ポリイオンコンプレックスを用いた プロトン伝導膜の作製とそのイオン伝導特性

鎌田雅也*, 梅田 実*, 山田明文*, 内田 勇**

*長岡技術科学大学 工学部 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

**東北大学大学院 工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

Proton Conductive Membrane Based on Polyelectrolyte Complex : Preparation and Its Ionic Conductivity

Masaya KAMADA*, Minoru UMEDA*, Akifumi YAMADA* and Isamu UCHIDA**

*Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology (1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188)

**Graduate School of Engineering, Tohoku University (07, Aramaki-Aoba Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579)

We have developed a novel proton-conduction film by recasting an aqueous solution comprising an acid polymer and a base polymer. This technique is called the polyelectrolyte complex method, in which a film is generally formed by using a concentrated acidic solution, because it is hard to obtain a stable one from a neutral solution. First, poly(sodium-*p*-stylenesulfonate) (PSSNa) was partially changed to a proton form (PSS) by using cation exchange polymer beads prior to the blending with polyethyleneimine (PEI). By using thus-prepared neutral aqueous blend solution, it has been possible to prepare a stable polyelectrolyte complex film that demonstrates a higher ionic conductivity than that of Nafion. This report also describes ionic conductivity dependence on a SS/EI mole ratio and acid-activation processes of the film.

Key Words : Proton Exchange Membrane, Polyelectrolyte Complex, Polymer Blend, Proton Conductivity

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、小型で軽量の電源として大きく注目されている^{1),2)}。とりわけ、固体高分子電解質膜の研究はPEFCの発展において中心的な存在³⁾であり、多くの研究でパーフルオロ骨格の側鎖にスルホ基が化学結合したナフィオンTMが用いられている⁴⁾。しかしながら、ナフィオンTMの導電率は実用上の利用において必ずしも満足いくものではなく、さらにフッ素系ポリマーの使用は固体高分子電解質膜のコストを増加させてしまう^{5)~8)}。固体高分子電解質膜を開発する上で最近の研究の狙いは、フッ素系ポリマーを有しない化学構造で高い導電率を達成することにある^{9)~11)}。このような目的のため多くの材料系が試されており、具体的にはナフィオンとシリカ混合物¹²⁾、固体酸¹³⁾、フラーレン誘導体¹⁴⁾などが作製されている。一方、ポリマーブレンド技術によるプロトン伝導膜が報告されているが^{15),16)}、ブレンドした高分子の導電率はナフィオンTMのそれよりも高くない。

我々はポリマーブレンドによるイオン伝導体の研究を行っており¹⁷⁾、本研究においては水溶液から製膜する方法を開発した。一般に、プロトン酸基を有するポリマーをキャストした膜は水に可溶であるためプロトン伝導膜としての機能を持たない。しかしながら、ポリイオンコンプレックスによる架

橋構造を形成させることで、水に対して不溶の膜を作製することが可能と考える(図1参照)。ポリイオンコンプレックスは、荷電あるいは不荷電を連鎖に有する高分子であるポリカチオンとポリアニオンのクーロン相互作用力にて形成される¹⁸⁾。この相互作用力は酸性基や塩基性基によって変化するが、通常、結合エネルギーは数~数百 kcal/mol である。形成したポリイオンコンプレックスは吸湿性、透水性、イオン伝導といった興味ある性質を持つようになり、従来から水系溶媒に対して不溶になることがよく知られている。ところが、ポリイオンコンプレックスは3元溶媒(たとえば塩酸-水-

Fig. 1 Concept of the new proton-conduction film prepared by polyelectrolyte complex technique.

ジオキサン)¹⁹⁾を用いてようやく溶解させることができる。しかし、3元溶媒は強酸を含むために簡便な製膜を行うことができない。そこで本研究では、水溶液系からの簡便なポリイオンコンプレックス膜の作製を試み、イオン伝導に及ぼす諸条件について検討を行った結果を報告する。

2. 方 法

2. 1 膜の作製

酸性ポリマーにポリスチレンスルホン酸ナトリウム(数平均分子量:70000, 以下 PSSNa), 塩基性ポリマーにポリエチレンイミン(数平均分子量:50000~100000, 以下 PEI)を用いて、10 wt%の水溶液に調製した。キャスト溶液作製前に PSSNa 水溶液をイオン交換樹脂ビーズ(ムロマテクス: HCR-W 2)によりイオン交換した後、ろ過してポリスチレンスルホン酸(以下 PSS)水溶液を得た。キャスト溶液は、これらの水溶液を異なる SS/EI(モル比)で混ぜ合わせて作製した。膜は、ポリエステルフィルムを基盤としてキャスト溶液を滴下し、常圧下、温度 40°C、湿度 90%で乾燥させて作製した。製膜後に特に断らない限り 1 N の塩酸水溶液に浸漬し、後処理を行った後、純水にて 2 回洗浄してから純水中で保存した。

