

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810130

研究課題名(和文)放射線グラフト重合法と原子移動ラジカル重合法の組み合わせによる新規電解質膜の創製

研究課題名(英文)Preparation of electrolyte membranes by radiation-induced graft polymerization and atom-transfer radical polymerization methods

研究代表者

澤田 真一 (SAWADA, SHINICHI)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究員

研究者番号：70414571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(1)エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)に対するスチレンとクロロメチルスチレン(CMS)の放射線グラフト重合、(2)CMSユニットを起点とするp-スチレンスルホン酸エチルエステル(EtSS)の原子移動ラジカル重合(ATRP)、(3)EtSSユニットの加水分解、という3プロセスを経て燃料電池用新規電解質膜を作製した。(2)では、触媒と配位子の濃度を上げることで、50℃という比較的低温でEtSSのATRPが可能であることを見出した。得られた電解質膜は、従来の放射線グラフト電解質膜と比較し、高温・低湿度下においても良好なプロトン伝導性を示した。

研究成果の概要(英文)：We prepared novel proton exchange membranes (PEMs) by the radiation-induced graft polymerization (RIGP) of styrene and chloromethylstyrene (CMS) into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) films, and the atom-transfer radical polymerization (ATRP) of ethyl styrene sulfonate (EtSS) starting from the CMS units, followed by hydrolysis to convert poly(EtSS) to poly(styrene sulfonic acid) (PSSA). The ATRP of EtSS was successfully performed by controlling the catalyst concentration at the relatively-low temperature. The grafting degree during the ATRP could be controlled and ranged from 24% to 240%, resulting in the preparation of PEMs with ion exchange capacities ranging from 0.96 to 2.9 mmol/g. The block-type PEMs exhibited higher proton conductivities and water contents than those of the conventional RIGP-PEMs. In the block-type PEMs, the PSSA graft chains would easily aggregate to create a well-connected ion-channel network, resulting in enhancing the proton conduction.

研究分野：高分子物性、電気化学

キーワード：燃料電池 高分子電解質膜 放射線グラフト重合 原子移動ラジカル重合 プロトン伝導度

1. 研究開始当初の背景

原子力機構では、放射線グラフト重合 (Radiation-Induced Graft Polymerization, RIGP) 法を駆使して、燃料電池用のプロトン伝導性電解質膜の研究開発を行っている。RIGP 法では、多様な炭化フッ素系および炭化水素系高分子膜に対してγ線を照射し、主鎖上に生成したラジカルを起点としてスチレン(St)をグラフト重合した後、Stユニットのベンゼン環にスルホン酸基を導入することで電解質膜を作製する。

RIGP 電解質膜は、高加湿下では従来膜 Nafion を凌駕するプロトン伝導性を示すものの、相対湿度が低くなると伝導度は著しく低下してしまう。RIGP 電解質膜では、親水性のポリスチレンスルホン酸(PSSA)グラフト鎖は、膜内水と会合してイオンチャンネルを形成することが分かっており、イオンチャンネルどうしの連結性が悪くなることで伝導性低下の原因であると推測される。このような背景から、高温・低湿度下においても良好なプロトン伝導性を発現する新規電解質膜の研究開発が盛んに行われている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、RIGP 法と原子移動ラジカル重合 (Atom-Transfer Radical Polymerization, ATRP) 法を組み合わせる新規電解質膜の作製を試みた。図 1 に示すように、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 膜に対する St とクロロメチルスチレン (CMS) の RIGP、グラフトされた CMS ユニットの開始点とする *p*-スチレンスルホン酸エチルエステル (EtSS) の ATRP、EtSS ユニットの加水分解によるスチレンスルホン酸ユニットへの変換、という手順で電解質膜を作製する。この新規電解質膜の特長は、親水性の PSSA グラフト鎖が ETFE 主鎖から離れていることである。そのため PSSA グラフト鎖は互いに凝集して連結性の良いイオンチャンネルのネットワークを形成しやすく、このことはプロトン伝導性の向上に寄与すると期待した。

