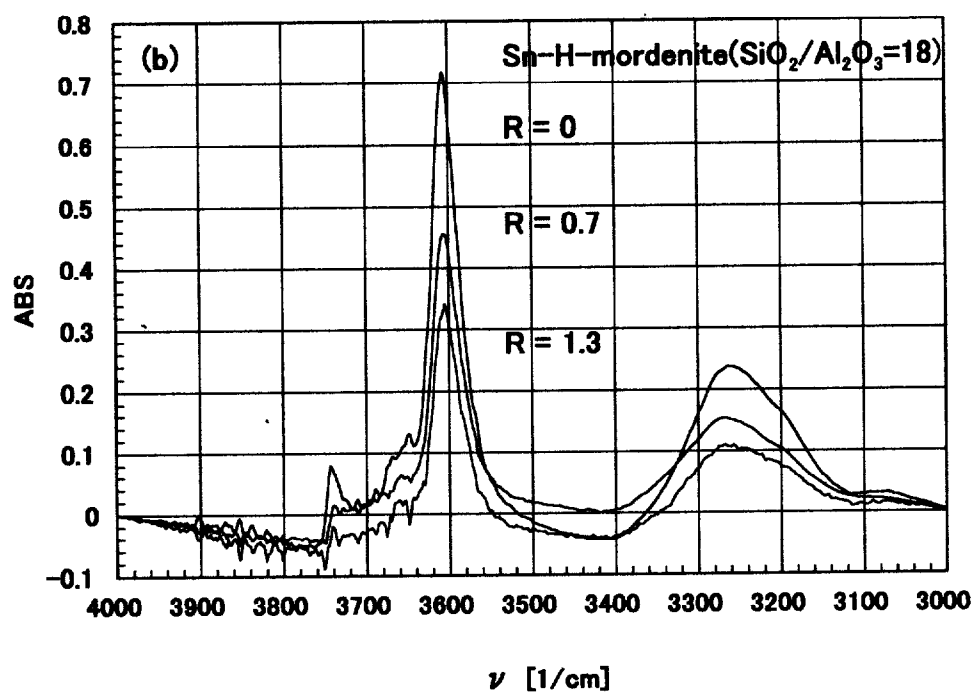
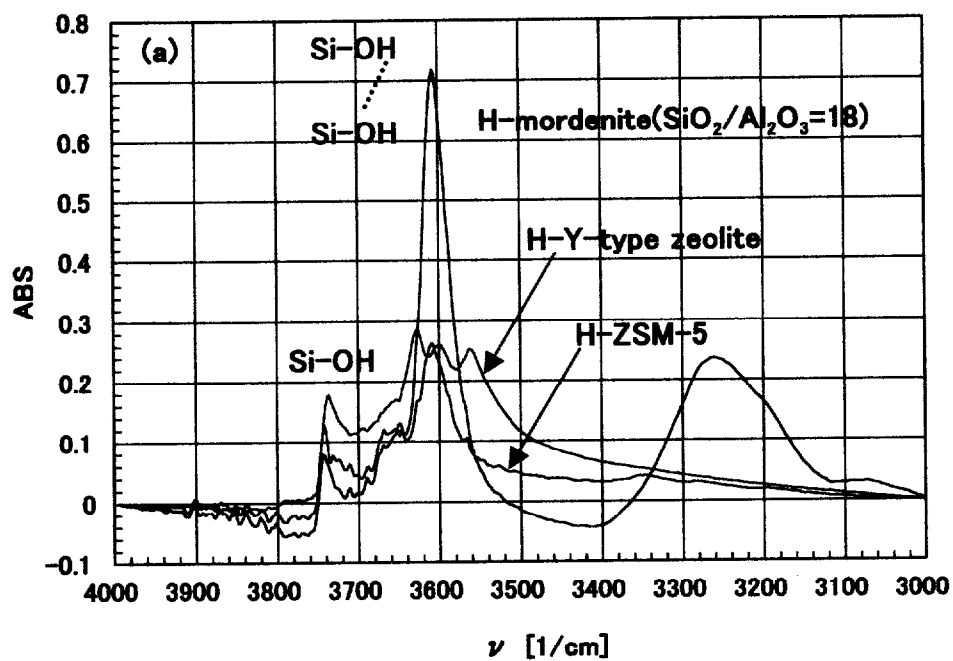
4.3.3 まとめ

無機プロトン導電体のプロトン伝導サイトとして、水素結合性シラノール基に着目した。各種ゼオライトには独自のシラノール基が存在したが、イオン導電率との間に相関は見られず、プロトン伝導を促進する可能性のあるサイトの特定には至らなかった。酸性 OH 基による固体酸性の発現は Fig.4-12 のように模式的に表すことができるが、今回のシラノール基の測定は Fig.4-12(a)の状態を評価しているに過ぎず、プロトン伝導に関与すると考えられる Fig.4-12(b)の状態を議論できないところに問題がある。また、IR による水素結合性シラノール基の評価は、ゼオライト中の物理吸着水の影響を大きく受けるため、測定方法の改良も必要と考えられる。

4.4 ゼオライト-ヘテロポリ酸-HSBR 複合膜の作製

4.4.1 実験方法

3 章で作製したモルデナイト-HSBR 複合膜中にタングストリン酸：



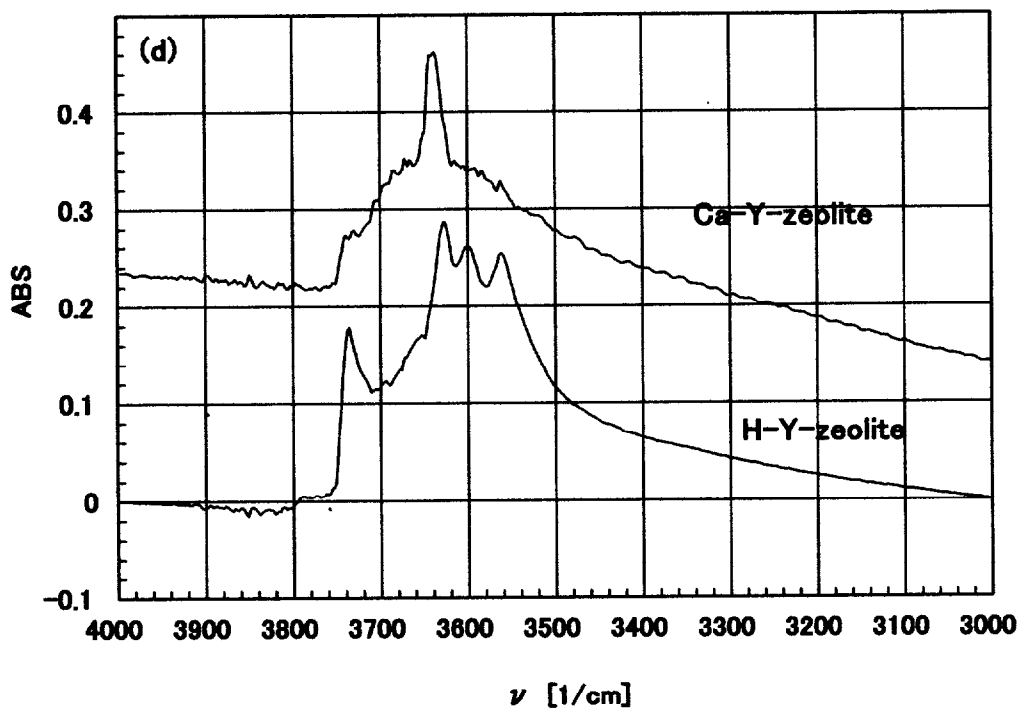
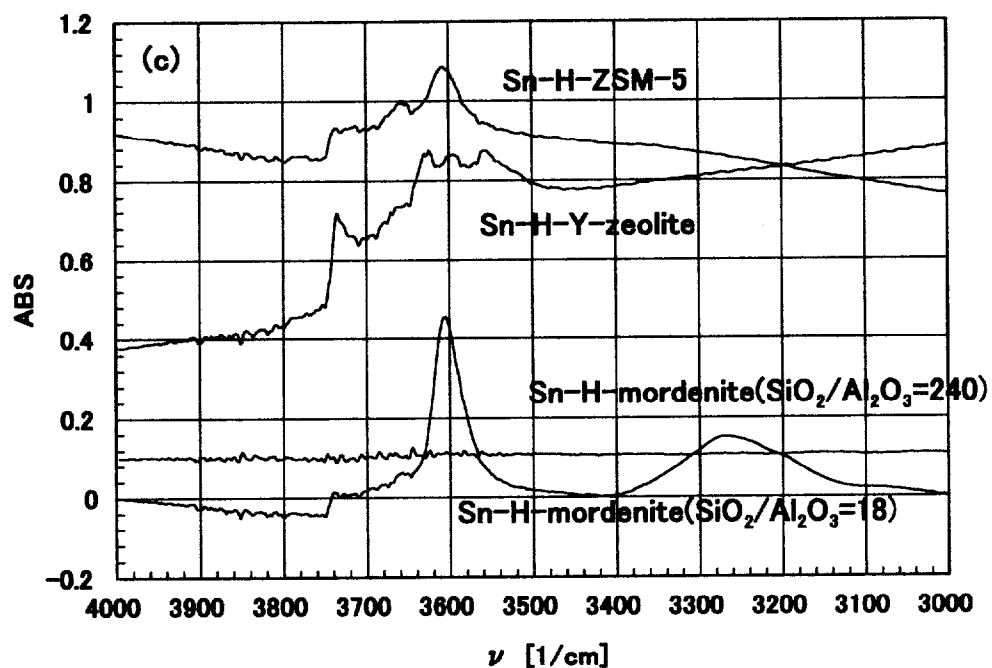


Fig.4-11 IR spectra of (a)proton substituted zeolites, (b)tin modified mordenite($R=\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{zeolite}[\text{wt}\%]$), (c)tin modified zeolites, (d)cation exchanged Y-type zeolite.

