

論文内容要旨 (和文)

令和3年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 田端 恵介



論文 題 目

Polymeric ionic liquid-coated core-shell nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells
(イオン伝導体を指向した高分子化イオン液体被覆core-shellナノ粒子に関する研究)

次世代のエネルギー供給システムとして注目される固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、電解質膜として、 $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高プロトン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸 (PFSA) 膜が用いられている。しかしながら、PFSA膜の強酸性により、耐酸性材料や白金触媒の使用が必須となり、高価格化が避けられないことから、代替電解質膜の開発が求められている。さらに近年では、PEFCの作動環境の低湿度化・高温度化が進められており、これら作動環境に適する電解質膜の開発も急務である。これに対し、構造制御に基づいた「プロトン (イオン) 伝導経路」は、PFSA膜よりも低酸性度な材料を用いながらも、 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の良好なプロトン伝導度を実現可能であるほか、リン酸・複素環式化合物・イオン液体などの無水プロトンキャリアを用いることで、低湿度環境や高温度域でもイオン伝導が可能となる。上記の伝導経路は、金属-有機構造体やマイクロ相分離構造を利用して構築されるが、伝導方向に制限があり、等方的な伝導経路の構築が困難と云った課題を残している。これら課題に対し本博士論文では、プロトン (イオン) 伝導材料である高分子化イオン液体 (PIL) を SiO_2 (シリカ) ナノ粒子表面に被覆した「core-shellナノ粒子」を用い、これらを集積した3次元方向に制御された等方的な伝導経路の構築を試みた。

第1章では、PFSA膜の代替を指向した当該研究分野のこれまでの取り組みや、本論文で用いるcore-shellナノ粒子の作製法である、「粒子共存重合法 (PwP)」について説明した後に、本論文の目的について述べた。

第2章では、PILのアニオンとしてpoly(vinylphosphonic acid) (PVPA)、カチオンとして複素環式化合物 (HCC) をそれぞれ用い、PILをshellに有するcore-shellナノ粒子 (silica@PVPA/HCC) を作製した。PVPA被覆core-shellナノ粒子 (silica@PVPA) は、 80°C 、95%RHで $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の良好なプロトン伝導度を達成し、プロトン伝導度やプロトン伝導にかかる活性化エネルギーを基準として、最適なPVPA被覆厚 (約10 nm) を決定した。また、silica@PVPA/HCCでは、 $\text{p}K_a$ 値と化学構造に基づき、イミダゾール (Im) がPVPAに対する最適なHCCであることを明らかにした。Silica@PVPA/Imは、silica@PVPAを上回るプロトン伝導度を記録したほか、幅広い湿度条件下でもプロトン伝導性を示した。

第3章では、第2章で作製したsilica@PVPA/Imの最外層を疎水化するために、PwPを介してpoly(acrylic acid)-block-polystyrene (PAA-*b*-PS) をsilica@PVPA/Im表面に被覆し、階層的なshellを有するcore-shellナノ粒子を作製した。Silica@PVPA/Im/PAA-*b*-PSでは、最外層の疎水化に成功し、最終的なshell厚は25 nm程度であった。PS層の被覆により、親水性を示すshell内部への吸水量が制限されたが、silica@PVPA/Im/PAA-*b*-PSのプロトン伝導度は、 80°C 、95% RHで $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上を達成した。

第4章では、 100°C 以上で作動する高温作動型PEFC (HT-PEFC) を指向し、無水イオン伝導が可能な

core-shellナノ粒子の作製を試みた。PILのカチオンとしてpoly(1-vinylimidazole) (P1VIm)、アニオンとしてbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)を選定し、イオン液体モノマーにPwPを適用することで、P1VIm/TFSI被覆シリカナノ粒子 (silica@P1VIm/TFSI) を作製した。Silica@P1VIm/TFSIは、100°C以上の無加湿環境下でイオン伝導性を示し、160°Cで $8.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を達成した。さらに、core-shellナノ粒子の圧着ペレットに対して、イオン伝導方向の異方性試験を実施したところ、イオン伝導度に異方性はなく、core-shellナノ粒子を集積することにより、3次元方向に制御された等方的なイオン伝導経路を構築できることを明らかにした。

第5章では、固体NMR分光法を用い、core-shellナノ粒子のイオン伝導機構を評価した。温度可変¹H MAS NMR測定より、PIL構造中のプロトンは、プロトン伝導に寄与する可動性プロトンであることを明らかにした。さらに、スピン-格子緩和時間測定より、可動性プロトンは、core-shellナノ粒子やファイラー充填構造によって生成したことが示唆された。

第6章では、第2章から第5章までの内容を総括した。本論文では、PILをshellに有するcore-shellナノ粒子により、幅広い温湿度環境へ適用可能なプロトン（イオン）伝導性core-shellナノ粒子の作製に成功した。

論文内容要旨 (英文)

令和3年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 田端 恵介



論文題目

Polymeric ionic liquid-coated core-shell nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells

This doctoral thesis demonstrated fabricating proton- or ion-conductive core-shell nanoparticles coated with polymeric ionic liquids (PIL), and the construction of three-dimensional (3D)-controlled isotropic proton- or ion-conductive channels by filling with the core-shell nanoparticles, toward for the application of polymer electrolyte membranes in polymer electrolyte fuel cells.

