



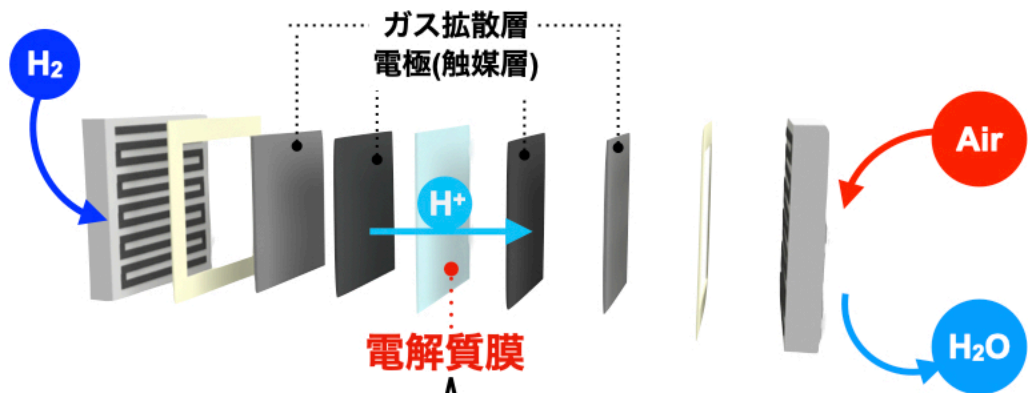
Yamagata University

# 固体高分子形燃料電池への応用を指向した Core-shell型ナノ粒子充填高分子電解質膜の開発

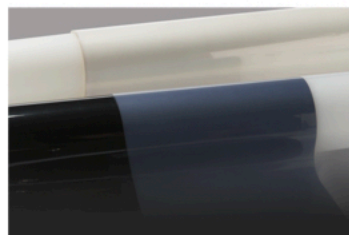
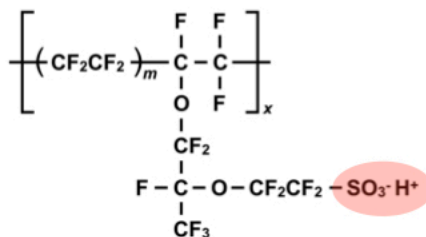
山形大学大学院  
理工学研究科 化学・バイオ工学専攻  
修士1年 増原研究室 齋藤隆明

# 研究背景・目的

## 固体高分子形燃料電池 (PEFC)



### 固体高分子電解質膜 ~ パーフルオロスルホン酸系ポリマー~<sup>1)</sup>



高プロトン伝導性能:  $10^{-1}$  S/cm 以上

超強酸性:  $\text{pK}_a$  -6 程度

→電極に白金触媒が必要不可欠

白金代替触媒



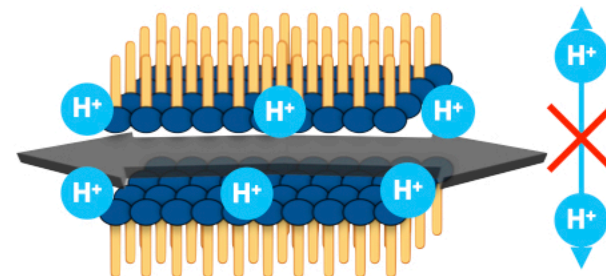
低酸性度

1) H. Zhang, P. K. Shen, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2780.

## 先行研究例

### 弱酸性分子を用いた積層膜<sup>2)</sup>

2D



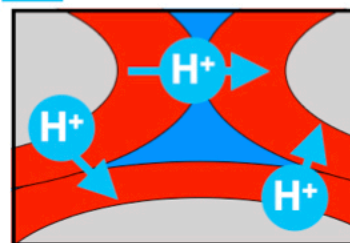
○低酸性度・高プロトン伝導度 ( $\geq 10^{-2}$  S/cm) × 自立膜の作製が困難

2) T. Sato et al., *Langmuir* **2015**, *31* 5174.

