

燃料電池用スルホン化ポリイミド電解質膜に与える

ポリマー構造の影響

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域

○茨木 拓、山崎 浩太、田中 学、川上 浩良

要旨

本研究では、スルホン化ポリイミド電解質膜の膜安定性向上を目指し、柔軟なエーテル構造を有する新規スルホン化ジアミンモノマー4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid (BAPBDS)を用いた新たな高分子電解質を合成した。新たに得られた電解質膜は、高いプロトン伝導性を維持しつつ、形状安定性および酸化分解安定性の向上を示した。

緒言

燃料電池は低環境負荷な高効率の次世代エネルギー源として注目されている。なかでも固体高分子型燃料電池(PEFC)は、その低温作動、小型化が可能なことから自動車用、モバイル用に期待されており、幅広く研究されている。PEFCの重要な構成部材である固体高分子型電解質膜には、Nafionに代表されるフッ素系電解質膜の使用が有力視されてきた。しかし、Nafionは高いプロトン伝導性、優れた膜安定性といった利点を持つ反面、100°C以上でのプロトン伝導性の低下、高ガス透過性、高環境負荷、高コストなどの欠点を有しており、実用化への妨げとなっている。そこで、安価で合成が容易であり、高プロトン伝導性を有する炭化水素系電解質膜の研究が進められている[1]。

ポリイミドは良好な熱的・機械的・化学的安定性を有しており、スルホン酸基を導入したスルホン化ポリイミドが高いプロトン伝導性を示すことが報告されてきた。しかし、スルホン化ポリイミドは酸化分解及び加水分解に対する安定性が低いなどの欠点を有しており、現在もそれらの欠点を克服すべく様々な研究がなされている。

当研究室では、代表的なスルホン化ジアミンモノマーである2,2'-Benzidine disulfonic acid (BDSA)の代わりに、スルホン酸基と主鎖構造間にスペーサーを有するジアミンモノマーである3,3'-bis(3-sulfopropoxy)benzidine (BSPB)を用いるなど、ポリマー構造を変化させることで膜安定性の向上を試みてきた[2]。本研究は柔軟なエーテル構造を有する新規スルホン化ジアミンモノマー4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid (BAPBDS)を合成し、BDSAと共重合することで高プロトン伝導性と優れた安定性を示す電解質膜の作製を試みた。

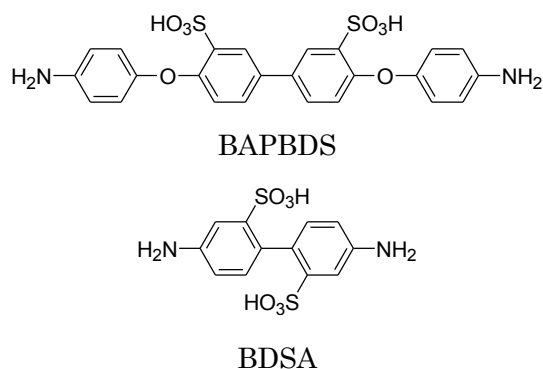


Fig.1 Chemical structures of diamine monomers.

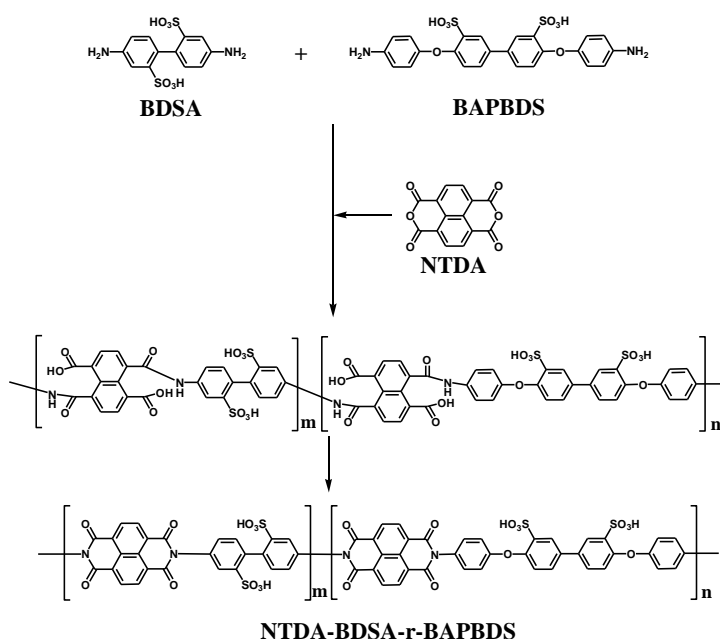
実験

① モノマーの合成 (BAPBDS)

