

フジシール財団 研究助成事業  
成果報告書

公益財団法人フジシール財団  
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2021 年 05 月 21 日

研究課題	フィラー充填技術による環境低負荷型高性能電解質膜の開発	助成金額
		500 万円
ふりがな	ますはら あきと	研究助成申請年度
研究者氏名	増原 陽人	2019 年度 ・ 2020 年度
所属機関	山形大学 大学院理工学研究科	研究期間
役 職	教授	1 年 6 ヶ月
連絡先	〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 山形大学 米沢キャンパス 11 号館 408 TEL 0238 (26) 3891 E-mail masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

【概要】

水素をエネルギー源とし、小型軽量化が可能な固体高分子形燃料電池（PEFC）は、環境低負荷な発電デバイスであり、次世代自動車用エンジン等として注目を集めている。一方、PEFC の普及に向けては、現行膜の超高酸性（ $pK_a \sim -6.0$ ）と白金触媒の使用による高コスト化の克服が目下の課題となっている。本研究では、脱高酸性、脱白金を解決すべく、これまで主に機械的物性の向上や増量剤として導入してきたナノサイズのフィラーを、弱酸性高分子でパッケージングした機能性ナノフィラーを作製し、従来のフィルム化技術を用いて、集合体膜とすることで、低酸性（ $pK_a \sim 2$ ）で、脱白金可能な環境低負荷型の電解質膜の作製に成功した。

【研究目的】

ナノフィラーを機能性高分子でパッケージングすることで機能化ナノフィラーを作製し、それらを従来法で集積させるだけで、これまでにない高機能を有する環境低負荷型の電解質膜作製法の確立を目的とした。

我々はこれまで、二次元界面を利用することで、弱酸であっても強酸に匹敵するプロトン伝導度を達成できる知見を基に、汎用の弱酸性ポリマーを用いて、上記電解質膜の作製を試みてきた。具体的には、独自開発手法である粒子共存制御ラジカル重合法（RAFT PwP）を用い、シリカナノ粒子をコアとして、第一層目にプロトン伝導性ポリマーであるポリアクリル酸（PAA）、二層目にガラス質ポリマーであるポリスチレン（PS）を各層数 nm の厚みでパッケージングし、コア表面に二次元的なプロトン伝導部位を有する機能性ナノフィラーを構築してきた。更に作製した機能性ナノフィラーを、加圧によりフィラー同士のプロトン伝導層が接触した膜へと成形し、膜内にプロトン伝導パスを構築した。本研究では、真球状シリカナノ粒子と比較し、高アスペクト比を有する、ロッド状のセルロースナノ結晶（CNC）をフィラーのコア粒子として使用することで、フィラー同士の接触界面拡大を図り、機械的強度・プロトン伝導性能の向上を狙った。CNC は生分解性材料であるため、環境低負荷材料の使用にもかかわらず、高性能化が達成できる。さらにプロトン伝導層として、PAA よりも電離度が高く、より

高いプロトン伝導度の発現が期待できるポリビニルホスホン酸 (PVPA) を、保護層として、シリカナノ粒子の系と同様に、ガラス質ポリマーである PS でパッケージングした機能性ナノフィラー (CNC@PVPA-*b*-PS) を作製する。作製した CNC@PVPA-*b*-PS を用いて、従来のフィルム化技術にて環境低負荷型の電解質膜を作製した (図 1)。

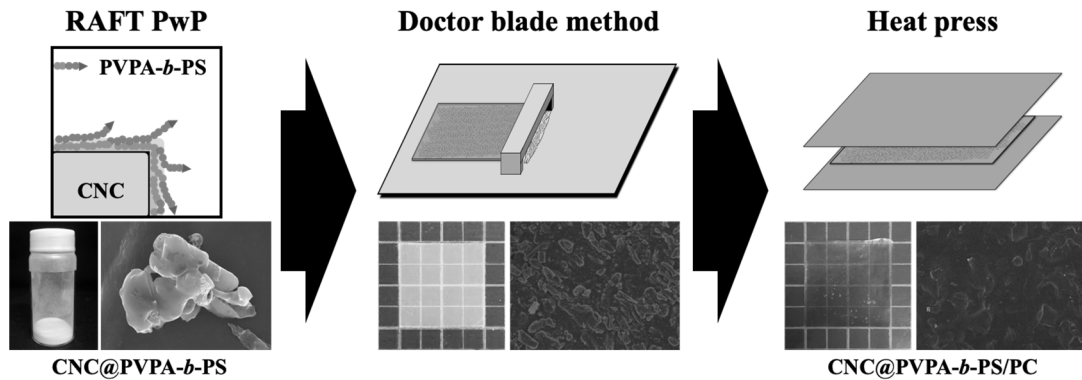


図 1 環境低負荷型電解質膜作製プロセスの概略と各段階でのサンプル写真及び電子顕微鏡像

【実施内容】

ナノフィラーのパッケージング手法には、RAFT 重合を粒子共存下で行う RAFT PwP 法を用い、機能性ナノフィラーを作製し、まず圧着ペレットにて、プロトン伝導度測定を行なった。また、作製した機能性ナノフィラーをスラリー塗布法により膜化し、PS、PC のガラス転移点以上の温度 (160°C) で熱プレス処理を行うことで、機能性ナノフィラー同士を接着させ、プロトン伝導経路が繋がった膜を得た。