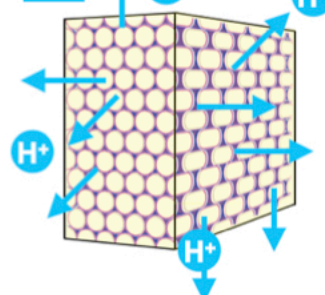
### 研究目的

### Core-shell型ナノ粒子充填電解質膜<sup>3) - 7)</sup>

2D



3D



○低酸性度・高プロトン伝導度 ( $\geq 10^{-2}$  S/cm) ・自立膜の作製が可能

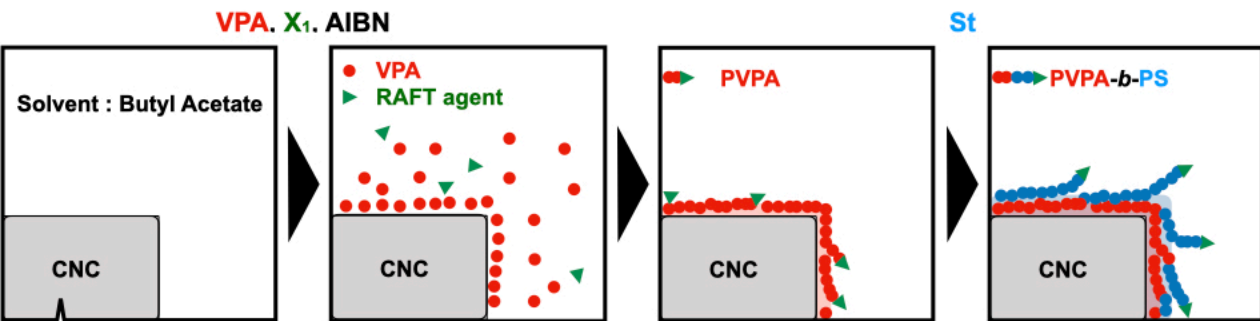
目的: 低酸性度・高プロトン伝導度を有する、  
Core-shell型ナノ粒子充填電解質膜の開発

3) K. Shito et al., *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 9., 4) K. Tabata et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, S11H01., 5) T. Nohara et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 14674.  
6) K. Koseki et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 10093., 7) T. Nohara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 8353.

## Core-shell型ナノ粒子の合成

高分子被覆

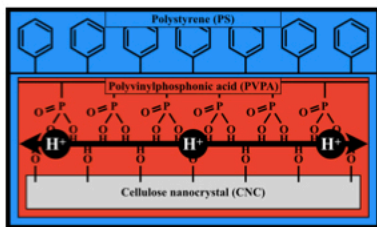
**RAFT PwP<sup>8)</sup>**: 粒子存在下でRAFT重合を進行させ、高分子被覆粒子を作製する手法



X<sub>1</sub>: O-ethyl-S-(1-ethoxycarbonyl)-ethylthiocarbonate



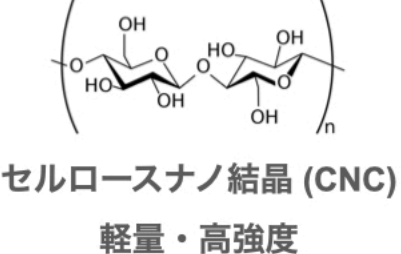
Core-shell型CNC



CNC@PVPA-b-PS

プロトン伝導性高分子<sup>9) - 11)</sup>  
pK<sub>a</sub>=2.3-2.6  
2価の酸→高プロトン伝導度

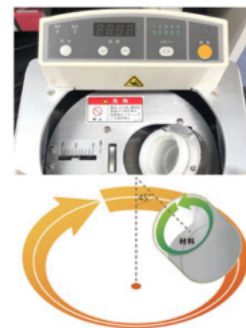
疎水性高分子  
バインダーとの相溶性向上



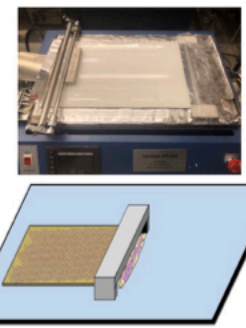
8) T. Arita, *Chemistry Letters* 2013, 42, 801., 9) I. Blidi et al., *Polym. Chem.* 2012, 3, 609.  
10) Sannigrahi et al., *Polym. Chem.* 2013, 4, 4207., 11) A. Farha et al., *Polymers* 2020, 12, 1.

