

論文

ポリベンゾイミダゾールを利用した水酸化物イオン伝導性材料の開発

Development of Hydroxide Ion Conducting Materials Utilizing Polybenzimidazole

舟橋 恵美¹⁾
Emi Funahashi松本 幸三²⁾
Kozo Matsumoto

■Abstract

Two polybenzimidazole-derived cationic polymers were synthesized, and their chemical and physical properties were investigated to develop hydroxide ion conducting materials for anion exchange polymer membrane fuel cells (AEMFC). One was poly(methylbenzimidazolium iodide) (PBI-E-3.8MI), which was synthesized by N-methylation of polybenzimidazole having ether oxygen (PBI-E). The other was polybenzimidazole having propyltrimethylammonium bromide groups (PBI-DB-1.4TAB), which was synthesized by introduction of propyltrimethylammonium groups on the imidazole nitrogen. PBI-E-3.8MI showed high thermal stability but low alkaline resistance with low anion exchange ability. On the other hand, PBI-DB-1.4TAB exhibited moderate thermal stability but high alkaline resistance with high anion exchange ability. PBI-DB-1.4TAB film also showed good ionic conductivity under alkaline conditions along with a good mechanical strength. These results suggested that PBI-DB-1.4TAB can be a good candidate as hydroxide ion conducting materials for AEMFC.

Key Words: Fuel cell, Anion exchange, Benzimidazole, Ion conduction, Hydroxide ion

1. 緒言

水素と酸素から水を生成する反応で電気エネルギーを取り出すことができる燃料電池は、高効率でクリーンな発電装置として多方面での利用が進められている¹⁾。特に低温稼働型の高分子膜形燃料電池 (PEFC) は、自動車や家庭用発電機、宇宙開発などの様々な分野で実用化されている。PEFCは電池内部の電解質膜中をプロトン (H⁺) が伝導することで電池として機能する。しかしながら、電解質が強酸であるため金属触媒が腐食しやすいことから腐食に強い白金などの希金属系触媒使用する必要があり高コスト化の問題を抱えている²⁾。これに対して近年、電解質膜中を水酸化物イオン (OH⁻) が伝導することで発電するアニオン交換膜形燃料電池 (AEMFC) が注目されている^{3,7)}。AEMFCは電解質が塩基性で鉄やニッケルなどの卑金属触媒を使用でき低コスト化が可能となることから、次世代の燃料電池として期待されている。しかしながら電池に不可欠な水酸化物イオン伝導材料の開発は立ち遅れている。

本研究ではスーパーエンジニアリングプラスチックの一種で優れた耐熱性、機械的特性と電気特性を有するポリベンゾイミダゾール (PBI)^{8,9)} を原材料として、高分子鎖にカチオン基を導入することでアニオン交換能力を持つPBI誘導体ポリマーを合成し、その物性評価を行い、水酸化物イオン伝導材料としての有用性を検討した。近年他の研究

グループからもPBIから誘導されるアニオン伝導材料に関する研究が報告されはじめているが¹⁰⁻¹⁵⁾、AEMFCの実用化に要求される高いアルカリイオン伝導性と優れた耐久性を持つポリマーはまだ見出されていないのが現状である。

2. 実験

2.1 PBI-Eの合成

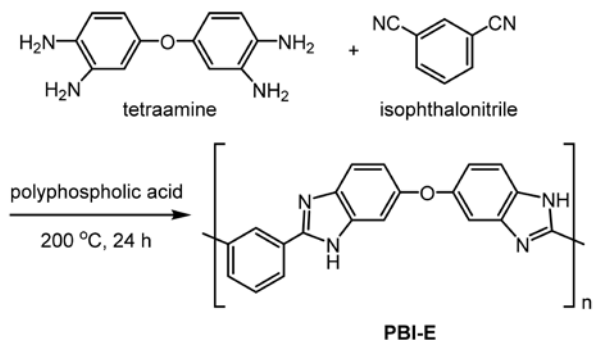
テトラアミン (1.15g, 4.99mmol) にポリリン酸 (50g) を加え160℃ 2時間攪拌した後、イソフタロニトリル (641mg, 5.00mmol) を加え160℃ で1時間加熱後、200℃ で24時間攪拌した。90℃ に放冷した反応混合物に純水 (100ml) を加えて、ポリリン酸が溶解するまで振盪させデカンテーションを行った。次に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (100ml) を加えて30分以上攪拌、テガンテーションを行った。その後純水 (100ml)、アセトン (100ml) の順で攪拌とデカンテーションを3回繰り返した。生成物を濾過回収し、1時間真空乾燥後、再び純水で洗浄し真空乾燥することでエーテル酸素を持つポリベンゾオキサジンPBI-E (739mg) を収率45.7%で得た (Scheme 1)。