Chapter 1 summarized the research background and explained about polymerization with particles (PwP) which is a polymer coating method for the surface of nanoparticles.

Chapter 2 fabricated proton-conductive core-shell nanoparticles in which SiO₂ (silica) nanoparticles were coated with PIL composed of poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) as an anion and heterocyclic compounds (HCC) as a cation (silica@PVPA/HCC). Pelletized silica@PVPA achieved good proton conductivity over 10⁻² S cm⁻¹ at 80°C and 95% RH and the optimal PVPA coating thickness was 10 nm. Moreover, the proton conductivity of silica@PVPA/HCC was dependent on the pK_a values of HCC and chemical structure. As a result, silica@PVPA/Im achieved the highest proton conductivity under a wide range of humidity conditions.

Chapter 3 demonstrated hierarchical polymer layer-coated core-shell nanoparticles in which poly(acrylic acid)-*block*-polystyrene (PAA-*b*-PS) was coated on the surface of silica@PVPA/Im, to make the outermost layer of core-shell nanoparticles hydrophobic. The water uptake for the shell was suppressed, and the proton conductivity of silica@PVPA/Im/PAA-*b*-PS was over 10⁻² S cm⁻¹ at 80°C and 95% RH.

Chapter 4 described PIL-coated core-shell nanoparticles for the operating conduction of above 100°C. The PIL composed of poly(1-vinylimidazole) (P1VIm) as a cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI) as an anion were coated on the surface of silica nanoparticles. The core-shell nanoparticles achieved ion conduction under anhydrous conditions and the maximum ionic conductivity was 8.5×10⁻⁵ S cm⁻¹ at 160°C. Furthermore, the ionic conductivity of pelletized silica@P1VIm/TFSI was independent of conducting directions indicating that the achieved construction of isotropic ion-conductive channels.

Chapter 5 presented the ion-conductive dynamics in the state of filler-filling of core-shell nanoparticles by using solid-state NMR spectroscopy. The PIL contained “mobile” protons which contribute to proton conduction, and it was suggested that was originated from the core-shell and filler-filling structures.

Finally, chapter 6 summarizes the results of this thesis.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6 年 2 月 7 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 印
副査 鵜沼 英郎 印
副査 落合 文吾 印
副査 森 秀晴 印
副査 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	物質化学工学専攻 田端 恵介		
論 文 題 目	Polymeric ionic liquid-coated core-shell nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells (イオン伝導体を指向した高分子化イオン液体被覆 core-shell ナノ粒子に関する研究)		
学位論文審査結果	合格	論 文 審 査 年 月 日	令和 6 年 1 月 1 6 日～ 令和 6 年 2 月 7 日
論 文 公 聴 会	令和 6 年 2 月 7 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 6 年 2 月 7 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本博士論文は、イオン液体とナノ粒子から構成されるイオン伝導材料の開発と、そのイオン伝導特性の評価を目的としている。ナノ粒子表面にイオン液体を被覆した core-shell ナノ粒子を作製し、これを集積することで等方的なイオン伝導経路を構築し、加湿環境・無加湿環境のそれぞれで伝導可能な材料の設計・評価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に用いられる高分子電解質膜に関する研究動向、ナノ粒子表面の高分子機能化法である粒子共存重合法 (PwP) 及び本論文の目的を記載した。第 2 章では、SiO₂ ナノ粒子表面に、poly(vinylphosphonic acid) と複素環式化合物から成るイオン液体を被覆した core-shell ナノ粒子を作製した。ここでは、pK_a 値と化学構造を基準として、イミダゾールが最適なカチオン種であることを見出し、40% RH～95% RH の幅広い湿度環境で最大のプロトン伝導度を達成した。第 3 章では、複数回の PwP によって複数の高分子層を shell に有する core-shell ナノ粒子を作製した。第 4 章では、100℃以上の高温・低湿度環境下で使用される高分子電解質膜を指向し、無加湿環境でイオン伝導可能な core-shell ナノ粒子を作製した。Shell として、poly(1-vinylimidazole)/bis(trifluoromethanesulfonyl)imide を被覆し、この core-shell ナノ粒子を集積したペレット状試料は、無加湿環境下で 10⁻⁵ S cm⁻¹ 以上のイオン伝導度を達成したほか、イオン伝導度に異方性がない等方的なイオン伝導経路が構築されていると明らかにした。第 5 章では、core-shell ナノ粒子の固体 NMR 測定に基づき、イオン伝導挙動とその要因について評価した。第 6 章において全体を総括し、イオン液体とナノ粒子の複合材料のイオニクス分野への展望を記載した。

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) として掲載されている。また、学内外で 5 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。