2. 2 導電率測定

膜厚は、触針式段差膜厚計(東京精機: SURFCOM 130 A)を用いて測定した。膜の導電率は、Au 電極(電極面積 0.01 cm²)の間に作製した膜をネジマイクロメーターで挟み、交流インピーダンス測定(Solortron: 1260/1287)により膜抵抗を測定し、次式から膜厚方向の導電率を算出した。

$$\sigma = d / (A \cdot R) \quad \text{.....(1)}$$

式中、 σ は導電率[S/cm], d は膜厚[cm], A は面積[cm²], R は抵抗[Ω]を表わす。なお、測定は 23 $\pm$ 1°Cにて行った。

3. 結果と考察

3. 1 ポリイオンコンプレックス膜の作製

PSSNa のイオン交換は、次のようにして行った。10 wt% PSSNa 水溶液に溶解している PSSNa の重さに対して 10 倍量のイオン交換樹脂ビーズを添加し、ホットスターラーにて約 40°Cで 30 分間かく拌した後、吸引ろ過してイオン交換した。pH メーター(YOKOGAWA: PH 8111-J)により得られた水溶液の pH を調べたところ、イオン交換回数が 0 回では pH $\approx$ 7.0, 1 回では pH $\approx$ 2.4, 2 回では pH $\approx$ 1.2 と pH 変化が観測された。このことから、ナトリウムがプロトンに交換されていることを確認した。イオン交換した PSS 水溶液を用いて、EI とのモル比を 2 とし、キャスト製膜後の酸処理時間を 5 時間行って膜を作製し、導電率の測定を行った。作製した膜の写真を図 2 に示す。ただし、イオン交換を 2 回行った PSS 水溶液を用いた場合、キャスト液作製の時に沈殿物を生成したため(図 3 (C)参照)、上澄み液を用いて膜を作製した。これらの結果を表 1 にまとめる。pH の変化にともなう導電率の変化は見受けられず、ほぼ一定であった。し

Fig. 2 Photograph of the prepared film.

Fig. 3 Photographs of the prepared blend solution. (A) Ion exchange time of PSSNa by cation exchange polymer beads prior to the blend: 0, (B) 1, and (C) 2.

Table 1 Relationship between pH of 10 wt% PSS solution and conductivity of film prepared using the solution. Mole ratio: SS/EI=2.

Ion exchange times	pH	Blend solution	Film quality	Conductivity/S $\cdot$ cm ⁻¹
0	6.8	Transparent	Curl	0.123
1	2.4	Cloudy	Good	0.118
2	1.2	Precipitation formation	Weak in strength	0.123

かし、先述したようにイオン交換回数が2回では沈殿を生成してしまい、また、0回では酸処理における膜の反り返りが著しいことから、酸による後処理を行う前の構造は図4に示すようになっているものと考えられる。すなわち、(A)pHが高い場合では、PSSNaとPEIが全く結合していないため、酸処理により急激に化学構造に対して大きな負荷を生じさせてしまい反り返りを著しくしたものと考察される。一方、(C)pHが低い場合では、PSSNaのナトリウムが多くのプロトンに交換されてPSSHになることでPEIと結合し、ポリイオンコンプレックスが形成されたため沈殿を生成したと考えられる。これに対して(B)では、両者の中間のポリイオンコンプレックス前駆体を形成していると考えられる。

SEMによる膜の表面観察を行ったところ、図5に示す表面状態を観察した。図3(A)のキャスト溶液を用いて製膜した膜の表面(図5(a))では膜表面全体に網目模様を観察したが、酸処理後の表面(図5(a'))では網目模様が消えて滑らか