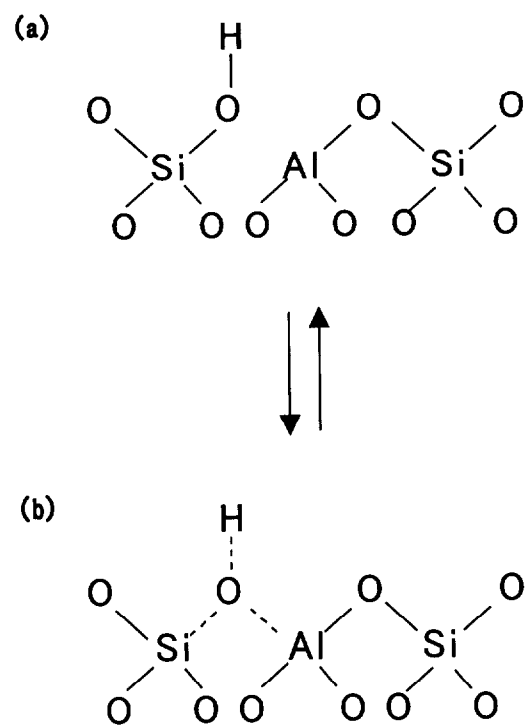


Fig.4-12 The models of zeolite surface.

PWA:H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O(WAKO)を 20wt%および 40wt%の割合でそれぞれ混入した。製膜方法は 3 章 Fig.3-1 に示す方法と同様で、調製の初期段階でゼオライトと HSBR の混合液中に PWA を投入し、十分に攪拌した。

4.4.2 結果と考察

PWA をモルデナイト-HSBR 複合膜中に 20wt%,40wt%それぞれの割合で混入したときの各複合膜のイオン導電率を Fig.4-13 に示す。固体酸性を示す PWA³⁶⁾の混入は、膜全体の固体酸量(絶対量)の向上につながるものと考えられるため、膜イオン導電率の向上が期待できたが、いずれの混入比においてもイオン導電率の向上は見られなかった。Fig.4-14 は 40wt%の PWA を含有する複合膜の AC インピーダンスプロットを示したもののだが、2100 Ω付近に小さな半円が見られることから、本複合膜には二種のイオン伝導チャンネルが存在し、この半円が PWA のイオン伝導を示す可能性が考えられた。これらの結果から、PWA はゼオライトのイオン伝導を補完する役目を担わず、PWA 独自のイオン伝導路を形成しているものと考えられた。

4.4.3 まとめ

固体酸性を示す PWA の混入は、膜全体の固体酸量の増加につながるため、膜イオン導電性の向上が期待できた。また、PWA はゼオライトに比べ粒径が小さいため、ゼオライト-HSBR 界面に多分散し、界面での抵抗の低減に繋がることが期待された。しかし、いずれの混入比においても複合膜のイオン導電率の向上には繋がらなかった。

ヘテロポリ酸は低温で高いプロトン導電率を示す物質として知られており、低温型燃料電池用電解質としての評価例も幾つか見られる³⁷⁾。このヘテロポリ酸の問題点として、結晶水が化学式当り 29 個以上と多いため、相対湿度 70%以下の領域ではそのプロトン導電が大きく低下することが挙げられ、また、化学的安定性も大きな問題である。ゼオライト-HSBR 複合膜へのヘテロポリ酸の分散・保持は、ゼオライトの持つ物理吸着水を利用することで前者の問題を解決でき、また、後者の問題も安定でかつ高表

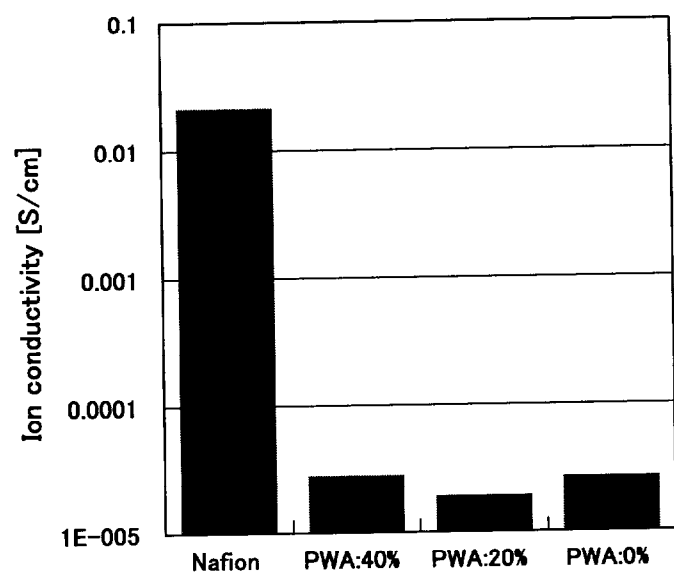


Fig.4-13 Ion conductivity measured at 298K of H-mordenite(18)-PWA-HSBR composite membrane.

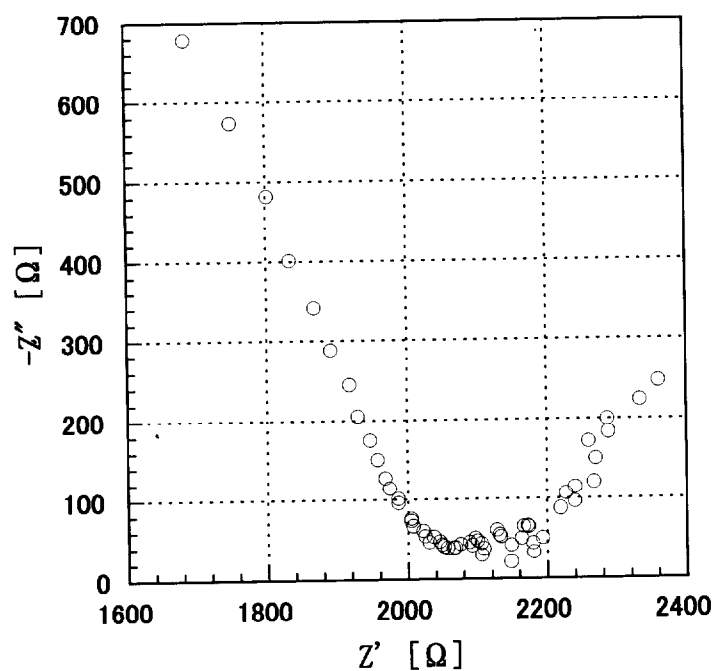


Fig.4-14 AC impedance plot of H-mordenite(18)-PWA-HSBR composite membrane at 298K.

面積であるゼオライトの特徴を生かすことで解決できるものと考えられる。種類の違う固体酸物質を混合することに対する課題はあるものの、今後の検討に期待が持たれる。

4.5 まとめ

ゼオライト特有の固体酸特性と電解質膜としての利用時に特に重要となるプロトン導電性についての相関を評価することで、ゼオライトのプロトン伝導モデルの解明を試みた。固体酸特性には、固体酸量と固体酸強度の二つの因子が存在するが、本研究の結果、固体酸量とプロトン導電率の間に幾つかの相関が存在することが分かった。この結果から、ゼオライトを化学修飾し、所望の固体酸量を実現することが、より高いプロトン導電性を持つゼオライトの調製に繋がるものと考えられる。

本章では、ゼオライトのイオン導電性を固体酸特性やシラノール基の状態を評価することで考察してきた。本評価法は、煩雑なイオン導電測定実験が不要で、多くの試料の評価が可能となり、さらに、プロトン伝導機構推定の一助にもなることが分かった。今後、この物性評価をイオン導電特性に結びつける試みとして、馬場ら³⁸⁻⁴⁵⁾によって提案されている ^1H MAS-NMR を用いる方法等に注目し、さらに高いプロトン導電率をもつゼオライトの設計やゼオライト以外の無機プロトン導電体のスクリーニングへの応用を目指したい。

参考文献

- 1) F.J. Waller, Catal. Rev. -Sci. Eng., 28, 1-12(1986).
- 2) G.A. Olah, P.S. Iyer, and G.K.S. Prakash, Synthesis, 513-531(July 1986).
- 3) F.J. Waller, British Polymer Journal, 16, 239-242(1984).
- 4) H. Hasegawa and T. Higashimura, Polymer Journal, 12, 407-409(1980).
- 5) G.A. Olah, D. Meidar, R. Malhotra, J.A. Olah, and S.C. Narang, J. Catalysis, 61, 96-102(1980).
- 6) 木本協司、海老沢幹男、丁野昌純, 第3回固体酸プロセス化研究会予稿集 触媒学会 p.5(1983).

