



高分子電解質材料における構造制御

上智大理工
陸川 政弘

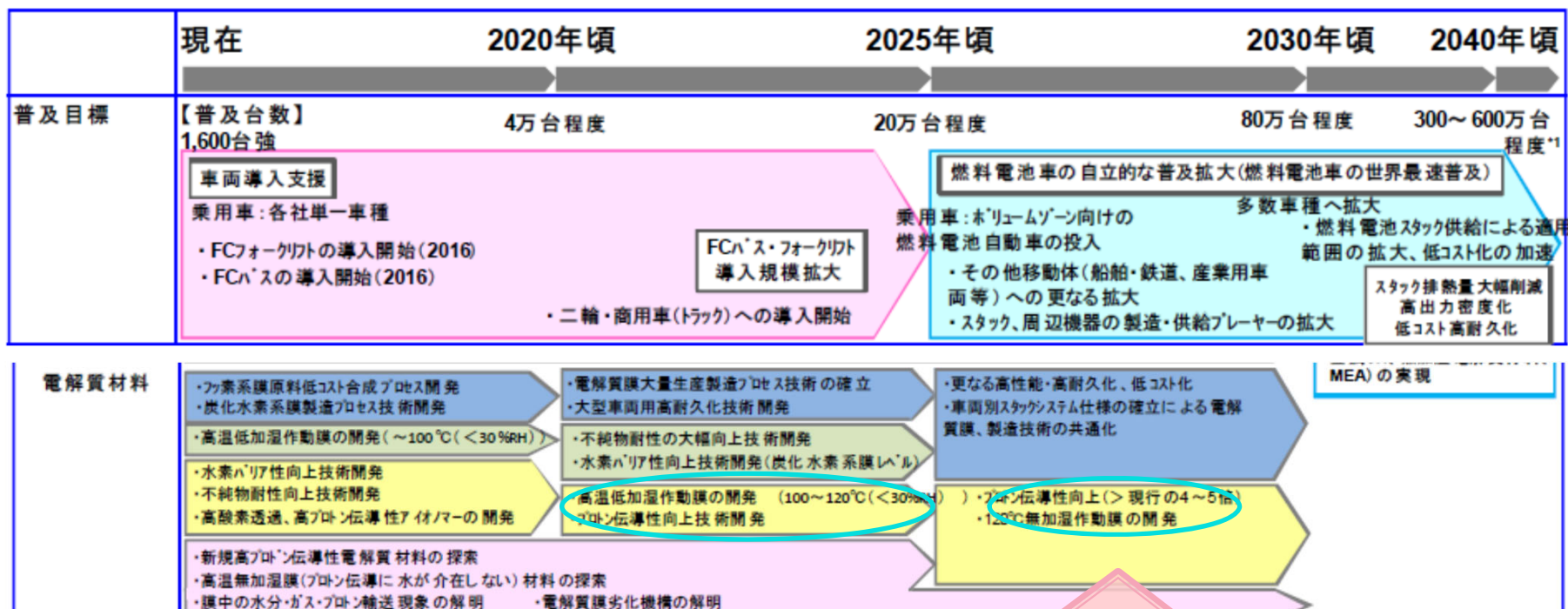
2020年10月27日



高分子電解質形燃料電池の動向



Road map of fuel cell vehicle development (NEDO, 2018)

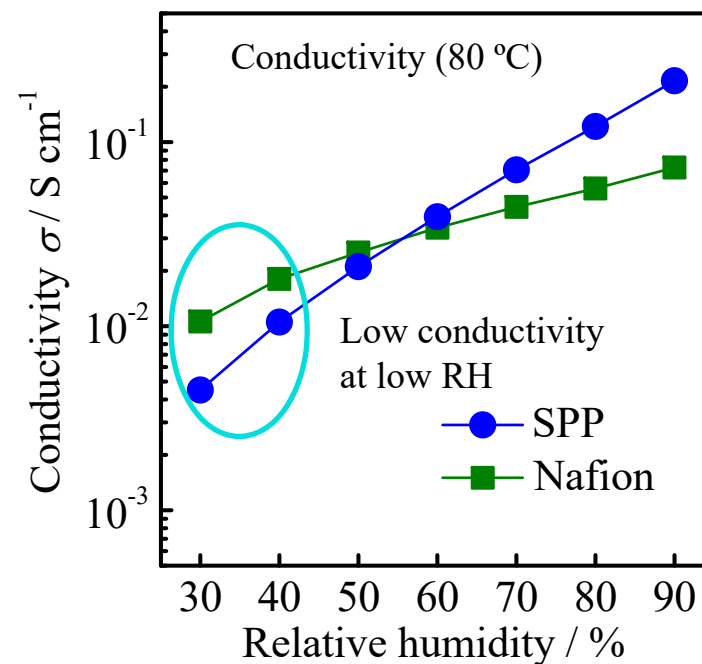
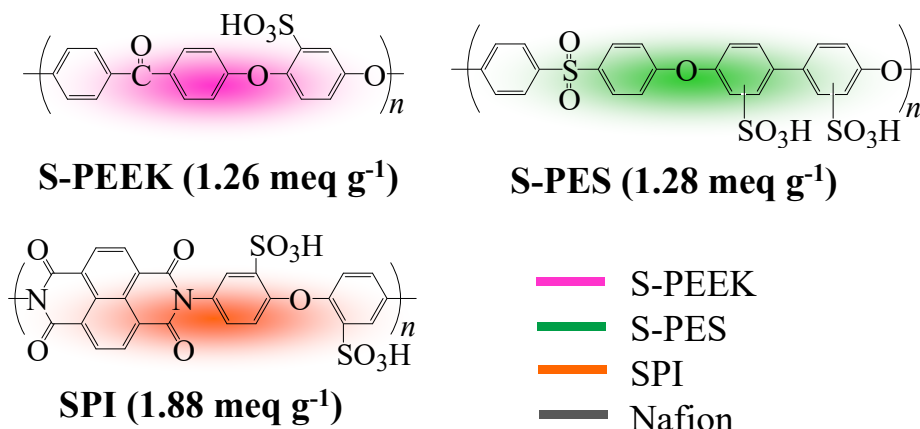


Target performance

- Develop membranes and catalysts that **operate at high temperature (120 °C) with little or no humidification.**
- Develop **water management** strategies that prevent the membrane from either flooding or dehydrating.

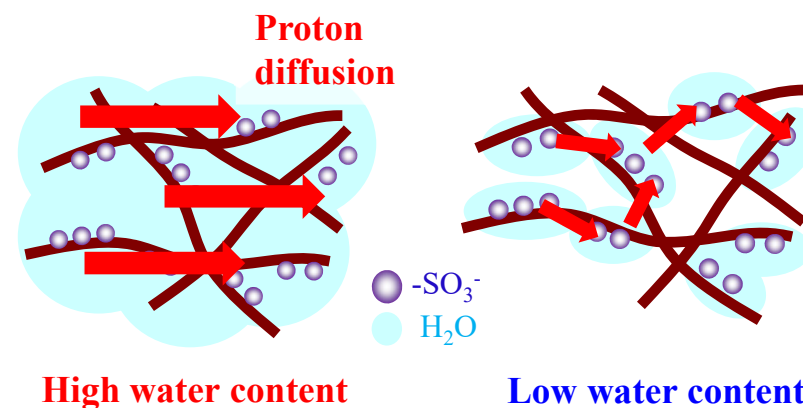
Fuel Cell Subprogram Overview (DOE, 2007)

Previous hydrocarbon-typed PEM



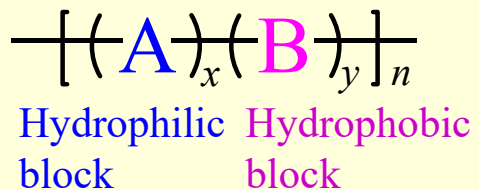
Problems of hydrocarbon-typed PEM

- Less separated morphology
- Ion channels with dead-end, “pockets”
- Need high water contents
- Operating at around 80 °C
→ Due to dehydrating at higher temperature

