

2023年2月13日

豊橋技術科学大学長 殿

電気・電子情報工学専攻
学位審査委員会
委員長 石川靖彦 印

論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、博士学位論文審査を実施し、下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	前川 啓一郎		学籍番号	第 153267 号
申請学位	博士（工学）	専攻名	大学院工学研究科博士後期課程 電気・電子情報工学専攻	
博士学位 論文名	Development of solid-state ionic conductors and application to the polymer electrolyte membrane fuel cells（固体高分子形燃料電池用電解質膜への応用に向けた固体イオン伝導体の開発とデバイスへの応用）			
論文審査の 期間	2023年 1月 12日 ～ 2023年 2月 13日			
公開審査会 の日	2023年 2月 13日	最終試験の 実施日	2023年 2月 13日	
論文審査の 結果※	合格		最終試験の 結果※	合格
審査委員会（学位規程第6条）				
学位申請者にかかる博士学位論文について、論文審査、公開審査会及び最終試験を行い、別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので、学位審査委員会に報告します。				
委員長	武藤 浩行			
委員	水嶋 生智	河村 剛		
	松田 厚範	 		

※論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

論文内容の要旨

本論文では、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の用途拡大に向け、アニオン交換膜形燃料電池 (AEMFC) や中温領域 (100°C 以上) で作動するプロトン交換膜形燃料電池 (MT-PEFC) に着目し、その性能向上に向けたイオン伝導性材料の開発と電解質膜への適用を行っている。高い OH⁻ イオン伝導性を有する層状複水酸化物 (LDH) のアニオン交換膜への導入によって、AEMFC 特性向上を目指している。また、硫酸水素セシウム-ケイタングステン酸複合体 (CHS-WSiA) の電極三相界面への適用、還元型酸化グラフェン (rGO) の電解質膜への添加、さらに新規有機-無機複合型プロトン伝導体の設計を通じて、MT-PEFC の発電特性や安定性の向上に取り組んでいる。本論文は全 8 章で構成されている。

第 1 章では、研究の背景および目的をまとめている。第 2 章では、AEMFC の特性向上に向け、水酸化カリウム (KOH) ドープ型ポリベンゾイミダゾール (PBI) 膜に対して LDH を添加し、OH⁻ イオン伝導性と、AEMFC 発電特性の向上を検討している。第 3 章では、AEMFC 特性の向上には LDH の形状が重要であると考え、水熱処理による LDH の形態制御に関する検討を行っている。第 4 章では、MT-PEFC において CHS-WSiA を固体アイオノマーとして三相界面に適用し、カソード活性化過電圧の低減と中温領域における燃料電池特性を調査し、解析を行っている。第 5 章では、中温領域において一般的な電解質膜であるリン酸 (PA) ドープ PBI からの PA 浸出対策として、膜に rGO を添加し、PA 浸出抑制効果を調べた結果を詳述している。第 6 章では、ポリ(4-ビニルピリジン)を塩基として、酸-塩基反応によって酸を固定化したプロトン伝導体の検討を行い、高いプロトン伝導性を有する材料の設計条件を明確化している。第 7 章では、イミダゾールに対して塩酸・シリカを複合化した新規プロトン伝導体を合成し、MT-PEFC に適用している。最後に第 8 章では、各章で得られた知見をまとめて全体を総括している。

審査結果の要旨

現在、持続可能なモビリティとして PEFC を搭載した燃料電池自動車 (FCV) の普及が急がれるが、高価な白金触媒や水素ステーション整備などの必要性から、本格的な普及に至っていない。申請者は、異なる触媒反応機構で活性化エネルギーを低減できる可能性のある AEMFC や、高温化で触媒活性の向上が見込める MT-PEFC に着目し、低白金化と FCV 普及を進める解決策としてそれらの燃料電池の特性向上に向けたイオン伝導性材料の検討と開発を行っている。

本論文の AEMFC に関する研究では、非常に高い OH⁻ イオン伝導性を有する LDH の電解質膜への適用によって膜のイオン伝導性を大幅に向上させている。そして、その要因が、水取り込み特性の向上、LDH の高いイオン伝導性、さらに PBI と LDH の界面イオン伝導の促進にあることを明らかにしている。LDH の添加量を増加させるとイオン伝導性は向上したが、50wt.% 以上では AEMFC 適用時に膜の表面粗さが悪影響を及ぼすことがわかった。その問題解決に向け、LDH の形態を水熱処理によって制御するための方法を検討すると共に、X 線や小角 X 線回折装置を用いて LDH の形態が変化するプロセスを明らかにした。本論文の MT-PEFC に関する研究では、固体プロトン伝導体である CHS-WSiA をアイオノマーとして電極に用いる独自の手法を考案し、カソード三相界面の活性化過電圧が低減可能であることを Tafel-plot などの解析手法によって明らかにしている。また、リン酸浸出試験や機械特性評価などを行って、rGO の電解質膜への適用によって MT-PEFC の安定性やプロトン伝導性を向上できることも実証している。さらに、密度汎関数理論を用い、ポリ(4-ビニルピリジン)をベースとするイオンコンプレックス型のプロトン伝導体において、高いプロトン伝導性を有する材料の設計指針を示している。その知見を活かし、イミダゾールをコアとして塩酸やシリカを酸塩基反応によって複合化した新規三元系プロトン伝導体を合成し、高いプロトン伝導性とその機構を明らかにした。実際にそのプロトン伝導体を適用した MT-PEFC の発電特性向上を確認している。

本論文の成果は、燃料電池が抱える課題を解決する上で重要な指針を与え、それらの開発と普及に貢献するものであり、学術的にも工学的にも価値の高いものである。以上により、本論文は博士 (工学) の学位論文に相当するものと判断した。

(各要旨は 1 ページ以上可)