- 7) R.B. Fleming, Proceedings of The International Fuel Cell Conference, pp.393, Feb. 1992.
- 8) K. Yamagishi, S. Namba and T. Yashima, J. Catalysis 121, 47-55(1990).
- 9) C.T-W. Chu and C.D. Chang, J. Phys. Chem., 89, 1569-1571(1985).
- 10) D. Freude, M. Hunger and H. Pfeifer, Chemical Physics Letters, 91, 307-310(1982).
- 11) H. Otouma, Y. Arai, and H. Ukihashi, Bulletin Chemocal Sci. Jpn., 42, 2449-2453(1969).
- 12) C.A. Emeis, J. Catalysis 141, 347-354(1993).
- 13) N-Y Topsoe, K. Pedersen and E.G. Derouane, J. Catalysis 70, 41-52(1981).
- 14) T.R. Hughes and H.M. White, J. Physical Chemistry, 71, 2192-2201(1967).
- 15) E.P. Parry, J. Catalysis 2, 371-379(1963).
- 16) 丹羽幹、片田直伸, 表面, 37, 43-53(1999).
- 17) G. Bagnasco, J. Catalysis 159, 249-252(1996).
- 18) M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, and Y. Murakami, J. Phys. Chem., 99, 8812-8816(1995).
- 19) 触媒学会参照触媒委員会, 触媒, 33, 249-251(1991).
- 20) W. Reschetilowski, B. Unger, and K.P. Wendlandt, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85, 2941-2944(1989).
- 21) N.R. Meshram, S.G. Hegde, and S.B. Kulkarni, Zeolites, 6, 434-438(1986).
- 22) M. Niwa, M. Iwamoto, and K. Segawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3735-3739(1986).
- 23) K.F.M.G.J. Scholle, A.P.M. Kentgens, W.S. Veeman, P. Frenken and G.P.M. van der Velden, J. Phys. Chem., 88, 5-8(1984).
- 24) C.V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, and Y. Murakami, J. Catalysis 85, 362-369(1984).
- 25) S. Tsuchiya, Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, J. Catalysis 19, 245-255(1970).
- 26) A.E. Hirschler, J. Catalysis 2, 428-439(1963).
- 27) S. Namba, N. Hosonuma, and T. Yashima, J. Catalysis 72, 16-20(1981).
- 28) T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, and H. Iwahara, Solid State Ionics, 57, 303-306(1992).
- 29) 触媒講座、10 触媒各論、講談社サイエンティフィック, p69.

- 30) T. Hanaoka, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, and Y. Sugi, *Catalysis Today*, 8, 123-132(1990).
- 31) K. Ogasawara, T. Iizuka, and K. Tanabe, *Chemistry Letters*, pp645-648(1984).
- 32) Z. Chen, T. Iizuka, and K. Tanabe, *Chemistry Letters*, pp1085-1088(1984).
- 33) A. Corma, A.L. Agudo and V. Fornes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 942-644(1983).
- 34) R.A. Schoonheydt and J.B. Uytterhoeven, *J. Catalysis* 19, 55-63(1970).
- 35) J.W. Ward, *J. Physical Chemistry*, 72, 4211-4223(1968).
- 36) 化学総説, 20, p149-159(1993).
- 37) 中村治、萩野勲、足立正和、芦村進一、松尾寛二、守屋喜郎、高橋祥夫, 大阪工業技術試験所報告, 第 375 号 (1988).
- 38) M. Gargouri, T. Mhiri, A. Daoud, J. Senegas, and J.M. Reau, *Solid State Ionics*, 126, 133-142(1999).
- 39) T. Baba, N. Komatsu, Y. Ono and H. Sugisawa, *J. Physical Chemistry B*, 102, 804-808(1998).
- 40) 馬場俊秀、小野嘉夫, *PETROTECH*, 20(1997)903.
- 41) T. Baba, Y. Inoue, H. Shoji, T. Uematsu and Y. Ono, *Microporous Materials*, 3, 647-655(1995).
- 42) P. Sary, T. Tuherm, E. Lippmaa, K. Keskinen and A. Root, *J. Phys. Chem.*, 99, 13763-13768(1995).
- 43) J.A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2925-2927(1983).
- 44) R.C.T. Slade, A. Hardwick, and P.G. Dickens, *Solid State Ionics*, 9/10, 1093-1098(1983).
- 45) E.W. Giesekke, H.S. Gutowsky, P. Kirkov, and H.A. Laitinen, *Inorganic Chemistry*, 6, 1294-1297(1967).

第5章 ゼオライト分散 Nafion 膜の作製と DMFC 用電解質膜への応用

5.1 緒言

これまで作製・検討してきたゼオライト-HSBR 複合膜の欠点として、プロトン導電率の低さとゼオライトを高充填したときの機械的強度の低さの二点が挙げられる。前者の解決にはバインダーとして用いるポリマーにプロトン導電性を持つ材料を利用することが挙げられ、後者の解決には最適ポリマーの更なる探索やゼオライト-バインダー間の界面活性剤の適用などが挙げられる。そこで本章では、これまでのゼオライト-HSBR 複合膜の設計指針を変更し、上に記した(特に前者の)複合膜の欠点を克服できる膜の開発を試みた。

新たな複合膜として、ゼオライト粒子を Nafion 膜中に分散した膜を提案する。プロトン導電体である Nafion にプロトン導電性を持つゼオライト粒子を分散することで、新たなプロトン伝導チャンネル(ネットワーク構造)の生成に伴う導電率の向上を目指す。また、ゼオライト独自の物理吸着水の効果を検討するために、乾燥条件下でのプロトン導電率を測定し、Nafion 膜との性能比較を行う。

5.2 ゼオライト分散 Nafion 膜の作製

5.2.1 実験方法

5.2.1.1 製膜方法

R.B. Moore ら¹⁾によって提案されている“solution-process”法を利用した複合膜の作製方法²⁻¹⁵⁾を Fig.5-1 に示す。市販 5wt%Nafion 溶液(Aldrich)と同量の DMF (N,N-Dimethylformamide)に所定量のゼオライト粒子を分散した後、マグネティックスターラーで 15 分攪拌した。これをさらにフィンガー式超音波ホモジナイザーで 15 分攪拌し、ゼオライト分散 DMF 溶液とした。このゼオライト分散 DMF 溶液と 5wt%Nafion 溶液を混合し 1 時間攪拌する。得られた混合液をシャーレに移し、これをホットプレート上で 80℃に加熱し、市販 5wt%Nafion 溶液の溶媒であるエタノール/水を蒸発させる。そ

の後、ホットプレートで 130℃に昇温し DMF を蒸発させた後、同温の真空乾燥炉に 45 分放置し残留溶媒を完全除去した。得られた膜を蒸留水中に一昼夜放置し、シャーレから膜を剥離後、再度蒸留水中に保存する。また、複合膜の酸処理については Fig.5-2 に示す方法を採用した。

5.2.1.2 製膜条件の検討

製膜条件の膜形成に与える影響を調べるために以下の 5 つの項目について検討を行った。

(a)高沸点溶媒 DMF および EG 置換の効果

Nafion 分散溶媒である水/エタノールのみを用いたときと、高沸点溶媒である DMF:N,N-Dimethylformamide(b.p.:153.0℃)及び EG :Ethylene Glycol(b.p.:197.5℃)で水/エタノールを置換した場合を比較する。

(b)DMF 蒸発温度の影響

DMF の蒸発温度を、沸点以下の 130℃と製膜性が安定すると報告されている 150℃のそれぞれに設定し比較する。

(c)ナトリウムイオン置換の効果

Nafion のスルホン酸基をナトリウムイオンでイオン交換することで、Nafion の酸触媒性能を抑制した場合の、製膜性への影響を検討する。

(d)界面活性剤の効果

Nafion-PTFE 間において効果が確認されている界面活性材(ICN Triton X-100 : Octylphenoxy polyethoxyethanol)を本複合膜へ適用する。

(e)ゼオライト含有量の影響

ゼオライト含有率を 3wt%～80wt%の範囲で検討する。

5.2.1.3 耐熱水性試験

膜を 100℃の蒸留水中に 6 時間放置することによる熱処理を行った。熱処理前後の重量変化および外観変化を調べ、さらに熱処理後の膜を引っ張り試験し、機械的

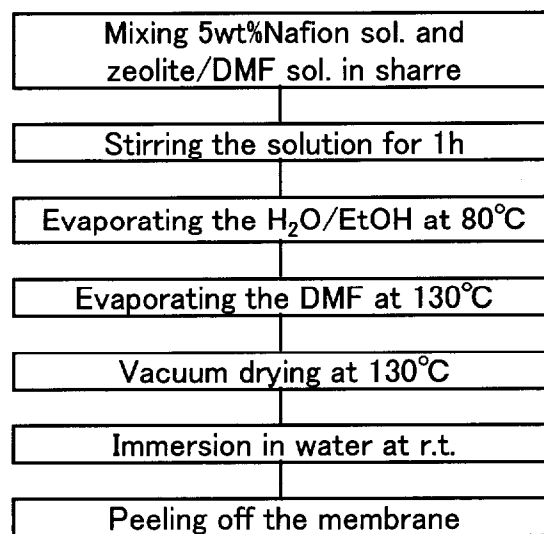


Fig.5-1 Preparation procedure of zeolite dispersing Nafion membrane.

