

アルキルスルホン化ポリイミド薄膜の吸湿挙動の X 線散乱および赤外吸収による解析とプロトン伝導性

Water sorption and proton conductivity in alkyl sulfonated polyimide thin films

名大院工¹, 北陸先端大², 名大 VBL³, °後藤 峻介¹,

原 光生¹, 小野 祐太郎², 長尾 祐樹², 永野 修作³

Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.¹, JAIST², Nagoya Univ. VBL³ °Ryosuke Goto¹,

Mitsuo Hara¹, Yutaro Ono², Yuki Nagao², Shusaku Nagano³

E-mail: snagano@apchem.nagoya-u.ac.jp

【緒言】我々は、耐薬品性や耐熱性に優れるポリイミド骨格を持つアルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)の薄膜が、加湿下にて基板に対して平行なラメラ構造を形成し、面内方向に高いプロトン伝導性を示すことを報告している¹⁾。本研究では、ASPIの加湿下で高伝導性が発現する因子の考察を目的とし、吸湿過程の水分子吸着とプロトン解離の関係を湿度制御下赤外吸収スペクトル測定により解析した結果を報告する。

【実験】湿度制御下 *in-situ* 赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定により吸湿過程の ASPI 薄膜中の吸着水およびスルホ基の分子状態を解析した。また、湿度制御下 *in-situ* 水晶共振子マイクロバランス(QCM)測定により ASPI 薄膜の吸湿量を測定し、ASPI 薄膜中のスルホ基あたりの吸着水分子の数を算出した。

【結果と考察】*in-situ* FT-IR 測定より得られたスペクトルを Figure 2 に示す。水分子の OH 変角振動由来の吸収が 1640 cm^{-1} に観察された²⁾。加湿に伴って、その吸光度が増大していることから、ASPI 薄膜が吸湿していることがわかる。プロトンが解離 (またはオキソニウムイオンと結合) したスルホ基 (SO_3^-) の $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 対称伸縮振動 $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ に帰属される吸収²⁾が $1040 \sim 1030\text{ cm}^{-1}$ に、プロトンが解離していないスルホ基 (SO_3H) の $\text{S}-\text{O}$ 伸縮振動 $\nu(\text{S}-\text{O})$ に帰属される吸収²⁾が 915 cm^{-1} に観測された。これら 2 つの吸収ピークの吸光度を相対湿度に対してプロットした図を Figure 3(左軸)に示す。これらの吸収は、相対湿度に依存して吸光度が変化していることがわかる。 $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ に由来する吸収は、0% RH から 30% RH にかけて吸光度が急峻に増加し、30% RH 以上でその増大量が徐々に小さくなり、60% RH でほぼ一定になった。一方で、 $\nu(\text{S}-\text{O})$ に由来する吸収は、 $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ と逆に減少する挙動を示した。

本結果より、30% RH にてスルホ基のプロトンはほとんど解離し、60% RH にてほぼ飽和に達していると推察できる。また、吸着等温線の挙動と合わせて考えると、吸着初期の水分子がスルホ基近傍に選択的に吸着しており、吸着によってプロトンがスルホ基から即座に解離することを示している。相対湿度に対する λ のプロットを Figure 3(右軸)に合わせて示した。これより、プロトンの解離は、スルホ基あたり水分子が 3 個程度配位したところで飽和することが明らかである。

以上の結果から、水分子の吸着とスルホ基のプロトン解離の関係を考察した。まず、水分子がスルホ基近傍に選択的に吸着し、その水分子によってプロトンがスルホ基から解離される。そして、水分子が 3 個程度配位したところで飽和、スルホ基は定常状態となり、スルホ基が保有しているほぼ全てのプロトンは水層へ放出される。当日は ASPI 薄膜の分子組織構造とプロトン伝導度の結果を合わせて議論する。

1) Y. Nagao et al., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 6895.

2) R. Buzzoni, et al., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 11937.

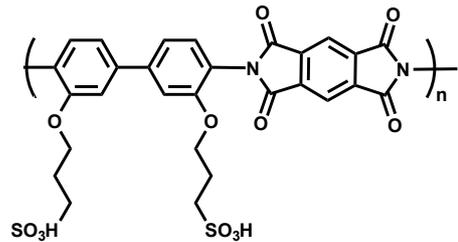


Figure 1. Chemical structure of ASPI

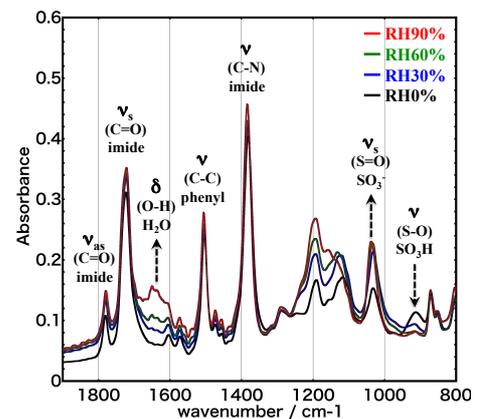


Figure 2. *in-situ* FT-IR under humidity control absorption spectra of an ASPI thin film at 0, 30, 60 and 90% RH conditions.

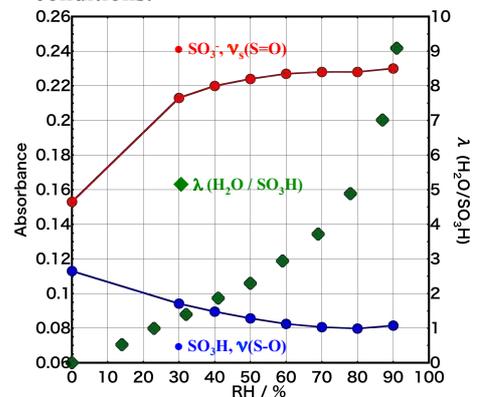


Figure 3. Relative-humidity-dependent absorbance of $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ (red circle), $\nu(\text{S}-\text{O})$ (blue circle) and $\lambda(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H})$ (green square) in an ASPI thin film.