

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

東工大院理工 ○寺司善之・深川清隆・早川晃鏡・柿本雅明、
(株)住化分析センター 末広 省吾・寺田 健二・島田 真一

【緒言】

近年、高発電効率を有し、環境特性に優れた固体高分子形燃料電池が次世代のエネルギー源として注目されている。この燃料電池に用いる高分子電解質膜には、低膨潤性、高プロトン伝導性、耐加水分解性、耐ラジカル性などに優れた低コストな材料の開発が求められている。特に、高プロトン伝導性の発現には、多くのスルホン酸基の導入が必要とされているが、膨潤性が高くなり寸法安定性が低下するという問題がある。一方で、膜中に親水性セグメントと疎水性セグメントによるマイクロ相分離構造を形成させることにより、親水性ドメインがプロトン伝導チャンネル、疎水性ドメインが補強部分として作用することで、膜の強度を保ちつつ高いプロトン伝導性を発現することができると言われている。そこで、本研究では上記のような要求を満たす新しい材料開発を目指し、スルホン酸基を有する親水性セグメントと無置換の疎水性セグメントから成るマルチブロックポリスルホン誘導体の合成を目的とした。また、得られた膜のマイクロ相分離構造とプロトン伝導性の相関についても明らかにすることとした。

【実験】

目的とするマルチブロックスルホン化ポリスルフィドスルホン (MBsPSS-*b*-PSS) の合成を行うため、まず初めに、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) および無置換のポリスルフィドスルホン (PSS) の合成を行った。続いて、それらを混合しさらなる重合を行うことによって目的のポリマーを得た(Fig. 1)。このとき、親水性セグメントの割合を 10 mol% ずつ変えた 10~70 mol% のポリマーを合成した。マルチブロック共重合体との比較のために同様の組成のランダム共重合体の合成を行った。得られたポリマーを NMP に溶解させ、溶媒キャスト法により MBsPSS-*b*-PSS 膜を作成した。また、MBsPSS-*b*-PSS 膜を CH₃COOH、H₂SO₄、H₂O₂ の存在下で酸化させることにより、スルフィド結合のスルホン化を行い MBsPSO₂-*b*-PSO₂ 膜を得た(Fig. 2)。これらのポリマーの構造解析を NMR および IR スペクトルにより行ったところ、全てのシグナルが明確に帰属されたことから目的のポリマーが得られたことが分かった。得られた膜のプロトン伝導性とマイクロ相分離構造を調べるために、二端子法によるプロトン伝導度測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。

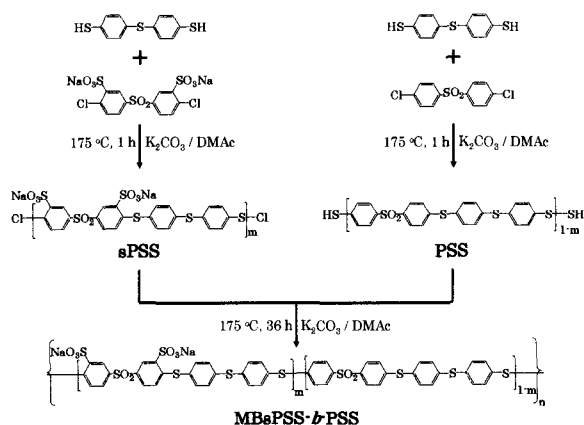


Fig. 1 Synthesis of MBsPSS-*b*-PSS.

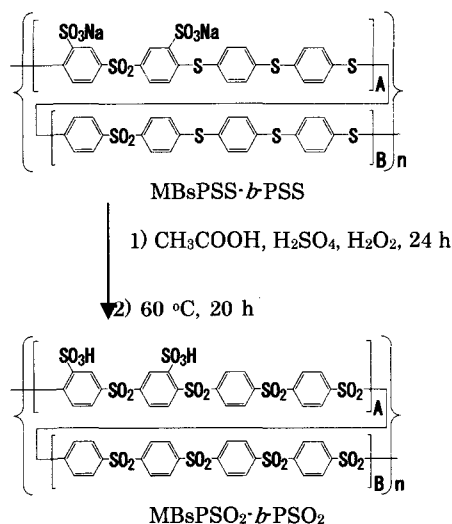


Fig. 2 Oxidation of Multi-block sulfonated poly(sulfide sulfone)-*b*-poly(sulfide sulfone) (MBsPSS-*b*-PSS).

