

# 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

松本 英俊

東京工業大学物質理工学院材料系

**概要** イオン交換膜の高性能化, 特に電気抵抗低減のためのアプローチの一つに薄膜化がある。従来製塩用途に使用されてきたイオン交換膜では, ポリ塩化ビニルなどの厚めの織布基材が補強材として利用されてきた。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して利用するイオン交換膜の開発が活発に進められている。

一方で細くて長い一次元物質である“繊維”を極限まで細くすることによって得られる“ナノファイバー”は, その直径サイズ, 表面積の大きさ, ファイバー内での高分子鎖の配列または閉じ込めに由来する機能の発現が期待される材料である。ナノファイバーを積層することによって得られるナノファイバーシートは, 網目状に連結したファイバー骨格構造とファイバー間に形成される相互に連結した空孔構造を持つことから, それ自体を多孔質材料として利用できるだけでなく, 他の材料と複合することでコンポジットの骨格材料として利用することも可能である。

本研究課題では, 電界紡糸によって得られる直径 100~160 nm のシリカナノファイバーから, 厚さ 70~90  $\mu\text{m}$ , 空孔率 94%以上の無機多孔質シートを作製し, これを基材として利用することで有機・無機ハイブリッドイオン交換膜の作製を検討した。作製したシリカナノファイバー多孔質シートにスチレン-ジビニルベンゼン系や 4-ビニルピリジン-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, スルホン化処理や 4-級化処理を行うことで有機・無機ハイブリッド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顕微鏡観察, フーリエ変換赤外分光測定, 電位差滴定, インピーダンス測定等によって調査した。

ナノファイバー多孔質シートを利用することで, 既存の高分子多孔質基材と比べて高い空孔率によってハイブリッド膜中のイオン交換樹脂量を増やすことができた。この結果, 作製した膜のうち, 特にカチオン交換膜では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明らかにした。以上の結果から, ナノファイバーを骨格とする多孔質基材の有用性が示された。

## 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・精製プロセスに欠くことのできない分離膜である。近年では, 固体高分子形燃料電池, レドックスフロー電池, 逆電気透析などの隔膜として低環境負荷の発電・蓄電技術への展開に加えて, 原子力発電関連の高レベル廃棄物の処理やレ

アメタル回収などの分野でも関心を集めており, 環境分野においてもその用途は着実に拡大している<sup>[1,2]</sup>

本年度の研究結果を踏まえ 2023 年度については, 耐熱性, 化学的安定性, 力学特性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ゾイミダゾール(PBI)を NF 化し, これを多孔質基材とすることでさらなる膜物性の向上を目指す予定である。

イオン交換膜の高性能化、とくに電気抵抗低減のためのアプローチの一つに薄膜化がある。従来製塩用途に使用されてきたイオン交換膜では、ポリ塩化ビニルなどの厚めの織布基材が補強材として利用されてきた。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して利用するイオン交換膜の開発が活発に進められている。例えば細孔フィリング膜もその一つである<sup>[3]</sup>。

細くて長い一次元物質である“繊維”を極限まで細くすることによって得られる“ナノファイバー”は、その直径サイズ、表面積の大きさ、ファイバー内での高分子鎖の配列または閉じ込めに由来する機能の発現が期待されるユニークな材料である<sup>[4-6]</sup>。ナノファイバーを不織布状に積層することによって得られるナノファイバー膜は、網目(ネットワーク)状に連結したファイバー骨格とファイバー間に形成される相互に連結した空孔構造を持つことから、それ自体を多孔質材料として利用できるだけでなく、他の材料と複合することでコンポジットの骨格材料として利用することもできる(Fig.1)<sup>[7,8]</sup>。

中でも無機ナノファイバーを支持骨格とするハイブリッドイオン交換膜は、以下の特徴を持つ。

- ① 無機物で構成される網目状骨格を支持構造として利用するため、力学物性(機械的強度)の向上が期待できる。
- ② 製膜にバインダー高分子を必要とせず、従来補強基材として検討されてきた高分子多孔膜(空孔率約 40～70 vol%)よりも空孔率が大きく(> 90 vol%), さらに相互連結した空孔構造を利用できるため、ハイブリッド膜のイオン交換樹脂成分含量を大きくできることに加えて、膜中でイオン交換樹脂成分が連続相を形成できる。

本研究では、剛直な無機ナノファイバーによって形成される薄膜状の高空孔率多孔体を膜の自立性、形状安定性、力学物性を維持するための支持骨格として利用することによって新規な有機・無機ハイブリッドイオン交換膜の創製を目指す。

