

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	全固体型アルカリ燃料電池用アニオン伝導体の物性に基づいた材料設計・性能解析
Title(English)	Systematic design of anion conductors based on their physical properties for solid-state alkaline fuel cells
著者(和文)	丁香美
Author(English)	Jung Hyangmi
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9313号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山口 猛央,小坂田 耕太郎,山元 公寿,菅野 了次,宍戸 厚, 田巻 孝敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9313号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

全固体型アルカリ燃料電池 (SAFC) は、アルカリ雰囲気下のアニオン伝導膜を介してカソードからアノードへ OH⁻が伝導することで発電する燃料電池である。SAFC は、従来の酸性雰囲気下で発電する固体高分子形燃料電池 (PEFC) に対して、触媒として安価な金属を用いることが可能であり、またアンモニアなど多様な液体燃料を用いることが可能といった利点がある。SAFC 用アニオン伝導膜には高い OH⁻伝導度、燃料透過阻止性、及び耐久性等が求められるが、十分な膜性能を与えるアニオン伝導材料は、有機および無機のどちらにおいても未だ報告されていない。有機アニオン伝導材料においては、単純にイオン交換容量を増加させるだけでは膜が膨潤し、燃料透過阻止性は減少し、イオン伝導性も向上しないことが多い。また、用いるイオン交換基がアルカリ環境下で分解されやすい課題も持つ。一方、無機アニオン伝導材料では、イオン交換基を持たないため高い耐久性を有する場合もあるが、イオン伝導度が有機アニオン伝導材料に比べ1桁以上低いのが現状である。アニオン伝導膜の高性能化のためには、それぞれのアニオン伝導材料の特性を考慮した材料設計が必要不可欠である。

本研究では、SAFC 用高性能アニオン伝導膜の開発を目的とし、有機材料系及び無機材料系アニオン伝導体に関して、物性と性能の関係を解析し、高性能化に向けたアニオン伝導材料設計指針の提案を目指した。

本論文は6章から構成される。第1章「Introduction (緒論)」では、前述の背景と SAFC 用アニオン伝導材料に関する既往の研究を取りまとめ、アニオン伝導材料の課題を見出し、高性能アニオン伝導体の開発に向けた材料機能に関するシステム設計の必要性を示した。

第2章「Synthesis of novel pore-filling anion exchange membranes controlled their swelling (膨潤を抑制した新規細孔フィリングアニオン伝導膜の開発)」では、芳香族系又は脂肪族系アニオン交換ポリマーを百 nm 程度の細孔を有する多孔質ポリエチレン基材に高密度に充填した新規細孔フィリングアニオン伝導膜を開発し、含水状態における膨潤特性を評価した。同様のアニオン交換ポリマーをフィルム化したキャスト膜に比べ、細孔フィリングアニオン伝導膜は、ポリマーの種類・架橋剤の有無やポリマーの充填方法によらず、小さな水和数を有していることが分かった。これらの結果により、細孔フィリングアニオン伝導膜では、多孔質基材によりアニオン伝導ポリマーの膨潤が簡便かつ効果的に抑制できることを実証した。

第3章「Analysis of ion conductivity and fuel permeability of anion exchange membranes via their water states (膜中の水の状態がイオン伝導と燃料透過に及ぼす影響の検討)」では、第2章で作製した細孔フィリング膜およびキャスト膜を用い、膜中の水の状態が物質移動に及ぼす影響に関して検討を行った。低温示差走査熱量計測定により膜中の水の構造を、¹H PFG-NMR と H₂¹⁸O 透過の測定により水の運動性を、インピーダンス測定によりイオン伝導度を、メタノール透過測定により燃料透過性を測定した。その結果、キャスト膜は運動性の高い自由水を多く含むのに対し、細孔フィリング膜は運動性の低い構造水のみを有することが分かった。また、細孔フ

イリリング膜では、この特殊な水の構造に起因して、水和水と共に移動する燃料の透過が大きく抑制される一方で、OH⁻伝導は水との水素結合を介した移動により速くなっていることを見出した。また、細孔フィリング膜では、イオン交換容量を増加させることで、燃料透過阻止性を維持したまま、さらなる伝導度の向上に繋がることを見出した。

第4章「Analysis of stability of anion exchange membranes in the aspect of their water states (膜中の水の状態が耐久性に及ぼす影響の検討)」では、100°C熱水又は80°C高濃度アルカリ水溶液における細孔フィリング膜及びキャスト膜中のイオン交換基の分解挙動に関して検討を行った。その結果、構造水のみを含む細孔フィリング膜中のイオン交換基の分解が、自由水を多く含むキャスト膜中のイオン交換基の分解よりも抑制されることと、アニオン伝導ポリマーを基材の細孔中に固定化することでイオン交換基の安定性が向上することを見出した。これらの結果により、膜中の水を構造化することで官能基の分解に関わるOH⁻による攻撃が抑制され、アニオン交換基の耐久性が向上することを実証し、アニオン伝導膜の設計において新しいコンセプトを提案した。

第5章「Investigation of effects of textural properties on anion conductivity of layered double hydroxides (層状複水酸化物の物性と伝導度の関係の検討)」では、無機材料系アニオン伝導体として、Mg²⁺とZn²⁺の比が異なるAl³⁺-(Mg²⁺, Zn²⁺)の3元系層状複水酸化物(LDH)を合成し、LDHのイオン伝導度に影響を及ぼす要因を検討した。XRDにより結晶性・層間距離・金属イオン間距離の解析を、FT-IRとXPSにより構造同定を、ICPにより金属組成比の測定を行った。また、様々な温度・湿度において、各LDH中の水の量及びイオン伝導度を測定した。LDHでは、全ての温度・湿度条件を含めて、金属組成比により層間距離が変わり、層間距離が広いほど、吸・脱着しやすい水(収着水)が多くなり、伝導度も向上することを見出した。以上の結果より、収着水は主として層間に含まれること、LDHにおいては収着水を介したイオン伝導が支配的であること、また金属組成比の最適化により層間距離・イオン伝導性を増加させることが可能であることを提案した。

第6章「Conclusions and prospects (総括及び今後の展望)」では、得られた結果と知見を総括し、今後の展望を述べた。本研究を通して、物質移動に影響を与える「水」がSAFC用アニオン伝導体の性能に大きく影響を与えることを示した。有機材料系においては、水を構造化することで総合的に性能が向上することを、無機材料系においては、材料の構造変化により吸・脱着される水の量が変わり、イオン伝導度へ影響を与えることを、それぞれ示した。