2.2 PBI-E-3.8MIの合成

PBI-E (324mg, 1.00mmol) をN, N-ジメチルホルムアミド (DMF, 5.00mL) 中に溶解し炭酸セシウム (880mg,

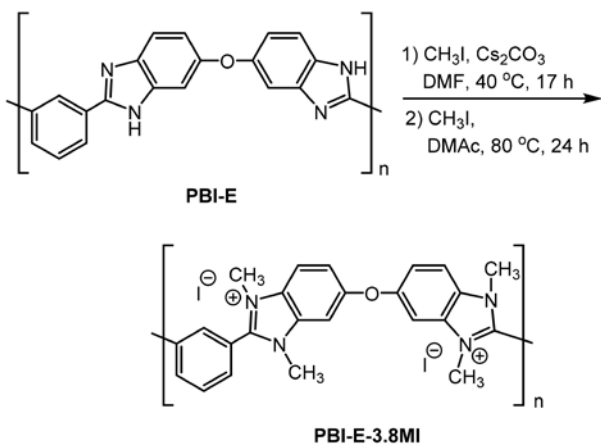
1) 近畿大学大学院産業理工学専攻生物環境化学コース

2) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科教授 kmatsumoto@fuk.kindai.ac.jp



Scheme 1. PBI-Eの合成

2.70mmol) を加えて40°Cで1時間加熱後、ヨードメタン (0.80ml, 12.8mmol) を加えて40°Cで17時間攪拌した。生成物をメタノール (50ml) に沈殿させ真空乾燥することで1ユニットあたり3つの窒素がメチル化されたPBI-3MI (385mg) を収率78.0%で得た。このPBI-3MI (375.5mg, 0.76mmol) に、ジメチルホルムアミド (DMAc, 400ml)、CH₃I (0.40ml, 6.40mmol) を加え、シュレンクチューブ内で100°C 24時間加熱攪拌した。生成物をジエチルエーテル (50ml) 沈殿後、メタノール (50ml) で洗浄し真空乾燥をすることで1ユニットあたり3.8個の窒素がメチル化されたPBI-3.8MI (344mg) を収率71.4%で得た (Scheme 2)。

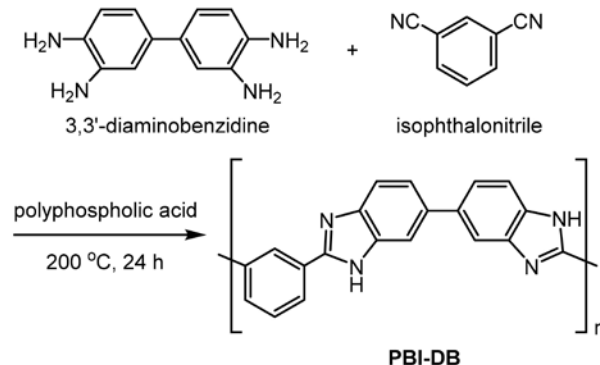


Scheme 2. PBI-E-3.8MIの合成

2.3 PBI-DBの合成

3,3'-ジアミノベンジジン (1.07g, 5.00mmol) にポリリン酸 (50g) を加えて160°Cで3時間攪拌した後、イソフタロニトリル (641mg, 5.00mmol) を加えて160°Cで1時間加熱後、200°Cで24時間攪拌した。90°Cに放冷後、反応混合物に純水50mlを加えてポリリン酸が溶解するまで浸透させ、遠心分離して沈殿を回収した。炭酸ナトリウム水溶液 (100ml) を加え遠心分離後上澄みを除去した。同様の操作を純水 (100ml)、アセトン (100ml) を用いて順次行い、一晚真空乾燥を行った。生成物にDMAc (20ml) を加え40°Cで一晩攪拌後、上澄みをテトラヒドロフラン (400ml)

