

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550263

研究課題名(和文)放射線リビンググラフト重合によるブロックグラフト鎖の合成と燃料電池膜への応用

研究課題名(英文) Synthesis of block-type graft chains by radiation-induced living graft polymerization and application of fuel cell membrane.

研究代表者

長谷川 伸 (Hasegawa, Shin)

独立行政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：60354940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池用高分子電解質膜の低加湿下での高導電率の実現のため、イオンチャンネルを構成する高分子グラフト鎖の精密な構造制御が必要である。そこで、放射線グラフト重合と原子移動ラジカル重合を組み合わせた放射線リビンググラフト重合を用い、固相中で精密高分子の合成を試みた。ポリ(エーテルエーテルケトン)にクロロメチルスチレンを放射線重合し、高分子開始剤膜を合成した。アセトニトリル中、銅触媒濃度を最適化することで、50℃の固相中においても、スチレンのリビング的な重合とすることを見出した。得られたポリスチレングラフト膜を重合溶液に再浸漬することで、スチレン重合の再進行により末端のリビング性も実証した。

研究成果の概要(英文)：We herein report a new strategy to prepare well-defined graft polymers into solid state plastic films by radiation-induced and atom transfer radical polymerizations (ATRP). To prepare the films with the macro-initiator, 4-chloromethylstyrene was introduced into poly(ether ether ketone) films by radiation-induced polymerization. Then, ATRP of styrene was conducted in acetonitrile using Cu-based catalyst. By adjusting catalyst concentration, grafting degrees of polystyrene linearly increased even at 50°C and reached to 112%. Furthermore, we confirmed the living nature of the propagating graft-polymers in the successive ATRP in solid polymer films.

研究分野：高分子

キーワード：放射線グラフト重合 リビンググラフト重合 電解質膜

1. 研究開始当初の背景

リビングラジカル重合の特徴は、狭い分子量分布を持つこと及び異なる機能をもつ高分子鎖をブロック状に繋げることである。この20年の間に、数多くのリビングラジカル重合が提案され、ラジカル重合性モノマーが溶液内反応でリビングラジカル重合性を示すことが報告されてきた。しかし、高分子基材膜内に開始剤を固定する方法がなかったこと、均一に分布させることが困難であったことから、高分子膜中の固相内において反応が進行するグラフト重合に適用した報告例はほとんどなかった。申請者らは、先の科研費(基盤C)による研究の中で、放射線を利用することによりテフロンやエチレンテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜に、化学的・熱的に非常に安定なハロゲン末端をもつ全フッ素ビニルエーテルモノマーのオリゴマーを導入できること、更に導入したオリゴマーグラフト鎖の臭素を開始剤として、リビングラジカル重合の一つである原子移動ラジカル重合(ATRP)が進行することを見出している。しかしながら、高分子基材膜へのリビングラジカル重合(リビンググラフト重合)の報告例はあるが、グラフト鎖自身が単離できないため、その分子量分布などの解析やブロックグラフト鎖の合成など、そのリビンググラフト重合を詳細に検討できなかった。申請者らは、高分子基材膜に化学結合しているグラフト鎖が、グラフト鎖自身は分解することなく基材膜から脱離することを見出し、その化学構造、分子量等が解析できることを確認した。これらを踏まえ、「放射線グラフト重合を利用したハロゲンを含む開始剤モノマーの高分子基材中への均一分布導入」、「開始剤を利用した固相ARRPでグラフト重合」、及び「そのグラフト鎖の脱離・解析」を組み合わせることで、「高分子固相内でリビングラジカル重合が進行する条件を確立」し、結果として「種々の機能をもつモノマーユニットからなるブロックグラフト鎖を持つ高分子膜が合成できるとの着想に至った。

2. 研究の目的

放射線グラフト重合による開始剤の導入とATRPによるリビンググラフト重合を組み合わせるのみならず、グラフト鎖を分解することなく単離した後、解析することで、そのリビング重合性の確認によりブロックグラフト鎖の創出を実現するものである。この固相中ATRPによるリビンググラフト重合法により、スルホン酸前駆体含有のビニルモノマー(イオン伝導性モノマー)を含有するブロックグラフト鎖の導入により、燃料電池に適したナノレベルのイオンチャンネルを形成し、高温低加湿下(100℃, 30%RH)で作動する燃料電池用電解質膜を実現することにより、新規高温高耐久電解質膜の合成の実現を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 放射線グラフト重合

