

イオン交換膜の高性能化に向けたロバスト性と通気性に優れた ナノファイバー多孔質薄膜基材の開発

松本 英俊

東京工業大学物質理工学院材料系

概要

イオン交換膜は、海水からの食塩製造(製塩)、クロロ・アルカリ製造、水処理、廃液処理、化学品・薬品・食品の製造・精製などに広く利用されており、工業的な分離・精製プロセスに欠かすことのできない材料である。イオン交換膜の高性能化のためのアプローチの一つに薄膜化による電気抵抗の低減がある。現在製塩用途に使用されているイオン交換膜には、補強材としてポリ塩化ビニルなどから作製された厚めの織布基材が利用されている。一方で近年電池用途を中心に、機械的強度に優れた高分子多孔質薄膜を補強基材とするイオン交換膜の開発が活発に進められている。

前年度の研究課題では、高い空孔率を持つシリカナノファイバー基材を利用することで、膜中のイオン交換樹脂量を増やすことができ、その結果、イオン交換容量を向上させ、膜の電気抵抗を低減できることを報告したが、基材として無機多孔質薄膜を用いたことで、膜の機械的強度に課題があることも明らかになった。

本研究課題では、ナノファイバー多孔質基材の機械的特性向上のため、スーパーエンジニアリングプラスチックの一つであるポリベンズイミダゾールを合成し、これを原料としてエレクトロスピニングによって直径 200~800 nm のナノファイバーを作製した。

作製したナノファイバー積層シートにおいてナノファイバー同士の接触点での接着強度を向上させるために 180°C、1 MPa の条件で熱プレス処理を行うことで、多孔質薄膜基材を得た。作製した基材に 4 ビニルピリジーン-ジビニルベンゼン系など汎用的なイオン交換樹脂のモノマー溶液を含浸させ、加熱重合を行った後、イオン交換基の導入を行うことでイオン交換膜を作製した。

作製したイオン交換膜の構造と物理化学的性質を、走査型電子顕微鏡観察、フーリエ変換赤外分光測定、電位差滴定、電気化学インピーダンス(膜抵抗)測定、動的輸率測定、引張試験等によって調査した。熱プレス処理を行ったポリベンズイミダゾールナノファイバー基材から作製したアニオン交換膜は、既存イオン交換膜と比較して低い電気抵抗と良好な輸率を示した。さらに、前年度に検討したシリカナノファイバー基材と比較して、膜の破断強度は約 5 倍向上した。以上の結果から、空孔率が大きく(~80%)、通気度と機械的性質に優れたポリベンズイミダゾールナノファイバー多孔質基材の有用性が示唆された。

1. 研究目的

イオン交換膜は、海水からの食塩製造(製塩)、クロロ・アルカリ製造、水処理、廃液処理、化学品・薬品・食品の製造・精製などに広く利用されており、工業的な分離・精製プロセスに欠かすことのできない材料である。近年は、固体

高分子形燃料電池、レドックスフロー電池、逆電気透析用の隔膜としての応用に加えて、リチウムイオン電池用の水酸化リチウムの製造や原子力発電関連の高レベル廃棄物処理などの分野でも関心を集めており、特にエネルギー・環境分野において、その用途は着実に拡大している^{1,2)}。

イオン交換膜の高性能化のためのアプローチの一つに薄膜化による電気抵抗の低減がある。現在製塩用途に使用されているイオン交換膜には、補強材としてポリ塩化ビニルなどから作製された厚めの織布基材が利用されている¹⁾。一方で近年電池用途を中心に、機械的強度に優れた高分子多孔質薄膜を補強基材とするイオン交換膜の開発が活発に進められている³⁾。

補強基材を利用したイオン交換膜において、膜の電気抵抗の低減(すなわち膜のイオン伝導度の向上)を実現するためには、基材を含むイオン交換膜自体の薄膜化に加えて、膜内において基材が占める体積分率が小さくし、さらにイオン交換樹脂相が連続相となるような構造が必要である。この点において、ナノファイバー積層シートは理想的な基材である^{4,5)}。

ナノファイバー積層シートは、エレクトロスピニングやブロースピニング⁶⁾などの方法によって連続紡糸されたナノファイバーを不織布状に積層させることによって得られ、ネットワーク状に連結した骨格構造と、高い空孔率(≧80%)、さらにファイバー間に形成されるサブミクロンスケールの相互連結した空孔構造を持つ多孔質材料である。2022年度の研究課題(助成番号 2210)では、イオン交換膜の補強材として、高い空孔率を持つシリカナノファイバー(SiO₂-NF)基材を利用することで、膜中のイオン交換樹脂量を増やすことができ、その結果、イオン交換容量を向上させ、膜の電気抵抗を低減できることを報告したが、ナノファイバー材料として無機材料(SiO₂)を用いたことで、膜の機械的強度に課題があることも明らかになった⁷⁾。