本手法のキーププロセスは EtSS の ATRP で

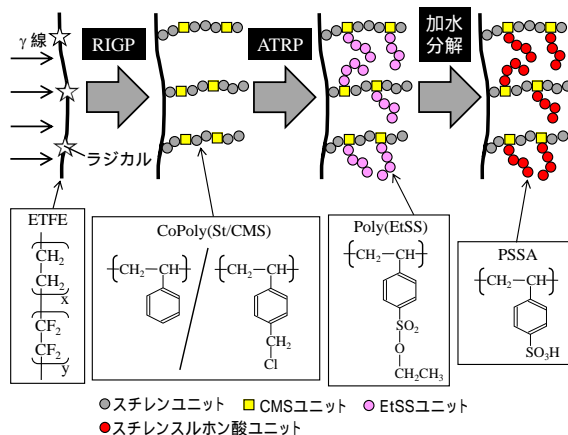


図 1 RIGP/ATRP 電解質膜の作製手順

ある。このとき、後述するように、EtSS の熱重合が意図せずに行われる可能性がある。本研究では、反応温度を 50 という比較的低温にすることで、熱重合を抑制し、ATRP のみが進行することを初めて明らかにした。得られた RIGP/ATRP 電解質膜のプロトン伝導度を測定し、膜内の構造と関連づけて伝導特性を検討した。

3. 研究の方法

RIGP では、ETFE 膜に 15 kGy のγ線を照射後、St/CMS モノマー (体積比 9 : 1) のジオキサン溶液に 60 で所定時間浸漬した。St/CMS のグラフト率 GD₁ は(i)式から求めた。

$$GD_1 = (W_1 - W_0) \times 100 / W_0 \quad (i)$$

W₀ : 基材 ETFE 膜の重量
W₁ : St/CMS グラフト膜の重量

燃焼—イオンクロマトグラフ法により、グラフト膜中の CMS ユニットの塩素を定量した。走査型電子線顕微鏡 (SEM) によってグラフト膜の断面を観察し、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 分析によって膜厚方向における塩素原子の分布を調べた。

ATRP では、St/CMS グラフト膜を 50 のモノマー溶液 (EtSS : ジオキサン = 50 : 50 vol%) に所定時間浸漬した。このとき溶液中に、ATRP の触媒として臭化銅 (I) を 0.04 mol/L、配位子として N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) を 0.08 mol/L 添加した。EtSS のグラフト率 GD₂ は(ii)式から求めた。

$$GD_2 = (W_2 - W_1) \times 100 / W_0 \quad (ii)$$

W₂ : EtSS グラフト膜の重量

SEM-EDX 分析により、EtSS グラフト膜の膜厚方向における硫黄原子の分布を調べた。

EtSS グラフト膜の加水分解は、80-95 の純水に 24 時間浸漬することで行った。得られた電解質膜のイオン交換容量は中和滴定法によって求めた。電解質膜の抵抗 R は、温度 80、相対湿度 30% の環境下にて AC インピーダンス法によって測定した。膜のプロトン伝導度 σ は、(iii) 式によって算出した。

$$\sigma = L / R S \quad (iii)$$

L : 電極間距離 S : 膜の断面積

4. 研究成果

(1) St/CMS の RIGP

図 2 に GD₁ と RIGP 時間の関係を示す。GD₁ は時間とともに上昇し、12 h において 68% に達した。またモノマー (St と CMS) の濃度を 100% から 50% に下げることにより、同じ RIGP 時間においても GD₁ は低くなった。

グラフト膜 1 kg における塩素原子の量 (mg)、X_{Cl} を GD₁ に対してプロットしたのが図 3(A) である。塩素の量は GD₁ とともに増加したことから、St と CMS が共グラフト重合されたことが分かった。X_{Cl} と GD₁ の関係から、グラフトされた St および CMS

ユニットの総数に対する CMS ユニットの比、 R_{CMS} を(iv)式から算出した。

$$R_{CMS} = \frac{[CMS \text{ unit}]}{[St \text{ unit}] + [CMS \text{ unit}]} = \frac{10^2 X_{Cl} m_{St} (10^2 + GD_1)}{10^3 GD_1 m_{Cl} + X_{Cl} (10^2 + GD_1) (m_{St} - m_{CMS})} \quad (iv)$$

m_{St} : スチレンユニットの分子量 (104 g/mol)
 m_{Cl} : 塩素の分子量 (35.5 g/mol)
 m_{CMS} : CMS ユニットの分子量 (152.6 g/mol)

R_{CMS} を GD_1 に対してプロットしたのが図 3(B) である。 $GD_1=65\%$ のとき、グラフト膜中の St と CMS ユニットの比率は、モノマー仕込み比と同じ 9:1 になった。以後の実験では、 $GD_1=60 \sim 65\%$ の St/CMS グラフト膜を用いることにした。

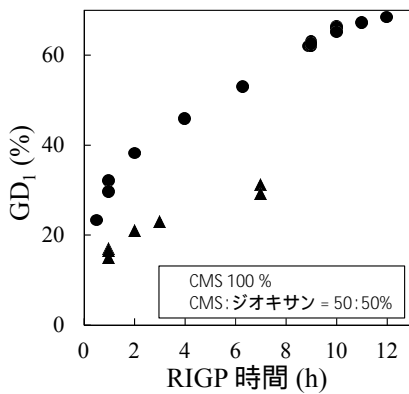


図 2 GD_1 と RIGP 時間の関係

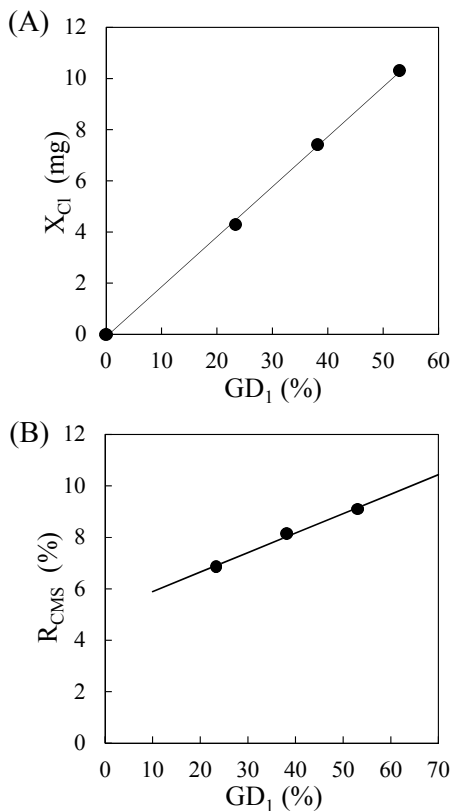


図 3 (A) X_{Cl} と GD_1 の関係; (B) R_{CMS} と GD_1 の関係

(2) EtSS の ATRP

St/CMS グラフト膜に対する EtSS の ATRP の結果を図 4(A)に示す。 GD_2 は時間とともに増大し、8 h のときに約 240%に達した。これは 50 という比較的低温において、高分子膜内で ATRP が生じたことを初めて示した結果である。SEM-EDX 分析では、EtSS グラフト膜の断面方向に均一に硫黄原子が存在することを確認した。このことから、EtSS ユニットは膜厚方向に均一にグラフト重合されたことが分かった。

ATRP を行うときに考慮すべき点は、EtSS の熱重合である。 γ 線の前照射によって ETFE 主鎖に生成したラジカルの一部は、モノマー(St もしくは CMS)と反応せずに残存し、空気に曝されたときに酸素と反応して過酸化物をつくる。過酸化物は加熱されると容易に開裂してラジカルを生成する。このため ATRP 反応において、過酸化物由来のラジカルを起点として EtSS の熱重合が並行して起こる可能性がある。その場合、当然ながら、図 1 に示したような高分子構造を実現することはできない。

そこで EtSS の熱重合性を検討するため、St/CMS グラフト膜を 50 または 80 の EtSS 溶液(EtSS:ジオキサン=50:50vol%)に所定時間浸漬した。この溶液には臭化銅(I)も PMDETA も添加しなかったため、ATRP 反応は生じない。浸漬前後の膜重量から(ii)式を用いて求めた GD_2 を図 4(B)に示す。80 のとき、 GD_2 は時間とともに上昇して 8 h において 120%に達した。これは EtSS の熱重合が生じたことを意味する。RIGP/ATRP 法による電解質膜の作製に関する既報では、ATRP の温度は 100 以上であった。このような高温では、ATRP のみならず