## Core-shell型CNC充填電解質膜の作製

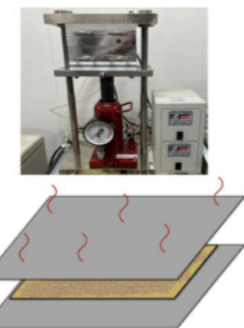
成膜手順



CNC分散液+汎用樹脂  
をスラリー化

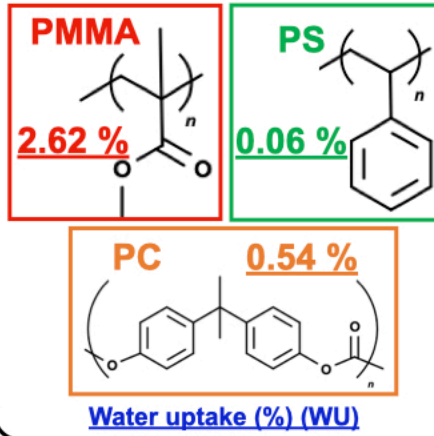


ドクターブレード法  
で薄膜化



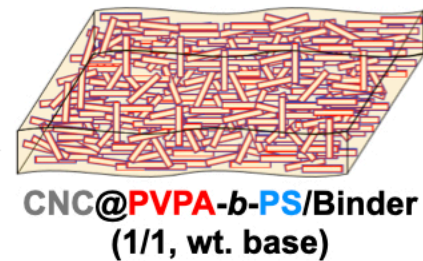
熱プレスで  
CNC同士接続

Core-shell型CNC  
+ 混合  
バインダー



薄膜化

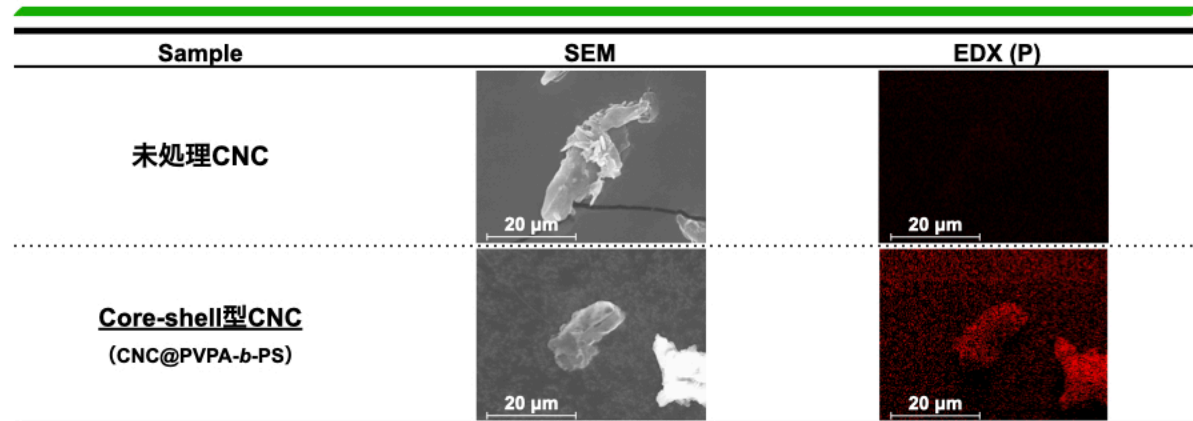
Core-shell型CNC充填電解質膜



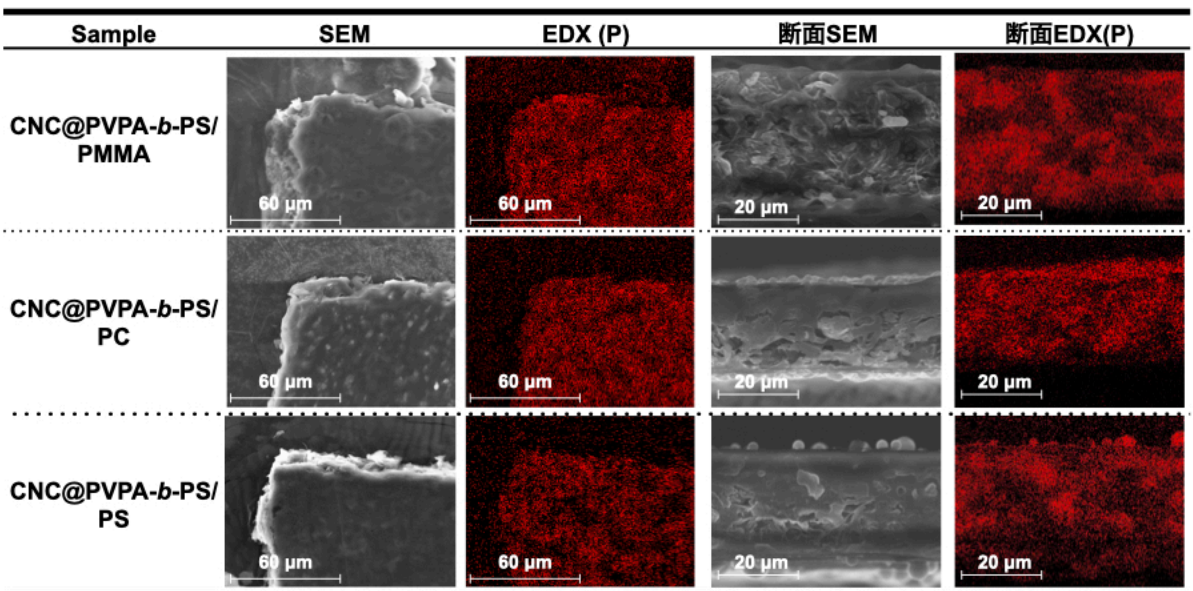
各バインダーを用いて3種作製  
CNC@PVPA-b-PS/PMMA  
CNC@PVPA-b-PS/PC  
CNC@PVPA-b-PS/PS



