

Title	高分子電解質薄膜のプロトン輸送特性と組織構造
Author(s)	Ono, Yutaro
Citation	
Issue Date	2018-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/15328">http://hdl.handle.net/10119/15328</a>
Rights	
Description	Supervisor:長尾 祐樹, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	小野 祐太郎		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 445 号		
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日		
論文題目	Proton transport property and organized structure in polymer electrolyte thin films		
論文審査委員	主査	長尾祐樹	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		松見紀佳	同 教授
		海老谷幸喜	同 教授
		金子達雄	同 教授
		永野修作	名古屋大学 准教授

### 論文の内容の要旨

Understanding the relationships between nanostructure, and ion-transport properties are critical to the design of PEM. However, it should be difficult to directly evaluate the relationship between the structure and proton conductivity because of less structural nature in the high proton conductive PEMs. In this thesis, the author paid attention to understanding of the relationship between the proton transport property and polymer nanostructure.

Nafion membrane is one of the most promising PEM for PEFC because of their high proton conductivity. Recently, several studies of Nafion thin films have reported the structure, proton conductivity and water uptake and diffusion coefficient. However, for use in fuel cell operations, the structure and proton conductivity of Nafion thin films on a Pt surface have not been investigated systematically. By considering the above points, I focused on the development of proton conductivity measurement and analysis method of molecular structure of the Nafion thin films on Pt-deposited surface. I found that the Nafion has an orientation structure at the Pt-deposited surface. The degree of orientation on the Pt-deposited surface depends on the thickness. A different dissociation state of sulfonic acid groups was also observed. At the low-RH region, proton conductivity depends on the Pt-deposited and SiO<sub>2</sub> surfaces. Proton conductivity on the Pt-deposited surface was 1 order of magnitude higher than that on SiO<sub>2</sub> substrate, but its conductivity remained lower than that of the bulk membrane. This difference might derive from the different thin film structure and/or the dissociation state of the protons at the sulfonic acid groups.

In the second part of this article, I demonstrated the importance of higher-order structure for achieving high proton conductivity. Sulfonated polyimides of planar and nonplanar polymer backbone were synthesized to investigate the relationship between the proton transport property and organized polymer nanostructure. These highly oriented ASPI thin films with organized lamellar

structure achieved high proton conductivity (above 10-2 S/ cm). For the investigation of the water uptake of ASPI thin films, I developed the in-situ QCM system. The water uptake almost followed the order of the IEC values. The thresholds of the proton conductivity was observed at the c.a.  $\lambda = 5-6.5$ . This result was consistent with dissociation state of the sulfonic acid groups. All ASPI films exhibited strong birefringence and LC like morphology with large domain. The results of GI-SAXS revealed that all ASPI thin films formed highly in-plane ordered structure, in which lamellar distance expands to the out-of-plane direction and a degree of molecular ordering improves by water uptake. I propose that the proton conductivity depends on not only the water uptake but also degree of the molecular ordering. The highly in-plane orderings of the ASPI thin films are significantly influenced by molecular structure of diamine moiety with alkyl sulfonated side chains. The degree of the molecular ordering of those hydrated domains increased with proton conductivity.

**Keywords:** Proton conductivity, Nafion, Fuel cell, Lyotropic liquid crystalline, Thin film

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、高分子電解質の構造とプロトン伝導性の相関を明らかにするため、高い規則性や配向構造を有する高分子電解質薄膜に着目し、界面構造の違いや高次構造がプロトン伝導性に与える影響を明らかにした。

高分子電解質のプロトン伝導性は、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の性能に直接影響することから、高性能化が重要な課題の一つであるが、現在の高分子電解質は、マイクロ相分離構造や化学修飾による設計指針に基づいており、例えば分子鎖の配向性や組織構造といった高分子特有の高次構造とプロトン輸送の相関に着目した研究は少なかった。

論文の前半 (2章) では、PEFCにおいて実際に使用される白金表面上におけるNafion薄膜の構造とプロトン輸送特性を調べるため、金属を薄くスパッタした基板を用いた赤外多角入射分解分光法(pMAIRS)を開発し、構造とプロトン輸送の評価を行った。その結果、白金界面におけるNafion薄膜の構造は、酸化物界面のNafion薄膜と比較して、Nafion膜の厚さに依存する分子配向構造を見出し、スルホン酸基の解離状態が異なることを明らかにした。さらに、界面によって特に低湿度のプロトン伝導の活性化エネルギーが異なることを見だし、基板表面がプロトン輸送特性に影響を与えることを示した。

論文の後半 (3章) では、組織構造を得るためにライオトロピック液晶性の分子設計に基づいて、異なる主鎖骨格を有するスルホン化ポリイミドを設計・合成した。また、湿度制御下におけるプロトン伝導度測定、斜入射X線散乱 (GI-XRD)、水晶振動子マイクロバランス (QCM) および赤外分光測定を立ち上げ、構造や水分子およびプロトン伝導性に関する評価を行った。合成したスルホン化ポリイミド薄膜は、主鎖構造が剛直なものと同様に屈曲し

た構造を選択した。いずれもライオトロピック液晶性により3 nm程度の水和層を有する構造周期性・規則性が高い、面内配向したラメラ構造が自発的に形成されることを示した。また、面内方向に $10^{-2}$  S/cm以上の高いプロトン伝導性チャンネルが形成されることも明らかにした。組織構造が得られた原因を考察することで、側鎖に導入したアルキルスルホン酸がライオトロピック液晶性に強く寄与していると結論付けた。この結果をもとに従来の高プロトン伝導性の分子設計法を拡張するとともに、超薄膜およびイオニクス分野を融合した新たな学術研究の提案に至った。

以上、本論文はプロトン伝導性高分子電解質について新しい知見を与えたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値のあるものとして認めた。