

審査結果の要旨

審査委員会

審査員主査 博士後期課程 専攻長	堀 美知郎
審査員	水澤 富作
審査員	小林 正典
審査員	高木 康夫
審査員	宗内 篤夫

論文題目：Study on Degradation Analyses of Electrolyte Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with NMR

申請者： 高崎 万里 (論文博士)

審査要旨

自動車用、定置用電源として広範な実用化が期待される固体高分子形燃料電池(PEMFC)に関して、本論文は、その重要な部材として用いられるイオン交換質膜材料である電解質ポリマーの高耐久化に繋がる劣化メカニズム解析に関して、いくつかの指針を与えている。

PEMFC は一定時間運転すると、電池機能が低下することが知られている。この運転可能な時間を延ばし、ある一定以上の耐久性と共に、コストダウンを達成することで、PEMFC の広範な実用化を実現できる。電解質ポリマーにはパーフルロロスルホン酸系ポリマー(PFSA ポリマー)が広く用いられている。PFSA ポリマーの高耐久化の達成のために、劣化メカニズムの解明に基づいた、耐久性の高い電解質ポリマーの創出が期待される。劣化メカニズムの解明には、劣化生成物の化学構造とその量を明らかにすると共に、劣化解析法(劣化生成物の定性・定量法)の確立と正確な劣化の評価法を得る必要がある。本論文は、PFSA ポリマー未使用品の構造解析法、劣化品の解析法・評価法を提示すると共に、解析結果によってその有用性を検証している。

一方で、炭化水素系電解質ポリマーも、電解質ポリマーをコストダウンするため、PFSA ポリマーと並行して開発が進められている。本論文は、炭化水素系電解質ポリマーについても、劣化解析を視野に入れた、未使用品の構造解析法を提示すると共に、その解析結果を示している。

ここで得られた未使用品の NMR シグナルの帰属は、今後、劣化解析を行なうにあたって、欠かすことのできない非常に有用な基礎データとなる。

本論文は全五章で構成されている。

第一章では、本研究の背景を述べている。PEMFC のコストダウン、高耐久化に向けて電解質ポリマーの劣化解析における NMR の重要性を示し、その劣化メカニズム解明に向けての本研究の意義を示している。

第二章では、二次元 NMR を用いた PFSA ポリマー未使用品の化学構造を解明している。それに伴い、PFSA ポリマーの溶液 ^{13}C NMR スペクトルとその帰属、溶液 ^{19}F NMR の帰属を得ている。それと共に、フッ素系有機化合物の二次元 NMR による構造解析法のひとつを提案している。ここで提案された二次元 NMR 構造解析法は、従来法と比較して、構造解析できるフッ素系有機化合物の種類を著しく拡大しており、次章の劣化解析につなげている。

第三章では、電池運転、および劣化加速試験のひとつである過酸化水素蒸気暴露試験後の PFSA ポリマーの劣化について調べている。第二章で得られた二次元 NMR 構造解析法を用い、劣化による PFSA ポリマーの側鎖分解物 6 種(内 1 種は既報告)の化学構造のみに留まらず、定量値をも明示している。これらの定量値とその他の分解物(トリフルオロ酢酸、全炭素、フッ化物イオン)量から、劣化メカニズムが複数あることを示唆し、新たな劣化評価法を提案している。

第四章では、炭化水素系電解質膜のひとつ、SABC 未劣化品の化学構造と共に、 ^1H , ^{13}C NMR シグナルの完全帰属を得ている。SABC の複雑な構造のため、NMR シグナルの帰属は通常の方法では達成できなかったが、二次元 NMR のひとつ HSQC-TOCSY などにより、NMR シグナルの完全帰属が得られる解析法を導出し、劣化解析につなげている。

第五章は結言であり、本研究の成果を記している。

以上のように、本論文は、電解質ポリマーの高耐久化を実現するために、電解質ポリマーの NMR 構造解析の有効性を、実験的、解析的に述べている。また、第二章の結果が掲載された論文が基になり、アメリカ化学会発行の高分子に関する一流誌、*Macromolecules* の Editor からフッ素系ポリマーの二次元 NMR 構造解析に関する投稿原稿に対して、著者である高崎は Review の依頼を受けた。また、第二章の結果が掲載された論文は、劣化解析に関する重要な基礎データであり、PFSA ポリマーの NMR 劣化解析の論文には広く引用される(引用数 23 件)。第三章では、今まで常識とされてきた劣化評価法に新たな評価項目を追加することを提案している。以上、本論文は、電解質ポリマーの二次元 NMR 構造解析では世界に先駆けた研究であり、NMR による電解質ポリマー劣化解析の基礎データを取得すると共に、その有用性を広く世界にアピールした点において、学術的に極めて高いレベルを有する。したがって、申請者 高崎 万里は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有すると判断した。

申請者 [高崎 万里]