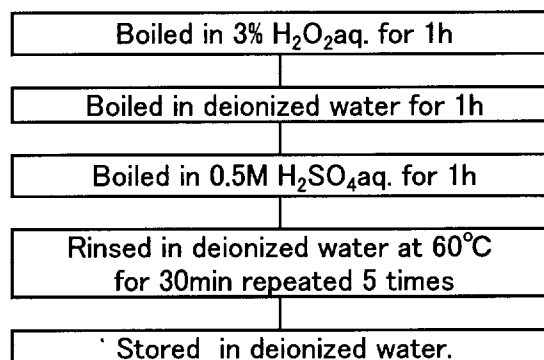


Fig.5-2 Acid treatment zeolite dispersing Nafion membrane.

強度を評価した。

5.2.2 結果と考察

“solution-process”法によって作製した Nafion 膜および 10wt%のモルデナイトを含有した Nafion との複合膜(今後“10wt%モルデナイト-Nafion 膜”と表記する)の外観を Fig.5-3(a), (b)に示す。本調製法により作製した Nafion 膜(100%)については市販 Nafion117(Aldrich)と同等の引っ張り強度を持つことが分かり、また 10wt%モルデナイト-Nafion 膜についても Nafion と同等の膜柔軟性を持つことが分かった。

製膜条件(a)~(d)について検討した結果、本 solution-process 法における最も重要な項目が高沸点溶媒の利用にあることが分かった。高沸点溶媒未使用時の複合膜は、ゼオライトと Nafion が相分離し均一な膜を得ることができなかった(Fig.5-3(c))。一方、高沸点溶媒の種類についても DMF および EG を検討した結果、DMF を用いたときのみ、柔軟で均一な複合膜を得ることが可能であった。この原因の一つに、Nafion の形成過程に対する影響が挙げられる。通常 Nafion の形成は①ミセルの形成→②コアセルベーション→③ゲル化→④凝固、の過程をとるが(Fig.5-4)、高沸点溶媒を用いることで各過程の進行が緩やかになり、膜形成が十分に進行することが予想される。高沸点溶媒のもう一つの効果として、Nafion の十分な溶解が挙げられる。DMF は比誘電率の高い極性溶媒であり、Nafion を室温・常圧下でも十分に溶解することができる。一方、水/エタノールは、室温・常圧下では Nafion を溶解することができず、複合膜作製の過程においてゼオライト粒子間に Nafion が均一に拡散していないことが考えられる。このように、Nafion の溶解性に基づくゼオライトの保持能力(ゼオライト粒子間への拡散性)の向上が高沸点溶媒利用の大きな効果と考えられる。一方、EG を用いた時、製膜性への効果を今回の実験では見ることはできなかった。DMF と比較したときの比誘電率の低さなどが原因の一つと考えられるが、複合膜が茶褐色になるなど多くの問題点が残った(Fig.5-5)。

DMF 揮発温度やナトリウムイオン置換の製膜性への影響については、どの条件下

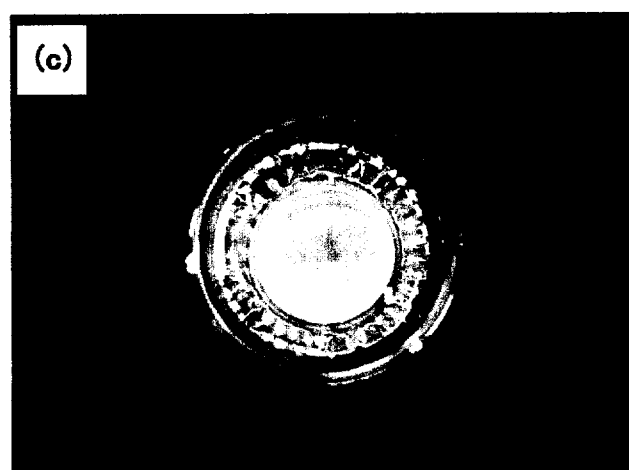
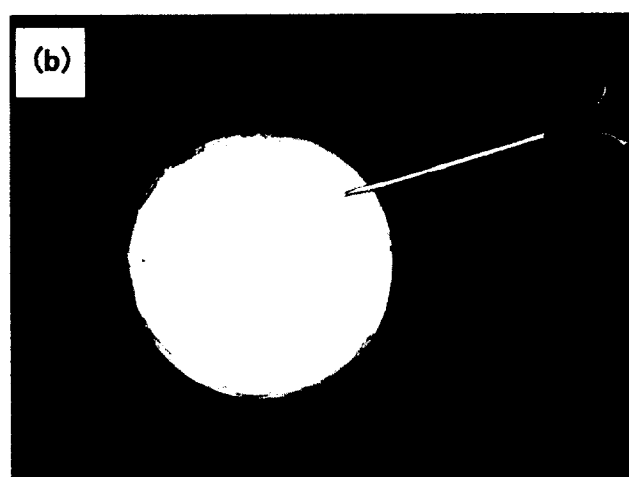
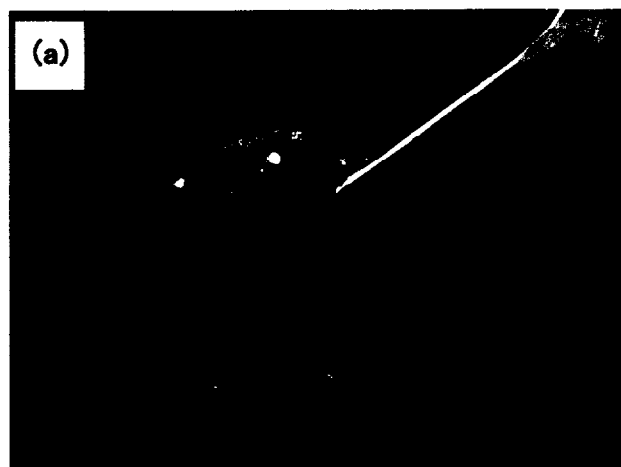


Fig.5-3 Photograph of the membrane prepared by solution process technique.
(a)Nafion, (b)20wt%Mordenite-Nafion using DMF for solvent,
(c)20wt%Mordenite-Nafion using EtOH/H₂O for solvent.

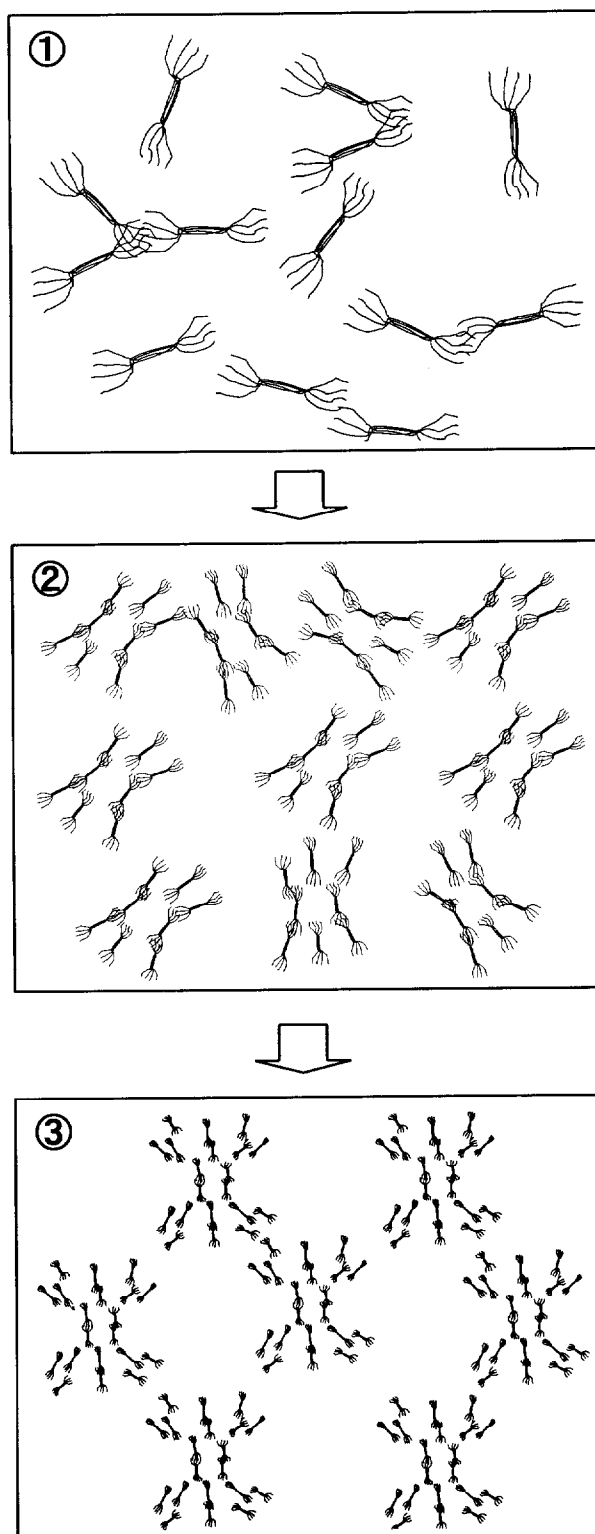


Fig.5-4 A model of solidification of Nafion.

①formation of micelle, ②progress of coacervation,
③progress of gelation.

