

氏名	Ahn Jinju
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第9号
学位授与年月日	平成31年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	機能材料システム工学専攻
学位論文題目	Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Aromatic Ionomers (部分フッ素化芳香族系高分子電解質の合成と物性)
論文審査委員	主査 教授 宮武健治 教授 内田誠 教授 犬飼潤治 教授 Donald A. Tryk 准教授 野原慎士 助教 三宅純平

学位論文内容の要旨

二次電池、燃料電池などのエネルギー変換デバイスは、持続社会の形成と発展を担っている。これらエネルギー変換デバイスの核となる材料の一つである電解質はイオンのみを選択的に輸送する役割を担うが、高分子薄膜を用いることができれば軽量化、安全性、低コスト化の観点から大変魅力的である。プロトン導電性高分子薄膜を用いた固体高分子形燃料電池はすでに電気自動車や家庭用熱電併給システムとして実用化され、普及が進められている。燃料電池用の高分子薄膜には、プロトン導電性のほかに気体不透過性、薄膜強度、化学安定性、水透過性などの特性も求められる。しかもこれらの特性を、幅広い温度、湿度範囲にわたって示すことが必要である。現在実用化されている固体高分子形燃料電池は、すべてパーフルオロスルホン酸高分子からなるプロトン導電性薄膜（例えば、Du Pont社の Nafion など）を用いている。しかし、気体の透過性が大きいこと、環境負荷が大きいこと（廃棄の際に有害物質を発生する）、高価格であることが課題となっている。本学位論文はこの課題を解決するための新しいプロトン導電性高分子薄膜に関する研究内容をまとめたものである。具体的には、フッ素基を一部置換した芳香族系高分子電解質の分子構造と各種物性に関する相関を明らかにし、新たな知見を得ている。

第1章では、固体高分子形燃料電池に用いられるプロトン導電性高分子薄膜に関するこれまでの研究内容と技術課題についてまとめ、本研究で明らかにすべき内容とアプローチ方法について述べた。まずパーフルオロスルホン酸高分子の構造、物性と特徴を簡潔に述べて、次世代高分子電解質薄膜に望まれる物性を明確にした。次に、古典的なエンブラ系芳香族高分子にスルホン酸基を導入した系に関してプロトン導電率が低い理由とその解決法、ヤング率が高いが伸びが小さいという機械的な特性、酸化安定性と活性な OH ラジカルが攻撃した際の分解機構を関連研究論文を整理して系統的にまとめた。また、これらエンブラ系高分子電解質の欠点を改善するために最近開発されたスルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質の設計指針と合成方法、各種物性についても記載している。特に、ヘテロ結合が主鎖に含まれていないポリフェニレンを薄膜形成させるための分子構造概念と、化学安定性に関する考察を行っている。また触媒層との界面接触改善のために設計された部分フッ素化芳香族高分子電解質についての既報研究内容を纏め、利点と欠点を整理した。これらを基に、スルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質に部分フッ素化を導入する意図は何か、主鎖および側鎖置換基としてそれぞれどのような手法で導入するのか、また、その効果をどのように明らかにするのか、を明確に述べて研究目的としている。

第2章は、主鎖型部分フッ素化スルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質の性能向上に対する検討内容を詳細に述べている。具体的には、まず合成方法についてスルホン酸化モノマーを用いた場合と前駆体重合体のスルホン酸化を行う場合の2種類のアプローチの結果を纏めている。主鎖の結合部位や共重合組成、反応物質の濃度、溶媒や温度などの条件を整理したところ、いずれの方法を用いた場合においても重合体の分子量が十分に高くならず成膜性が得られないこと、スルホン酸基の導入密度（イオン交換容量：IEC）も高くならず 1.5meq/g 程度となってしまうこと、を明確にした。次に、重縮合反応活性が高い脂肪族基を導入して三元共重合体としての重合反応の結果を纏めている。部分フッ素（パーフルオロヘキシレン）基と脂肪族（ヘキシレン）基の炭素数を同じにすることにより、水素基とフッ素基の効果の違いを正確に評価することが可能である。また、これら官能基を主鎖中に導入し、その組成比を制御した高分子構造の設計を行った。申請者の設計に基づいた構造の三元共重合体を得られたことを、核磁気共鳴スペクトルによって解析した。また、高い分子量と高いスルホン酸基密度を共に達成することができ、これまでの二元共重合体では得られなかった高 IEC を有する電解質薄膜の形成にも成功した。三元共重合体の高次構造を電子顕微鏡によって観察したところ、親水部と疎水部がナノレベルで均一に相分離したモルフォロジーを有することが認められた。また相分離構造は、IEC や脂肪族基の組成によってほとんど変化しないことが明らかとなっている。小角 X 線散乱 (SAXS) におい

