

氏名	保坂 伊吹		
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36号		
学位授与年月日	令和2年3月19日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
専攻名	グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム		
学位論文題目	Versatile synthesis and properties of sulfonated polyphenylene derivatives (スルホン酸化ポリフェニレン誘導体の汎用合成と物性)		
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
ペトロナス工科大学 (マレーシア)	教授	小宮山	政晴
	客員准教授	柳 田	真 利
	助教	三 宅	純 平

学位論文内容の要旨

クリーンで高効率な発電装置である固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は、エネルギー・環境問題解決の観点から、近年特に注目を集めている。PEFCを用いた定置用燃料電池 (エネファーム) や燃料電池自動車の市場導入はようやくすすめられているところであるが、今後さらに広く世の中に受け入れられて拡大普及していくためには、コスト・性能・耐久性を大幅に改善することが求められている。そのため、PEFCを構成する個々の新材料開発に加えて、システム全体の抜本的な改善を目指した研究開発が現在も盛んに行われている。

PEFC の電解質膜には、プロトン導電性・化学的安定性・機械的安定性 (薄膜形成性に加えて柔軟性や強靱性) に優れるフッ素系高分子電解質膜 (デュポン社の Nafion など) が利用されている。しかし、耐熱性・ガス透過性・環境適合性・コストの観点から、フッ素を全く、あるいは、ほとんど含まない芳香族系高分子電解質膜が次世代材料として強く期待されている。これまでに、様々な構造を有する芳香族系電解質膜が開発されてきたが、実用的な観点から各物性を考慮した場合、フッ素系電解質膜に置き換わる芳香族系電解質膜は現在のところ存在しない。プロトン導電性・化学的安定性・機械的安定性 (特に、柔

軟性)を同時に向上させることが難しく、これらの物性の間にはトレードオフ関係がある。本博士論文では、このトレードオフ関係を打破するための新しい芳香族系電解質の分子構造に関する検討に加えて、そこで見出した高性能な新型芳香族系電解質膜の汎用合成法に関する研究、さらには、合成方法が分子構造や膜物性に及ぼす効果を述べている。

第1章では、本博士研究の背景としてPEFC用に開発されてきたこれまでの芳香族系電解質膜について分子構造、合成方法、薄膜物性について系統的にまとめている。開発当初のポリフェニレンエーテルなどのエンジニアリングプラスチックを基本骨格とした電解質の利点と欠点を明確に述べ、次にPEFCとして用いた際のプロトン導電率の低下や化学劣化がどのようなメカニズムで起こるのかを理論的に記載している。特に、ヒドロキシラジカルが引き起こす酸化分解が芳香族高分子電解質に及ぼす効果に関して実例を引用しながら適切に考察している。次に、ヒドロキシラジカルに対して安定な構造であるポリフェニレン系の最近の展開に焦点をあてている。フェニレン環の炭素-炭素結合のみからなる高分子主鎖構造は化学的に極めて安定であるが、剛直な性質であるため溶媒溶解性や薄膜形成性が不十分であるため、これまでPEFC用電解質薄膜として十分に検討されてこなかった。申請者はこの点を克服したポリフェニレン系電解質膜の実例を引用しながら、嵩高い置換基の導入効果や主鎖の結合位置の制御による斬新な方法を述べており、今後のPEFC用電解質膜の方向性を明確に示した。

第2章では、芳香族系高分子電解質膜の酸化安定性を向上させるための分子構造の検討について述べている。これまで数多くの化学結合や置換基効果などが報告されているが、スルホン酸化芳香族ポリエーテルでヒドロキシラジカルに対して安定な構造は見出されていなかった。申請者は高分子薄膜の酸化安定剤として用いられているリン化合物に着目し、特にラジカル分解促進作用を有するホスフィンオキシド基に焦点を絞り、ホスフィンオキシド基をスルホン酸化芳香族ポリエーテル親水部ブロックに高密度に導入する方法を提案した。具体的には、スルホン酸化トリフェニルホスフィンオキシド基を含む親水性オリゴマーを合成し、疎水性オリゴマーとブロック共重合化させることでマルチブロックコポリマーを合成した。スルホン酸化トリフェニルホスフィンオキシド基を含む親水性オリゴマーと疎水性オリゴマーはGPC及び ^1H NMRスペクトルから、いずれも仕込み値から計算した鎖長とほぼ同等の鎖長を有していることを確認した。得られたブロック共重合体の分子量及び構造は、GPC、 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{31}P NMRスペクトルにより正しく解析している。このマルチブロックコポリマー電解質は溶液キャスト法から製膜することができ、柔軟な膜として得られている。イオン交換容量(IEC)が1.15 meq/gである膜のプロトン導電率は80°C、95%RHで0.137 S/cmとフッ素系高分子電解質膜(Nafion NRE212)に匹敵する値であっ

