

# 論文内容要旨 (和文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 志藤 慶治



論文題目 Proton Conductive Core-Shell Type Hybridized Nanoparticles for PEFC  
(プロトン伝導性コア・シェル型ハイブリッドナノ粒子に関する研究)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は小型、高エネルギー密度、低温作動が可能であり、次世代エネルギー供給源として注目されている。PEFC用電解質膜には、膜の機械的強度の高さや高プロトン伝導性能 ( $10^{-2}$  S/cm以上) からNafion®が多用されてきた。近年、電解質膜分野では、高価で100°C以下での作動に限られるNafion®を超えるべく、プロトン ( $H^+$ ) 伝導メカニズムに焦点を当てた基礎研究が盛んであり、高プロトン伝導機構が提案されている。多くは、高分子や金属骨格により、プロトン伝導経路を2次元で制御するもので、学術的・産業的にも総合性能でNafion®に替わる電解質膜の研究・開発が期待されている。これら背景の元、表面に2次元プロトン伝導経路を付与した、機能性フィラー同士の多点接触により、3次元プロトン伝導チャンネルを構築し、より安価で大量生産可能な固体高分子電解質膜材料の設計・モデル構造の実証・応用開発に取り組んだ。

フィラーには熱的、化学的安定性の高いsilicaナノ粒子 (NPs) を用いた。目的高分子の被覆には、精密重合の一種であるRAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) 重合を粒子共存下で進行させ、フィラー表面に高分子を高密度に被覆可能な粒子共存制御重合を用いた。一層目には初期検討として安価でハンドリング性の高いpoly(acrylic acid) (PAA) を被覆させた。Silica NPs表面のシラノール基 (Si-OH) にacrylic acid (モノマー状態) の水酸基を水素結合により強固に吸着できるため、ポリマー状態からの吸着に比べsilica NPsへの吸着力が遥かに高い。さらに、RAFT重合により、ブロック共重合体として二層目の被覆も容易である。二層目には、フィラー同士の接着とPAAからの水分の蒸発を防ぐpolystyrene (PS) を用いて検討を行った。機能性フィラー作製後、プレス加工により多点接触させ、固体高分子電解質膜として評価を行った。

被覆したPAA-*b*-PS は $M_n = 32,000$ 、PAA:PS = 61:39であった。TGAとFT-IRの測定結果より、各ポリマー由来の重量減衰 (10 wt%程度) と特徴的なIR吸収 (PAA:  $1725\text{ cm}^{-1}$ , PS:  $699\text{ cm}^{-1}$ ) を確認した。また、XPS測定より、ポリマー被覆に伴い、炭素 (C 1s) 強度が増大することも確認した。Tolueneと $H_2O$ への分散性の評価も実施し、silica@PAA-*b*-PSではtolueneへ分散するが $H_2O$ へは分散できないことから、表面がPSによる疎水性へと変化したことを確認した。その他、SEM、TEM測定も行い、目的のsilica@PAA-*b*-PSの形成を多方面より確認した。

作製したプロトン伝導膜は、交流インピーダンス測定により、プロトン伝導を評価した。プロトン伝導度は、PAA キャスト膜で $2.15 \times 10^{-3}$  S/cm (50°C, 98%RH)、silica@PAA では $7.65 \times 10^{-4}$  S/cm (60°C, 98%RH)、silica@PAA-*b*-PS では $1.22 \times 10^{-4}$  S/cm (60°C, 98%RH) であった。PAA キャスト膜に比べてsilica NPs へ被覆した系では、伝導度が低くなったが、活性化エネルギーはいずれもsilica NPs に被覆した系の方が低い値となった (PAA キャスト膜 0.49 eV > silica@PAA 0.25 eV > silica@PAA-*b*-PS 0.20 eV)。これは、silica NPs への緻密な被覆により、PAA のカルボキシル基が隣接し、水素結合ネットワークを介したホッピング型のプロトン伝導構造が構築されていることを示唆している。

