

論文内容要旨 (和文)

令和2年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 野原 智裕



論 文 題 目 Developing Weakly Acidic Filler-filled Type
Polymer Electrolyte Membrane for PEFC
(固体高分子形燃料電池を指向した弱酸性フィラー充填型電解質膜の開発)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、クリーンエネルギーの一端を担う次世代エネルギー供給システムとして注目されており、その電解質膜には、極めて高いプロトン伝導性能を有するNafion®が主に用いられてきた。しかし、このNafion®は、高コスト (強酸による電極での白金触媒の使用が不可欠等) であり、代替材料の開発が課題となっている。この解決策として、弱酸で構成された高プロトン伝導機構の構築がある。弱酸による高プロトン伝導は、1次元あるいは2次元方向での分子配向の精密制御によりプロトン伝導方向を限定する方法で実現されてきた。これらの手法は、プロトン移動のロス無くし、プロトン伝導性能の飛躍的向上を図った点で独創的であり、さらに、材料が弱酸で構成されているため、白金に代わる安価な触媒利用の可能性が広がった。しかしながら、これらの系では、プロトン伝導方向が実デバイスと異なる点や自立膜の作製が困難といった点で、未だ課題を残している。これら課題に対し、著者はフィラー充填技術に着目し、フィラーにプロトン伝導性能を付与し、バインダー樹脂中へ分散させるだけで、プロトン伝導方向の制限と大面積での自立膜の作製が困難といった両課題を一挙に解決し得るフィラー充填型電解質膜を作製可能と着想した。

第1章では、本論文を理解する上で重要な、燃料電池及び固体高分子形燃料電池の特徴、粒子共存重合法(PwP)、フィラー充填等の説明を行い、本論文の目的を記載した。

第2章では、3種の粒子径を有するシリカナノ粒子をコア粒子とし、ポリアクリル酸 (PAA) とポリスチレン (PS) とのブロック共重合体 (PAA-*b*-PS) を被覆した、silica@PAA-*b*-PS系における、シリカナノ粒子の粒子径が与えるプロトン伝導度への影響を明らかにした。この検討では、3種類の異なるシリカナノ粒子にRAFT PwPによりPAA-*b*-PSの被覆を行い、TGA等で高分子被覆の評価、交流インピーダンス測定でプロトン伝導度の評価を行った。ここでは、粒子径の最も微小なシリカナノ粒子を用いた場合に、プロトン伝導度 1.0×10^{-3} S/cmを達成し、プロトン移動にかかる活性化エネルギーが0.23 eVと低い値を示すことを明らかにした。これは、単位面積あたりの機能化フィラー同士の接触点増加によってプロトン伝導経路が増加し、プロトン伝導効率の向上に繋がったためであることを明らかにした。

第3章では、プロトン伝導度の更なる向上を目指し、接触点の増大を目的としてセルロースナノ結晶 (CNC) をコア粒子として用い、2種のPwP法 (フリーラジカルPwP・RAFT PwP) にて、ポリビニルホスホン酸 (PVPA) とPSとのブロック共重合体 (PVPA-*b*-PS) を被覆した機能化フィラー (CNC@PVPA-*b*-PS) を作製した。その後、目的のPVPA-*b*-PSがCNC

表面に被覆していることを明らかにした。ここでは、両手法とも、高分子被覆に成功していることを確認したと同時に、RAFT PwPを用いた方が、粒子への被覆効率が高く、より多くの高分子が被覆できることを明らかにした。作製した機能化フィラーの中でも、RAFT PwPでPVPAのみを被覆した粒子は、60°C、95%相対湿度下において、 4.9×10^{-1} S/cmとNafion®のプロトン伝導度を超える性能を達成した。また、PSを二層目に導入することにより、プロトン伝導度は1桁程度低下するが、粒子に疎水性を与えることに成功した。

第4章では、第3章で作製した機能化フィラーのうち、有望であったRAFT PwPで作製したCNC@PVPAとCNC@PVPA-*b*-PSの2種を、汎用バインダーのポリカーボネート (PC) にフィラー充填した電解質膜 (CNC@PVPA/PC, CNC@PVPA-*b*-PS/PC) を作製した。ここでは、SEM, EDX等から、機能化フィラーが膜全体に分散していることを明らかにし、膜状態で 10^{-2} S/cmを超える有望なフィラー充填型電解質膜の作製に成功した。また、フィラー最表面とバインダーの相溶性により、CNC@PVPA-*b*-PSがより膜中での分散性が高いため、CNC@PVPA-*b*-PS/PCのプロトン伝導性能がより高くなることを明らかにした。

第5章では、CNC@PVPA-*b*-PSを3種の異なる吸水率を有する汎用なバインダー (ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリカーボネート (PC)、PS) へ充填したフィラー充填型電解質膜を作製し、吸水率とプロトン伝導度の関係性を明らかにした。これらサンプルのプロトン伝導度評価を行ったところ、吸水率の高い樹脂ほどプロトン伝導度が高く、プロトン移動にかかる活性化エネルギーが小さく、温度依存性の小さい有望な膜の作製ができることを明らかにした。このことから、フィラー充填膜におけるバインダー樹脂の設計指針を確立した。さらに、作製した全ての電解質膜において、室温大気下において直流電流を流すことができる、実用化可能な電解質膜であることを実証した。

第6章では、第2から5章を総括し、本論文で実証したPwPによる機能化フィラーの作製手法と、フィラー充填型電解質膜の作製プロセスの応用展開・今後の展望を記載した。

論文内容要旨 (英文)

令和2年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 野原 智裕



論 文 題 目 Developing Weakly Acidic Filler-filled Type
Polymer Electrolyte Membrane for PEFC

This thesis plays a part in creating polymer electrolyte membrane (PEM) for polymer electrolyte fuel cell (PEFC), which are expected to be used in electric vehicles because of their compact size, low-temperature operation, and zero emissions. The high cost of PEFC is due to the use of high acidity derived from sulfonic acid groups, which limits electrode catalysts to platinum catalysts. Therefore, PEFC is expensive and difficult to popularize. Based on the backgrounds, the author attempted to fabricate a PEM consisting of a weak acid and affordable materials. Functional fillers were prepared by covering weakly acidic polymers. Filling them into versatile polymers, a novel PEM with a three-dimensional proton-conducting pass-way was fabricated.

