

# Development of Charge-Transfer Complex Hybrid Films as Polymer Electrolyte Membranes for High Temperature Fuel Cell Applications

リアーナ, クリスティアーニ

<https://hdl.handle.net/2324/1931913>

---

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 (2)

(様式2)

氏 名 : リアーナ クリスティアーニ (Liana CHRISTIANI)

論 文 名 : Development of charge-transfer complex hybrid films as polymer electrolyte membranes for high temperature fuel cell application  
(高温作動固体高分子形燃料電池用電解質膜のための電荷移動錯体複合膜の開発)

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) の主要部材である炭化水素系高分子電解質膜 (PEM) に電荷移動 (CT) 相互作用を適用し、“高分子+低分子のCT錯体”により簡便な方法でPEM物性を調整できる新たな手法を開発し、得られたPEMの機能調整と評価を行った研究である。PEFC用PEMとしては、フッ素系PEMであるNafion™などが一般的に広く用いられている。また、現在の燃料電池自動車では80℃付近で作動する事が多いが、更なる高効率化や熱交換器の小型化に向けて、次世代の燃料電池自動車の作動条件として120℃での高温運転も求められている。そのため、高温環境でも作動するAcquivion™なども応用されている。これらフッ素系PEMでは価格や合成の難しさなどの本格普及に向けた課題があり、代替材料として多くの炭化水素系PEMが研究、開発されている。フッ素系PEMと同等の高いプロトン伝導性を示す炭化水素系PEMも数多く開発されているが、高い水溶性などの問題もあり、これらの課題を解決することが必要不可欠である。水溶性による高分子膜機能の劣化を抑制する手法としては、高分子同士の化学的な架橋などがあるが、今後の燃料電池の普及を考慮すると、簡便な方法でPEMとしての機能を維持しながら水溶性をコントロールできる新たな手法を開発する必要性が期待される。

化学架橋に代わる方法として、水素結合などの物理的な相互作用によって、高分子の水への溶解性を抑制する方法がある。様々な相互作用が存在する中で、PEMの作動に干渉しないものとして電荷移動(CT)相互作用がある。CT相互作用は電子アクセプター性分子と電子ドナー性分子を混合するだけで簡単に形成されるため、CT相互作用を用いて高分子物性の調整が可能になれば、簡便な方法でPEMの機能を調整でき、これまでのPEM開発にない新たな手法となる。本博士論文ではCT相互作用を炭化水素系PEMに応用することで、高機能PEMの簡便な作製法の開発を行い、高分子物性の調整と評価を行った。本博士論文では炭化水素系PEMであるスルホン化ポリイミド(SPI)にアクセプター性基であるナフタレンジイミド基 (NDI) を導入して、アクセプター性の高分子として用いた。このアクセプター性SPIにドナー性の低分子を混合することで、“高分子+低分子のCT錯体”を形成させ、CT錯体を物理的な架橋点として活かし、PEMとしての評価を行った。

第1章では、これまで行われてきた PEM 研究の特徴と課題を総括し、その総括を踏まえた本博士論文を研究意義について述べた。

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

第3章では、高温運転 (~120℃) に耐えうる PEM を開発するため、芳香族を多く含み高い熱的安定性を示すアクセプター性の SPI を設計した。ドナー性の低分子として 2,6-ジヒドロキシナフタレン (DHN) を様々な濃度で SPI と混合し製膜した。SPI と DHN から得られた膜は、可視スペク

トルから NDI/DHN 型の CT 錯体に特有の 530nm の光吸収が見られ、SPI と DHN による PEM 内での CT 錯体形成が確認できた。また、膜内の CT 濃度向上により吸水性の低下が確認された。この結果から、CT 錯体の導入により原料である SPI よりも高い耐水性が得られることが確認された。プロトン伝導性は、120℃ などの高温、95% の高加湿環境下で高い性能を示した。これらの結果から、高温耐久性を有する SPI による CT 膜は PEFC の高温作動環境でも十分な性能を示す事が確認できた。しかしながら、芳香族の高い剛直性から、機械的にもろく、燃料電池への応用が困難などの課題が明らかとなった。

そこで、第 4 章では機械的なもろさを解消するため、柔軟な官能基である脂肪族ユニットを導入した SPI を設計、合成した。脂肪族を含む SPI も DHN と CT 錯体を形成することが、可視スペクトルから明らかとなった。脂肪族の導入により、ガラス転移点  $T_g$  が 160℃ 付近に現れた。この温度は高温作動の PEFC の運転条件より高く、熱的安定性のある PEM であることが確認できた。また機械強度についても、分子設計で想定したように芳香族型の SPI よりも高い柔軟性を示した。また、CT 錯体が物理的架橋点として働くため、CT 錯体の濃度上昇に伴い柔軟性が抑制された。このことから、CT 相互作用を PEM に適応することで、異なる機械的物性を示す PEM を簡便に作れることが明らかとなった。プロトン伝導性については、120℃、95% の相対湿度で Nafion212 の 1.5 倍の値が得られた。しかしながら、この膜で燃料電池を作製し評価したところ、Nafion™ よりも低い性能を示した。この結果より、CT 膜を用いた燃料電池が Nafion™ と比較し十分でなく、燃料電池作製法を最適化する必要があることが明らかとなった。

第 5 章では、より高いプロトン伝導性を発現させるため、ドナー分子へのスルホン酸基の導入を行った。第 3 章と第 4 章でプロトン伝導性のないドナー性分子である DHN を用いたのに対し、ドナー性の DHN にプロピルスルホン酸基を導入した SDPN を設計、合成した。アクセプター性高分子としては、第 3 章と第 4 章で用いた芳香族型 SPI と脂肪族型 SPI を用いた。SDPN も DHN 同様 CT 錯体を形成することが可視スペクトルから明らかとなった。プロトン伝導性については、80℃、95% 加湿環境で Nafion212 と同等、120℃、95% 加湿環境で 3 倍高い値を示した。SDPN を用いた PEM の燃料電池特性を評価したところ、高いプロトン伝導性を有するにもかかわらず、第 4 章と同様高い IR 損と活性化過電圧を示した。燃料電池作製時に PEM と触媒層の接着性がホットプレスを用いても低く、この接着性の問題から大きな接触抵抗が見られたものと考えられる。

第 6 章では、本研究を総括した。本博士論文では、炭化水素系 PEM に CT 相互作用を適用し、“高分子+低分子の CT 錯体”により簡便な方法で PEM 物性を調整できる新たな手法を開発し、得られた PEM の機能調整と評価を行った。様々な物性の調整が可能となり、高いプロトン伝導性を有する PEM の作製にも成功した。発電性能としては、PEM と触媒層の接触抵抗の問題を解決する必要があり、燃料電池作製法の最適化がさらに必要である。本博士論文の研究では、PEM 内の CT 錯体濃度を調整する事で PEM の物性を容易に変化させることができる事を明らかにした。同時に CT 相互作用が物性調整できる範囲も明らかにすることができたため、より具体的な PEM の設計指針を提案することが可能となった。そのため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高機能な代替 PEM 開発に指針を与えるものである。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。