

## 架橋化 SPPSU-SPOSS 複合電解質膜の特性

物質・材料研究機構<sup>1,2</sup> ○金 濟徳<sup>1,2</sup>・BINTI FAUZI Fatim Bazilah<sup>2</sup>

### 【緒言】

気候変動による異常現象は、エネルギーの安定供給（エネルギーセキュリティ）を実現しながら、地球規模でカーボンニュートラルによる CO<sub>2</sub> 排出量をゼロ以下にする社会システムの構築が求められている。水素を利用する燃料電池は 2050 年カーボンニュートラル実現に大きな期待をもたらしている。燃料電池部材の中でイオン交換ポリマーは燃料電池の高性能化に必要な不可欠な材料であり、イオン交換ポリマーのアイオノマーや電解質膜の開発について注目が浴びている。現状、プロトン交換膜を用いる高分子形燃料電池は、フッ素系イオン交換樹脂からの電解質膜が利用されている。一方、カーボンニュートラル実現を目指した枠組みの中では、PFAS (Poly- and perfluoroalkyl substances) 規制により、フッ素を含む材料開発は非常に制限を受けることになる。1960年代に開発され現在も使われているフッ素系イオン交換膜のような優れた非フッ素系材料開発が今なお求められている。それらを実現するために様々な炭化水素系材料や添加剤や複合化による研究開発が進められている。我々は工業用エンブレである PPSU (Polyphenylsulfone) やモノマーから合成する poly(phenylene sulfone)s に高スルホン化や架橋化方法により SPPSU (Sulfonated polyphenylsulfone) 膜の実用化を目指している[1-3]。また、SPPSU と SPES (Sulfonated polyethersulfone) [4], small crosslinker [5], CND (Carbon nanodots) [6], PVPA (Vinyon) [7, 8], Imogolite [9], SPOSS (Sulfonated octaphenyl polyhedral silsesquioxane) [10, 11] などによる複合化イオン交換膜の開発も行っている。

本研究では工業用材料である PPSU のスルホン化による特性や POSS のスルホン化特性や SPPSU と SPOSS による複合化による架橋 SPPSU-SPOSS 複合膜の特性について報告する (Fig. 1)。

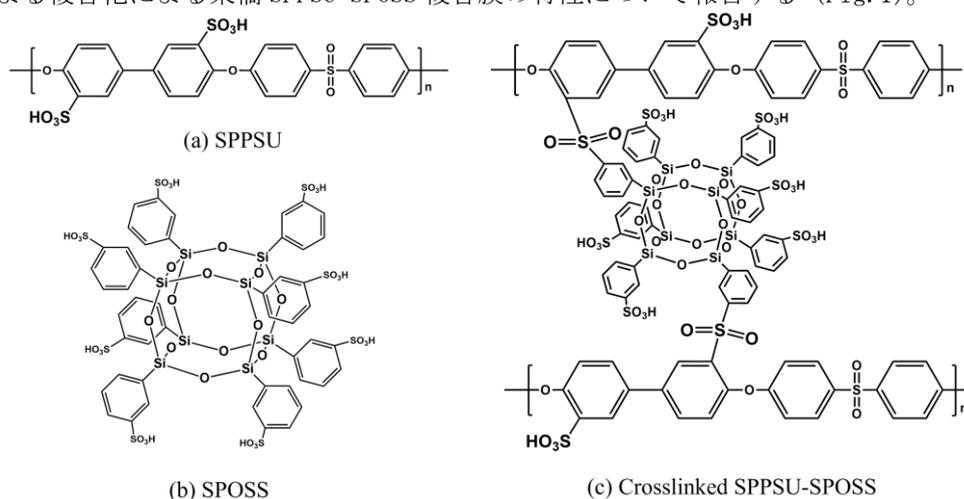


Fig 1. Expected chemical structures of SPPSU, SPOSS, and crosslinked SPPSU-SPOSS composite.

### 【実験】

PPSU (Radael R-5000 NT: Mw = 50,000) はソルベイスペシャルティポリマーズジャパン株式会社から頂いた。スルホン化は硫酸(98%)を用いて温度(室温~80℃)と時間依存性を調べた。スルホン化 PPSU (SPPSU) は水中で沈殿させ、濾過した。SPPSU は更に透析膜を利用し、水によりフリーな硫酸を除去し、乾燥させることで SPPSU ポリマー (IEC=約 3.68meq/g, D. S.=約 2) を合成した[1, 10]。POSS (Octaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>O<sub>12</sub>Si<sub>8</sub>, Hydrdid Plastic Inc.) のスルホン化には硫酸とクロロスルホン酸を用いてスルホン化を行った[10]。クロロスルホン化を用いた POSS のスルホン化は零下 10℃、24h で行った (IEC=1.7meq/g, DS=1.9)。硫酸を用いた POSS のスルホン化は 40℃、48h で行った (IEC=2.4meq/g, DS=3.1)。

### Crosslinked SPPSU-SPOSS composite electrolyte membranes

Je-Deok KIM<sup>1,2</sup>, Fatim Bazilah BINTI FAUZI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Environmental Circulation Composite Materials Group, Research Center for Electronic and Optical Materials;

<sup>2</sup>Functional Clay Materials Group, Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan)

Tel: +81-29-860-4764, Fax: +81-29-860-4984, E-mail: [Kim.Jedeok@nims.go.jp](mailto:Kim.Jedeok@nims.go.jp)

SPPSU と SPOSS は DMSO 溶媒を用いて溶解させ、製膜し、熱処理 (60°C (24h)、120°C (24h)、160°C (24h)、180°C (24h)) により架橋化を行った。架橋化 SPPSU-SPOSS 膜は 0.5M NaOH(24h) と 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(24) で残存物を除去し、乾燥させることで最終膜を得た。