ナノファイバー積層シートの機械的強度を向上させるためには、材料の選択とシート内のファイバー交点(ファイバー同士の接触点)の接着強度を向上させることが重要である。そこで、本研究課題では、化学的安定性と機械的強度に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックの一つであるポリベンズイミダゾールに注目し、この高分子をナノファイバーの原料として使用した。さらに作製したナノファイバー積層シートにおいて、ナノファイバー交点での接着強度を向上させるために熱プレス処理を検討することで、イオン交換膜の基材に適した安定な多孔質薄膜基材の開発を目的とした。

2. 研究方法

2.1 試薬と材料

以下の試薬および膜を使用した。

- Isophthalic acid (IPA, 関東化学, >99.0%)
- 3,3'-Diaminobenzidine (DAB, Sigma Aldrich, 98%)
- Polyphosphoric acid (PPA, Sigma Aldrich, ~105% H₃PO₄)
- Sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃, 関東化学, 特級)
- Dimethylsulfoxide-*d* (*d*-DMSO, 関東化学, NMR 用, 99.9%D, 0.03% tetramethylsilane (TMS) 含有)
- *N, N*-Dimethylacetamide (DMAc, 和光純薬, 和光特級)
- Styrene (St, 富士フイルム和光純薬, 和光特級)
- Divinylbenzene (DVB, 富士フイルム和光純薬, Purity 55%)
- Benzoyl peroxide (BPO, 関東化学, Purity > 75.0%)
- Sulfuric acid (濃硫酸, 関東化学, 特級)
- Iodomethane (CH₃I, 富士フイルム和光純薬, 和光特級)
- *n*-Hexane (nC₆H₆, 関東化学, 鹿1級)
- Potassium chloride (KCl, 富士フイルム和光純薬, 和光特級)
- Sodium nitrate (NaNO₃, 富士フイルム和光純薬, 和光特級)
- Silver nitrate (AgNO₃, Sigma-Aldrich, 純度> 99.0%)
- Sodium chloride (NaCl, 関東化学, 特級)

水(H₂O)は超純水製造装置(Milli-Q Advance, Merck)により製造したものをを使用した。

2.2 ポリベンズイミダゾールナノファイバーの作製

2.2.1 ポリベンズイミダゾールの合成

Fig. 1 にポリベンズイミダゾール(PBI)の合成スキームを示す。DAB 6.26 mg (29 mmol), IPA 4.88 g (29 mmol), PPA 216 g を二口フラスコに入れ、Ar 置換した後、150°Cのオイルバスで一晩加熱攪拌した。さらに 190°Cに昇温し3日間加熱攪拌した。黒色粘調な反応溶液をH₂O 2 Lに滴下し再沈殿と吸引濾過を行い、針金状の黒緑色固体を得た。この沈殿物を 30wt% NaHCO₃水溶液 1 L 中に入れて中性にした後、50°Cで1日加熱攪拌を行った。その後、大量のH₂Oを用いて吸引ろ過を行い、残存塩を

十分に洗浄し、130°Cで一日真空乾燥を行うことで褐色の固体を得た。得られた固体の化学構造を核磁気共鳴装置(NMR, JNM-ECZ 400S/L1, 日本電子)を用いた¹H-NMR スペクトル測定により評価した。溶媒には TMS 含有 *d*-DMSO を使用し、TMS シグナル(0.00)を基準とする化学シフトを ppm 単位の δ スケールとして表した⁸⁾。

Fig. 2 に合成した固体試料の *d*-DMSO 溶液の¹H-NMR 示す。先行文献⁸⁾に報告されている PBI の NMR スペクトルとの比較から、量論的に PBI 合成反応が進行しことを確認した。品・食品の製造・精製などに広く利用されており、工業的な分離・精製プロセスに欠かすことのできない材料である。

また Ostwald 粘度計(TV-5S, トーマス科学器械)を用いて、0.1 g/20 mL PBI/DMAc 溶液の測定から得られた PBI の固有粘度は 1.2 dL/g であった。

2. 2. 1 エレクトロスピニング

合成した PBI を DMAc に加え、室温、500 rpm で一日攪拌して 14~18wt% PBI/DMAc 溶液(紡糸液)を調製した。紡糸液をシリンジに充填し、自作エレクトロスピニング装置⁹⁾を用いてアルミニウムコレクタ上にナノファイバーを作製した。紡糸ノズルには 27 G(内径 0.19 mm)のステンレス鋼製ノズルを使用し、印加電圧 11-13 kV、

ノズル-コレクタ間距離 11-16 cm, 紡糸液供給流速 1.7-5.0 mL/min の条件で紡糸を行い PBI-NF 不織布シートを得た。このシートに 180°C, 1 MPa の条件で 30 分間熱プレス処理を行い、PBI-NF 多孔質基材を得た。