リビンググラフト重合用の開始剤は、放射線グラフト重合を用いて膜内に導入した。芳香族炭化水素高分子であるポリーエーテルエーテルケトン(PEEK)膜を不活性ガス雰囲気下、 ^{60}Co からの線を用いて、30 kGy(10 kGy/h)照射後、開始剤である塩素原子を含むクロロメチルスチレン(CMS)に含浸し、重合を行った。反応終了後、未反応モノマー、ホモポリマーを除去後、真空乾燥し、グラフト率(DG(%)) $=100 \times (W_1 - W_0) / W_0$ を算出した。ここで W_0 , W_1 はそれぞれ反応前後の膜重量を示す。

(2) リビンググラフト重合

リビンググラフト重合は、アセトニトリル中、グラフト重合反応膜で調製した膜に含まれる塩素原子を開始剤とし、臭化銅(I)($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$)とトリス(2-ピリジルメチル)アミン(TPMA)を触媒として反応を行った。反応管内に静置したグラフト重合膜へ、予め窒素により脱気されたスチレンスルホン酸エチルエステル(ETSS)及び触媒を導入し、窒素雰囲気下で栓をした後、所定温度、所定時間反応を行った。反応終了後、膜は、アセトンで洗浄し、未反応モノマーとホモポリマーを除去後、重量増加からリビングラジカル重合のグラフト率 DG(%) $=100 \times (W_2 - W_1) / W_1$ を算出した。 W_1 , W_2 は、それぞれリビングラジカルグラフト重合前後の膜重量である。

(3) 加水分解反応

得られたリビンググラフト膜は、95℃、 NaHCO_3 水溶液中24時間浸漬することで、加水分解反応を行った。加水分解反応した電解質膜は、1 M HCl中に浸漬した後、 H_2O で洗浄し、40℃で真空乾燥した。

(4) 膜特性解析

調製した電解質膜の電気特性は、イオン交換容量(IEC(mmol/g))、プロトン伝導度(S/cm)、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析(SEM-EDS)を用いて評価した。

イオン交換容量(IEC)

IECは、酸塩基滴定によって決定した。電解質膜を3 M NaCl中に24時間浸漬したのち、溶液を0.1 M NaOH水溶液で滴定し、 $\text{IEC} = (c \times V_{\text{NaOH}}) / W_d$ から算出した。ここで、 c , V_{NaOH} , と W_d は、それぞれNaOH濃度(M)、中和点でのNaOH溶液容量(L)、膜重量(g)を示す。

プロトン伝導度(σ)

(S/cm)は、HIOKI LCR HiTESTER 3532-80を用いて測定した。試料は、余分な水を除去後、Ptプレートに挟み込み、測定を行った。 $\sigma = d / R \cdot t \cdot L$ の式を用いて算出した。ここで d , R , t , そして L はそれぞれ、電極間距離(cm)、膜抵抗(Ω)、膜厚(cm)、膜長(cm)である。

走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析(SEM-EDS)

SEM-EDSは、エネルギー分散型X線分析付き電子顕微鏡(JEOL JSM-5600)を用い、試料

を膜断面方向に切断した後、炭素被膜し、観察した。

グラフト鎖分子量測定

脱離したグラフト鎖の分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)(HITACHI 7000シリーズ)を用いて評価した。波長 250 nm において、UV 検出器で検出した。溶離液は、テトラヒドロフランを用い流量 1 ml/min、40 で測定した。

(5) 燃料電池評価

電解質膜を用いた燃料電池試験は、を用いて行った。リビンググラフト重合で合成した GD118%(IEC=1.0 mmol/g)の電解質膜と Pt 担持量 0.4 mg/cm²の電極は、ホットプレスを用いて膜電極接合体(MEA)を作製した。水素、酸素ガス流量 0.5 ml/min にて、セル温度 80、100%RH で電池試験を行った。

