

氏 名	渡辺 司 <small>わたなべ つかさ</small>
所 属	都市環境科学研究科都市環境科学専攻分子応用化学域
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	都市環境博 第 207 号
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 25 日
課程・論文の別	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題名	Electrolyte characterization of ion conductive polymer nanofiber composite membrane (イオン伝導性ナノファイバー複合膜の電解質特性)
論文審査委員	主査 川上 浩良 教 授 委員 金村 聖志 教 授 委員 朝山 章一郎 准教授 委員 山登 正文 准教授

【論文の内容の要旨】

地球温暖化を本質的に解決するためには、二酸化炭素の排出をゼロにする脱炭素社会の実現が不可欠となる。二酸化炭素を排出しない水素を動力源とした発電システム(燃料電池)の開発や、エネルギーを貯蔵できる革新的な蓄電システム(二次電池)の構築が、脱炭素社会の実現には強く求められている。それら問題の解決には、イオンの高速輸送が可能な高分子電解質の創製が不可欠となる。高イオン輸送材料には、イオン輸送に関与するナノ構造の仔細な制御が可能であり、その結果生じる相分離構造の形成により高イオン輸送パスの構築が期待できるナノファイバー(NF)に着目した。さらに NF はファイバー同士で高い連結性を有するため、ファイバー表面、内部を活かしたイオン輸送ネットワークの形成により、電解質材料として従来の特性を大幅に上回ることができると考えられる。しかし、イオン伝導は、電池の作動環境やイオン種によって大きく異なることが知られている。例えば、燃料電池用電解質膜に求められるプロトン(H⁺)や水酸化物アニオン(OH⁻)は、水分子との水和によって伝導する。一方で、リチウムイオン電池などの二次電池に必要となるリチウムイオン(Li⁺)輸送は、不活性雰囲気下において、双極子モーメントを有するエーテル酸素と Li⁺間でのイオン-双極子相互作用によりイオンが解離し、高分子のセグメント運動により生じることが知られている。そのため、様々なイオン種、その伝導環境において、NF 構造が、イオン輸送に与える影響を明らかにする必要がある。さらに、イオン伝導性 NF を基本骨格としてマトリクスと複合化した電池用電解質膜には、イオン伝導性に加え、ガスバリア性や熱的、化学的、力学的安定性、イオン輸送抵抗の低減(薄膜化)が求められている。具体的には、イオン伝導性 NF のこれら特性を複合膜内で実現することが必要であるこ

とに加えて、NF のナノ構造制御(ファイバー径、空隙率、積層量など)や、NF 表面や内部のイオン輸送パスの制御、NF と電極およびマトリクスなどとの良好な界面形成が必要であると考えられる。NF 構造の電解質特性を明らかにし、NFs を基本骨格とした新たな電解質形態を創製することは、学術的にも重要であるとともに、脱炭素社会に求められる革新的デバイス開発の指針にもなるため、社会的意義も大きい。

本研究では、イオン伝導性 NF のイオン輸送特性を明らかにし、NFs を骨格とした複合電解質膜のアルカリ型燃料電池(AFC)および全固体型リチウムイオン電池(ASS-LIB)の特性に与える影響を評価した。本論文は全六章から構成される。

第一章では、NF をはじめとするナノ材料の特徴、これまでに検討されてきた NF および電解質材料の先行研究を挙げ、本研究における新規アプローチ及び研究指針を述べた。

第二章では、AFC 用電解質において、NF のアニオン輸送への寄与を評価した。水和によって輸送されるアニオン種において、NF のアニオン伝導性は、同じ材料からなる膜と比較して一桁以上向上した。また、ファイバー中の高イオン輸送パスの形成により、NF の伝導性は、幅広い温度域において高い値を示し(低活性化エネルギー)、電解質材料としての NF の有用性が実証された。さらに塩化物イオンや臭化物イオンなど様々なアニオン種においても NF において高イオン伝導性が得られ、ナノファイバーの汎用性の広さが示された。

第三章では、第二章で得られたアニオン伝導性 NF マットを基本骨格とした複合電解質を作製し、AFC に求められる電解質特性を評価した。NF マットとマトリクスポリマーを複合化した膜の断面 SEM 観察より、空隙のない緻密な複合膜が作製された。NF の優れた電解質特性の寄与により、イオン伝導性に加え、ガスバリア性、力学強度、化学的安定性も飛躍的に向上した。

第四章では、ASS-LIB 用電解質における NF の Li^+ 伝導性への影響を評価した。イオン-双極子相互作用と高分子のセグメント運動により輸送される Li^+ の NF における伝導性は、特に低温域で飛躍的に向上することが明らかとなった。DSC 測定より、ファイバー内でのイオン伝導を阻害する高分子結晶化の抑制が示されたことから、幅広い温度域において優れたイオン伝導性を発現したと考えられる。また、水接触角、XPS 測定より、NF 表面はイオン伝導に寄与する PEO で覆われていることが示され、NF 表面での優れたイオン輸送パスの形成が示唆された。さらに NF 化に用いた高分子構造の制御により、NF 内部、表面をイオン輸送に活かした材料の創製に成功した。

第五章では、第四章で得られた Li^+ 伝導性 NF を基本骨格とした複合膜を作製し、ASS-LIB に求められる電解質および電池特性を評価した。複合電解質膜は、NF の寄与により Li^+ 伝導性が大幅に向上した。これは、NF 間に存在するナノ空間にマトリクスが充填されることでマトリクスの結晶化が抑制されたことに加え、NFs のイオン輸送能が寄与したと考えられる。また、複合電解質膜を用いた ASS-LIB 特性からは、従来の電解液系に匹敵する電池容量が得られた。これは、NF の薄膜形成能や高力学強度が、イオン輸送抵抗の低減、デンドライト抑制能に寄与したためであると考えられる。さらに、ファイバー作製

条件の制御、電池作製法の検討により、電極・電解質固体界面における輸送抵抗の抑制に成功した。

第六章では、研究の総括を述べた。本研究では、高分子電解質の飛躍的な特性向上を目指し、NF 構造のイオン輸送能を明らかにした。NF のイオン伝導性は、イオン種、伝導機構によらず同一組成の膜よりも優れていることを見い出した。さらに、それらを用いた複合電解質膜は、膜内部における NF の寄与により、電池としても良好な特性を得ることに成功した。

本研究で示したイオン伝導性ナノファイバーは、優れた電解質特性を示したことにより、燃料電池や全固体型リチウムイオン電池をはじめとする革新的デバイス開発で不可欠となる電解質膜材料の基本骨格となりうることが明らかとなり、脱炭素社会の実現へも大きく寄与する極めて社会的に意義ある研究に繋がると考えられる。