2. 3 ナノファイバー複合型イオン交換膜の作製

2.2.1 で作製した PBI-NF 多孔質支持基材を用いてナノファイバー複合型イオン交換膜の作製を検討した。

イオン交換樹脂成分には、炭化水素系イオン交換膜に広く利用されているスチレン(St)-ジビニルベンゼン(DVB)系および 4-ビニルピリジン(4VP)-DVB 系を使用した¹⁰⁾。

重合スキームを **Fig. 3** に示す。重合開始剤を加えたモノマー溶液として、カチオン交換膜(CEM)用の St/DVB/BPO = 90/10/1 (in weight) とアニオン交換膜(AEM)用の 4VP/DVB/BPO = 90/10/1 (in weight) を調製し、PBI-NF 多孔質基材に含浸させ、70°Cで 32 時間加熱重合を行った。重合後の poly(St-co-DVB)/PBI-NF 複合膜を濃硫酸中で処理することで、スルホン酸基の導入を試みた。同様に重合後の poly(4VP-co-DVB)/PBI-NF 複合膜を 40wt% CH₃I/nC₆H₆ 中で処理することで、第 4 級ピリジニウム塩基の導入を試みた。

作製したイオン交換膜の膜厚をデジマチックインジケータ(Absolute T310111, Mitutoyo)によって測定した。

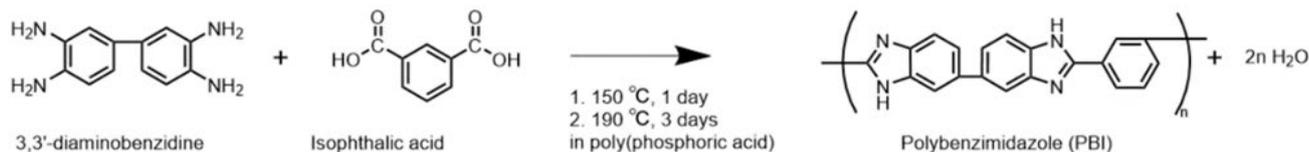


Fig. 1 Synthetic scheme of polybenzimidazole (PBI).

