

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 澤田 真一

本論文は、放射線グラフト法により作製した架橋フッ素高分子電解質膜における水・プロトン輸送機構について検討し、その結果について述べたものであり、全体は9章で構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と研究目的について述べている。近年、地球温暖化や大気・海洋汚染などの環境問題が深刻化するのに伴い、クリーンかつ高効率のエネルギー変換システムとして、固体高分子型燃料電池が注目を浴びている。燃料電池の中核部材はプロトン伝導性の高分子電解質膜であり、膜の水・プロトン輸送特性が電池効率を左右する。ところが、膜内の水・プロトン輸送現象に関しては、これまでに詳細な知見が得られていない。そこで本研究では、最近開発された架橋フッ素電解質膜に対し、水・プロトンの輸送機構を解明することを目的としたとしている。

第2章では、本研究で用いる架橋フッ素電解質膜の合成実験とその結果について述べている。グラフト重合における前照射線量やモノマー濃度、グラフト時間を制御することにより、イオン交換容量を0.6~2.5 meq/gの広範囲で制御した電解質膜を得ることができた。また、電解質膜内のスルホン酸基は膜厚方向に均一に導入されることを確認したとしている。

第3章では、架橋フッ素電解質膜を用いた固体高分子型水電解試験および直接メタノール型燃料電池(DMFC)試験の結果について述べている。架橋フッ素電解質膜を用いたセルでは、いずれの場合においても従来膜Nafionを凌駕する性能が得られた。これは、電解質膜の優れた水・プロトン輸送特性に起因することが示唆された。特に、DMFC試験においてフラッディングが抑えられたのは、架橋フッ素電解質膜では水の輸送量が低いからであると推測している。

第4章では、電解質膜の水・プロトン輸送特性の指標として、水透過係数とプロトン伝導度を測定した結果について述べている。前者は重酸素水( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )の透過試験、後者はACインピーダンス法によって求めた。イオン交換容量が高いほど、水透過係数・プロトン伝導度ともに上昇した。2.4 meq/gの膜では、伝導度は0.16 S/cmであり、これはNafion(0.072 S/cm)の約2倍に相当するが、水透過係数はNafion( $2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )よりも低く $2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。したがって架橋フッ素電解質膜は、高いプロトン伝導性と低い水透過性を併せもつことがわかった。このことが、DMFCセルにおいてフラッディングが生じなかった理由である。この結果を受けて、電解質膜における水透過係数とプロトン伝導度の決定因子として、以後の章では輸送経路の迂回度と局所的な自己拡散係数という2つのファクターを調べることにしたとしている。

第5章では、散逸粒子動力学(DPD)シミュレーションによる電解質膜のメソスケールにおける構造予測とその結果について述べている。はじめに分子構造を基にし、 $-(\text{CF}_2)_6-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2-$ 、 $7\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ粒子A, B, Wと見なし、これら粒子を用いてイオン交換容量1.4, 1.9, 2.4 meq/gのモデル電解質を作成した。モデル電解質と飽和含水状態に相当する量の粒子Wを3次元周期境界をもつセルにランダムに配置して初期構造とし、DPD法によって時間発展を計算した。系が平衡状態に到達すると、粒子Wは凝集して水クラスターを形成した。架橋フッ素電解質膜内では、イオン交換容量に依らず、直径1.8 nm程度の非常に小さな水クラスターが存在することがわかったが、これは、Nafion内における直径6.8 nmのクラスターと比較して非常に小さいことが特徴的であるとしている。

第6章では、理論モデルおよびDPDシミュレーションを用いて、輸送経路の迂回度を定

量的に評価した結果について述べている。架橋フッ素電解質膜の場合、ミクロ・マクロの両スケールにおける迂回度を求めた。マクロスケールの迂回度はPragerの理論により求め、一方ミクロスケールの迂回度はDPDシミュレーションから求めた。その結果、イオン交換容量が大きくなるほど、迂回度が減少することがわかった。本研究のように、Nafion以外の電解質膜において経路の迂回度を評価した研究は過去に前例がない。

第7章では、経路内における水・プロトンの局所的な自己拡散係数を求めた結果について述べている。イオン交換容量が1.4 meq/gから2.4 meq/gに大きくなる時、水の拡散係数は $9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ で一定であるのに対して、プロトンの拡散係数は $41 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ から $56 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ へと上昇した。水の挙動については、クラスターサイズが非常に小さいため(直径1.8 nm)、閉じ込め効果によって運動が支配されることが示唆された。クラスター直径はイオン交換容量に依らないため、水の拡散係数もほぼ一定値であると考えられる。一方、プロトンの挙動については、イオン交換容量が高くなるほど、経路内におけるプロトン濃度が低下することがわかった。このため、Grotthuss機構によるプロトン伝導が盛んに起こるため、プロトンの拡散係数は向上したと考えられる。

第8章では、水・プロトン輸送特性の発現機構について議論している。イオン交換容量とともに水透過係数・プロトン伝導度が上昇するのは、主として経路の迂回度が低下したことによると結論している。

第9章は、本論文のまとめである。

以上を要するに、本論文は放射線グラフト法により作製した架橋フッ素高分子電解質膜における水・プロトン輸送機構について検討し、その結果について述べたものであり、学術上有益な知見を多く含むとともに工学的な利用価値も極めて高い。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。