

## 論文の内容の要旨

論文題目 固体高分子形燃料電池用細孔フィリング電解質膜を用いたプロトン伝導機構の解明

氏 名 原 伸生

本研究においては、固体高分子形燃料電池用細孔フィリング電解質膜を用いて、プロトン伝導機構の解明を行った。

固体高分子形燃料電池（PEFC）は、環境負荷が低く、比較的低温領域で高効率な発電が可能なることから、次世代の電力エネルギー源として注目され、研究開発が精力的に行われている。PEFCの用途としては、自動車用・定置用・携帯用と大きく三種類の用途が想定されている。また、使用する燃料は水素・酸素が有望であるが、携帯用にはメタノールを用いた直接メタノール型燃料電池が想定されている。メタノールはまた、高温メタノール型として自動車用に用いることも十分に考えられる。それぞれの用途に応じて使用する燃料や作動温度が異なることから、PEFCの各要素技術はそれぞれの用途に応じて、最適な性能を発揮するように設計される必要がある。

高分子電解質膜は、PEFCの重要な要素技術の一つである。高分子電解質膜は、PEFCの正極と負極を分け、燃料である水素・酸素・メタノール等の各種物質を透過させず、さらにプロトンの高い選択的透過性が要求される。さらに実用化に向けては、化学的・機械的な耐久性や寸法変化が低いこと、さらに低コストであること等が要求される。高性能なPEFC用高分子電解質膜を開発するためには、プロトンの伝導機構に基づいて膜性能を設計することが必要と考えられる。しかしながら、現段階ではプロトンが膜中を伝導する機構については、十分には解明されてはいない。

一般のプロトン電解質膜材料は、スルホン酸基を多く含むカチオン交換ポリマーであり、含水率を高く保つことにより高いプロトン伝導性を発現するが、燃料透過性も同時に増加してしまう。一方、多孔質基材に電解質ポリマーを充填した構造を持つ細孔フィリング電解質膜は、一般の電解質膜とは異なりポリマーの膨潤を抑制することができる。これにより、高いプロトン伝導性と低い燃料透過性を両立している。細孔フィリング電解質膜においては、一般の電解質膜材料とは含まれる水の構造が異なると考えられる。

また、スルホン酸基の導入量と含水量を独立してコントロールでき、特異な状況を実現できることから、プロトン伝導を詳細に検討することが可能な材料であると考えられる。

本研究では、細孔フィリング電解質膜における水とポリマーの詳細な構造を解明し、プロトン伝導のメカニズムの解明を行うことを目的とする。従来、十分に行われていなかったポリマー中におけるプロトン伝導の機構を、細孔フィリング電解質膜を用いて解明することで、今後のプロトン伝導性電解質膜材料の開発への指針の提案を行う。

第1章では、固体高分子形燃料電池の利点とそこに用いられている従来の高分子電解質膜についてまとめ、現在の燃料電池用電解質開発の問題点を明らかにした。さらに、プロトン伝導の機構について、最も基本的な水中におけるプロトン伝導について既往の研究をまとめた。電解質ポリマー中におけるプロトン伝導について既往の研究をまとめ、プロトン伝導機構の解明と電解質膜開発において現在の研究開発で不足している点を明らかにした。プロトン伝導機構に基づいた電解質膜開発が行われていない現状を明らかにして、本研究における細孔フィリング電解質膜を用いたプロトン伝導機構の解明の必要性を示した。

第2章では、従来の細孔フィリング電解質膜の作成法と性能についてまとめ、さらに従来より高い性能を示す全芳香族系の細孔フィリング電解質膜の性能と特徴についてまとめた。各種イオン交換容量の電解質ポリマーであるsulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES) を合成し、これらをポリマー充填法を用いて多孔質ポリイミド基材の細孔中に充填して、ポリイミド全芳香族系細孔フィリング電解質膜を作製した。充填率の解析を行い、細孔中にポリマーが高密度に充填された特殊な構造を解析した。小角X線散乱(SAXS)を用いて、ポリマーの一次構造に基づくマイクロ構造の解析結果を示した。細孔中の電解質ポリマーの含水率を解析し、細孔中において多孔質基材によって膨潤が抑制され、含水率が極めて低く抑えられることを示した。

第3章では、作製した全芳香族系細孔フィリング電解質膜の水の構造について、詳細な解析を行った。極性基であるスルホン酸基を有する電解質ポリマーの近傍においては、水分子が構造化され、バルクの状態である自由水とは異なり、束縛水・不凍水という構造化された特殊な状態にある。低温DSC測定を用いて、細孔中の電解質ポリマーとバルクのキャスト膜との水の構造の解析を行った。また、メタノールと水同位体( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )を用いた透過実験を行い、全芳香族系細孔フィリング電解質膜における物質透過性の解析を行い、透過性が極めて低く抑えられていることを示した。

第4章では、作製した全芳香族系細孔フィリング電解質膜のプロトン伝導性の詳細な解析を行った。イオン交換容量の異なる全芳香族系細孔フィリング電解質膜とバルクの

キャスト膜のプロトン伝導性の温度依存性を測定し、活性化エネルギーを解析した。含水率とプロトン伝導性とその活性化エネルギーを、スルホン酸基密度と水の構造から詳細に解析することで、全芳香族系細孔フィリング電解質膜におけるプロトン伝導の特徴を解明した。

第5章では、第3章と第4章で解析した全芳香族系細孔フィリング電解質膜の水の構造とプロトン伝導の特性から、プロトン伝導のモデル化を行った。ポリマー中に含まれる自由水と構造水とを通したプロトンの伝導を、Nernst-Einstein式を用いて並列モデルで表した。実験結果からプロトンの拡散係数を解析して、プロトンの拡散係数が通常の構造水におけるものより高いことを示した。スルホン酸基が密集した特異な構造において、プロトンが構造水中を選択的に透過することを示した。また、他の基材を用いて作製した細孔フィリング膜についてプロトン伝導性の予測計算を行い、並列モデルの妥当性の確認を行った。

第6章では、本研究の総括及び今後の展望を示した。本研究においては、多孔質基材の細孔中に高密度のスルホン酸基を充填したことにより、含水率が低下し、ごくわずかな含まれる水も全て構造化されていることを示した。これにより、イオン交換容量が高くなるとプロトン伝導の活性化エネルギーが低下することを確認した。スルホン酸基の密度を高め、さらに構造水のみにするすることで、プロトン伝導の活性化エネルギーが低下し、プロトンが選択的に透過することを示した。本研究から得られた知見は、細孔フィリング膜だけにとどまらず、今後の電解質膜一般の開発へ応用され、さらにプロトン伝導機構一般の解明にもつながるものであると期待される。