て低 IEC の薄膜では 20nm 程度の周期構造を有するが、湿度の増加（すなわち含水率の増加）にともなって周期性が失われることが示された。これら薄膜のプロトン導電率とその湿度依存性を測定したところ、比較とする以前の低 IEC 体の薄膜よりも数倍以上高い導電率を示すこと、パーフルオロヘキシレン基の組成が多いほうが若干ではあるが高い導電率を示すことを見出した。機械強度は動的粘弾性特性および応力伸び特性いずれも優れた値であったが、高 IEC 薄膜の場合に伸び率が低下することが分かった。三元共重合体薄膜を膜電極接合体として燃料電池発電特性も測定している。プロトン導電率が高いことから低湿度での発電においてもセル抵抗が低い値となること、部分フッ素基の効果により触媒層との界面が良好で触媒の利用率が向上することとその学術的な理由を明確に説明している。さらに、電解質膜の加速試験評価も行い、1000 時間の耐久性を実証した。

第 3 章は、側鎖型部分フッ素化スルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質の合成と物性に関する検討内容を述べた。トリフルオロメチル基が置換したビスフェノール（ヘキサフルオロビスフェノール）型の疎水性モノマーは汎用性が高いが、エーテル結合で連結するのではなくウルマン反応で CC 結合を形成した重合体とした点が特徴である。主鎖型と同じくスルホン酸化フェニレンモノマーと Ni(0)が促進する重縮合反応を行い、組成および IEC が異なる高分子量体の共重合体を得ることに成功している。また、主鎖型に比べて脂肪族基を導入しなくても高 IEC 化が容易であることが示された。TEM 像および SAXS から主鎖型と同様に非常に小さな親疎水相分離構造を形成すること、また湿度による周期構造の変化が殆どないことが明確に述べられている。側鎖型部分フッ素化スルホン酸化ポリフェニレン薄膜の含水率とプロトン導電率は主鎖型と同程度であり、フッ素の含有量や置換位置によってほとんど影響されないことが明確に認められた。他方、スルホン酸基当たりの含水率でプロトン導電率を整理してみると、側鎖型では効果的に水がプロトン伝導に寄与していることが分かった。他方、側鎖型薄膜の機械強度は高くなく、特に、同程度の IEC 値を有するスルホン酸化ポリフェニレン薄膜に比べて引張測定による伸びが小さいことが明らかとなった。分子量や分子量分布の効果も含まれていると考えられるが、高分子鎖の絡まりあいが側鎖型では不十分である可能性が述べられている。薄膜の化学安定性は極めて良好であり、フェントン溶液を用いた加速試験や開回路電圧保持試験いずれにおいても主鎖型部分フッ素化膜に比べて高い耐久性を示した。この結果はこれまで sp³ 炭素が酸化安定性に欠けると考えられていたことを支持しない結果となっており、電解質膜の安定化における新知見を与えている。燃料電池の発電試験では、高湿度および低湿度いずれにおいても低いセル抵抗値と高い発電性能を確認できている。

第 4 章では、側鎖型部分フッ素化ポリフェニレン高分子電解質におけるフェニレン環の

連結構造の効果を検討している。トリフルオロメチル基を置換したジクロロベンゼンあるいはジクロロビフェニルにおいて置換基やクロロ基の結合位置が異なる一連の異性体を合成し、スルホン酸化ジクロロベンゼンとの共重合反応を実施した。二元共重合体および三元共重合体においてフェニレン環の置換位置の効果を系統的に変化させたところ、分子量が十分に成長せず、成膜性を有する重合体が得られなかった。この結果は比較的立体障害大きなトリフルオロメチル基が重合部位に対してオルト位に存在すると、重合活性が低下することを示唆している。ビフェニルモノマーを用いた系ではある程度分子量が向上し薄膜を得ることに成功しているが、機械強度が著しく低いことが分かった。トリフルオロメチル基は電解質高分子の溶解性や化学安定性を向上する効果を持つが、重合反応性や機械強度に対する影響を十分に考慮しなければならない。

第5章では本研究で得られた部分フッ素化の効果を、合成、構造、物性の観点から明確に纏めている。また、その効果を最大限に活用するための分子構造指針について、独自のアイデアを定量的に述べている。