な表面状態になっている。観察された網目模様の消失は、膜の反り返りを著しくすること起因するものであると考えられる。一方、図3(C)のキャスト溶液を用いて製膜した膜の表面(図5(c))では、上澄み溶液中に存在するわずかな沈殿物が表面に散乱していることを観察した。この膜中に存在する沈殿物が、膜を脆くする原因であると考察される。これらに対し、プレカーサを含むと考えられる図3(B)の溶液を用いて製膜した膜の表面(図5(b))は非常に滑らかなであり、また、酸処理後の表面(図5(b'))も同様に滑らかなことを観察した。このことから、イオン交換を1回行うことで酸処理における膜の化学構造への負荷を軽減させることになり、製膜性を向上させるものと考えられる。

これらのことから、以下の実験ではイオン交換回数を1回行った図3(B)溶液を用いた。

3. 2 組成の検討

EIに対するSSのモル比を1, 1.5, 2, 2.5, 3と変化

Fig. 4 Structural difference in as-recasted polyelectrolyte complex film by using PEI in combination with (A) PSSNa, (B) PSSNa partially changed to proton form, and (C) PSSNa further changed to proton form.

Fig. 5 SEM Photographs of the as-recasted polyelectrolyte complex film by using PEI in combination with (a) PSSNa, (b) PSSNa partially changed to proton form, and (c) PSSNa further changed to proton form. (a'), (b'), (c') represent SEM photographs after the acid activation.

させてキャスト製膜した後、酸による後処理を行った膜の導電率測定を行った。その結果を図6に示す。また、図3(B)のキャスト溶液を用いて作製した膜の酸処理前の構造と酸処理後の構造を図7に示す。作製した膜はすべて水に不溶であったことから、緒言でも述べたように従来からよく知られたポリイオンコンプレックスの特徴を示しており、酸による製膜後処理は図7に示されるイオン交換にもとづき、網目構造の増加を引き起こしていると考えられる。また、図6においてモル比が1のとき、導電率がゼロに近い値となっていることから、SSとEIは1対1で結合していると考察される。

図6からモル比の上昇にともない導電率が向上することが分かり、モル比2.5以上において導電率が飽和することも分かる。ここで、モル比が2以上の膜の導電率は、同様に測定したナフィオンTMの導電率と同等以上の値を示した。導電率が向上したことについては、EIユニットに対しSSユニットが過剰に存在することにより、イオン伝導サイトであるフリーな $-\text{SO}_3\text{H}$ が増加したためと考えられる。しかし、モル比が2.5以上の膜は壊れやすい膜になってしまったことから、膜中にPSSHを多く含むことにより、イオン結合密度が小さくなり強度が弱まったと考察される。以上のことから、以下の実験ではキャスト溶液の作製においてSS/EIのモル比を2とする。

Fig. 6 Conductivity dependence on SS/EI mole ratio at the polyelectrolyte complex film. Sample thickness is about 40–90 μm .

膜厚を25 μm , 50 μm , 90 μm と変化させて作製した膜の導電率測定を行った。ここでは、酸処理時間を5時間とした。その結果を図8に示す。膜厚が約25–100 μm の間において導電率は、ほぼ一定値を示す。もし、膜厚の変化により伝導率が変化するならば、酸処理によって膜の内部と表面で組成の違いを有することになり、不均一な膜になっていると想定される。しかしながら、本研究では膜厚による導電率の変化が見られないことから、均一な組成を持つ膜になっていると考えられる。

3.3 製膜後処理の検討

製膜後の酸処理に使用する酸をHCl, H_2SO_4 , HNO_3 と変えて後処理した膜の導電率測定を行った。ここで酸濃度はすべて1 Nとし、酸処理時間を5時間とした。その結果を図9に示す。酸処理をHClと H_2SO_4 で行うと高い導電率を示すのに対して、 HNO_3 ではその半分程度となった。HClや H_2SO_4 では、ナトリウムがプロトンにイオン交換されるため高い導電率になったと考えられるが、 HNO_3 については硝酸特有の強い酸化力の影響が、高分子を劣化させたものと考察される。

塩酸による酸処理時間を1分から6時間の間で変化させて作製した膜の導電率測定を行った。その結果を図10に示す。図中で変化させた時間の範囲では導電率にほとんど差は見ら

Fig. 8 Conductivity dependence on thickness of the polyelectrolyte complex film. SS/EI=2.

Fig. 7 Schematic illustration of structural change and $-\text{SO}_3\text{H}$ formation in the precursor film of Fig. 4(B) by the acid activation.

Fig. 9 Conductivity dependence on acid used in the activation process. SS/EI=2. Sample thickness is about 30–65 μm .

Fig. 10 Conductivity of the polyelectrolyte complex film versus activation time. SS/EI=2. Sample thickness is about 30–50 μm .