silica@PAAに比べsilica@PAA-*b*-PSは、プロトン伝導度が低い結果となったが、これは最表面に被覆したPS層がブロッキング層となっているためであった。一方で、PSの被覆により繰り返し特性の向上も確認できた。silica@PAAでは、加湿→乾燥→加湿によりプロトン伝導度が大幅に低下する一方、silica@PAA-*b*-PSでは繰り返し特性がみられ、より低加湿下でのプロトン伝導が可能であることも確認できた。さらに、加湿下でのPS被覆の効果を確かめるため、各湿度環境下での吸水量も測定した。silica@PAAでは70%RHで約20 wt%もの吸水量を示すが、silica@PAA-*b*-PSでは、95%RHでも5 wt%程度に留まっていることが確認できた。これは、silica@PAAでは、親水性のPAA層が露出しているため、加湿に伴い、吸水・膨潤が生じているが、一方で、silica@PAA-*b*-PSでは最表面の疎水性であるPS層がPAA層の過剰な吸水・膨潤を抑制していることが明らかとなった。

PEFC 全体として加湿管理不要となり、Pt 触媒の削減、発電・排熱効率の向上が期待できることから、無加湿下 (>100°C) での作動が求められている。耐熱性と高いプロトン伝導性を有する点から、リン酸化合物が注目されている。Vinylphosphonic acid を用い、poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) の重合と silica NPs へ PVPA の被覆を検討した。FT-IR と SEM 観察により、silica NPs 表面への PVPA の被覆を確認した。交流インピーダンス測定により、プロトン伝導度の評価を行い、 $1.96 \times 10^{-2}$  S/cm (60°C, 95%RH) と高いプロトン伝導度を確認した。活性化エネルギーは 0.29 eV (60%RH) と低湿度下においても低い値であり、低加湿環境下でも効率的なプロトン伝導構造を維持していることが認められた。

以上のように、silica NPs と PAA-*b*-PS を用いた 3次元プロトン伝導チャンネルモデル構造の設計・実証を達成し、新規の電解質膜構造を創出した。また、リン酸化合物を用いることで低活性化エネルギーでのプロトン輸送を維持したまま、プロトン伝導度の向上を図れることを実証した。今後、より最適な化合物選択と構造の最適化により、3次元プロトン伝導構造のさらなる高プロトン伝導性の発現が期待できる。

# 論文内容要旨 (英文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 志藤 慶治



論文題目 Proton Conductive Core-Shell Type Hybridized Nanoparticles for PEFC  
(プロトン伝導性コア-シェル型ハイブリッドナノ粒子に関する研究)

Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) is promising energy generating system because of their high-energy conversion efficiency, low temperature operation, and compact cell design. The author designed a novel polymer electrolyte membrane (PEM) for PEFC using inexpensive materials and fabricating precise nanostructures. We have focused on general inorganic filler filling method, which has advantage on improvement of heat resistance and gas barrier properties of the membrane. The novel PEM composed by 2D oriented poly(acrylic acid)-*b*-polystyrene (PAA-*b*-PS) and spherical silica nanoparticles (NPs). Our PEM consists of silica NPs with proton conductive polymer layer prepared by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer Polymerization with Particles method (RAFT PwP) on its surface. RAFT PwP can prepare precisely adsorbed hydrophilic polymer layer on particles surface 2D ion-conductive channel consist of weak acids can be effectively prepared. As a primary examination, PAA and PS were selected as inexpensive polymers with easy handling to examine our model.

Silica@PAA-*b*-PS was synthesized by the RAFT PwP. Silica@PAA-*b*-PS measured by <sup>1</sup>H NMR, GPC, FT-IR, XPS, TGA, SEM, and TEM. Proton conductivity of the silica@PAA-*b*-PS was measured under 98% RH with different temperature by impedance analyzer. The dried particles were processed into pellets of 1.3 mmφ under a pressure of about 7 ton and gold paint was coated on quarter-circle onto both side of the pellet for the impedance measurements.