Chapter 1 summarized the research background in this field.

Chapter 2 showed the preparation of samples coated with polyacrylic acid and polystyrene (PS) on three different sizes of silica, and the effect of silica size on the proton conduction performance was demonstrated. The number of proton conduction pass-ways were more dominated to the proton conduction performance than the number of resistances by contact points.

Chapter 3 demonstrated the preparation of PEM filler particle which was composed of cellulose nanocrystals (CNC) as a core particle coated by poly(vinylphosphonic acid)-*b*-PS (PVPA-*b*-PS) by two type of coating method of FR PwP and RAFT PwP. Comparing the proton conductivity of the prepared samples, samples prepared by RAFT PwP showed higher proton conductivity.

Chapter 4 described the fabrication of the filler-filled type PEM employing functionalized CNC and polycarbonate (PC). Comparing CNC@PVPA and CNC@PVPA-*b*-PS as filler, it was confirmed that the proton conductivity using CNC@PVPA-*b*-PS was higher because of the high affinity to PC.

Chapter 5 mentioned the performance of filler-filled type PEM composed of filler and three types of binder resins (polymethyl methacrylate, PC, PS) with different water uptake ratios using CNC@PVPA-*b*-PS. The proton conductive performances were evaluated, and it was found that the higher the water uptake ratio, the higher the proton conductivity, and the lower the activation energy for proton conduction. Furthermore, it was demonstrated that all prepared membranes conduct D.C. current, which is a practical application.

Finally, chapter 6 summarized the results of this thesis and perspectives in this field.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 8 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 増原 陽人

副査 伊藤 浩志

副査 遠藤 昌敏

副査 落合 文吾

副査

印

印

印

印

印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻名 物質化学工学専攻 氏名 野原 智裕		
論文題目	Developing Weakly Acidic Filler-filled Type Polymer Electrolyte Membrane for PEFC (固体高分子形燃料電池を指向した弱酸性フィラー充填型電解質膜の開発)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 17 日～ 令和 5 年 2 月 8 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 8 日	場 所	工学部 1 1 号館 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 8 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本博士論文は、既存電解質膜に替わる電解質膜の開発を目的としている。フィラー充填技術に着目し、フィラーにプロトン伝導性能を付与し、樹脂中へ分散させるだけで、高性能な新規フィラー充填型電解質膜の設計・実証に取り組んだものである。第 1 章では、固体高分子形燃料電池の特徴、粒子共存重合法 (PwP)、フィラー充填技術等に関する知識と、本論文の目的を記載した。第 2 章では、3 種の粒子径を有するシリカナノ粒子をコア粒子とし、ポリアクリル酸とポリスチレン (PS) とのブロック共重合体を被覆した機能化フィラーを作製し、粒子径が与えるプロトン伝導度への影響を明らかにした。ここでは、最も微小な粒子を用いた場合に、最も高い性能を発現することを明らかにした。これは、機能化フィラー同士の接触点増加によって、プロトン伝導効率が向上したためであった。第 3 章では、セルロースナノ結晶をコア粒子とし、2 種の PwP 法 (FR PwP・RAFT PwP) にて、ポリビニルホスホン酸と PS とのブロック共重合体を被覆した機能化フィラーを作製した。両手法ともに、高分子の被覆に成功したと同時に、RAFT PwP を用いた方が、より多くの高分子が被覆できることを明らかにした。中でも、RAFT PwP で PVPA のみを被覆した粒子は 4.9×10^{-1} S/cm で、既存電解質膜のプロトン伝導度を超える性能を達成した。第 4 章では、作製した機能化フィラーを、ポリカーボネート (PC) に充填した電解質膜を作製し、膜状態で 10^{-2} S/cm を超える新規電解質膜の作製に成功した。第 5 章では、フィラー充填型電解質膜における吸水率とプロトン伝導性能の関係を明らかにするために、3 種の異なる吸水率を有する樹脂 (ポリメタクリル酸メチル、PC、PS) を用いた膜を作製し、プロトン伝導性能を比較した。その結果、吸水率の高い樹脂ほど、高プロトン伝導性能を有する膜が作製可能であることを明らかにした。第 6 章において、全体を総括し、フィラー充填型電解質膜の応用展開と今後の展望を記載した。

本博士論文は、新規性・独自性を有しており、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本研究成果の一部は、筆頭著者として 2 報の学術論文 (英文)、責任著者として 1 報の学術論文 (英文) として掲載されている。また、学内外で 7 件の受賞実績を有し、日本学術振興会 特別研究員 (DC2) にも採択されている。以上を総合的に判断し、本論文に関する研究及びその成果は、博士 (工学) 学位論文の研究として審査基準を満たしているため、合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文及び関連分野に関して、口頭により最終試験を実施した。最終試験は、学位論文を中心とした 50 分の口頭発表及び 30 分の質疑応答により行い、その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識及び研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。