まず、FT-IR、TGA、SEM 等より、RAFT PwP によって目的の高分子でパッケージングされた機能性ナノフィラーの作製に成功したことを明らかにした。最も重要であるプロトン伝導度評価の結果を図 2(a), (b) に示す。

図 2(a) から、未被覆の CNC は、 $10^{-6}$  S/cm オーダーと、CNC のみでも小さいながらプロトン伝導することを明らかにした。それに対し、機能性ナノフィラーは、最大で 5 桁のプロトン伝導度の向上に成功した。最大のもは、CNC@PVPA で、 $4.9 \times 10^{-1}$  S/cm と現行の電解質膜である Nafion®膜に匹敵するプロトン伝導度を達成した。その一方で、二層目の PS

を導入した機能性フィラーは、PVPA のみの場合と比較し、1 桁程度の減少を確認した。これは、PS にプロトン伝導性が無く、プロトン伝導を阻害するため、伝導性能の低下を引き起こしたことに因る。しかしながら、CNC@PVPA は、高温・高加湿下に長時間晒すと、吸水性の高い PVPA の膨潤により、作製したペレットの崩壊が起こるが、CNC@PVPA-*b*-PS は、PVPA のみを被覆したフィラーと同時間以上、高温・高加湿状態で保持した場合でも、ペレット形状を維持できることを確認した。また、湿度とプロトン伝導度の関係を図 2(b) に示す。両サンプルで、線形の関係性が認められ、85 - 95% RH 間の伝導度の向上量を比較すると、CNC@PVPA は 10 倍以上向上したが、CNC@PVPA-*b*-PS は 1.25 倍と同程度の値を維持出来た。このことから、RAFT PwP により、ナノフィラーを機能性高分子でパッケージングすることで、自在に機能性ナノフィラーを作製することが可能であり、汎用性の高い手法と云える。本系においては、一層目の PVPA で高プロトン伝導性を、二層目の PS で、ペレット内への水の吸収が抑制でき、温度・湿度の依存性を抑制できた。作製した機能性ナノフィラーを、マトリックス樹脂である polycarbonate (PC) 中へ充填した新規フィラー充填型電解質膜の結果を図 3、表 1 に示す。

Nafion®膜は、95% RH、60°C で  $10^{-1}$  S/cm の高いプロトン伝導度を膜状態で発現する。また、本研究の測定範囲 (65% RH、60°C) では、比較的低湿度環境においても、 $10^{-2}$  S/cm といった高いプロトン伝導度を保持する。こ

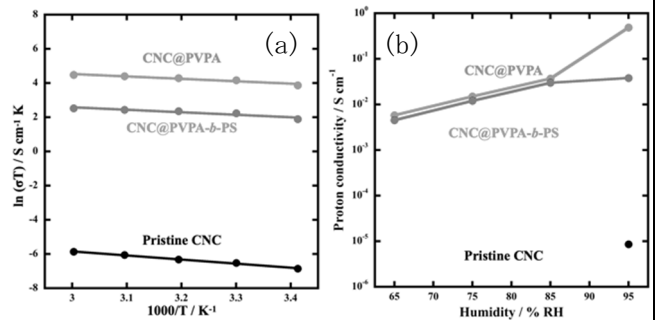


図 2 未被覆 CNC 圧着ペレット, CNC@PVPA 圧着ペレット, CNC@PVPA-*b*-PS 圧着ペレットにおける (a) アレニウスプロット, (b) 湿度-伝導度プロット

れに対し、前述の通り、CNC@PVPA は、95% RH、60°Cで Nafion®膜の 4 倍程度の高いプロトン伝導度且つ低活性化エネルギーを有したが、CNC@PVPA/PC 膜では、1 桁プロトン伝導度が低下した。これは、マトリックス樹脂がプロトン伝導を阻害しており、熱プレス処理を行ったとしても、機能性フィラーの分散状態が悪く、プロトン伝導度の大幅な低下、及び活性化エネルギーの著しい上昇が起こったと考えられる。さらに湿度に対しても、95% RH で  $10^{-2}$  S/cm 桁であったプロトン伝導度は、85% RH では  $10^{-3}$  S/cm 桁、65% RH では  $10^{-4}$  S/cm 桁まで低下した。これは、CNC@PVPA が湿度環境によって、プロトン伝導度が大きく左右されてしまうことに起因する。