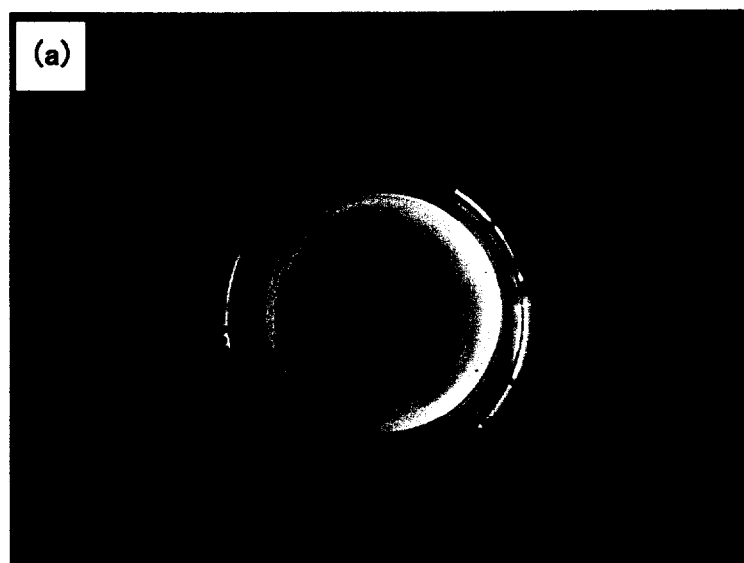


Fig.5-5 Photograph of 20wt% mordenite-Nafion membrane prepared by solution process technique using EG for solvent. (a) 130°C, (b) 150°C

でも良好な複合膜を得ることができた。一方、界面活性剤の効果については、界面活性剤を加えることで製膜性が悪化した。これは、3 章 3.3 でのゼオライト-HSBR 複合膜作製過程でも見られた傾向であり、本研究では界面活性剤(分散剤)の効果を見出せていない。界面活性剤はゼオライトとバインダー間の結合を強め、膜強度の向上に有効であるとともに、多量のゼオライトを混入できる可能性を持つ。しかし、イオン伝導路の阻害要因となる可能性も否定できず、その有効性も含め今後の検討が必要である。

ゼオライト含有量について検討した結果、ゼオライトを 60wt%まで混入することが可能であった。しかし、膜柔軟性については、ゼオライト含有率 40wt%を境に膜柔軟性が大きく低下したため、電解質膜として利用できる上限が 40wt%であることが分かった。

各製膜条件の膜機械的強度への影響を調べるために、作製した複合膜を熱水処理することで評価し、最適製膜条件の確立を目指した。熱水処理の結果、いずれの製膜条件で作製した膜も、物理的安定性を維持できていることが分かった。この結果から、ゼオライト分散 Nafion 膜の最適製膜条件を決定した(Fig.5-1)。すなわち、DMF 揮発温度をエネルギー的に小さな 130℃に設定し、さらにプロトン伝導に悪影響を及ぼす可能性のあるナトリウムイオン交換を行わないこととした。

5.2.3 まとめ

ゼオライト分散 Nafion 膜の作製方法として“solution-processe”法を用いた結果、ゼオライトが均一に分散した柔軟な自己保持膜の作製が可能になった。また、本膜はゼオライト含有率を 60wt%まで高めることが可能であった。本製膜法において、安定したゼオライト分散 Nafion 膜を得る条件としては、高沸点溶媒 DMF の利用の影響が大きいことが分かった。DMF の利用により、Nafion の溶解性が向上するとともに、ミセルからゲル化への過程が緩やかに進行することが推測される。

5.3 イオン導電性評価

5.3.1 実験方法

3.5.1 と同様の方法で各複合膜についてのイオン導電率を測定した。

5.3.2 結果と考察

Fig.5-6 に Nafion 膜および 5wt%, 30wt% モルデナイト-Nafion 膜の各 AC インピーダンスプロットを示す。両モルデナイト複合膜中には、Nafion およびモルデナイトの二種のイオン導電体が含まれるため、それぞれに起因する二つのイオン伝導路が存在する可能性が考えられた。しかし、本プロットには一つの半円弧しか見られないことから、電解質膜中の抵抗成分は一つであり、従来の Nafion のイオン伝導路が、本複合膜のイオン伝導路として機能していることが考えられる。また、少量(5wt%以下)のゼオライトの混入では、Nafion のイオン伝導路を大きく妨げることが無いことも分かった。

Fig.5-7 にプロトン置換モルデナイトおよびスズ修飾モルデナイトそれぞれの含有量を変化させた時の複合膜のイオン導電率を示す。両複合膜ともにゼオライト含有量が 10wt%を超えたとき、イオン導電率の大幅な低下が見られた。一方、混入するゼオライト種の影響については、粉体自体が高いイオン導電率を持つスズ修飾モルデナイト(Fig.2-8)を用いたときの効果が大きく、特に、5wt%のスズ修飾モルデナイトを含有する複合膜は Nafion(100%)を超える高いイオン導電率を示した(Fig.5-8)。本スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜に高いプロトン導電性が得られた要因として、Nafion にてプロトンの伝導が起こる水クラスター¹⁶⁾(Fig.5-9)を酸化スズ微粒子表面の OH 基¹⁷⁾(Fig.5-10)が安定化していることが予想される。

イオン導電率の最も高かった 5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜および Nafion117 のアレニウスプロットを Fig.5-11 に示す。式 [5.1]に従い、各膜の活性化エネルギー E_a がそれぞれ 25.9kJ/mol および 17.1kJ/mol であることが分かった。

$$\sigma T = A \exp(-E_a / RT) \quad [5.1]$$

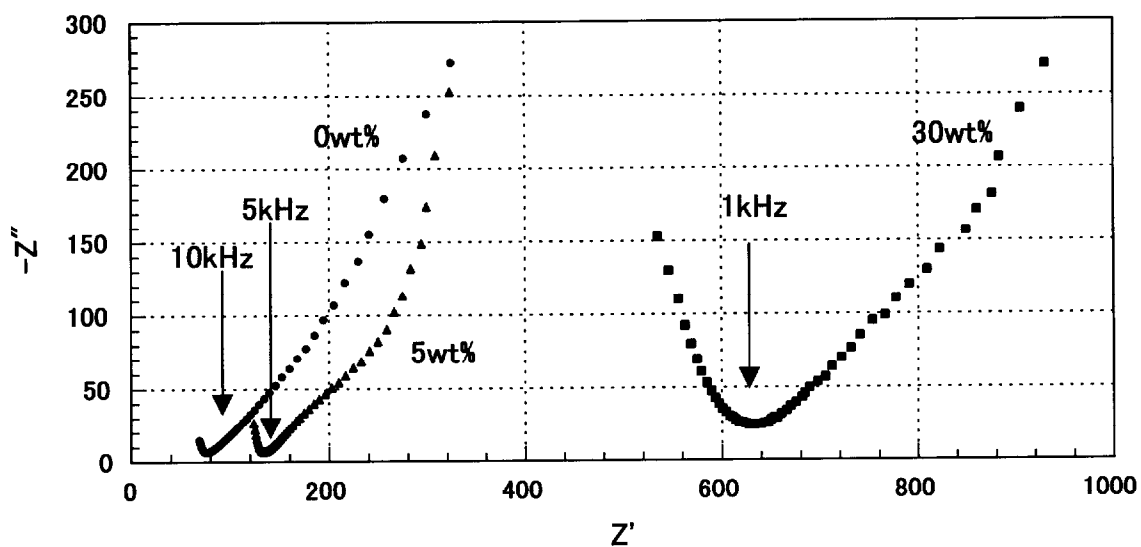


Fig.5-6 AC impedance plot of H-mordenite-Nafion membrane.

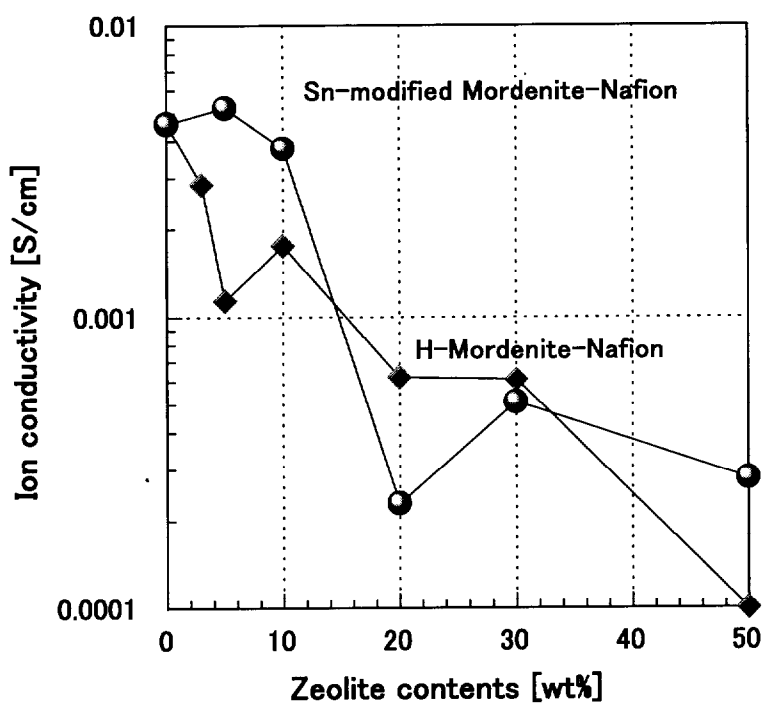


Fig.5-7 Ion conductivity measured at 298K as a function of the volume content of zeolite in H-mordenite or tin modified mordenite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$)-Nafion membranes.

