

氏 名 宇津木 茂樹

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2486 号

学位授与の日付 2024 年 3 月 22 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 複数の量子ビームを活用したパーフルオロスルホン酸アイオノ  
マーの多面的構造解析

論文審査委員 主 査 遠藤 仁  
物質構造科学コース 准教授  
青木 裕之  
物質構造科学コース 教授  
山田 悟史  
物質構造科学コース 准教授  
瀬戸 秀紀  
物質構造科学コース 教授  
藤井 義久  
三重大学 工学研究科 准教授  
高田 慎一  
J-PARC センター 研究副主幹

# 博士論文の要旨

氏 名：宇津木 茂樹

論文題目：複数の量子ビームを活用したパーフルオロスルホン酸アイオノマーの多面的構造解析

本博士論文は、固体高分子形燃料電池に使用されるパーフルオロスルホン酸アイオノマーのバルク、薄膜下におけるナノ構造変化と物性変化の相関について注目し、そこから得られた結果、考察をまとめたものである。また、本博士論文は 5 章から構成されている。まず第 1 章は緒言、第 2 章は本研究で使用した各種測定の方法について、第 3 章は「調温調湿下におけるパーフルオロスルホン酸アイオノマーのナノ構造変化と機械的特性の相関について」述べ、第 4 章は「アニール処理時間の違いが白金表面を被覆したパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜のナノ構造と水の状態へ与える影響について」述べられている。そして第 5 章は総括となっている。

第 1 章では、固体高分子形燃料電池に使用される際のパーフルオロスルホン酸アイオノマー役割と課題等について説明した。パーフルオロスルホン酸アイオノマーは多量のフッ素原子で修飾された化学構造をしており、主鎖が疎水性の高い PTFE 骨格を持ち、側鎖の末端には高い親水性を有したスルホン酸基が修飾されている。このように一つの化学構造に対して高い疎水性、親水性部位が存在することにより、パーフルオロスルホン酸アイオノマーは特徴的なナノ構造を形成する。主鎖は疎水性相互作用により凝集し、結晶ドメインを形成する。そして、これらがリッチに存在する領域は機械的特性を強く担うとされる 10~20 nm 程度の「疎水性ドメイン」と呼ばれるナノ構造を形成する。一方で側鎖は末端に修飾されたスルホン酸基は含水すると、強い親水-疎水相分離を引き金に 1~6 nm 程度の「親水性ドメイン」と呼ばれる水のクラスターネットワーク構造を形成する。パーフルオロスルホン酸アイオノマーはこのような特徴的なナノ構造を持つため一般的な高分子材料とは異なる物性を発現するし、固体高分子形燃料電池において、負極で生成されたプロトン正極へ輸送する「高分子電解質膜」と電気化学的反応の場となる「触媒層」に使用されている。したがって、固体高分子形燃料電池の性能を向上させるためには、パーフルオロスルホン酸アイオノマーが生み出すナノ構造と物性の相関を明らかとすることは重要である。そこで本研究では、高分子電解質膜と触媒層に使用されるパーフルオロスルホン酸アイオノマーに注目し、ナノ構造と物性の相関について様々な量子ビームを用いることで明らかとした。

第 3 章では、高分子電解質膜における機械的特性とナノ構造の相関を明らかとするため、調温調湿延伸下における中性子小角散乱測定を行うことによって、パーフルオロスルホン酸アイオノマー膜が持つ機械的特性がどのようなナノ構造状態によって変化するののかについて考察しまとめた。

