

アニオン性基を有するポリベンズイミダゾールの合成とプロトン伝導特性の評価

東洋紡総合研究所 坂口佳充・北村幸太・中尾淳子
濱本史朗・館盛寛・高瀬敏

「要旨」 スルホン酸基およびホスホン酸基を含有するポリベンズイミダゾール系ポリマーを合成し、対応するポリベンズオキサゾール系ポリマーと比較してプロトン伝導性高分子電解質膜としての評価を行った。ポリベンズイミダゾール系ポリマーはイミダゾール環の塩基性のため、プロトン伝導性は低い傾向にあるが、高温高湿下での寸法安定性や化学的安定性に優れる特徴を示した。

1. 緒言

固体高分子電解質形燃料電池において中心的役割を果たすプロトン交換膜(PEM)に使用される電解質ポリマーは、DuPont社の「Nafion」を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸が、優れたプロトン伝導特性と電気化学的な安定性からほぼ独占的に使用されてきたが、80℃以上で運転を行うと性能低下が生じること、メタノールを燃料とする直接メタノール燃料電池においては対極側へのメタノール透過性が大きいこと、コストが非常に高いこと、等の欠点が指摘されており、非フッ素系膜を用いた新材料が強く求められている。

上記目的の非フッ素系炭化水素膜としては、耐熱性、耐溶剤性、高機械特性を有する芳香族縮合系ポリマーをベースにしたものが有力候補として検討されており、ポリベンザゾール系ポリマーについて見ると、ポリベンズイミダゾール(PBI)が主に評価されてきた。その1手法は、PBIにリン酸を含浸するもので、耐熱性の高さを活かして150℃以上でのプロトン伝導性を利用した高温運転用途を想定したものである¹⁻⁴⁾。この場合、リン酸がフィルム外に溶出しやすいことが問題となる。この他、スルホン酸基を有するPBIとして、イミダゾール環窒素上に置換したアルキル基やアリアル基を介してスルホン酸基を導入したものが報告されている^{5,6)}。これらのポリマーではプロトン伝導性は発現しやすくなるが、ポリマーの安定性が低下することが予想される。これに対し、主鎖芳香環上に直接スルホン酸基を導入したポリマーは、PBI系^{7,8)}だけでなくポリベンズオキサゾール(PBO)やポリベンズチアゾール(PBT)系ポリマーにおいても、いくつかの合成報告例が見られる^{9,10)}。また、ホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾールの合成報告もある¹¹⁾。しかしながら、これらのポリマーをプロトン伝導性ポリマーとして捉え、その電解質膜特性を評価したものは報告されていなかった。

本報告では、スルホン酸基含有ジカルボン酸をモノマーとして用いてスルホン酸基含有PBIを合成し、類似構造のPBO系ポリマーと比較してプロトン伝導特性を評価することにした。また、高温用プロトン交換膜としてホスホン酸基含有PBIの合成も行い、スルホン酸基含有ポリマーと特性の違いを評価することにした。

2. 実験

3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルスルホン(TAS)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(HAS)、テレフタル酸(TPA)、5-スルホイソフタル酸モノナトリウム塩(SIA)、2-スルホテレフタル酸モノナトリウム塩(STA)、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸(DCP)、五酸化リン、ポリリン酸(75% P₂O₅)は、いずれも入手品をそのまま使用した。

重合例として、TPA/STA=34/66の混合ジカルボン酸とTASによるPBIの合成を以下に示す。攪拌棒を取り付けたガラス製重合管に、窒素雰囲気下において

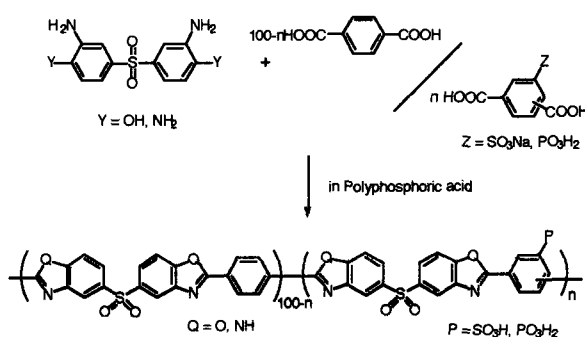
TAS(1.500g, 5.39×10^{-3} mol)、TPA(0.304g, 1.84×10^{-3} mol)、STA(0.954g, 3.56×10^{-3} mol)、ポリリン酸(20.48g)、五酸化リン(16.41g)を仕込み、1時間ごとに100℃、150℃、200℃と昇温し、200℃で系の粘性が十分高くなるまで攪拌を続けた(通常、約5時間)。重合液を冷却した後、水中にポリマーを沈殿させ、洗液が中性になるまでブレンダーで水洗を繰り返した。得られたポリマーは減圧下に乾燥した。他のポリマーも同様の手順で合成したが、PBO系ポリマーの場合は水中沈殿ポリマーを濾取後、炭酸カリウム水溶液で中和し、水洗を繰り返した。フィルムはポリマーのN-メチルピロリドン(NMP)溶液を加熱したガラス板上にキャストし、溶媒を留去後、一晚水浸漬、80℃の5%硫酸水溶液に1時間浸漬、加熱水浸漬した後、乾燥して得た。

