

セルロースナノ結晶充填プロトン伝導性固体高分子膜の創製

Development of Proton Conductive Polymer Electrolyte Membrane Filled with Cellulose Nanocrystals

山形大院理工¹, 山形大工², 東北大多元研³, 有機エレクトロニクスセンター⁴○野原 智裕¹, 小関 和喜², 田端 恵介², 有田 稔彦³, 増原 陽人^{1, 4}Grad. Sch. of Sci. and Eng. Yamagata Univ.¹, Fac. of Eng. Yamagata Univ.²,IMRAM Tohoku Univ.³, ROEL Yamagata Univ.⁴○Tomohiro Nohara¹, Kazuki Koseki², Keisuke Tabata², Toshihiko Arita³, Akito Masuhara^{1, 4}

E-mail: tmf69808@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】燃料電池の中でも、低温作動、小型軽量化が可能な固体高分子形燃料電池(PEFC)は、自動車用の発電システムとして注目を集めている。我々は PEFC 車の普及に向け、その高コストの 2 大要因である Nafion® (プロトン伝導性高分子電解質膜(PEM)) と白金触媒とを使用しない新たな PEFC の実現に向け研究開発を行ってきた。これまでに、シリカ表面に配向させた高分子電解質膜によるプロトン伝導パスをフィラーの凝集構造を介して 3 次元に結びつけ、3D プロトン伝導パスを形成させる方法で、カルボン酸のような弱酸でも飛躍的にプロトン伝導度を高めることができ、低コスト、耐熱性、高プロトン伝導性、低活性化エネルギー等 PEFC に必要な要素をバランスよく有した新規電解質膜の作製に成功してきた^{[1]-[4]}。

本研究では、シリカナノ粒子と比較して高アスペクト比であるため更なる伝導度の向上が見込め、かつ、生分解性であり、機械的耐久性の高いセルロースナノ結晶(CNC)をコア粒子として用い、さらに一層目のプロトン伝導高分子には、PAA より高プロトン伝導度が見込める polyvinyl phosphonic acid (PVPA)を選定し、新規プロトン伝導性高分子膜の創製を試みた。

【実験手順】まず、PVPA の重合に必要なザンテート型の RAFT 剤の合成及び、PVPA と PS のブロック共重合体(PVPA-*b*-PS)の重合検討を行った。さらに、粒子共存制御ラジカル重合法により、CNC 表面への被覆を試みた。作製したサンプルは洗浄後、FT-IR、TGA、SEM、EDX 測定等により CNC 表面への高分子被覆を評価した。また、錠剤成型器により、1 - 2 mm 厚の錠剤を作製し、交流インピーダンス測定により、プロトン伝導度及び活性化エネルギーの評価を行なった。比較の為、フリーラジカル重合にて高分子を被覆したものについても、同様にサンプルを作製し伝導度評価を行った。

【結果】粒子共存重合法により PVPA-*b*-PS 被覆した CNC(CNC@PVPA-*b*-PS- X_1)が作製できていることを確認できたため、交流インピーダンス測定により得られた cole-cole プロット及びプロトン伝導距離からプロトン伝導度を算出した。結果、CNC@PVPA-*b*-PS- X_1 は、未被覆のものと比較し、2 から 3 桁程度伝導度が向上し、 2×10^{-3} S/cm 程度の伝導度(60°C、湿度 98%)を示すことがわかった。活性化エネルギーも 0.10 - 0.20 eV の低活性化エネルギーであり、我々の PVPA 被覆シリカフィラーを用いたもの比べても 1 桁大きい伝導を示すことがわかり、PEM 用として有望なフィラーであることを確認した(Figure 1)。

【参考文献】

[1] T. Arita, *Chem. Lett.* **42**, 801 (2013).

[2] T. Arita et al, 特開 2017-037762.

[3] K. Shito, et al, *Chem. Lett.* **47**, 9 (2018).

[4] 志藤慶治 (2016), 粒子共存制御ラジカル重合法による活性化フィラー充填高分子電解質膜の創製, 山形大学大学院理工学研究科修士論文(未公開)

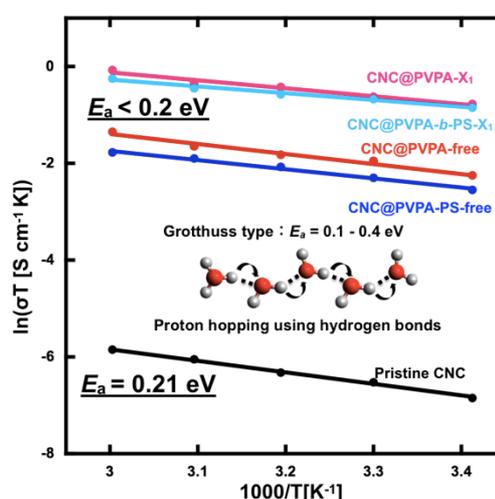


Figure 1. Arrhenius plots of proton conductive pellets composed of CNC prepared at 98% RH.