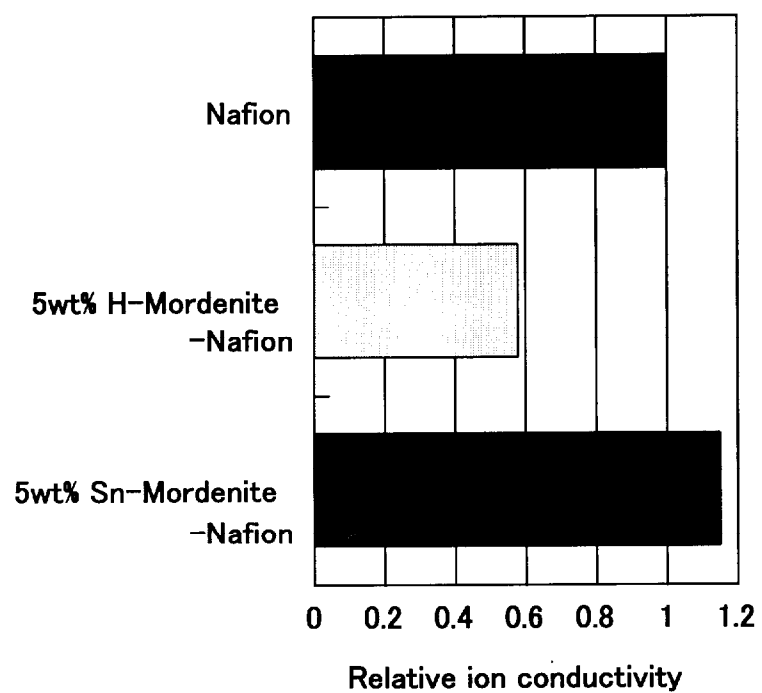


Fig.5-8 Relative ion conductivity of proton substituted zeolite-Nafion and tin modified mordenite-Nafion to Nafion.

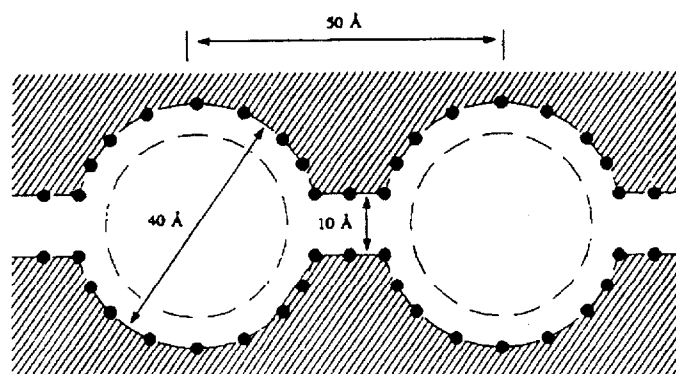


Fig.5-9 The ion cluster model for perfluorinated ionomer membrane¹⁶⁾.

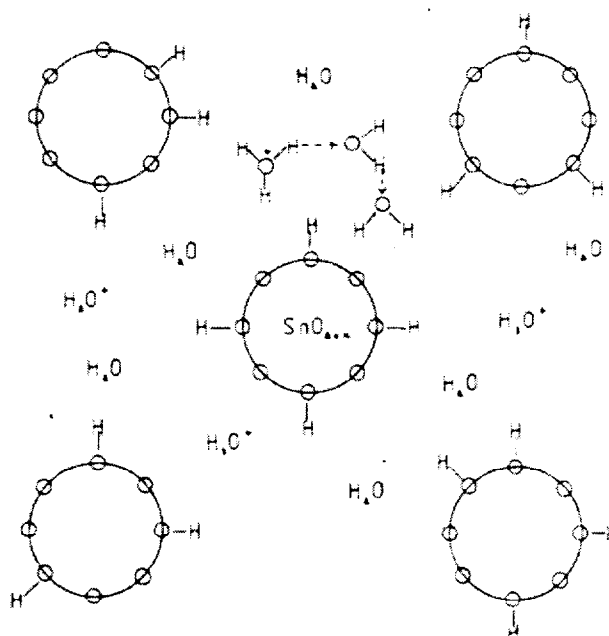


Fig.5-10 Schematic representation of the $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ structure¹⁷⁾.

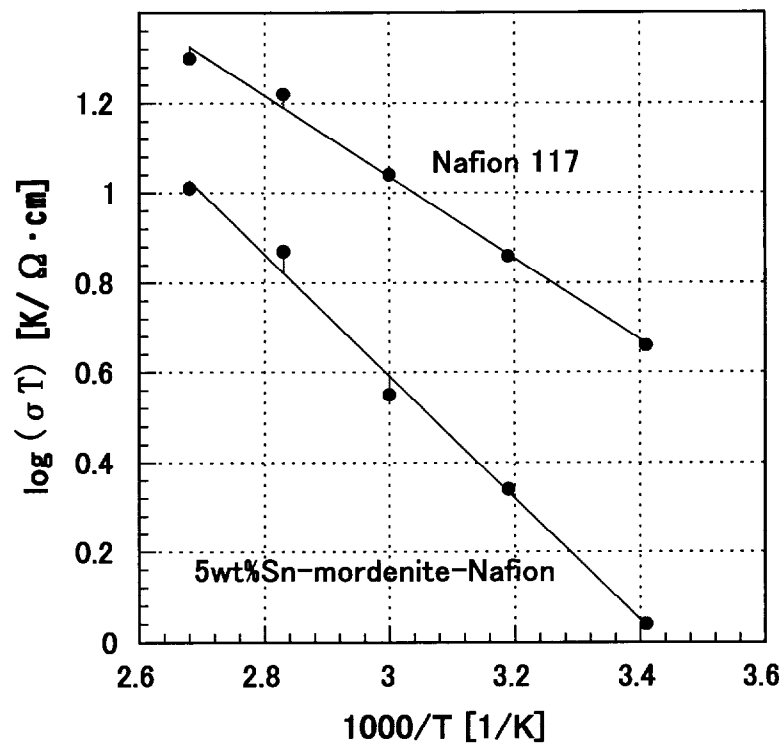


Fig.5-11 Ion conductivity of 5wt%tin modified mordenite-Nafion and Nafion117.

Nafion 中へのゼオライト混入の目的として、イオン伝導に及ぼす水の影響の低減が挙げられる。これは、プロトン導電性の大幅な低下に繋がる Nafion の即乾性をゼオライト中の物理吸着水を用いることで抑制する狙いがある。微量の水が存在する条件下での導電率に及ぼすゼオライトの混入効果を調べたのが Fig.5-12 である。Fig.5-12(b)は Fig.5-12(a)の Nafion および 10wt%Sn-Mordenite-Nafion 膜のプロット部分を拡大したものである。スズ修飾モルデナイトを 10 wt%および 50wt%含む十分に乾燥した複合膜を、50℃、相対湿度 80%の恒温恒湿槽に設置後、各複合膜のイオン導電率の経時変化を測定した。その結果、ゼオライト含有量の高い複合膜ほど、時間経過に伴う微量な水の増加の影響を大きく受けることが分かり、一方、Nafion については、最も微量な水に対して鈍感であり、微量な水の存在によるイオン導電率の改善は見られなかった。。これより、通常の電池作動条件下において、ゼオライトを分散した複合膜が Nafion に比べ、膜乾燥の影響を受けにくく、少量の水しか存在しない条件下でも高いイオン導電率を保つことが考えられる。

5.3.3 まとめ

スズ修飾したモルデナイトを Nafion 中に 5wt%～10wt%分散させることで Nafion と同等かそれ以上のイオン導電率が得られることが分かった。また、ゼオライトの分散は、Nafion の欠点である乾燥条件下でのイオン導電率の低下を抑制する効果を持つことがわかった。

5.4 物性評価

5.4.1 実験方法

メタノール吸収性を 3.6.1 と同様の方法で評価した。

5.4.2 結果と考察

Table 5-1 にゼオライト分散 Nafion 膜の水およびメタノール吸収性試験の結果を示す。いずれの複合膜も Nafion に比べ多くのメタノールを吸収することから、本複合膜に

