

高分子電解質形燃料電池用の新規なスルホン化ポリイミド膜の開発

岡本 健一

山口大学工学部機能材料工学科、宇部市常盤台 2-16-1
e-mail:okamotok@yamaguchi-u.ac.jp

Two types of novel sulfonated diamines bearing sulfonic acid groups directly bonded to polyimide main chains (main-chain type) or in the side alkoxy chains (side-chain type), and the corresponding sulfonated polyimides were successfully synthesized. Water vapor sorption, proton conductivity, membrane stability toward hot water, size change with water uptake of the sulfonated polyimide membranes were investigated. Membranes of the sulfonated polyimides prepared by the proper molecular design exhibited much better water stability and higher proton conductivity compared with the conventional polyimides based on 2,2'-benzidinedisulfonic acid.

1. 緒言

自動車用動力源、家庭用コージェネ電源、そして携帯用電源として固体高分子電解質形燃料電池の研究が最近活発に行われている。¹⁾ ナフイオンなどのパーフルオロスルホン酸系電解質膜は、優れた機械的、化学的安定性と高いプロトン伝導性を有し、最も研究が進んでいる。しかし、高価である、操作温度が 90℃以下と低い、燃料透過性が大きい、そして多量のフッ素を含み廃棄処理に問題がある等の欠点があり、広範囲での実用化には至っていない。フッ素を含まない、高温作動可能な、またダイレクトメタノール型燃料電池に使用可能な高分子電解質膜の開発を目指して、スルホン化芳香族炭化水素系高分子膜の研究がなされている。^{1,2)}

スルホン化ポリイミド(SPI)はこれまでに調べられたプロトン交換膜のなかで、有力な材料の一つである。Mercier らは、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTDA)からの六員環イミド環が、通常の五員環イミド環より酸性水溶液中での耐加水分解性に優れることを見だし、NTDA と 2,2'-ベンジジンジスルホン酸(BDSA)および非スルホン酸ジアミン、例えば、4,4'-オキシジアニリン(ODA)などとの一連のスルホン化共重合ポリイミドを合成し、その中で、NTDA-BDSA/ODA(3/7)が優れた燃料電池特性とかなりの耐久性を有することを報告している。³⁻⁵⁾ しかし、彼らの開発した SPI は、膜の耐水性を維持するため、スルホン化ジアミンと非スルホン酸ジアミンのモル比を 3/7 と低くし、イオン交換容量(IEC)を低く抑えることが必要不可欠であった。そのため、水中での伝導度が室温で 0.01 S/cm またはそれ以下と低い。

我々は、ODA や 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)などの芳香族ジアミンを直接スルホン化することにより、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル-2,2'-ジスルホン酸(ODADS)や 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル-3,3'-ジスルホン酸(BAPBDS)などの新規なスルホン化ジアミンを合成し、それらと NTDA から一連の新規な SPI を開発し、これらのポリイミドが BDSA 系ポリイミドより優れた耐水性と高いプロトン伝導性を有することを見いだした。⁶⁻⁸⁾

これまでに開発されたプロトン伝導性ポリマーのほとんどは、スルホン酸基が高分子主鎖に直接結合した構造(主鎖直結型)であり、ナフイオンと異なり一般的に均質なモルホロジーを取りやすい。ナフイオンは、親水性の側鎖スルホン酸基部が疎水性の主鎖部からマイクロ相分離し、イオン性に富むドメインを形成し、プロトン移動に有利なチャンネルを有すると考えられている。スルホン酸基が側鎖に結合した構造(側鎖型)のポリマーは主鎖直結型とは異なる性質を有すると考えられる。Bae らは、ブチルスルホン化ポリベンゾイミダゾール(PBI-BS)が 100℃以下の温度で 100%相対湿度(RH)下で 10^{-2} S/cm のオーダーのプロトン伝導性を有し、比較的優れた発電特性を示す

ことを報告した。⁹⁾ 我々は、2,2'-ビス(3-スルフホプロポキシ)ベンジジン(2,2'-BSPB)のようなアルコキシスルホン化ジアミンを合成し、側鎖型の SPI、NTDA-2,2'-BSPB が非常に優れた耐水性と高いプロトン伝導性を有することを見いだした。¹⁰⁻¹¹⁾

