

論文内容要旨（和文）

氏名 宮嶋 達也



論文題目 固体高分子形燃料電池に用いるパーフルオロスルホン酸膜の構造解析

固体高分子形燃料電池はアノードで発生したプロトンが電解質を通りカソードで酸素と反応し、水を生成しながら発電する。このため、反応が理想的に進めば生成物は水のみでクリーンな発電システムである。また、出力密度が大きいため、自動車のガソリンエンジンに十分対抗できることから、環境負荷の低い高効率の駆動源として注目されている。電解質膜は水素と酸素を分離する高プロトン伝導性の隔膜として機能しており、プロトン伝導性、化学的耐久性の観点から主にパーフルオロスルホン酸ポリマー (PFSA) が用いられる。PFSAには化学的耐久性、機械的耐久性、高プロトン伝導性などの性能が求められる。そこで、ポリマーの高次構造に着目して、機械的耐久性と高プロトン伝導性との関係を調査した。また、PFSAは電解質膜だけでなく、電極に用いられる触媒の被覆樹脂としても用いられるため、基礎的に薄膜ポリマーの高次構造解析も実施した。

まず、機械的耐久性について説明する。燃料電池は運転中の発電負荷変動に伴いセル内の湿度環境が大きく変動する。この湿度変化に対応して電解質膜は膨潤と収縮を繰り返し、電解質膜には皺の発生やクリーブによる疲労破壊が生じる。PFSAは、テトラフルオロエチレン (TFE) 骨格からなる疎水性の主鎖骨格領域と、スルホン酸基が会合して水を吸蔵した親水性のイオンクラスター領域に分離したマイクロ相分離構造を有する。また、組成によってはTFEを基本構成ユニットとした結晶を有する。湿潤下ではイオンクラスター部に水が吸蔵され肥大化し、乾燥下ではイオンクラスター部の水が脱水され収縮する。乾湿状態における体積変化率は200%を大きく超えるため、クラスター部の構造変化に伴い、主鎖部も大きく構造変化する。すなわち、親水性クラスターと疎水性マトリックスそれぞれの構造が複合的に機械的耐久性に影響することになる。これらの高次構造と乾湿サイクル耐性との関係を明らかにするため、分子量の異なるPFSA膜を作製し、乾湿サイクル耐性との関係を調査したところ、高分子量体ほど乾湿サイクル耐性が高かった。電解質膜の応力-歪曲線より、高分子量体は歪硬化が大きく、分子鎖の絡み合いが強いと推察された。また、試験前後の電解質膜のX線構造解析より、高分子量体は初期の結晶性が低いことに加え、乾湿サイクル試験前後でクラスター構造の周期性の変化が小さく、結晶の成長もほとんど認められなかった。これらより、高分子量体は分子鎖の絡み合いが強いことに加え、結晶成長のような不可逆的な構造変化が生じにくいと推察された。すなわち、高耐久膜の設計には分子量を高くするだけでなく、結晶制御が重要であることが示唆された。

次に、高プロトン伝導性とポリマー構造について述べる。プロトンの伝導性に最も影響する因子は、ポリマー中のスルホン酸基濃度 (イオン交換容量) である。一方、プロトン伝導を支配するイオンクラスター構造に異方性を付与できれば、同じイオン交換容量であっても高性能化が期待できる。そこで、イオンクラスター構造の異方性付与について検討した。Kimら¹⁾によれば、PFSAのポリマー溶液にトリアゾールを共存させることで、クラスター構造を変化可能とされており、Layer構造の存在も示唆されていた。これを参考に、キャスト法で電解質膜を作製し、膜面方向

氏 名 官嶋 達也

と膜厚方向のプロトン伝導度と構造の関係を調査した。トリアゾール処理した膜のプロトン伝導度は、リファレンス膜と比較して、膜面方向が高く（プロトン伝導が約1.5倍）、膜厚方向で低かった（抵抗が約1.4倍）。プロトン伝導度の違いを調査するため、X線構造解析を行ったところ、イオンクラスターは長い楕円形または平板状で、膜厚方向に積層した状態で存在していると推察された。イオンクラスターが垂直向していたため、膜面方向は高伝導度、膜厚方向は低伝導度になると推察された。本構造は、電解質膜としての特性は良くないが、クラスター構造制御の手法として展開の可能性があると考えられた。

次に、薄膜のポリマー構造について述べる。一般に薄膜の場合、基板との相互作用や膜厚の影響でバルクとポリマー構造が異なる。そこで、基礎的な知見を蓄積するために、基板上に厚さの異なる PFSA の薄膜を作製し、X線構造解析を行った。基板に Si ウエハを用いた場合、膜厚が薄いほど、相分離構造の形成が阻害されると推察された。また、Pt 基板を用いると、Si ウエハと構造が異なり、Pt とスルホン酸基の相互作用の影響により、イオンクラスターに異方性が認められた。

¹⁾Je-Deok Kim, Journal of The Electrochemical Society, 161 (6) F724-F728 (2014)

論文内容要旨 (英文)

氏名 宮嶋 達也 論文題目 Structural Analysis of Perfluorosulfonic Acid Membranes for
Polymer Electrolyte Fuel Cells

Structural analysis of perfluorosulfonic acid (PFSA) membrane used in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), which are attracting attention as a power source with low environmental impact, was conducted.

Focusing on mechanical durability, we investigated the effects of molecular weight of PFSA and dry-wet cycle resistance, and found that higher molecular weight membranes exhibited higher resistance. It was inferred that polymers with higher molecular weight have higher resistance to dry-wet cycling because they are less likely to undergo irreversible changes at the molecular chain level, such as crystal growth and reduced molecular chain entanglement, during testing.

Focusing on proton conductivity, we added 1,2,4-triazole during the casting process, and obtained a film with high proton conductivity in the film plane direction and low proton conductivity in the film thickness direction. X-ray structural analysis suggested that the anisotropy of the physical properties was due to the anisotropy of the ion cluster structure.

To obtain fundamental knowledge about the thin film structure of PFSA, PFSA films of different thicknesses were formed on Si and Pt substrates, and the relationship with the cluster structure was investigated. On both Si and Pt substrates, the thinner the film, the larger the distance between clusters in the film surface direction, suggesting that the phase separation structure is less likely to develop. In addition, anisotropy was observed in the cluster structure on the Pt substrate.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

2025 年 2 月 20 日

有機材料システム研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 松葉 豪 印
 副査 伊藤 浩志 印
 副査 森 秀晴 印
 副査 宮田 剣 印
 副査 _____ 印

学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	宮嶋 達也		
論文題目	固体高分子形燃料電池に用いるパーフルオロスルホン酸膜の構造解析		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2025 年 1 月 24 日～ 2025 年 2 月 10 日
論文公聴会	2025 年 2 月 10 日	場 所	米沢キャンパス GMAP406 会議室
学力確認結果	合格	学力確認年月日	2025 年 2 月 10 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文は、パーフルオロスルホン酸ポリマー (PFSA) の機械的耐久性、高プロトン伝導性を発現するポリマー高次構造の知見を得ることを目的としており、全 5 章で構成されている。</p> <p>第 1 章では、研究の背景が述べられている。第 2 章では、PFSA ポリマーの基礎的な知見として、PFSA のイオン交換容量や湿度が変化した時の高次構造の変化をまとめた結果が述べられている。第 3 章では、機械的耐久性の観点から、分子量の異なる PFSA を合成し、乾湿サイクル耐性とポリマーの高次構造の関係が調査されている。高分子量の膜が乾湿サイクル試験に対して高い耐性を示した要因を解析し、分子量が高いほど、乾湿サイクル試験中に分子鎖の絡み合いの低下や結晶成長といった分子鎖レベルでの不可逆的な変化が起こりにくく、高耐性を示したと推察されている。第 4 章では、プロトン伝導性向上の観点から、プロトン伝導性の異方性付与およびそのメカニズム解明がされている。1, 2, 4-トリアゾールを添加剤として作製した PFSA のキャスト膜が膜面方向/膜厚方向にプロトン伝導性が異なる要因を解析し、イオンクラスター構造の異方性由来と推定されている。異方構造の形成は、キャストフィルム製膜時におけるスルホン酸基とトリアゾール分子の強い結合、相分離構造の発達およびフッ素の表面偏析に起因すると推測されている。第 5 章では、被覆樹脂に用いられる PFSA に着目し、薄膜構造の基礎的な知見を得るために、モデル的に Si 基板と Pt 基板上に PFSA を製膜し、ポリマーの高次構造との関係が調査されている。いずれの基板についても、膜厚が薄いほど相分離構造が発達しにくいことが示唆されている。また、Pt はスルホン酸基との相互作用が強いため、界面近傍のインターレイヤーの構造 (表面数 nm) が Si と異なると推察されている。</p> <p>本学位論文は、PFSA の高次構造と機械的耐久性やプロトン伝導性に関して調査されており、新たな知見を得ている。専門知識に基づいて、研究背景及び目的が的確に述べられており、論文構成は適切で、論理的な記述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る。テーマの新規性・独自性は査読付きの英字学術誌に 2 報が掲載済みであり、客観的な評価が得られている。これまで国際学会で 1 件、国内学会で 3 件の研究発表を行っている。本学位論文は学位論文審査基準 (大学院有機材料システム研究科博士後期課程) を満たしており、合格と判定した。</p> <p>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。</p>			
学力確認の結果の要旨			
<p>学力確認を公聴会終了後に主査及び副査 3 名により実施した。学力確認は、本学の規定に従い、本論文及び関連のある科目について 30 分の口頭試問により実施した。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、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。</p>			