ポリマー対数粘度は0.5g/dlの硫酸溶液として30℃で測定した。赤外吸収スペクトルはBaierad社FTS-40赤外分光器により、Baierad社UMA-300Aを用いた顕微法により測定した。プロトン導電率は、短冊状に切り出したフィルム片を80℃、95%RH 雰囲気下の高温高湿オープンに入れ、Solartron社1250Frequency Response Analyserを用い、交流インピーダンス法により測定した。

3. 結果と考察

3-1. スルホン酸基含有ポリマー

Scheme 1のように、テトラミンであるTASに対し、ジカルボン酸成分としてTPA/STAまたはTPA/SIAの混合比を変えたスルホン酸基含有PBI共重合ポリマーを合成した(STA共重合系では略号末尾をTに、SIA共重合系では略号末尾をIとし、Scheme 2のようにTT-n, TTI-nとして共重合組成を表す)。比較として、類似の構造を持つジアミンジオール(HAS)からスルホン酸基含有PBO共重合ポリマー



Scheme 1. Synthesis of sulfonic acid- and phosphonic acid-containing polybenzimidazoles and polybenzoxazoles.

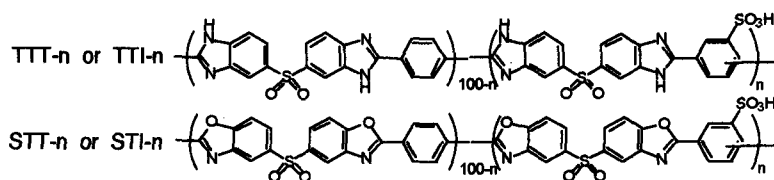
も合成した(STT-n, STI-n、と表す)。重合結果をTable 1に示す。

TASおよびHASを使用するポリマーはスルホン結合の存在によりNMPへの溶解性に優れていた。

NMP可溶性ポリマーは、乾式法により良好な均質フィルムが作製できた。

芳香族環上に結合したスルホン酸基は、熱により脱離し易い傾向が指摘されているが、本研究で得られたポリマーはいずれも良好な熱安定性を示し、特にスルホン酸基含有PBI系フィルムでは400℃付近まで脱離は認められなかった。スルホン酸基が電子密度の低いベンゼン環上に位置する効果が現れているものと考えられる。100℃の熱水中に3日間浸漬することで評価した耐加水分解性においても、スルホン酸基含有PBI系ポリマーは、ポリマー粘度、外観ともに変化は認められず、高い安定性を示した。

プロトン導電性は、80℃, 95%RHで評価した(Fig.1)。スルホン酸基含有PBO系はスルホン酸基含有量が増すとNafion(0.2S/cm)と同等以上のプロトン伝導率を示したが、スルホン酸基含有PBI系ポリマーの導電率は約2桁低い値となった。また、PBI系ではスルホン酸基がパラ型ジカルボン酸で導入されるもの(TTT系)の導電率がメタ型で導入されるもの(TTI系)よりも低くなる傾向が現れた。Fig.2には、80℃における吸水



Scheme 2. Chemical Structure of sulfonic acid-containing polybenzimidazoles and polybenzoxazoles.

Table 1. Preparation of sulfonic acid- and phosphonic acid-containing polybenzimidazoles and polybenzoxazoles

Polymer	Monomer			B1/B2 (mol/mol)	Calcd IEC (meq/g)	$\eta_{inh}^{(1)}$ (dl/g)	NMP Solubility ⁽²⁾
	A	B1	B2				
TTT100	TAS	TPA	STA	0/100	2.21	2.11	Yes
TTT66	TAS	TPA	STA	34/66	1.55	1.50	Yes
TTT34	TAS	TPA	STA	66/34	0.85	0.84	Yes
TTI100	TAS	TPA	SIA	0/100	2.21	0.63	Yes
TTI66	TAS	TPA	SIA	34/66	1.55	1.09	Yes
TTI34	TAS	TPA	SIA	66/34	0.85	1.46	Yes
STT100	HAS	TPA	STA	0/100	2.18	1.57	Yes
STT66	HAS	TPA	STA	34/66	1.54	1.38	Yes
STT34	HAS	TPA	STA	66/34	0.84	0.91	No
STI100	HAS	TPA	SIA	0/100	2.18	0.82	Yes
STI66	HAS	TPA	SIA	34/66	1.54	0.49	Yes
STI34	HAS	TPA	SIA	66/34	0.84	0.69	No
TTP100	TAS	TPA	DCP	0/100	4.42	0.98	No
TTP66	TAS	TPA	DCP	34/66	3.10	1.28	Yes
TTP34	TAS	TPA	DCP	66/34	1.65	1.13	Yes

(1) Measured in concentrated sulfuric acid at a concentration of 0.5g/dl at 30°C.

(2) Determined by heating with NMP at 170°C for 3h.

率の湿度依存性を示す。高いプロトン伝導性を示した PBO 系では高湿度下で急激に大きな吸水性を示す傾向を示すのに対し、PBI 系は高湿度側でも吸水率は低いレベルにとどまっていた。

プロトン伝導率、吸水率に見られる特性の違いは、イミダゾール環の塩基性と関係しているものと考えられる。PBI 系ではイミダゾール環とスルホン酸基との酸塩基相互作用により、ポリマー鎖間の凝集力が高く、高温高湿度下でも水分の吸収が少なく、プロトン移動には不利となる。プロトンが移動しようとする際、イミダゾール環でトラップされる効果も不利に働くものと考えられる。パラ型ジカルボン酸からなる TTT 系が、メタ型ジカルボン酸からなる TTI 系よりも低い導電率を示すのは、STA ユニットのスルホン酸基が隣接するイミダゾール環と分子内で塩を作りやすい配置にある効果が出ているのであろう。一方、PBO 系ではこのような効果が少ないので、吸湿に伴う大きな膨潤と高い導電率を示すことになる。スルホン酸基含有 PBI 系はプロトン伝導性の面からは低い特性にとどまるが、芳香族炭化水素系ポリマーにスルホン酸基を導入した際の大きな課題である高温高湿度での大きな膨潤性を克服する可能性のある構造であるかもしれない。沸水中でも優れた寸法安定性を示すことから、この特性を維持しながら酸性基の有効濃度を上げるなどの工夫が期待できる。

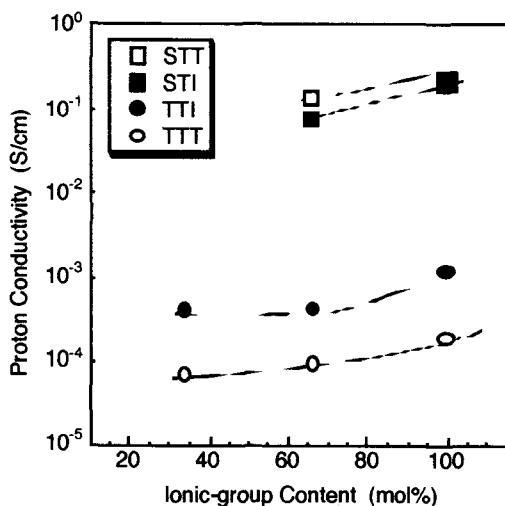


Figure 1. Proton conductivity of sulfonic acid-containing polybenzimidazoles and polybenzoxazoles at 80 °C, 95%RH.

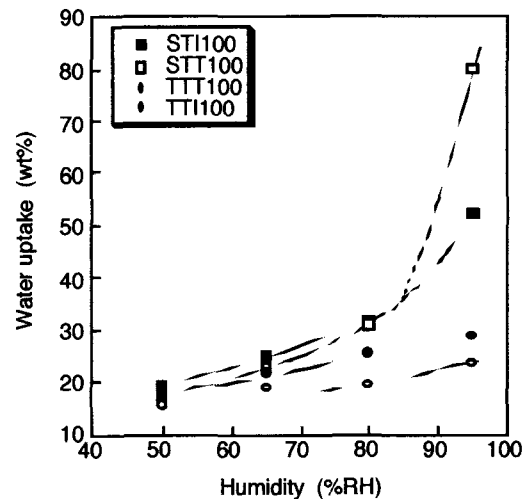
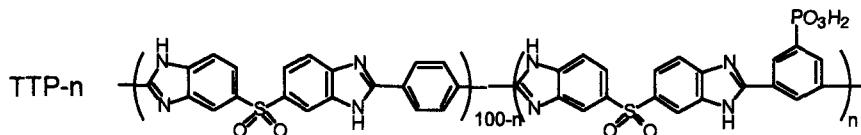


Figure 2. Water uptake of sulfonic acid-containing polybenzimidazoles and polybenzoxazoles at 80 °C.