本稿では、これらの新規な SPI の合成と膜の水蒸気 (水) 収着特性、プロトン伝導性、耐水性等を総括的に報告し、化学構造との関係について考察する。

2. 実験

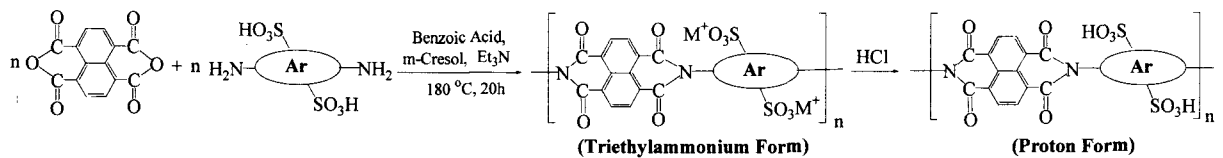
代表的な SPI の化学構造を Fig.1 に示す。Scheme 1 に示すように、NTDA とスルホン化ジアミンおよび非スルホン化ジアミンとの溶液縮重合 (180°C, 20h) により S-PI (アミン塩) を合成した。m-クレゾールまたは DMSO 溶液からキャスト製膜し、60°C, 1h メタノール浸漬し残存溶媒を除去した後、1N 塩酸水溶液に 10-20h 浸漬しプロトン型にイオン交換した。これを、150°C, 10h 真空乾燥した後、水に浸漬し、その後風乾した。

プロトン伝導度 σ は、100 Hz から 100k Hz の周波数範囲でインピーダンス法により測定し (Hioki3552)、(1)式から計算した。

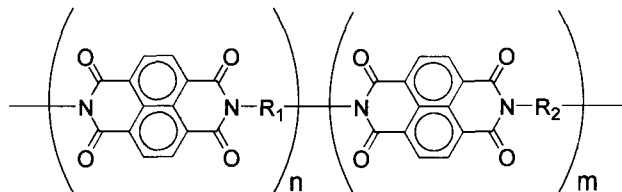
$$\sigma = d / (t_s w_s R) \quad (1)$$

ここで、 d は 2 電極間距離、 t_s と w_s は室温、70%RH の標準状態における膜の厚さと幅、 R は電気抵抗の測定値である。

水蒸気の収着等温線は、収着装置 (BEL-18SP) を用い容量法により測定した。膜の水収着量は、試料シート (30-40mg) を 80°C, 5h 脱イオン水に浸漬した後、シートを取り出し、ティシュペーパーで素早く水を拭き取り、秤量して求めた。水収着量 Water uptake (WU) は、(2)式から計算した。



Scheme 1



NTDA-based sulfonated polyimide

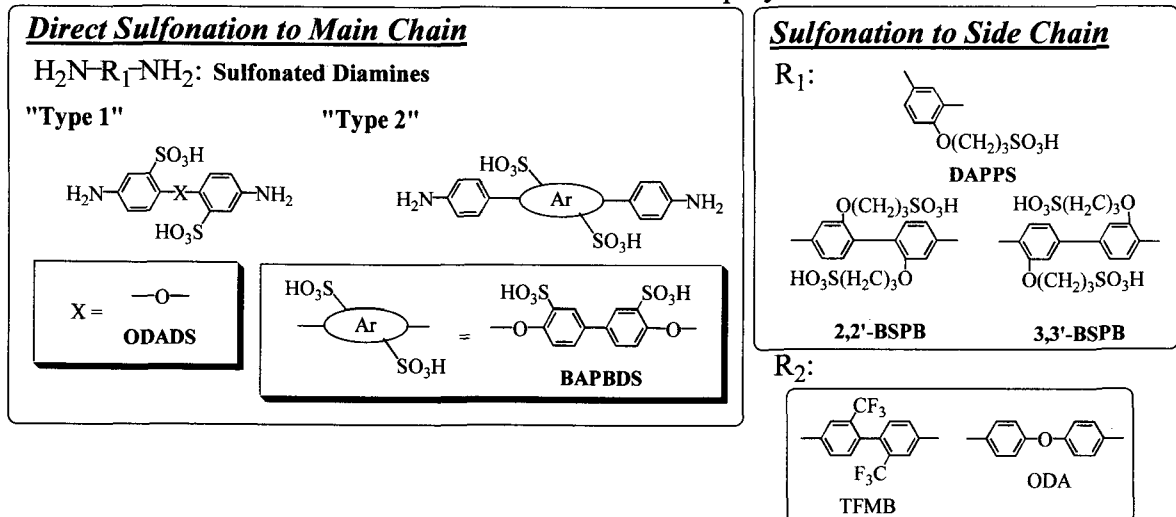


Fig.1 Chemical structures of SPIs.

$$WU = (W_s - W_d) / W_d \times 100\% \quad (2)$$

ここで、 W_d と W_s は、それぞれ乾燥時と膨潤時の膜の重量である。

膜の密度は、試料シート（直径 2.6cm、厚み 30-40 μm ）と、四塩化炭素とキシレンの混合溶液を用い、浮沈法で測定した。密度は、70%RH の標準状態と水浸漬で膨潤した状態の膜について測定した。膜の寸法変化は、試料シートを脱イオン水に浸漬して、厚みと直径を測定し、(3)式から計算した。

$$\begin{aligned} \Delta t_c &= (t - t_s) / t_s \\ \Delta l_c &= (l - l_s) / l_s \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 t_s と l_s はそれぞれ、70%RH における試料の厚みと直径であり、 t と l は水浸漬時膜厚と直径である。