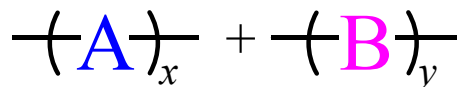


Strategy 1: Phase segregation control

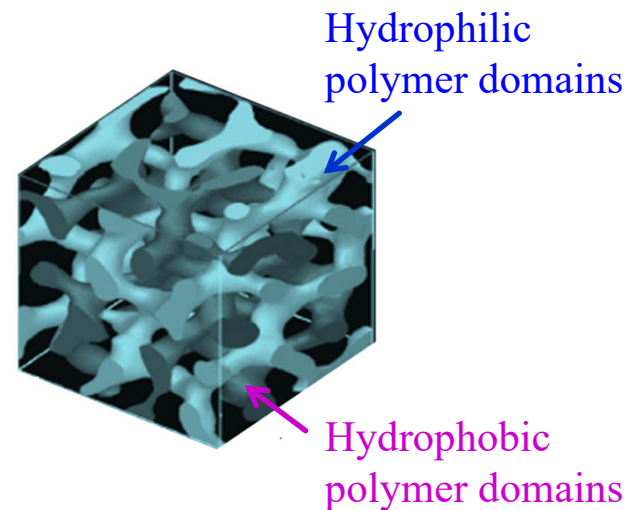
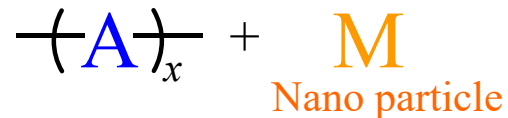
Block copolymer



Polymer blend



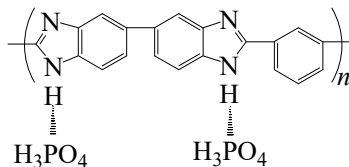
Polymer composite



Strategy 2: Non-aqueous proton conductor

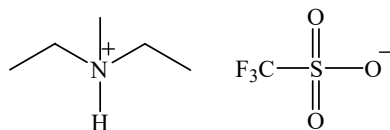
Oxo-acid

ex. PBI-H₃PO₄



Ionic liquid

ex. [dema][TfO]



Strategy 3: Hydrophilic additives

Hydrated acidic oxide

ex. WO₃·2H₂O, Sb₂O₅·nH₂O

Proton conductive particle

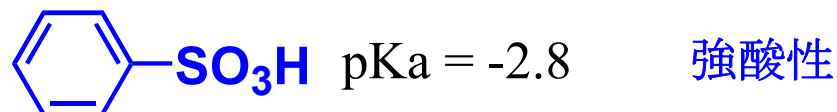
ex. ZrP

超強酸性基を導入した炭化水素系電解質

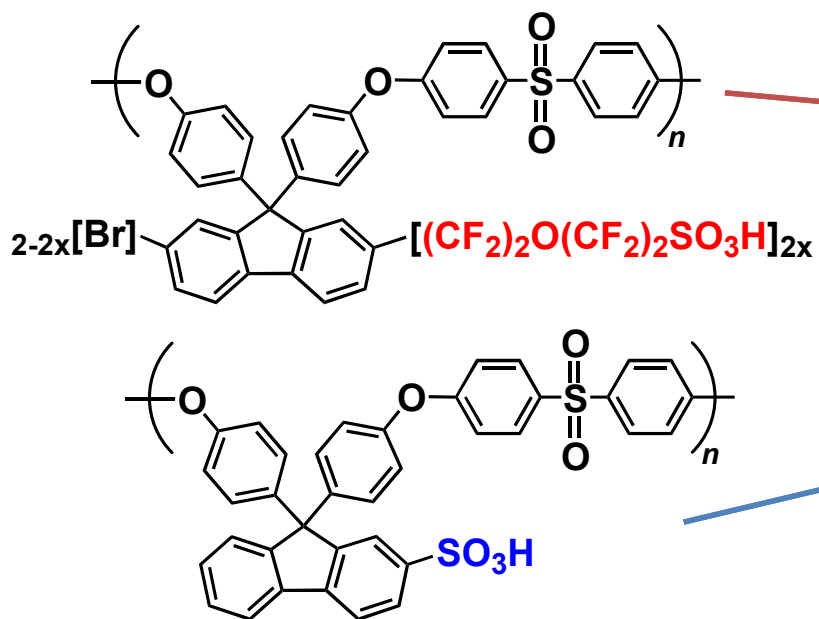


CF₃SO₃H pKa = -14 超強酸性

Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.

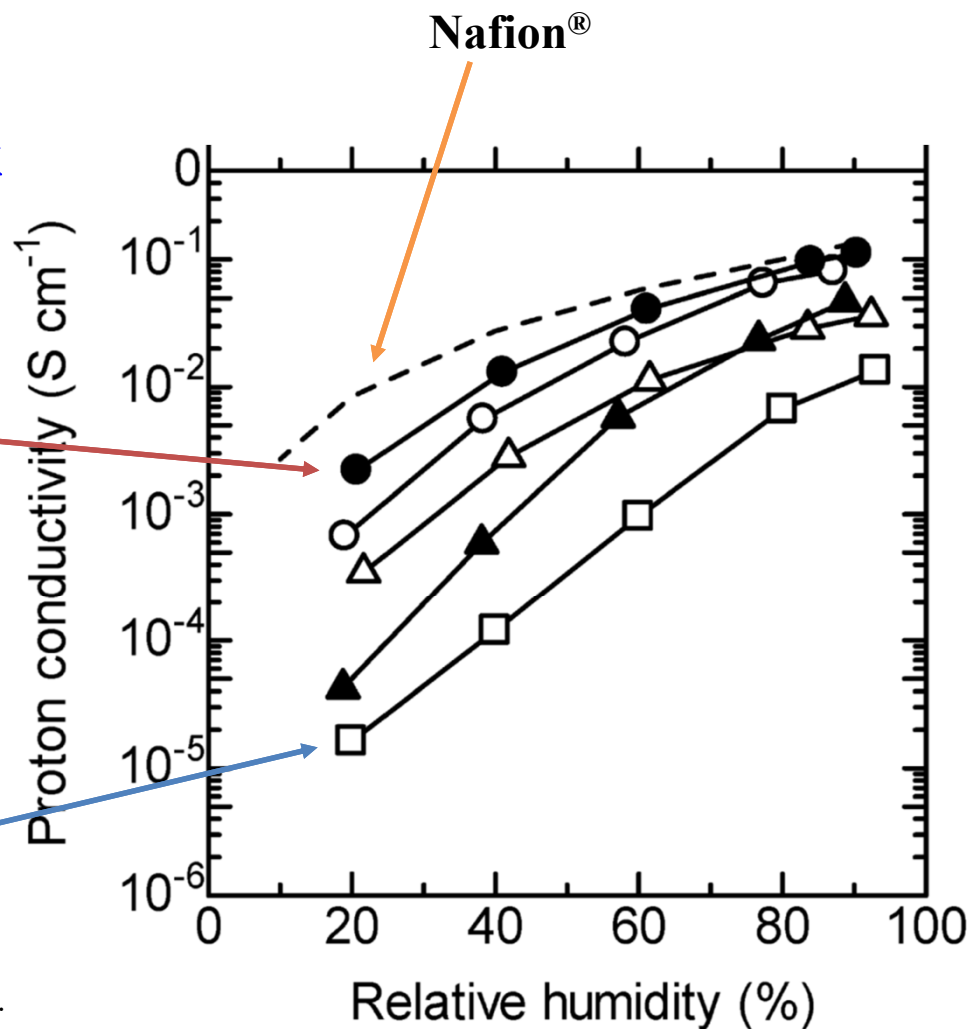


Guthrie, J. P. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2342.