れなかったことから、この時間ではイオン交換が十分に進行した膜が得られていると考えられる。なお、処理時間が0分の場合は水に可溶であるためプロトン伝導膜としての機能を発揮しない。以上のことから、数分程度の酸処理を行うことで、図1に示すようなポリイオンコンプレックスを形成していると考えられる。

酸処理後の膜を純水にて5～10秒ほど水洗した後、2回目の水洗処理時間を変化させて導電率測定を行った。このときの膜厚は約50 μm であった。その結果を図11に示す。この洗浄で浸漬時間を5秒から30分に変化させたが、導電率はほぼ一定であった。もし、膜中に酸処理に使用した塩酸が残っているのであれば、塩酸による導電率の寄与が想定される。しかし、モル比が1の膜に対して数秒の水洗浄を2回行った後、導電率測定をしたところ、図6に示したように導電率はゼロに近い値となったことから、この条件下において塩酸に由来する不純物は膜内部に存在しないと考えられる。洗浄による影響は膜厚にも依存すると思われるが、100 μm

Fig. 11 Conductivity of the polyelectrolyte complex film versus rinse time after the acid activation. SS/EI=2. Sample thickness is about 50 μm .

以下の膜に対しては、5～10秒程度の水洗浄を2回行うことで充分であると考えられる。

4. 結 言

PSSNaを一部プロトン交換する(10 wt%水溶液のpHを3近傍)ことで、PEIとのポリイオンコンプレックスの作製を水溶液から行うことができ、また膜質を向上できることが分かった。また、EIに対するSSのモル比を2以上とすることで市販のナフィオン™と同等の導電率となることを見出した。膜厚による導電率の変化が観測されないことから、均一な組成を持つ膜になっていることが分かった。さらに、酸処理に用いる酸は1 Nの塩酸あるいは硫酸が望ましいことも分かった。また、酸処理を数分行うことで目的とするポリイオンコンプレックスを形成し、水洗浄による影響では膜厚が100 μm 以下であれば数秒の水洗浄を2回行えば十分であることが分かった。

なお本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(B) (No. 14350450), 同萌芽研究(No. 14655316), 新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体高分子形燃料電池要素技術等のプロジェクト」の助成を得て行われた。

(Received May 13, 2003; Accepted October 31, 2003)

文 献

- 1) H. P. Dhar; *J. Electroanal. Chem.*, 357, 237 (1993)
- 2) M. Jacoby; *Chem. Eng. News* (June, 1999)
- 3) G. Pourcelly and C. Gavanch; *Proton Conductors, Solids, Membranes, Gels-Materials and Devices*, ed. P. Colomban (Cambridge University Press, Cambridge, 1992)
- 4) J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma and D. D. DesMaréau; *J. Electrochem. Soc.*, 145, 107 (1998)
- 5) T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld; *Solid State Ionics*, 60, 199 (1993)
- 6) Y. Stone, P. Ekdunger and K. Simonsson; *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1254 (1996)
- 7) F. Opekar and D. Svozil; *J. Electroanal. Chem.*, 385, 269 (1995)

- 8) M. Cappadonia, U. Linke, K. M. Robinson, J. Schmidberger and U. Stimming ; *J. Electrochem. Soc.*, **405**, 227 (1996)
- 9) C. Hasiotis, Li. Qingfeng, V. Deimede, J. K. Kallisis, C. G. Kontoyannis and N. J. Bjerrum ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A 513 (2001)
- 10) X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones and J. Roziere ; *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997)
- 11) J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell and M. Litt ; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L 121 (1995)
- 12) P. L. Antonucci, A. S. Arico and V. Antonucci ; *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999)
- 13) S. M. Hail, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm and R. B. Merle ; *Nature*, **410**, 910 (2001)
- 14) K. Hinokuma and M. Ata ; *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 442 (2001)
- 15) R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson and G. L. Nelson ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1677 (2000)
- 16) L. Hong and N. Chen ; *J. Polym. Sci.*, Part B **38**, 1530 (2000)
- 17) M. Umeda, S. Kishioka, A. Yamada and I. Uchida ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 680 (2003)
- 18) H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges ; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* "Polyelectrolyte Complexes", p. 720 (Wiley-Interscience, New York, 1988)
- 19) H. Akahoshi, S. Toshima and K. Itaya ; *J. Phys. Chem.*, **85**, 818 (1981)
- ~~~~~