3. 結果と考察

3.1 合成とキャラクタリゼーション

代表的な SPI の基本物性を Table 1 に示す。トリエチルアミン塩からプロトン型へのイオン交換は、NMR と IR 吸収スペクトルでエチル基のシグナルがなくなることから、完全に進行したことを確認したが、滴定法により測定した IEC 値は、計算値より約 10% 小さかった。

熱安定性を、TG-MS 測定から調べた。Fig.2 に NTDA-2,2'-BSPB の TG-MS 測定結果を示す。240°C 附近から始まる重量損失は、 SO_2 やプロペンなどの発生からスルホプロポキシ基の分解に帰される。

NTDA-BSPBDS では、スルホン酸基の分解による重量損失が 250°C 附近から始まった。SPI (プロトン形) の熱分解の開始温度は 240-250°C であった。

3.2 水蒸気収着

S-PI 膜とナフィオン膜の水蒸気の 50°C での収着等温線を Fig.3 に示す。収着量 (WU) は IEC に大きく依存するが、収着等温線はシグモイド型で、タイプ IIBET 吸着に似ている。スルホ基 1 ケ当たりの収着水分子数 λ 対水蒸気活量 a_w の形で表し

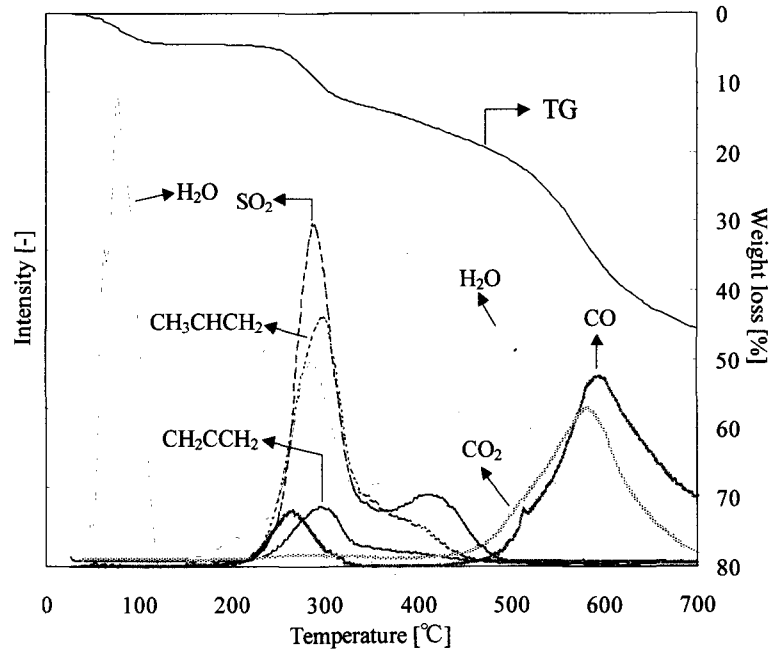


Fig.2 TG-MS spectra of NTDA-2,2'-BSPB.

Table 1 IEC, Water Uptake, Proton Conductivity of SPI Membranes at 50°C

SPIs	IEC [meq g ⁻¹]	WU [%w/w]					σ [S cm ⁻¹]			
		RH70%	92%	96%	100%	in water	70%	92%	96%	in water
NTDA-BAPBDS	2.63 (2.43)	24	40	44	48	103	0.009	-	0.044	0.20
NTDA-BAPBDS/TFMB(4/1)	2.23	25	39	42	46	75	0.01	-	0.032	0.15
NTDA-BAPBDS/TFMB(1/1)	1.52	16	25	27	30	51	0.0003	-	0.002	0.033
NTDA-BAPBDS/BAPB(4/1)	2.20 (2.05)	23	32	35	37	58	0.009	-	0.044	0.11
NTDA-ODADS/ODA(3/1)	2.70 (2.31)	31	46	49	54	113	0.017	-	-	0.24
NTDA-ODADS/ODA(1/1)	1.95	21	30	34	35	80	-	0.032	-	0.10
NTDA-DAPPS	2.09 (1.98)	23	44	55	72	105	0.01	-	0.049	0.18
NTDA-2,2'-BSPB	2.89 (2.72)	25	53	71	99	220	0.05	0.13	-	0.17
NTDA-3,3'-BSPB	2.89 (2.76)	27	56	71	96	250	0.033	0.11	-	0.20
Nafion 117	0.91	10	15	17	19	35	0.026	-	0.068	0.11