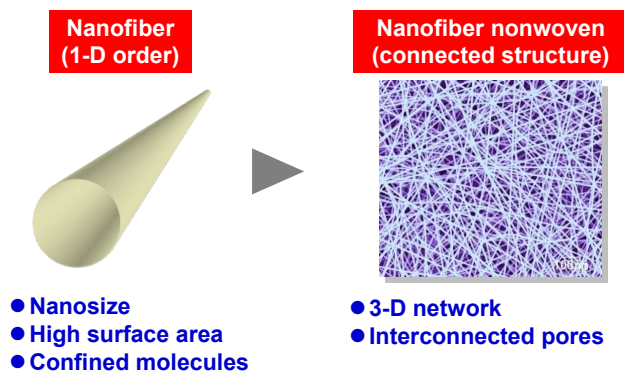


Fig.1 Characteristics of nanofibers and nanofiber nonwovens.

## 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。

- Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 富士フィルム和光純薬, 和光特級)
- Poly(vinylpyrrolidone)(PVP,  $M_w = 1,300,000$ , Sigma Aldrich)
- Poly(vinyl alcohol) (PVA,  $M_w = 89,000 \sim 98,000$ , 99+% hydrolyzed, Sigma-Aldrich)
- 1-Propanol (PrOH, 富士フィルム和光純薬, 和光特級)
- 1 mol/L Hydrochloric acid (1 M HCl, 富士フィルム和光純薬, 容量分析用)
- Sodium hydroxide (NaOH, 東化学, 特級)
- Methanol (MeOH, 東化学, 鹿1級)
- Ethanol (EtOH, 関東化学, 鹿1級)
- Acetonitrile (AN, 関東化学, 特級)
- Phosphoric acid ( $H_3PO_4$ , 富士フィルム和光純薬, 純度 > 85.0%)
- Styrene (St, 富士フィルム和光純薬, 和光特級)
- Divinylbenzene (DVB, 富士フィルム和光純薬, 純度 55%)
- 4-Vinylpyridine (4VP, 富士フィルム和光純薬, 純度 99.7%)
- Benzoyl peroxide (BPO, 関東化学, 純度 > 75.0%)
- Sulfuric acid (濃硫酸, 関東化学, 特級)
- 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 富士フィルム和光純薬, 和光特級)
- Iodomethane ( $CH_3I$ , 富士フィルム和光純薬, 和光特級)
- *n*-Hexane ( $nC_6H_{14}$ , 関東化学, 鹿1級)
- 6 mol/L Hydrochloric acid (6 M HCl, 富士フィルム和光純薬, 容量分析用)
- Silver nitrate ( $AgNO_3$ , Sigma-Aldrich, 純度 >99.0%)

- ・Sodium chloride (NaCl, 関東化学, 特級)
- ・Potassium chloride (KCl, 和光純薬, 和光特)
- ・水(H<sub>2</sub>O) 超純水製造装置 (Milli-Q Advance, Merck)により製造したものを使用した。
- ・市販ポリエチレン多孔質膜 (Hipore™ H-4050U3, 平均孔径 0.2 μm, 厚み 50 μm, 旭化成)
- ・市販カチオン交換膜(Nafion™ 117, Chemours)