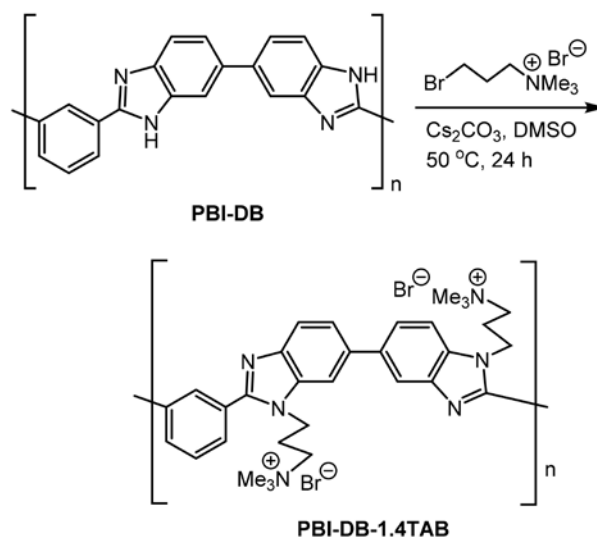
中に滴下して沈殿物を濾過により回収し、減圧乾燥後ジクロロメタン (30ml) で洗浄し100°Cで真空乾燥することで、PBI-DB (1.15g) を収率74.0%で得た (Scheme 3)。



Scheme 3. PBI-DBの合成

2.4 PBI-DB-1.4TABの合成

PBI-DB (327mg, 1.06mmol) にジメチルスルホキシド (DMSO, 3ml) を加えて溶解するまで40°Cで加熱し、炭酸セシウム (684mg, 2.10mmol) を加え室温で1時間攪拌した。その後、(3-プロモプロピル) トリメチルアンモニウム ブロマイド (548mg, 2.10mmol) を加え、50°Cで24時間攪拌した。得られた反応混合物を純水 (60ml) に滴下し、沈殿物を回収し100°Cで真空乾燥することで、1ユニットあたり1.4個のプロピルトリメチルアンモニウム基が導入されたPBI-DB-1.4TAB (444mg) を収率74.8%で得た (Scheme 4)。



Scheme 4. PBI-DB-1.4TABの合成

2.5 ポリマーフィルムの調製

PBI-E-3.8MI (40mg) のDMF (360mg) 溶液をテフロン製の型枠内にキャスト後、室温で溶媒のDMFを蒸発さ

せた後、70℃で加熱乾燥させることによって、幅10mm、長さ40mm、厚さ0.072mmのフィルムを調製した。また、PBI-DB-1.4TAB (40mg) のDMSO (360mg) 溶液をテフロン製の型枠内にキャスト後、室温で3日間風乾させた後、70℃で加熱乾燥を行うことで幅8mm、長さ33mm、厚さ0.098mmのフィルムを調製した。

2.6 ポリマーの同定と物性評価

核磁気共鳴スペクトル (NMR) 測定は、Varian社製 UNITY-INOVA400 NMR装置を使用しDMSO-d₆溶液を用いて行った。赤外吸収スペクトル (IR) 測定は、島津製作所製 Prestage-21 FT-IR装置 (Zn-Se ATRユニット装着) を用いて行った。熱重量分析 (TGA) 測定は、セイコーインスツルメンツ製熱分析装置TG/DTA6200を用いて窒素気流中、昇温速度10℃/minで行った。ポリマーフィルムを1mol/L KOH水溶液に室温で24時間浸漬させた後、1mol/L NaCl水溶液に室温で24時間浸漬させ、得られた水溶液を0.05mol/L HCl水溶液で滴定して滴定量から式1によりアニオン交換容量IECを求めた。ポリマーフィルムを純水に24時間浸漬させた後重量を測定して式2から吸水率 (WU) を求めた。イオン伝導度測定は、純水および水酸化ナトリウム水溶液で膨潤させたポリマーフィルムをステンレス電極に挟み、日置製3532-80ケミカルインピーダンス測定装置を用いて測定した。引張試験は、島津製作所製EZ-Test EZ-LX万能試験機を用いて行った。