た収着等温線を Fig.4 に示す。主鎖直結型の SPI は、ナフィオン 117 と類似のほぼ同じ λ - a_w 収着等温線を示した。一方、側鎖型 SPI は、主鎖型 SPI に比べて、低活量域で λ 値が小さく、見かけ上 Langmuir 収着容量が小さいような収着等温線を示した。

50°C の水中での SPI の WU 値は、Table 1 に示すように、Fig.3 から推定される飽和水蒸気 ($a_w=1$) 中での WU 値よりかなり大きかった。これは、水中では高分子鎖の大きな緩和が起こる結果、液体水中での膜の膨潤が飽和水蒸気中よりかなり大きいことを示している。

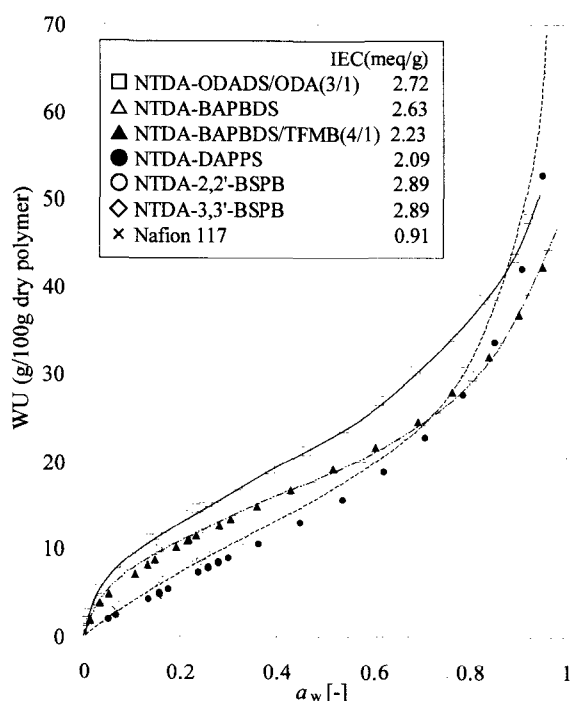


Fig.3 Sorption isotherms of water vapor for SPI membranes at 50°C.

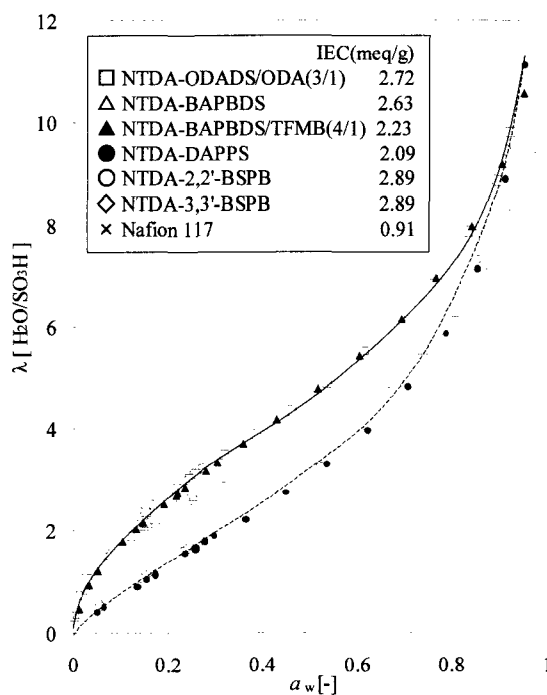


Fig.4 Sorption isotherms of water vapor for SPI membranes at 50°C.

3.3 プロトン伝導性

代表的な S-PI 膜の基礎物性を Table 1 に示す。Fig.5 に示すように、相対湿度 RH の増加と共に、SPI 及びナフィオン膜のプロトン伝導度 σ は著しく増加した。水中での膜の σ 値は、Fig.5 で 100%RH に外挿して求めた飽和水蒸気下での σ 値よりかなり大きい。これは、上述のように、膜の膨潤が水中の方が大きいからである。

SPI 膜の σ と WU の関係を Fig.6 に示す。WU の増加と共に、 σ は初め著しく増加し、その後徐々に増加し、最後はほとんど一定になった。ナフィオン膜は 0.91 meq/g の低い IEC にもかかわらず、低い WU でも高い σ 値を示した。WU が 10%以下の範囲

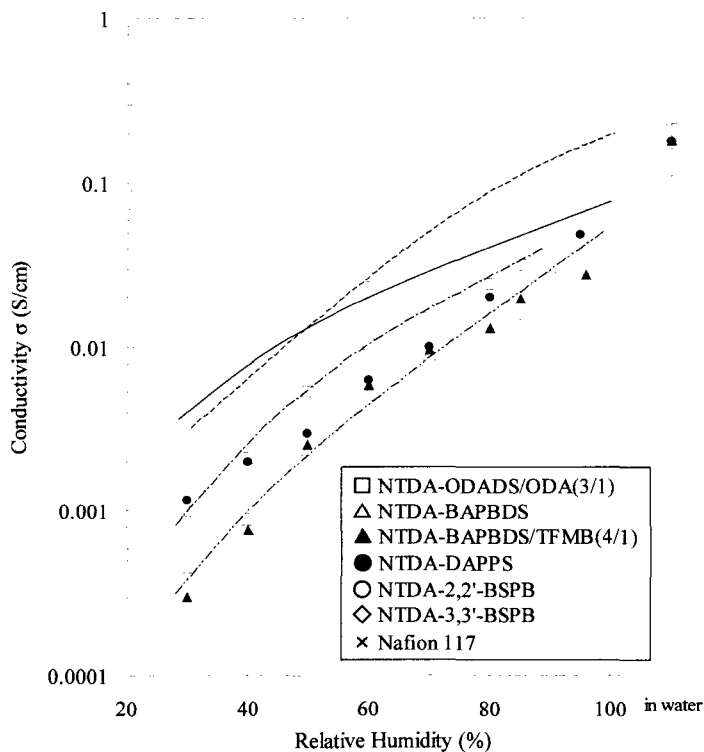


Fig.5 Relative Humidity dependence of proton conductivity for SPI membranes at 50 °C

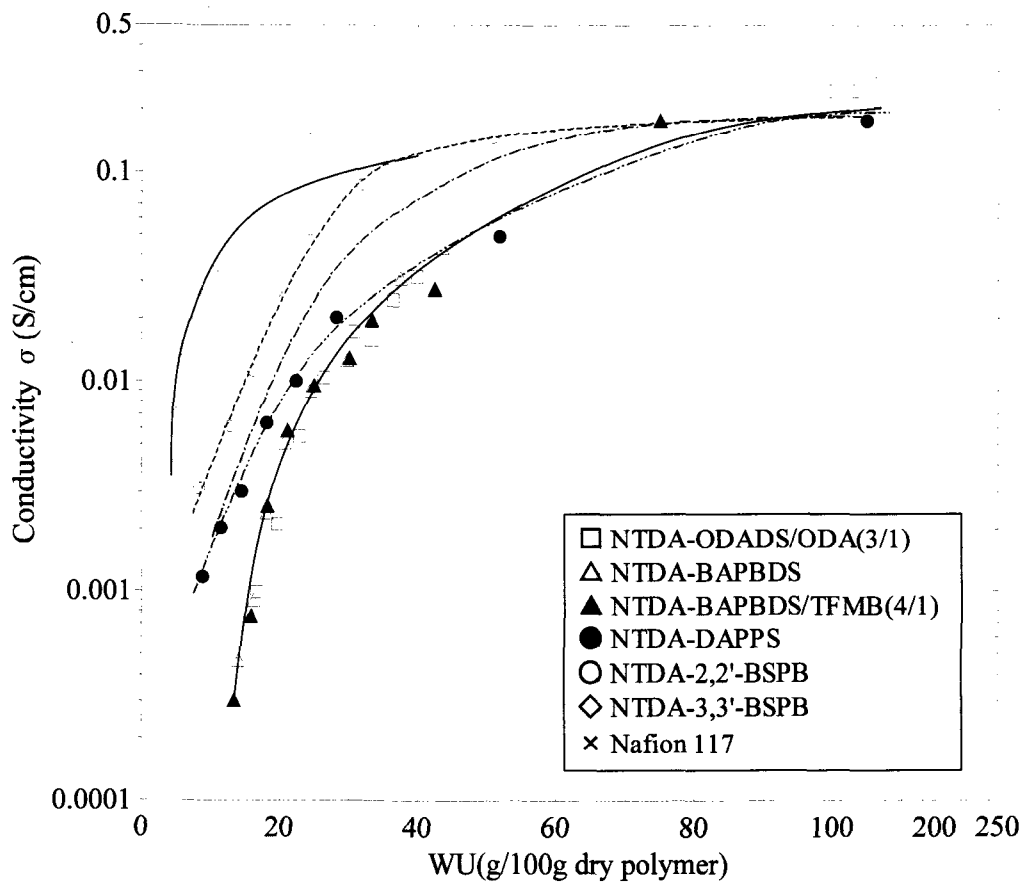


Fig.6 Proton conductivity of SPI membranes as a function of water uptake at 50°C.

