



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 [全文の要約]
Author(s)	大沼, 篤彦
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/58694
Type	doctoral thesis
File Information	Atsuhiko_Onuma_summary.pdf



大沼 篤彦

近年、世界的なエネルギー消費量の増加に伴い、石油・天然ガス等の化石燃料の枯渇や二酸化炭素排出量の増加に絡んだ地球温暖化の問題が注目されている。燃料電池は理論エネルギー効率がが高く、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、世界各国で研究開発が進められている。水素を燃料として発電する固体高分子形燃料電池(PEFC)は、低温作動、高速起動という特徴から、家庭用コージェネレーションシステムや自動車で、また、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、それぞれ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 用の固体高分子電解質膜の高性能化を目的として、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述べた。また、芳香族系固体高分子電解質膜は、合成が簡便で、機械特性に優れ、かつ、燃料透過性が小さいといった特徴を有することについて述べた。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た。

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た。

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目的とした。スルホン酸基を有するモノマーと無置換のモノマーから成る芳香族系固体高分子電解質を合成した。スルホン酸基を有する親水性部位と有さない疎水性部位がランダムに存在するランダムポリマーと、親水性部位と疎水性部位がそれぞれブロック状に並んだ構造を有するブロックポリマーを合成・製膜し、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いてそれらのミクロ構造を調べた。その結果、ブロックポリマーを用いた固体高分子電解質膜は親水性ドメインと疎水性ドメインが数十ナノオーダーで分離したミクロ相分離構造を有することを確認した。また、固体高分子電解質膜のスルホン酸基プロトンに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た。ブロックポリマーのブロックサイズが大きくなると、ミクロ相分離構造の相分離周期サイズが大きくなることが分かった。さらに、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く、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が分かった。80 %RH、90 %RHでのプロトン伝導度をランダムポリマー膜の 0.06 S/cm から 0.13 S/cm 以上に高めることに成功し、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た。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た。水和酸化チタンを有する固体高分子電解質膜は、含まない固体高分子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た。STEM 観察から、水和酸化チタンを有する固体高分子電解質膜は、明瞭なミクロ相分離構造を有することが分かった。水和酸化チタンが存在する場合、水和酸化チタンの周りに親水部が凝集するため、明瞭な相分離構造が形成されたと考えられる。ミクロ相分離構造が明瞭な場合、親水性ドメインの連続性が高く、プロトンパスが形成されるため、高プロトン伝導度を示すと考えられる。これらの結果から、80 %RH、約 60 %RH でプロトン伝導度が 0.06 S/cm 以上の固体高分子電解質膜を作製し、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4章では、DMFC 用固体高分子電解質膜について検討した。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た。その結果、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が分かった。また、メタノール透過係数の小さい固体高分子電解質膜はメタノール水溶液の吸収率も低いことを確認した。固体高分子電解質膜の内部において、メタノールは吸水により膨張した部分を透過すると考えられる。固体高分子電解質膜の特性と構造の関係について考察した結果、ジャイロイドに似た構造を有する固体高分子電解質膜は、プロトン伝導度が高く、かつメタノール透過係数が小さいことを確認した。ジャイロイド類似構造では、親水性ドメインが連続相を形成し、プロトンパスとして機能するため、プロトン伝導度が高いと考えられる。一方、この構造では疎水性ドメインも連続相を形成する。連続した疎水性ドメインは骨格として機能し、膨潤が抑えられるためメタノール水溶液の吸収率も低くなると考えられる。この吸収率はメタノール透過性に影響するため、結果としてメタノール透過性が低下したと考察した。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。

以上より、本論文では 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。