

## 審査の結果の要旨

氏名 小沢 佑介

固体高分子膜型燃料電池の実用化に向けて多くの研究が進められているが、燃料である水素ガスに含まれる一酸化炭素による白金触媒の被毒や、生成した水分子の電極被覆によるエネルギー効率の低下が重要な課題として残されている。それらの克服には 100～200°C の中温度域における作動が有効であるが、中温度域においても安定で優れた耐熱性と高導電率を示す電解質には適切な材料が見い出されておらず、その探索が盛んに行われている。プロトン伝導性ポリマーに無機粒子を複合化すると、その界面で形成される水素結合により化学的安定性が向上することが知られている。しかし、これまではプロトン伝導性に乏しい無機粒子を用いた複合系が主であり、また、中温域における特性はほとんど調べられていない。

本論文は、中温度域でも高いプロトン伝導性と耐熱性を持つ新規複合材料の材料設計指針を得ることを目的に、プロトン伝導性ポリマーと無機粒子あるいは無機ナノシートとの複合体を作製し、無機 / 有機ヘテロ界面が物性に与える影響について研究した成果をまとめたものである。

第 1 章では、研究背景として固体高分子膜型燃料電池およびプロトン伝導性電解質の特徴及び課題を概説し、研究目的と方針を述べている。本研究では、ポリマー材料に優れた耐熱性を持つスルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)、無機物質として中温域でも高プロトン伝導性を持つ層状リン酸化合物および層状複水酸化物を選択している。また、無機 / 有機ヘテロ界面の面積を増すため、無機物質に厚さ数～十 nm 程度のシート状結晶であるナノシートも用いている。それらの材料の合成法と基本特性を説明している。

第 2 章では、様々な無機粒子含有量を持つ層状リン酸スズ/SPEEK 複合膜および層状リン酸ジルコニウム/SPEEK 複合膜を作製し、その複合膜の特性評価を行った結果を述べている。各複合膜の化学的安定性は、無機物含有量が増大するにつれて向上した。この向上は、無機 / 有機ヘテロ界面で形成される水素結合の影響によることを実験的に検証している。これらの複合膜のプロトン伝導特性と各種物性は、3 種の相、すなわち ①高いプロトン伝導性を有する無機 / 有機ヘテロ界面層、②ヘテロ界面層の周辺に存在する、化学的安定性が高いが低プロトン伝導性の無機 / 有機ヘテロ界面領域、③化学的安定性が低いポリマー電解質バルク、による複合膜微細構造モデルを用いて説明できることを明らかにしている。150°C のプロトン導電率は、成膜が可能な範囲で無機物含有量が最も多い複合膜で最も高い値を示した。これより、中温度域においても優れた

プロトン伝導性を示す複合材料の設計には無機 / 有機ヘテロ界面層の連結が重要であることを提示している。

第3章では、層状リン酸ジルコニウムの粒子およびナノシート(ZrP-NS)/と SPEEK による複合膜を作製し、その構造と特性の評価を行った結果を述べている。無機ナノシート / 有機複合膜においても、第2章で提案した微細構造モデルを用いて化学的安定性およびプロトン伝導性が説明できることを示すとともに、無機ナノシート複合膜は無機粒子複合膜よりも高いプロトン導電率を発現することを見出している。無機ナノシート複合膜は無機粒子複合膜よりも大面積の界面を持つため、ヘテロ界面層の連結が効率的に生じたためと考察している。これらより、複合膜中の無機物質には、無機 / 有機ヘテロ界面層の連結を促進する高比表面積無機物質の利用が有効であることを明らかにしている。

第4章では、Mg-Al系層状複水酸化物の基本物性および層状複水酸化物 / SPEEK 複合膜の作製と特性評価を行った結果を述べている。層状複水酸化物の層間イオンを酢酸イオンで置換すると導電率が增大すること、および複合膜では化学的安定性が向上することを明らかにしている。しかし、複合膜は構成材料単体よりも低いプロトン導電率を示し、その要因は、正に帯電している層状複水酸化物表面と SPEEK のスルホン基との間で生じる静電相互作用により高プロトン伝導性のヘテロ界面層が生じないためと考察している。これらより、無機粒子の表面化学物性により無機/有機ヘテロ界面の特性は大きく変化し、適切な表面化学物性を持つ無機材料の選択とヘテロ界面特性の制御が材料設計には必要であるとの指針が得られている。

第5章では、得られた結果を総括するとともに、今後の展望を述べている。以上のように本論文では、中温度域においても優れたプロトン伝導性を示す無機 / 有機複合材料について、高い導電率が発現する無機 / 有機ヘテロ界面層の形成、およびその連結を促進する微細構造制御に関する重要な設計指針を示している。これらの成果は界面物性化学、複合体材料科学の分野の今後の進展に寄与するところが大きい。

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。