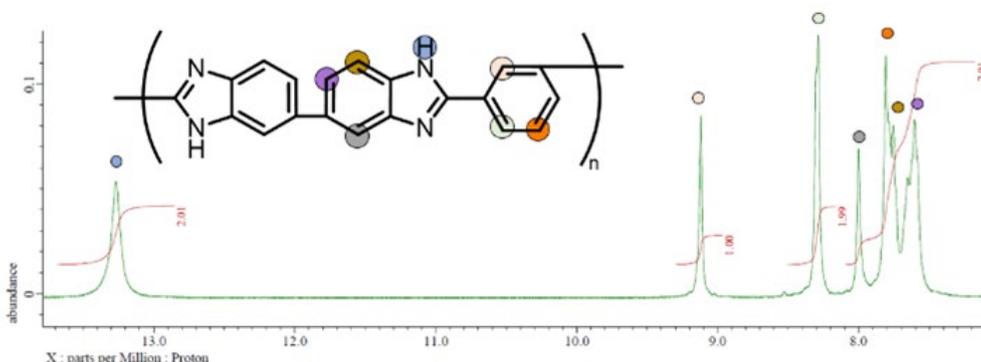


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the synthesized PBI

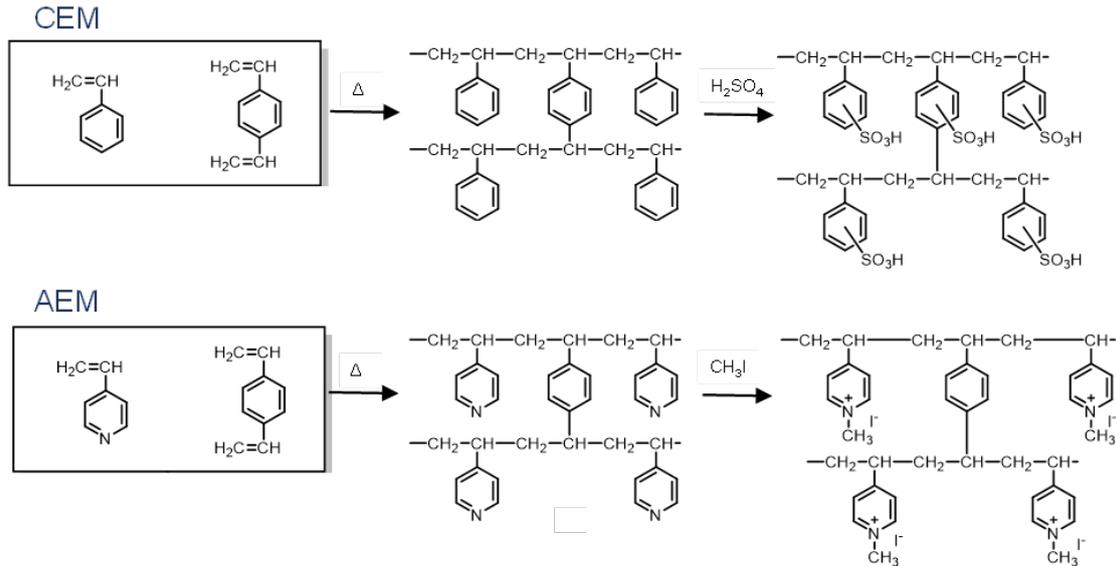


Fig. 3 Scheme of synthesis of cation- and anion-exchange membranes (CEMs and AEMs). CEM: Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene); AEM: Quaternized poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene).

2. 4 ナノファイバー多孔質基材およびイオン交換膜の キャラクタリゼーション

2. 4. 1 試薬と材料

作製した PBI-NF とイオン交換膜の構造を、走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-7000, 日本電子) を用いて加速電圧 15 kV で観察した。測定試料にはオートファインコーター (JFC-1600, 日本電子) を用いて Pt コートを行った。得られた SEM 像から、画像解析ソフトウェア (Image J, NIH) を用いて平均繊維径を算出した。

2. 4. 2 バブルポイント法

パームポロメーター (CFP-1200AEX, PMI) を用いて、作製した PBI-NF 多孔質基材について透気度とバブルポイント法による細孔径分布測定を行った。

2. 4. 3 赤外分光測定

作製した PBI-NF 多孔質基材とイオン交換膜について全反射フーリエ変換赤外分光 (ATR-FTIR) 測定により化学構造を同定した。測定には 1 回反射測定装置 (ATR PRO450-S, ダイヤモンドプリズム, 日本分光) 付赤外分光光度計 (FT/IR-6300, 日本分光) を使用し、波数域 4000-400 cm^{-1} 、積算回数 128 の条件で測定を行った。

2. 4. 4 イオン交換容量の測定

作製したイオン交換膜のうち AEM について、室温で 20 時間真空乾燥を行った後、乾燥重量 w_{dry} [g] を測定した。

さらに 30 分間水に浸漬した後、ろ紙で膜表面の水を拭き取り、膨潤重量 w_{wet} [g] を測定した。対イオンを Cl^- に交換するために、AEM を 1 M KCl 水溶液中に一晩浸漬させたのち、 H_2O で十分に洗浄した。この膜を 1 M NaNO_3 水溶液中に浸漬することで Cl^- を溶出させ、0.01 M AgNO_3 水溶液で電位差滴定を行い、膜中の Cl^- 含有量 N_x [mol] を求めた。滴定には自動滴定装置 (888Titrand, Metrohm) を用いた。次式より膜のイオン交換容量 (Ion-exchange capacity, IEC) [mol/g-dry membr.], 含水率 (WC) [%], 固定荷電密度 (C_x) [mol/L] を求めた。

$$\text{IEC} = \frac{N_x}{w_{\text{dry}}} \quad (1)$$

$$\text{WC} = \frac{w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}}{w_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

$$C_x = \frac{\rho N_x}{w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}} \quad (3)$$

r は 25°C における H_2O の密度 ($0.99704 \times 10^3 \text{ g L}^{-1}$)。

2. 4. 5 電気化学インピーダンス測定

作製した AEM を 0.1 M NaCl に一晩浸漬して十分膨潤させた後、2 極セルを用いて、室温で電気化学インピーダンス測定を行った。測定にはポテンシヨ/ガルバナスタット (SI 1287, Solartron) を使用し、5 mV 振幅の交流電圧を 1 MHz から 0.1 Hz の周波数で掃引することで各周波数

におけるインピーダンスを測定した。膜抵抗は Nyquist プロットの実軸との切片から求められる直流イオン伝導抵抗と電極面積 ($= 0.283 \text{ cm}^2$) から求めた。

2. 4. 6 輸率測定

0.5 M NaCl で満たした 2 室セル (Fig. 4) を用いて、室温で電気透析を行い、透析前後におけるカソード室の輸率の測定を行った。測定には、直流安定化電源 (PMX70-1A, 菊水電子工業) とクーロンメーター (HF-301, 北斗電工) を使用した。10 mA/cm² の定電流を所定時間流して電気透析を行い (回路を流れた全電子の物質質量 Q [mol]), 透析前後におけるカソード室の NaCl の増加量 (物質質量) ΔN [mol] を測定した。電気透析中に、アノード、カソードとして用いる銀/塩化銀 (AgCl) 電極では以下の反応が起こる。