## 2.2 無機ナノファイバーの作製

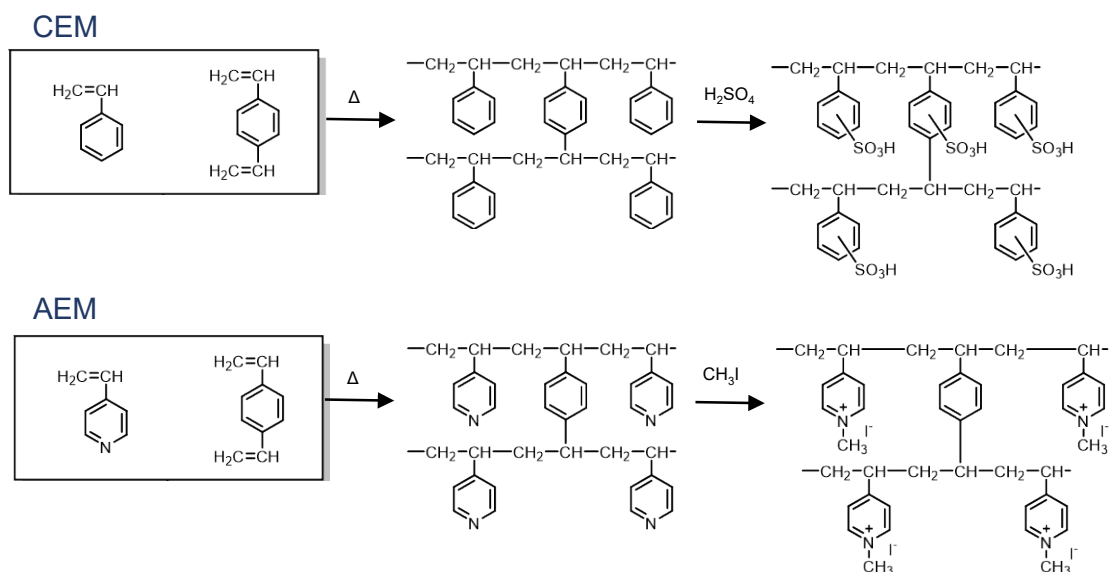
金属アルコキシド溶液に紡糸助剤として PVP 水溶液を加え、紡糸溶液を調製した<sup>[9]</sup>。PVP : TEOS : H<sub>2</sub>O : HCl : EtOH = 3.55 : 6.75 : 0.58 : 0.27 : 88.85 (in weight)になるように混合し紡糸溶液を調製した。調製した紡糸液をプラスチックシリンジに充填し、市販電界紡糸装置 (ES-2000S2-01, Fuence)を用いて、電界紡糸を行った。内径 0.31 mm のノズルを使用し、印加電圧 20 kV, 紡糸液供給流速 3.8 μL/min, ノズル-基板間距離 15 cm, 湿度 30-40%, 温度 20-30°C の条件で紡糸を行った。得られた NF について電気マッフル炉 (FUW230PA, ADVANTEC)を用いて 600°C で 6 時間焼成することで不織布シート状のシリカナノファイバー (SiO<sub>2</sub>NF) を作製した。焼成後の SiO<sub>2</sub>NF を 0.4 M NaOH 水溶液中に 2 分間浸漬させた後、1 M HCl 水溶液を用いて中和し、孔径 0.4 μm の PTFE 製メンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行った。回収された SiO<sub>2</sub>NF を水、MeOH, EtOH を用いて十分に洗浄し、80°C で 3 時間真空乾燥を行った。その後、SiO<sub>2</sub>NF を AN/MeOH 混合溶媒 (3/1 v/v) に加え、10 分間超音波処理を行い、分散液を調製した。この分散液に 4500 rpm で 20 分の遠心分離を行った。上澄み除去して得た濃厚分散液を PTFE 基板上にキャストし、室温乾燥後に 100°C で 2 時間真空乾燥を行うことで、SiO<sub>2</sub>NF キセログルシートを作製し、基材として使用した。

金属アルコキシド溶液に紡糸助剤として PVA 水溶液を加え、紡糸溶液を調製した<sup>[10]</sup>。TEOS : H<sub>2</sub>O : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 1 : 11 : 0.01 (in molar) になるように混合し、16 時間攪拌するこ

とで前駆体溶液を調製した。90°C の水に PVA を加え 4 時間攪拌することで 6 wt% の PVA 水溶液を調製した。前駆体溶液と PVA 水溶液の重量比が 1 : 1 になるように混合し、さらに 4 時間攪拌することで紡糸溶液を調製した。調製した紡糸液をプラスチックシリンジに充填し、市販電界紡糸装置を用いて、電界紡糸を行った。内径 0.52 mm のノズルを使用し、印加電圧 17 kV, 紡糸液供給流速 10-12 μL/min, ノズル-基板間距離 15 cm, 湿度 30-40%, 温度 20-30°C の条件で紡糸を行った。得られた NF について残存溶媒を除去するために 90°C で 3 時間真空乾燥を行った後、電気マッフル炉を用いて 850°C で 2 時間焼成することで不織布シート状の SiO<sub>2</sub>NF を作製し、そのまま基材として使用した。

## 2.3 有機・無機ハイブリッドイオン交換膜の作製

2.2 で作製したキセログルシート状または不織布シート状 SiO<sub>2</sub>NF を多孔質基材として有機・無機ハイブリッドイオン交換膜を作製した。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<sup>[11]</sup>。比較試料として市販ポリエチレン多孔質膜を基材とする膜も作製した。カチオン交換膜 (CEM) とアニオン交換膜 (AEM) については、重合開始剤 (BPO) を加えたモノマー溶液 (St/DVB/BPO = 90/10/1 in weight) または (4VP/DVB/BPO = 90/10/1 in weight) を、それぞれ SiO<sub>2</sub>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 St-DVB/SiO<sub>2</sub>NF ハイブリッド膜を濃硫酸中で処理してスルホン酸基を導入することで CEM を、重合後の 4VP-DVB/SiO<sub>2</sub>NF ハイブリッド膜を 40 wt% CH<sub>3</sub>I/nC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中で処理して第 4 級ピリジニウム塩基を導入することで AEM を得た。重合スキームを Fig.2 に示す。作製したハイブリッドイオン交換膜の膜厚をデジタルマイクロメーター (ABSOLUTE T310111, Mitutoyo) によって測定した。



**Fig.2** Scheme of synthesis of sulfonated poly(styrene-*co*-divinylbenzene) and quaternized poly(4-vinylpyridine-*co*-divinylbenzene).