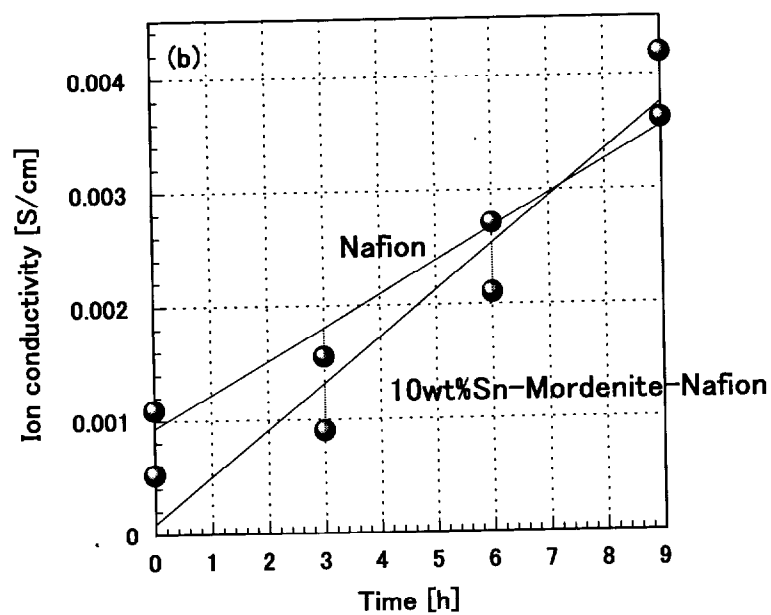
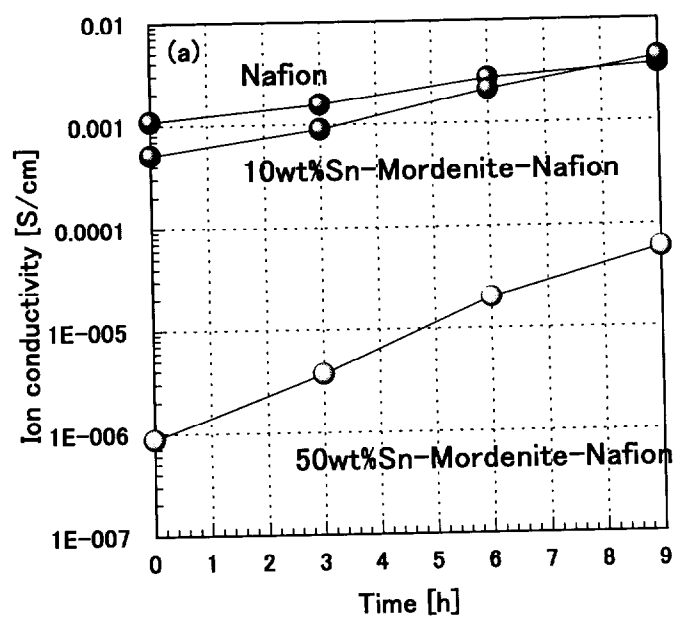


Fig.5-12 Time-course of the ion conductivity of tin modified mordenite-Nafion.

メタノール浸透を抑制する機能が無いことが分かった。この原因としては 3.6.2 での考察と同じく、モルデナイトの細孔径とメタノール分子径の関係に起因することが考えられる。

モルデナイト-Nafion 膜にメタノール浸透を抑制する性能を付与するには、モルデナイトの細孔径や極性を化学修飾により改良する方法が考えられる。しかし、3.6.2 で効果が見られた多価カチオンでイオン交換する方法は、イオン交換に伴うプロトン導電率の低下や Y 型ゼオライトに比べモルデナイトのイオン交換能の低さなどの課題がある。また、シランカップリング剤でのモルデナイト表面の疎水化処理も考えられるが、Nafion との相互作用を考慮しなければならず効果が期待できないのが現状である。このように、本複合膜でのメタノール浸透抑制には、イオン導電を阻害しないゼオライト表面の化学修飾の検討が必要と考えられる。

5.4.3 まとめ

モルデナイト-Nafion 膜にメタノール浸透抑制の効果を確認することができなかった。この原因としては、モルデナイトおよびスズ修飾モルデナイトの有効細孔径がメタノール分子径比べて大きいために分子排除特性が機能しないことが挙げられる。分子排除特性を利用するためには、新たなゼオライト表面の化学処理が不可欠である。

5.5 発電特性評価

5.5.1 実験方法

電解質膜と電極(Electrochem. 1mg/cm² 白金担持カーボンペーパー)を 135℃、100kgf/cm²、2 分間の条件下でホットプレスし、MEA(Membrane Electrode Assembly)を作製した。MEAを単セルスタック(電極面積 2.2cm×2.2cm)にセットし、70℃、加湿条件下で燃料極には水素を、酸素極には酸素を投入し発電試験(分極特性評価)を行った(Electrochem. FCT-1000 Series Fuel Cell Test Stand)。電解質膜にはイオン導電率の最も高かった 5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜を用いた。

Table 5-1 Methanol uptake of proton substituted mordenite-Nafion

H-Mordenite[wt%]	Uptake [wt%]	
	H ₂ O	MeOH
0(Nafion)	13	53
5	13	71
10	14	74
30	11	73
50	10	74

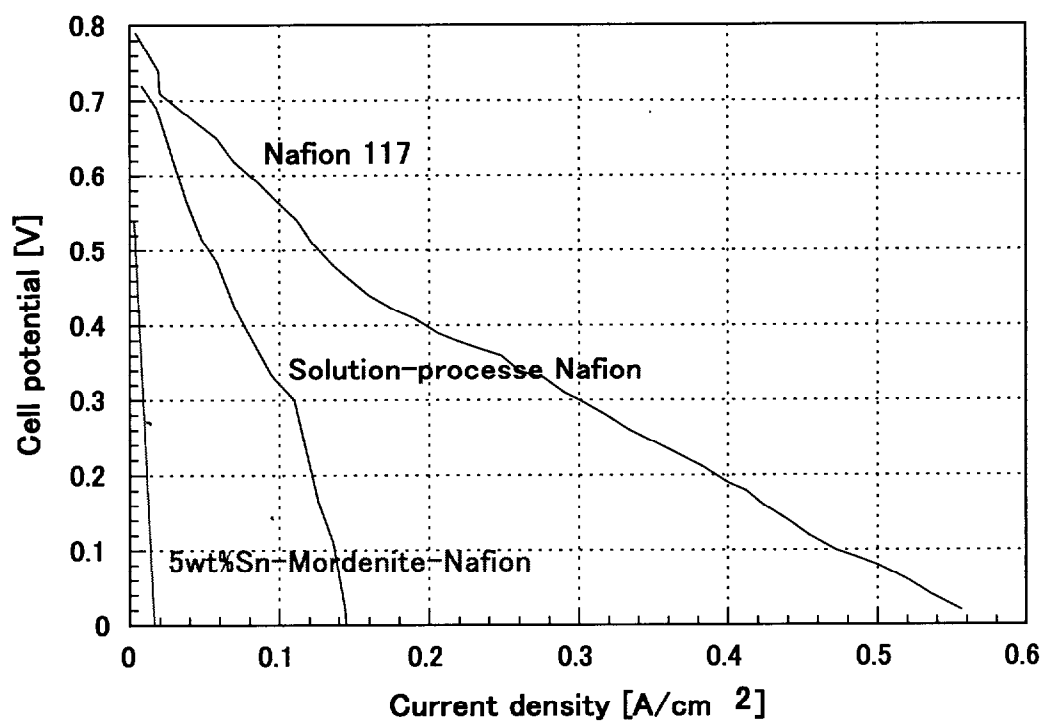


Fig.5-13 Polarization curves for the H₂/O₂ fuel cells at 70°C.(Conditions are not optimized).

5.5.2 結果と考察

開回路電圧が 996mV を示したことから、本複合膜がガスタイトな膜であることが確認できた。Fig.5-13 には 5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜および solution-process 法で作製した Nafion、またリファレンスとして用いた Nafion117 の分極特性を示す。組成が同じと考えられる Nafion117 および solution-process 法で作製した Nafion を比較したとき、solution-process 法で作製した Nafion は Nafion117 に比べ、分極が大きかった。さらに、5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜については、微量の電流に対しても急激な電圧降下が見られた。solution-process 法で作製した Nafion と Nafion117 の分極特性の違いは、プロトン導電率の差に起因するものと考えられ、solution-process 法により得られる Nafion の分子構造の特定や酸処理の最適化をはじめとする Nafion 膜の処理方法の検討が必要である。しかし、solution-process 法で作製した Nafion に比べ、イオン導電率の高かった 5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜で最も分極が大きかった原因としては、その一つとして、電解質膜と電極の界面(近傍)にゼオライト粒子が存在し、界面での抵抗が大きくなったことが挙げられる。この対策としては、複合膜表面に Nafion を薄く塗ることで界面での抵抗を下げる方法等が考えられる。

5.5.3 まとめ

最も高いイオン導電率を示した 5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜について、PEFC 作動条件下で発電試験を行った結果、Nafion に比べ分極が大きいことが分かった。その原因として、電極-電解質膜界面でのゼオライト粒子による抵抗の増大が考えられ、今後、複合膜表面への薄い Nafion 層の形成や、微粒子状のゼオライトを用いた複合膜の作製などの改良が必要である。

5.6 まとめ

ゼオライトを用いた複合膜のイオン導電率の向上を目的に、プロトン導電体である Nafion 中にゼオライト粒子を分散したタイプの複合膜を作製・評価した。本複合膜は高

沸点溶媒 DMF を用いた“solution-process”法を用いることで、作製が可能であった。本複合膜の特性として注目されるプロトン導電性については、5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜に、Nafion を超える高いプロトン導電性が見られ、さらに乾燥条件下でのイオン導電性も Nafion のそれを超えるものであった。一方、課題も多く、メタノール浸透の抑制や分極特性の向上が急務である。

参考文献

- 1) R.B. Moore and C.R. Martin, *Anal. Chem.*, 58, 2569-2570(1986).
- 2) P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 125, 431-437(1999).
- 3) P. Stonehart, in: *Proceedings of the 1996 Fuel Cell Seminar*, Nov.17-20, 1996, Orlando, (FI) pp.591-594 (1996).
- 4) M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, and P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3847-3852(1996).
- 5) S. Otsuki and K. Adachi, *J. Applied Polymer Science*, 56, 697-705(1995).
- 6) M. Watanabe, K. Sakairi, and M. Inoue, *J. Electroanal. Chem.*, 375, 415-418(1994).
- 7) S. Schlick, G. Gebel, M. Pineri, and F. Volino, *Macromolecules*, 24, 3517-3521(1991).
- 8) G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri, *Macromolecules*, 20, 1425-1428(1987).
- 9) M.N. Szentirmay, L.F. Campbell, and C.R. Martin, *Anal. Chem.*, 58, 661-662(1986).
- 10) P. Aldebert, B. Dreyfus, and M. Pineri, *Macromolecules*, 19, 2651-2653(1986).
- 11) M.N. Szentirmay and C.R. Martin, *Anal. Chem.*, 56, 1898-1902(1984).
- 12) C.R. Martin and K.A. Dollard, *J. Electroanal. Chem.*, 159, 127-135(1983).
- 13) D.A. Buttry and F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 685-689(1983).
- 14) Ezzell et al., *U.S. Patent*, 4,417,969(1983).
- 15) C.R. Martin, T.A. Rhoades, and J.A. Ferguson, *J. Anal. Chem.*, 54, 1639-1641(1982).