1 個の Na⁺ がアノード室からカソード室へ膜透過すれば、カソード室で NaCl が 1 分子生成する。一方、Cl⁻ が逆方向に膜透過するとき、カソード室の NaCl 量は変わらない。すなわち、AEM が対イオンの完全な選択透過性 (輸率 1) をもつ場合、Cl⁻ のみが透過するので ΔN は 0 となる。したがって、AEM の輸率 (t_{d-}) は、次式から算出できる¹¹⁾。

$$t_{d-} = 1 - \frac{\Delta N}{Q} \quad (4)$$

2. 4. 7 引張試験

シングルカラム型材料試験機 (STA-1150, Orientec) または卓上型精密万能試験機 (Autograph AG-X, 島津製作所) を用いてイオン交換膜の引張試験を行った。

15 mm × 5 mm のサンプルを使用し、引張速度 1 mm/min の条件で測定を行った。

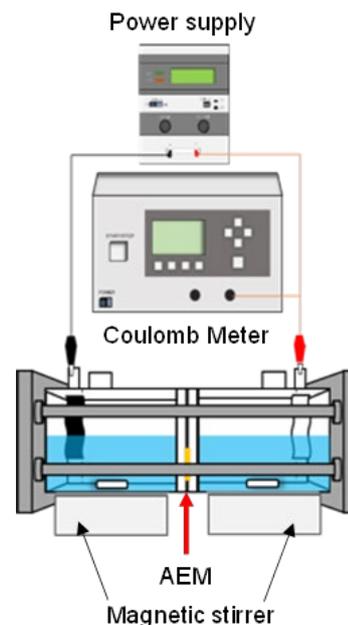


Fig. 4 Schematic of apparatus for the electro dialysis experiments.

3. 研究結果

3. 1 PBI-NF 多孔質基材の作製

Fig. 5 に熱プレス処理を行った後の PBI-NF シートの表面 SEM 像および繊維径分布を示す。エレクトロスピンニングに使用した紡糸溶液濃度の検討によって、平均繊維径 (D) が $235 \pm 51 \text{ nm}$, $375 \pm 106 \text{ nm}$, $771 \pm 105 \text{ nm}$ の PBI-NF 多孔質基材が得られた。以後、これらの基材をそれぞれ、PBI-NF (D = 200 nm), PBI-NF (D = 400 nm), PBI-NF (D = 800 nm) と呼ぶ。各基材の平均孔径は $\sim 0.3 \text{ mm}$ (D = 200 nm, 400 nm) と $\sim 1.2 \text{ mm}$ (D = 800 nm) であった。またガーレ式通気度は、いずれの基材についても $20 \text{ s}/100 \text{ cm}^3$ 未満であった。

3. 2 イオン交換膜の作製

作製した 3 種類の熱プレス PBI-NF 多孔質基材を使用して、イオン交換膜の作製を検討した。AEM については、基材にモノマー溶液 (4VP/DVB/BPO) を含浸させ加熱重合後にハロゲン化アルキルを用いた 4 級化処理を行うことでイオン交換膜を作製することができた。作製した AEM の表面および断面 SEM 写真の一例を Fig. 6 に示す。膜表面および膜断面の観察結果から、いずれの基材を用いた AEM においても、PBI-NF 多孔質基材内にイオン交換樹脂が充填されており、PBI-NF/イオン交換樹脂界面に欠陥が形成されることなく一体化していることが確認された。

一方で CEM については、モノマー溶液 (St/DVB/BPO) を含浸させ加熱重合を行うことはできたが、濃硫酸を用いたスルホン化処理を行うと膜が脆化した。スルホン化処理前後の CEM の断面 SEM 写真を Fig. 7 に示す。スルホン化処理後の膜では、空隙の形成が確認され、この影響で CEM では膜の脆化が起こったと推定した。