## 2. 4 有機・無機ハイブリッドイオン交換膜のキャラクターゼーション

### 2. 4. 1 走査型電子顕微鏡観察

作製した SiO<sub>2</sub> NF とハイブリッドイオン交換膜の構造を、走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-5700, 日本電子) を用いて加速電圧 5 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 赤外分光測定

作製した SiO<sub>2</sub> NF とハイブリッド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<sup>-1</sup>, 積算回数 128 の条件で測定を行った。

### 2. 4. 3 イオン交換容量の測定

作製した CEM と 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。CEM については対イオンを H<sup>+</sup> に交換するために、膜を 1 M HCl 水溶液中に一晩浸漬させたのち、H<sub>2</sub>O で十分に洗浄した。この膜を 1 M KCl 水溶液中に浸漬すること

で H<sup>+</sup> を溶出させ、0.01 M KOH 水溶液で電位差滴定を行い、膜中の H<sup>+</sup> 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 [mol/L] を求めた。AEM については対イオンを Cl<sup>-</sup> に交換するために、膜を 1 M KCl 水溶液中に一晩浸漬させたのち、H<sub>2</sub>O で十分に洗浄した。この膜を 1 M NaNO<sub>3</sub> 水溶液中に浸漬することで Cl<sup>-</sup> を溶出させ、0.01 M AgNO<sub>3</sub> 水溶液で電位差滴定を行い、膜中の Cl<sup>-</sup> 含有量  $N_x$  [mol] を求めた。

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

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

$$C_x = \frac{N_x}{w_{wet} - w_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

### 2. 4. 4 電気化学インピーダンス測定

作製した CEM を 0.1 M HCl 水溶液または 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/ガルバノスタット (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 cm<sup>2</sup>)から求めた。AEM については同様に 0.1 M NaCl に一晚浸漬して十分膨潤させた後、測定を行った。

### 3. 研究

#### 3.1 シリカナノファイバー多孔質基材

Fig.3 に SiO<sub>2</sub>NF キセロゲルシートと不織布シートの表面 SEM 像および繊維径分布を示す。キセロゲルシートでは、平均繊維径 103 ± 32 nm, 空孔率 97%, 膜厚 89 μm の基材が得られ、不織布シートでは、平均繊維径 158 ± 35 nm, 空孔率 94%, 膜厚 74 μm の基材が得られた。作製した 2 種類の SiO<sub>2</sub>NF シートを基材としてイオン交換膜の作製を検討した。

#### 3.2 ハイブリッドイオン交換膜の作製

作製した SiO<sub>2</sub>NF キセロゲルシートを用いてイオン交換膜の作製を検討した。AEM については、シートにモノマー溶液(4VP/DVB/BPO)を含浸させ加熱重合後にハロゲン化アルキル処理を行うことでハイブリッド膜を作製することができた。作製した AEM の外観と表面および断面 SEM 写真を Fig.4a, c, d に示す。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スルホン酸化処理の際に、膜が破断したため、キセロゲルシートの利用を断念し、不織布シートを利用することで安定にハイブリッド膜を作製することができた。作製した CEM の外観と表面および断面 SEM 写真を Fig.4b, e, f に示す。作製できた SiO<sub>2</sub>NF ハイブリッドイオン交換膜においては、膜表面と膜断面のいずれにおいても SiO<sub>2</sub>NF 骨格とイオン交換樹脂が一体化していることが確認された。

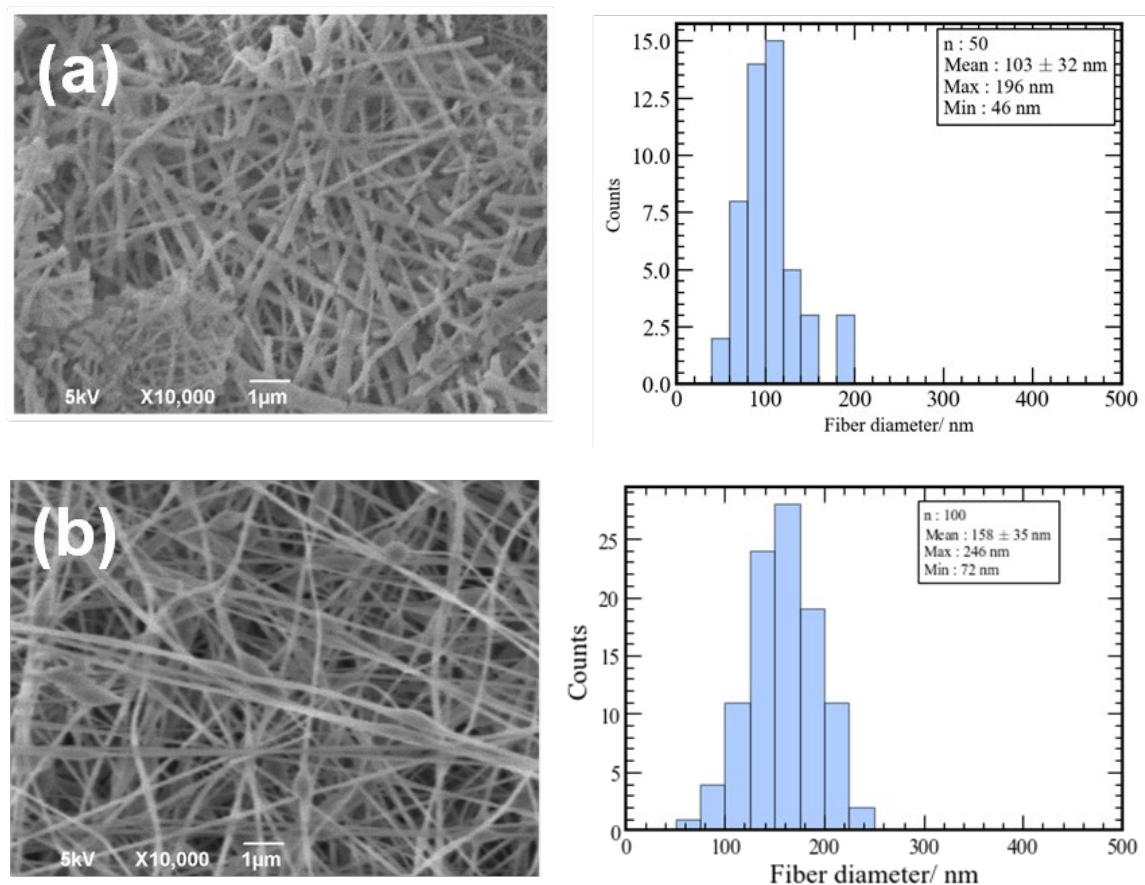
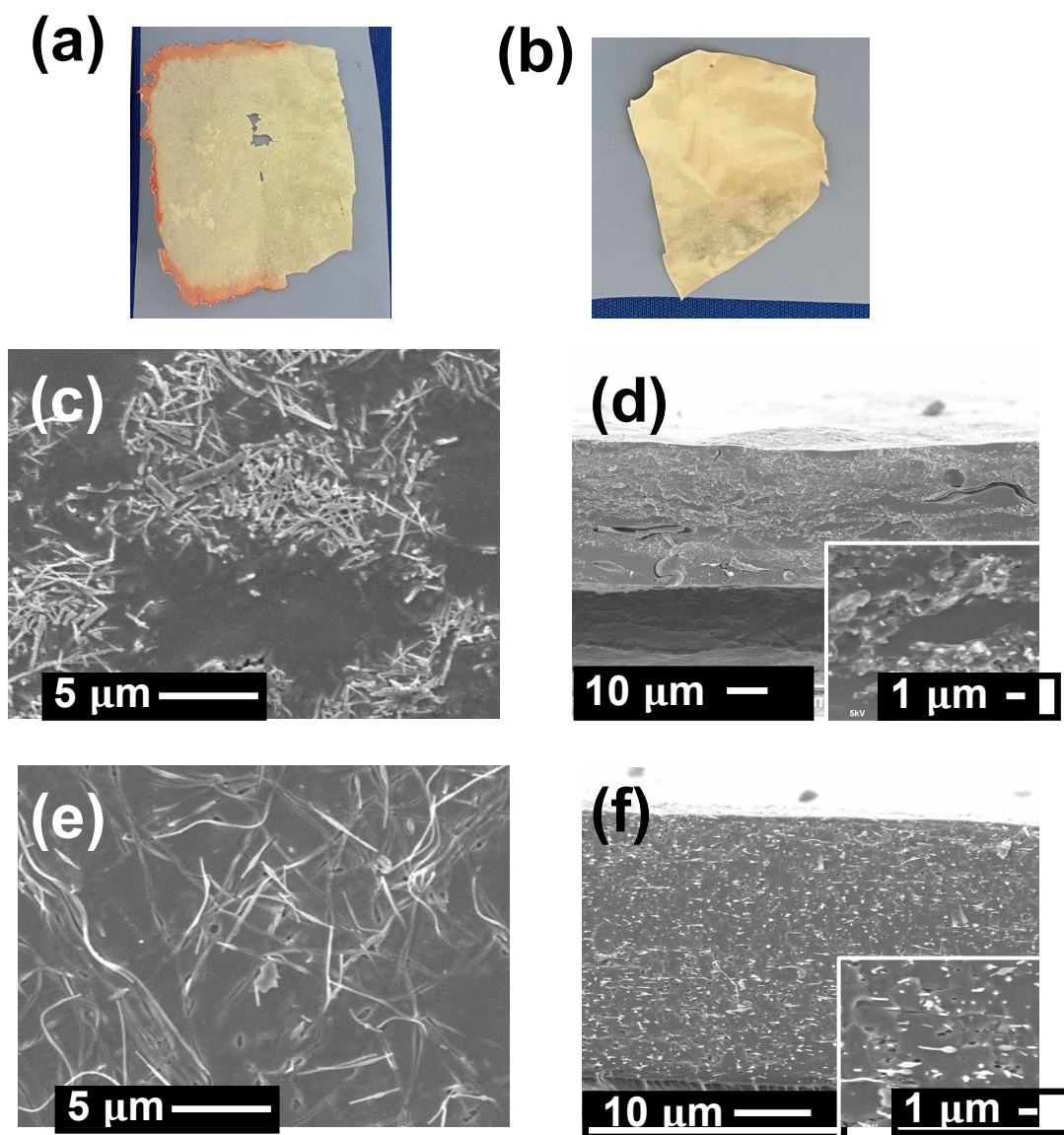