式1 : IEC (mmol/g) = [滴定に要したHClの物質質量 (mmol) / [ポリマーの乾燥重量 (g)]

式2 : WU (%) = 100 x [膨潤ポリマー重量 (g) - 乾燥ポリマー重量 (g)] / [乾燥ポリマー重量 (g)]

3. 結果と考察

本研究では、エーテル構造を持つPBIのメチル化によるPBI-E-3.8MIとエーテル構造を持たないPBIのプロピトリメチルアンモニウム化によるPBI-DB-1.4TABの合成と物性評価を行った。PBI-E-3.8MIではエーテル構造を持ったPBIを用いることで、酸素の非共有電子対の共鳴効果により、PBI全体の電子密度が高くなり、OHによるイミダゾリウムへの求核攻撃が起こりにくくなり、アルカリ耐性が向上するのではないかと考えた。またPBI-DB-1.4TABではプロピトリメチルアンモニウム基を導入することで、イミダゾール基の陽性化を回避し、さらに立体障害を利用することでイミダゾールへのOHの求核攻撃を抑えることができるのではないかと考えた。

3.1 ポリマーの合成

Figure 1にPBI-E-3.8MIの¹H-NMRスペクトルを示す。芳香環プロトンが7.5~8.6ppmに観測され、イミダゾール窒素上に置換したメチル基のプロトンが4.0ppmに観測された。積分強度比より、芳香環プロトン数を10Hとした時、メチル基プロトンは11.47Hであることから、1ユニット中3.8個のイミダゾール窒素がメチル化されたことと見積もられた。PBI-EとPBI-E-3.8MIのFT-IR測定の結果をFigure 2に示す。PBI-Eで3100cm⁻¹付近に観測されたイミダゾール環のNHピークがPBI-E-3.8MIでは消失した。これは-NH部位が-CH₃に置き換わったことを意味する。

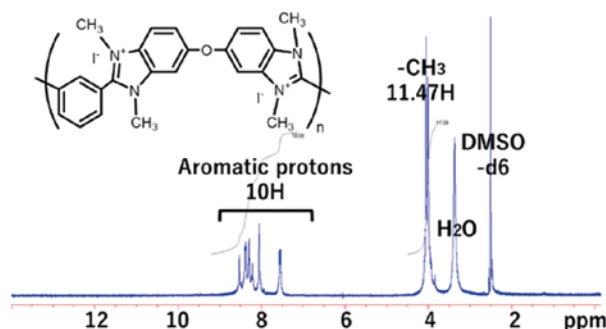


Figure 1. PBI-E-3.8MIの¹H-NMRスペクトル (in DMSO-d₆)

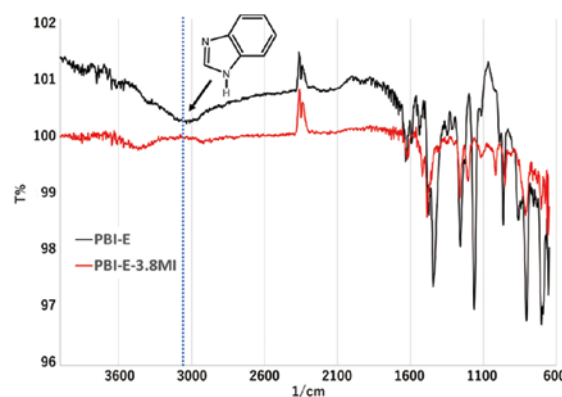


Figure 2. PBI-EおよびPBI-E-3.8MIのIRスペクトル

Figure 3にPBI-DB-1.4TABの¹H-NMRのスペクトルを示す。芳香環プロトンが7.3~9.3ppmに観測され、3.0ppm付近にトリメチルアンモニウム基のメチルプロトンのピークが観測された。芳香環上プロトンを10Hとした時トリメチルアンモニウム基のメチルプロトンは12.3H分観測されたことから、PBI-DB 1ユニット中に1.4個イミダゾール窒素がプロピトリメチルアンモニウム化されたことと見積もられた。Figure 4にPBI-DB、PBI-DB-1.4TABおよびプロモプロピトリメチルアンモニウムプロマイドのFT-IRスペクトル (600~1800cm⁻¹の拡大図) を示す。PBI-DBとPBI-DB-1.4TABでは1700cm⁻¹と1450cm⁻¹に芳香族のC=NとC=C伸縮振動、800cm⁻¹と700cm⁻¹にm-二置換芳香族C-H変

