

( 続紙 1 )

|  |   |    |     |
|--|---|----|-----|
| 京都大学   | 博士 ( 人間・環境学 )   | 氏名 | 高 嘯 |
| 論文題目   | Elucidation of Ionomer/Electrode Interfacial Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cells<br>(固体高分子形燃料電池におけるイオノマー／電極界面現象の解明) |    |     |
| (論文内容の要旨)  |   |    |     |
| <p>固体高分子形燃料電池は高電流密度、低環境負荷、小型化可能などの特徴を有しており、電気自動車用電源やモバイル電源として期待されている。固体高分子形燃料電池の実用化に向けて、カソード触媒電極の酸素還元反応活性の向上が求められている。酸素還元反応は電極触媒とイオノマーと呼ばれるプロトン伝導を担う高分子固体電解質薄膜の界面で進行する。高活性な反応場を設計するためには電極／イオノマー界面構造の理解が必要である。本論文では、現在実用化されている固体高分子形燃料電池に用いられているペルフルオロスルホン酸系イオノマーのモルフォロジーとプロトン伝導度の相関関係の解明に取り組んだ。</p> <p>本論文は6章構成となっており、第1章ではペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜の構造と物性に関する既報の成果をまとめている。第2章では膜厚および熱処理条件におけるペルフルオロスルホン酸系イオノマーのモルフォロジーの変化、第3章では基板によるイオノマー薄膜のモルフォロジーとプロトン輸送への影響、第4章ではペルフルオロスルホン酸系イオノマー分散液組成によるイオノマー薄膜のモルフォロジーの変化とプロトン伝導度への影響、第5章ではペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜中の水の可塑化効果、第6章では結論および今後の課題について論じている。</p> <p>第1章では、固体高分子形燃料電池の基本構成、特に、電気化学反応場が炭素担体に担持された白金触媒とバルクのペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜の界面であることを紹介している。その上で、同薄膜の構造がバルクとは異なり、プロトン伝導度も変化すること、同薄膜の構造を解析することが重要であることを述べている。薄膜の構造解析には様々な手法があるが、薄膜とすれすれに放射光X線を入射する、微小角入射小角X線散乱法 (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering : GI-SAXS) と微小角入射広角X線回折法 (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Diffraction : GI-WAXD) が有効であることを総括している。</p> <p>第2章では、ペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜の構造が、膜厚と熱処理条件によりどのように変化するかを、GI-SAXS とGI-WAXD を用いて明らかにしている。白金基板上に膜厚が10~200 nmの薄膜を形成し、120~240 °Cで熱処理を行った後、モルフォロジーおよびプロトン伝導度に与える影響を調べた。薄膜のプロトン伝導度は、膜</p> |   |    |     |

厚が減少すると大きく減少した。相対湿度80%において、200 nmでは波数 $q=1.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近にスルホ基が形成した親水性の周期構造に由来する散乱リングが観測された。膜厚の減少に伴って散乱リングの強度が低下し、50 nm以下の膜厚では大幅に強度が低下した。これらの結果から、膜厚が小さくなり膜中の親水性の周期構造が無くなることによってプロトン伝導度が低下すると考えられる。また、加湿雰囲気下でのイオノマー薄膜のプロトン伝導度は熱処理によって大きく低下することも明らかになった。 $q$ の値が $1\sim 2 \text{ nm}^{-1}$ の散乱リングの強度は熱処理温度の上昇とともに低下すること、面内方向と面直方向の解析を行った結果、熱処理により面直方向と面内方向の異方性が低下することを明らかにした。

第3章では、基板が異なる場合のイオノマー薄膜の構造とプロトン伝導度の関係を明らかにしている。炭素および白金基板上に作製したイオノマー薄膜を対象に、構造とプロトン輸送の基板依存性について調べた。膜厚が50~200 nmのペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜を成膜して、25°Cで80%相対湿度の条件下でGI-SAXS とGI-WAXD を用いて構造を解析し、電気化学インピーダンスを用いてプロトン伝導度を計測し、炭素基板と比べて白金基板上の薄膜が高いプロトン伝導度し、その原因が白金基板上の薄膜の構造の異方性にあることを示すなど、両者の関係を系統的に評価した。

第4章では、分散液中の水の分量の効果による白金基板上のイオノマー薄膜のモルフォロジーおよびプロトン伝導度への影響を明らかにしている。イオノマー薄膜は、水とアルコールの混合溶液に分散させてから塗布乾燥させて形成されるが、分散液中の水とアルコールの比率により、プロトン伝導度が変化することが知られている。1-イソプロパノールが溶媒中に占める割合を2~54wt%の間で変化させ、膜厚が50 nmと110 nmの薄膜について、GI-SAXS とGI-WAXD を用いて構造の差を明らかにした。プロトン伝導度は、1-イソプロパノールの割合が低いほど高いことがわかった。GI-SAXSにおいて $q=1\sim 2 \text{ nm}^{-1}$ に観測されるスルホ基が規則的に配列した親水性ドメインに由来する散乱リングの強度は、1-イソプロパノールの割合の増加とともに減少することがわかった。

第5章では、白金基板上のペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜が、含水率によりどのように構造が変化するかを明らかにしている。25°Cにおいて相対湿度が80%となる加湿した窒素雰囲気加湿ガスを流通させ、25°Cから120°Cまで温度を変化させた場合の、親水/疎水ドメインの周期性構造の変化およびプロトン伝導度を測定した。この条件では、薄膜中の含水率が温度とともに変化し、高温では含水率が下がる。含水率が大きな場合は、乾燥雰囲気したイオノマー薄膜より比較的到低い温度でモルフォロジーの転移が起こること、イオノマー薄膜が薄くなるにつれて、基板/イオノマー相互作用が相対的に強くなり、転移温度が上昇することを見出した。