4. 研究成果

(1) 放射線グラフト重合

原子移動ラジカル重合(ATRP)を利用して、スルホン酸誘導体を有するビニルモノマーを膜内に導入することは、従来の放射線グラフト重合で導入したグラフト鎖とは異なり、新たなナノイオン伝導経路による相分離構造より、低加湿下でも高い導電率を有する電解質膜の合成が期待できる。そこで、放射線グラフト重合により、リビンググラフト重合の開始種であるハロゲン末端を有するクロロメチルスチレン(CMS)を導入したのち、ATRP によるスチレン及びスチレン誘導体を導入し、電解質膜を合成することを検討した(図1)。

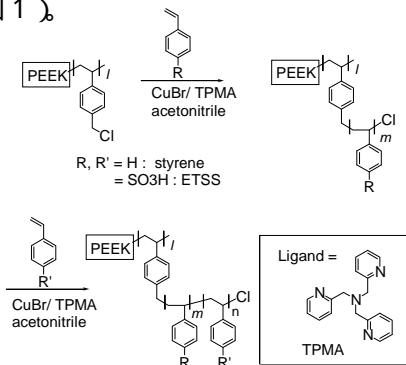


図1 放射線グラフト重合と原子移動ラジカル重合を組み合わせた放射線リビンググラフト重合によるスチレンと ETSS

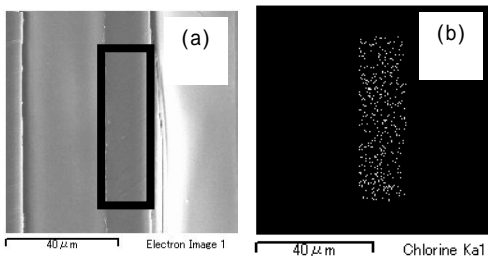


図2 PEEK-g-CMS 膜断面写真(a)との SEM-EDS による断面内塩素原子分布

放射線グラフト重合で導入した CMS は、反応溶媒が 1,4-ジオキサン(DOX)を用いた場合、グラフト率 2% にも関わらず、膜厚方向に均一に塩素原子が分布することを SEM-EDS で確認した(図2)。

(2) リビンググラフト重合

得られたグラフト膜は、触媒である臭化銅(Cu^IBr)に対し、トリス(2-ピリジルメチル)アミン(TPMA)を用いて原子移動ラジカル重合(ATRP)法によるリビンググラフト重合を検討した。まず、モノマーにスチレンを用い、リビング重合性の確認を行った。

熱重合が進行しない 50 において、配位子にピピリジル(bpy)、*N,N,N',N',N'*-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)を用いた場合、12 時間後のグラフト率(GD)は、それぞれ 5、25%であった。配位子に TPMA を用いた場合、12 時間の GD は、67%に達した(表1)。

表1 PEEK-g-CMS 膜へのスチレンの ATRP 反応結果

[Cu] (M)	配位子	Time(h)	GD(%)
0.05	bpy	12	5.3
0.05	PMDETA	12	25.2
0.05	TPMA	12	67.0
-	-	24	0

反応温度：50

Cu^IBr の濃度 0.01, 0.05 M において反応時間に対するグラフト率の結果を示す(図3)。Cu^IBr の濃度が 0.01 M の場合、スチレンのグラフト率は、18 時間で GD39%に止まった。Cu^IBr 濃度が 0.05 M の場合、50 の固相中において、直線的にスチレンのグラフト率が増加し、電解質膜としての目標導電率が期待できる 50-110%のグラフト率のグラフト膜が精度良く調製できた。

