

審査の結果の要旨

氏名 朴 俊

燃料電池は水素と酸素から水が生成する際に発生するエネルギーを電気として取り出す発電装置であり、その中でも固体高分子型燃料電池 (PEMFC) は、自動車やモバイル機器向け次世代電源として期待されている。PEMFC の重要な構成要素に、負極で生じたプロトンを実極に移動させる高分子電解質膜 (PEM) があり、主としてスルホン酸部位をもつポリマーが用いられる。PEM には、使用温度範囲 (最高温度 120 °C) で 10^{-2} S/cm 以上のプロトン伝導度(σ)を示すことと動作条件下で耐久性を持つことが要求される。本論文は、そのような要請を満たす PEM 材料としてのポリスチレンスルホン酸をグラフトしたポリベンズイミダゾールの開発に関するものであり、全体で4章からなる。

第1章は序論であり、まず PEM に用いられる材料の現状と問題点について概観している。次に、耐熱性と耐酸性を併せ持つポリベンズイミダゾール(PBI)は PEM の基材としてふさわしいものの、スルホン化 PBI には σ 値が小さい (10^{-5} ~ 10^{-3} S/cm) という問題があること、これはスルホン酸とベンズイミダゾール間の分子内・分子間酸塩基相互作用に起因することを述べている。そして、この問題点を克服するために、ポリスチレンスルホン酸をグラフト鎖にもつ PBI を PEM に用いることを提案している。

第2章では、PBI 膜へのスチレンモノマーの放射線グラフト重合と、それに続くポリスチレン選択的なスルホン化によってグラフト型スルホン化 PBI 膜を得て、その特性を評価している。まず、放射線に対する反応性を考慮して、脂環式 PBI であるポリ[2,2'-(*trans*-1,4-シクロヘキシレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール]を分子設計して、既報に従って合成し、数平均分子量 16 万、分解開始温度 500°C以上の PBI を得ている。この PBI を、塩化リチウムを含む *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶液からキャストして製膜し、乾燥後に水/2-プロパノールで洗浄して、柔軟な自立膜を得ている。偏光顕微鏡観察により PBI 膜が 10 μ m 程度のサイズの異方性をもつドメインからなることを、また X 線回折により膜が結晶性をもつことを、それぞれ明らかにしている。次にこの膜に γ 線を照射して、半減期 2 日の長寿命ラジカル種が生成することを、電子スピン共鳴の測定から明らかにしている。この長寿命ラジカルを有する PBI をスチレン/1-プロパノール (v/v 50/50) 中 80°Cで 36 時間処理することにより、重量ベースで 100%の導入率でポリスチレングラフト鎖を持つ PBI 膜を得ることに成功して

いる。さらに、この膜にクロロスルホン酸を作用させてスルホン化を行い、PBI単体を用いた対照実験との比較から、スルホン化がポリスチレン部分に対して選択的かつ定量的に進行したことを明らかにしている。得られた膜の特性を評価し、最高で $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ という高い σ 値を示すことを見出すとともに、膜断面の SEM 観察によって、高い σ 値はポリスチレンスルホン酸部位が集合したドメインの形成に起因すると推測している。また、膜の耐熱性についても検討を行い、密閉容器中、 120°C の水中で 600 時間処理しても σ 値の低下が起らないことを確認している。

第 3 章では、原子移動ラジカル重合(ATRP)ならびにクリックケミストリーを用いて、PBI 側鎖に高分子反応でポリスチレンスルホン酸を導入する方法でスルホン化 PBI を得、その特性を評価している。まず、部分的にブロモアレーン部位をもつ PBI を合成し、これを(4-エチニル)フェニルボロン酸との鈴木カップリングによりアルキニル部位をもつ PBI へと誘導している。一方で、臭化物を開始剤とする ATRP によりポリ(スチレンスルホン酸エチル)を合成し、末端の臭素原子をアジドで置換したものを得ている。次に、先のエチニル化 PBI と末端アジド処理されたポリ(スチレンスルホン酸エチル)の[3+2]付加環化によりグラフト鎖をもつ BPI を合成することに成功している。このグラフト共重合体にグラフト鎖を有しない PBI を所定量加えてブレンド膜を調製した後、この膜にアルカリを作用させて加水分解を行い、さらに酸処理してスルホン化 PBI を得ている。ポリスチレンスルホン酸部位の導入量の異なる 3 種のスルホン化 PBI について、イオン交換容量(膜全体に対するスルホ基の割合)が同じになるように調製されたブレンド膜を用いて特性の評価を行い、1) グラフト鎖導入量の少ない PBI を高分率で含むブレンド膜が、グラフト鎖導入率の多い PBI を低分率で含むブレンド膜よりも高い σ 値を示すこと、2) 一般的なスルホン化 PBI の挙動と異なり、イオン交換容量を 3 から 1 へと低下させても σ 値がほぼ一定に保たれることを明らかにし、これを相分離によるプロトン伝導パスの形成に関連付けて説明している。

第 4 章は、総括であり、本研究の成果をまとめ、今後の展望について述べている。

以上要するに、本論文はこれまで低い σ 値しか報告のなかったスルホン化 PBI について、グラフト共重合体とすることによって、実用可能なレベルの高い σ 値を達成し、しかも、調製法の工夫によってスルホ基の割合が低くても高効率にプロトン伝導する膜ができることを明らかにしたものであり、高分子科学ならびに高分子材料の進展に寄与すること大である。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。