### [結果と考察]

クロソルホン酸を用いて合成した SPOSS は Si-NMR 分析から POSS 構造が壊れていることが判明した。一方、硫酸を用いて合成した SPOSS は POSS 構造を維持しているのが確認できた。また、MALDI-TOF マススペクトラム測定からも POSS 構造にスルホン基を有していることが確認できた。これらのことから POSS のスルホン化にはマイルドな硫酸が適していると考えられる。POSS の構造が壊れているもの (SPOSS-ClSO<sub>3</sub>H) と POSS 構造を維持しているもの (SPOSS-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用いて SPPSU と架橋複合膜を制作し、IEC や含水率や引張特性や伝導度特性について調べた。これらの特性評価から POSS 構造を持つ SPOSS との架橋複合膜は POSS 構造を持っていない架橋複合膜より膨潤率を大きく低減しながら、高伝導度が得られた (Fig. 2)。

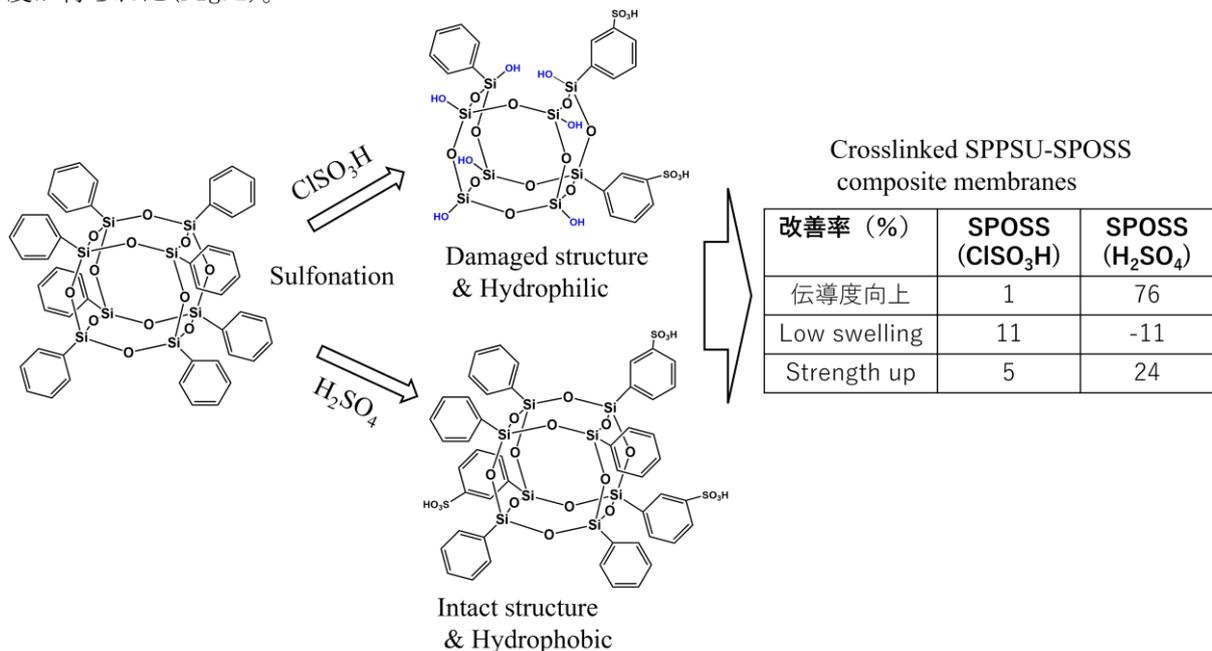


Fig 2. Effects of sulfonation agents to the POSS and crosslinked SPPSU-SPOSS.

POSS 構造を維持している SPOSS を用いた、架橋 SPPSU-SPOSS 複合膜の燃料電池特性を評価し、Nafion 膜と架橋 SPPSU (CSPPSU) 膜と比較した。I-V と C-V 結果は同一電圧に対する電流値は架橋 SPPSU-SPOSS 複合膜が Nafion 膜や CSPPSU 膜より低かった。一方、水素ガス透過特性は Nafion 膜より低く、CSPPSU 膜と同じ特性を示した。当日はこれらの内容について詳細に発表する。

### 謝辞

本研究の一部は NEDO の燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業の支援を受けて実施した。

### 参考文献

- [1] J.D. Kim, et al., membranes, doi:10.3390/membranes10020031, **2020**, 10, 31 – 45.
- [2] Y. Jang, et al., J. Appl. Poly. Sci., doi:10.1002/app.44218, **2016**.
- [3] J.D. Kim, et al; 日本特許：第6548176, EU特許：EP3340350, US特許：US1086215.
- [4] J.D. Kim, et al., Int. J. Hydrogen. Ene., **2023**, 38, 1517-1523.
- [5] S. Matsushita, et al., Solid State Ionics, **2018**, 316, 102-109.
- [6] N.A. Mohamad Nor, et al., Int. J. Hydrogen. Ene., **2020**, 45, 9979-9988.
- [7] J.D. Kim, et al., polymers, doi:10.3390/polym12061354, **2020**, 12, 1354.
- [8] J.D. Kim, et al., polymers, doi:10.3390/polym12081730, **2020**, 12, 1730.
- [9] N.A. Mohamad Nor, et al., J. Environ. Chem. Eng., **2021**, 9, 105641.
- [10] F. Bazilah Fauzi, et al., J. Mem. Sci., **2024**, 702, 122756.
- [11] J.D. Kim; 日本特許：第6652766, EU特許：EP3490043, US特許：US10868322.