安定にハンドリングできる 3 種類の AEM について基礎物性の評価を進めた。

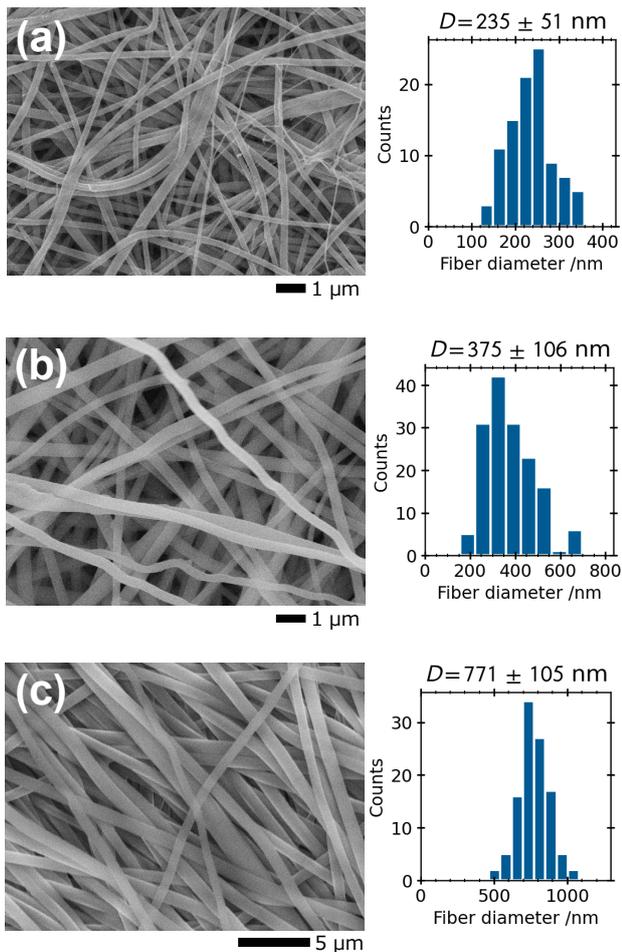


Fig. 5. Typical SEM images and fiber diameter distributions of the hot-pressed PBI-NF sheets with various average fiber diameters.

(a) PBI-NF ($D = 200$ nm), (b) PBI-NF ($D = 400$ nm), and (c) PBI-NF ($D = 800$ nm).

Fiber diameter distribution of the PBI-NFs in the sheets obtained by SEM image analysis.

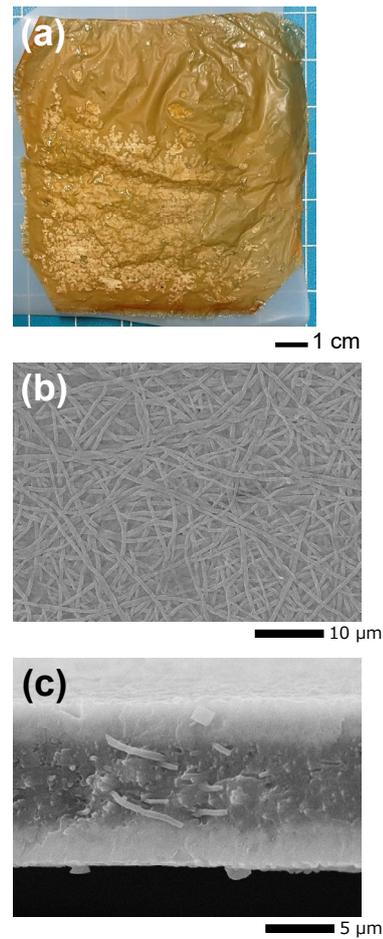


Fig. 6. Typical (a) photograph, (b) surface and (c) cross-sectional SEM images of the prepared AEM containing hot-pressed PBI-NF reinforcement ($D = 200$ nm).

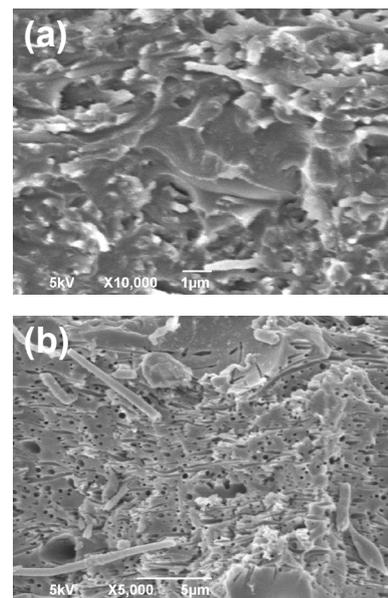


Fig. 7. Cross-sectional SEM images of the prepared CEM containing hot-pressed PBI-NF reinforcement ($D = 200$ nm) (a) before and after (b) sulfonation.

3.3 イオン交換膜の評価

Fig. 8 にイオン交換基導入前後の AEM の FTIR スペクトルを示す。ハロゲン化アルキルを用いた 4 級化処理後の膜のスペクトルでは、ピリジンの N-H の変角振動に由来する 1594 cm^{-1} 付近のピークの消失し、4 級アンモニウムに由来する 3413 cm^{-1} 付近のピークが出現したことから⁷⁾、ハロゲン化アルキル処理により、膜中に 4 級ピリジニウム塩基が導入されていることを確認した。

作製された AEM の基材に対するイオン交換樹脂の量 (IER/Reinforcement)、イオン交換容量 (IEC)、含水率 (WC)、電気抵抗 (面積抵抗)、輸率などの基礎物性を **Table 1** にまとめる。

AEM-1 は既存イオン既存イオン交換膜¹⁾と比較して低い電気抵抗を示した。また、いずれの膜も良好な輸率を示した ($t_d = 0.94 \sim 0.98$)。

PBI-NF 基材の平均繊維径の低減に伴って、膜の電気抵抗も減少した。全ての膜のイオン交換樹脂組成は同じであるため、PBI-NF の細径化によって、多孔質基材およびイオン交換膜の薄膜化による寄与が大きいと考えられる。最も高い電気抵抗を示した AEM-3 では、膜厚の影響を超える抵抗の増加が見られた。この膜では、膜中イオン交換樹脂量の低下によりイオン交換容量も低下しており、この影響によって、電気抵抗が大きく増加したと考えられる。

Fig. 9 に AEM の引張試験の結果を示す。いずれの膜においても破断強度は 12 MPa を超えた。この値は SiO_2 -NF 基材を使用したイオン交換膜の破断強度 ($\sim 3\text{ MPa}$) を大きく超えている。さらに、PBI-NF の細径化に伴って、イオン交換膜の膜厚が薄くなっても破断強度が維持されることを確認した。

以上の結果は、熱プレス処理を行った PBI-NF 多孔質基材が優れた機械的性質を持つことを示唆している。

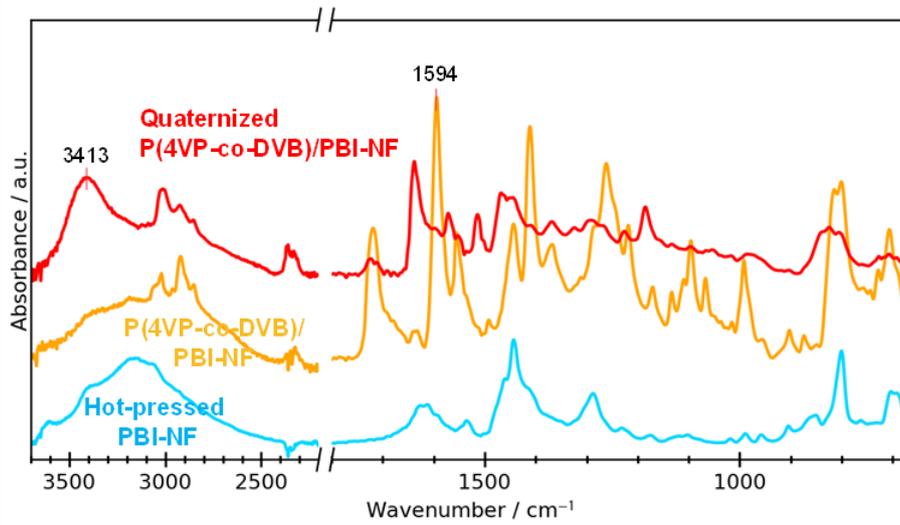


Fig. 8. Typical FTIR spectra of the prepared AEM containing hot-pressed PBI-NF reinforcement ($D = 200\text{ nm}$).

Table 1 Physicochemical properties of the prepared anion-exchange membranes

Membrane	Reinforcement (NF diameter)	IER/Reinforcement [wt%]	IEC [mmol/g]	WC [%]	C_x [mol/L]	Thickness [mm]	Resistance [W cm^2]	t_d [-]
AEM-1	PBI-NF ($D = 200\text{ nm}$)	77/23	1.7	33	5.1	14	1.4	0.94
AEM-2	PBI-NF ($D = 400\text{ nm}$)	78/22	1.5	39	3.8	26	3	0.98
AEM-3	PBI-NF ($D = 800\text{ nm}$)	67/33	1.1	49	2.2	53	26	0.97

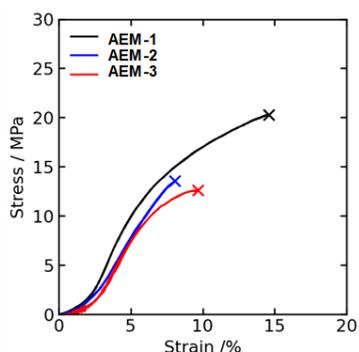


Fig. 9 Typical stress–strain curves of the prepared AEMs containing hot-pressed PBI-NF reinforcement.

4. 総括

本研究では、エレクトロスピンニングによって PBI-NF 積層シートを作製し、これに熱プレス処理を行うことで、多孔質薄膜基材を得た。得られた基材に、汎用的なイオン交換樹脂のモノマー溶液を含浸させ、加熱重合を行った後、イオン交換基の導入を行うことでイオン交換膜(ここでは AEM)を作製できることを確認した。熱プレス処理を行った PBI-NF 基材から作製した膜は、既存イオン交換膜と比較して低い電気抵抗と良好な輸率を示した。さらに、2022 年度に検討した SiO₂-NF 基材から作製したイオン交換膜と比較して、破断強度は約 5 倍向上した。

以上の結果から、空孔率が大きく(～80%)、通気度と機械的性質に優れた熱プレス PBI-NF 多孔質基材の有用性が示唆された。

一方で CEM の作製については、今後 PBI-NF 基材に適したイオン交換基導入処理(スルホン化処理)条件の探索と最適化が必要であると考えている。

5. 文献

1. 妹尾学, 谷岡明彦, 糸井滋ら監修, イオン交換膜の機能と応用－環境・エネルギー・バイオ, アイピーシー (2004)
2. 神崎愷監修, 図解最先端イオン交換技術のすべて, 工業調査会 (2009)
3. T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, Polymer electrolyte membranes with a pore-filling structure for a direct methanol fuel cell, *Adv. Mater.*, 15, 1198-1201 (2003) <https://doi.org/10.1002/adma.200304926>
4. 松本英俊, ナノファイバー・ナノ材料を利用した多孔質分離膜の機能創出, *膜*, 46, 215-219 (2021)

<https://doi.org/10.5360/membrane.46.215>

5. S. Zhang, A. Tanioka, H. Matsumoto, De Novo Ion-Exchange Membranes Based on Nanofibers, *Membranes*, 11, 652 (2021)

<https://doi.org/10.3390/membranes11090652>

6. S. Onuki, Y. Kawai, H. Masunaga, N. Ohta, R. Kikuchi, M. Ashizawa, Y. Nabae, H. Matsumoto, All-perfluorosulfonated-ionomer composite membranes containing blow-spun fibers: Effect of a thin fiber framework on proton conductivity and mechanical properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 10682-10691 (2024)

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02747>

7. 松本英俊, 無機ナノファイバーを支持骨格とする有機・無機ハイブリッドイオン交換膜の創製, 公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団 2022 年度助成研究報告集(I 理工学編), 147-155 (2023)

8. J. Yang, D. Aili, Q. Li, Y. Xu, P. Liu, Q. Che, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, R. He, Benzimidazole grafted polybenzimidazoles for proton exchange membrane fuel cells. *Polym. Chem.*, 4, 4768-4775 (2013)

<https://doi.org/10.1039/C3PY00408B>

9. F. Seino, Y. Konosu, M. Ashizawa, Y. Kakihana, M. Higa, H. Matsumoto, Polyelectrolyte composite membranes containing electrospun ion-exchange nanofibers: Effect of nanofiber surface charges on ionic transport. *Langmuir*, 34, 13035-13040 (2018)

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02747>

10. H. Matsumoto, R. Yamamoto, A. Tanioka, Membrane potential across low-water-content charged membranes: effect of ion pairing, *J. Phys. Chem. B*, 109, 14130-14136 (2005)

<https://doi.org/10.1021/jp051585s>

11. 澤田真一, 安川政宏, 越川博, 喜多村茜, 比嘉充, 八巻徹也, 高エネルギー重イオンビームによる海水濃縮用カチオン, アニオン交換膜の開発, *日本海水学会誌*, 73, 208-216 (2019)

https://doi.org/10.11457/swsj.73.4_208

Development of Porous Thin-Film Substrates with Robust Structure and High Air Permeability for High-Performance Ion-Exchange Membranes

Hidetoshi Matsumoto

Tokyo Institute of Technology

Summary

Ion exchange membranes (IEMs) are widely used in various fields, such as salt production, chlor-alkali production, water treatment, chemical/pharmaceutical/food-processing, and battery/fuel-cell technologies. One promising approach to improve the performance of IEMs is to reduce the electrical resistance by making IEMs thinner. In the commonly-used IEMs for salt production, thick polymer woven fabrics have been used as a reinforcement. Recently, IEMs based on porous polymer thin films as a reinforcement have attracted much attention, particularly for battery applications. Our previous work reported that highly porous silica nanofiber (SiO₂-NF) sheets was a promising substrate of IEMs for increasing the ion-exchange-component ratio in the membranes, subsequently reducing the electrical conductivity. However, inorganic materials such as SiO₂ are inherently brittle, leading to poor mechanical properties of the NF sheets.

In this work, a representative super engineering plastic, polybenzimidazole (PBI), was used as the NF material. PBI-NFs with diameters ranging from 200 to 800 nm were prepared by electrospinning. Thereafter, the as-spun PBI NF sheets were hot-pressed to improve to increase the NF connectivity and then used them as a stable NF reinforcement. Anion-exchange membranes (AEMs), composed of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) (poly(4VP-co-DVB)) containing quaternary pyridinium groups, were prepared by radical copolymerization and successive quaternization. The hot-pressed PBI-NF sheets were used as a porous substrate, and immersed in the monomer solution composed of 4VP, DVB, and initiator for radical copolymerization. Their structures and physicochemical properties were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, potentiometric titration, electrochemical impedance measurements, dynamic state transport number measurements, and tensile tests. AEMs containing hot-pressed PBI-NFs showed low electrical resistance and good transport number. The prepared membranes showed approximately five times higher tensile strength compared to the ones containing SiO₂-NFs, indicating that the hot-pressed PBI-NFs are a promising reinforcement.