た。フェントン試薬を用いた加速酸化分解耐性試験において、ホスフィンオキシド基を含まない従来構造のスルホン酸化芳香族ブロック共重合体膜に比べて高い安定性を示したことから、高分子主鎖中に組み込んだホスフィンオキシド基がラジカル分解促進作用を発現することを確認している。

第3章は、スルホン酸化芳香族ブロック共重合体のもう一つの課題である合成法について検討している。これまでフェニレン環の炭素-炭素結合を形成させるための重合反応には特殊なNi化合物(Ni(cod)₂: 0 価のニッケルに有機配位子が結合した錯体)が用いられている。Ni(cod)₂は高価であると共に工業品として流通していないこと、空気中の水分や酸素に敏感でハンドリングが困難であるため、代替の重合促進試薬が望ましい。申請者は臭化ニッケル等の2 価ニッケル化合物に還元剤として亜鉛を作用させ、重合反応溶液中でNi(0)を生成させてハロゲン化アリーのカップリング反応を行なう検討を行った。2 価のニッケル、配位子、添加剤などの役割を理解して重合条件を最適化することにより、これまで報告がなかったスルホン酸基含有モノマーにおいても効率的に重合が進行することを明らかにした。特にニッケル化合物として汎用性試薬であるNiBr₂、配位子としてピピリジン、添加剤(亜鉛からの電子移動促進剤)としてNaIを用いた場合に、最も良好に重合反応が進行した。これにより、効果で特殊なNi(0)化合物を用いることなく、高性能な芳香族系高分子電解質の合成方法を提案することができ、学術的な観点からだけでなく実用的にも極めて優れた成果が得られた。

第4章では、第3章で見出した芳香族系高分子電解質の新合成方法の汎用性について検討した。すなわち、親水部であるスルホン酸化フェニレン基を共通構造として有し、疎水部構造が異なる一連のポリフェニレン系スルホン酸化高分子の汎用合成を試みた。疎水部としてはキンケフェニレン基(フェニレン環が5つ連結した構造)、パーフルオロヘキシル基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を選択している。いずれの系においても得られた重合体は高い分子量を有しており、スルホン酸基の脱保護反応も定量的に進行した。溶液キャスト法によってそれぞれ柔軟かつ強靱な薄膜を得ている。最も重要な成果として、Ni(cod)₂を用いた系と比較してNiBr₂を用いて得られた電解質においては、共重合成分の配列がよりランダムになっていることを見出したことである。これにより薄膜物性、特にプロトン導電率やその湿度依存性、引張伸び率が大きく異なることを明らかにし、同じ構成成分や組成を持つ電解質膜でも構成成分のランダム性が低いほうが優れた薄膜物性を示すことを明確に実証している。

第5章は、本博士研究で得られた結果を、分子設計、合成方法、共重合配列、薄膜物性の観点から明確に纏めている。また、各パラメータの相関とその効果を最大限に発現させ

するための分子構造指針について、独自のアイデアを今後の展望として定量的に述べている。特に部分フッ素化の効果については大きな期待を述べている。

論文審査結果の要旨

本学位論文は、プロトン導電性の高分子電解質に関する研究をまとめたものであり、具体的には固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用への応用を目指したスルホン酸化芳香族系高分子電解質の分子構造、合成方法、共重合成分の配列、およびそれらがプロトン導電率や機械強度などの各種薄膜物性に及ぼす効果を明らかにしたものである。

第1章においては、本研究の背景と解決すべき課題を述べてそのためのアプローチ方法を明確に述べている。化石燃料の枯渇や地球温暖化を緩和するためのエネルギー源としての水素の位置づけと重要性から論じており、優れた緒言となっている。さらに PEFC の電解質膜には、プロトン導電性・化学的安定性・機械的安定性の観点からこれまでほとんどフッ素系高分子電解質膜が用いられているが、様々な課題が残っていることを論じている。フッ素を全く、あるいは、ほとんど含まない芳香族系高分子電解質膜が、耐熱性・ガスバリア性・環境適合性・低コストの観点から、PEFC が本格普及するための次世代材料として極めて有望である点を論理的に述べていることは評価できる。しかし芳香族系高分子電解質膜が有する技術的課題は大きく、世界中の科学者たちが数十年以上取り組んでいるにもかかわらず根本的な解決がなされていないことも申請者はよく認識している。本博士研究では芳香族系高分子電解質膜が持つトレードオフ関係 (プロトン導電率と安定性の背反関係) を打破するための新しい芳香族系電解質の分子構造に関する検討に加えて、そこで見出した高性能な新型芳香族系電解質膜の汎用合成法の開発を目的としており、博士研究として優れた内容であると判断できる。