三口フラスコに 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl (BAPB) 11.0 g(30 mmol)を入れ、フラスコをアイスバスで冷やし攪拌しながら濃硫酸 18 ml を少しずつ加えた。硫酸を完全に加えた後、混合液を 0°C で 30 分間攪拌し、BAPB が完全に溶解するまでわずかに加熱した。混合液を再びアイスバスで冷やし、発煙硫酸(60% SO₃) 4.2 ml をゆっくり加えた。発煙硫酸を完全に加えた後、混合液を 0°C で 30 分間攪拌し続け、その後ゆっくり 50°C まで加熱し 2 時間保持した。室温まで冷却後、混合液を 120 g のクラッシュアイスへ注いだ。析出した固体をろ過により回収し、水酸化ナトリウム溶液に溶解させた。生じた塩基性溶液をろ過し、ろ液を濃塩酸で酸性にした。沈殿物をろ過により回収し、イオン交換水とメタノールで洗浄し、90°C で真空乾燥した。得られた BAPBDS の構造は ¹H NMR により同定した[8.04 ppm(2H), 7.49 ppm(2H), 6.83 ppm(4H), 6.75 ppm(4H), 6.65 ppm(4H), 4.99 ppm(4H)]。

② スルホン化ランダムコポリイミド NTDA-BDSA-*r*-BAPBDS の合成

NTDA-BDSA-*r*-BAPBDS の合成スキームを Scheme1 に示す。フラスコに BDSA と BAPBDS をモル比 70/30 あるいは 30/70 で量り取り、*m*-cresol と triethylamine(TEA) を加えて 4 時間 80°C で攪拌し、その後 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride(NTDA)を加えて 120°C で 24 時間攪拌した。TEA と安息香酸を触媒として加えて 180°C で 24 時間攪拌した。ポリマー溶液を放冷後、酢酸エチル中に沈殿精製し、ろ過、洗浄後、80°C で真空乾燥した。

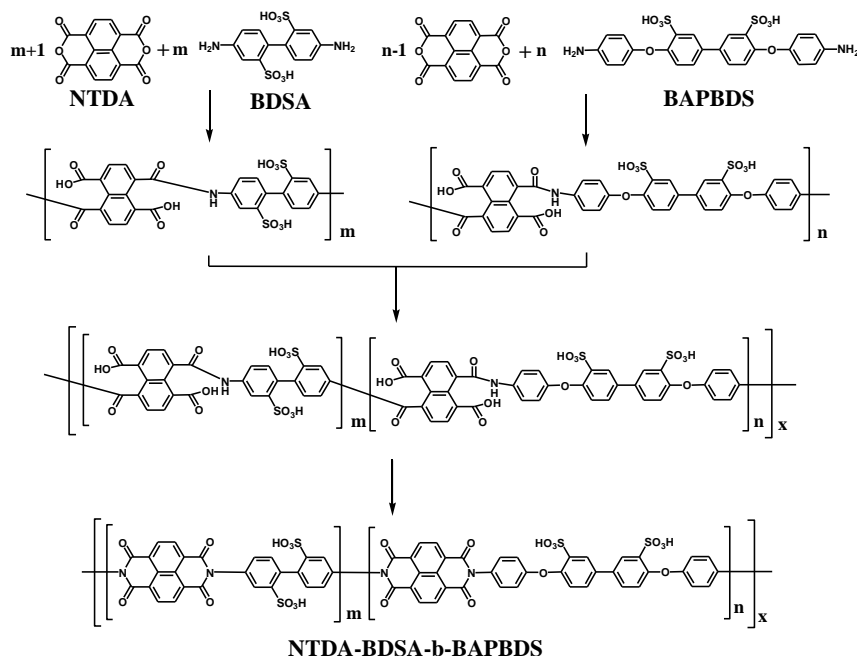


Scheme1. Synthesis of NTDA-BDSA-*r*-BAPBDS

③ スルホン化ブロックコポリイミド NTDA-BDSA-*b*-BAPBDS の合成

フラスコ 1 に BDSA を *m* mol 量り取り、*m*-cresol と Triethylamine(TEA)を加えて 4 時間 80°C で攪拌した。NTDA を *m*+1 mol 加えて 120°C で 24 時間攪拌した。同時にフラスコ 2 に BAPBDS を *n* mol 量り取り、*m*-cresol と TEA を加えて 4 時間 80°C で攪拌し、その後 NTDA を *n*-1 mol 加えて 120°C で 24 時間攪拌した。フラスコ 2 の溶液を

フラスコ 1 に注ぎ入れ、さらに 24 時間 120°C で攪拌した。TEA と安息香酸を触媒として加えて 180°C で 24 時間攪拌した。ポリマー溶液を放冷後、酢酸エチル中に沈殿精製し、ろ過、洗浄後、80°C で真空乾燥した。なお、 $m/n=70/30$ あるいは $30/70$ となるように各モノマーを重合した。