で、WU の増加と共に σ は急激に増加した。これは、ナフィオン膜はイオン密度の高いクラスターを有し、プロトン伝導に好都合なイオンリッチなチャンネルを形成しているからである。一方、同じような IEC 値 (2.2-2.7 meq/g) の 3 つの主鎖型 SPI の σ -WU 関係線は、右側に大きくシフトし、ナフィオン膜と同じ σ 値を示すのにかなり大きな WU を必要とした。これは、ナフィオンのようにイオンリッチなドメインをもたないからであろう。側鎖型 SPI は、主鎖型 SPI に比べて、同じ WU で、著しく大きな σ 値を示し、ナフィオンの σ -WU 関係線に近い。特に、NTDA-2,2'-BSPB は、50 °C で 30-50%g/g の中間領域の WU において、ナフィオンに匹敵する 0.1

S/cm の高いプロトン伝導性を示した。このことは、NTDA-2,2'-BSPB のような側鎖型 SPI では、疎水性のポリイミド主鎖骨格部と親水性の側鎖アルコキシスルホン酸部とがマイクロ相分離し、イオンリッチドメインが形成されている可能性を示唆する。

水中では、多くの SPI 膜は、ナフィオン 117 (0.1 S/cm) より大きな σ 値 (0.2 S/cm)

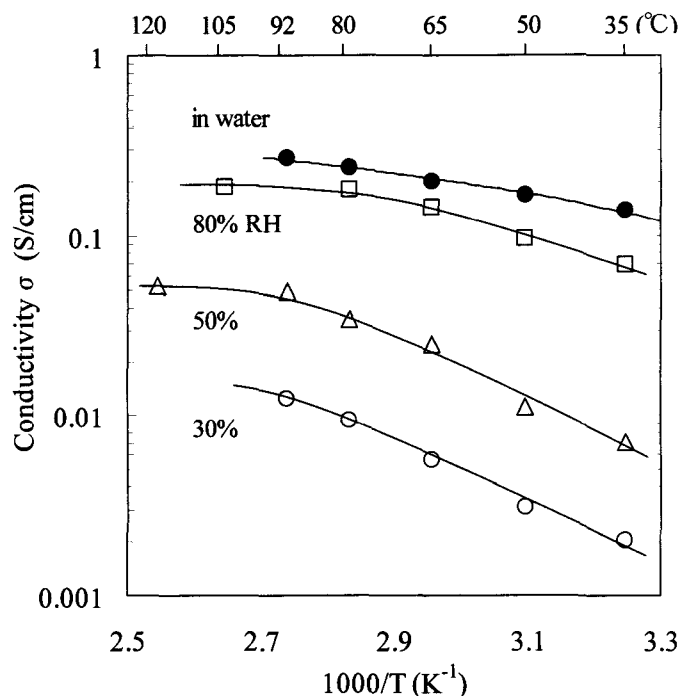


Fig.7 Temperature dependence of proton conductivity for NTDA-2,2'-BSPB.

を示した。十分に水和した状態では、プロトン伝導に必要な水マトリックスが形成されており、 σ の違いは、プロトンキャリア濃度の違いによると考えられる。

NTDA-2,2'-BSPB 膜のプロトン伝導度の温度依存性を Fig.7 に示す。温度の上昇と共に、伝導度は徐々に増加し、その後、ほぼ一定になった。低い RH での伝導度の温度依存性は、80%RH でのそれより少し大きかった。この SPI 膜は、105°C, 80%RH で 0.2S/cm として、120°C, 50%RH で 0.05S/cm とかなり高い伝導度を有し、100°C 以上の温度で 80-50%RH での燃料電池使用に適していると考えられる。

3.4 耐水性と水収着に伴うサイズ変化

SPI 膜の水に対する耐久性（耐水性）は、膜試料を 80°C の脱イオン水に浸漬し、膜強度を失うまでの経過時間により評価した。膜強度の損失の判定基準は、膜を 120° 程度に折り曲げたとき膜が破断するか否かとした。Table 2 に 80°C 水中での WU と耐水性の結果を示す。

主鎖直結型 SPI は、Fig.1 に化学構造を示すように、スルホン酸基がアミノ基の結合しているフェニル環に結合しているタイプ 1 とそれ以外のフェニル環に結合しているタイプ 2 に分類できる。スルホン酸基は電子吸引性の置換基であり、タイプ 2 のスルホン酸ジアミンの塩基性はタイプ 1 より強い。Table 2 は、アミン塩基性が強いほど、そしてエーテル基などフレキシブルな主鎖構造の SPI ほど高温耐水性に優れることを示している。これは、スルホン酸ジアミン残基の塩基性が高いほどイミド環の加水分解が抑制されるため、また、フレキシブルな主鎖ほど水収着に伴う膜膨潤で、高分子鎖の緩和が起こりやすいためと考えられる。タイプ 2 でエーテル結合を 2 つ含むフレキシブルな構造の NTDA-BAPBDS が 80°C で 1000 時間以上の優れた耐水性を有した。一方、タイプ 1 で剛直な構造の BDSA からの SPI は、NTDA-BDSA/ODA(1/1) の例のように、最も低い耐水性を示した。

