

平成21年 6月 2日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19750178  
 研究課題名（和文） 全芳香族縮合系ブロック共重合体を用いた低膨潤・高プロトン伝導性電解質材料の開発  
 研究課題名（英文） Development of Polymer Electrolytes with low-swelling and high-proton conductivity by using Wholly Aromatic Condensation Block Copolymers  
 研究代表者  
 早川 晃鏡（HAYAKAWA TERUAKI）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
 研究者番号：60357803

## 研究成果の概要：

固体高分子形燃料電池における電解質膜の機能性および耐久性の向上を目指し、新しい電解質材料として、特に低膨潤性と高プロトン伝導性に優れた全芳香族縮合系ブロック共重合体の開発を行った。全芳香族ポリマーの一次構造をブロック化することにより膜中にマイクロ相分離構造の形成を促し、膨潤を防ぐ部分とプロトンを伝導する部分に分離させることに成功した。モルフォロジーと膨潤性およびプロトン伝導性の関係を明らかにできたことから、本アプローチによって従来の電解質膜における課題の克服に糸口が見いだすことに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	420,000	3,720,000

## 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：芳香族系高分子、縮合系高分子、ブロック共重合体、プロトン伝導、電解質膜、低膨潤性、ナノ相分離構造、スルホン酸

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形電解質を用いた燃料電池は、他の燃料電池と比較して軽量で低温作動が可能であることから、次世代のエネルギー源として期待されている。これまで電解質膜には主に Nafion®等のフッ素系高分子材料が使われてきたが、フッ化水素を含む微量分解物や使用限界温度の低さ、高価格などに問題があった。そこで最近では、フッ素フリーの炭化水素系高分子に注目が集まり、特に耐熱性や機械的強度に優れた全芳香族縮合系高

子を中心に材料開発が進められている。しかし、電解質膜としての実際は、電池作動で生じる温度や湿度変化によって大きな膨潤と収縮が起こるため、「形態安定性」、すなわち長期的な作動安定性に大きな問題を抱えている。そこで国内外の研究グループの多くは、「低膨潤性」に優れた電解質材料を開発しようと活発に取り組んでいる。主要な戦略は、プロトン伝導には不可欠であるが膨潤の直接的な原因となる酸基（スルホン酸）の数を制御するアプローチである。しかし、スルホ

ン酸の数を減らすと膨潤は起こりにくいものの十分なプロトン伝導が得られず、その一方で、スルホン酸の数を増やすとプロトン伝導は比較的高いものの容易に膨潤が起こるといった結果を招き、未だ、膜の「形態安定性」の問題を解決するには至っていないのが実状である。このような背景の下、固体高分子形電解質膜の開発において、この相反する性質に基づく「低膨潤性」と「高プロトン伝導性」の機能をそれぞれ十分に発揮させることのできる革新的なアイデアとそれに基づく新しい材料の創製が強く求められている。一方、申請者は最近、新しいブロック共重合体の自己組織化に関する研究の一環として、全芳香族縮合系エーテルスルホンとエーテルケトンからなるジブロックおよびトリブロックオリゴマーの合成に成功し、明確な相分離構造の形成を明らかにした (*Org. Lett.*, 8(24), 5453 (2006))。縮合系高分子において、高秩序で明確な相分離構造の形成とその観察は初めての事例であった。その相分離構造はおよそ10ナノメートルの恒等周期をもつラメラ構造からなり、分子量によって周期長を自在に変えられることができる。そこで、もしそれぞれ明確に相分離した共連続構造に先述した「低膨潤性」と「高プロトン伝導性」の機能を組み込むことができれば、機能分離型の新しい電解質材料を提供できるのではないかと考え、本申請を提案するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、全芳香族縮合系ブロック共重合体の明確なナノ相構造に「低膨潤性」と「高プロトン伝導性」の機能を組み入れることで、機能分離型の新しい固体高分子形電解質材料を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

具体的なアプローチとして、以下の三項目について取り組んだ。

(1) スルホン酸を導入した「プロトン伝導」ブロックと無置換で疎水的相互作用の大きい「低膨潤性」ブロックからなるジブロック、およびトリブロック型全芳香族エーテルスルホン-*b*-エーテルケトンの合成を行う。

(2) (1) で得られたスルホン酸含有オリゴマーの親水・疎水的相互作用等を利用した相分離構造の形成、およびX線回折と透過型電子顕微鏡観察による構造解析を行う。

(3) 実用的で安価な材料を念頭に置き、(1)のブロック共重合体を基幹材料とした全芳香族マルチブロックコポリマーの合成と膜形成、さらに得られた膜のプロトン伝導度と膨潤率の測定を行い、構造と性質(膨潤