3-2. ホスホン酸基含有ポリマー

アニオン性基による特性の違いを比較するため、ホスホン酸含有ポリベンズイミダゾールである TTP 系ポリマーの合成も行った (Table 1 参照)。



ホスホン酸基含有 PBI の吸湿特性はスルホン酸基含有ポリマーの場合と同様の傾向を示したが、プロトン伝導特性には異なる挙動が捉えられた。TTP 系ポリマーは同じメタ型ジカルボン酸構造を持つ TTI 系と比べた場合、IEC の小さい領域では TTP 系の導電率が低いが、IEC が大きくなると逆に高くなる結果が得られた (TTP100 の導電率 = $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)。移動可能なプロトン量が少ない場合は、酸性度の低いホスホン酸ポリマーの導電率は低いが、IEC が大きい領域では、二塩基酸であるホスホン酸でプロトン絶対量の多いことが酸性度よりも重要になる可能性を示唆している。ホスホン酸基のプロトン伝導性は特に 100°C を超える高温領域で期待できることから、PBI の高温安定性を活かした高分子電解質膜用ポリマーとしての評価も期待できる。

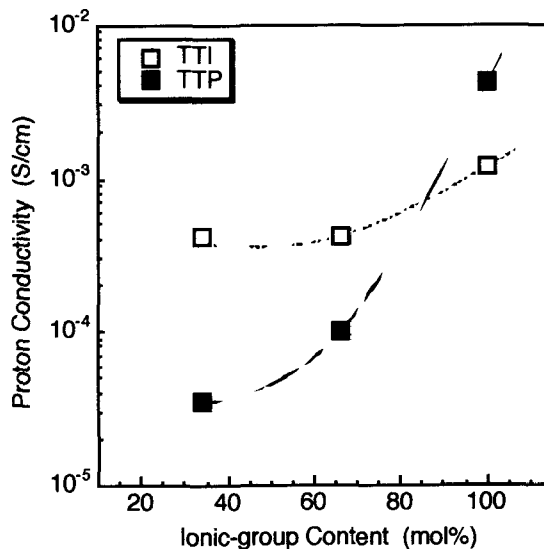


Figure 3. Proton conductivity of phosphonic acid-and sulfonic acid-containing polybenzimidazole at 80°C , 95%RH.

4. まとめ

スルホン酸基およびホスホン酸基を含有する PBI 系ポリマーを合成し、対応する PBO 系ポリマーと比較してプロトン伝導用高分子電解質膜としての評価を行った。PBI 系ポリマーの特徴は高温高湿下での寸法安定性、化学的安定性に現れる。塩基性であるイミダゾール環に由来するこの特性は、プロトン伝導性の面では移動しようとするプロトンイオンをイミダゾール環上にトラップするので不利に働く。しかし、アニオン性基導入量が多くなる領域において、ホスホン酸基含有ポリマーのほうがスルホン酸基含有ポリマーよりも高い導電率を示す結果は、アニオン性基の導入の仕方やポリマー特性にふさわしい運転条件の設定により有用な高分子電解質膜になる可能性を示唆しているものと考えられる。

5. 参考文献

1. Wainright, J.S.; Wang, J.; Weng, D.; Savinell, R.F.; Litt, M., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995)
2. Wang, J.; Savinell, R.F.; Wainright, J.; Litt, M.; Yu, H., *Electrochim. Acta*, **41**, 193 (1996)
3. Samms, S.R.; Wasmus, S.; Savinell, R.F., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1225 (1996)
4. Kawahara, M.; Morita, J.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata, N., *Electrochim. Acta*, **45**, 1395 (2000)
5. Glipe, X.; Haddad, M.E.; Jones, D.J.; Roziere, J., *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997)
6. Rikukawa, M.; Sanui, K., *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000)
7. Uno, K.; Niume, K.; Iwata, Y.; Toda, F.; Iwakura, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **15**, 1309 (1977)
8. Dang, T.D.; Bai, S.J.; Heberer, D.P.; Arnold, F.E.; Spry, R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **31**, 1941 (1993)
9. Kim, S.; Cameron, A.; Lee, Y.; Reynolds, J.R.; Savage, C.R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **34**, 481 (1996)
10. Dang, T.D.; Chen, J.P.; Arnold, F.E., *ACS Symposium Series 585 Hybrid Organic-Inorganic Composites*, ACS, Washington, DC, P.280 (1995).
11. Ahmad, Z.; Wang, S.; Mark, J.E.; Chen, J.P.; Arnold, F.E., *Polym. Mat. Eng. Sci.*, **70**, 303 (1993).