Fig.3 Typical SEM images and fiber diameter distributions of the prepared (a) SiO<sub>2</sub>NF xerogel sheets and (b) SiO<sub>2</sub>NF nonwoven sheets. Fiber diameter distribution of the SiO<sub>2</sub>NFs in the sheets obtained by SEM image analysis.





**Fig.4** Morphologies of organic-inorganic hybrid ion-exchange membranes based on SiO<sub>2</sub>/NF framework. Photographs of (a) AEM and (b) CEM. (c) Surface and (d) cross-sectional SEM images of AEM. (e) Surface and (f) cross-sectional SEM images of CEM. The insets show high-magnification images.

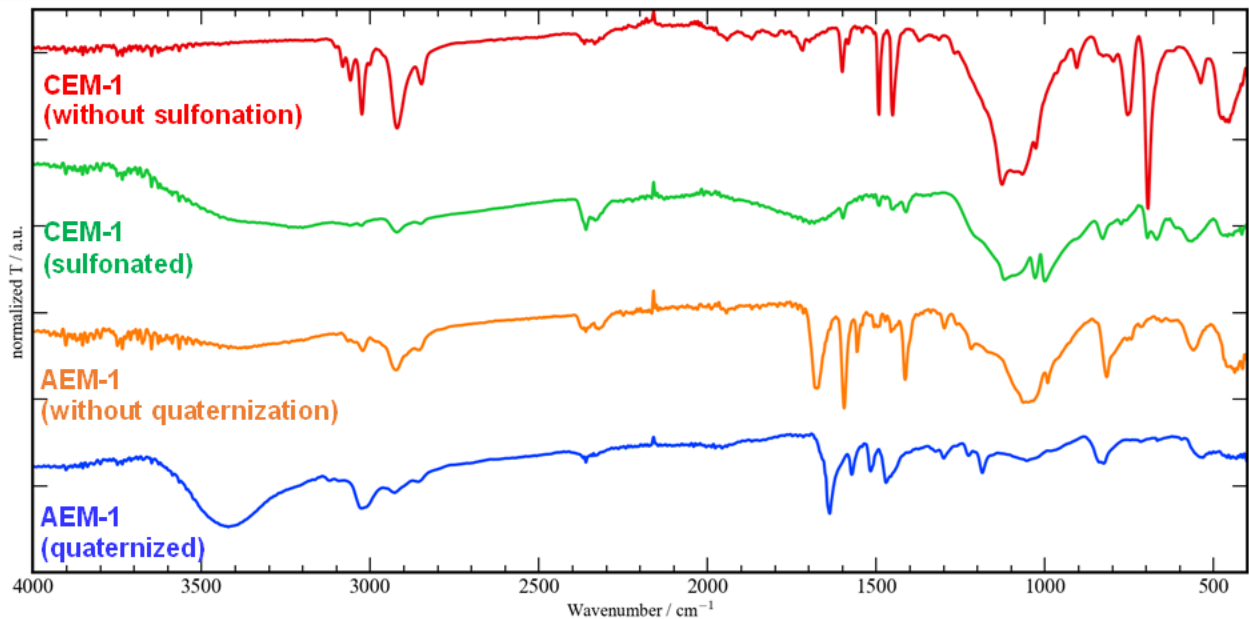
### 3.3 ハイブリッドイオン交換膜の評価

**Fig.5**にCEMとAEMのイオン交換基導入前後のFTIRスペクトルを示す。AEMでは処理後のピリジンのN-Hの変角振動に由来する $1596\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの消失と4級アンモニウムに由来する $3433\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの出現<sup>[12]</sup>、CEMでは処理後のS=O対称伸縮振動に由来する $1037\text{ cm}^{-1}$ 付近の明確なピークの出現から<sup>[13]</sup>、ハロゲン化アルキル処理およびスルホン化処理により、それぞれ、膜中に4級ピリジニウム塩基とスルホン酸基が導入されていることが明らかになった。

作製されたイオン交換膜の基材に対するイオン交換樹脂の量(IE/Reinforcement)、イオン交換容量(IEC)、含水率(WC)、膜中の固定荷電密度( $C_x$ )、膜抵抗(面積抵抗)などの結果を**Table.1**にまとめる。AEM-1とCEM-1は前述のSiO<sub>2</sub>/NF多孔質基材を利用した有機・無機ハイブリッドイオン交換膜である。ここでは、比較試料として、市販ポリエチレン多孔質基材を用いてSiO<sub>2</sub>/NF多孔質基材と同一樹脂組成の膜を同じ方法で作製した(AEM-2, CEM-2)。また、代表的な市販CEMであるNafion膜のデータも掲載する。作製されたイオン交換膜は、いずれも既存イオン交換膜と同水準またはそれ以上のイオン交換容量と同水

準またはより低い電気抵抗を示した。SiO<sub>2</sub>NF 多孔質基材の利用によって、基材に対するイオン交換樹脂の量は 15～25%程度増加しており、CEM では、基材空孔率の向上による IEC の向上および電気抵抗の低減が確認された。一方で AEM に関しては、イオン交換樹脂量の増加にも関わらず、IEC と電気抵抗の両方について改善が見られなかった。同一組成の樹脂を使用しているにもかかわらず、AEM-1 では、AEM-2 に比べて WC が大きく増加したこと

から液相中で膨潤した際に膜内部に空隙等が生じた可能性が考えられる。また基材として使用したキセロゲルシートは SiO<sub>2</sub>NF 濃厚分散液からキャストにより作製しており、基材自体に厚み方向で SiO<sub>2</sub>NF の密度の分布が生じていた可能性が考えられる。たとえば、基材表面に緻密な NF ネットワークが形成され、開口率が低下することで膜抵抗の増加を招いた可能性が考えられる。



**Fig.5** Typical FTIR spectra of the prepared AEM and CEM containing SiO<sub>2</sub> NF reinforcement.

**Table.1** Physicochemical properties of the prepared ion-exchange membranes

| Membrane   | Porous reinforcement                            | IER/Reinforcement<br>[wt%] | IEC<br>[mmol/g] | WC<br>[%] | C <sub>s</sub><br>[mol/L] | Resistance*<br>[Ω cm <sup>2</sup> ] | Thickness<br>[μm] |
|------------|---|----------------------------|-----------------|-----------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| AEM-1      | SiO <sub>2</sub> NF<br>(Xerogel, Porosity 97%)  | 89/11                      | 2.1             | 40        | 5.3                       | 2.2                                 | 68                |
| AEM-2      | PE<br>(Porosity 54%)                            | 63/37                      | 2.6             | 27        | 9.6                       | 0.6                                 | 50                |
| CEM-1      | SiO <sub>2</sub> NF<br>(Nonwoven, Porosity 94%) | 74/26                      | 3.4             | 54        | 6.3                       | 0.5 (0.2)                           | 59                |
| CEM-2      | PE<br>(Porosity 54%)                            | 57/43                      | 2.3             | 57        | 4.0                       | 0.7 (0.3)                           | 50                |
| Nafion 117 | -   | 100/0                      | 1.0             | 30        | 3.3                       | 8.6 (0.8)                           | 183               |