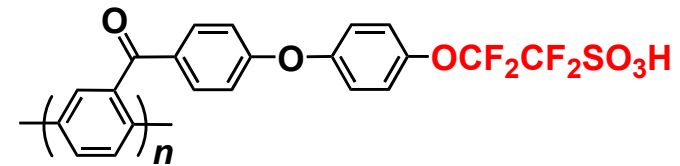
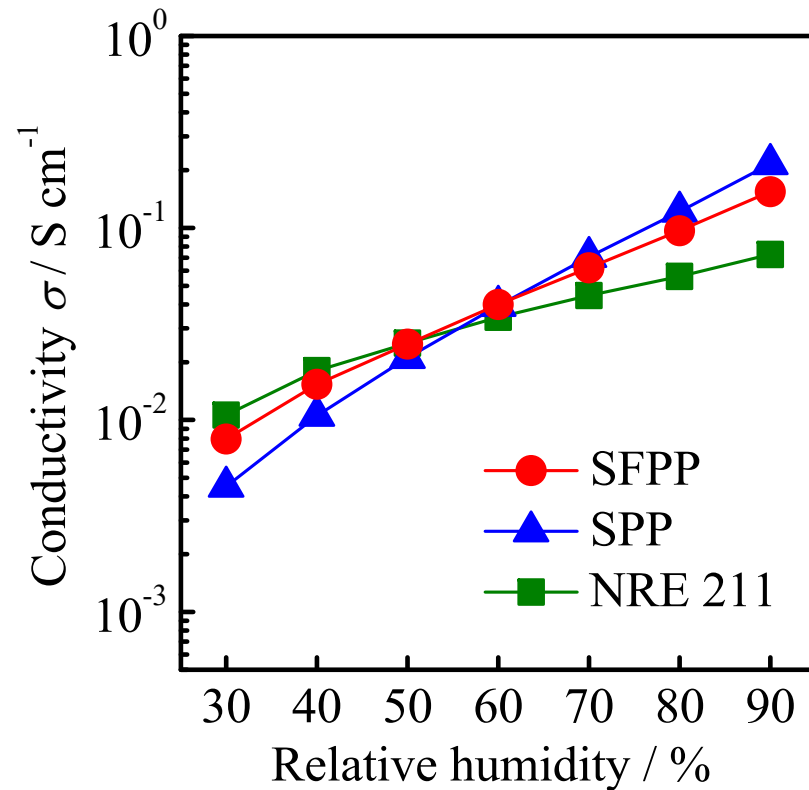


Watanabe, M. *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 1714.

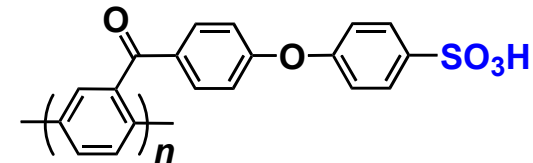
Miyatake, K. *et al.* *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 5199.



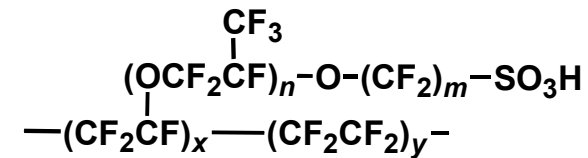
Proton conductivity σ In-plane direction (80 °C)



SFPP (3.22 meq cm⁻³)



SPP (4.09 meq cm⁻³)



NRE 211 (1.75 meq cm⁻³)

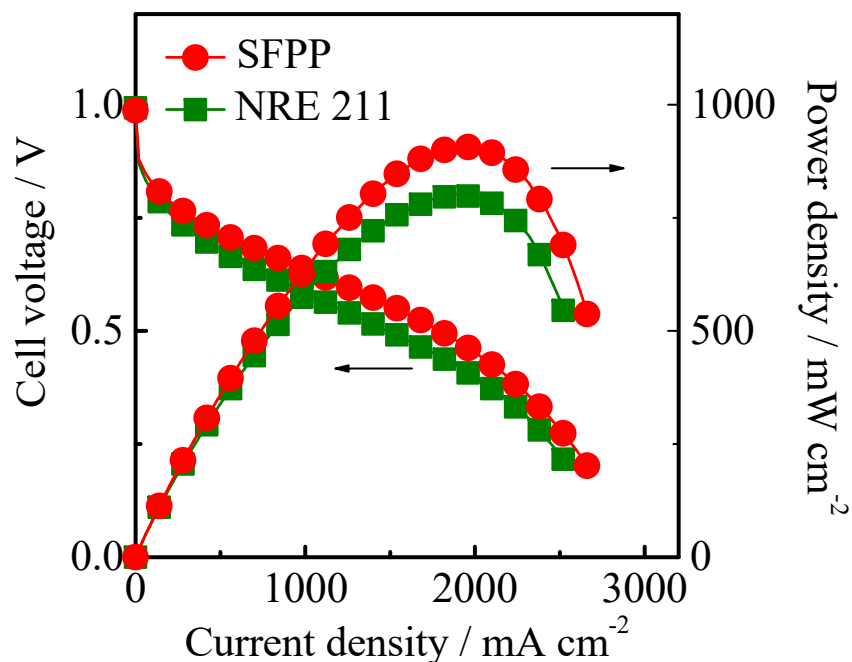
プロトン伝導性 σ

高加湿条件下: SPP (4.09 meq cm⁻³) > SFPP (3.22 meq cm⁻³) > NRE 211 (1.75 meq cm⁻³)

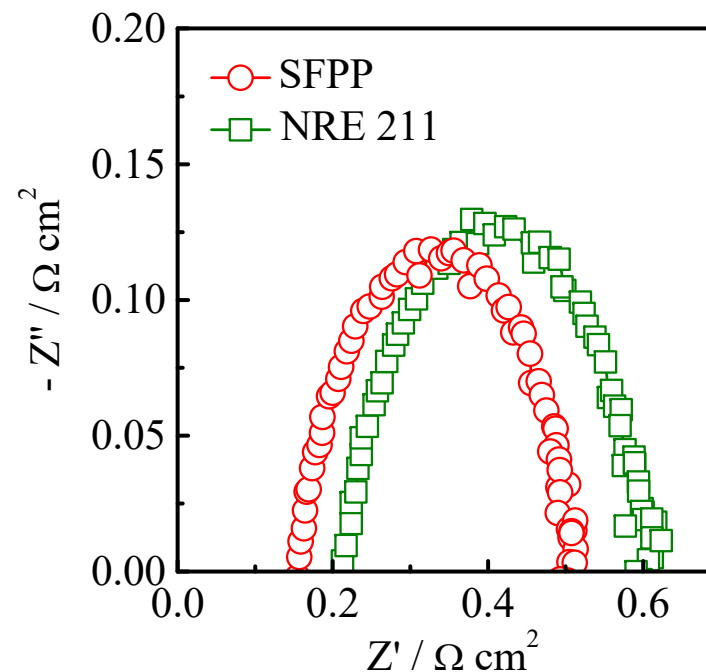
低加湿条件下: NRE 211 > SFPP > SPP

Fuel cell performance (80 °C, 0.1 MPaG)

30%RH



EIS (30%RH)



Membrane: **SFPP** (18 μm) or Nafion NRE 211 (25 μm)

Cell temp.: 80 °C, Gas pressure: 0.1 MPaG

Gas flow rate: Cathode (Air, 1.0 L min^{-1})