角振動のピークが見られた。これに対してPBI-DB-1.4TABと3-プロピルトリメチルアンモニウムブロマイドでは、900~1000cm⁻¹にトリメチルアンモニウム基のC-N⁺伸縮振動が確認でき、イミダゾール基がプロピルトリメチルアンモニウム化されたことが示唆された。

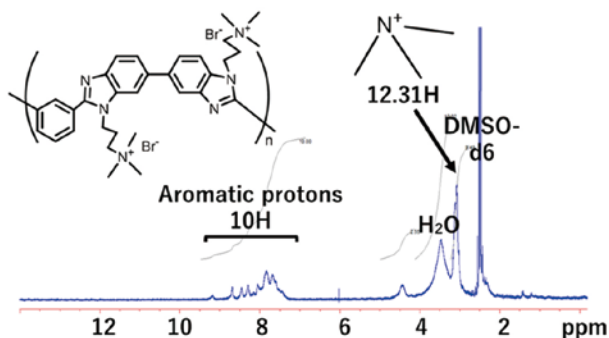


Figure 3. PBI-DB-1.4TABの¹H-NMRスペクトル (in DMSO-d₆)

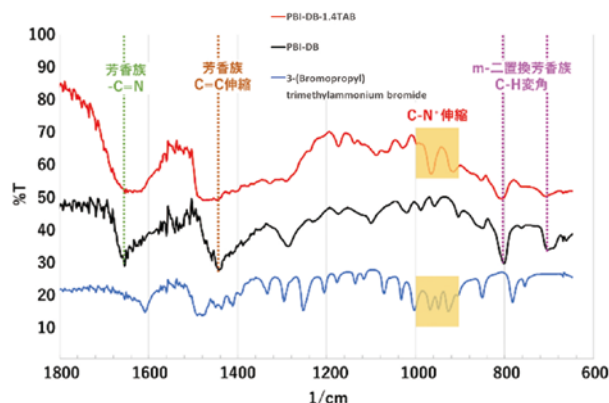


Figure 4. PBI-DB、PBI-DB-1.4TAB、および3-(bromopropyl) trimethylammonium bromideのIRスペクトル (拡大図)

3.2 ポリマーの熱安定性

PBI-EとPBI-E-3.8MIのTGA測定結果をFigure 5に示す。PBI-Eの5%重量減少温度 (T_{d5}) は532°C、PBI-E-3.8MIのT_{d5}は315°Cとなった。メチル基の導入によりポリマーの熱安定性は減少したが、それでもなおPBI-E-3.8MIには300°C以上の高い熱安定性を有することが確認された。PBI-DBとPBI-DB-1.4TABのTGA測定結果をFigure 6に示す。PBI-DBのT_{d5}は600°C以上、PBI-DB-1.4TABのT_{d5}は228°Cとなった。プロピルトリメチルアンモニウム基を導入したことで熱安定性が減少したが、200°C以上の熱安定性を保持しており、PBI-DB-1.4TABはイオン伝導材料として利用可能な熱安定性を有することがわかった。

3.3 ポリマーのアルカリ耐性

PBI-E-3.8MIに1M KOH水溶液を加えて50°Cで7日間加熱し、アルカリ処理前後のポリマーの化学構造を¹H-NMR測定により調べた。Figure 7にアルカリ処理後の¹H-NMRス