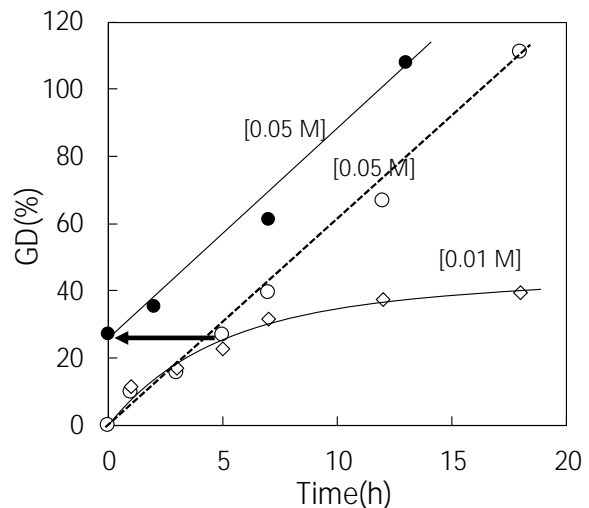


図3 PEEK-CMS へのスチレンの ATRP。● : Cu^IBr 0.01 M, ○ : Cu^IBr 0.05 M, 24 時間までの連続重合、◇ : Cu^IBr 0.05 M, 5 時間重合後(グラフト率 28%)を洗浄後、再度 ATRP でグラフト重合

次に、リビンググラフト鎖の生長末端の活性を確認した。第一に、上記方法により PEEK 膜へリビンググラフト重合を行い、5 時間反応において GD=27%の試料を得た(図3)。更に、ATRP の反応時間5時間で得られたグラフト率 28%のポリスチレングラフト膜をアセトン洗浄後、同じ重合溶液に再浸漬した場合、図3の黒丸()に示したプロットのように、洗浄せずに連続して重合した結果()と同じ速度でスチレンが重合することから、その末端のリビング性の実証できた。これらの結果は、これまで報告のある 80 や 120 など高温でのリビンググラフト重合と異なり、熱重合などを全く伴わない 50 において、時間に対して直線的にグラフト率が上昇するリビング重合を実現することで、固相中でのグラフト型精密高分子合成に成功した初めての例である。

グラフト鎖の分子量分布を測定するため、スチレンをリビンググラフトした試料は、120 のキシレン溶液中に 96 時間浸漬し、グラフト鎖を脱離した。脱離したスチレングラフト鎖は、GPC を用いて解析した。溶出時間に対する強度の変化を示す(図4)。同等のグラフト率である、放射線グラフト重合の試料と比較して、リビンググラフト重合した試料は、短いグラフト鎖であったが、リビング重合に特徴的な狭い分子量分布を示さなかった。

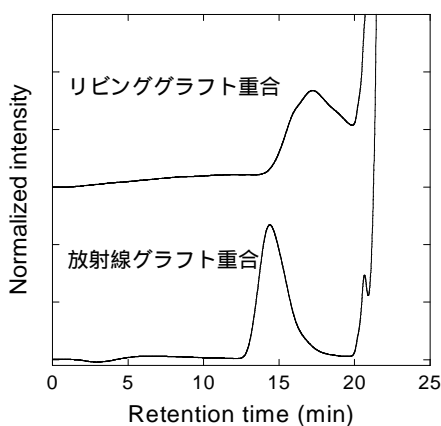


図4 放射線グラフト重合及びリビンググラフト重合で調製したグラフト膜より脱離したグラフト鎖の GPC 曲線

次に固相 ATRP による電解質膜の合成を試みた。放射線グラフト重合にて CMS をグラフト率 2.7%導入した PEEK - CMS 膜は、電解質膜合成に不可欠なイオン伝導性基(前駆体)であるスチレンスルホン酸エチルエステル(ETSS)について、同じ高分子開始膜と銅触媒を用いて、銅触媒濃度の ATRP におけるグラフト率への影響を検討した(図5)。

触媒濃度 0.05 M において、24 時間までグラフト率は直線的に増加し、380%に達し、目標グラフト率 50-200%の電解質膜が精度良く作製できた。ETSS のリビンググラフト重合が

進行し、反応時間に対してグラフト率は、直線的に増加し、24 時間で、350%以上に達した。燃料電池用電解質膜に必要なグラフト率である 50-200%のグラフト膜を調製できる目処が立った。触媒濃度が更に高い 0.06, 0.14 M の場合、グラフト速度は低下し目標のグラフト率得られなかった。触媒濃度が低い 0.04 M の場合、重合初期のグラフト速度は低くなるのに対し、グラフト率 30%を境(閾値)に爆発的に重合速度が上昇し、数時間で 1500%を超えるグラフト率に達することから、精度良く目標のグラフト率を得るのは困難なことが分かった。