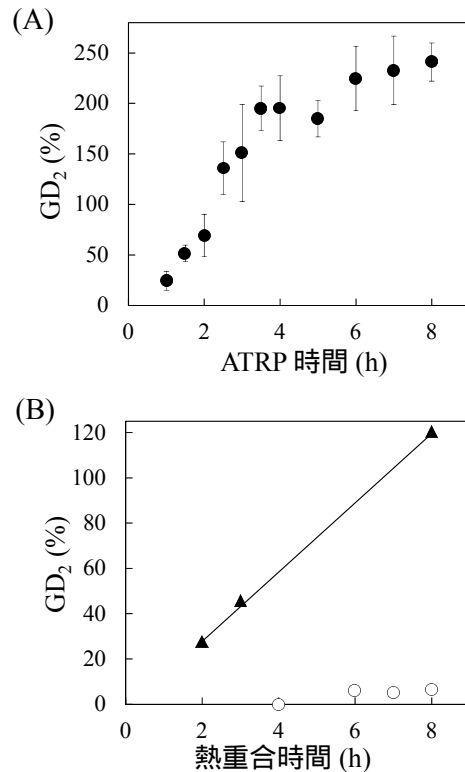


図 4 (A) GD_2 と ATRP 時間の関係; (B) GD_2 と熱重合時間の関係

熱重合も進行してしまうと推測される。一方、50 のとき、GD₂は時間に依らず7%未満であり、熱重合は著しく抑制されることが分かった。これらの結果より、図4(A)に結果を示した50でのATRPでは、熱重合は併発されないことを確認できた。

(3) EtSS グラフト膜の加水分解

EtSS グラフト膜を80 または95 の熱水に浸漬することで加水分解を行った。加水分解後の膜の重量残存率をGD₂に対してプロットしたのが図5である。図中の実線は、全てのEtSSユニットが加水分解されたという仮定に基づく計算値である。加水分解温度が95 のときでは、重量残存率は計算値よりも遥かに低かった。これは、膜の膨潤に起因するEtSS グラフト膜の脱離が生じるからである。一方80 の場合では、グラフト鎖の脱離が抑えられるため、重量残存率は計算値に近づいた。以後の実験では、80 の加水分解で得られた電解質膜を用いることにした。

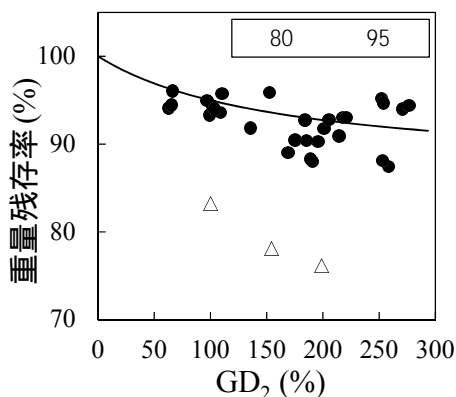


図5 重量残存率とGD₂の関係

(4) 電解質膜の特性

4(3)の加水分解で得られた電解質膜のイオン交換容量(Ion Exchange Capacity, IEC)とGD₂の関係を図6に示す。図中の実線は、全てのEtSSユニットがスチレンスルホン酸(SSA)ユニットに変換されたという仮定に基づく計算値である。実測値が計算値よりも若干低い原因として、一部のEtSS グラフト鎖の脱離が生じたことと、一部のEtSSユニットがSSAユニットに変換されなかったことが挙げられる。GD₂に応じてIECは1.0~2.9 mmol/gの広範囲で制御できた。グラフトされたEtSSユニットの数に対するSSAユニットの数の比として定義されるスルホン化率DOHを(v)式から算出した。

$$\text{DOH} = \frac{[\text{SSA unit}]}{[\text{EtSS unit}]} = \frac{10^2 \text{ IEC } m_{\text{EtSS}} (10^2 + \text{GD}_2)}{\text{GD}_2 \{10^3 + \text{IEC} (m_{\text{EtSS}} - m_{\text{SSA}})\}} \quad (\text{v})$$

m_{EtSS} : EtSSユニットの分子量 (212 g/mol)
 m_{SSA} : SSAユニットの分子量 (184 g/mol)