\*膜抵抗は 0.1M KCl 25°Cで測定。()内は 0.1M HCl 25°Cで測定。

#### 4. 総括

本研究では、電界紡糸  $\text{SiO}_2\text{NF}$  から作製される高空孔率の無機多孔質基材を利用することで、有機・無機ハイブリッドイオン交換膜の作製を検討した。 $\text{SiO}_2\text{NF}$  多孔質基材に St-DVB 系や 4VP-DVB 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、加熱重合を行い、さらにスルホン化処理や 4 級化処理を行うことでイオン交換膜を作製できることを確認した。また、NF を利用することで、基材空孔率の向上によってハイブリッド膜中のイオン交換樹脂量を増やすことができるため、CEM では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明らかにした。NF を骨格とする多孔質基材の有用性を示すことはできたが、一方で  $\text{SiO}_2\text{NF}$  多孔質基材は、使用するイオン交換樹脂成分やイオン交換基導入処理条件によって強度が十分でない場合があることも明らかになった。NF 多孔質基材には製膜時の形状安定性のさらなる向上が必要であると考えている。

本年度の研究結果を踏まえ 2023 年度については、耐熱性、化学的安定性、力学特性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ゾイミダゾール(PBI)を NF 化し、これを多孔質基材とすることでさらなる膜物性の向上を目指す予定である。

#### 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).
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).
5. 松本英俊, ナノファイバー材料の機能設計と環境・エネルギー分野への応用日本ゴム協会誌, 95, 124-131 (2022).
6. S. Zhang, A. Tanioka, H. Matsumoto, De novo ion-exchange membranes based on nanofibers, *Membranes*, 11, 652 (2021).
7. 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).
8. T. Yuuki, Y. Konosu, M. Ashizawa, T. Iwahashi, Y. Ouchi, Y. Tominaga, R. Ooyabu, H. Matsumoto, H. Matsumoto, Ionic liquid-based electrolytes containing surface-functionalized inorganic nanofibers for quasisolid lithium batteries, *ACS Omega*, 2, 835-841 (2017).
9. K. Azuma, N. Iwata, Y. Takano, H. Matsumoto, M. Tokita, Uniaxial alignment of nematic liquid crystals filling vacant spaces in surface-treated nanofibre nonwoven, *Liq. Cryst.*, 46, 1241-1245 (2019).
10. Y. Si, X. Wang, L. Dou, J. Yu, B. Ding, *Sci. Adv.*, 4, eaas8925 (2018).
11. 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).
12. 李花, 緒方智成, 栗原清二, 野中敬正, 種々のアルキル鎖を持つピリジニウム基を有する感温性および親水性高分子の合成とその機能, 日本接着学会誌, 40, 324-333 (2004).
13. J. Yu, B. Yi, D. Xing, F. Liu, Z. Shao, Y. Fu, H. Zhang, Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 611-615 (2003).



## Creation of Organic-Inorganic Hybrid Ion-Exchange Membranes Based on Inorganic Nanofiber Framework

Hidetoshi Matsumoto

Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology,  
Department of Materials Science and Engineering

### Summary

To improve the performance of ion-exchange membranes (IEMs), particularly to reduce the electrical resistance of IEMs, the formation of thinner membranes is one promising approach. For the conventional IEMs used for producing sodium chloride by electro-dialytic concentration of seawater, the thick 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. On the other hand, ultrathin fibers, called “nanofibers” are a unique nanomaterial based on the intrinsically size-dependent functions such as large surface-to-volume ratios and high molecular orientation or confined polymer chains inside the fibers. Nanofiber nonwovens sheets with random network structure have high porosity (> 90%) and interconnected pore structure. It has been reported that the three-dimensional nanofiber networks can be utilized as high-performance filter media and also mechanically reinforce the polymer matrix in the composites.

In this work, organic-inorganic hybrid IEMs based on inorganic nanofiber framework were prepared and characterized. Porous silica nanofiber sheets (porosity > 94%) were prepared by electrospinning and successive calcination and used as a porous reinforcement. Cation-exchange membranes, composed of poly(styrene-*co*-divinylbenzene) containing sulfonic acid groups, and anion-exchange membranes, composed of poly(4-vinylpyridine-*co*-divinylbenzene) containing quaternary pyridinium groups, were prepared by radical copolymerization and post treatment after the impregnation of the monomer solutions into the silica nanofiber sheets. Compared to the conventional porous polymer films, the prepared porous silica nanofiber sheets substantially increased the ion-exchange-component ratio in the membranes. Consequently, the ion-exchange capacity increased and electrical resistance decreased, in particular for the cation-exchange membranes.