パーフルオロスルホン酸アイオノマーは温度湿度の増加と共に硬さに関わる機械的特性が低下し、破断ひずみが増加することが示された。このような機械的特性の変化について中性子小角散乱を用いることでナノ構造の観点から注目したところ、パーフルオロスルホン酸アイオノマーは幅広い温度湿度範囲において、数 nm 程度の水が多く偏析した層(WRL)とパーフルオロスルホン酸アイオノマー分子が多い層(PAL)が交互に積層した層状構造を形成しており、機械的特性の変化と強い相関にあることが明らかとなった。これらのナノ構造は、低湿度下では WRL 内で側鎖間がヒドロニウムイオンにより疑似的な架橋効果を引き起こすことで、PAL 間を強く結合し、印加された応力に対して強い変形抵抗を生み出すことで膜が硬く変形が困難になったのだと考えられる。一方で高湿度下では、WRL 内に多くの水分子が吸着しているため、側鎖間の疑似的な架橋効果が弱まることで PAL 間の結合が弱まり、変形抵抗が減少することで膜が軟らかく変形が容易になったのだと考えられる。

第 4 章では、斜入射 X 線小角散乱と中性子反射率を用いることで、アニール処理時間に依存した白金表面を被覆したパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜のナノ構造変化について評価し、その変化が薄膜物性に対してどのような影響を与えるかについて考察しまとめた。

白金基板上にキャストされたパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜は、未アニールでは数 nm 程度の水のクラスターネットワーク構造を面内方向に形成しており、アニール時間が 20 分になると、その構造は消失し空間的に一樣になることが確認された。陽電子対消滅寿命測定から得られた薄膜中の空隙サイズは、アニール時間が 20 分で増加することから、空間的不均一性が解消されることで空隙サイズが増加したと考えられる。さらにアニール時間が増加すると白金界面近傍において、パーフルオロスルホン酸アイオノマー分子が多い層と水分子が多い層が交互に積層した多層構造が形成されることが明らかとなった。さらに中性子反射率測定から得られた深さ方向の散乱長密度の変化について注目したところ、低湿度下では未アニールの薄膜の含水率が他の条件よりも低く、高湿度下ではアニール条件に依存せずほぼ等しい含水率となる傾向を示した。さらに水晶振動子マイクロバランス測定により質量変化から含水率を導出すると、アニール時間の増加と共に含水率が減少することが確認された。これは中性子反射率の結果と矛盾しており、このような違いは、乾燥下でも引き抜くことができない水「residual water」に起因していることを水晶振動子マイクロバランス測定、軟 X 線吸収分光測定により明らかとした。したがってこの結果は、熱アニール処理が「Residual water」の形成を促進することを示唆しており、水分子を媒介したプロトン伝導機構に対して影響を与える可能性を示している。

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏名 宇津木 茂樹

Title  
論文題目 複数の量子ビームを活用したパーフルオロスルホン酸アイオノマーの多面的構造解析

燃料電池は、主に水素と酸素との化学反応から電力を得る発電装置で、化石燃料エネルギーの代替として現在盛んに研究開発が進められ、量産自動車等で一部実用化を果たしているが、更なる性能向上が不可欠である。本論文では、水素-酸素燃料電池におけるプロトン伝導体として用いられている高分子電解質膜の材料となるパーフルオロスルホン酸アイオノマーを用い、そのナノ構造と機械特性との相関、及び白金表面に被覆したパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜のアニール処理の影響を、それぞれ中性子小角散乱・中性子反射率・斜入射 X 線小角散乱・陽電子対消滅寿命測定 of 量子ビーム測定技術を用いて研究を行い、その結果をまとめている。

本論文の構成は、第 1 章に研究の背景及び目的、第 2 章に実験原理がそれぞれまとめられており、第 3 章「調温調湿におけるパーフルオロスルホン酸アイオノマーのナノ構造変化と機械的特性の相関について」と第 4 章「アニール処理時間の違いが白金表面を被覆したパーフルオロ酸アイオノマー薄膜のナノ構造と水の状態へ与える影響について」に、それぞれ実験結果と考察が纏められている。これらの総括を第 5 章に纏め、また補遺として X 線及び中性子の諸性質や Born 近似に基づいた散乱関数の導出について丁寧に記述している。