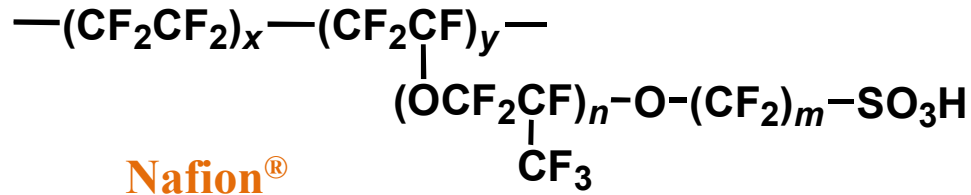
Anode (H_2 , 0.5 L min^{-1})

Pt loading: Cathode (0.4 mg cm^{-2})

Anode (0.15 mg cm^{-2})

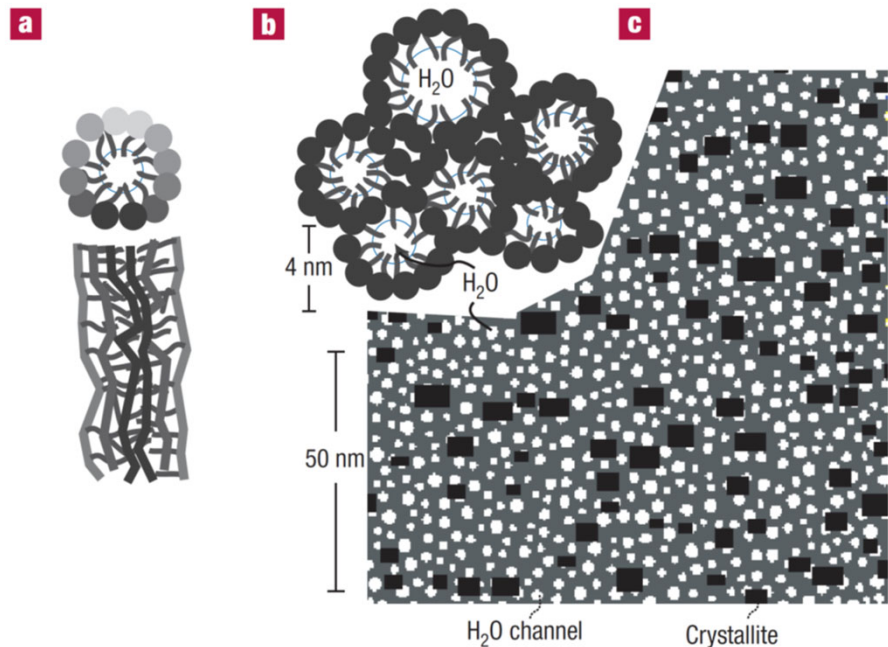
SFPPは低加湿下において
化学構造を反映した
優れた発電特性

Nafion®の高次構造



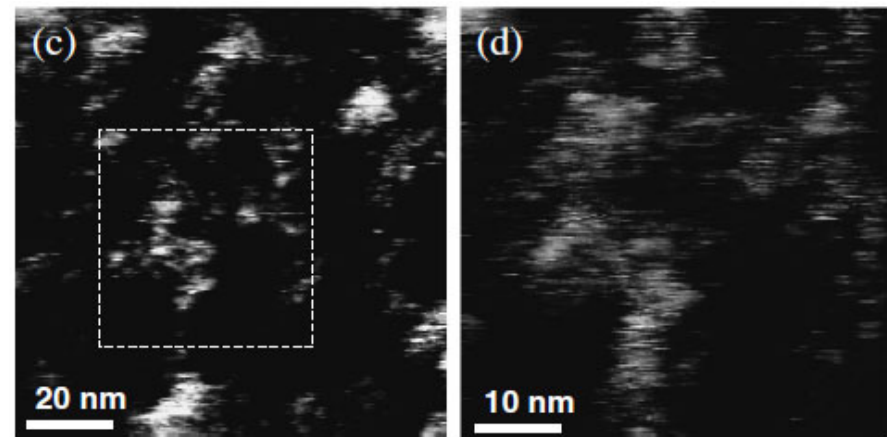
$$x = 5\text{--}13.5, y = 1000$$

$$m = 1, n = 2$$



Schmidt-Rohr, K. *et. al. Nat. Mater.* **2008**, 7, 75.

AFM current images



Takimoto, N.; Ohira, A; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.
Chem. Lett. **2008**, 37, 164.

Nafion®は数nmのイオンクラスター構造を形成

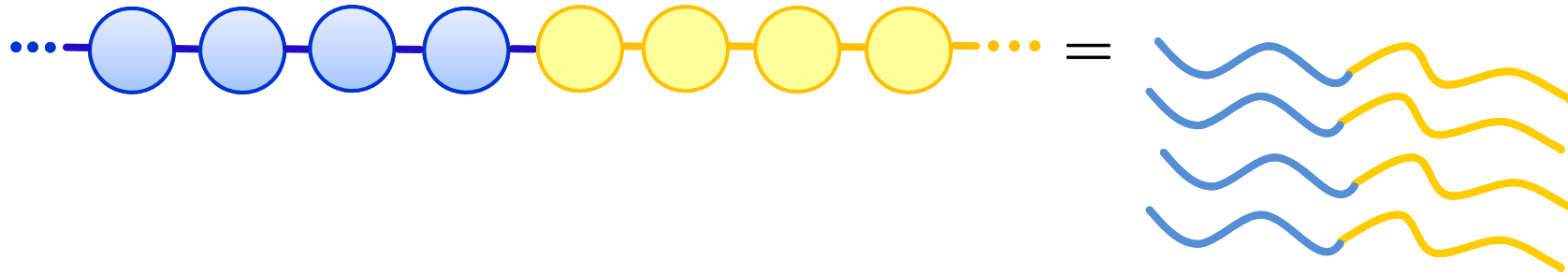


高いプロトン伝導度の発現

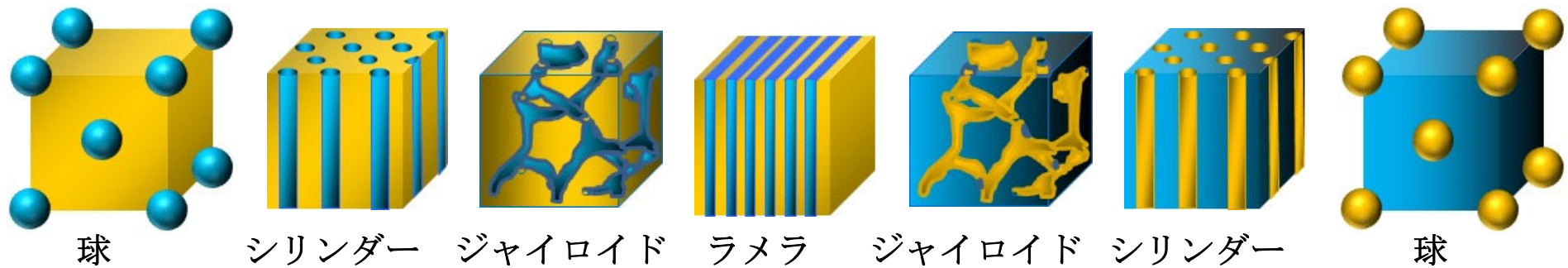
ブロックコポリマー



A-B ジブロックコポリマー



自己組織化



Bの体積分率
大

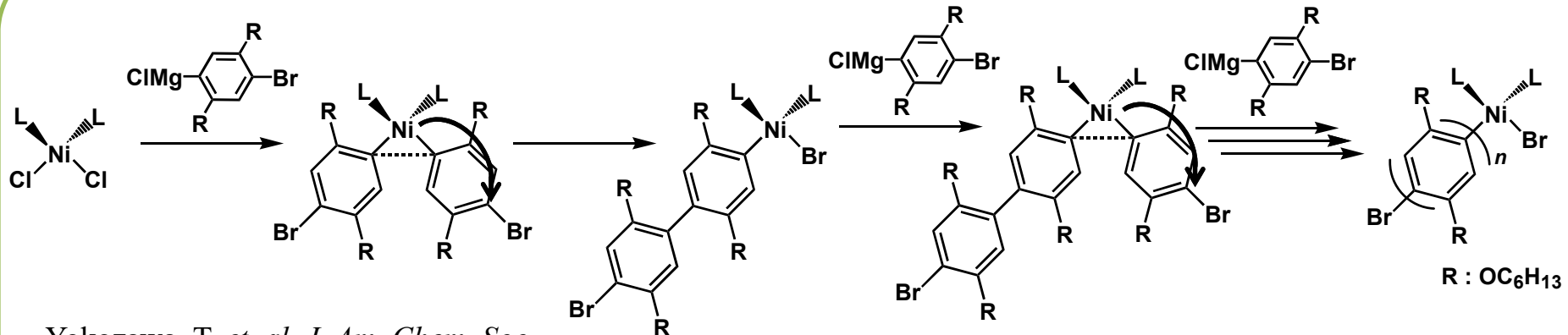
Aの体積分率
大

数～数十nm程度の規則的凝集構造 = ミクロ相分離構造 (ナノ相分離構造)

