小山俊樹

目的別テーマ：テキスタイルの光電気化学的機能向上の研究

１６年度研究テーマ

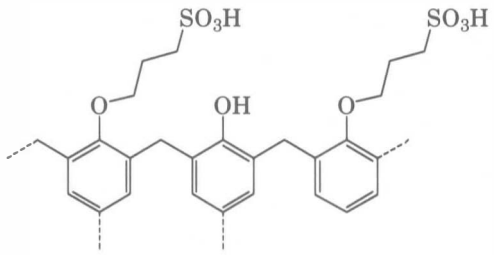
16-4-9 ： メタノール透過を抑制する新規高分子電解質の開発とそのダイレクトメタノール燃料電池特性評価


## ABSTRACT

*Sulfonated phenol resin membranes were prepared form novel propylsulfonated phenol resin (PSPR) and tested the direct methanol fuel cell (DMFC) properties. The membranes have been characterized by ion-exchange capacity, methanol crossover, and proton conductivity. The membrane-electrode assembly was made from the membrane and two carbon paper electrodes that coated with Pt/C (Pt 1.0 mg cm$^{-2}$) and PtRu/C (Pt 0.56 and Ru 0.44 mg cm$^{-2}$). The maximum power density of the DMFC was 57 mWcm$^{-2}$ with 1.5M methanol solution at 60℃. Higher-density crosslink of the phenol polymer with higher-density sulfonation was more effective to increase in the proton conductivity and improve DMFC performance.*


## 研究目的

現在主に固体高分子形燃料電池で使用されている高分子電解質膜の Nafion はイオンチャネル構造を有し，高いプロトン伝導性と化学安定性を発現する。しかし，メタノールを燃料とするダイレクトメタノール燃料電池（DMFC）においては，メタノール透過性の低い特性も要求される。そこで，高度に架橋したイオン交換容量の高い高分子電解質膜において圧縮イオンドメインモデルを提案し，高プロトン伝導性で同時に低メタノール透過性の電解質膜の開発を目的とした。




N-PSPR

**Fig. 1.** ノボラック型フェノール樹脂をスルホン化した架橋型高分子電解質膜材料

## 一年間の研究内容と成果

圧縮イオンドメインモデルの効果を確認する化合物として，Fig. 1 のようなスルホン化ノボラック型フェノール系ポリマー電解質膜（N-PSPR）を合成し，その膜性能と DMFC 特性に対する効果の検討を行った。

イオン交換容量が 2.0 および 2.3 mmol g$^{-1}$ で Nafion117 と比べて 2 倍以上の N-PSPR42, N-PSPR43 においては，プロトン伝導度($G_{film}$)が Nafion117 を 33 および 65%上回った。Fig. 2 に示す DMFC 性能は，N-PSPR42 において最大出力密度 57mWcm$^{-2}$ を達成し，Nafion117 を約 20%上回る結果となった。N-PSPR42 は，膜単体のプロトン伝導度は N-PSPR43 より低いが， DMFC 性能は N-PSPR43 を上回る結果となった。これは，Fig. 2 のセル電圧-電流密度曲線において，N-PSPR43 は Nafion117 と同程度の傾きであるのに対し，N-PSPR42 では傾きが緩くなることから，内部抵抗が減少していることを示して

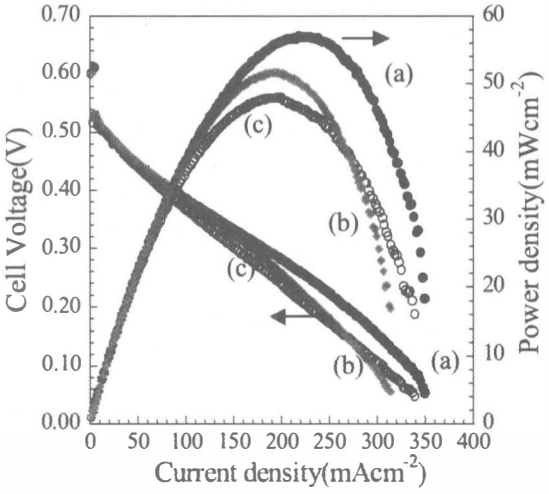



**Fig. 2.** DMFC performances of N-PSPR42 (a), N-PSPR43 (b), and Nafion 117 (c).

いる。つまり，電解質膜/触媒電極接合体を形成したときに，膜と触媒層界面で発生する抵抗が，N-PSPR42において減少していることを示唆している。

また，N-PSPR42のDSC測定結果より，$-SO_3H$の状態のとき，架橋反応が65℃，炭化分解が205℃付近で起こることが示された。直接ベンゼン環にスルホン化を行ったスルホン化フェノール樹脂と比べて，架橋反応温度は変わらないが，炭化分解温度は105℃上昇し，耐熱性の向上が認められた。

## 展望

圧縮イオンドメインモデルにおけるイオンドメインの圧縮による高プロトン伝導性と耐メタノール透過性を両立する電解質膜の実現。フェノール樹脂メーカー企業との連携。