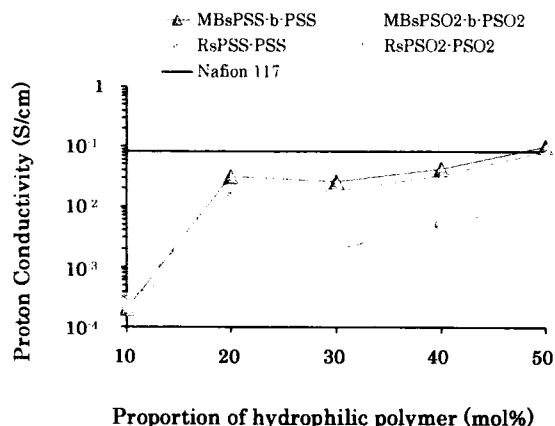


Fig. 3 Proton conductivity of membranes ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 90\%$).

【結果と考察】

MBsPSS-*b*-PSS 膜は、親水性セグメントの割合が 10~50 mol%までは強靱で自己支持性を示した。この MBsPSS-*b*-PSS 膜を酸化させることで得られた MBsPSO₂-*b*-PSO₂膜は含水状態では強靱であったが、乾燥状態ではやや脆弱な膜であった。

Fig. 3 に、温度 80 °C、相対湿度 90%の条件で、作製した膜のプロトン伝導度の測定結果を示した。親水性セグメントを 50 mol%含んでいる MBsPSS-*b*-PSS-50 膜のプロトン伝導度が 0.102 S/cm を示し、現在、高分子電解質膜として一般的に用いられているパーフルオロスルホン酸系膜 (Nafion117 ; 0.80 S/cm) より高い値であった。一方で、MBsPSO₂-*b*-PSO₂のプロトン伝導度が MBsPSS-*b*-PSS の 1/10 程度であった。また、酸化後の膜の相分離サイズが酸化前の膜より小さくなっていた (Fig. 4)。このことから、全ての結合がスルホン結合となることで剛直なポリマーとなり、分子間のパッキング性が高くなることで膜構造の変化に伴いプロトン伝導チャンネルの形状が変わったことに起因すると考えられる。また、MBsPSS-*b*-PSS 膜と、同じ組成のランダム共重合体 RsPSS-PSS 膜についてプロトン伝導度の比較をしたところ、MBsPSS-*b*-PSS 膜の方が RsPSS-PSS 膜よりも、1.4 倍程度高い値を示した。さらに、Fig. 5 に得られた MBsPSS-*b*-PSS-50 膜と RsPSS-PSS-50 膜について TEM による観察を行った結果を示す。この結果から、RsPSS-*b*-PSS-50 膜にはマイクロ相分離構造が観察できなかったのに対し、MBsPSS-*b*-PSS-50 膜には平均周期長が約 20 nm の相分離構造が観察された。このような結果から、ポ

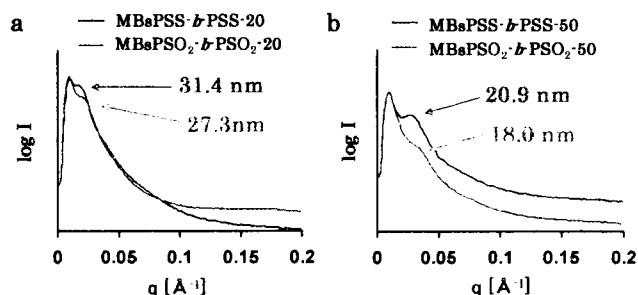


Fig. 4 X-ray line profiles of MBsPSS-*b*-PSS and MBsPSO₂-*b*-PSO₂ membranes

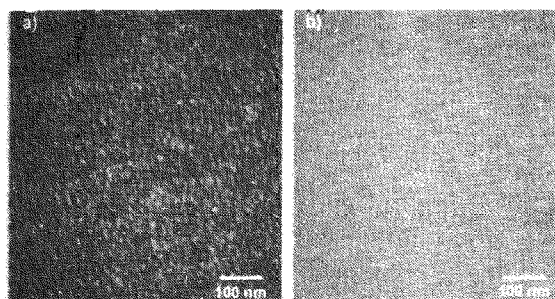


Fig. 5 TEM images of a) MBsPSS-*b*-PSS-50 and b) RsPSS-PSS-50 membranes.