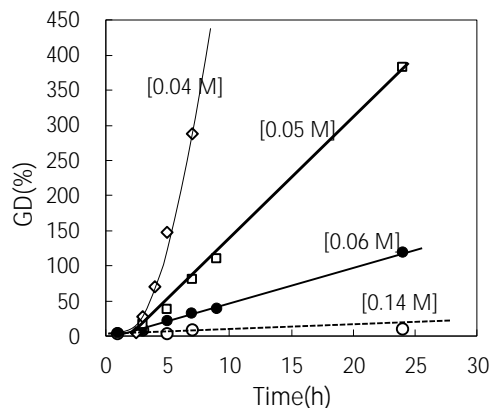


図5 PEEK-CMS への ETSS の ATRP におけるグラフト率に及ぼす触媒濃度の効果

リビンググラフト重合で得られた電解質膜を用いて、燃料電池試験を行った。電池試験に用いた膜の特性は、GD=118%, IEC=1.0 mmol/g である。電流密度に対する電圧変化及び、電力密度変化発電条件は、80、100%RH で行った(図6)。

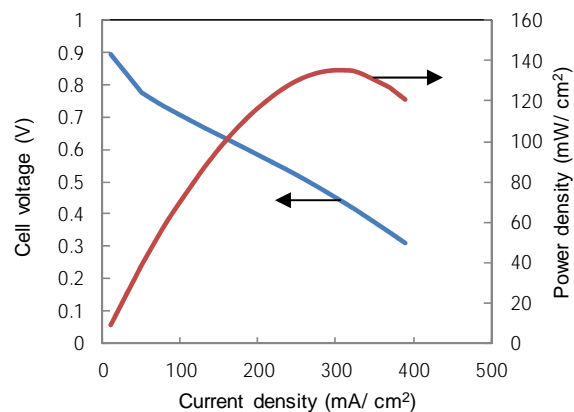


図6 リビンググラフト重合で調製したグラフト電解質膜を用いた燃料電池試験

電流密度 310 mA/cm²において、電力密度 135 mW/cm²を示した。放射線グラフト重合で調製した PEEK 電解質膜と比較して、高い値を示さなかった。GD=118%の試料は、計算では IEC=2.78 mmol/g であるが、滴定では、1.0 mmol/g であり、加水分解反応中にグラフト鎖が脱離したためと考えられる。

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0件)

〔学会発表〕(計2件)

Shin Hasegawa, Jinhua Chen, Hiroshi Koshikawa, and Yasunari Maekawa, Fuel cell performance of grafted type of poly (ether ether ketone) electrolyte membranes., 226th Meeting of The Electrochemical Society, Oct., 2014, Cancun, Mexico.

Shin Hasegawa, Hideyuki Fukasawa, Hiroshi Koshikawa, Jinhua Chen and Yasunari Maekawa, Graft Type Polymer Electrolyte Membrane of Poly(ether ether ketone) (PEEK) and Inorganic Nanoparticle Composites., The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) August, 2014, Fukuoka University, Fukuoka, Japan

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：イオン交換容量の高い電解質膜および電解質膜の製造方法

発明者：前川康成、陳進華、長谷川 伸、袖子田 竜也、高橋 克己、高橋 浩

権利者：日本原子力研究開発機構、株式会社 IHI、株式会社 IHI シバウラ

種類：特許

番号：特願 2015-074636

出願年月日：平成 27 年 3 月 23 日

国内外の別：国内

取得状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://www.taka.jaea.go.jp/eimr_div/ind_ex_j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 伸 (HASEGAWA SHIN)

独立行政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：60354940

(2)研究分担者

澤田 真一 (SAWADA SHIN-ICHI)

独立行政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

前川 康成 (MAEKAWA YASUNARI)

独立行政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・グループリーダー

研究者番号：30354939

(3)連携研究者

()

研究者番号：