

## PEMFC用架橋化されたスルホン化ポリフェニルスルホン電解質膜 (III)

物質・材料研究機構<sup>1,2</sup>・産総研<sup>3</sup> ○金 濟徳<sup>1,2</sup>・BINTI FAUZI Fatin Bazilah<sup>2</sup>・伊藤 博<sup>3</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が、更なる、高プロトン伝導度、薄膜化、高耐久性（機械的・化学的・温度）が求められている。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、今後、フッ素を含む材料開発は非常に制限を受けるに違いない。フッ素系イオン交換膜の代替材料開発が急務になると考えられる。従い、非フッ素系電解質の研究開発がこれ以上求められると予想される。

我々は非フッ素系電解質として炭化水素系エンジニアリングプラスチックである PPSU (Polyphenylsulfone) を用いて、スルホン化の高度化とスルホン架橋等により、炭化水素系 SPPSU の実用化を目指した研究開発を行っている。

本研究では PPSU のスルホン化条件の検討、スケールアップ、均一・大面積電解質膜による物性と燃料電池特性について報告する。

## 【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、乾燥させることで高 SPPSU ポリマー(IEC=約 3.68meq/g, D.S.=約 2)を合成した。Figure1 に詳細なプロセスを示した。SPPSU ポリマーは DMSO 溶媒を用いて溶解させ、60℃のコーターでガラス板上に SPPSU 溶液を垂らし、ドクターブレード法により 10cm x 25cm ぐらいの大きさでコーティングを行った。熱処理温度は 120℃~200℃間で、温度と時間変化により架橋膜を準備した。熱処理した架橋膜はアルカリ水溶液と酸水溶液などで処理し、乾燥させることで最終膜を得た。合成ポリマーと架橋膜について物性評価とともに燃料電池での特性を調べた。

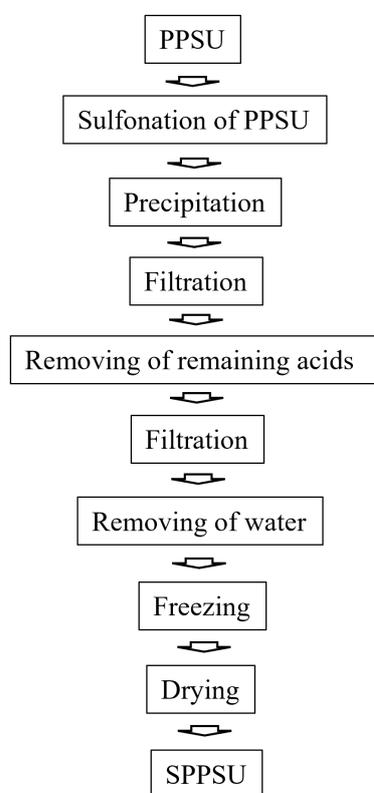


Figure 1. Process scheme for Sulfonation of PPSU.

## Crosslinked sulfonated polyphenylsulfone electrolyte membranes for PEMFCs (III)

Je-Deok KIM<sup>1,2</sup>, Fatin Bazilah BINTI FAUZI<sup>2</sup>, Hiroshi ITO<sup>3</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 <sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba Higashi, 1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564, Japan)Tel: +81-29-860-4764, Fax: +81-29-860-4984, E-mail: [Kim.Jedeok@nims.go.jp](mailto:Kim.Jedeok@nims.go.jp)

## [結果と考察]

Figure1 はスルホン化合成温度の違いによるポリマーの分子量と伝導度特性を示した。SPPSU ポリマーは 40°C (48h)、60°C (48h)、80°C (24h) でそれぞれスルホン化を行った。架橋なしポリマー電解質膜はポリマーを水に溶解し、溶液をシャーレ中に入れた後、40°C (12h)、60°C (12h)、120°C (12h) のオープン温度と時間により水を増発させることで準備した。Figure1 の伝導度は 120°C、20%RH の伝導度を示した。SPPSU ポリマーの分子量は合成温度が高いほど低い値を示した。一方、伝導度は合成温度が高いほど高い傾向を示した。SPPSU ポリマーは合成温度の違いによらず IEC (約 3.68meq/g) と DS (約 2) に大きな差がないように合成したため、プロトン濃度は同じであると考えられる。プロトン濃度が同じである場合、伝導度は分子量が高いより分子量が低い方が、膜中でプロトン移動が容易であり、高プロトン伝導度を示すと考えられる。

