

スルホン酸基含有ポリイミド膜のプロトン伝導性及び水蒸気収着透過特性

研究代表者 工学部 岡本 健一

研究の目的

近年、高効率、無公害な動力源として高分子電解質型燃料電池(PEFC)が注目されており、高性能で低価格な高分子電解質膜(PEM)の開発が必要とされている。現在、PEMとして化学的安定性、機械的強度の優れたNafion117などのペルフルオロスルホン酸系プロトン膜が使われている。しかし、これらの膜は高価であることや100℃以上で連続運転できない、メタノールのクロスオーバーが大きいなどの欠点を持っている。本研究では、従来の膜性能を越えるPEMの開発を目的として、熱安定性の高いポリイミドに注目し、スルホン酸基を多く含むスルホン化ポリイミドを合成し、得られたポリイミドのプロトン伝導性と水蒸気収着透過性を検討した。

研究の成果

Fig.1にスルホン酸基含有ポリイミドの化学構造と合成手順を示す。Naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride(TCND)とスルホン酸基含有ジアミン4,4'-diamino-5,5'-dimethyl-2,2'-biphenyldisulfonic acid(6TS)、4,4'-biphenyldisulfonic acid(DBSA)、4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline(FDA)を溶液縮重合させ、さらに溶液熱イミド化して共重合ポリイミドを合成した。溶媒にはm-クレゾールを用いた。またethylene glycol diglycidyl etherを架橋剤として用い、DABAの-CH₂OHと反応させた架橋膜も合成した。膜に対するプロトン伝導性と水蒸気収着透過性を調べた。

本研究で合成したスルホン化ポリイミドは、TG-MASSスペクトルの結果から270℃でスルホン酸基の分解が始まることが分かった。

Fig.2にTCND-6TS/FDA系ポリイミド膜とNafion 117における水蒸気収着量の活性依存性を示す。水蒸気の過渡的収着・脱着は非フィック型拡散挙動を示した。Fig.2に示すように、水蒸気収着等温線はNafion117と類似の形をしてお

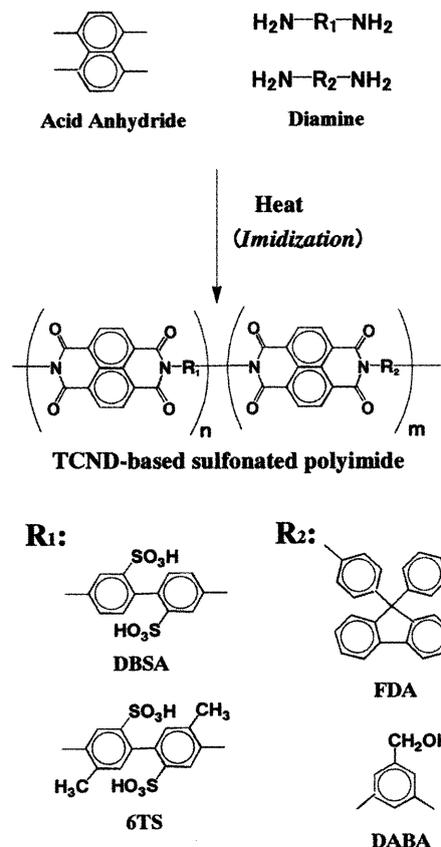


Fig.1 Synthesis of polyimide

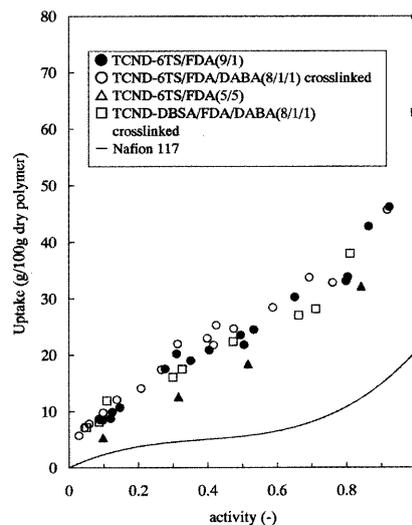


Fig.2 Sorption isotherms of water vapor for TCND based sulfonated polyimide films at 50°C

り、収着量はNafion117に比べ大きかった。しかし、スルホン酸基1個当たりの収着量はこれらのポリマーではほぼ同じであった。架橋・未架橋膜において水蒸気収着量がほぼ同じであることから、架橋による膨潤抑制効果は小さいと考えられる。

Table1に水蒸気収着量と、VP実験で得られた透過係数Pから求めた拡散係数Dを示す。水蒸気のP, DはNafion117に比べ低く、膜の蒸気透過性を抑制することができた。

Table2に105℃における水/メタノールの蒸気透過実験結果を示す。水蒸気の透過係数に比べ、メタノール蒸気の透過係数は低く、メタノール直接型燃料電池(DMFC)において、燃料のクロスオーバーを減少できると期待される。

