

報告番号	乙 第 7335 号
------	------------

主論文の要旨

論文題目 **Designing Particle-Based Functional Materials**
(微粒子複合体による機能材料の創成)

氏 名 熊野 尚美

論文内容の要旨

1. はじめに

自動車の生産に求められる要件は、顧客にとって魅力的な外観と機能を備えた商品を、省エネルギーかつ高効率に生産することにある。また、環境負荷低減のため、自動車の生産・使用・廃棄を通じて環境に配慮する必要がある。これら全てを満たす次世代の自動車開発においては、材料が果たす役割が大きく、特に微粒子と高分子から構成される微粒子複合体が重要となる。本研究では、このうち、自動車の塗膜と燃料電池の電極に関する 3 つの主要な課題に取り組んだ。

塗膜が左右する自動車の外観は、顧客が購入を判断する重要な要素であり、古くから商品力の一端を担ってきた。次世代の自動車塗膜の開発においては、有害物質の使用中止などの環境問題への対応と、多様化が進む顧客のニーズに対応した新意匠材料や新機能材料による付加価値の付与が求められている。また近年では、自動車の CO₂ 排出による地球温暖化が社会問題として提起され、将来的なガソリンエンジン車の販売の規制が各国で表明されている。自動車業界にとって、次世代自動車の開発は、取り組むべき喫緊の課題となっている。2010 年以降、各自動車メーカーから燃料電池車、プラグインハイブリッド車、電気自動車などが市販されはじめ、今後、電池の更なる高性能化と、量産に向けた高速生産性が求められている。燃料電池や二次電池等の性能を担う電極は、微粒子複合体であり、これらの材料や生産技術の進化が次世代自動車の技術革新をもたらしている。電極は、材料だけでなく、生産方法によっても構造が変化し、それらが性能にも影響することから、次世代自動車の高性能化・高効率生産のためには、微粒子複合体の構造を理解し、制御することが不可欠である。

2. 本研究の目的

このように次世代自動車の高付加価値化・高性能化のため、微粒子複合体の機能創成が求められている。そこで本論文では、自動車内外装の材料への応用を目指して、微粒子複合体による新規意匠材料・機能材料を創出することを第 1 の目的とした。そして、次世代自動車の高性能化・高速生産化に対する課題解決のために、燃料電池の電極用スラリーの構造を理解することによるレオロジー制御と成膜制御を第 2 の目的とした。本論文は全 9 章から構成される。各章の概要を以下に示す。

3. 学位論文の構成

第 1 章では、自動車に用いられる微粒子複合体について紹介し、本研究の背景となる自動車塗膜と燃料電池についてその先行研究と課題を示し、本研究の目的と意義を述べた。

【第 2~4 章】 着色顔料を用いずに鮮やかに発色する新規意匠材料の創製

自動車の内外装材料では常に魅力的な意匠材料が求められており、有害な顔料を使用せず、長期の屋外使用でも退色しない色材が求められている。

第 2 章では、微粒子集合体ゲルを調製し、これに混合溶媒を充填し、屈折率を制御することで角度依存性がなく鮮やかな色を示す色材を創製した。また、温度変化で屈折率を制御することによって、ゲルの色調が変化するサーモクロミック材料になることも示した。この色材の発色メカニズムを調べたところ、微粒子集合体ゲルと溶媒の屈折率曲線が可視光領域で交差することによって、交差した波長で透過率が増大し、光の選択透過が起こることで色を示すことを実験的に明らかにした。この色材は、任意の形に形成することが可能で、長期間安定に発色できることから内外装材料として応用できる可能性を示した。

第 3 章では、第 2 章で明らかにしたメカニズムを応用し、任意の温度で消色-着色を制御可能な色材を創製した。微粒子集合体ゲルに 2 種類のネマチック液晶を含浸させて、温度でネマチック液晶の液晶相-等方相転位に伴う屈折率変化を利用することで、相転移温度を境に消色-着色を制御可能なサーモクロミック材料を得た。また、混合液晶の組成比を変えることによって、消色-着色を制御した時に見られる色や転移温度を任意に制御できることもわかった。この色材は、従来の色材にはない発色が制御できるという特徴をもつことから、内装の加飾や表示材料として応用できる可能性を示した。