第2章では、上記研究目的を達成するための最初の検討項目としてスルホン酸化ポリエーテル系ブロック共重合体のラジカル安定性を改善するための新しいアイデアを提案・実証している。従来までの研究では電子吸引性のカルボニル結合・スルホン結合を主鎖に導入したり、疎水性のフッ素やニトロ基などの置換基効果が数多く検討・報告されているが、PEFC 作動中に副生する酸化性の高いヒドロキシラジカルに対して安定な高分子構造は明らかになっていない。申請者は高分子薄膜や食品添加剤としてもよく知られている酸化安定作用を持つリン化合物に着目し、高分子主鎖への導入の容易さと優れたラジカル分解促進作用を有するトリフェニルホスフィンオキシド基を活用した。分子設計と合成の手法は適切かつ優れており、所望の構造を有するホスフィンオキシド基導入型のスルホン酸化芳

芳香族ポリエーテルブロック共重合体を得ることに成功している。得られたブロック共重合体の分子量構造は、 ^1H , ^{19}F , ^{31}P NMR スペクトルにより確認しており、正しく解析している。またゲル浸透クロマトグラフにより高分子量体が生成していることも確認できている。このホスフィンオキシド基導入型スルホン酸化芳香族ポリエーテルブロック共重合体は有機溶媒への溶解性と薄膜形成性に優れており、溶液キャスト法から柔軟な薄膜（膜厚は制御可能で 20-50 μm 程度）が得られている。薄膜は優れたプロトン導電性を示し、80°C、95%RH で 0.137 S/cm とフッ素系高分子電解質膜と同程度であった。極性の高いホスフィンオキシド基を親水部構造中に導入してもプロトン導電性が大きく変化しないことは、興味深い結果である。PEFC 作動条件を模擬した電解質膜の加速酸化分解耐性試験（高温の過酸化水素水溶液に浸漬）において、ホスフィンオキシド基を含まない従来構造のスルホン酸化芳香族ブロック共重合体膜に比べて分解しにくいことを定量的に明らかにしている。申請者が提案した分子設計に関するアイデアを実験的に明確に示すことができおり、博士研究として優れた内容と認める。

第3章は、芳香環の結合をこれまでより効果的な方法で行い低コストにスルホン酸化芳香族高分子を合成する内容を纏めている。低分子反応に比べて重合反応は高選択かつ高収率でなければ高分子量体を得ることはできない。したがって、ポリフェニレン系高分子電解質では、高価であるにもかかわらずハロゲン化芳香族の還元的な C-C 結合形成がほぼ 100%収率で進行する Ni(0)錯体が重合促進剤として使われてきている。Ni(0)錯体に替えて Ni(II)系の化合物と還元剤を併用する方法は報告されているが、スルホン酸基を有するモノマーの重合に関する検討は前例がほとんどない。申請者は NiBr_2 と亜鉛を用いる系に着目し、それぞれの添加量、配位子の塩基性、助触媒の種類や添加量、スルホン酸基の保護基、など系統的に重合条件を整理して得られた結果を詳細に解析した。その結果、Ni(0)錯体を用いることなく高性能な芳香族系高分子電解質の合成が可能であることを実証することができた。

前章で見出した炭化水素系高分子電解質の新合成法の汎用性を広げるために、第4章ではいくつか異なる構造の高分子電解質に対して展開した。スルホン酸基が置換された部分は固定した構造として、疎水部構造を前章で検討したオリゴフェニレンエーテルケトンからエーテル結合を有しないキンケフェニレン基、パーフルオロヘキシル基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基と同様に重合を行ったところ、すべての系において高分子量体を得られており薄膜として成型することができた。核磁気共鳴スペクトルを詳細に解析したところ、高分子の一次構造や組成は同じであるにもかかわらず親水成分であるスルホン酸化フェニレンの配列が、重合促進剤によって大きく異なることを見出した。具体的には NiBr_2

と亜鉛、保護基を置換したスルホン酸化フェニレンを用いた系では、親水成分の配列のランダム性が高いことが明らかになった。さらに、このランダム性が薄膜物性に大きく影響することを定量的に解明できており、高分子電解質薄膜の物性の理解に大きな貢献となる成果である。

第5章では、芳香族系高分子電解質膜が PEFC に実用化されるために、今後どのような思想で研究開発を進めるべきかという観点の独創的なアイデアを提案している。

以上の審査により、保坂伊吹氏は博士(工学)の学位にふさわしい基礎・専門知識および応用展開能力を有していると判断できた。博士論文の内容は査読付き学術英語論文 3 報として発表している。公聴会、最終審査はすべて英語で発表と質疑応答を行い、優れた発表能力と討論力を実証した。これらの結果を総合的に判断し、審査員全員の合意のもとで本論文は博士(工学)の学位論文として適格と認め最終試験に合格と判定した。