Fig.3に50℃におけるTCND-6TS/FDA系ポリイミドとNafion117のプロトン伝導度の相対湿度依存性を示す。Table1に示すようにTCND-6TS/FDA系ポリイミドはNafion117より拡散係数が小さいが、プロトン伝導度はNafion117に匹敵するものが得られた。これはTCND-6TS/FDA系ポリイミドの高い水蒸気収着量によるものと考えられる。Fig.4にRH=100%におけるTCND-6TS/FDA系ポリイミドの伝導度温度依存性を示す。20℃~90℃において、温度の上昇とともにプロトン伝導度はほぼ直線的に増加した。TCND-6TS/FDA系ポリイミドは加水分解を起こすため、Nafion117に比べ長期安定性に劣る。今後、膜の耐久性を高める必要がある。

架橋・未架橋膜の収着透過特性およびプロトン伝導性に顕著な違いはみられなかった。現在、異なった架橋タイプのポリイミド膜の合成を検討中である。

結論

本研究で合成したスルホン化ポリイミドはNafion117と同程度の高いプロトン伝導度を示した。Nafion117と比べて水蒸気収着量は大きく、透過係数Pは低かった。架橋膜と未架橋膜において、収着透過特性およびプロトン伝導性に顕著な違いはみられなかった。

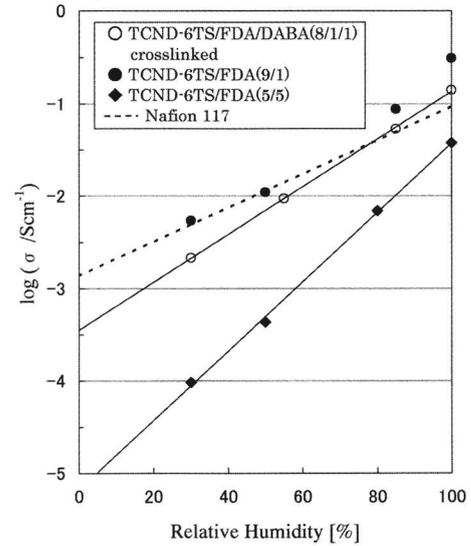


Fig.3 Relative Humidity dependance of proton conductivity for sulfonated polyimide

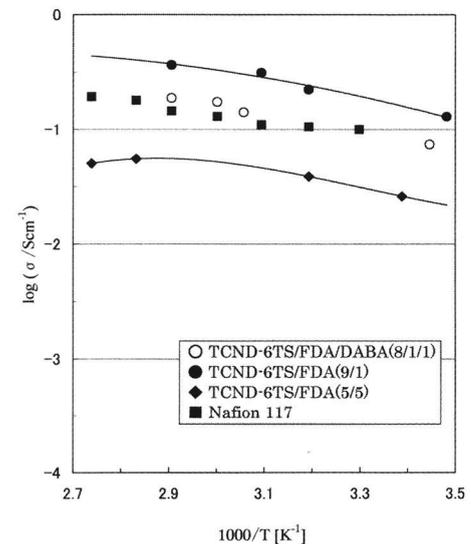


Fig.4 Temperature dependence of proton conductivity for sulfonated polyimide(RH=100%)

Table 1 Water-Vapor Sorption and Diffusion Date

Polyimides	T[°C]	Uptake	[10 ⁻⁷ cm ² /s]	[10 ⁵ Barrer]
TCND-6TS/FDA(9/1)	50	23	3.3	3
TCND-6TS/FDA/DABA (8/1/1)crosslinked	50	24	3.3	2.8
Nafion117	30	5.1	21	13

Activity0.5,Uptake is in g/100g dry polymer

Table2 Vapor-permeation result of Polyimide films (Temp.=150℃)

Polyimide	Feed	QI	
		[kg.μm/m ² -h]	[×10 ³ Barrer]
BPDA-DBSA	H ₂ O	77	35
	MeOH	2.2	0.65
BPDA-DBSA/FDA (9.5/0.5)	MeOH	2.1	0.55
	MeOH	4.9	1.3
TCND-DBSA/FDA /DABA(8/1/1)	(H ₂ O)	168	80
	MeOH/H ₂ O 9/91(wt%)	(MeOH)	3.3
			17

産業技術への貢献

Nafion117膜と同等のプロトン伝導性を示し、高温で使用可能な芳香族炭化水素固体電解質膜の開発の指針を得ることができた。さらに、連続使用に耐えうる耐久性をもたせることができれば、固体高分子型燃料電池の経済的実用化のブレークスルーとなり、産業界に与えるインパクトは大きい。

研究発表

- 1) 渡利竜也、田中一宏、喜多英敏、岡本健一：スルホン酸基含有ポリイミドの合成とイオン伝導性及び膜透過物性；高分子学会第49回高分子討論会予稿集, p3495, 2000.9.27
- 2) T. Watari, H. Kita, K. Okamoto: Gas and vapor permeation properties of polyimides containing sulfonic acid groups; ACS 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 350, 2000.12.15

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
岡本 健一	工・機能材料工学	教授
喜多 英敏	工・機能材料工学	助教授
田中 一宏	工・機能材料工学	助教授
吉野 真	工・機能材料工学	助手
房 建華	工・機能材料工学	VBL非常勤研究員
渡利 竜也	理工・環境共生工学	D1

連絡先

電話 0836-85-9660 (ダイヤルイン)
 FAX 0836-85-9601 (学科事務室)
 E-mail: okamotok@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp