

審査の結果の要旨

氏名 青格乐图 (チン ゲレッツ)

本論文は「Studies on Cesium Phosphates-based Composite Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel Cells」(和文：中温作動型燃料電池のためのリン酸セシウムを用いた複合体電解質の研究)と題し、100°Cから 300°Cの温度範囲で作動する中温作動型燃料電池の電解質として、リン酸水素セシウムとマトリクス材料を複合化した電解質の伝導特性や安定性を研究した結果をまとめたものである。マトリクス材料として有機および無機材料を用い、マトリクス材料中のネットワーク構造形成が、複合体電解質中での電解質粒子の大きさと分散性に影響し、複合体電解質のイオン伝導特性と安定性の向上に重要であることを見出した。本論文は英文で書かれ、7章から構成されている。

第1章では、化学エネルギーを有効に電気エネルギーに変換する装置である燃料電池について現状を述べ、中温作動型燃料電池の利点について、従来の燃料電池と比較してまとめている。さらに、中温作動型燃料電池の電解質として研究が行われているプロトン伝導体の研究について、現状報告されている材料群とそれぞれの伝導度および使用温度範囲をまとめている。この中でも、リン酸水素セシウムが中温域で優れた伝導度を示すこと、また解決すべき課題について論じ、リン酸水素セシウムの複合体電解質の研究において、マトリクス材料の構造制御が伝導特性と安定性の向上に重要であることを示している。

第2章では、伝導体としてリン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4)、マトリクスとしてフッ化ビニリデン樹脂 (polyvinylidene fluoride (PVDF)) を用いた複合体電解質について検討した。 CsH_2PO_4 と PVDF の重量比を変えて伝導度および強度を測定し、70wt% CsH_2PO_4 /PVDF が十分な強度を有し、30%加湿雰囲気下 270°Cで 10 mS cm^{-1} という高い伝導度を示し、また 30%加湿雰囲気下 259°Cで 48 時間安定であること、この電解質を用いた燃料電池は 0.92V の高い開回路電圧と 86 mW cm^{-2} の最大出力を示すことを見出した。一方で、 CsH_2PO_4 と PVDF には化学的な相互作用が存在せず物理的な混合状態であることを、X 線回折 (XRD) および熱分析 (TG/DTA) により示唆し、PVDF はマトリクス材料として CsH_2PO_4 を分散させる役割をもつと結論づけた。

第3章では、マトリクスとしてエポキシ樹脂 (epoxy) を用いた CsH_2PO_4 /epoxy 複合体電解質について検討した。エポキシ樹脂は PVDF よりもより高温まで安定で、TG/DTA 分析の結果 290°Cまで重量変化や相変化のないことが示唆された。80wt% CsH_2PO_4 /epoxy は十分な強度を有し、30%加湿雰囲気下 259°Cで 11 mS cm^{-1} という高い伝導度を 50 時間安定に示し、この電解質を用いた燃料電池は 0.95V の高い開回路電圧と 70 mW cm^{-2} の最大出力を示すことを見出した。走査型電子顕微鏡観察 (SEM) の結果、エポキシ樹脂は 3 次元的なネットワーク構造を形成し、 CsH_2PO_4 粒子がネットワーク構造中に分散していることが示唆されたが、エポキシ樹脂の場合にも、 CsH_2PO_4 とエポキシ樹脂間には化学的な相互作用が存在せず、物理的な混合状態であると結論づけている。

第4章では、無機マトリクス材料として、テトラエチルオルソシリケート

(TEOS) の加水分解で調製したシリカガラス膜 (SiO_2) を用い、伝導体の $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ を添加した複合体電解質について検討した。赤外分光法 (IR) によりマトリクスと伝導体の間には、 Si-O-P の化学結合が形成されたことが示され、また電解質断面の SEM 観察から、5 から 12 nm の大きさの $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が複合体中に均一に分散していることが確認できた。TG/DTA 分析の結果、シリカガラス膜中の $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の融点は、純粋な $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の融点と比較して、 20°C から 40°C 低下し、マトリクスと伝導相間の化学的な相互作用を支持する結果となった。この複合体電解質は、30%加湿雰囲気下 219°C で 22 mS cm^{-1} という高い伝導度を示し、また同雰囲気下 210°C で 50 時間以上安定であること、この電解質を用いた燃料電池は 0.94V の高い開回路電圧と 85 mW cm^{-2} の最大出力を示すこと、 100 mA cm^{-2} の電流負荷で 0.53V の電圧を 50 時間以上安定に示すことを見出した。マトリクスと伝導体間の化学的な相互作用が電解質の伝導特性と安定性向上に重要であることを結論づけた。

第 5 章では、メソ孔とミクロ孔を持つ 2 種類の SiO_2 をマトリクス材料として用い、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ における伝導体とマトリクス界面における相互作用を検討した。メソ孔を持つ SiO_2 を用いた場合のみ $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の結晶構造が部分的に歪み、融点が大きく低下することを見出し、強い相互作用が存在することが示唆された。メソ孔 SiO_2 のコンポジットは二桁以上高い伝導度を示し、これは細孔に充てんされた $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ の量が多く、界面相互作用が大きく働くためであると結論づけている。

第 6 章では、シリカガラス膜 (第 4 章)、2 種類の細孔径の SiO_2 (第 5 章)、既報の SiP_2O_7 をマトリクスとして、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ を伝導体に用いた複合体電解質の安定性を種々の条件で検討した。昇温降温サイクルを繰り返すことで伝導度に大きな違いが現れた。伝導体との相互作用が強いシリカガラス膜では安定な性能が得られた。一方、シリカガラス膜以外のマトリクスでは、昇温降温サイクルに伴い構造変化が起き、伝導体が保持されなくなり、性能が低下することを明らかにした。このように、伝導体とマトリクスの強い相互作用が伝導度のみならず、安定性に対しても大きく影響することを明らかにし、本論文で開発したシリカガラス膜をマトリクスとする電解質の優位性を明確に示した。

第 7 章は、本論文を総括し、本論文で開発した電解質の中温作動型燃料電池への適用と今後の展望を述べている。

以上のとおり、本論文は、伝導体のリン酸水素セシウムを、マトリクス材料の無機または有機材料と複合化した、中温作動型燃料電池用複合体電解質について、伝導特性と安定性の向上の要因についての研究をまとめたものである。本論文は中温作動型燃料電池用電解質開発に指針を与えるものであり、中温作動型燃料電池開発に対する影響は大きい。燃料電池は、エネルギー資源有効利用の観点から社会的に必須になるエネルギー変換装置であり、本論文の重要性は十分に高いと考えられる。本論文はエネルギー有効利用に関するものであり、エネルギー工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものと判断される。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。