側鎖型 SPI は、スルホン酸基がアミノ基の結合しているフェニル環にプロポキシ基を介して結合しているため、タイプ 2 と同様またはそれ以上に、ジアミンの塩基性は高く、優れた耐水性を有する。特に、NTDA-2,2'-BSPB は 80°C で 4000 時間以上の、最も高い耐水性を示した。このタイプの SPI は、疎水性のポリイミド主鎖骨格部と親水性のプロポキシスルホン酸基部とがマイクロ相分離構造して、スルホン酸基がリッチなチャンネル構造を形成している可能性が示唆され、高い耐水性は、そのマイクロ相分離構造に起因することが考えられる。

Table 2 IEC, WU and Water stability of various SPI membranes

SPIs	IEC [meq g ⁻¹]	WU ^{a)} [%g/g]	Water stability	
			T[°C]	Time ^{b)} [h]
NTDA-BAPBDS	2.63	107	80	>1000
			100	>350
NTDA-BAPBDS/TFMB(4/1)	2.23	82	80	1440
			100	150
NTDA-BAPBDS/TFMB(1/1)	1.52	-	100	>350
NTDA-BAPBDS/BAPB(4/1)	2.20	73	100	>450
NTDA-ODADS/ODA(3/1)	2.70	-	80	10
NTDA-ODADS/ODA(1/1)	1.95	87	80	25
NTDA-BDSA/ODA(1/1)	1.98	79	80	3
NTDA-BAPFDS/ODA(1/1)	1.71	78	80	26
NTDA-DAPPS	2.09	-	80	200
			100	16
NTDA-2,2'-BSPB	2.89	-	80	>4000
			100	>1300
NTDA-3,3'-BSPB	2.89	-	80	1000
			100	700

a) in liquid water at 80 °C for 5 h.

b) Elapsed immersion time when the samples began to lose the mechanical strength, >: stability test is going on.

室温 70%RH 雰囲気及び水中で平衡に達した SPI 膜の密度 ρ と WU、そして 70%RH を基準としたときの水中での膜のサイズ変化 Δt_c と Δl_c を Table 3 に示す。主鎖型 SPI では、NTDA-BAPBDS や NTDA-BAPBDS/BAPB(4/1) のように、室温 (20°C) 水中でのサイズ変化は等方的であった。側鎖型 SPI では、NTDA-DAPPS は IEC が低く WU も小さく、等方的サイズ変化を示したが、NTDA-2,2'-BSPB と NTDA-3,3'-BSPB は WU も大きく、 Δt_c が 2 程度と大きく、 Δl_c はほぼ 0 であり、膜厚方向に大きく膨潤し平面方向にはほとんど膨潤しない、著しい異方性のサイズ変化を示した。これらの SPI 膜が、異方性の強いモルホロジーを取っていることを示唆しており、今後の研究が必要である。

Table 3 Density, Water uptake and dimensional change of SPI membranes at room temperature

SPIs	IEC [meq g ⁻¹]	RH 70%		in water		Dimensional change	
		ρ (g/cm ³)	WU	ρ (g/cm ³)	WU	Δt_c [-]	Δl_c [-]
NTDA-BAPBDS	2.63	1.399	24	1.274	75	0.16	0.15
NTDA-BAPBDS/TFMB(4/1)	2.23	1.406	25	1.294	67	0.14	0.13
NTDA-DAPPS	2.09	1.405	22	1.305	53	0.10	0.11
NTDA-2,2'-BSPB	2.89	1.438	20	1.142	208	2.20	0.01
NTDA-3,3'-BSPB	2.89	1.402	20	1.130	220	1.80	0.11

3.5. SPI を用いる固体高分子形燃料電池の性能

ナフィオン溶液をあらかじめ含浸させた 2 枚の Pt 触媒担持カーボン電極 (20wt%Pt/Vulcan XC-70(ElectroChem) で SPI 膜を挟んで、ホットプレス (120°C, 65kg/cm², 5min.) し、高分子電解質膜—電極接合体(MEA)を作製した。この MEA を用い単セル (有効膜面積 25 cm², SPI 膜厚 40 μ m) を作製して調べた H₂/O₂ 燃料電池特性を Fig.8 に示す。NTDA-ODADS/ODA(1/1) より NTDA-BAPBDS から作製した MEA の方が高い特性を示し、70°C、0.2Mpa で 1.2 A/cm² の電流密度で、0.5 W/cm² の出力密度を得た。この特性は、ナフィオン膜¹²⁾、PBI-BS 膜⁹⁾、そして NTDA-BDSA/ODA(3/7)膜¹³⁾からの MEA と比較して、遜色のないものであり、今後の展開が期待できる。SPI 溶液を含浸させた Pt 触媒担持カーボン電極を用いた MEA の作製を検討中である。