Scheme 2. Synthesis of NTDA-BDSA-*b*-BAPBDS

④ スルホン化コポリイミド膜の作製

合成したポリマー 0.4 g を 10 ml の DMSO に一晩かけて溶解させ、そのポリマー溶液をシャーレに注ぎ入れて平滑にした真空オープン中に設置した。常圧のまま 110°C まで加熱した後、0.1 MPa まで 0.01 MPa/h 程度の速さで減圧して溶媒を蒸発させた。0.1 MPa まで減圧した時点からさらにそのまま 110°C で 12 時間熱処理を行った。作製した膜をエタノールに 4 時間浸して膜を膨潤させ、不純物や残存溶媒を除去した。その後、イオン交換水に 4 時間浸漬してエタノールを除去した。次に、0.1 N HCl に 4 時間浸してスルホン酸基のプロトン化を行い、最後にイオン交換水に 4 時間浸漬させて余分な HCl を除去して、目的のポリイミド固体電解質膜を作製した。

⑤ スルホン化コポリイミドの物性評価

電解質膜のプロトン伝導性評価は、恒温恒湿装置 (小型環境試験器、エスペック社製、SH-221) を用いて温度と湿度を制御し、インピーダンスアナライザー (HIOKI, 3532-50 LCR ハイテスタ) を用い交流インピーダンス法により算出した。電解質膜の酸化分解安定性は、80°C の Fenton 試薬 (3% H₂O₂ 2 ppm FeSO₄) に 15 × 15 mm の膜小片を浸漬し、溶解するまでの時間から評価した。水取り込み量および寸法安定性は、80°C の水中に 1 時間浸漬させ、浸漬前後の重量および寸法変化から算出した。

結果及び考察

¹H-NMR 測定により得られたポリマーの構造を確認した。得られたポリマーは非常に高い粘度を有しており、成膜に十分な高分子量体 ($M_w > 20$ 万) であることが示唆され

た。プロトン伝導、水取り込み量、寸法安定性および酸化分解安定性試験の結果を Table1 にまとめる。ブロック構造を有する NTDA-BDSA-*b*-BAPBDS(70/30)はランダム構造の NTDA-BDSA-*r*-BAPBDS(70/30)と比較して高いプロトン伝導性を示した。これはブロック化により、水を取り込みやすく高いプロトン伝導性を有する BDSA 部位が集まり、効率的なプロトン輸送チャンネルを形成したためと考えられる。一方、NTDA-BDSA-*b*-BAPBDS(30/70)はランダム構造と比べ同程度のプロトン伝導度であり、BDSA よりもプロトン伝導性の低い BAPBDS が多く存在したためにプロトン伝導性の上昇を妨げる結果になったと考えられる。BAPBDS の含有量増加に伴いプロトン伝導性は低下したものの、期待された通り、寸法変化が抑制され、酸化分解安定性も向上していた。すなわち、BAPBDS 骨格が従来使用してきた BDSA 骨格より優れた安定性を有することを意味している。これは、酸化分解安定性の低いスルホン酸基とイミド結合部の距離が離れたことで、側鎖分解に伴う主鎖分解が抑制され、膜形態を長時間維持できたためと考えられる。今後は、ガスバリア性評価等を行うとともに、本研究の知見をもとに、より高いプロトン伝導性、安定性を有する高分子電解質膜の開発を目指す。

Table 1. Properties of sulfonated polyimide membranes.

Polymer	Radical stability ^{a)} [h]	ΔT ^{b)} (%)	ΔL ^{c)} (%)	Water ^{d)} uptake(%)	Proton ^{e)} conductivity (S cm ⁻¹)
NTDA-BDSA- <i>r</i> -BAPBDS (70/30)	2.0	65	30	32	1.1×10^{-1}
NTDA-BDSA- <i>b</i> -BAPBDS (70/30)	1.8	60	15	81	2.7×10^{-1}
NTDA-BDSA- <i>r</i> -BAPBDS (30/70)	5.5	17	15	33	8.8×10^{-2}
NTDA-BDSA- <i>b</i> -BAPBDS (30/70)	5.3	27	18	34	8.2×10^{-2}

a) 3% H₂O₂ 2ppm FeSO₄ at 80 °C.

b) ΔT is the dimensional increase along thickness for a membrane immersed in water at 80 °C.

c) ΔL is the dimensional increase in plane direction of a membrane immersed in water at 80 °C.

d) room temperature.

e) 98 %RH at 80 °C.

結論

柔軟なエーテル構造を有する新規スルホン化ジアミン (BAPBDS)と BDSA を共重合しランダムおよびブロック構造を有する各種スルホン化コポリイミドを合成し、ポリマー構造による電解質膜特性への影響を検討した。BAPBDS を用いることで水取り込み量、寸法変化が抑制され、酸化分解安定性を向上することを示した。

参考文献

- [1] H. A. Hickner, B. S. Pivovar, *Fuel Cell*, **5**, 213-229 (2005).
- [2] K. Yamazaki, M. Tanaka, H. Kawakami, *J. Appl. Memb. Sci. Tech.*, **12**, 7-17 (2010); K. Yamazaki, H. Kawakami, *Macromolecules*, **43**, 17, 7185-7191(2010).