論文審査結果の要旨

本学位論文は、固体高分子形燃料電池用のプロトン導電性高分子の物性向上のための芳香族系高分子電解質の分子構造と各種物性に関する相関を明らかにした。

第1章においては、プロトン導電性高分子薄膜に関するこれまでの研究内容と技術課題についてまとめ、本研究で明らかにすべき内容とアプローチ方法について述べている。先行技術であるパーフルオロスルホン酸高分子の構造、物性と特徴を簡潔に述べて、その課題を正確に挙げている。次に、古典的なエンプラ系芳香族高分子にスルホン酸基を導入した系に関してパーフルオロスルホン酸系との比較を行い、次世代高分子電解質薄膜に望まれる物性を定量的に纏めている。関連研究を整理して系統的にまとめた点は、序章として優れた内容である。また、スルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質の設計指針と合成方法、各種物性についても記載している。これらの背景に基づき、部分フッ素化を導入する意図、主鎖および側鎖置換基として導入するための合成化学的な手法、そして導入効果を明らかにするための解析方法を明確に述べた研究目的は、博士研究として独創的である。

第2章は、上記研究を達成するための最初の検討項目として主鎖型部分フッ素化スルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質に関する内容である。合成方法としてスルホン酸化モノマーを用いた場合と前駆体重合体のスルホン酸化を行う場合の2種類のアプローチの結果をまず纏めている。主鎖の結合部位や共重合組成、反応物質の濃度、溶媒や温度などの

条件を整理したところ、いずれの方法を用いた場合においても重合体の分子量が十分に高くならず成膜性が得られないこと、スルホン酸基の導入密度（イオン交換容量：IEC）も高くならず 1.5meq/g 程度となってしまうこと、を明らかにしており部分フッ素化の課題を示している。これを解決するために申請者がとった手法は、重縮合反応活性が高い脂肪族基を導入した三元共重合体であり、構造自由度を十分に活用する優れた内容である。これまでの二元共重合体では得られなかった高 IEC を有する電解質薄膜の形成にも成功した。得られた三元共重合体薄膜は、比較とする低 IEC 体の二元共重合体薄膜よりも数倍以上高いプロトン導電率を示し、パーフルオロヘキシレン基の組成が多いほうが高プロトン導電率を示すことを見出した。機械強度は動的粘弾性特性および応力伸び特性いずれも優れた値であったが、高 IEC 薄膜の場合に伸び率が低下した。燃料電池発電特性において低湿度条件もセル抵抗が低い値となること、部分フッ素基の効果により触媒層との界面が良好で触媒の利用率が向上することを見出している。さらに開回路電圧保持試験も行い、1000 時間の耐久性を実証しており、学術的な知見のみでなく実学としての研究の完成度が高い。

第 3 章は、2 章の内容と対比しながら側鎖型部分フッ素化スルホン酸化ポリフェニレン高分子電解質の合成と物性を述べている。トリフルオロメチル基が置換したビスフェノール型の疎水性モノマーは汎用性が高いが、エーテル結合で連結するのではなく芳香環同士を結合させた重合体構造は有機合成の技術が優れていることを示すものである。主鎖型と同様に非常に小さな親疎水相分離構造を形成すること、湿度による周期構造変化が殆どないことが分かっており、モルフォロジー制御の新たな知見である。側鎖型部分フッ素化薄膜の含水率とプロトン導電率は主鎖型と同程度であり、フッ素の含有量や置換位置によってほとんど影響されないことが明確に認められている。側鎖型部分フッ素化スルホン酸化ポリフェニレン薄膜の化学安定性は極めて良好であり、加速試験や開回路電圧保持試験いずれにおいても主鎖型部分フッ素化膜に比べて高い耐久性を示した。これまで sp³ 炭素が酸化安定性に欠けると考えられていた常識を覆す内容で、電解質膜の安定化の新指針を見出した。

第 4 章では、側鎖型部分フッ素化ポリフェニレン高分子電解質におけるフェニレン環の連結構造の効果を検討している。比較的立体障害の大きなトリフルオロメチル基が重合部位に対してオルト位に存在すると重合活性が低下して分子量が増大しないこと、ビフェニルモノマーを用いた系ではある程度分子量が向上し薄膜が得られたが、機械強度が著しく低いことが分かっており、今後の分子構造として目指すべき方向性を提案している。

これらの結果は査読付き学術英語論文 2 報として発表しており、さらに 1 報を投稿準備中である。英語による口頭発表能力、質疑応答能力も十分であった。以上のことから、本

論文は博士(工学)の学位論文として適格と認め、合格と判定した。