

博士論文審査報告書

論文題目

Syntheses of Strongly Acidic Polymers and their
Development as a New Functional Material

強酸性高分子の合成と
新たな機能性材料としての展開

申請者

Teruyuki

Okayasu

岡安

輝之

応用化学専攻 高分子化学研究

2011年 2月

スルホ基を側鎖に有する有機高分子は、スルホ基由来の高いイオン解離性から、酸型ではイオン交換能や酸触媒能に、Na型では保水能や染色能に優れることが従来から知られている。最近では、プロトン伝導体や帯電防止剤、導電性高分子におけるドーパント、高分散界面活性剤としての利用など、スルホン酸高分子は多くの先端技術分野でも活発に研究されているが、そのそれぞれにおいて、既存のスルホン酸高分子材料および方法論では、断片的な可能性の提示に留まっている現状がある。例えば、固体高分子形燃料電池に供するプロトン伝導性高分子電解質膜(PEM)においては、触媒活性の向上やCO被毒の回避、システム簡素化を目的に、高温無加湿下でも作動可能な新しいPEMが望まれている。酸触媒の分野では、ルイス酸触媒の高い毒性や金属腐食性と生成物との分離精製し難さから、グリーンケミストリーを意識した有機酸活用型の固体酸触媒が期待されている。有機太陽電池や有機ELなど有機エレクトロニクスに供せられる導電性高分子においても、より高い電気伝導率と透明性を有する有機材料が不可欠となっている。

このような背景のもと申請者は本論文で、独自に分子設計した、高い酸解離度を有する二つのスルホン酸誘導体高分子、すなわちスルホン酸高分子として最も高いイオン交換容量($IEC = 9.2 \text{ meq g}^{-1}$)を有するポリビニルスルホン酸(PVS)、および電子求引基の付与による解離度促進に加えてスルホネート基の共役系による安定化を考慮したスルファミド酸($-\text{CONHSO}_3\text{H}$)を有する高分子、を基軸に、機能性材料としての各応用分野への新たな展開に関する研究成果をまとめている。PVSに関しては、金属含有がなく($< 20 \text{ ppb}$)、かつ高純度($> 98 \%$ 、その他は水)の酸型ビニルスルホン酸(VSA)を新たに用いることで、従来のNa型VSAからの重合に比べて、簡便かつ純度高く高分子量でPVSを得る重合法を提案するとともに、VSAを担体に対して高密度にグラフト重合した新しい固体酸触媒およびPEMとしての応用を提案し、評価している。さらに、導電性高分子におけるドーパントとしてPVSを応用した電荷輸送材料を合成し、その電子物性を評価している。スルファミド酸高分子に関しては、 120°C 以上の高温・無加湿条件下で作動可能なPEMの創製に目的を絞り、スルファミド酸モデル化合物を用いてスルファミド酸が非水固相で高い酸解離力を示すことを見出すとともに、プロトン解離し易いプロトン源を高い濃度で有するスルファミド酸高分子を分子設計・合成し、その無加湿乾燥膜の高いプロトン伝導性、長時間安定性を実証している。このように申請者は、本論文で高いIECと酸解離度を有するスルホン酸高分子を分子設計・合成することで、その応用分野における課題解決に向けた一つの指針となりうる成果を実証している。

本論文は7章からなり、以下に各章の要点と評価を述べる。

第1章では、スルホン酸高分子とその機能性材料としての応用事例について整理するとともに、ラジカル重合の動力学とグラフト重合について、その

原理と最新の報告例についても要領良く論述することで、本論文の位置づけと目的を明確にしている。

第2章では、申請者は、金属フリーかつ高純度のVSAについて、モノマー特性とラジカル重合機構および重合反応から得られる高分子量PVSの基礎物性について取りまとめている。高い酸解離能(非水溶液中のハメット酸度関数 $H_0 = -1.4$)と高いイオン伝導度($0.04-0.11 \text{ S cm}^{-1}$)を有するVSAが、開始剤や反応溶媒によらず、高モノマー濃度かつ低開始剤量の重合条件において高分子量体のPVS(最高で重量平均分子量 $M_w = 3.8 \times 10^4$)を与えることを明らかにするとともに、VSAのラジカル重合が一般的なラジカル重合機構と同じく、重合速度が $k[\text{開始剤}]^{0.5}[\text{VSA}]^{1.0}$ で表されることを明らかにしている。また、電子スピン共鳴スペクトルからVSAの炭素ラジカル由来のピーク($g = 2.0032$)を初めて観測し、その追跡から得られた重合に関わる種々の速度定数およびVSAの共重合パラメータから、VSAの重合反応性を議論している。スルホン酸モノマーのラジカル重合を動力学的に議論した成果は、高分子合成化学においても一般性のある知見である。