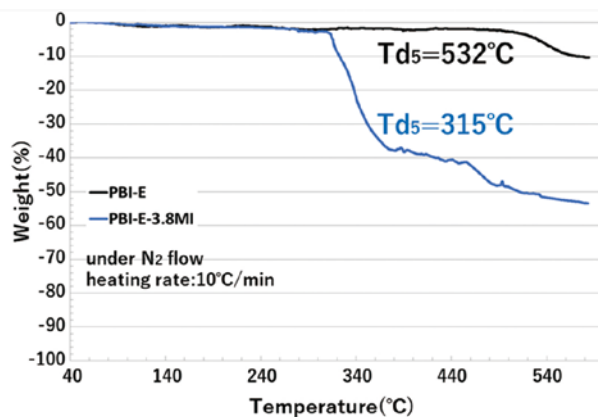


Figure 5. PBI-EおよびPBI-E-3.8MIのTGA測定結果

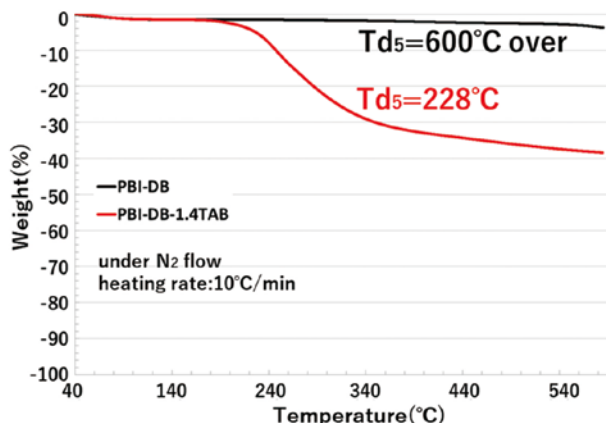


Figure 6. PBI-DBおよびPBI-DB-1.4TABのTGA測定結果

ペクトルを示す。アルカリ処理後には4.0ppmのメチル基ピークが完全に消失した。このことから、PBI-E-4MIのアルカリ耐性は非常に低いことが分かった。これはPBI-E-4MIのイミダゾール部位の2位の炭素原子に対してOHによる求核攻撃がおり、ポリマー分解したためと考えられる^{14,16)}。

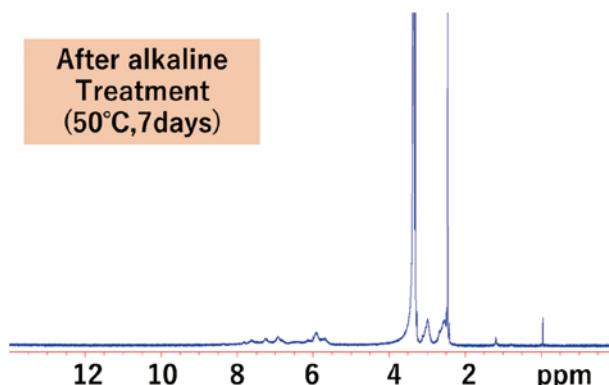


Figure 7. 1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液中50°Cで7日間加熱処理後のPBI-E-3.8MIの¹H-NMRスペクトル (in DMSO-d₆)

同様にPBI-DB-1.4TABに1M KOH水溶液を加えて50°Cで7日間加熱した。アルカリ処理後のポリマーの¹H-NMRスペクトルをFigure 8に示す。アルカリ処理後もトリメチルアンモニウム基のメチルプロトンが65%残存している

ことが確認でき、アルカリ耐性の大きな向上が見られた。PBI-DB-1.4TABでアルカリ耐性が向上した理由としては、このポリマーはイミダゾール環に陽電荷を持たないこと、さらにはプロピルトリメチルアンモニウム基の立体障害によりイミダゾールの2位炭素上へのOHの求核攻撃が阻害されることが考えられる。ただし、アルカリ処理後に35%程度のメチルプロトンが消失していたことから、 Hofmann 脱離と呼ばれるトリメチルアンモニウム基の脱離が起こり¹⁷⁻¹⁸⁾、PBI-DB-1.4TABにおいてもアルカリ加熱条件下では完全に安定なわけではなく、今後の改良の余地が残るといえる。

