

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 原 伸生

本論文は、「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たプロトン伝導機構の解明」と題し、高プロトン伝導性と低燃料クロスオーバーを両立することができる細孔フィリング電解質膜を用いて、充填電解質ポリマーの物性、特に水の状態の観点から、高プロトン伝導性と低燃料クロスオーバー性の発現機構を解明し、これに基づいて固体高分子形燃料電池用の電解質膜性能を向上する新しい方法論を確立することを目指した研究であり、全6章から成る。

第1章は緒言であり、本研究の背景及び目的を述べている。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代表的な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ている。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から既往の研究をまとめ、現状の電解質膜の開発において、プロトン伝導機構とポリマー物性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、高プロトン伝導性や低燃料クロスオーバー性を両立する細孔フィリング電解質膜を用いたプロトン伝導機構を解明することが、固体高分子形燃料電池用の次世代電解質膜性能を向上する新しい方法論を確立することにつながっていくことを明らかにしている。

第2章では、新しい全芳香族系細孔フィリング電解質膜の作製方法について述べている。本研究室で今まで開発された全芳香族系の細孔フィリング電解質膜の性能と特徴、作製法についてまとめ、これに対して本研究で新規に採用したポリマー充填法による細孔フィリング電解質膜を作製方法について明らかにしている。具体的には、充填する電解質ポリマーとして、イオン交換容量を変えたスルホン化ポリエーテルスルホン(SPES)を合成し、これらを多孔質ポリイミド基材の細孔中に充填して、全芳香族系細孔フィリング電解質膜を作製し、また対照としてキャスト膜を作製した。得られた細孔フィリング電解質膜の充填率の解析、SEM測定、小角X線散乱、細孔中の電解質ポリマーの含水率測定から、ポリマーが細孔中に高密度に充填され、ポリマー中のスルホン酸基が集合したミクロなドメイン構造を取る特殊な構造を示し、さらに細孔中の電解質ポリマーは、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明らかにしている。

第3章では、第2章で作製した全芳香族系細孔フィリング電解質膜を用いて、水の構造と膜透過性の解析を行っている。低温 DSC 測定を用いて、キャスト膜

と細孔中の電解質ポリマーの水の構造の解析を行い、電解質ポリマー中の極性基であるスルホン酸基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ることを示している。さらに、メタノールと水同位体 (H_2^{18}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いては、拡散性の低い構造水により、メタノールと水の透過性が低く抑えられていることを明らかにしている。

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特性を解析している。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キャスト膜のプロトン伝導度とその温度依存性と活性化エネルギーを解析し、キャスト膜はイオン交換容量の増加に伴いプロトン伝導度が増加し、高イオン交換容量においては含水率の増加のため約 $0.1[\text{S}/\text{cm}]$ の一定値を示すのに対し、細孔フィリング電解質膜はイオン交換容量に比例してプロトン伝導度が増加し、高イオン交換容量において従来の電解質膜に匹敵する $0.08[\text{S}/\text{cm}]$ の高いプロトン伝導度を示すことを明らかにしている。プロトン伝導の活性化エネルギーは、キャスト膜においてはイオン交換容量に対して $10\text{--}12\text{kJ}/\text{mol}$ の一定値を示したが、細孔フィリング電解質膜はイオン交換容量の増加に伴い $16\text{kJ}/\text{mol}$ から $9\text{kJ}/\text{mol}$ まで活性化エネルギーが低下している。細孔フィリング電解質膜は、高イオン交換容量においても多孔質基材の膨潤抑制効果によって電解質ポリマーの含水率が極めて低く抑えられ、スルホン酸基密度が高く保持される一方、細孔フィリング電解質膜においては、電解質ポリマー中の構造水を通してプロトンが伝導し、その活性化エネルギーがスルホン酸基間距離に依存し、スルホン酸基間距離が短いほど活性化エネルギーが低下する、特異なプロトン伝導特性を明らかにしている。

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に基づき、プロトン伝導のモデル化を行っている。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、実験結果からプロトンの拡散係数を解析し、プロトンの拡散係数が高いことを示し、スルホン酸基密度が高い特異な構造において、構造水中をプロトンが選択的に透過することを明らかにしている。さらに、構築したモデルを多孔質ポリエチレン基材を用いて作製した細孔フィリング膜に適用し、水の構造からプロトン伝導度の予測計算と実験結果の比較から、モデルの有効性も明らかにしている。

第6章では、以上の結果を総括するとともに、細孔フィリング電解質膜において、電解質ポリマーの膨潤を抑制したことにより形成された構造水のみを含む水の構造を通してプロトンが選択的に伝導し、その活性化エネルギーがスルホン酸基間の距離に依存する、特異なプロトン伝導特性を明らかにすることに

よって、水の構造とスルホン酸基の密度を制御することにより、高性能な次世代プロトン伝導性材料の開発が可能であることを示し、今後の展望を明らかにしている。

以上要するに、本論文においては細孔フィリング電解質膜を用いて構造とプロトン伝導の特性を総合的に解析することで、高性能を発現する電解質膜中のプロトン伝導の機構の解明と新規なプロトン伝導性材料開発につながる知見を得ることに成功し、燃料電池工学、膜工学、さらには化学システム工学の発展に寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。