触媒移動型縮合重合法

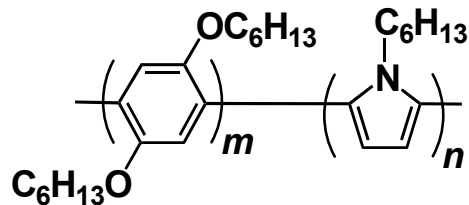


触媒移動型縮合重合

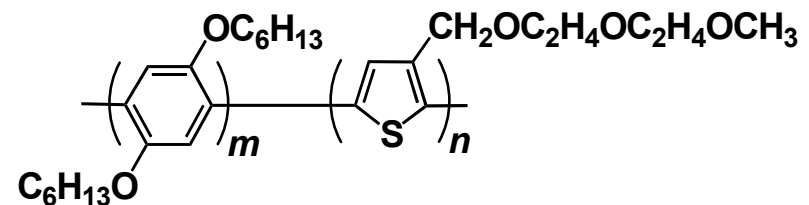


Yokozawa, T. *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012.

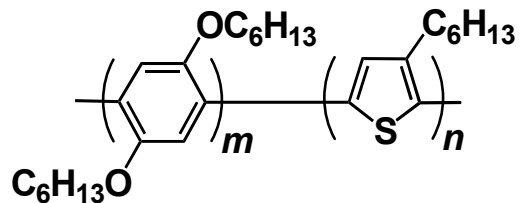
ポリ(フェニレン)のリビング重合 : $M_w / M_n = 1.18$



Yokozawa, T. *et. al. Macromolecules* **2008**, *41*, 7271.



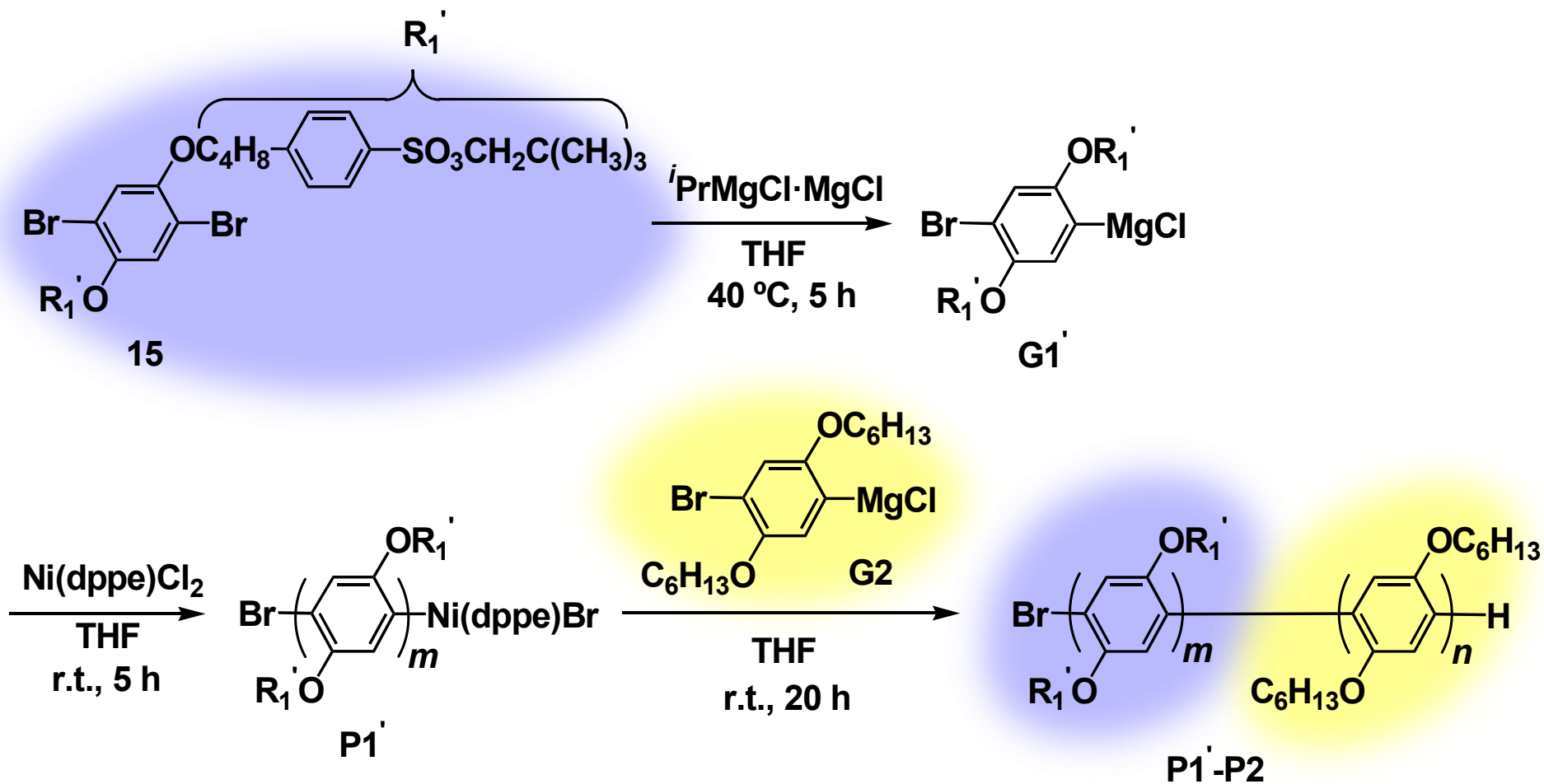
Zhang, X. *et. al. Physica B* **2013**, *420*, 49.



