

リン酸化セルロースナノファイバーによる電解質膜の創製とプロトン伝導性評価

(1 山形大院理工、2 山形大 ROEL) ○松尾兆優¹、斎藤隆明¹、増原陽人²

【背景・目的】

現行の固体高分子形燃料電池 (PEFC) の高分子電解質膜 (PEM) には、Nafion[®]をはじめとするパーフルオロスルホン酸ポリマー (PFSA) 膜が用いられている。PFSA 膜は、主鎖の PTFE 骨格と側鎖のスルホン酸基からなる相分離構造により高プロトン伝導性 ($\geq 10^{-1}$ S/cm) を発現する一方で、超酸性 (pKa=-6)・高環境負荷といった課題が PEFC の普及拡大を妨げている^[1]。そのため、高プロトン伝導性を維持しながら、低酸性度化と環境負荷を低減した新規 PEM の開発が急務である。

本研究では、持続可能資源であるセルロースナノファイバー (CNF) にプロトン伝導性を付与したリン酸化 CNF (P-CNF) 膜を作製する。繊維表面にプロトン伝導部を有した P-CNF を層状に配列させることにより、繊維表面とプロトンキャリアである水分子による連続したプロトン伝導経路を構築する。この P-CNF の特性及び膜構造の制御により、低酸性度化と高プロトン伝導性の双方を両立した、低環境負荷材料からなる新規 PEM の作製を試みる。

【実験】

CNF、Urea、リン酸のモル比 1:10:2.5 に調整した水性懸濁液を 150 °C の電気炉中 1 h, 1.5 h, 2 h で反応することにより、CNF 表面にリン酸エステル化を行った^[2]。キャスト・乾燥 (室温、20~30% RH) により、層状配列した P-CNF-1 h, 1.5 h, 2 h 膜を作製した。続いて、温度 (20~80 °C)・湿度 (95% RH) を制御した環境試験機内で交流インピーダンス測定よりプロトン伝導度を算出した。

【結果・考察】

最もリン酸基量を有する P-CNF-2 h 膜の断面 SEM-EDS より、P-CNF が緻密に層状配列した膜構造を有することを確認し、膜断面一様にリン酸基に由来する P のマッピングを示した (図 1)。

P-CNF-2 h 膜のプロトン伝導度は、80 °C, 95% RH において 1.6×10^{-1} S/cm に向上し、Nafion[®] の 80 °C, 95% RH におけるプロトン伝導度 2.1×10^{-1} S/cm に匹敵する値を示した (図 2)。また、P-CNF-2 h 膜のイオン (H⁺) 交換容量 (IEC_{Titration}) 値は、0.85 meq/g を示し、Nafion[®] の IEC_{Titration} 値 0.95 meq/g より低い値であった一方で、プロトン伝導度が同等であったことから、P-CNF-2 h 膜の層状構造がプロトン伝導性に寄与したと考えられる。

以上より、低環境負荷材料を基材とした P-CNF 膜は、その層状構造により、PEM の低酸性度化と高プロトン伝導性を両立した、PFSA 膜の代替膜として有望である。

【参考文献】

- [1] T. Bayer *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 4805 (2016).
[2] M. Zhao *et al.*, *Cellulose.*, **29**, 2805 (2021).

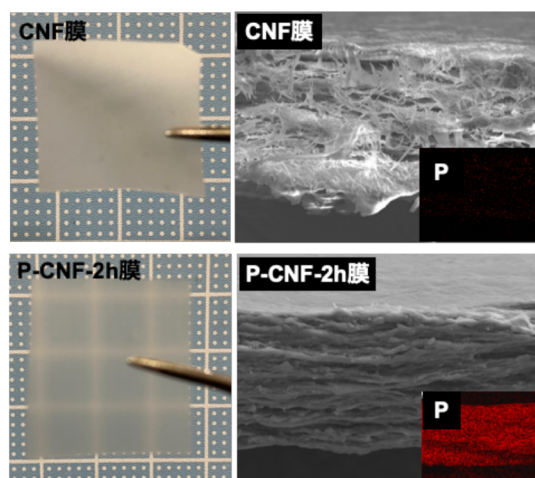


図 1. Photographs and cross-sectional SEM-EDS of CNF and P-CNF-2h membranes.

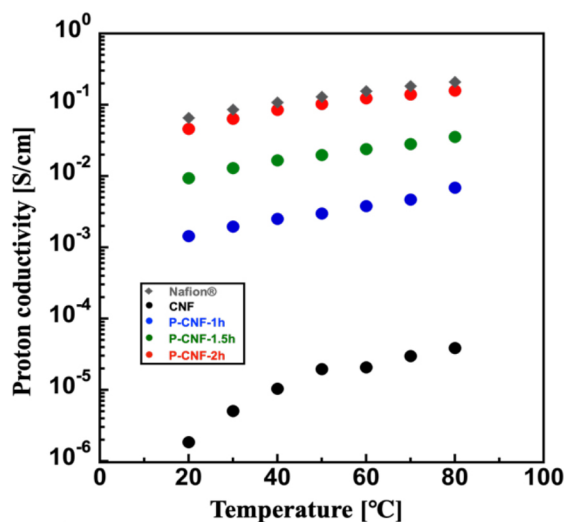


図 2. Proton conductivity of each membrane at 20-80 °C, 95%RH.

Fabrication of electrolyte membrane with phosphorylated cellulose nanofibers and evaluation of proton conductivity

Yoshimasa Matsuo¹, Takaaki Saito¹, Akito Masuhara^{1,2} (1: Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 2: ROEL, Yamagata University, 4-3-16 Jounann, Yonezawa, Yamagata, 992-8510 Japan.

Tel: +81-238-26-3891, Fax: +81-238-26-3891, E-mail: t231392m@st.yamagata-u.ac.jp