

審査の結果の要旨

氏名 トラン ユイ タップ

現在、世界各国で燃料電池の開発が精力的に進められている。高分子電解膜を燃料電池に使用するためには、比較的低含水率下での高プロトン伝導性、燃料の低透過性、化学的熱的安定性、含水量によらない良い機械特性、高含水率と膨潤特性、形態的構造的安定性、容易な製造特性、安価で長寿命を具現する材料開発が進められている。現在、幾つかの製品が商品化されているが高価であり、実用化のためには安価な材料の開発が期待されている。高分子電解膜の開発においては、化学的にも物理的にも、広い湿潤条件下、比較的高温 (<80°C) まで安定な特性が要求されるため、これらの特性の両立が要求される。本研究では poly(styrene sulfonic acid)-grafted (ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) をグラフト重合法にて作成し、これらの電氣的、機械的、熱的、物理特性を評価するとともに、X線小角散乱法にてその構造解析を実施し、電解膜の特性と構造の相関を明確にすることを目的としている。この論文は全七章からなり、第一章では以上で述べた研究の背景と目的についてまとめている。

第二章は本研究での実験方法について記載している。基材としての 6 x 8 cm² の ETFE 膜を Ar ガス下、室温にて 15kGy の Co-60 γ 線にて一時間照射を行い、トルエンに溶解したスチレンとのグラフト重合にて grafted-ETFE を得た。さらに、これをスルホン化し、ETFE-PEM を準備した。グラフト率はグラフト後の材料の重量増加をグラフト前の重量を基準として % 増加率で表示している。こうして準備したグラフト電解膜の特性評価として、含水量、イオン交換容量、プロトン伝導度、伸びと強度の機械特性、熱重量分析、示差熱分析、SEM 分析実験について述べている。小角散乱 (SAXS) 及び超小角散乱 (USAXS) は各々物質材料研究所と Spring-8 にて実施した。これら測定で得られたデータの解析法についても概略を述べている。

第三章は得られた ETFE-PEM の特性として、プロトン伝導率、含水率、イオン交換容量をグラフト率 4.2 から 128% の間の 12 試料について測定し、市販の Nafion-212 と比較している。さらに、熱重量分析から、251-267°C がスルホン酸基の分解、371-404°C はグラフトのスチレン基の分解、485-493°C が ETFE の骨格の分解に対応することを明

らかにした。比差熱分析からは、グラフトは結晶化度に影響を与えないものの、スルホン酸化が結晶化度の減少をもたらすことも見いだした。プロトン伝導度は相対湿度増大に従って増大する。グラフト率増大で引っぱり強度の変化はないものの、破断伸びは減少する。相対湿度が上がるとグラフト率の低い材料強度は大きく変化しないのに対し、破断伸びは大幅に減少する。プロトン伝導度と材料強度はトレードオフの関係で、80°Cではイオン交換容量が2.4-2.7 mmol/gの材料が市販品のNafion-212と同等であることが判明した。

第四章ではX線小角散乱を駆使した解析結果がまとめてあり、本研究のハイライトとなっている。どのようなグラフト率であっても18.8-29.0 nmのラメラ構造が確認でき、グラフト率19-59%では長さが711-769 nmで、径が218-320 nmの円筒構造のラメラ粒が存在する。グラフト率が81-117%では無秩序に配向した225-256 nmの結晶粒子が存在する。また、グラフト率34-59%ではイオン伝導層(1.5nm)の内部構造が確認できた。さらに、これらの検討結果が電子顕微鏡による観察と矛盾しないことも確認している。

第五章は従来の研究者が検討してこなかったバックグラウンドの補正について詳細に検討を加え、その結果grafted ETFEのみに $d=0.9\text{nm}$ の散乱ピークを見いだしたが、ETFE PEMでは出現せず、高領域の解析ではこの補正が大きな影響を与えることを示した。

第六章はこれまでのデータをもとに、特性と構造の相関についてまとめている。プロトン伝導度と構造、引っぱり強度、結晶化度と構造の関係について整理し、良好な引っぱり強度を持ち、高イオン交換容量のETFE-PEMは高温での含水条件下での積層のラメラ構造と結晶子の存在によるものとしている。

第七章は本研究のまとめであり、系統的な特性測定と構造評価によりその相関関係を明らかにした。今後、特性評価と構造評価の相関を系統的に進めるアプローチが新材料開発に有効であることを明示している。

本研究は、量子ビームによる新材料開発に関わるもので、放射線利用分野の進展に大きな寄与を示した。

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。