

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ヘテロ原子間相互作用を基盤とした燃料電池用芳香族系高分子電解質の設計・開発
Title(English)	
著者(和文)	甘利俊太郎
Author(English)	Shuntaro Amari
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10856号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山口 猛央,西山 伸宏,穴戸 厚,今岡 享稔,田巻 孝敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10856号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学環境学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	甘利 俊太郎		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	山口 猛央 教授	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	田巻 孝敬 准教授	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「ヘテロ原子間相互作用を基盤とした燃料電池用芳香族系高分子電解質の設計・開発」と題し、分子間相互作用を有するヘテロ環を基盤とした高分子電解質の構造及び物性の解明と燃料電池の高性能化に向けた材料設計指針の獲得を目指した内容であり、6章より構成されている。

第1章の「緒論」では、燃料電池用高分子電解質に関する研究を概観し、デバイスの高性能化に向けた高分子電解質研究の課題を示している。また、高分子電解質の物性はナノレベルの構造に強く依存することを示した上で、ヘテロ環を基盤とする分子間相互作用と立体構造を協奏的に利用した分子設計は構造化を積極的に促すために有用なコンセプトであることを示している。

第2章の「疎水部に BT 環を導入した芳香族系高分子電解質の構造と物性」では、強い分子間相互作用を有し、平面性の高い構造を持つベンゾチアジアゾール (BT) 環を含む芳香族系高分子電解質を合成し、BT 環が構造と物性に及ぼす影響を解明している。BT 環を微量導入した膜中で疎水性ドメインと親水性ドメインから成る凝集構造が形成され、含水率が低下することを見出している。また、分光学的調査により、微量の BT 環による構造化がプロトンキャリアであるスルホン酸基の高密度化を促し、水の少ない環境下で優れたプロトン伝導性が発現することを示している。本章での成果により、強力な分子間相互作用を示す BT 環を少量含有するだけで、電解質中の構造化を促し、優れた膨潤抑制能とプロトン輸送を両立でき、高分子電解質の開発に有効であることを示している。

第3章の「疎水部に TT 環を導入した芳香族系高分子電解質の構造と物性」では、BT 環よりも分子同士が近接した構造を作るチアゾロチアジアゾール (TT) 環を含有する高分子電解質の構造や物性を明らかにしている。微量の TT 環を導入することで凝集構造が形成され、スルホン酸基の集積化が進み、優れたプロトン伝導性が発現する。一方、BT 環を導入した系に比べ疎水性ドメインが発達せず、含水率は変化しない。本章での成果により、導入するヘテロ環の種類によって形成される凝集構造に違いが生じ、高分子電解質の物性が変化することを示している。

第4章の「親水部に BT 環を導入した芳香族系高分子電解質の構造と物性」では、親水性ドメインにおいてヘテロ環による構造化を積極的に促し、凝集構造や物性への影響を明らかにしている。また、プロトンキャリアであるスルホン酸基が多置換に配位した BT 環を基盤とする親水性モノマー (SBT 環) の合成に成功している。SBT 環を微量導入した高分子電解質では凝集構造が形成されており、BT 環を導入した系と比較すると、ドメインサイズが大きくなることから、導入するユニットの親疎水性は凝集構造の状態に影響を及ぼすことを示している。さらに、構造化に伴ってプロトン伝導に適した構造が構築されることで、プロトン伝導性が向上することを明らかにしている。

第5章の「含ヘテロ芳香族系高分子電解質を用いた触媒層の設計・開発」では、第2章で得られた成果を活用し、含ヘテロ型高分子電解質を利用した固体高分子形燃料電池の高性能化を検討している。高い膨潤抑制能を示す BT 環を疎水部に用いた高分子電解質を触媒層中のアイオノマーとして用いることで空隙が保たれ、燃料ガスである酸素の拡散が促進されることを示している。さらに、発電試験の結果に基づき、BT 環を疎水部に用いた高分子電解質を利用することによって、従来の高分子電解質に比べ、高い出力を示す燃料電池の開発に成功している。

第6章の「総括及び今後の展望」では、本論文の成果を総括し、今後の展望を述べている。

以上、本論文は、強力な分子間相互作用と特異な立体構造の構築を促すヘテロ環を微量導入することにより、高分子電解質中の構造化と物性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。また、開発した高分子電解質を用いることにより燃料電池の高性能化にも成功しており、ヘテロ環のような分子間相互作用を示すユニットを基盤とする分子設計は高分子材料の構造化を促す新たな設計指針の確立に貢献した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	甘利 俊太郎		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	山口 猛央 教授	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	田巻 孝敬 准教授	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this study, novel aromatic polymer electrolyte membrane (PEMs) based on heterocyclic ring systems for polymer electrolyte fuel cell was developed.

The novel aromatic copolymers for PEMs were designed based on benzothiadiazole (BT) and thiazolothiazole (TT) units which provide a highly hydrophobic π -stacked structure with strong intermolecular interactions and planar conformation.

Characterization of membrane surface by TM-AFM showed that aggregation of hydrophobic and hydrophilic domain were accelerated in BT and TT-based membranes, indicating that morphology of membrane surface was influenced by the introduction of a small amount of BT and TT units. In particular, the BT-based membranes provided a high swelling resistance because they had a greater proportion of hydrophobic regions compared with the membranes without BT units. Additionally, investigation by FT-IR measurements found that the densities of the sulfonic acid groups in BT and TT-based membranes were increased by the aggregation of hydrophilic domain. Moreover, BT and TT-based membranes provided high proton conductivity compared with the membranes without the units, which suggest that the introduced heterocyclic ring systems create a favorable structure for proton transfer through the sulfonic acid groups.

In addition, sulfonated BT (SBT) unit can be synthesized and introduced to aromatic copolymer as a hydrophilic unit. Structural analysis and characterization indicated that SBT units also affect the morphology of membrane surface, which influences their physical properties.

Furthermore, membrane electrode assembly (MEA) was fabricated by using the BT-based copolymer with high swelling resistance as an ionomer in catalyst layer (CL). I-V test exhibited that oxygen diffusion in CL was enhanced because BT-based copolymer prevented the blocking of pores from ionomer swelling. Therefore, BT-based copolymer can enhance I-V performance of MEA due to the decrease of resistance, which comes from the pores being blocked in CL.

This study developed novel design concept based on heterocyclic ring systems with strong intermolecular interaction for PEMs. The design concept can be applied to other functional materials such as separation membrane of water purification.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).