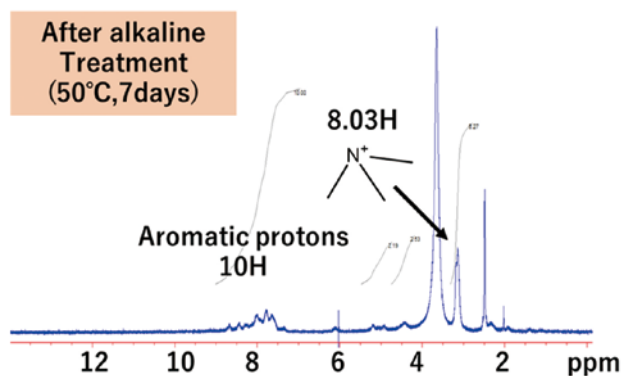


Figure 8. 1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液中、50°Cで7日間加熱処理後のPBI-DB-1.4TABの¹H-NMRスペクトル (in DMSO-d₆)

3.4 アニオン交換容量と吸水率

溶液キャスト法で調製した2種類のポリマーフィルムをKOH水溶液、NaCl水溶液に順次浸漬してアニオンイオン交換容量 (IEC) の測定を行った。PBI-E-3.8MIのフィルムは脆く実験中に膜の崩壊が見られた。またIECも0.26 mmol/gと低い値であった。これは、PBI-E-3.8MIのアルカリ耐性が低いためであると考えられる。一方、PBI-DB-1.4TABは丈夫な膜で実験中に膜の崩壊は全く見られなかった。IECも1.7 mmol/gと良好な値を示した。これらの結果からアルカリイオン伝導性材料の候補としてはPBI-DB-1.4TABの方が優れているとわかった。PBI-DB-1.4TABのアニオン交換後の吸水率は、OH体で37.0%、Cl体で29.3%となりイオン性ポリマーでありながら比較的低い値であった。これはPBIが高疎水性の多環縮合芳香族ポ

リマーであるため、この低い吸水率によって膨潤後もフィルムは優れた形状安定性を保持できると考えられる。

3.5 イオン伝導度

Figure 9にKOH水溶液で膨潤させたフィルムの室温でのイオン伝導度測定結果を示す。KOH水溶液濃度が高くなるにつれてイオン伝導度が上昇し、30wt% KOH水溶液のイオン伝導度は31.4mS/cmと比較的高い値を示した。

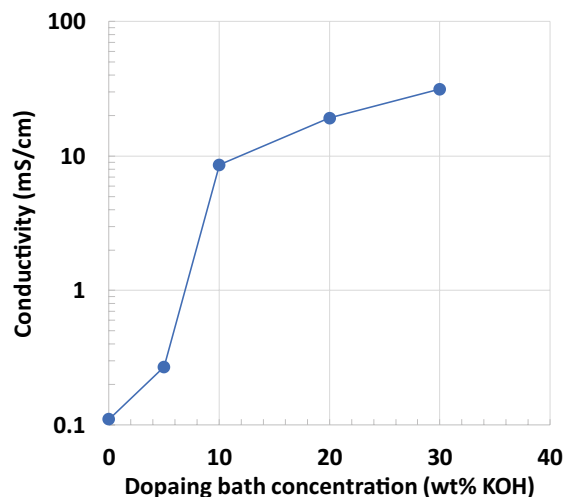


Figure 9. KOH水溶液膨潤PBI-DB-1.4TABのKOH濃度とイオン伝導度の関係

3.6 フィルムの力学特性

力学特性の結果を市販のイオン交換膜であるナフィオン212膜の数値¹⁸⁾と共に示す (Table 1)。PBI-DB-1.4TABのBr体は乾燥状態でフレキシブルでありながら強靱な材料であった。さらにPBI-DB-1.4TABのOH体は1mol/LのKOH水溶液で膨潤した状態でもフレキシブルかつ強靱な性質を維持していた。これはプロトン伝導型の燃料電池電解質膜として利用されているナフィオン212の破断強度や引張弾性率に迫る値であり、燃料電池用のアニオン交換膜として利用可能な力学特性であるといえる。

Table 1. PBI-DB-1.4TABフィルムの力学特性

ポリマーフィルム	引張弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)
PBI-DB-1.4TAB/Br体 (乾燥)	155	8.65	10.5
PBI-DB-1.4TAB/OH体 (1mol/L NaOHaq膨潤)	200	7.80	5.01
ナフィオン212	260	32	-