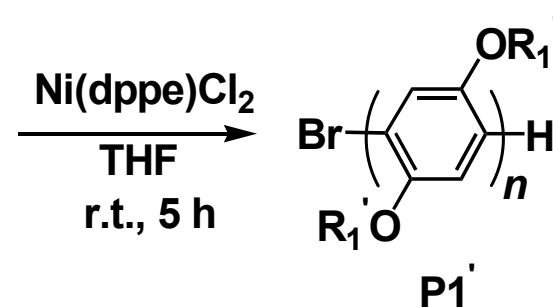
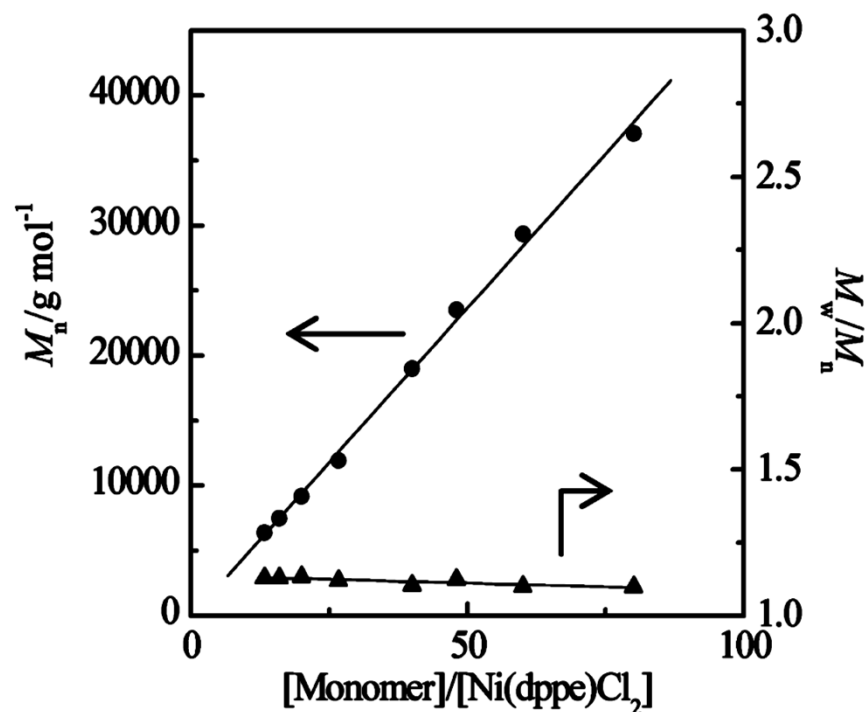
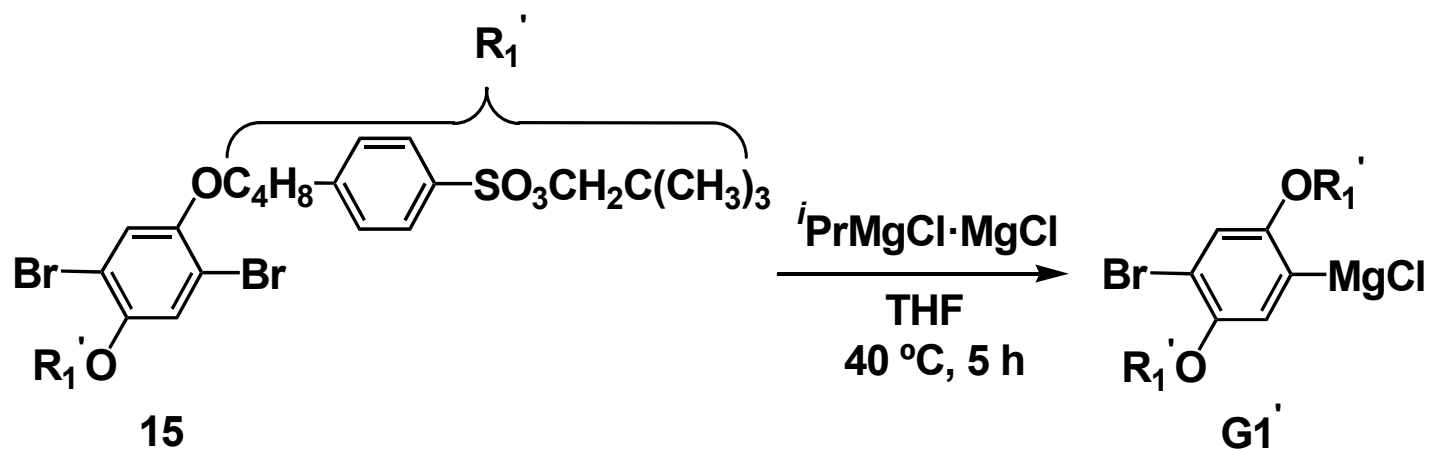
Geng, Y. *et. al. Polymer* **2009**, *50*, 6245.

ポリ(フェニレン)骨格からなる
ジブロックコポリマー材料が報告

触媒移動型縮合重合法によるジブロックコポリマーの合成

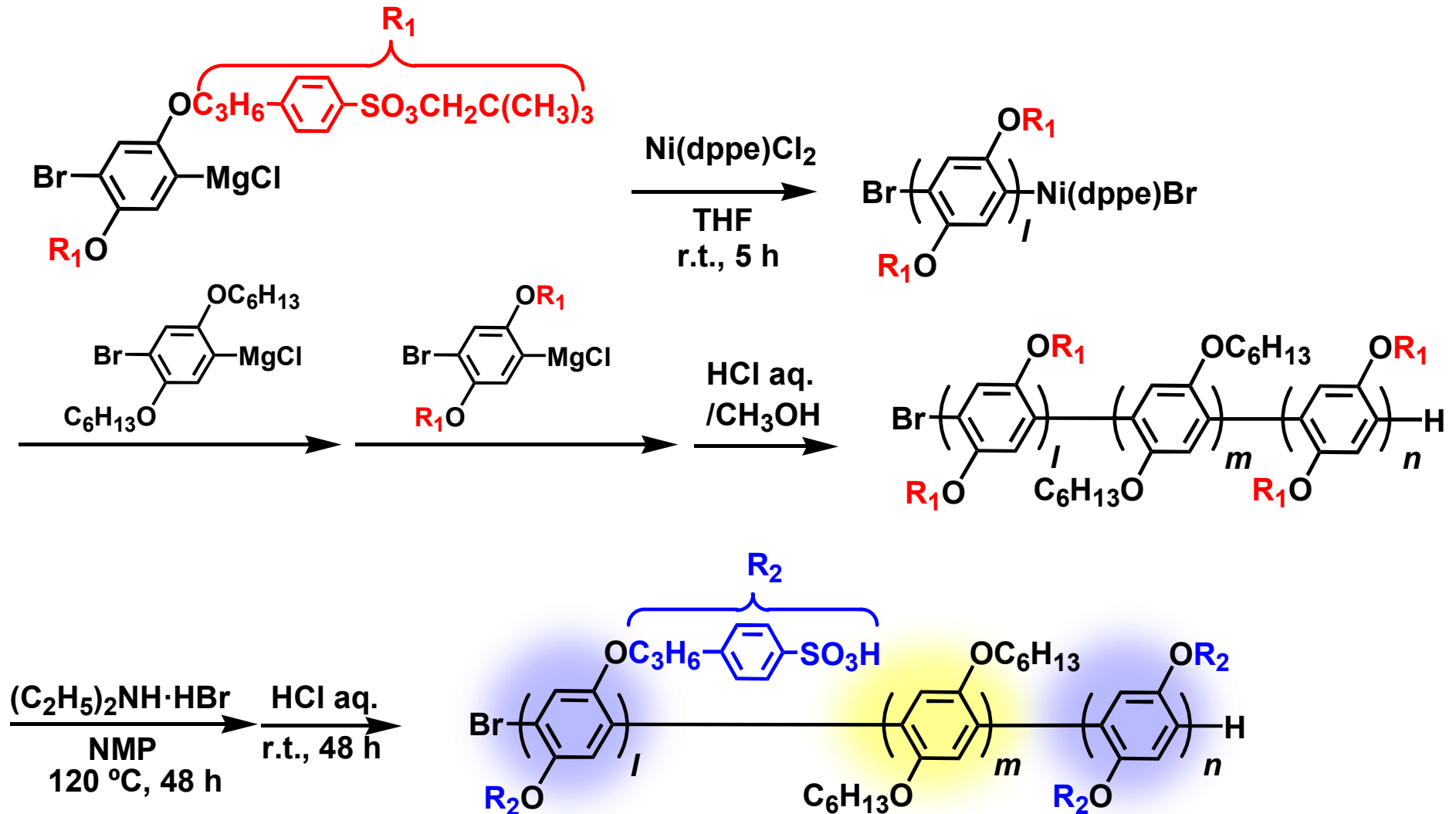


触媒移動型縮合重合法による親水性ポリマーの合成



Umezawa, K.; Oshima, T.; Yoshizawa-Fujita, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M. *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 969.