その一方で、CNC@PVPA-*b*-PS においては、圧着ペレット状態では、95% RH で、0.12 eV の低活性化エネルギー且つ 60°C で  $10^{-2}$  S/cm と高プロトン伝導度であり、CNC@PVPA-*b*-PS/PC 膜では、圧着ペレット状態の 0.12 eV 以下の低活性化エネルギーと  $10^{-2}$  S/cm 以上の高プロトン伝導度を維持した。これ

は、CNC@PVPA-*b*-PS の最表面である PS と PC の相溶性が強く関与しており、PC 中へフィラーが均一に分散していることが明らかとなった。さらに、PS、PC のガラス転移点以上の熱プレスにより、プロトン伝導経路が膜中で好適に接続された膜が作製できたことも一因と云える。CNC@PVPA-*b*-PS の系は、湿度によるプロトン伝導度の増減も小さく、Nafion®膜と比較して、有用な環境低負荷型の電解質膜と考える。

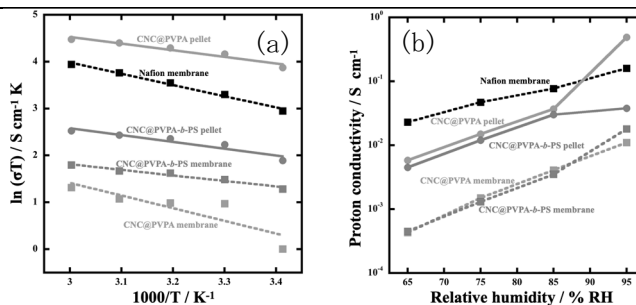


図 3 Nafion 膜, CNC@PVPA ペレット, CNC@PVPA/PC 膜, CNC@PVPA-*b*-PS ペレット, CNC@PVPA-*b*-PS/PC 膜における (a) アレニウスプロット, (b) 湿度-伝導度プロット  
表 1 各温度、湿度におけるプロトン伝導度のまとめ

	95% RH, [S/cm]	60°C	50°C	40°C	30°C	20°C	$E_a$ [eV]
Nafion membrane	$1.6 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$8.9 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$5.2 \times 10^{-2}$	0.21
CNC@PVPA	$4.9 \times 10^{-1}$	$4.9 \times 10^{-1}$	$4.4 \times 10^{-1}$	$4.3 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-1}$	0.08
CNC@PVPA- <i>b</i> -PS	$3.8 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$	0.12
CNC@PVPA/PC	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	0.23
CNC@PVPA- <i>b</i> -PS/PC	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	0.08

60°C, [S/cm]	95% RH	85% RH	75% RH	65% RH
Nafion membrane	$1.6 \times 10^{-1}$	$7.7 \times 10^{-2}$	$4.7 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$
CNC@PVPA	$4.9 \times 10^{-1}$	$3.7 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^{-2}$
CNC@PVPA- <i>b</i> -PS	$3.8 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$4.5 \times 10^{-3}$
CNC@PVPA/PC	$1.1 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-4}$
CNC@PVPA- <i>b</i> -PS/PC	$1.8 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-4}$

## 2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性 (こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。)

本申請研究により確立した機能性フィラーの作製手法は、非常に簡便な手法で有りながら、コア材料に強固に目的とする高分子層をパッケージングすることが可能であり、また大量生産への展開も容易であることから、ナノ材料のパッケージング技術の1つとなる。また、これに続く機能性フィラーによる電解質膜は、燃料電池の電解質膜における白金の不要化による低価格化、低酸性、生分解性材料の使用による環境低負荷材料化となるうえ、高機械的強度等の機能性も付与することにも成功しており、パッケージ産業だけでなく、ガス分離膜やイオン交換膜等の膜分野への貢献も可能となる。

## 3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績 (現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。)

① Tomohiro Nohara, Keisuke Tabata, Ryuichiro Shimada, Haruki Nakazaki, Yukina Suzuki, Ryota Sato, Takaaki Saito, Toshihiko Arita\*, and **Akito Masuhara\***, “Novel Filler-filled type Polymer Electrolyte Membrane for PEFC Employing Poly(vinylphosphonic acid)-*b*-Polystyrene Coated Cellulose Nanocrystals as filler”, *ACS Energy Letters* **2021**, *submitted*.

② Tomohiro Nohara, Kazuki Koseki, Keisuke Tabata, Ryuichiro Shimada, Yukina Suzuki, Kazuki Umemoto, Masaki Takeda, Ryota Sato, Sasiphapa Rodbuntum, Toshihiko Arita\*, and **Akito Masuhara\***, “Core Size-Dependent Proton Conductivity of Silica Filler-Functionalized Polymer Electrolyte Membrane”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (39), 14674-14678.

その他 3 件現時点で論文①が未掲載であり、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の貴財団ホームページ上の公開の延期を希望する。(■2022年6月公開確認済み)