第6章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

近年、様々な環境問題が問題になっているが、特に注目されているのが二酸化炭素による地球温暖化である。そのため、高効率な発電システムとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、燃料に水素を用いた場合、発電後の生成物が水のみであり、高い効率で発電を行うことができる。様々な燃料電池が開発されているが、電解質に固体高分子を用いる固体高分子形燃料電池は、動作温度が低く、起動時間が短いため、利用できる材料も幅広い。そのため、家庭用の定置発電機および車載用発電機として開発が行われてきた。固体高分子形燃料電池の電気化学反応場は、白金系電極触媒とイオノマーの混合物を高分子固体電解膜に接合した、膜電極接合体である。アノード・カソードのいずれの電極反応もイオノマーと電極触媒の界面において進行するため、イオノマーのプロトン伝導度は電極反応に大きく影響すると考えられている。しかしながらペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜の構造とプロトン伝導度との相関関係を定量的に明らかにした例はなく、いまだ詳細な理解には至っていない。

第2章から第5章では、ペルフルオロスルホン酸系イオノマーの構造とプロトン伝導度が、膜厚、熱処理条件、基板、作製条件、含水率、温度により、どのように変化するかをはじめて定量的に明らかにした。薄膜の構造解析にはGI-SAXSとGI-WAXDを用い、温度や加湿条件を制御できる測定系を構築している。また、異なった基板に対するプロトン伝導度を、特殊な形状の楕円電極を形成することによりはじめて測定を可能としている。これらの計測系の工夫が、これまで明らかでなかった構造とプロトン伝導度との相関関係を定量的に明らかにすることにつながっている。

第2章では、膜厚および熱処理条件におけるペルフルオロスルホン酸系イオノマー薄膜のモルフォロジー変化に着目している。50～200 nmの薄膜中の疎水性ドメインに存在する結晶相が熱温度の上昇とともに増加することを明らかにした。モルフォロジーが大きく変化する温度域が膜厚に依存し、30 nmでは200～240°C、50 nmでは160～200°C、200 nmでは120～160°Cと、膜厚が減少するとともに温度が上昇することがわかり、この変化は、薄膜のプロトン伝導度が膜厚の減少とともに大きく低下することと相関がある。これは、膜厚が小さくなると基板との相互作用の影響が相対的に大きくなり、親水性および疎水性規則構造の熱転移温度が上昇することを意味している。実際の燃料電池においてはイオノマー膜厚はnmオーダーであり、バルクの物性と構造との差異を明らかにしたことは高く評価される。

第3章では、イオノマー薄膜の構造とプロトン伝導度の基板依存性を明らかにしている。プロトン伝導度は、炭素基板と比べて白金基板上の薄膜のほうが一桁高いことをはじめて明らかにした。イオノマー薄膜中のスルホ基が規則的に配列した親水性ドメインに由来する散乱リングの強度は炭素基板、白金基板上のいずれも薄膜の膜厚の

減少とともに低下することがわかった。さらに、基板に対して面内方向と面直方向のドメイン形成の違いを解析した結果、面内方向において周期構造長が白金基板の場合が相対的に大きく、面直方向において炭素基板の場合のほうが相対的に高いという結果が得られている。親水相ドメインの配向に関し、炭素基板と比べて白金基板のほうが面直方向における成分の寄与が比較的少ないことから、白金基板上のペルフルオロスルホン酸系イオノマー中の親水性ドメインがより面内方向に沿って発達していることがわかった。これは、白金基板とペルフルオロスルホン酸系イオノマーのスルホ基の特異吸着による相互作用が強いために、薄膜の親水性構造がより異方的に発達するのに対し、炭素基板上ではより等方的に発達すると結論付けている。これまで、基板の違いによるプロトン伝導などの物性の計測例はなく、また、それと構造を定量的に結びつけた研究もなかった。本研究で明らかにされた基板によるイオノマー薄膜構造の異方性と物性の相関は、最適な電極構造を形成させるための指針を与えるものとして高く評価できる。

第4章では、イオノマー薄膜形成時の、分散液中の水とアルコールの比率が形成される薄膜の構造と物性にどのような影響を与えるのかを定量的に明らかにしている。イオノマー薄膜は、水とアルコールの混合溶液に分散させてから塗布乾燥させて形成される。薄膜の構造が分散液の水の割合によって大きく影響され、分散液の水の割合の増加とともにより親水相／疎水相の分離が進行することを明らかにした。水の分量が大きいほうが親水性ドメインの連携性、規則性が高く、より高いプロトン伝導度をもたらす効果があることを明示した。第5章では、イオノマー薄膜が、含水率によりどのように構造が変化するかを明らかにしている。これらの研究は、電極形成のプロセス最適化に必要な知見を与えるものである。

本論文の研究成果は、電極特性を支配している、電極／イオノマーの界面構造と物性の関係をはじめ定量的に明らかにしたものである。これにより、固体高分子形燃料電池の活性向上の指針が示され、将来の燃料電池自動車や定置用コジェネレーションシステムの本格普及につながるものといえる。これらの結果は、二酸化炭素排出量の大幅低減が可能となり、地球環境問題の解決に大きく貢献するものである。

したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降