

Development of novel polymer electrolytes by introduction of designed proton conductive structure

馮, 世演

<https://hdl.handle.net/2324/1931911>

出版情報 : Kyushu University, 2017, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

(様式2)

氏名 : 馮 世演 (Shiyan Feng)

論文名 : Development of novel polymer electrolytes by introduction of designed proton conductive structure

(プロトン伝導構造の導入による新規高分子電解質の開発)

区分 : 甲

論文内容の要旨

本学位論文は、固体高分子形燃料電池 (PEFC) に用いる新規高分子電解質膜 (PEM) の開発とその評価に関する研究である。PEFC用PEMとして、Nafion™に代表されるフッ素系高分子形PEMが現状広く用いられている。しかし、このフッ素系PEMに代わる優れた電解質材料が求められている。代替PEMとして盛んに研究されているのが炭化水素系PEMで、多くの優れた研究が報告されているが、PEMに必要な全ての要件を満たした材料はまだ報告されていない。本学位論文では、特にプロトン伝導を担うスルホン酸基の存在の炭化水素系PEMの性能への影響に着目し、スルホン酸基の濃度(第3章)、膜内のスルホン酸基の配置(第4、5章)に関して研究を行った。

第1章では、PEMにおけるプロトン伝導の仕組みと高いプロトン伝導性を目指した研究を総括し、その技術的課題を抽出し、本博士論文で行った解決法と研究意義を示した。

第2章では、本博士論文で行った全ての実験で用いた試料、実験条件について詳細に明記した。

第3章では、スルホン酸基の濃度がプロトン伝導性に与える影響を評価するため、高密度にスルホン酸基を導入した際のPEM性能について評価を行った。本章では、スルホン酸ユニットが高分子に70mol%含まれる高分子 (SPES 7-3) と80mol%含まれる高分子 (SPES 8-2) であるスルホン化ポリエーテルスルホン (SPES) を合成した。SPES 8-2は80℃で高いプロトン伝導性を示し、Nafion212と同等以上の伝導性能となり、120℃、30%RHにおいても高いプロトン伝導性を示した。しかしながら、水に対する耐久性が長期間の運転には十分ではなく、スルホン酸基の親水性の効果が材料物性として大きく現れていた。一方、SPES 7-3はプロトン伝導性ではSPES 8-2に劣るものの、十分に高いプロトン伝導性を示し、かつ高い耐水性を示した。これらの結果から、実際のPEMとしての使用に適するスルホン酸基の量は、SPESの場合スルホン酸基70mol%以下である事が明らかとなった。しかしながら、SPES 7-3で発電性能を評価したところ、80℃、95%RHでは膜の膨潤が確認され、スルホン酸基濃度の調整以外にもPEMの物性を調整することが必要である事が示唆された。

この結果を踏まえ、第4章では、スルホン酸基を分子レベルで並べることで、プロトン経路を効率よく形成させPEMの機能向上を検討した。分子レベルのプロトン経路の形成には、スルホン酸基を自動的にPEM内に並べる必要があるため、分子構造を精密に制御する相互作用が必要となる。本章では、分子構造を制御する相互作用の一つとして、PEFC作動環境でも安定で、燃料電池機能に悪影響を与えない電荷移動 (CT) 相互作用に着目した。CT相互作用には、電子受容性ユニット (アクセプター) と電子供与性ユニット (ドナー) が必要となるが、これらを混合することで、ドナー

とアクセプターが交互に重なったCT錯体が自動的に形成される。本章では、PEMにこの現象を応用することで、ドナー、アクセプターに隣接するスルホン酸基をCT錯体近傍で配列させ、スルホン酸基が効率よく配列したプロトン経路形成を目指した。特に本博士論文では、世界的にもほとんど研究がなされてこなかった“高分子+高分子型のCT錯体”をPEMに応用し、研究を行った。本章では、ドナー性高分子としてドナーユニットであるジアルコキシナフタレン基を含むポリエーテルスルホン (PES-DHN) と、アクセプター性高分子として、ナフタレンジイミド基を含むスルホン化ポリイミド (SPI-8f) を用いた。SPI-8f/PES-DHN複合膜は、CT錯体特有の濃い茶色を呈したことから、高分子間でもCT錯体を形成することが確認された。またSPI-8f/PES-DHNのCTブレンド膜の破断強度はNafion212の約7倍、水素透過性は約5倍低い値を示し、SPI-8f/PES-DHN CTブレンド膜は、PEMとして十分な基礎物性を有していることが明らかとなった。プロトン伝導性は、PES-DHNにスルホン酸基が含まれておらず、Nafion212の約1/3程度にとどまったが、機械強度が高く水素透過性が低いことから、薄膜化(19 μ m)しPEMとしての発電評価を行った。SPI-8f/PES-DHNは薄膜化しても大きな燃料電池開回路電圧 (OCV) の低下は見られず、十分な水素遮蔽性を示し、燃料電池セル抵抗もNafionで作製したセルとほぼ同等であった。セル作製の最適化が不十分であるため電流-電圧特性はNafionより低い値を示したが、CTブレンド膜の代替PEMとしてのポテンシャルを示す事ができた。

第5章では、第4章での結果を踏まえ、CTブレンド膜のCT濃度を増加させることで、更なるプロトン経路形成を目指した。CT濃度の増加は、CTブレンド膜を熱処理することで、高分子を流動化させ実施した。本章ではドナー性高分子としてジヒドロキシナフタレンを含むポリエーテル (poly-DHN)、アクセプター性高分子としてシンプルなスルホン化ポリイミド (SPI-homo) を用いた。150°C、50時間の熱処理により、CT濃度の劇的な向上が確認されたが、同時にスルホン酸を含む様々な架橋反応が起こり、イオン交換容量 (IEC) の低下を招いた。このため、SPI-homo/poly-DHNの熱処理膜は未熱処理膜と比較しプロトン伝導性が低下した。しかしながら、同じIECの膜と比較した場合、熱処理膜が高いプロトン伝導性を示していることから、熱処理によりプロトン伝導が容易になったものと考えられる。本章では、化学架橋を抑制する系でのメカニズム解明、ドナー性高分子へのスルホン酸基導入によるプロトン経路形成の道筋を示す事ができた。

第6章では、本研究を総括した。このように、本学位論文では、プロトン伝導を担うスルホン酸基の濃度、膜内のスルホン酸基の配置に着目し、そのメカニズム、特性の評価を行った。本博士論文では、世界的に見てもほとんど作製されて来なかった“高分子+高分子型のCT錯体”を世界で初めてPEMに適用し、機能評価を行った点が大きな学術的成果である。本博士論文では、そこから得られた知見をPEM開発の分子設計に活かす指針を示す事ができた。これらの研究成果は、自動車用途などで期待される固体高分子形燃料電池向けの今後の更なる高機能な代替PEM開発に指針を与えるものである。