以後の実験では、DOHが80%以上の電解質膜のみを用いることとした。

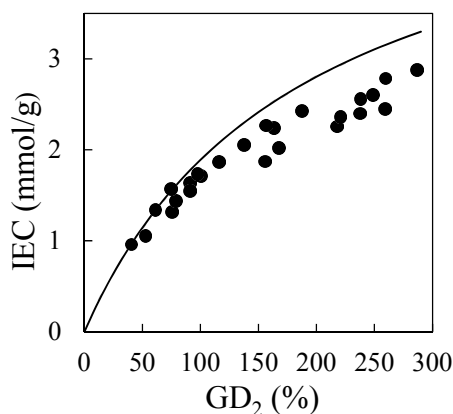


図6 IECとGD₂の関係

図7に電解質膜のプロトン伝導度とIECの関係を示す。RIGP/ATRP電解質膜の伝導度は、IECとともに増大し、2.6 mmol/gのときに最大値0.011 S/cmに達した。これは従来の代表的な電解質膜であるNafionと同等の伝導度である。

プロトン伝導度 σ は、以下のNernst-Einsteinの式(vi)式によって表される。この式より、伝導度は、膜内のプロトン濃度 C_p とプロトンの拡散係数 D_p という2つの因子に影響されることが分かる。

$$\sigma = C_p D_p Z_p^2 F^2 / R T \quad (\text{vi})$$

C_p : プロトンの濃度、 D_p : プロトンの拡散係数、 Z_p : プロトンの価数、 F : ファラデー定数、 R : 気体定数、 T : 温度

プロトン伝導度を C_p に対してプロットしたのが図8(A)である。同じ C_p で比較したとき、RIGP/ATRP電解質膜の方が従来RIGP電解質膜よりも高い伝導度を示した。このことは、RIGP/ATRP電解質膜では、伝導度を決定するもう一方の因子、すなわち D_p が高いことを意味する。

伝導度測定と同じ環境下において電解質膜の含水特性を調べた。スルホン酸基1つあたりの水分子の数に相当する λ を(vii)式から算出した。

$$\lambda = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_3^-]} = \frac{1000(W_w - W_D)}{m_w \text{ IEC } W_D} \quad (\text{vii})$$

W_D : 電解質膜の乾燥重量
 W_w : 電解質膜の含水重量
 m_w : 水の分子量 (18 g/mol)

λ を C_p に対してプロットしたのが図8(B)である。RIGP/ATRP電解質膜は従来RIGP電解質膜よりも高い λ を示した。

D_p はプロトンとスルホン酸基との静電相互作用に強く影響される。RIGP/ATRP電解質膜では、含水率が高いために静電相互作用が弱くなり、結果としてプロトンの易動性が向上したと考えられる。これが高いプロトン伝

導度の1つの理由である。

電解質膜のプロトン伝導度は、プロトンの輸送経路である親水性イオンチャンネルの構造にも影響されると予測される。電解質膜におけるイオンチャンネルの構造を図9に示す。従来RIGP電解質膜では、PSSA鎖はETFE主鎖に直接結合しているため十分な分子運動性をもたない。そのためPSSA鎖どうしの凝集が容易ではないため、イオンチャンネルの連結性は低くなる。一方、RIGP/ATRP電解質膜では、PSSA鎖はETFE主鎖から分離しているため高い分子運動性をもつ。PSSA鎖どうしが凝集して連結性の良いイオンチャンネルを形成すると考えられ、このことも高いプロトン伝導性に寄与すると予測される。