## SEM・EDX

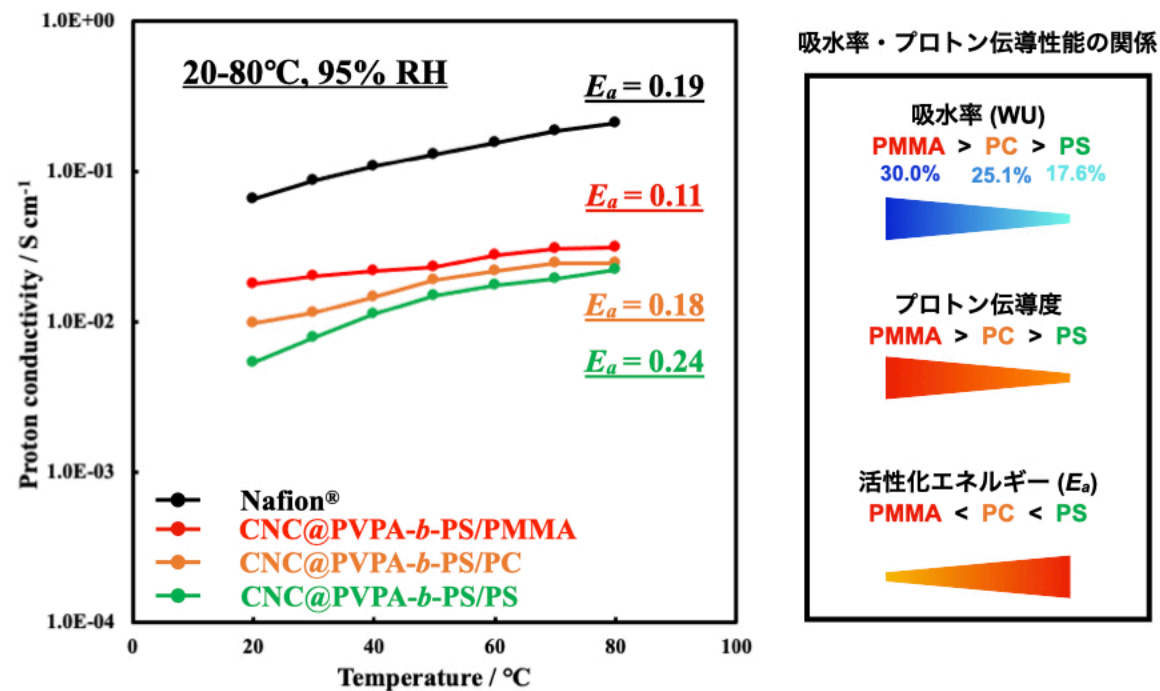


P原子がCNC表面上に局在化→高分子被覆に成功

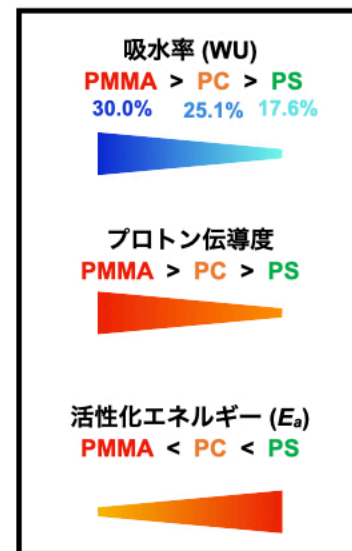


膜内へのCNC充填とP原子の存在→Core-shell型CNC充填電解質膜の作製に成功

## プロトン伝導度<sup>12) - 14)</sup>



吸水率・プロトン伝導性能の関係



Water uptake (%) (WU)

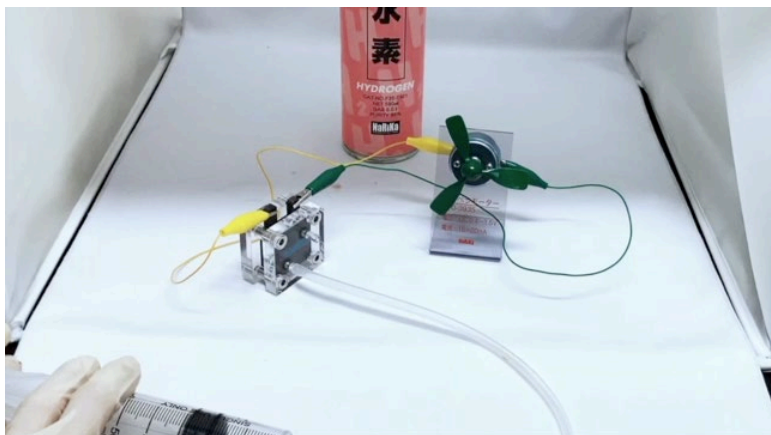
	95% RH, [S/cm]	WU [%]	80°C	50°C	20°C	$E_a$ [eV]
Nafion® 212		23.7	$2.1 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$	$6.6 \times 10^{-2}$	0.19
CNC@PVPA-b-PS/PMMA		30.0	$3.1 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	0.11
CNC@PVPA-b-PS/PC		25.1	$2.5 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-3}$	0.18
CNC@PVPA-b-PS/PS		17.6	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$5.3 \times 10^{-3}$	0.24

高吸水率な電解質膜→広い温度域で優れたプロトン伝導性能を有する電解質膜

12) K. Keeping et al., ACS App. Matter. Interfaces 2014, 6, 16734., 13) S. Bose et al., Prog. Polym. Sci. 2011, 36, 813., 14) N. Agmon, Chem. Phys. Lett. 1995, 244, 456.

# 結果・総括

## 膜-電極接合体 (MEA) 性能評価



Binder



CNC@PVPA-b-PS/Binder

単セルでの駆動実証により、直流電流で発電可能であることを確認  
→PEFC用電解質膜として応用可能

## 総括

- 従来型電解質膜とは異なる、Core-shell型CNCを基盤とした新規電解質膜の作製に成功
- 電解質膜は低酸性度でありながらも、 $10^{-2}$  S/cmを超える高プロトン伝導度を示した
- 電解質膜が高吸水率であるほど、高プロトン伝導度 & 低活性化エネルギーを示すことを解明
- 本研究で作製したCore-shell型CNC充填電解質膜は、PEFC用電解質膜として応用可能

## 謝辞

本研究は、下記の御支援を賜り実施されました。  
深く感謝いたします。

- 日本学術振興会 科研費 基盤研究 (B): 18H01717
- 物質・デバイス領域共同研究拠点 基盤共同研究: 20211082
- 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)
- 公益財団法人 スズキ財団 科学技術研究助成 (一般)
- 岩谷直治記念財団