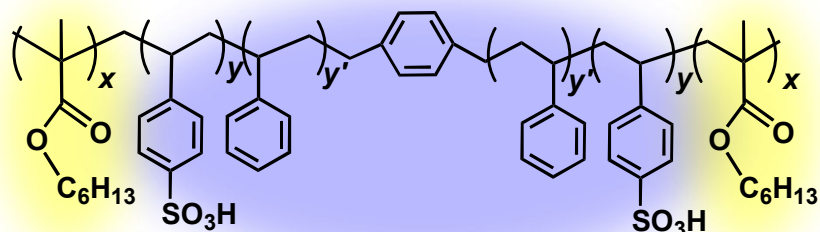
トリブロックコポリマーの合成



SP1-P2-SP1 [SP1 : **Hydrophilic polymer**
 P2 : **Hydrophobic polymer**

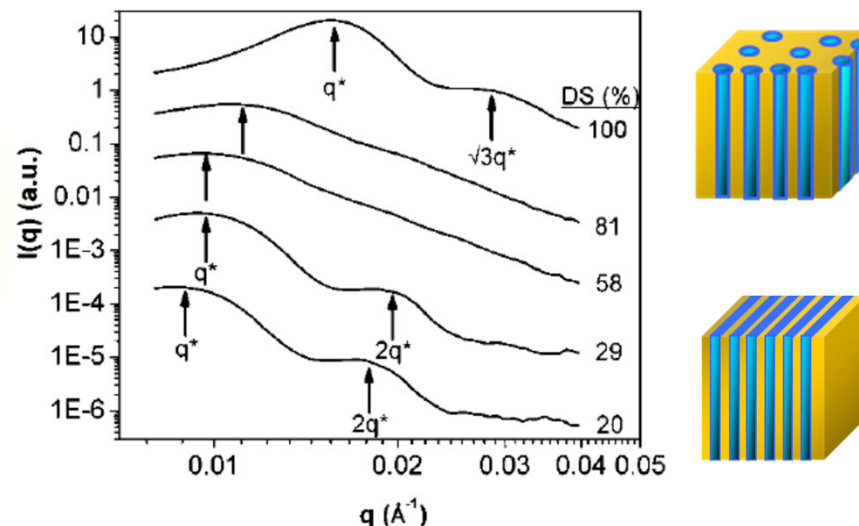
マイクロ相分離構造の評価手法

散乱法：小角X線散乱 (SAXS)



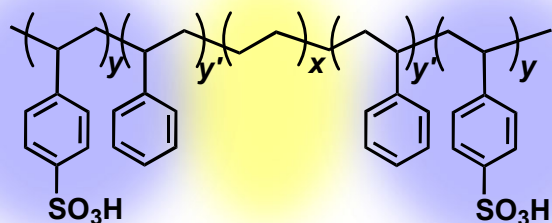
Hickner, M. A. *et. al. Macromolecules* **2010**, *43*, 599.

Hickner, M. A. *et. al. J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6316.

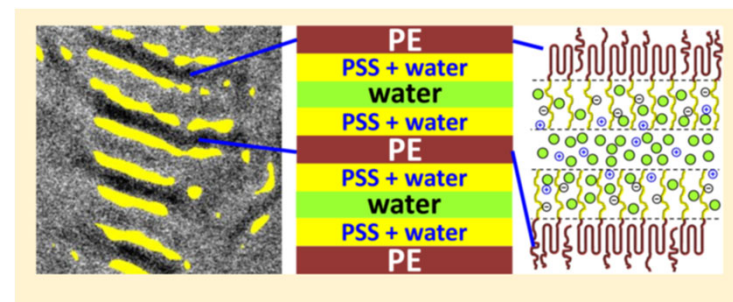


シリンダー構造やラメラ構造を確認

顕微鏡観察：透過型電子顕微鏡 (TEM)



Balsara, N. P. *et. al. Nano Lett.* **2014**, *14*, 4058.

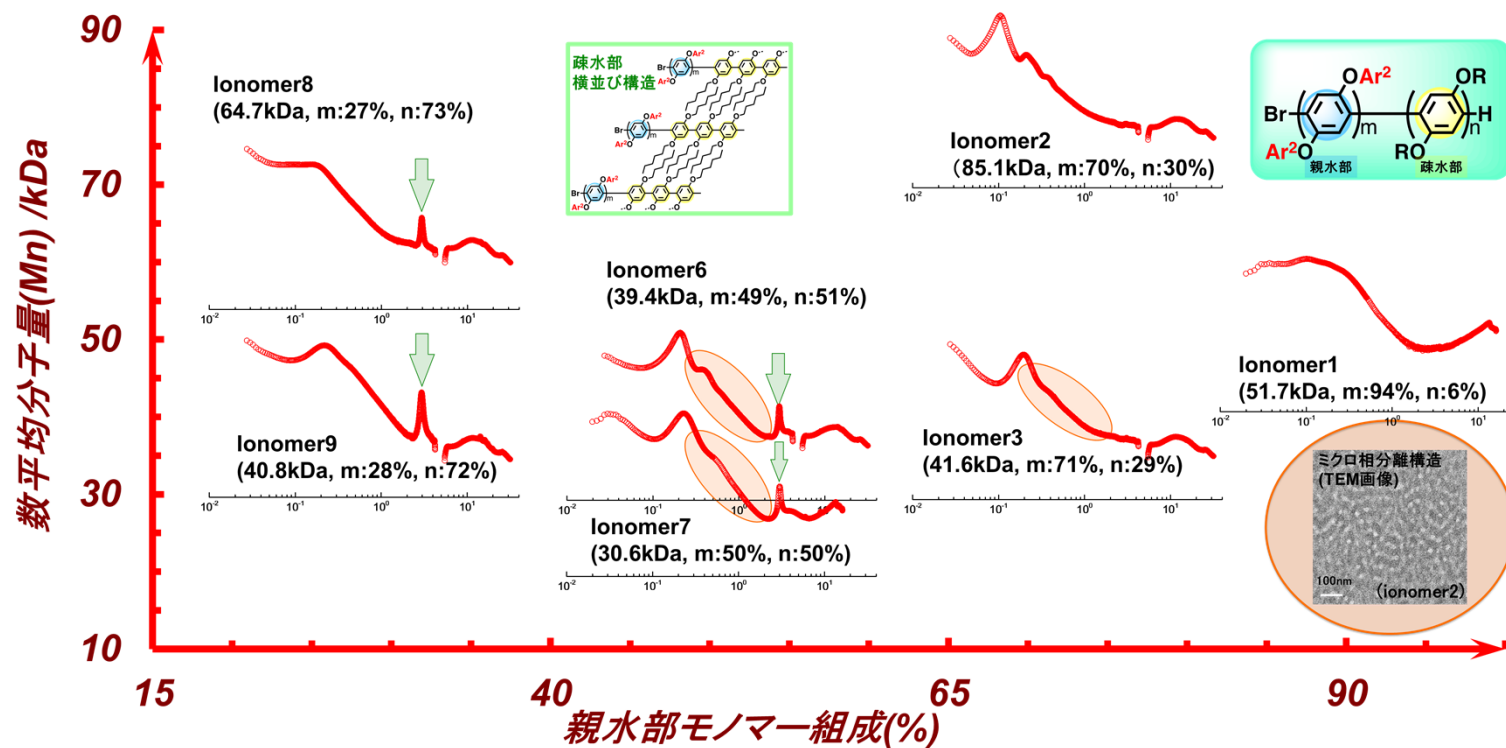
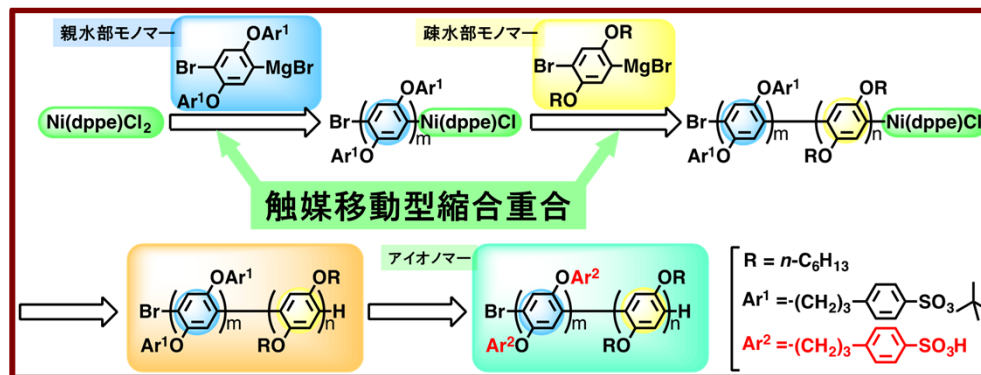