4. 結論

PBIをメチル化およびプロピルトリメチルアンモニウム化することでPBI-E-3.8MIとPBI-DB-1.4TABを合成した。いずれのポリマーも200℃以上の熱安定性を有していたが、PBI-E-3.8MIはアルカリ耐性とIECが低く、フィルムが脆弱であった。一方で、PBI-DB-1.4TABは高いアルカリ耐性と高いアニオン交換能力を示した。さらに、吸水率が低く膨潤後でも膜の力学強度が保持されていながら、良好なイオン伝導度を示した。AEMFC向けのイオン伝導材料として応用するには、アルカリ耐性や力学特性などの性能面でさらなる改良が必要であるが、本研究によりポリベンゾイミダゾールを基軸材料としたカチオン性ポリマーがAEMFC向けのアニオン伝導材料として有用であることが示された。

謝辞：本研究の一部は近畿大学学内共同研究助成金（次世代産業のための革新的バッテリー材料の開発KD1902）により実施されました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 「きちんとわかる燃料電池」, 産業技術総合研究所, 白日社, 2011年
- 2) 「燃料電池の技術 固体高分子型の課題と対策」, 西川尚男, 東京電機大学出版局, 2010年
- 3) 「図解 燃料電池技術 本格普及のための材料・応用・インフラ開発」, 燃料電池開発情報センター監修, 日刊工業新聞社, 2014年, 第2章, 燃料電池用部材, p28-29, アニオン交換膜形燃料電池材料, 磯村武範.
- 4) Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, D. R. Dekel, *J. Power Sources*, **375**, 158-169 (2018).
- 5) Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, Y.-J. Wang, J. Qiao, R. Baker, and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 5768-5787 (2013).
- 6) Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, *J. Membrane Sci.*, **377**, 1-35 (2011).
- 7) Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, and B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1521-1557 (2011).
- 8) A critical review of polybenzimidazoles: historical development and future R and D, T.-S. Chung, *J. Macromol. Sci., Reviews in Macromol. Chem. & Phys.*, **C37**, 277-301 (1997).
- 9) Polybenzimidazoles, T.-S. Chung, *Plastics Engineering*, **41**, 701-731 (1997).
- 10) Construction of crosslinked polybenzimidazole-based anion exchange membranes with ether-bond-free backbone, C. Lin, J. Wang, G. Shen, J. Duan, D. Xie, F.

- Cheng, Y. Zhang, and S. Zhang, *J. Membrane Sci.*, **590**, 117303 (2019).
- 11) Highly durable long side-chain polybenzimidazole anion exchange membrane for AEMFC, S. Li, X. Zhu, D. Liu, and F. Sun, *J. Membrane Sci.*, **546**, 15-21 (2018).
- 12) Anion Conducting Methylated Aliphatic PBI and its Calculated Properties, H. Cho, D. Henkensmeier, M. Brella, A. Michalak, J. H. Jang, and K.-Y. Lee, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **55**, 256-265 (2017).
- 13) Quaternized polybenzimidazoles with imidazolium cation moieties for anion exchange membrane fuel cells, L. Jheng, S. L. Hsu, B. Lin, and Y. Hsu, *J. Membrane Sci.*, **460**, 160-170 (2014).
- 14) A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell, Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, S. Li, and S. Zhang, *J. Membrane Sci.*, **467**, 48-55, (2014).
- 15) A stable hydroxide-conducting polymer, O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni, and S. Holdcroft *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10753-10756 (2012).
- 16) Stability challenge in anion exchange membrane for fuel cells, Z. Yang, J. Ran, B. Wu, and L. Wu, *Current Opinion in Chem. Eng.*, **12**, 22-30, (2016)
- 17) Physicochemical properties of alkaline dope polybenzimidazole membranes for anion exchange membrane fuel cell, L. Zeng, T. S. Zhao, L. An, G. Zhao, and X. H. Yan, *J. Membrane Sci.*, **493**, 340-348 (2015).
- 18) Blend membranes of polybenzimidazole and an anion exchange ionomer (FAA3) for alkaline water electrolysis: Improved alkaline stability and conductivity, A. Konovalova, H. Kim, S. Kim, A. Lim, H. S. Park, M. R. Kraglund, D. Aili, J. H. Jang, H. J. Kim, and D. Henkensmeier, *J. Membrane Sci.*, **564**, 653-662 (2018).