性とプロトン伝導性)との相関を明らかにする。その結果を既存の Nafion®膜や芳香族縮合系高分子とも比較し、本研究の狙いである機能性相分離構造材料の有効性を検証する。

これまでに他の研究グループによって、スルホン化ブロックコポリイミドを用いた電解質材料への取り組みが行われ、比較的高いプロトン伝導値が報告されている。しかし、重縮合で得られたブロックコポリイミドの明確な一次構造解析(ブロック構造化の証明)や相構造解析が明らかにされていないため、詳細な相構造と機能との相関はわかっていない。これに対し、本研究では一次から高次に至るまで精密に構造制御された材料設計に重点を置き、基礎的に「相構造と機能(性質)との関わり合い」を明らかにすることとした。

## 4. 研究成果

上記(1)のアプローチとして、側鎖にスルホン酸基を有する芳香族エーテルスルホン-*b*-エーテルケトンジブロックオリゴマーの合成を行った(図1)。ジブロック型オリゴマー(Sulfonated Diblock Oligomer)の合成は、側鎖にビフェニル基を有する芳香族エーテルケトンモノマーと芳香族エーテルスルホン3量体との芳香族求核置換反応、それに続く末端メトキシ基の脱保護反応を繰り返し行い、その後、側鎖へのスルホン酸基の導入をするため、クロロ硫酸を用い、芳香族求電子置換反応を行った。一方、トリブロックオリゴマーは対称型芳香族エーテルスルホン3量体を用いて同様の反応を行うことで得た(Sulfonated Triblock Oligomer)。得られたブロックオリゴマーの一次構造解析は<sup>1</sup>H NMR、FT-IR スペクトルにより行い、全てのシグナルが明確に帰属された。また、得られたブロックオリゴマーの熱重量分析(TGA)を行ったところ、230℃にスルホン酸基の脱離に由来する重量減少が見られた。この結果より、得られたブロックオリゴマーのスルホン酸導入率を算出したところ約60%であることがわかった。

次に上記(2)のアプローチとして、ブロックオリゴマーの高次構造解析は広角および小角X線回折によって行った。小角X線回折では、ジブロックオリゴマーより $2\theta = 2.86^\circ$ に恒等周期31 Åに相当する回折が見られた(Fig. 2a)。また、広角X線回折では、 $2\theta = 2.79, 5.88, 18.8^\circ$ にそれぞれ恒等周期31, 15, 4.7 Åに相当する回折が見られた。この結果を基に理論分子鎖長を計算したところ、主鎖骨格からスルホン酸ナトリウム塩までの距離が15.1 Åに相当することがわかった。これらの結果から、得られたジブロックオリゴマーは

親水・疎水相互作用および芳香環  $\pi$ - $\pi$  相互作用により、自己組織化を起こし、恒等周期3 nmのラメラ高次構造を形成することがわかった(図1)。

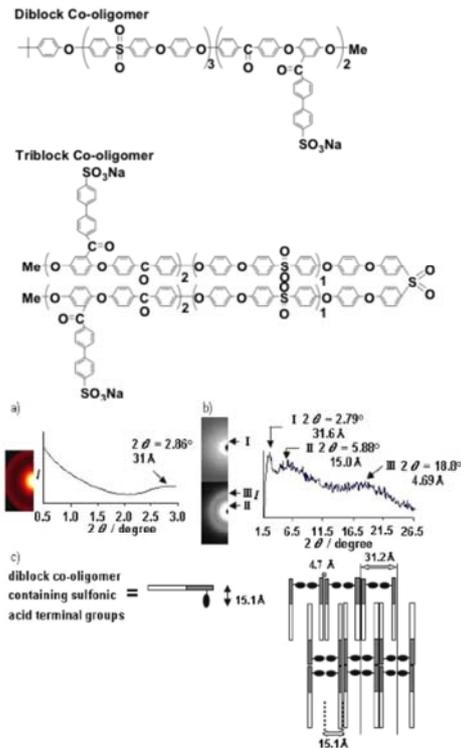


図1. Sulfonated Diblock および Triblock Copolymersの化学構造式とX線プロファイルの解析によるマイクロ構造

アプローチの(3)で目的とした全芳香族マルチブロック共重合体(Multiblock Copolymer)は、芳香族エーテルスルホンモノマーおよび側鎖にビフェニル基を有する芳香族エーテルスルホンモノマーのオリゴマー化を行った後、両反応物を混ぜ合わせ縮重合を行うことによって得た(図2)。得られたマルチブロック共重合体の一次構造解析は<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、FT-IR スペクトルにより行い、全てのシグナルが明確に帰属された。また、分子量に関する知見を得るため粘度測定を行ったところ、0.42(dL/g)の粘度を有するマルチブロック共重合体(n : m = 1 : 4)が得られたことがわかった。マルチブロック共重合体のスルホン化を行うため、クロロ硫酸を用いてスルホン酸基の導入を行った。得られた側鎖にスルホン酸基を有するマルチブロック共重合体の一次構造解析は<sup>1</sup>H NMR、FT-IR スペクトルにより行い、全てのシグナルが明確に帰属された。また、得られたマルチブロック共重合体の熱重量分析(TGA)測定を行ったところ、300 °C付近にスルホン酸基の脱離に由来する重量減少が見られた。<sup>1</sup>H NMR およびTGA 測定の結果より、得られたマルチブロック共重合体のスルホン化率は53%であるこ

