

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550209
 研究課題名(和文) スルホン化ポリイミド系高分子電解質膜のミクロ構造と膜膨潤およびプロトン伝導性
 研究課題名(英文) Micro-structure, membrane swelling and proton conductivity of sulfonated polyimide membranes
 研究代表者
 岡本 健一 (OKAMOTO KENICHI)
 山口大学・大学院工学研究科・ 教授(特命)
 研究者番号：20029218

研究成果の概要：2,2'-ビス(4-スルホフェノキシ)ベンジジンと非スルホン化ジアミンとナフタレン系テトラカルボン酸二無水物とから合成したブロック共重体は、透過電子顕微鏡観察から、親水性と疎水性層状ドメインが膜面方向に配向したミクロ相分離構造を示した。層状ドメイン構造は、膜膨潤の異方性(膜面方向に比べて膜厚方向に大きく膨潤)の増加を生じた。その結果、膜面方向のプロトン伝導度は大きく増加したが、膜厚方向の伝導度は大きく減少し、燃料電池発電性能は、ランダム共重合体に比べて、特に低加湿で大きく低下した。これを基に新規な芳香族系ブロック共重合電解質膜を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

輸送、定置用動力源としての固体高分子形燃料電池(PEFC)の開発が大きな関心を集めている。高分子電解質膜は、燃料電池システムのキー要素の一つである。自動車用PEFCの電解質膜では、120℃、50%相対湿度(RH)で、0.1S/cmのプロトン伝導度が目標とされており、80～100℃以上

の中高温・低加湿で使用できる電解質膜の開発が必要とされている。

スルホン化ポリエーテルスルホン等の芳香族系高分子電解質膜が検討されてきた。しかし、低湿度ではプロトン伝導度が大きく低下するので、低加湿でも高い伝導度を有する電解質膜の開発が必要とされていた。親水性のスルホン化セグメントブロックと疎水性

セグメントブロックからなるブロック/ブロック共重合体(b-co)膜が低湿度下で、ランダム共重合体より高い伝導度を示すことが報告され、相分離により親水性ドメインのチャンネルが形成されるためと説明されていた。一方、スルホン化ポリイミド(SPI)膜では、膜膨潤の異方性が大きく、プロトン伝導性の異方性の検討が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、SPI膜について、膜のモルロジーとマイクロ構造を調べ、膜膨潤およびプロトン伝導並びにそれらの異方性との関係、燃料透過性との関係そして機械的特性との関係を解明し、燃料電池用に最適な電解質膜の開発の設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

図1にブロック/ブロックスルホン化ポリイミド共重合体(b-co-SPI)の合成ルートと化学構造を示す。酸無水物にNTDAを、スルホン酸ジアミンにBAPBDS、BSPOBを用いた。BSPOBに対してNTDAを所定量過剰にして重合し、酸無水物末端の親水性ポリイミドオリゴマーを合成する。別に、アミン末端の疎水性ポリイミドオリゴマーを合成し、それらを重合してb-co-SPIを合成した。キャスト製膜し、イオン交換し、プロトン型膜を作製する。これを、真空中でキュアリング処理した。膜のイオン交換容量(IEC)、水・水蒸気収着WU、膜膨潤による膜厚方向と膜面方向のサイズ変化(Δt_c と Δl_c)、そして膜厚方向と膜面方向のプロトン伝導度(σ_{\perp} と σ_{\parallel})、機械的強度などの基礎物性を評価する。代表的なSPI膜については、高温耐水性も評価する。TEM観察により、マイクロ相分離構造を観測し解析した。

4. 研究成果

(1) ブロック共重合SPI

表1にb-co-SPI(MB1~MB10)の基礎物性をランダム共重合体r-co-SPI(A1, A3, A10~A13)と比較して示す。疎水性ポリイミドオリゴマーはBAHFとmBAPPSからのものだけが溶媒(メタクレゾール)に可溶であり、得られたb-co-SPI膜(MB5~MB10)は透明であった。その他の疎水性ジアミンから得られたb-co-SPI膜(MB1~MB4)は不透明であった。

表2に膜膨潤とプロトン伝導の異方性の結果を示す。ブロック共重合体では、ランダム共重合体に比べて、WUとスルホン酸基当たりの収着水分子数 λ が大きくなり、膜厚方向

により大きく膨潤し、膜膨潤の異方性は増加した($\Delta t_c/\Delta l_c$ は大きくなった)。この変化はBAPBDS系より特にBSPOB系で大きく、 $\Delta t_c/\Delta l_c$ はランダム共重合体の6~11からブロック共重合体では25に著しく大きくなった。ブロック共重合体では、ランダム共重合体に比べて、膜面方向のプロトン伝導は増加した。図2に示すように、 σ_{\parallel} はBSPOB系b-co-SPIで、特に大きく増加した。しかし、膜厚方向の伝導度は逆に減少し、伝導度の異方性は大きくなった($\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ は減少した)。親水性と疎水性のブロック鎖長が20/20と長いBSPOB系b-co-SPI(MB8, MB10)では、 σ_{\perp} の減少が大きく、 $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ は0.1、0.2に大きく低下した。

BSPOB系r-co-SPI(A12)では、Cs塩形SPI膜の走査型透過電子顕微鏡(STEM)イメージ(暗視野像)において、コントラストのない像が観測され、マイクロ相分離をしていない均質な構造をとっていることがわかった。これに対して、b-co-SPI(MB8)では、図3に示すように、明確なマイクロ相分離構造が観測された。EDX分析で、明るい部分はSとCs元素量が多く、暗い部分は少ないことから、それぞれ、親水性ドメインと疎水性ドメインであることが確認された。これらの親水性ドメインと疎水性ドメインは膜面方向に配向し、層状構造を形成していることが分かった。

b-co-SPI(MB9)では、あまり明確でないマイクロ相分離構造をとっていた。これは、MB8に比べて、親水性と疎水性のブロック鎖長が10/10と比較的短いことと、疎水性ジアミンがBAHFでなくmBAPPSであり、疎水性が弱かったことが理由として考えられる。BAPBDS系のブロック共重合体膜(MB7)では、コントラストのない像が観測され、マイクロ相分離をしていないと考えられる。

これらのSTEM観察結果から、前述の膜膨潤とプロトン伝導の異方性を理解することができる。明確な層状ドメイン構造を示したMB8膜では、膜面方向に高分子鎖が配向し、疎水性及び親水性ドメイン内およびドメイン間の相互作用は強く、膜面方向に膨潤しにくい。一方、膜厚方向の疎水性と親水性ドメイン間の相互作用は弱く、膜厚方向に膨潤しやすい。膜面方向に配向した親水性ドメイン間をプロトン伝導しやすく、膜面方向プロトン伝導は大きい。一方、膜厚方向の伝導は疎水性ドメインが阻害するので、著しく小さくなる。BAPBDS系ブロック共重合体でも、STEM観察では均質構造と考えられるが、膜膨潤とプロトン伝導の異方性がランダム共重合体より大きくなっていることから、湿潤状態ではショートレンジでの親水性ドメイ

ンの形成がある程度起こっていることが示唆される。

BSPOB系SPI膜の90°CでのPEFC発電特性を図4に示す。ブロック共重合体(MB8)は、対応するランダム共重合体(A12)に比べて著しく低いPEFC発電性能を示した。低加湿(59°C,30%RH)でもランダム共重合体はかなり高いPEFC発電性能を保持するのに対して、ブロック共重合体のPEFC発電性能は大きく低下した。ブロック共重合体のPEFC発電時の膜厚方向伝導度 σ_{\perp} が、ランダム共重合体に比べて、低加湿ほどより小さいことが分かった。これは、カソード側での生成水の膜中への逆拡散がブロック共重合体では起こりにくいことにも起因している。

以上のように、ブロック共重合SPI膜は、その低い膜厚方向伝導度のため、PEFC用電解質膜として良くないことが分かった。

(2) ポリ(スルホン化フェニレン)-ブロック-ポリイミド共重合体の合成と物性

膜面方向の膜膨潤が小さく、しかもプロトン伝導では少なくとも等方性に近く高い膜厚方向の伝導度を示す電解質膜の開発が重要である。これまでの知見を基に、ポリスルホン化フェニレンセグメントと疎水性のポリナフタルイミドからなるマルチブロッ

ク共重合体を設計した。前者の親水性セグメントは高い膜厚方向伝導度と高い耐水性に寄与し、後者の疎水性セグメントは膜面方向の膜膨潤が小さい異方性の膜膨潤と高い機械的強度に寄与する。親水性と疎水性ブロック間に芳香族スペーサー部を導入し、両ブロックのマイクロ相分離を促進し同時にイミド環の耐加水分解性を向上させる。一例として、図5に化学構造と合成法を示すポリ(スルホン化フェニレン)-ブロック-ポリイミド(PSP-b-PI)共重合体を検討した。

酸無水物末端の疎水性ポリイミドオリゴマーと4-クロロ-4'-(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン)を反応させて活性ジクロロ末端ポリイミドオリゴマー(PIO-*n*)を合成した。これと2,5-ジクロロ-3'-スルホ-ベンゾフェノン(DCSBP)をNi(0)触媒で共重合して、PSP-b-PI共重合体を合成した。¹HNMRスペクトルから、PSP-b-PI共重合体はPIO-*n*とPSPの両セグメントから構成されていることが分かった。分子量はまだ十分に高くはないが、透明でタフな膜が得られた。130°Cの飽和水蒸気中で100h暴露処理後、分子量の低下は見られなかった。PSP-b-PI共重合体膜は高い高温耐水性を有することが分かった。

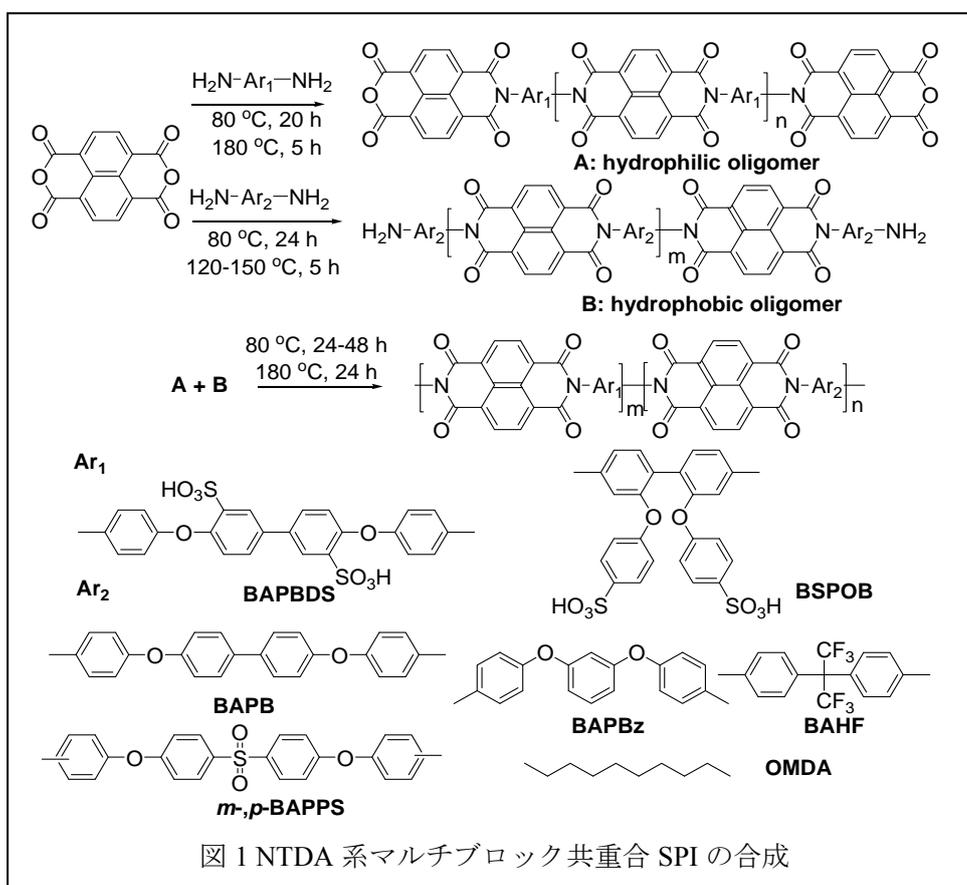


表1 マルチブロック共重合およびランダム共重合 SPI の基本物性

Code	NTDA-based co-SPIs	IEC ^a (meq/g)	η_r ^b (dL/g)	WU ^c (%)	λ	size change ^c		$\sigma_{//}$ ^d (mS/cm)		
						Δt_c	Δl_c	50	70	water
MB1 ^e	BAPBDS/BAPB(10/5)	1.89(1.66)	1.6	62	18	0.29	0.134	6.3	22	142
MB2 ^e	BAPBDS/ <i>p</i> BAPPS(10/5)	1.89(1.61)	1.4	55	17	0.18	0.100	6.2	28	125
MB3 ^e	BAPBDS/BAPBz(10/6.7)	1.80	2.2	62	19	0.22	0.092	4.9	20	121
MB4 ^e	BAPBDS/OMDA(10/10)	1.76	2.1	55	17	0.18	0.120	5.3	18	104
MB5	BAPBDS/BAHF(20/10)	1.92(1.79)	2.7	79	23	0.42	0.120	11	36	179
MB6	BAPBDS/BAHF(20/13.3)	1.76	1.6	65	21	0.29	0.079	7.3	22	139
MB7	BAPBDS/BAHF(20/20)	1.51(1.44)	2.2	56	21	0.30	0.083	6.9	25	123
MB8	BSPOB/BAHF(20/20)	1.51(1.42)	2.2	76	28	0.59	0.023	10	39	156
MB9	BSPOB/ <i>m</i> BAPPS(10/10)	1.40	4.1	60	24	0.37	0.016	8.0	31	120
MB10	BSPOB/ <i>m</i> BAPPS(20/20)	1.40	2.5	55	22	0.43	0.018	6.6	31	135
A1	BAPBDS/BAPB(2/1)	1.89(1.86)	4.4	57	17	0.18	0.061	5.0	29	127
A3	BAPBDS/BAPBz(1/1)	1.56(1.53)	4.0	44	16	0.12	0.044	3.8	16	78
A10	BSPOB/BAPBz(2/1)	1.96(1.84)	9.9	76	22	0.58	0.043	8.6	33	178
A12	BSPOB/BAHF(1/1)	1.51(1.42)	4.9	57	21	0.33	0.035	5.0	24	99
A13	BSPOB/ <i>m</i> BAPPS(1/1)	1.40(1.36)	3.0	45	18	0.19	0.032	3.4	16	80
	Nafion 112	0.91		39	24	0.16	0.14	26	52	139

^a 計算値、括弧内は滴定法による測定値。^b 35 °C, 0.5 g/dL, m-クレゾール溶液 (TEA 塩型)。
^c 30 °C. ^d 60 °C、50 %RH、70 %RH および水中での膜面方向プロトン伝導度。^e 不透明な膜。

表2 ブロックおよびランダム共重合 SPI 膜の膜膨潤とプロトン伝導の異方性

Code	IEC ^a (meq/g)	WU ^b (%)	λ	Δt_c ^b	Δl_c ^b	Δ_t/Δ_l	σ_{\perp} ^c	$\sigma_{//}$ ^c	$\sigma_{\perp}/\sigma_{//}$
MB1 ^e	1.89	62	18	0.29	0.134	2.2	97	142	0.68
MB5	1.92	79	23	0.42	0.120	3.4	97	179	0.54
MB7	1.51	56	21	0.30	0.083	3.6	70	123	0.57
MB8	1.51	76	28	0.59	0.023	25	33	156	0.21
MB9	1.40	60	24	0.37	0.016	24	52	120	0.44
MB10	1.40	55	22	0.43	0.018	24	15	135	0.11
A1	1.89	57	17	0.18	0.061	2.9	93	127	0.73
A3	1.56	44	16	0.12	0.044	2.7	60	78	0.77
A10	1.96	76	22	0.58	0.043	11	119	178	0.67
A12	1.51	57	21	0.33	0.035	9.3	60	99	0.61
A13	1.40	45	18	0.19	0.032	6.0	51	80	0.64
Nafion112	0.91	39	24	0.16	0.14	1.1	136	139	0.98

^a Calculated data; ^b At 30 °C; ^c At 60 °C in water. ^e Opaque membranes.

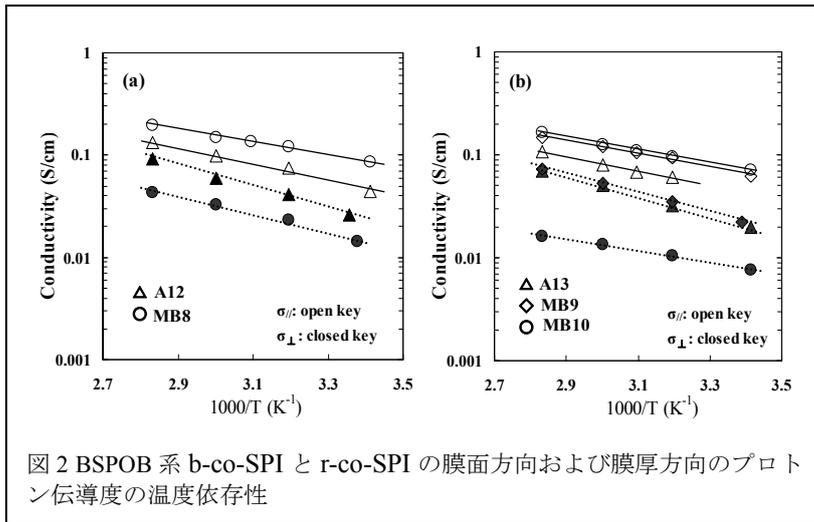


図2 BSPOB系 b-co-SPI と r-co-SPI の膜面方向および膜厚方向のプロトン伝導度の温度依存性

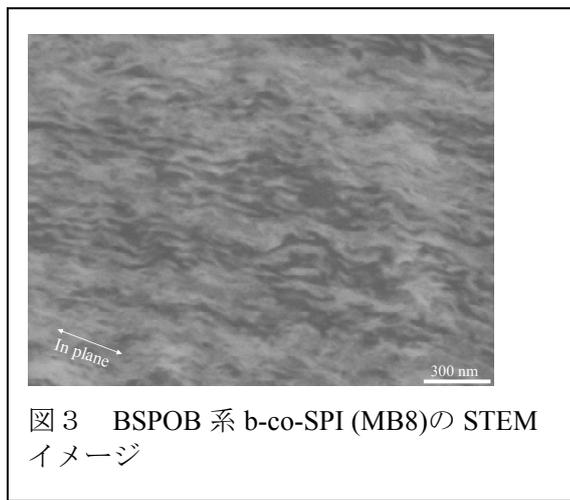


図3 BSPOB系 b-co-SPI (MB8)の STEM イメージ

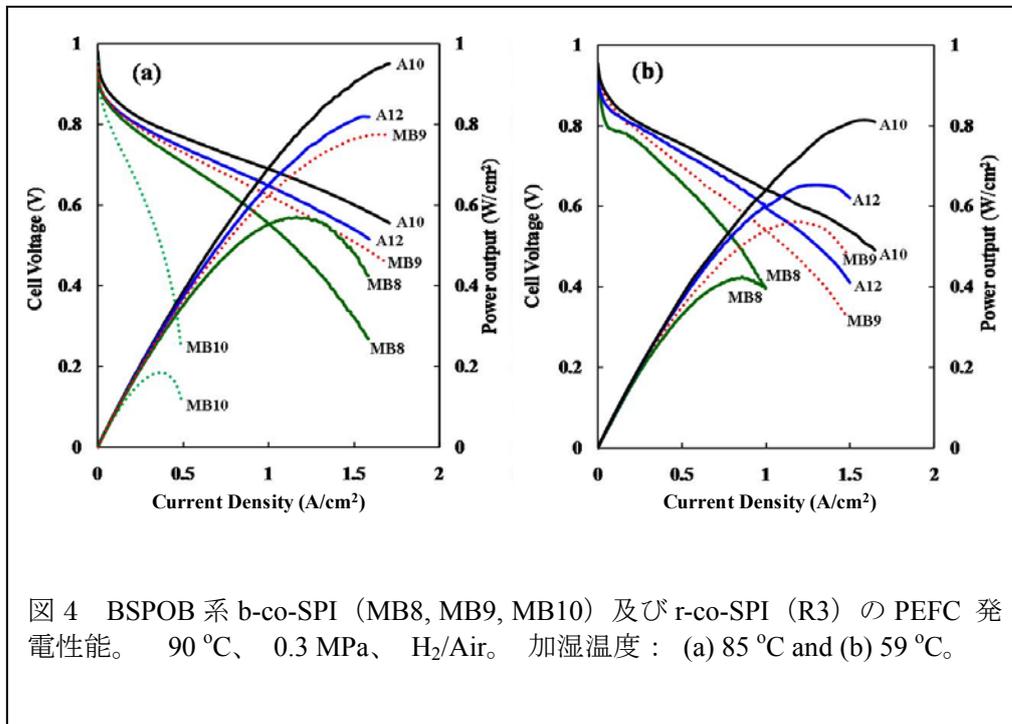


図4 BSPOB系 b-co-SPI (MB8, MB9, MB10) 及び r-co-SPI (R3) の PEFC 発電性能。 90 °C、 0.3 MPa、 H₂/Air。 加湿温度 : (a) 85 °C and (b) 59 °C。

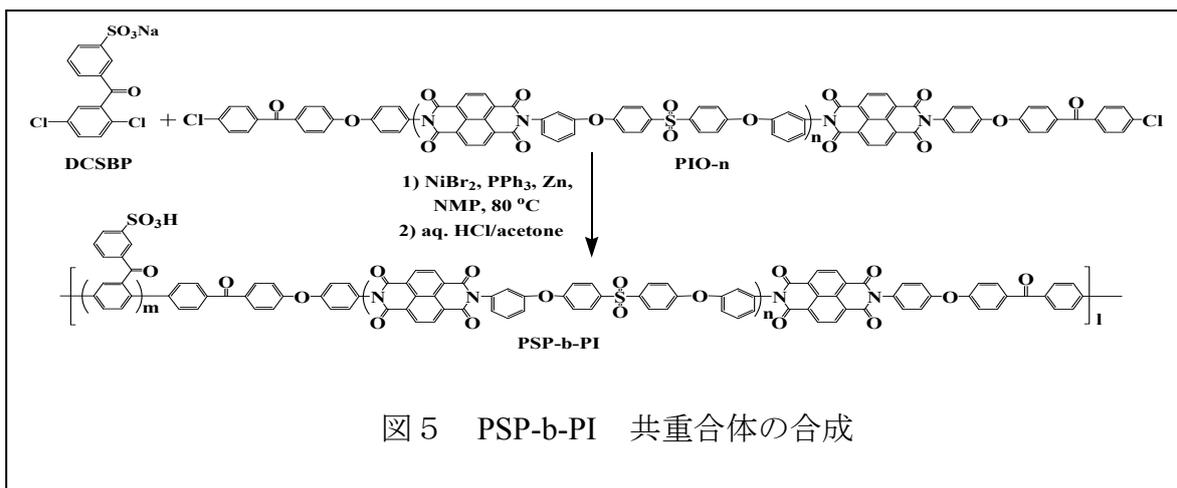


図5 PSP-b-PI 共重合体の合成

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Z. Hu, Y. Yin, K. Yaguchi, N. Endo, M. Higa, K. Okamoto, "Synthesis and properties of sulfonated multiblock copolynaphthalimides", **Polymer**, Vol. 50, 2933-2943 (2009). 査読有
- ② N. Endo, K. Matsuda, K. Yaguchi, Z. Hu, K. Chen, M. Higa, K. Okamoto, "Cross-Linked Sulfonated Polyimide Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells", **Journal of The Electrochemical Society**, Vol. 156 (5), B628-B633 (2009). 査読有
- ③ Y. Sutou, Y. Yin, Z. Hu, S. Chen, H. Kita, K. Okamoto, H. Wang, H. Kawasato, "Synthesis and properties of sulfonated polyimides derived from bis(sulfophenoxy) benzidines", **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, Vol. 47 (5), 1463-1477 (2009). 査読有
- ④ K. Chen, X. Chen, K. Yaguchi, N. Endo, M. Higa, K. Okamoto, "Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups for fuel cell application", **Polymer**, Vol.50 (2), 510-518 (2009). 査読有

[学会発表] (計 46 件)

- ① 胡朝霞、岡本健一ほか、スルホン化ブロック/ブロック共重合体ポリイミドの合成と物性、第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24 日、大阪
- ② 岡本健一ほか、Sulfonated Polyimide (SPI) Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells、International Congress on Membranes and Membrane Processes 2008、2008 年 7 月 12 日、ホノルル
- ③ 岡本健一、スルホン化ポリイミド系高分子電解質膜の開発と燃料電池への応用、ポリマーフロンティア 21、高分

子学会、2008 年 4 月 17 日、東京

- ④ 岡本健一ほか、Sulfonated Polyimide Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells、2007 Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio、2007 年 10 月 16 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 健一 (OKAMOTO KENICHI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授 (特命)

研究者番号: 20029218

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし