

# 論文内容の要旨

※ 論文内容の要旨を以下確認する

申請者	高崎 万里		
最終学歴	東京農工大学		
現職	(株)東レリサーチセンター勤務		
世話指導 専攻	材料・環境工学	世話指導 教員	堀美知郎
研究テーマ	Study on Degradation Analyses of Electrolyte Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with NMR		

## 要旨

[ 研究背景と研究目的 ]

PEMFCの広範な実用化には、電解質膜のコストダウンとの高耐久化が必至である。電解質膜の高耐久化のためには、電池運転による高分子電解質膜の劣化メカニズムを明らかにして、それを電解質膜の設計にフィードバックする必要がある。そのためには電解質膜の劣化による化学構造の変化を基に、劣化メカニズムを明らかにすることが求められる。電解質膜の詳細な化学構造解析にはNMRが非常に有用であるが、劣化生成物をNMRで化学構造を決定するためには、未使用の電解質膜のNMRシグナルの全帰属が重要である。

電解質膜の中で、その研究が頻繁に行なわれているものがフッ素系電解質膜の一つ、PFSA (perfluorosulfonic

acid) ポリマーである。また，炭化水素系電解質膜は低コストであるため PEMFC の広範な実用化においては期待されているが，その中でも SABC(sulfonated aromatic block copolymer)は優れた物性を示す。これらの電解質膜の劣化メカニズムを研究するには，未使用のこれらの電解質について溶液 NMRにおけるシグナルの帰属と詳細な構造解析結果が必要であるが，そのような研究はなかった。

また，PFSA ポリマーの劣化生成物について複数の手法を合わせて定量した研究，劣化によるポリマーの減量と劣化生成物の量を合わせて総合的に劣化メカニズムを解析した研究はなかった。

さらに，化学構造を明らかにするためには二次元 NMR スペクトルが用いられるが，フッ素系化合物の二次元 NMR 構造解析法に関する研究は少なかった。

そこで本研究ではまず，未使用の PFSA ポリマーの化学構造の決定と，NMR シグナルの全帰属を行った。次に，電池運転後および過酸化水素蒸気暴露試験（劣化加速試験の一つ）後の PFSA ポリマーについて，劣化生成物の定量を行い，その劣化メカニズムについて考察した。最後に，SABC の未使用品について化学構造の決定と NMR シグナルの全帰属を行った。以下に各章毎の内容と結果を示す。

## [章構成と結果]

### 第 2 章

PFSAポリマーのひとつ、Nafion<sup>®</sup>の溶液中における構造と<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C NMRシグナルの帰属を調べた。Nafion<sup>®</sup>のモデル化合物に二次元NMR(<sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C HSQC, <sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C CIGAR-HMBC, <sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F COSY)を適用し、モデル化合物の<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C NMRシグナルの帰属を決定した。モデル化合物のNMRシグナルの帰属と、Nafion<sup>®</sup>の<sup>19</sup>F coupled および <sup>19</sup>F complete decoupled <sup>13</sup>C NMRを用いて、Nafion<sup>®</sup>の<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C NMRシグナルの化学構造と全帰属を決定した。フッ素系有機化合物の構造解析における新しいアプローチの一つとして前述の二次元NMRの組み合わせを提案した。

### 第 3 章

PFSAポリマーを電解質膜と電極に使用した燃料電池について電池運転試験を実施し、テスト後の触媒層中PFSAポリマーの劣化について<sup>19</sup>F NMRを用いて調べた。劣化生成物として、6種類の側鎖分解物が同定、定量された。側鎖分解物の構造から、側鎖中の2つの位置で切断が生じていることが示された。さらに、テスト後のPFSAポリマーの相対EW値の減少、および触媒層中PFSAポリマーの量から、主鎖の切断が示唆された。

PFSA高分子膜に過酸化水素蒸気暴露試験を実施した。試験後のトラップ水のイオン・クロマトグラフィ、総有機炭素分析、膜の水/メタノール抽出物の<sup>19</sup>F NMRにより、

PFSA ポリマーの劣化について調べた。フッ化物イオン以外の分解生成物は、膜重量減少の大部分を占め、それらの発生速度はフッ化物イオン放出速度(FRR)に比例しなかった。FRR と他の分解物量の発生傾向の違いから、PFSA ポリマーの劣化には 2 つ以上の分解メカニズムがあることが強く示唆された。

#### 第 4 章

疎水ブロックと親水ブロックから成る SABC について、NMR による化学構造の解析と NMR シグナルの全帰属を行った。測定手法には、異核種相関(HSQC)および異核種多重結合相関性(HMBC)および HSQC 全相関分光学(HSQC-TOCSY)を用いた。SABC は 5 つの芳香環を有する。その複雑な化学構造のため、12 種類の  $^1\text{H}$  シグナルおよび 24 種類の  $^{13}\text{C}$  シグナルが狭い化学シフト範囲( $^1\text{H}$ : 7.0-8.0 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 118-162 ppm)に測定された。 $^1\text{H}$  信号の分離を改善するため、 $^1\text{H}$  NMR の温度条件を最適化した。疎水ブロックの  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR シグナルの帰属については、モデルオリゴマーの帰属を元に、HSQC と HMBC を用いた。更に親水ブロックの帰属のために、HSQC-TOCSY を適用した。これらの解析の結果、完全な SABC の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR シグナルの帰属が達成された。 $^1\text{H}$  NMR シグナルの帰属を使用して、SABC のイオン交換容量(IEC)および共重合組成が得られた。