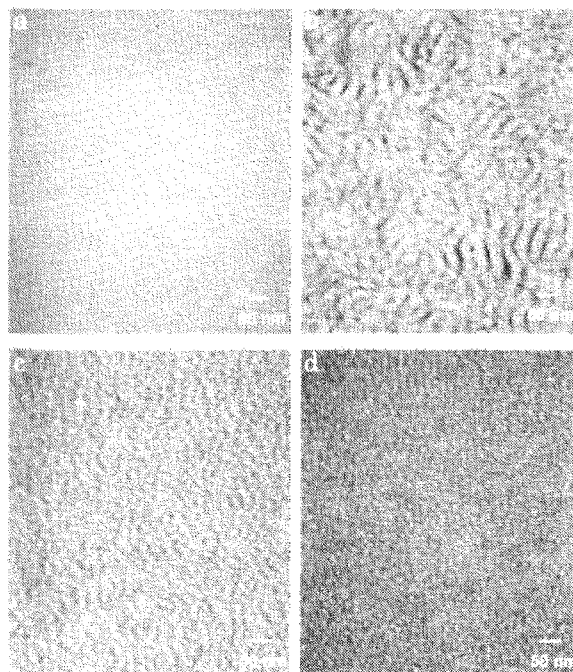


Fig. 6 TEM images of a) MBsPSS-*b*-PSS-10, b) MBsPSS-*b*-PSS-20, c) MBsPSS-*b*-PSS-30 and d) MBsPSS-*b*-PSS-50 membrane.

リマーのマルチブロック化により、マイクロ相分離構造が形成され、プロトン伝導度が向上したことが示唆された。

MBsPSS-*b*PSS 膜において、親水性セグメントの割合によるマイクロ相分離構造及びプロトン伝導度と吸水率の比較を行ったところ、親水性セグメントを 20 mol% 含んでいる MBsPSS-*b*PSS-20 膜が、興味深いことに、より高い IEC 値と吸水性を有する親水性セグメントを 30 mol% 含んでいる MBsPSS-*b*PSS-30 膜よりも優れたプロトン伝導性を示した。また、MBsPSS-*b*PSS-20 膜のマイクロ相分離構造が他の膜と明確な違いを示していることから(Fig. 6)、MBsPSS-*b*PSS-20 膜の膜構造であるラメラ状マイクロ相分離構造が優れたプロトン伝導性を示す構造形態の一例であることが示唆された。

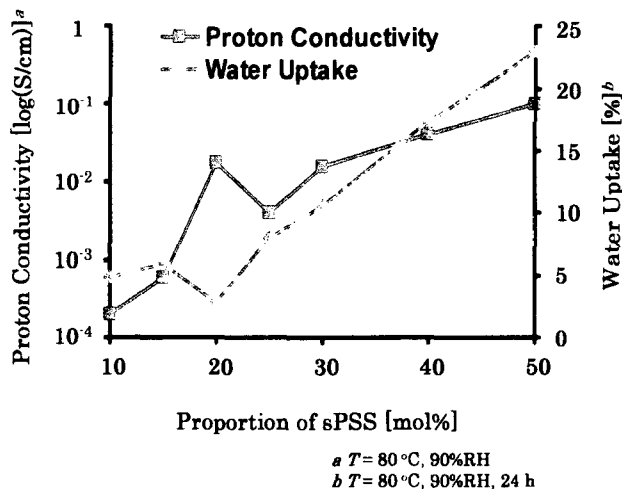


Fig. 7 Proton conductivity and water uptake of MBsPSS-*b*PSS membranes at 80 °C, 90%RH.