

# 研究助成 研究成果報告書

平成 28 年 12 月 19 日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名 Suwabun Chirachanchai

印

記

## 1. 研究課題名

和文 ドナー・アクセプター型交互積層膜に基づいた燃料電池用固体高分子膜の開発
英文 Constructing Polymeric Proton Donor and Proton Acceptor in Layer-by-layer Structure for Efficient Proton Transfer in PEMFC

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 スワブン チラシャンシャイ	ローマ字表記 Suwabun Chirachanchai
所属大学・機関名 チュラロンコン大学	英訳表記 Chulalongkorn University
学部・部課名 石油・石油化学研究科	英訳表記 The Petroleum and Petrochemical College
役職名 教授	英訳表記 Professor

## 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

#### 4. 英文抄録 (300 語以内)

Previously, the incorporations of proton conductive species in the polymer electrolyte membranes are relied on either the functionalization onto the polymer chains or the blending in the solution followed by casting the membrane. Here, we apply the simple surface modifications on the PEM to enhance the proton transfer efficiency by layer-by-layer technique and polymer brush grafted on PEM surface.

A simple layer-by-layer technique was applied to construct a high ordered structure of proton donor and proton acceptor. SPEEK surface was alternatively soaked with proton donor, i.e. poly(acrylic acid), and proton acceptor, i.e. benzimidazole derivatives or benzimidazole substituted PEI in form of layer-by-layer. These works showed that proton transfer could be enhanced by (i) incorporating proton donors together with proton acceptors in the system, and (ii) constructing a high-ordered structure of proton donor and proton acceptor.

Grafting is the effective technique to decorate the PEM surface with functional polymer brushes. We developed the SPEEK membrane grafted with polymer brushes of PEG with benzimidazoles terminals. PEG played the role in water absorption and retention whereas benzimidazole functioned as proton conductive species. The SPEEK-PEG-BIm membranes obtained showed an increase in proton conductivity with the temperature in non-humidified system whereas the water absorptivity, proton conductivity, and cell performance can be maintained up to 90 °C in humidified condition.

In the future, we will develop PEM with well-defined polymer brushes on the surface by using controlled radical polymerization, i.e. atom transfer radical polymerization (ATRP), reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) to enhance the proton transfer through further highly-ordered structure. Not only the surface modification of PEM, we will study the surface modification of the magnetic particle with proton transfer species and incorporate with the PEM to obtain the PEM which can tune the direction of proton transfer.

#### 5. 研究目的

燃料電池は二酸化炭素を排出せず、発電効率が高いため、次世代エネルギー技術として注目されている。特に、固体高分子形燃料電池は電池本体がコンパクトであり、携帯機器や車両への早期実用化が期待されている。従来、高分子膜には高いプロトン伝導性 ( $10^{-2}$  S/cm レベル) を発現するナフィオンが用いられ、水をプロトン移動の媒体として 80°C 程度で稼働させる系が組み立てられてきた。しかしこの温度域では、白金触媒が水素燃料中に含まれる一酸化炭素に容易に不活性化されることが問題となっている。この不活性化を抑制するためには、150°C 以上での稼働が必要とされる。またこの時、温度上昇によるプロトン伝導度の向上も期待される。しかし従来の系では、水をプロトン移動の媒体として用いているため、100°C 以上では著しくプロトン伝導度が低下 ( $10^{-7}$  S/cm レベル) してしまう。これらのことから、高温安定型高分子膜の開発が求められている。中でも、水の代わりに熱的安定性の高いイミダゾール (Im) 環の N-H $\cdots$ N 形水素結合を利用してプロトン移動を促進させる非水系高分子膜が注目されている。このような非水系高分子膜の開発は主に 3 つのアプローチに分けられる。一つ目は、ナフィオンに Im 誘導体を混合する手法であり、160°C で  $10^{-2}$  S/cm レベルの伝導度が達成されている。しかし、実際に電池を組んだ際に、Im が白金触媒を不活性化することが問題となっている。二つ目は、Im 環を主鎖としたポリマーを合成し、成膜する手法であり、200°C で  $10^{-2}$  S/cm レベルの伝導度が達成されている。本手法では、得られたポリマーの良溶媒の選択が難しく、成膜が困難であり、実用化を阻害している。三つ目は、Im 環を側鎖に有するポリマーを合成する手法であるが、実用化レベルのプロトン伝導度は未だ得られていない。

このような背景のもと我々は、Im 環の水素結合に加え、プロトンドナーを系中に共存させることで、プロトン移動を促進できるのではないかと考え研究を行ってきた。具体的には、側鎖に Im 基 (プロトンアクセプター) とカルボキシル基 (ドナー) を同時に有するコポリマーを合成し、その比率を最適化した。しかし、従来の系と比較し、劇的な性能の向上は認められなかった。我々はこの理由を、ドナーとアクセプターのランダムな配列による、ランダムなプロトン移動のためと考えた。本研究では、ドナーとアクセプターを交互積層した配列を構築することで、プロトン移動を制御し、その移動度の向上を試みる。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は10個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

本研究により、交互にプロトンドナーとアクセプターが積層化された高分子電解質膜を構築することで、優れたプロトン電導度が得られることを明らかとした。しかし、本手法によってプロトン移動のメカニズムを制御するには至らなかった。

今後の研究では、プロトンドナーとプロトンアクセプターを系中に共存させるというコンセプトを基礎に、膜構造とコポリマーの分子設計により、プロトン移動の制御、ひいてはプロトン電導度の向上を試みる。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

Chalanda Meemuk, Suwabun Chirachanchai, “Constructing polymeric proton donor and proton acceptor in layer-by-layer structure for efficient proton transfer in PEMFC”, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 4765-4772.

Adisak Pokprasert, Suwabun Chirachanchai, “Polymer electrolyte membrane with heterocyclic terminated poly(ethylene glycol) brushes: an approach to decorate proton conductive species on membrane surface”, *Journal of Membrane Science* **2017**, *524*, 550-556.

Chalanda Meemuk, Suwabun Chirachanchai, “Layer-by-layer proton donor and acceptor membrane for an effective and efficient proton transfer system in a polymer electrolyte membrane fuel cell”, in preparation.

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。  
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

I would like to acknowledge Eno Science Promotion Foundation, Director General (Mr. Shin-ichiro Eno), Chairperson of the selection committee (Mr. Kuniko Mori) and all selection committee members for giving me opportunity with the research grant 1,500,000 JPY to carry out the research in the title of 'Surface functionalization of proton exchange membrane fuel cell'. All works have been done from August 2015 to August 2016. The grant was used for PEMFC single cell units (1 cm<sup>2</sup> and 5 cm<sup>2</sup>), chemicals and UV compartments. Additionally, the research grant brought us to the research articles i.e., (i) Layer-by-layer proton donor and acceptor membrane for an effective and efficient proton transfer system in a polymer electrolyte membrane fuel cell (in preparation), (ii) Constructing polymeric proton donor and proton acceptor in layer-by-layer structure for efficient proton transfer in PEMFC (published in International Journal of Hydrogen Energy), and (iii) Polymer electrolyte membrane with heterocyclic terminated poly(ethylene glycol) brushes: an approach to decorate proton conductive species on membrane surface (published in Journal of Membrane Science)

I would like to welcome the Foundation committee members to visit me at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University so that I will have opportunity to show how the research grant was meant to my group. Especially the equipment that were bought from this grant which are still producing us the research data. Last but not least, on behalf of Thai research scientist, I would like to express my deepest gratitude to the foundation and my willingness to see this opportunity given to other Thai scientists in the future.

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上