第 3 章「調温調湿におけるパーフルオロスルホン酸アイオノマーのナノ構造変化と機械的特性の相関について」では、延伸率・温度・湿度をパラメータとしてパーフルオロスルホン酸アイオノマー膜に対して中性子小角散乱実験を行ったもので、実験で得られた散乱プロファイルは先行研究と同様、プロトンの伝導パスとなる水の偏析ドメインにおいて高分子鎖と水でできたラメラ構造とパーフルオロスルホン酸アイオノマーのみで構成された疎水ドメインの相関をそれぞれ反映するピークが観測された。これらのピーク強度と位置は諸条件で大きな変化を見せ、湿度変化に対してはラメラ構造において加湿と共に水のドメインが厚くなることで散乱プロファイルの解析により示された他、延伸下において延伸方向に対して平行方向と垂直方向で散乱プロファイルが大きく異なる事を 2 次元検出器上で観測し、疎水ドメインの相関が延伸に伴って相似的に変形する「アフィン変形」で説明出来るのに対し、ラメラ構造の変形がそれと外れていることを見いだした。また、その考察においては、高分子鎖の配向と水分子の偏析ドメインに着目する事で、定性的にはあるが高分子膜の機械特性とナノ構造の相関についての説明を試みている。

第 4 章「アニール処理時間の違いが白金表面を被覆したパーフルオロ酸アイオノマー薄膜のナノ構造と水の状態へ与える影響について」では、白金表面上に調製したパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜に異なる時間で 140℃にて熱アニール処理を施し、2 条件

の湿度で斜入射 X 線小角散乱測定及び中性子反射率測定を行う事でそのナノ構造を評価した。斜入射 X 線小角散乱測定では、未アニール状態で存在する面内/面外の構造相関が 20 分程度の熱アニールにおいて消失し、その後数時間かけて面外方向に再び構造相関が現れることが見出された。また、中性子反射率測定で面外方向の密度プロファイルを精密に評価し、薄膜/白金界面の構造がアニール処理時間の増加と共にラメラ構造が誘起されることが明らかになった。これらの結果はアニール処理によってパーフルオロスルホン酸アイオノマー分子が準安定状態から再安定状態へと構造再編する過程に対応していると考えられる。また、中性子反射率測定で得られた散乱長密度から薄膜中における水の分率を求めたところ、アニール処理によって低湿度下で残存する水の量が増える事を示唆する結果が得られたため、水晶子マイクロバランス測定と軟 X 線吸収分光測定を補足的に行い、窒素雰囲気下でも取り除く事が出来ない「Residual Water」を考慮することにより説明出来る事が明らかになった。一方、陽電子消滅寿命測定を用いてパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜中の自由体積のサイズを評価したところ、20 分前後のアニール処理時間で特異的に自由体積サイズが変化することを明らかにした。これらの結果は熱アニール処理により構造再編を促すと、20 分前後の過渡の状態において特徴的なナノ構造が消失した無秩序状態が現れ、物性が変化することを示唆している。他の実際の電池を用いた先行研究では、140℃・10 分の熱処理によってガス透過性が向上し電池性能が向上することが報告されており、出願者は本研究で示された自由体積サイズの増加との関連の可能性を指摘している。

本研究は、水素-酸素燃料電池におけるプロトン伝導体として用いられている高分子電解質膜の構造評価を様々な量子ビームを用いてナノメートルスケールで行ったものであり、上述の通り、延伸やアニール処理等により、高分子薄膜はナノメートルスケールにおいてもその構造が大きく変化する事がこの研究で明らかとなった。今後の同様の研究においても、本研究で得られた量子ビーム測定技術の知見が様々な活用されるものとする。出願者は、原著論文を的確に参照し、独自に計算プログラムを作成してして数値解析を行った。本論文にまとめられた研究成果は、出願者により国際学会において研究発表がなされ、現在、2 報に分けて論文化を進めている。

博士論文本審査では、予備審査において指摘された事項（博士論文の構成の見直し等の修正、一部の解析結果の更なる定量的考察、得られたナノ構造に基づく分子論的議論、等）について修正を行い、質疑応答にも適切に対応されたことが確認された。

以上のことから、本審査委員会では博士論文審査は合格であると判断した。