- 16) C.E. Bunker, B.Ma, K.J. Simmons, H.W. Rollins, J.-T. Liu, J.-J. Ma, C.W. Martin, D.D. DesMarteau, and Y.-P. Sun, *J. Electroanalytical Chemistry*, 459, 15-28(1998).
- 17) W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1, 231-249(1980).

第 6 章 総括

本論文は、プロトン導電体であるゼオライトと高分子バインダーを用いて作製した複合膜の、新規直接メタノール形燃料電池用電解質膜としての可能性について検討したものである。ゼオライトについては、種々の化学修飾を行うことで高プロトン導電性の発現を目指した。複合膜化に用いるバインダーについては、非プロトン導電体とプロトン導電体の両バインダーを用い、前者はゼオライトの持つ特性の利用を目的に、後者はバインダーとゼオライトのプロトン導電に関する相乗効果を期待して、それぞれ設計・作製した。両材料をキャスト法により複合膜化することで柔軟な自己保持膜を作製し、イオン導電性をはじめとする DMFC 用電解質膜としての特性評価を行った。本章では、各章の結果を総括した。

第 1 章「序論」では、DMFC 用電解質膜の研究開発の動向をまとめ、本研究における目的を示した。

第 2 章「ゼオライトの DMFC 用電解質材料への適用」では、DMFC での利用を目的に無機プロトン導電体のスクリーニングを行い、ゼオライトに注目し検討を行った。ゼオライトには化学修飾による高プロトン導電性の発現をはじめ、分子排除特性や独自の物理吸着水など、DMFC での利用が期待される多くの特性を持つことが知られている。本章では、特に、ゼオライトのイオン導電性に注目し、プロトン置換や多価カチオン交換さらにはスズ修飾を行い、ゼオライトのイオン導電性の向上を目指した。その結果、基材にモルデナイトを用いてスズ修飾することにより、高いイオン導電率が得られた。

第 3 章「ゼオライト-ポリマー複合膜の作製と評価」では、ゼオライトの特性を利用できる電解質膜を作製するために、ゼオライト粒子を多量に充填した、柔軟な自己保持膜の作製を行った。ゼオライトを保持するバインダーには HSBR が有効であることが分

かったが、一方、充填性をさらに高めるために用いた分散剤の効果は見られなかった。DMFC 用電解質膜として利用する条件としては、①高プロトン導電体であること、②メタノール浸透を抑制できること、③耐熱性が高いこと、等が挙げられるが、①については、イオン導電率の対湿度特性および同位体効果を調べることで複合膜の主なイオン伝導種がプロトンであることを確認した。しかし、その導電率は Nafion に比べ大きく劣っていた。②については、多価カチオン交換ゼオライトにメタノール抑制効果が見られ、③は Nafion を上回る、200℃以上での使用の可能性が見出された。

第 4 章「ゼオライト固体酸特性とイオン導電性の相関評価」では、ゼオライト特有の固体酸特性と電解質膜としての利用時に特に重要となるプロトン導電性の相関を評価することで、ゼオライトのプロトン伝導モデルの解明を試みた。固体酸特性には固体酸量と固体酸強度の二つの因子があるが、本研究の結果、固体酸量とイオン導電率の間に幾つかの相関が存在することが分かった。この結果から、ゼオライトを化学修飾することにより所望の固体酸量を実現することが、より高いイオン導電性を持つゼオライトの調製に繋がるものと考えられた。また、本検討によりゼオライト中のプロトン伝導機構を導いた。

第 5 章「ゼオライト分散 Nafion 膜の作製と DMFC 用電解質膜への応用」では、ゼオライトを用いた複合膜のプロトン導電率の向上を目的に、プロトン導電体である Nafion 中にゼオライト粒子を分散した複合膜を作製・検討した。本複合膜は高沸点溶媒 DMF を用いた“solution-process”法を用いることで、作製が可能であった。本複合膜の特性として注目されるのがプロトン導電性であり、5wt%スズ修飾モルデナイト-Nafion 膜には、Nafion を超える高いプロトン導電率が得られた。さらに、本複合膜に、Nafion に比べて乾燥条件下でのプロトン導電率の低下を抑制できる可能性を見出した。一方、メタノール浸透の抑制と分極特性については十分な性能が得られず、課題

を残した。

従来の DMFC 用電解質膜には、現行 PEFC 用電解質膜である Nafion が主に用いられているが、膜耐熱性、メタノールクロスオーバーおよび保水性(水管理)の問題があり、DMFC での使用には不向きとされる。一方、本研究で提案したゼオライトを用いた複合膜は、耐熱性・保水性に優れ、また、ゼオライトを化学処理することで、メタノール浸透を抑制できる可能性を示唆した。このように、無機材料(ここではゼオライト)を用いた無機-有機複合膜は、高分子電解質膜では解決できなかった物性の改善に加え、膜設計・調製の容易さやコストにもメリットがあり、新規 DMFC(PEFC も含む)用電解質膜としての可能性が見出された。

Table 6-1 に本研究で作製した 2 種類の複合膜(TypeA:ゼオライト-HSBR 複合膜、TypeB:ゼオライト分散 Nafion 膜)と Nafion の特性を比較した結果を示した。

Table6-1 Comparison of the properties of zeolite included composite membranes

	Film preparation	flexibility	Ion conductivity	Water effect	MeOH uptake	Thermal stability	Chemical stability	For MEA	Cost
Pure Nafion	○	○	○	×	△	×	○	△	△
Type A	■	○	×	Testing	■	■	○	×	■
Type B	△	○	■	■	△	Testing	○	■	△

Type A : zeolite-HSBR composite membrane, Type B : zeolite dispersing-Nafion.

■ : Advanced character compared with Nafion

本研究に関する研究業績

本研究に関する投稿論文

1. “Effect of Solid Acidity of Zeolite on the Ion Conductivity of Zeolite-HSBR Composite Membrane”
M. Takami, Y. Yamazaki and H. Hamada, *Electrochemistry*, 69, 98–103(2001).
2. “Zeolite-Polymer Composite Membrane for use in Direct Methanol Fuel Cells conditions”
M. Takami and Y. Yamazaki, *Solid State Ionics*, in preparation.

本研究に関する国際会議 proceeding

1. “Effect of Solid Acidity of Zeolite on the Ion Conductivity of Zeolite/Hsbr Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cells”
M. Takami, Y. Yamazaki and H. Hamada, *Power Sources for the New Millennium*, 198th Electrochemical Society, 2000 in press.
2. “Zeolite-Polymer Composite Electrolyte Membrane for DMFC” International Symposium on Fuel Cells for Vehicles, 2000.
M. Takami, Y. Yamazaki and H. Hamada, *International Symposium on Fuel Cells for Vehicles* 129–135(2000).

本研究に関する口頭発表

1. “ゼオライト-ポリマー複合型 DMFC 用電解質膜の開発”

高見昌宜、山崎陽太郎、電気化学会第 67 回大会講演予稿集 p.240(2000).

2. “DMFC 用電解質膜としてのゼオライト-ポリマー複合膜の検討”

高見昌宜、山崎陽太郎、浜田秀昭、第 7 回燃料電池シンポジウム講演予稿集
p.267-271(2000).

3. “Study of the Zeolite/HSBR Composite Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cell”

M. Takami, Y. Yamazaki and H. Hamada, Electrochemical Society, 1999 Joint International Meeting of ECS Abs.p405.

謝辞

本研究は東京工業大学大学院総合理工学研究科において、物質科学創造専攻 教授 山崎陽太郎先生の指導のもとに行われたものであり、貴重なご指導とご教示を賜りましたことを心から感謝いたします。

本論文の作成にあたり、ご助言とご指導をいただきました物質科学創造専攻 北本仁孝助教授、同 川崎雅司助教授、同 舟窪浩助教授、資源化学研究所 関隆広助教授に厚くお礼申し上げます。

研究全般にわたり有意義な討論と適切な助言をいただきました物質工学工業技術研究所 浜田秀昭博士、物質科学創造専攻 谷山智康博士に心から感謝致します。

最後に山崎・北本研究室諸氏のご協力に感謝いたします。

平成 13 年 3 月

高見 昌宜