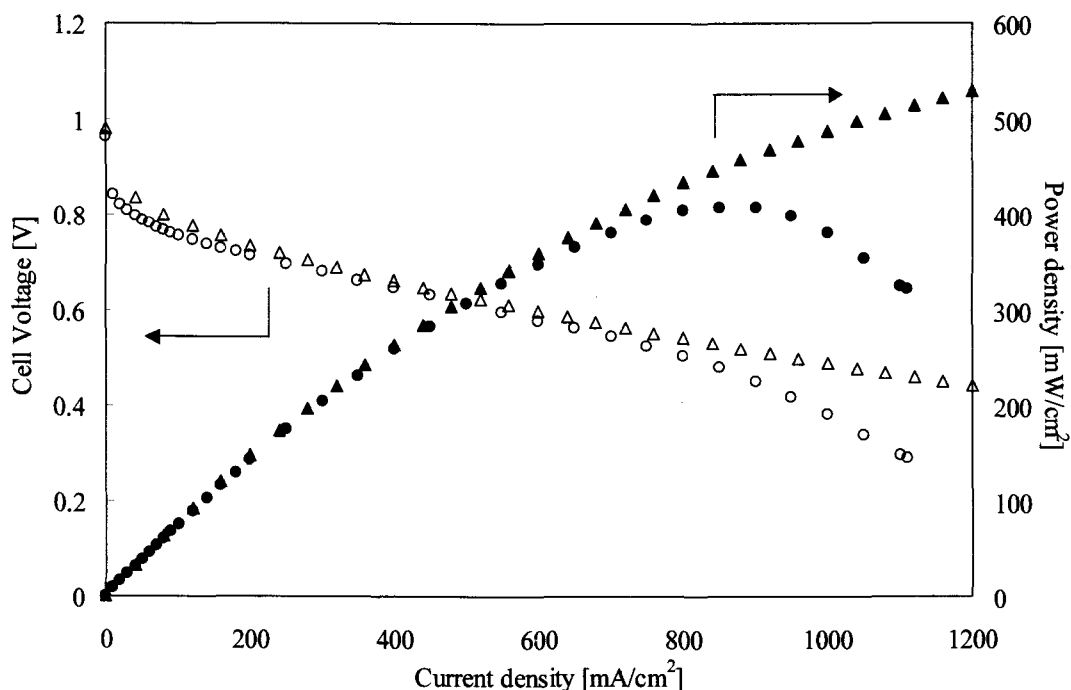


Fig.8 Potential vs. current density for single cell of sulfonated polymer.

4. 結論

- 1) 主鎖直結型と側鎖型の2種類のSPIを合成した。
- 2) よりフレキシブルで塩基性のより強いスルホン化ジアミンからの主鎖直結型のSPI、NTDA-BAPBDSは、BDSA系のSPIに比べ著しく高い耐水性を示した。側鎖型のSPI、NTDA-2,2'-BSPBは、最も優れた耐水性を示し、イオンリッチなドメインの存在が考えられる。
- 3) 側鎖型のSPIは主鎖直結型SPIより低いWUにもかかわらず高いプロトン伝導性を示す。特に、NTDA-2,2'-BSPBは、80-105℃の温度、80%RHで0.2S/cmの高いプロトン伝導性を示し、燃料電池用の高分子電解質膜として応用が期待される。
- 4) NTDA-BAPBDSから作製したMEAは優れた燃料電池特性を示した。

文献

- 1) O. Savadogo, *J. New Mater. Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998).
- 2) M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
- 3) S. Faure, R. Mercier, P. Aldebert, M. Pineri, and B. Sillion, French Patent 9605707 (1996).
- 4) C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, *Polymer*, **42**, 359 (2001)
- 5) N. Cornet, O. Diat, G. Gebel, F. Jousse, D. Marsacq, R. Mercier, M. Pineri, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **3**, 33 (2000).
- 6) J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
- 7) X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 6707 (2002).
- 8) T. Watari, J. Fang, X. Guo, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto and K. Hirano, *Kagakukougaku Ronbunshu*, in press.
- 9) J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa and M. Ogata, *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
- 10) Y. Yin, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *Polym. Prep. Jpn.*, **51**, 2782 (2002).
- 11) Y. Yin, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *Chem. Lett.*, in press. Submitted to *Macromolecules*.
- 12) E. Passalacqua, G. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti, L. Giorgi, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 449 (2001).
- 13) S. Besse, P. Capron, O. Gebel, F. Jousse, D. Marsacq, M. Pineri, C. Marestin, and R. Mercier, *J. New Mater. Electrochem. Systems*, **5**, 109 (2002).