Figure2 はスルホン化合成温度の違いによるポリマーを用いて製膜した、大面積架橋 SPPSU 膜の伝導度特性を示した。スルホン化ポリマーを DMSO に溶解し、60°C でガラス板上にキャストし、120°C ~ 200°C で同じ熱処理条件により架橋膜を得た。架橋 SPPSU 膜の厚みは 38 μm として統一した。伝導度は 80°C、85%RH と 120°C、30%RH での特性を示した。伝導度は温度と湿度依存性があり、湿度が高いほど高い電導度を示す。架橋膜の IEC はおおよそ同じである。架橋膜では架橋なし膜とは違い、ポリマー合成温度と分子量の違いによる伝導度の差が大きくないことが分かった。架橋なし SPPSU 膜とは違い、熱架橋プロセス過程によりプロトンの移動が制限されることで合成温度による伝導度の違いは大きくなると考えられる。

まとめとして、PPSU のスルホン化合成温度による伝導度依存性を調べた。架橋なし膜では合成温度が高いポリマーの方が高プロトン伝導度を示したが、架橋膜では合成温度による伝導度依存性があまり見られないことが分かった。一方、物理的な特性は大きな差が見られ、トレードオフ関係をよく理解し、総合的に高い特性を示す電解質膜のデザインが重要である。

## 謝辞

本研究の一部は NEDO 支援や TMF 基金を受けて実施した。

## 参考文献

- [1] J.D. Kim; S. Matsushita, 第66回高分子討論会, Polymer preprints, Japan vol. 66 (no. 2), p37-p38, 2017.
- [2] J.D. Kim, 第69回高分子討論会, vol. 69 (no. 2), 2M04, 2020.
- [3] J.D. Kim; A. Ohira; H. Nakao, membranes, doi:10.3390/membranes10020031, 2020, 10, 31 – 45.
- [4] J.D. Kim, et al; 日本特許: 第 6548176, EU 特許: EP3340350, US 特許: US1086215.

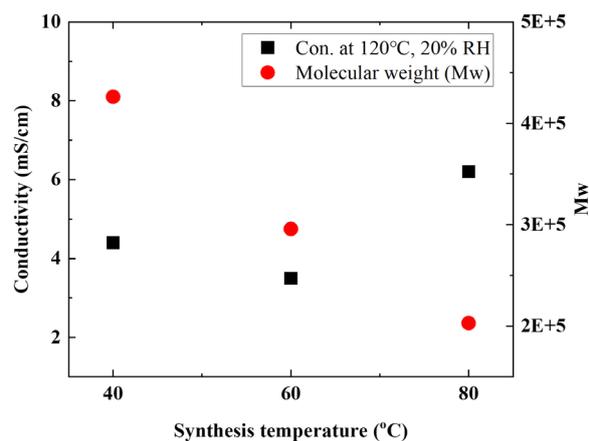


Figure 2. Conductivity and Mw properties of the polymers using different synthesis temperature.

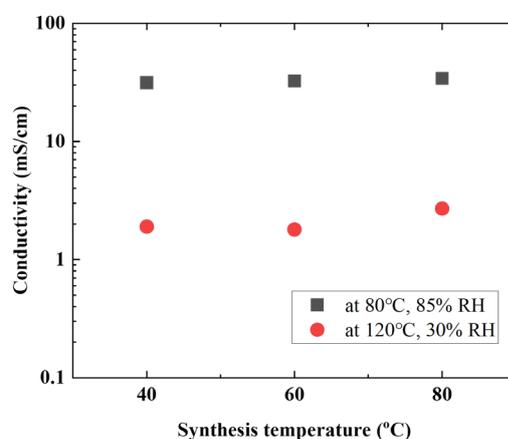


Figure 3. Conductivity properties of crosslinked SPPSU membranes using different synthesis temperature.