HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ミクロ相分離構造制御による燃料電池用固体高分子電解質膜の高性能化に関する研究［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	大沼, 篤彦
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11923号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58693
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Atsuhiko_Onuma_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　大　沼　篤　彦

審査担当者
主　査　教　授　吉　川　信　一
副　査　教　授　島　田　敏　宏
副　査　教　授　忠　永　清　治
副　査　教　授　日　夏　幸　雄
副　査　准教授　樋　口　幹　雄
副　査　名誉教授　高　橋　順　一

学 位 論 文 題 名

ミクロ相分離構造制御による燃料電池用固体高分子電解質膜の高性能化に関する研究

燃料電池は理論エネルギー効率が高く，二酸化炭素の排出が少ないクリーンエネルギーデバイスであることから，上記問題を解決する次世代エネルギー供給源として期待されている。水素を燃料として発電する固体高分子形燃料電池 （PEFC） は低温で作動が可能，起動時間が短いという特徴を持つことから，家庭用コージェネレーションシステムや自動車などの分野で開発が進められている。メタノールを燃料として発電する直接メタノール形燃料電池 （DMFC） は，燃料の取り扱いが容易であることから，可搬型電源として実用化が進められている。しかしながら，PEFC や DMFC の普及には更なる高効率化が必要であり，そのためには発電部の材料である固体高分子電解質膜の高性能化が重要である。本論文は，PEFC や DMFC 用の芳香族系固体高分子電解質膜の高性能化を目的として，固体高分子電解質膜のミクロ相分離構造制御と固体高分子電解質膜への水和酸化チタン添加が膜性能に与える効果について検討した結果をまとめたものである。

第１章では，燃料電池の概要を示し，PEFC や DMFC の普及には更なる高効率化が必要であり，そのためには発電部のキーマテリアルである固体高分子電解質膜の高性能化が必須であることを示した。また，芳香族系固体高分子電解質膜は，合成が簡便であり，機械特性が優れ，かつ，燃料透過性が小さい特徴を有する。さらに，芳香族系固体高分子電解質膜の高性能化のためには，固体高分子電解質膜のミクロ構造と特性の関係について詳しく調べる必要があることについて述べ，本論文の目的を示している。

第２章，第３章では，PEFC 用固体高分子電解質膜について検討している。第２章では，吸水状態で相分離サイズを評価する方法を確立し、ミクロ相分離構造とプロトン伝導度の関係を明確にすることを試みている。ランダムポリマーとブロックポリマーを合成・製膜し，走査型透過電子顕微鏡を用いてそれらのミクロ構造を調べた結果，ブロックポリマーを用いた固体高分子電解質膜はミクロ相分離構造を有することを確認している。また，固体高分子電解質膜のスルホン酸基プロトンをセシウムイオンにイオン交換した状態で小角 X 線散乱を用いて評価することで，従来困難であった吸水状態でのミクロ相分離サイズの定量評価を可能としている。ミクロ相分離構造と膜性能の関係を調べた結果，ミクロ相分離構造を有する固体高分子電解質膜はランダム型の固体高分子電解質膜よりもプロトン伝導度が高いこと，相分離周期サイズの増大とともにプロトン伝導度も高くなることを明らかにし，低吸水率で高プロトン伝導度の固体高分子電解質膜を得る見通しを得た。

第３章では，固体高分子電解質膜の低湿度でのプロトン伝導度向上を目的として、水和酸化チタンの添

加によるプロトン伝導度への影響を調べている。ブロックポリマーの製膜時に前駆体としてチタンエトキシドを添加することで，水和酸化チタンを有する固体高分子電解質膜を作製している。水和酸化チタンを有する電解質膜は，含まない電解質膜と比較して，プロトン伝導度が高いことを確認している。水和酸化チタンを有する電解質膜では，親水性ドメインの連続性が高いミクロ相分離構造が形成されるため，高プロトン伝導度を示すと考察している。これらの結果から，低吸水率で高プロトン伝導度の固体高分子電解質膜を得る見通しを得た。

第４章では，DMFC 用固体高分子電解質膜について検討している。高プロトン伝導度，かつ，低メタノール透過性の固体高分子電解質膜を得るために，ミクロ相分離構造が膜性能に与える影響を調べている。ミクロ相分離構造はプロトン伝導度とメタノール透過性の両方に影響することを確認している。固体高分子電解質膜の特性とミクロ相分離構造の関係について考察した結果，連続した親水性ドメインはプロトン伝導パスとして機能するためプロトン伝導度を高めると考察している。一方，連続した疎水性ドメインは骨格として機能し，膨潤を抑えるためメタノール透過性を低減すると考察している。これらの結果から，高プロトン伝導度，かつ，低メタノール透過性の固体高分子電解質膜を得る見通しを得た。

これを要するに，著者は，固体高分子電解質膜におけるミクロ相分離構造を吸水状態で評価する手法を確立した。PEFC 用固体高分子電解質膜について，加湿環境下で吸水率を低く保ちながら，プロトン伝導度を高める方法を明らかにした。また DMFC 用固体高分子電解質膜について，低メタノール透過性でありながら，高プロトン伝導度を実現する手法を明らかにした。これらの知見は固体高分子電解質膜の高性能化、それによる PEFC や DMFC の高効率化に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は，北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。