とがわかった。得られたポリマーをDMF に溶解させ、溶媒キャスト法により製膜を行った。得られた膜のIEC 値を滴定により求めたところ0.88 (meq/g)となり、理論計算値0.84(meq/g)と良い一致を示した。また、プロトン伝導度は四端子用セルを用いたインピーダンス法によって測定した。測定温度80 °C、相対湿度90%の条件下、測定を行った結果、プロトン伝導度は0.08 (S/cm)となった。同様の測定条件でナフィオン117 膜の測定を行ったところ0.08-0.10 (S/cm)となり、得られたマルチブロック共重合体膜は、ナフィオン膜に匹敵するプロトン伝導度を示すことがわかつ

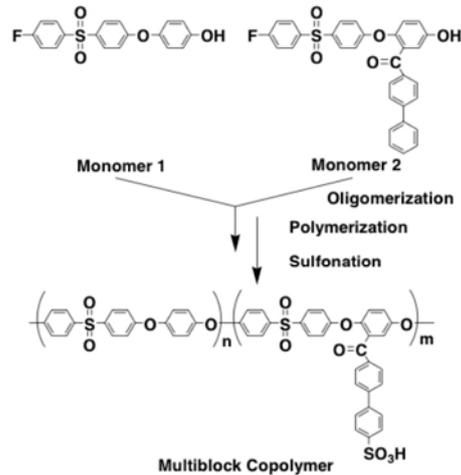


図2. Sulfonated Multiblock Copolymerの合成スキーム

た。

以上の結果を踏まえて、次により耐酸化性、耐加水分解性に優れた材料開発を目指し、スルホン化ポリスルホン誘導体によるブロック共重合体として、マルチブロックスルホン化ポリスルホン(MBsPS-*b*-PS)の合成を目指した(図3)。このポリマーの一次構造は、全てのベンゼン環が酸化性と加水分解性に優れたスルホン結合で繋がれており、燃料電池用プロトン伝導性電解質膜として従来材料に比べて高性能が期待される。そこで、先ず初めに目的物の前駆体となるマルチブロックポリスルフィドスルホン(MBsPSS-*b*-PSS)の合成を行った。親水性および疎水性セグメントにそれぞれ相当するスルホン化ポリスルフィドスルホン(sPSS)と無置換のポリスルフィドスルホン(PSS)の合成を芳香族スルホン化、あるいは無置換ジハライドと芳香族ジチオールをモノマーに用いた芳香族求核置換重合により行った。得られた親水性および疎水性セグメントに相当するオリゴマーを混ぜ合わせ、更なる重合を行うことによりマルチブロックポリマー化を行った。この方法に従って、親水性セグメントの割合を10 mol%ずつ変え、親水性セグ

メントが 10~70 mol%含有された目的とするポリマーの合成に成功した。次に、得られたポリマーの *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を調製した後、ドクターブレードを用い、15 cm 角程度の膜をガラス基板上に作製した。続いて、乾燥処理、ガラス基板からの剥離を行った膜を酢酸/硫酸/過酸化水素水の混合液の中に 12 時間程浸し、スルフィド結合の酸化によるポリスルホン化を行い、MBsPS-*b*-PS 膜を得た。モルフォロジーとプロトン伝導性、吸水率などの相関を明らかにするために、得られた MBsPSS-*b*-PSS および MBsPS-*b*-PS 膜について、透過型電子顕微鏡および小角 X 線回折装置を用いた構造解析を行った。興味深いことに、親水性セグメント 20 mol%の MBsPSS-*b*-PSS と MBsPS-*b*-PS 膜のみがラメラ構造を形成し、その前後の組成である 10 および 30 mol%の膜は、周期長が異なるものの全て斑模様であった (図 3)。膜の膨潤率について評価するために、温度 80°C、相対湿度 90%において、得られた膜を 24 時間放置した後、重量変化を調べた。その結果、10 および 30mol%の膜がそれぞれ 5 および 11%の重量増加が見られたのに対し、20mol%の膜は 3%であり、他の膜よりも低い値を示した。プロトン伝導度を同じ温度及び湿度条件下にて測定したところ、10 mol%の膜は 0.0002 (S/cm)であり、伝導性が殆ど見られなかった。一方、20 および 30mol%の膜はそれぞれ 0.032 および 0.026 (S/cm)を示し、伝導性が見られた。興味深いのは、ポリマー一本鎖あたりのスルホン酸基の数が多い 30 mol%の膜よりも 20 mol%の膜の伝導度の方が高いことである。これは、ミクロ相分離構造に由来すると考えられる。