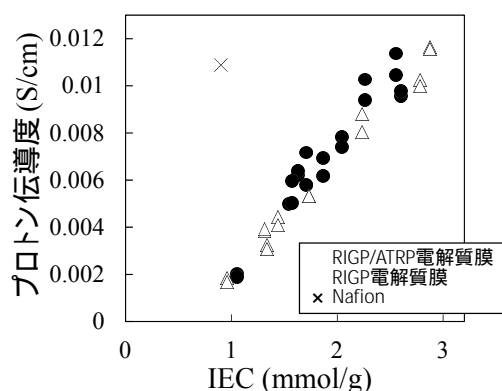


図7 プロトン伝導度とIECの関係

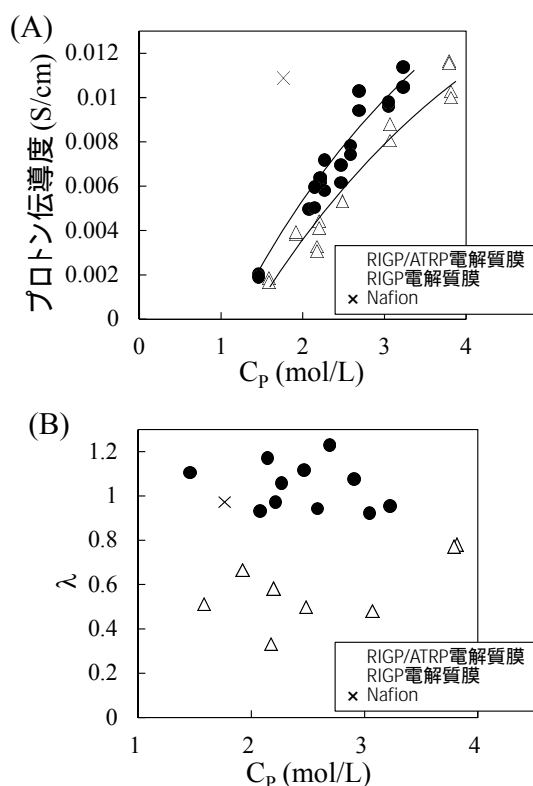


図8 (A) プロトン伝導度と C_p の関係; (B) λ と C_p の関係

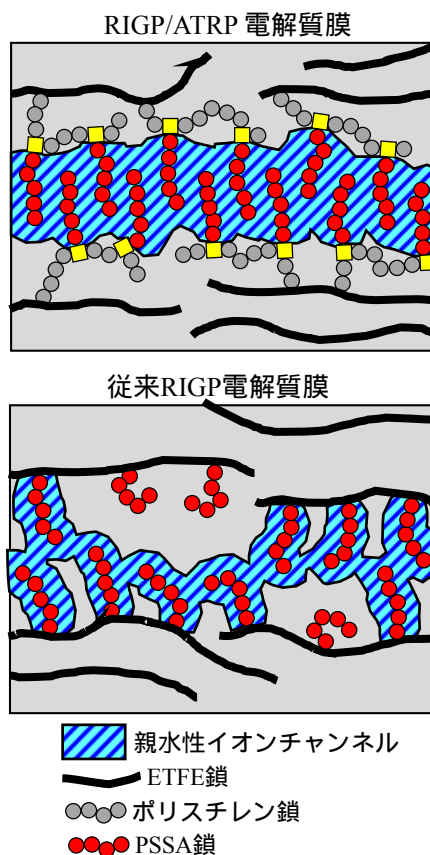


図9 電解質膜のイオンチャンネル構造

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)

[学会発表](計2件)

1) 澤田真一、長谷川伸、前川康成 “放射線グラフト重合と原子移動ラジカル重合による新規電解質膜の作製”、第64回高分子学会年次大会、2015年5月27日~2015年5月29日 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

2) Shin-ichi Sawada, Shin Hasegawa, Yasunari Maekawa, “Preparation of proton exchange membranes by radiation-induced graft polymerization and atom-transfer radical polymerization”, Euromembrane 2015, September 6th 2015 ~ September 10th 2015, Eurogress (Aachen, Germany).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 真一 (SAWADA SHIN-ICHI)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門・量子ビーム応用
研究センター・研究員

研究者番号：70414571