第3章では、PVSを担体表面に高密度にグラフト重合した固体酸触媒の合成およびその酸触媒能評価について取りまとめている。グラフト重合により担体表面にスルホン酸基を高密度に修飾(最高で $5.2 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$)したPVSグラフト固体酸触媒は、従来の市販固体酸触媒 Nafion®SAC-13などの触媒能と比較して、エステル化反応で1桁大きい反応速度定数を、縮合反応で4倍上回る変換収率を示す高い触媒能を明らかにしている。担体表面に単分子的にスルホン酸を修飾する従来のスルホン酸修飾型固体酸触媒と異なる、担体表面積によらないスルホン酸高分子グラフト型の材料が固体酸触媒において非常に有効であることを実証した成果は、今後の固体酸触媒における材料設計に与える波及効果が大きい。

第4章では、スルファミド酸を側鎖に有するポリスチレンスルファミド酸(PSA; 4.4 meq g^{-1})の合成と、その無加湿条件下でのプロトン解離と伝導性についての成果を取りまとめている。申請者はまず、ベンゼンスルファミド酸を合成、その液体バルクにおけるイオン伝導度(110°C で 0.24 S cm^{-1})や非水での酸度関数($H_0 = -3.4$)、Na型単結晶のX線構造の解析(Na-O原子間距離: 2.53 \AA)からスルファミド酸の非水条件下における高い酸解離を立証している。次に、これを高分子に拡張したPSAを、スチレンスルファミド酸(SFA)のラジカル重合より、分子量10万を超える高分子量体として収率高く合成し、得られたPSA乾燥膜が無加湿条件下($30-170^\circ\text{C}$)でNafion®117膜($10^{-5}-10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 桁)を著しく上回る高いプロトン伝導性($10^{-3}-10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 桁)を示すことを実証している。新規スルホン酸誘導体であるスルファミド酸が無加湿条件下におけるPEM内で有効なプロトン源となりうることが示されており、極めて高く評価できる。

第 5 章では、前述の固体酸触媒の合成手法を応用し、成膜性高いエンブラであるポリスルホン(P₂SU)を主鎖に選択し、その側鎖にスルホン酸高分子をグラフト重合により高密度に導入した PEM の合成とそのプロトン伝導性に関する内容となっている。本章では、前章までに高いプロトン伝導性を有することを明らかにした PVS および PSA を高 IEC かつ高成膜性を有する PEM として得ることを目的に、主鎖部に成膜性を、側鎖部にプロトン伝導性をそれぞれ付与した分子設計をもとに、新規 PEM の合成に成功している。得られたグラフト重合体(PVS-*g*-P₂SU: 6.9 meq g⁻¹、PSA-*g*-P₂SU: 3.0 meq g⁻¹)はともに高い IEC と成膜性を両立した膜として得られており、そのプロトン伝導度は特に PSA-*g*-P₂SU 乾燥膜では無加湿条件下にて 10⁻³-10⁻⁴ S cm⁻¹ 桁(30-170°C)の高い値を示すことを明らかにしている。150°C 高温無加湿下における高いプロトン伝導度の長時間安定性も含め、膜構造や化学的安定性にいたるまで広く実証した成果は、極めて意義深い。

第 6 章では、ポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)の酸ドーパントに成膜性高く基板密着性にも優れる PVS を利用した導電性高分子複合体 PEDOT/PVS の合成と評価について取りまとめている。酸化重合より得られた PEDOT/PVS の均一分散液をスピコート成膜した PEDOT/PVS 膜は従来の PEDOT/PSS の電気伝導率に比べて 10 倍高い値を示すことを明らかにしている。PEDOT/PVS 単層膜を作製して、その電気化学特性から PEDOT/PVS の高い電荷輸送性を実証している。さらに PEDOT/PVS をホール注入・輸送層として有機 EL 素子を作製することで、新規ホール注入・輸送材料としての PEDOT/PVS の実用可能性を示した成果は有機電子デバイスへの応用展開の提案として極めて高く評価できる。

第 7 章では、本研究の成果を総括し、スルホン酸高分子の将来展望について言及している。

以上のように、本論文は高 IEC と酸解離度を有するスルホン酸高分子およびそのグラフト重合体を新たに合成し、固体酸触媒や PEM、導電性高分子における酸ドーパントなど多機能化への適用可能性についてまとめたもので、高分子合成と機能性高分子材料の化学において新しくかつ重要な知見と言える。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2011 年 1 月

審査員 (主査) 早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 西出 宏之
早稲田大学 教授 工学博士(東京工業大学) 清水 功雄
早稲田大学 准教授 博士(工学)早稲田大学 小柳津 研一
Monash大学 教授 Ph.D. (Adelaide大学)

Milton T. W. Hearn