As the result of PAA-*b*-PS coating on the silica NPs surface, pelletized silica@PAA-*b*-PS expressed proton conductivities  $1.0\text{--}3.9 \times 10^{-4}$  S/cm (at 60°C and 98% RH) with the activation energies 0.2–0.4 eV. Silica@PAA-*b*-PS was successfully prepared by RAFT PwP. In addition, silica@PAA-*b*-PS filled polycarbonate (50 vol%) membrane was shows the conductivities ( $1.2 \times 10^{-6}\text{--}1.5 \times 10^{-7}$  S/cm at 60°C and 98% RH) with the activation energies 0.3–0.6 eV. These low activation energies suggest proton conductive mechanism is under Grotthuss mechanism.

The author has fabricated proton conductive Core-Shell type hybridized NPs using proton conductive polymer (e.g., acrylic acid, vinylphosphonic acid) and protective layer. The new particles can be applied in novel filler filling electrolyte membranes for polymer electrolyte fuel cells.

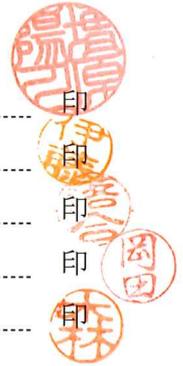
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31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 和明  
副査 落合 文吾  
副査 岡田 修司  
副査 森 秀晴



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・分野名 物質化学工学専攻 氏名 志藤 慶治		
論文題目	Proton Conductive Core-Shell Type Hybridized Nanoparticles for PEFC (プロトン伝導性コア-シェル型ハイブリッド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	平成31年1月31日～ 平成31年2月8日
論文公聴会	平成31年2月8日	場 所	10号館4階 会議室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成31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、総合性能で Nafion® に替わる電解質膜の開発を目的としている。独自手法により、表面に2次元プロトン伝導経路を付与した機能性フィラーの作製を試み、このフィラーを多点接触させることにより、3次元プロトン伝導チャンネルを構築し、より安価で大量生産可能な固体高分子電解質膜の設計・実証に取り組んだものであり、以下の5章より構成される。第1章では、固体高分子形燃料電池、RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) 重合、粒子共存制御ラジカル重合法等に関する基礎知識と、これら要素技術を自らの研究に活かすアイデアを記載した。第2章では、粒子共存制御ラジカル重合法を用いて、シリカナノ粒子表面に PAA-*b*-PS (polyacrylic acid-*block*-polystyrene) を被覆したコア-シェル型ハイブリッドナノ粒子の作製ならびに評価を行い、目的のコア-シェル型ハイブリッドナノ粒子の作製に成功した。また、プロトン伝導度評価では、PSまで被覆することで、広い湿度範囲でプロトン伝導性の維持が可能なことも見出しており、3次元伝導経路を有した新規固体高分子電解質膜の創製を達成した。第3章では、より高温域での稼働とプロトン伝導度の底上げを目的として、高耐熱性と高プロトン伝導性を持ち合わせた Poly(1-vinylimidazole) と Polyvinylphosphonic acid (PVPA) の RAFT 重合を行い、それぞれ dithiocarbamates 型と xanthate 型での RAFT 重合が可能であることを見出した。第4章では、第3章で選定した xanthates 型 CTA (X<sub>1</sub>: *O*-ethyl-*S*-(1-ethoxycarbonyl) ethyldithiocarbonate) を用いて、粒子共存制御ラジカル重合法により silica@X<sub>1</sub>-PVPA を作製した。作製後、Im を吸着させ、PAA-*b*-PS を被覆した silica@X<sub>1</sub>-PVPA/Im/PAA-*b*-PS の系では、最表面にブロッキング層である PS が存在するにも関わらず、プロトン伝導性の著しい低下を抑制し、高いプロトン伝導性 (3.14×10<sup>-2</sup> S/cm, 60°C, 98% RH) を発現可能であることを見出した。第5章において、全体を総括し、固体高分子電解質膜の設計・モデル構造の実用に向けた課題の抽出と展望を述べている。

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)として掲載されており、著書(和文)としても、1報が受理済みとなっている。また、特許も2報が、特開となっている。受賞においても、学内外で計6件を受賞し、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の水準を満たしているため、合格と判断した。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45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。