従来の自動車塗料に用いられる干渉顔料は、透明の基材を用いているため、干渉色以外の光の散乱により、乳白色の発色となり、視認性が乏しいことが課題であった。第 4 章では、新規な黒色鱗片状基材であるグラファイトナノシート(GNS)を干渉顔料の基材として用いることで、余分な散乱光が遮断され、従来の干渉顔料よりも干渉色が強調された顔料を創製した。溶媒・酸化剤・分散剤を適切に選び、グラファイト粒子を湿式分散することで、低欠陥で水分散性に優れた黒色基材が調製でき、これをチタンゾルで被覆・焼成すること

で黄色から緑色までの一連の干渉色を呈する GNS 顔料を得られることがわかった。GNS 顔料を配合した塗膜は、角度依存性のない干渉色を呈することもわかった。これらのことから、GNS 顔料が、自動車塗料の干渉顔料として応用できる可能性を示した。

【第 5, 6 章】 耐傷塗膜の創製

自動車の内外装材料では、傷がつかない状態で長く美観を維持することが求められている。塗膜の耐傷性は、耐久性能であり、長期にわたって性能が維持されることが求められるため、使用環境での経時変化を把握することが重要であるが、屋外曝露での耐傷性に関する研究はほとんどなかった。第 5 章では、アクリルポリオールを架橋した塗膜を屋外曝露試験し、塗膜の赤外分光分析とスクラッチ試験を行って、屋外曝露が塗膜の耐傷性に及ぼす影響を明らかにした。その結果、アクリルポリオールを用いた塗膜では屋外曝露 1 ヶ月で、塗膜表面の強度が低下することがわかった。この理由は、どの架橋方式でも塗膜表面で架橋切断を主とした劣化が起こるためと推定された。そこで、第 6 章では、耐候性に優れると期待される新たな化学構造の塗膜として、ポリオルガノシロキサンをイソシアネートで架橋した塗膜(Si-film)を調製し、大変形しても短時間で元に戻る特異な弾性挙動を示すことを見出した。弾性率が Si-film と同じである従来型耐傷塗膜とスクラッチ傷の回復挙動を比較した結果、Si-film は、瞬時にスクラッチ傷が回復する弾性回復率が 1.3 倍高く、経時での回復も 2 倍速かった。このため、15min 後には、スクラッチ傷はほとんど見えなくなった。Si-film は、自動車塗装に適する硬さと従来型自己修復塗装を越える傷回復性を両立することから自動車の塗装に応用できる可能性を示した。

【第 7, 8 章】 燃料電池の電極用スラリーの構造制御と成膜制御

燃料電池の電極触媒層において、その前駆体である触媒インク中の白金担持カーボン(Pt/C)粒子の凝集構造の違いが、電極調製時の塗工の可否に影響し、更には乾燥後に得られる電極のクラック発生などにも影響するため、触媒インク中の Pt/C 粒子の凝集構造を理解し、制御することが重要である。

第 7 章では、塗工の可否を決める触媒インクのレオロジー挙動に対して、溶媒組成を変えて Pt/C 粒子の分散状態を調べることで、液構造とその制御方法を明らかにした。溶媒に含まれる水の比率を変えることで、触媒インク中のアイオノマの Pt/C 粒子に対する吸着状態が変化し、それに伴って Pt/C 粒子の凝集構造が変化するため、触媒インクのレオロジー特性、分散安定性に影響することを明らかにした。この知見より、触媒インクの Pt/C 粒子の凝集構造を希釈せずに評価できるようになり、触媒インクの塗布工程におけるレオロジー制御のための指針が得られた。

第 8 章では、乾燥時に発生するクラックに対して、触媒インクに疎水性の異なる溶媒を加えて分散状態を制御し、発生メカニズムとその制御法を明らかにした。Pt/C 粒子が良好に分散した触媒インクの触媒層は、Pt/C 粒子がネットワーク構造を形成した触媒インクの

触媒層よりもクラックが 4 倍発生しにくいことを明らかにした。触媒インク中でアイオノマの吸着が不十分な場合に、Pt/C 粒子のネットワーク構造が形成され、これが乾燥後の触媒層の靱性低下と多孔構造の不均一性を生じさせることで、クラック発生の原因となることを見出した。この検討より、触媒インクの液構造と触媒層のクラック発生挙動の関係を定量的に理解し、クラックを制御することが可能となった。

最後に第 9 章では、本論文を総括し、本研究の展望を述べた。