親水部のナノチャンネルを確認

散乱法や顕微鏡観察による構造解析が有効

ジブロック構造と組織性

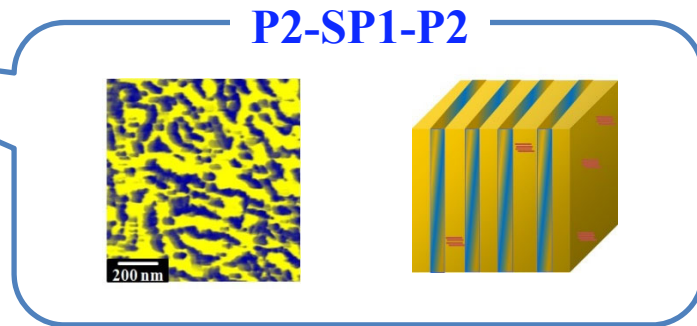
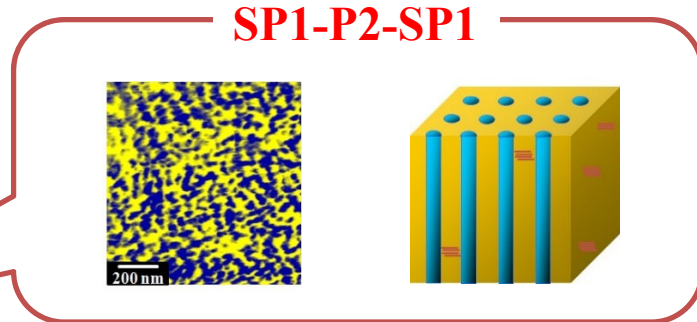
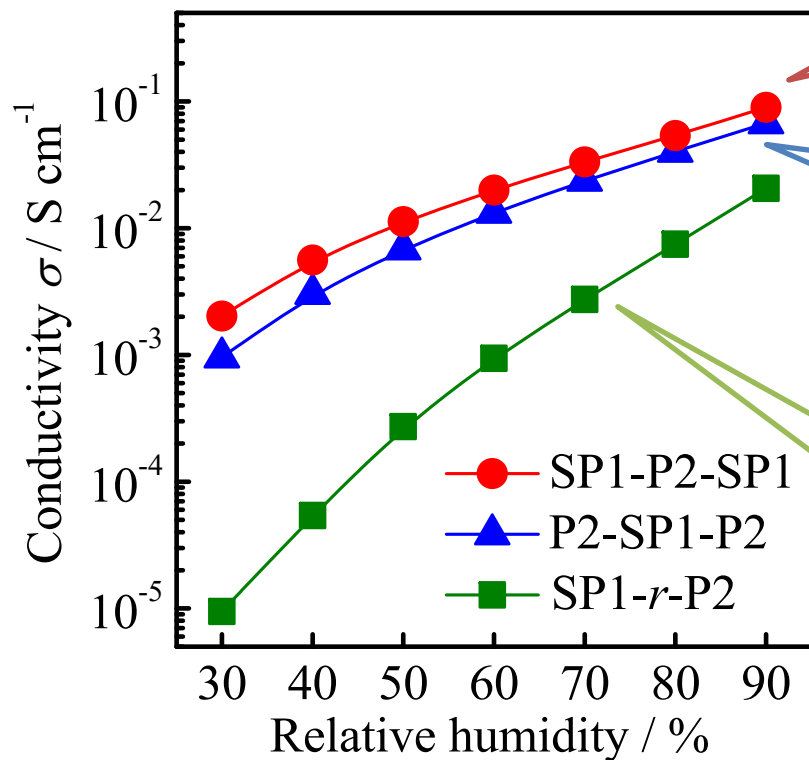
◇ モデル電解質合成技術の確立—触媒移動型重縮合反応による合成技術の確立



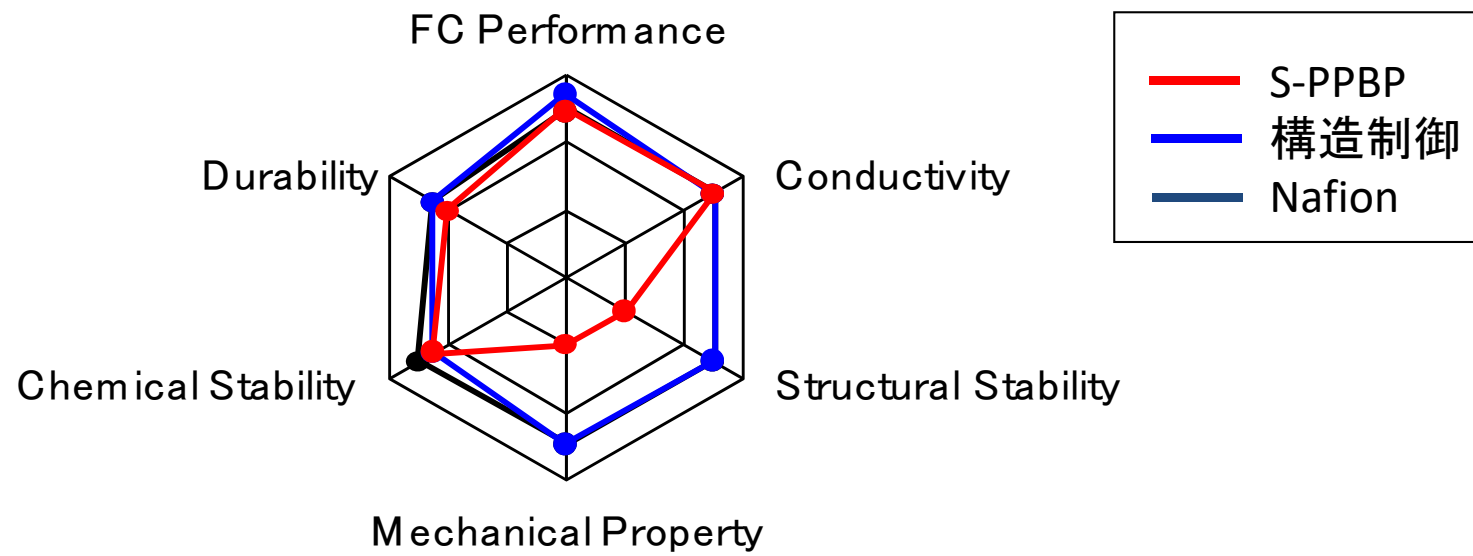
膜のプロトン伝導性



Proton conductivity σ (80 °C)



トリブロックコポリマー**SP1-P2-SP1**と**P2-SP1-P2**は
ランダムコポリマー**SP1-r-P2**よりも高いプロトン伝導度



- ・液晶性やマイクロ相分離構造などの超分子組織性を導入することで、高分子電解質材料の高性能化が実現できた。
- ・高次構造の明瞭性や連結性の向上や、イオンチャンネルの配向性制御が必要とされる。
- ・触媒層中のアイオノマーとして機能することを明らかにした。