九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

含窒素多環芳香族カチオンの正電荷の非局在性と集積による高アニオン伝導膜の創製

本石，祐輝

https://hdl.handle.net/2324/6787576

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式２）

氏　　名　：本石　祐輝

論 文 名　：含窒素多環芳香族カチオンの正電荷の非局在性と集積による
高アニオン伝導膜の創製

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

世界的なエネルギー・環境問題の解決による持続可能な社会の達成に向け、水素をエネルギーキャリアとした水素社会の実現が求められる。アニオン交換膜 (AEM) は、水素製造および発電に欠かせない電解質の一種であり、広く使用されるプロトン交換膜 (PEM) に置き換わることで、水素技術全体のコストの低減が可能となる。AEM の実用化には PEM 以上に伝導物質である水酸化物イオン (OH^-) の伝導性の向上が必要不可欠であるが、OH^-は比較的移動しにくいイオン種であり、空気中の二酸化炭素を吸収することでより伝導性の低い炭酸イオンを生成するため、PEM に比べて伝導性が著しく乏しいといった問題がある。

イオン伝導度は、イオン濃度と移動度の積で表され、これらを向上させるため一般的にイオン基の量、すなわちイオン交換容量 (IEC) を増加させる手法が用いられ、概ね IEC と伝導度は比例関係にある。高 IEC の膜の伝導性は増加するが、親水的なイオン基の増加によって作動環境下での過度な吸水が生じ、膜の膨潤や軟化、溶解が引き起ってしまう。イオン濃度に着目すると、ammonium イオンと OH^-の解離度の低さを解決するため、しばしば非局在化したカチオン種である guanidinium や imidazolium などがカチオン種として用いられ、Hard Soft Acid Base (HSAB) 則における柔らかい酸としての性質を示し、硬い塩基である OH^-との相互作用が低下することで、解離度が増加、すなわちイオン濃度が増加する。またイオン移動度は、ナノサイズの伝導チャネル内の制限された領域でのイオンの運動を反映しており、イオン性ドメインと疎水性ドメインを相分離させ、イオンの通り道であるイオン伝導パスを形成することで、移動度の向上がなされている。近年では、カチオン基同士を共有結合する、あるいは分子間相互作用させることによってカチオン基の密度が増加し、移動度を向上した例も報告されている。

以上を踏まえて、正電荷が非局在化したカチオン種を集積させることで、イオン濃度と移動度の増加の両立によってより高いイオン伝導性が獲得できると考えた。これを可能とするカチオンとして広い π 平面を有し、π スタッキングによって集積するような縮環形拡張ピリジニウム (FEP) が有用であると考えた。そこで本研究では、FEP を高分子側鎖に導入した AEM を作製し、①正電荷の非局在化による OH^-との相互作用の低下がもたらす移動度とイオン濃度の向上、②FEP 間の分子間相互作用によるカチオン基の集積がもたらす移動度の向上による高いイオン伝導度の獲得を目的とした。具体的には、FEP 分子の合成と DFT 計算を駆使した光縮環反応の進行の予測、HSAB 則におけるやわらかさの推定 (第 2 章)、直接重合法および後修飾による FEP ポリマーの合成および正電荷の非局在性によるイオン伝導度の向上 (第 3 章)、アルキル FEP の集積能の評価とその高分子の集積性によるイオン伝導度の向上 (第 4 章)、以上の総括および今後の展望 (第 5 章) で構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 2 章では、pyrylium イオンから FEP モノマーの合成を試みたが、前駆体の bromo 基の位置に依存して縮環反応の反応性が異なった。時間依存の密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算によって前駆体の励起状態

の電子密度を求め、置換基によってその芳香環に電子が局在化していることがわかり、その局在性から縮環反応の進行の予測ができることを示した。さらに DFT 計算から HSAB 則における ammonium イオンなど汎用的なカチオン種と FEP のルイス酸性度の強さを示す絶対電気陰性度および分極のしやすさを示す絶対硬度を求め、一般的なカチオン種に比べて、本論文の主題である FEP のルイス酸性度が最も低い、つまり非共有電子対の受容性が低く、かつ最も柔らかいことを示した。従って、硬い塩基である OH-との相互作用が TMA などに比べて弱いと考えられ、イオン対の解離度の増加、すなわちイオン濃度および移動度の向上に寄与できることを示唆した。第 3 章では、Stille カップリング反応によって vinyl 基および ethynyl 基をもつ FEP を合成し、直接重合によって n-butylmethacrylate とのラジカル共重合体 (FEP-BMA) とクリックケミストリーによって後修飾した poly-FEP_x を合成した。後修飾することで FEP を 10 mol%導入でき、FEP のような剛直なカチオン種を FEP に導入する手法として、直接重合に比べ後修飾が望ましいことがわかった。FEP を 10 mol%導入した poly-FEP_{10} は 80 ℃で 123.4 (±13.3) mS cm^{-1} と著しく高い値を示し、1.0 mmol g^{-1} 以下の AEM のなかでは最も高い部類に入り、一般的なカチオン種である ammonium イオンに比べて FEP と OH^- の弱い相互作用によって OH^- の解離度が著しく高く、その高いイオン濃度とイオン移動度が高いイオン伝導性をもたらしたと結論付けられた。第 4 章では、アルキル基を導入した FEP を合成し、アルキル鎖が短い FEP (C_0 および C_6) では、FEP のスタッキングが支配的であり、一方アルキル鎖が長い FEP (C_{12} および C_{18}) では、アルキル鎖の van der Waals 力が支配的な集積挙動を示すことがわかった。さらに後修飾によりアルキル鎖をもつ FEP を高分子側鎖に導入し、C_{12} では FEP 間のスタッキングとアルキル鎖のパッキングの相乗効果、C_{18} においては、アルキル鎖の間のパッキングによりクラスター形成し、水の連結性が増加した。水の連結性が増加することでイオンの通り道が形成され移動度が増加し、正電荷の非局在化によってイオン濃度および移動度が増加することで、143.3 (±27.3) mS cm^{-1} と著しく高いイオン伝導性を示した。

本論文では、FEP をカチオン種とした AEM を作製し、①正電荷の非局在化による OH^- との相互作用の低下がもたらす移動度とイオン濃度の向上、②FEP 間の分子間相互作用によるカチオン基の集積がもたらす移動度の向上の両立によって、イオン伝導が向上することを明らかにした。この成果は水素社会の実現に向けた AEM の設計指針に新たな示唆を与えたものと考える。今後、本論文で得られた成果を元に、新たな AEM が作製され、水素社会が実現することを期待する。

〔作成要領〕

１．用紙はＡ４判上質紙を使用すること。
２．原則として，文字サイズ１０．５ポイントとする。
３．左右２センチ，上下２．５センチ程度をあけ，ページ数は記入しないこと。
４．要旨は２，０００字程度にまとめること。
（英文の場合は，２ページ以内にまとめること。）
５．図表・図式等は随意に使用のこと。
６．ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。