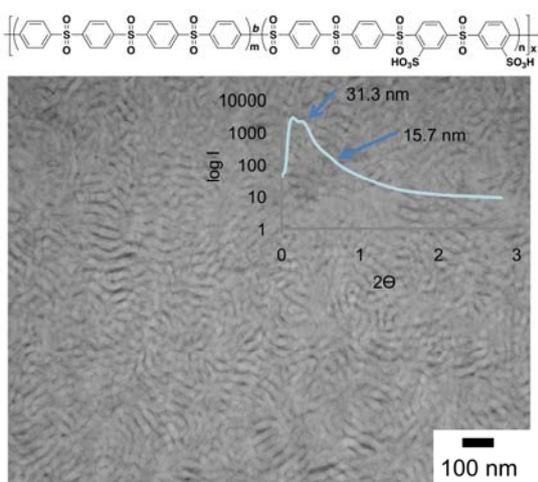


図3. MBsPS-*b*-PSの化学構造式と膜中のモルフォロジーおよび

モルフォロジーと膨潤率およびプロトン伝導度の結果から、これらのポリマーから形

成されたラメラ構造は低吸水性でありながらより高いプロトン伝導性を示すモルフォロジーであることが示唆された。さらに、材料の一次構造と高次構造を制御することにより各要求特性に対応できることを期待させるものであった (現在、2件の論文投稿準備中)。

## 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 1件)

① Raita Goseki, Teruaki Hayakawa, Masa-aki Kakimoto, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, “ Synthesis and self-assembling of wholly aromatic block co-oligomers: oligo(ether sulfone)-*b*-oligo(ether ketone with sulfonic acid terminal groups)”, Journal of Photopolymer Science and Technology, 査読有, 20(6), 2007, 771-776.

[学会発表] (計 11件)

①寺司善之、“スルホン酸基を有するマルチブロックポリスルホン誘導体の合成と高分子電解質膜への展開”、第17回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、2008年12月5日、豊橋技術科学大学

②寺司善之、“スルホン酸基を有するマルチブロックポリスルホン誘導体の合成と電解質膜への展開”、第57回高分子討論会、2008年9月25日、大阪市立大学

③ Yoshiyuki Teraji, ” Synthesis and Application for Electrolyte Membrane of Multi-block Polysulfone Derivatives with Sulfonic Acid Group ”、POLYCONDENSATION2008、2008年9月8日、東京工業大学

④ Teruaki Hayakawa、” Synthesis and Morphology Studies of Polysulfone Derivatives for Proton Exchange Membranes”、POLYCONDENSATION2008、2008年9月8日、東京工業大学

⑤寺司善之、“スルホン化マルチブロックポリスルホンの合成とプロトン伝導膜への展開”、平成20年繊維学会年次大会、2008年6月18日、タワーホール船堀

⑥寺司善之、“主鎖にスルホン酸基を有するポリスルホン誘導体によるマルチブロック

共重合体の合成と電解質膜への展開”、第5  
7回高分子年次大会、2008年5月30日、  
パシフィコ横浜

⑦ Teruaki Hayakawa、” Wholly Aromatic  
Segmented Block Copolymers for Fuel Cell  
Membranes”、 International Symposium on  
Engineering Micro/Nano-Materials based on  
Self-Assembling and Self-Organization、  
2008年3月5日、東京・日本科学未来館

⑧ Teruaki Hayakawa、 “Wholly Aromatic  
Segmented Block Molecules for Proton  
Exchange Membrane ” , International  
Symposium on Advanced Macromolecules and  
Nano-materials with Precisely Designed  
Architecture (ISAMN’ 07)、2007年10  
月4日、北海道大学

⑨ 後関頼太、“側鎖にスルホン酸基を有する  
全芳香族ブロックオリゴマーの合成と自己  
組織化”、第24回フォトポリマーコンファ  
レンス、2007年6月27日、千葉大学

⑩ 後関頼太、“スルホン酸基を有する全芳香  
族マルチブロック共重合体の合成と高分子  
電解質膜への展開”、第56回高分子年次大  
会、2007年5月29日、京都国際会議場

⑪ 後関頼太、“側鎖にスルホン酸基を有する  
全芳香族エーテルスルホン-b-エーテルケ  
トブロックコオリゴマーの合成と自己組  
織化”、第56回高分子年次大会、2007  
年5月29日、京都国際会議場

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

早川 晃鏡 (HAYAKAWA TERUAKI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：60357803

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし