

補助事業番号 2022M-275

補助事業名 2022年度 高性能イオン導電性薄膜の開発と水素製造デバイスへの応用 補助事業

補助事業者名 山梨大学 宮武健治

1 研究の概要

本研究は申請者独自の分子設計指針に基づくイオン導電性薄膜の創製と応用展開を目指す内容である。具体的には、部分フッ素化したポリフェニレン系のアニオン型高分子を合成し、イオン伝導度と化学安定性、機械強度を併せ持つ薄膜の構造要件を明らかにする。さらに、非貴金属系触媒と組み合わせ、水素発生反応や酸素発生反応に対して高活性な界面構造を構築する。これらの基礎研究結果を基にして、アニオン膜型では実用化が難しいとされているアルカリ水電解水素製造デバイスの高性能化と高耐久化の達成を目指し、水素社会の早期実現に貢献する。

2 研究の目的と背景

カーボンフリーな社会を実現するためには、水素をエネルギー源とするデバイスの普及が不可欠である。例えば、水素発電や燃料電池は自動車の電源などに使われ始めているが、今後、広く用いられるためには高純度の水素を低コストで大量に製造する技術が求められている。水電解デバイスはクリーンかつ高効率に水素を製造することができるため、大きな期待が寄せられている。特に、先行している酸型に比べて貴金属が不要なアルカリ性アニオン膜を用いた水電解はコスト面で優位であり、早期実用化が望まれている。

本事業では、高性能と高耐久性を併せ持つイオン導電性薄膜を創製し、アルカリ性のアニオン膜型水電解システムへ展開する。アルカリ水電解の貴金属触媒が不要、大規模化が容易である利点と高分子膜水電解の高電流密度が可能、得られる水素が高純度である利点を併せ持ち、高効率に低コストで高純度の水素を製造するシステムの見通しを得る。現状の酸性固体高分子型水電解に置き換わる可能性を実証し、2030年以降に本格的に移行する水素社会を支える基盤技術として位置づける。

3 研究内容 <http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/news/25.html>

(1) イオン導電性薄膜の創製に関する研究

アニオン膜アルカリ型水電解デバイスは、電極触媒に非貴金属触媒が利用できる可能性があるため、開発が先行しているプロトン膜酸型水電解デバイスに比べて低コスト化に有利である。主要な構成材料であるアニオン導電性膜に関する研究は近年活発に行われているが、イオン導電率、機械特性、化学的安定性が背反関係にあり、全ての物性を同時に改善することは困難である。研究代表者は、芳香族基とパーフルオロアルキル基からなる主鎖と側鎖ペンダント型のアンモニウム基を組み合わせた高分子をアニオン交換膜として開発してきた。パーフルオロアルキル (PAF) を有する QPAF-4 膜が機械特性に優れること、ヘキ

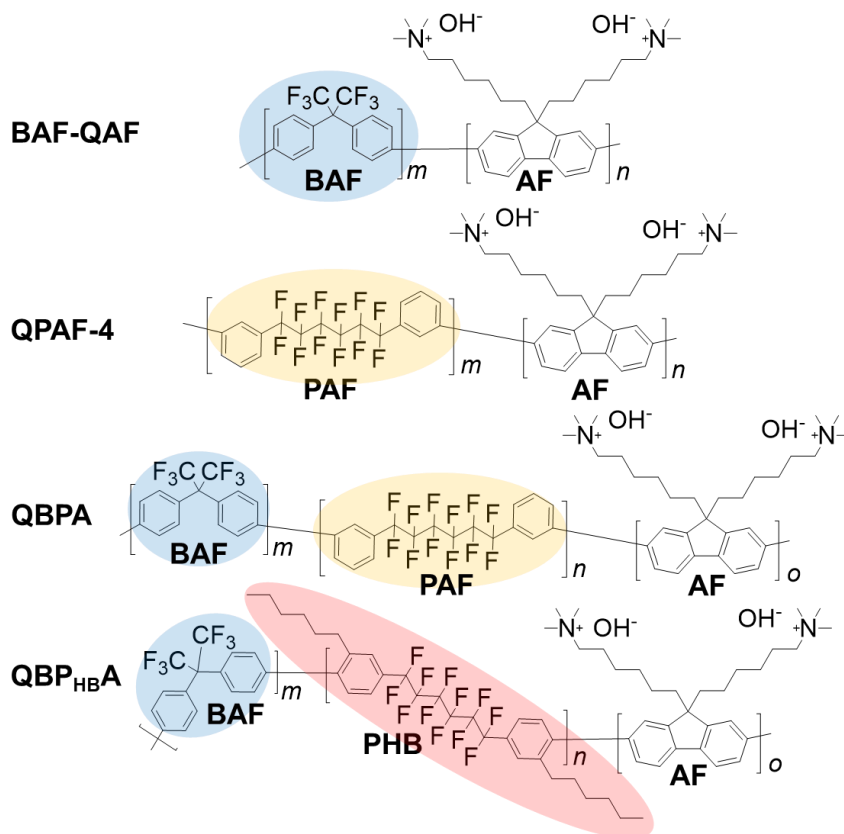


Fig. 1 Chemical structure of BAF-QAF, QPAF-4, QBPA and QBP_{HBA}.

サフルオロイソプロピリデン (BAF) 基を有する BAF-QAF 膜が低含水と高アニオン導電率を示すこと、これらを複合させた三元共重合体 (QBPA, Fig. 1) は、二元共重合体の利点を併せ持つこと、を明らかにした。QBPA 膜の物性をさらに向上させることを目的として、疎水部構造にも脂肪族側鎖を導入した PHB 基を新たに設計し、これを含む三元共重合体 (QBP_{HBA}, Fig. 1) に取り組んだ。加えて、共重合体組成が薄膜物性に及ぼす効果を詳細に検討した。疎水部の比率 ($n/(m+n)$) が異なる一連の QBP_{HBA} (イオン交換容量 IEC=ca. 2.0 meq./g) を合成

した。重合反応、四級化反応はいずれも定量的に進行し、NMRスペクトルより構造と組成を、GPCにより高分子量体であることを確認した。QBPHBAはQBPAと同様にアルコールなどの極性有機溶媒に可溶であり、溶液キャスト法により茶色透明の柔軟な薄膜に成型できた。QBPHBA膜は、BAF-QAF膜と比較して破断伸び率が約8倍以上高く、疎水部PHB組成の増加に伴って伸び率が大きく向上した(Fig. 2(a))。疎水部・親水部いずれにも側鎖脂肪族基が含まれることにより、高分子鎖の絡まり合いが促進されたためであると考えられる。QBPHBA膜の30°C水中におけるアニオン導電率は、BAF-QAF膜と同等に高く、PHB組成はほとんど影響しなかった。QBPHBA膜の導電率は温度を上げると増加し、80°Cで135mS/cmにも達した。さらに親水部組成を増大して高IEC化(IEC=2.7 meq./g)したところ、PHB=17mol%のQBPHBA膜は80°Cで163mS/cmのアニオン導電率を示した。高IEC膜は機械強度にも優れており、破断伸び率は168%まで向上した。これらの結果より、疎水部にアルキル側鎖を導入することによって三元共重合アニオン膜の物性を改善できることが明らかになった。

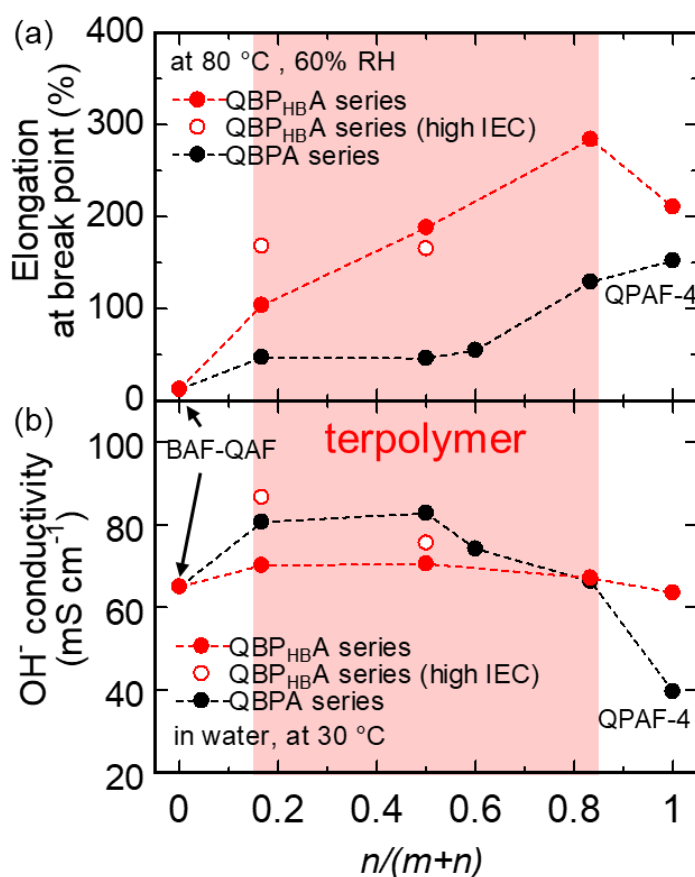
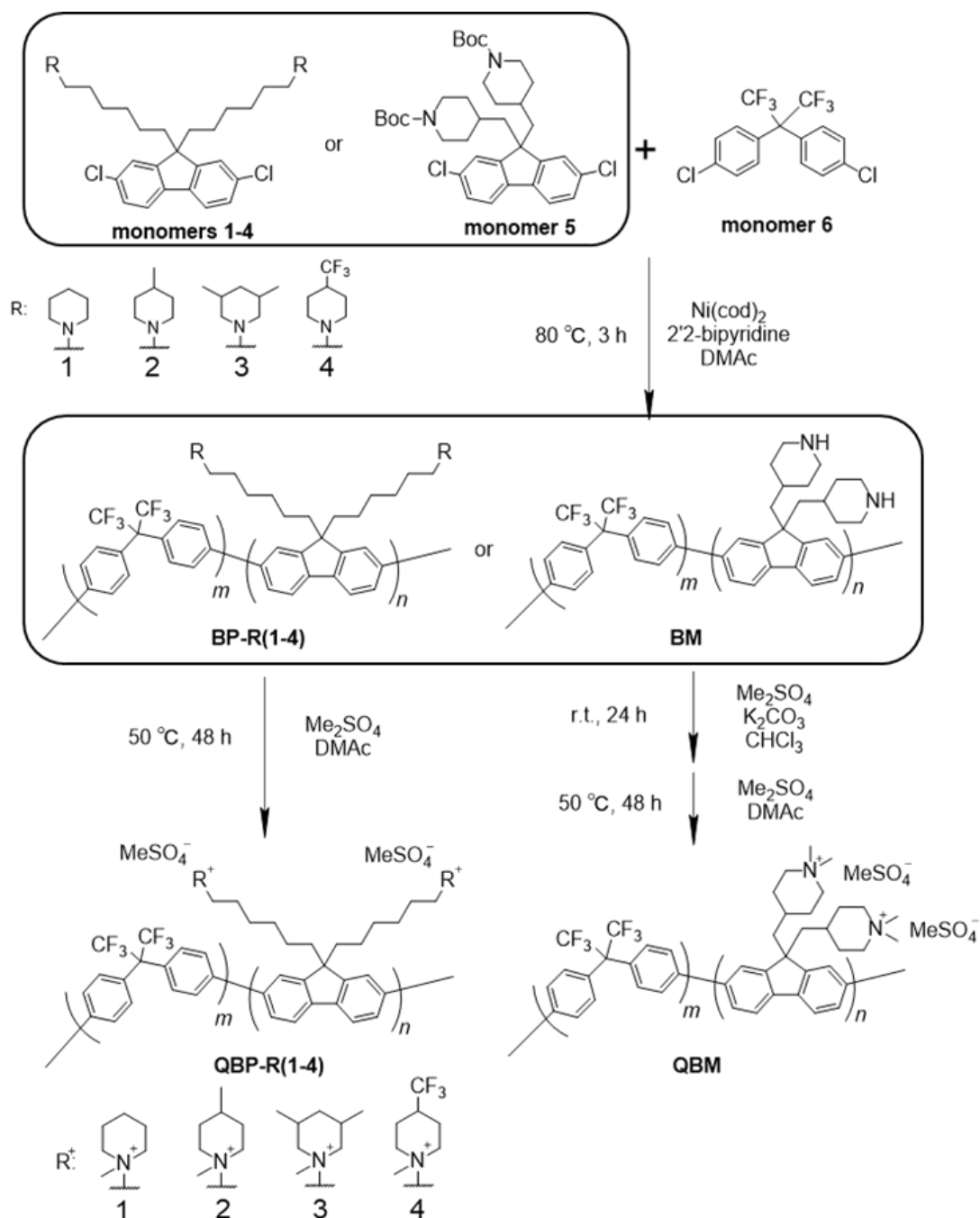


Fig. 2 (a) Elongation at break,
(b) OH⁻ conductivity of QBPHBA membranes.

アニオン膜のアルカリ安定性を向上させることを目的として、イオン交換基として環状のピペリジニウム基に着目した。これまで低分子ピペリジニウム塩が水酸化物イオンの求核攻撃に対して安定性を示すことは報告されているが、様々な高分子に導入した際の薄膜



Scheme 1 Synthesis of QBP-R(1-4) and QBM polymers.

における安定性については十分に明らかになっていない。そこで部分フッ素基（ヘキサフルオロイソプロピリデン基）を含むフルオレン型主鎖においてピペリジニウム基を導入し、イオン導電率および耐久性を評価した。特にメチルおよびトリフルオロメチル基の置換効果およびピペリジニウム基の結合位置の効果を検討した。

具体的なピペリジニウム型イオン導電性高分子の構造および合成方法をScheme 1に示す。側鎖末端に置換基および結合位置が異なる5種類の高分子（QBP-RおよびQBM）の合成を行った。重合反応および四級化反応は定量的に進行し、設計通りの分子構造と組成、イオン交換容量（IEC）を有する高分子が得られた。ピペリジニウム基の構造が異なっても有機溶媒に対する溶解性は良好であり、溶液キャスト法によって柔軟で強靱な薄茶色の薄膜を得ることができた。QBP-1およびQBM-2.1膜はBAF-QAFと同等程度の高いイオン導電率（ $>100\text{mS/cm}$ ）を示したが、疎水性置換基の導入により導電率は低下した。特にトリフルオロメチル基を導入したQBP-4膜ではその傾向が顕著であった。水分子を介したイオン伝導であるため、アンモニウム基近傍が疎水性になることによるイオン導電パスの阻害によるものと考えられる。このことはイオン導電率と含水率がよい相関を示していることから支持される。

（2）アルカリ水電解セルの構築と評価に関する研究

アニオン導電性高分子を用いた電極触媒層の構築とセルの作製を実施した。カソード側には、Pt/C触媒を用いた。アノード側には、NiFe触媒、 IrO_2 触媒、またはNiCoO触媒。Pt/C触媒はまず乳鉢で軽く粉砕したのち、溶媒（水/エタノール）を加えて分散機にて6000 rpmで30分間分散させ、次に20 wt%のナフィオン溶液を加えて更に6000 rpmで30分間分散させ、カソード用触媒インクとした。NiFe触媒についても同様に乳鉢で軽く粉砕したのち、溶媒（水/エタノール）を加えて分散機にて6000 rpmで30分間分散させ、次に20 wt%のナフィオン溶液（DE2020、デュポン株式会社）を加えて更に6000 rpmで30分間分散させ、アノード用触媒インクとした。 IrO_2 触媒は、ジルコニアビーズ（ $\phi = 5.0\text{ mm}$ ）20個を入れたジルコニアポット内に、 IrO_2 、溶媒（水/メタノール）を加えて遊星ボールミルにて270 rpmで30分間分散させ、次にメタノールに溶解させた5 wt%のアニオン導電性高分子QPAF-4（ $\text{IEC} = 2.0\text{ meq. g}^{-1}$ ）溶液を加えて更に270 rpmで30分間分散させ、アノード用触媒インクとした。NiCoO触媒についても IrO_2 触媒と同様に、ジルコニアビーズ（ $\phi = 5.0\text{ mm}$ ）20個を入れたジルコニアポット内に、NiCoO、溶媒（水/メタノール）を加えて遊星ボールミルにて270 rpmで30分間分散させ、次にメタノールに溶解させた5 wt%のQPAF-4バインダー溶液を加えて更に270 rpmで30分間分散させ、アノード用触媒インクとした。ナフィオンバインダーとカソード触媒であるPt/C

中のカーボンの重量比(アイオノマー/カーボン比= i/c)は0.6に設定した。ナフィオンバインダーとNiFe触媒の重量比(アイオノマー/全触媒比= i/c)はそれぞれ、0.1、0.15に設定した。QPAF-4バインダーと IrO_2 触媒の重量比は0.15に設定した。QPAF-4バインダーとNiCoO触媒の重量比は0.15に設定した。

得られた触媒ペーストをアニオン膜に塗布する方法を検討した。具体的には、まずパルススワールスプレー装置を用いてQPAF-4アニオン膜の片側にアノード触媒インクを塗布した (Fig. 3)。他方、カソード側は市販のガス拡散層GDL上にカソード触媒インクを塗布してガス拡散電極GDEとした。パルススワールスプレーを行う際のノズル径は0.3 mm、霧化圧は0.15 MPa、基盤温度は60 °Cに設定し塗布した。得られた触媒祖父膜CCMは140 °C、14.6 kgf cm²で3分間ホットプレスし、アニール処理による電解質膜と触媒層の結着性を増加させた。作製後のGDEは140 °Cの恒温槽で10分間乾燥させ、アニール処理によるGDLと触媒層の結着性を増加させた。



Fig. 3 Preparation of catalyst-coated membranes via pulse swirl spray method.

水電解セルは本学で用いている標準セル(電極面積1 cm²)を用いた。このセルはNi製セパレータが用いられているためにアルカリによる腐食の影響が抑制され、また電極面積が小さいためにセル締結圧を均一に制御しやすいことが特徴であり、本研究に適している (Fig. 4)。上述したCCMとGDEを組み合わせた膜電極接合体MEAの両面を、ガスケット、生成ガス除去・電解液供給用流路加工が施されたNi製カソードセパレータ、Ni製アノードセパレータ、銅板へ金メッキが施された集電板により挟み込みセルを構成した。その後、接触抵抗などの内部抵抗を軽減するために、セル外部に取り付けられている圧力調節ネジにより締め付けを行い、電極に均一に5.10kgf cm²の圧力がかかるように組み立てた。

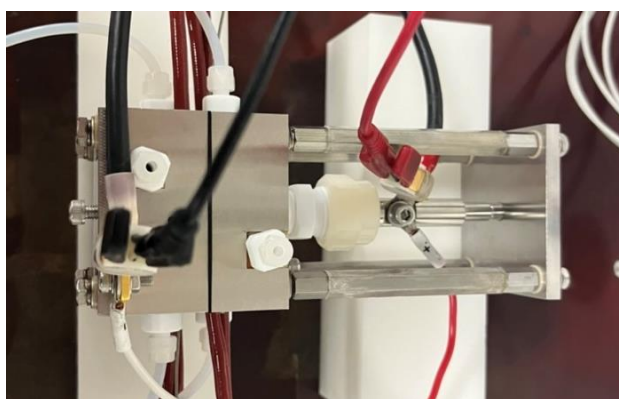


Fig. 4 Anion exchange membrane water electrolysis cell used in this study.

アノード触媒別の分極試験結果をFig. 5に示す。電流密度1 A cm⁻²における電解効率を、

IrO₂触媒を用いたセルは70.0%、NiFe触媒を用いたセルは75.1%、担持量1.00 mg cm⁻² NiCoO触媒を用いたセルは72.4%、2.00 mg cm⁻² NiCoO触媒を用いたセルは73.7%となり、Ni系触媒のセルの方がIrO₂触媒のセルに比べ、高電解効率を示した。アルカリ条件下でIrO₂触媒は溶解して劣化することが指摘されているが、Ni系触媒は本アルカリ条件下で安定であることが高電解効率を示した要因と考えられる。

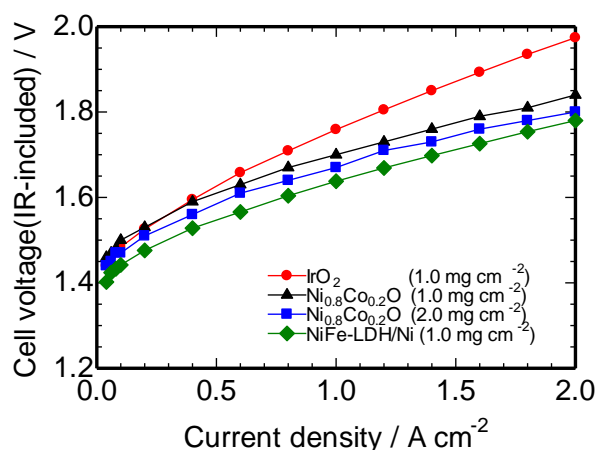


Fig. 5 Polarization curves of anion exchange membrane water electrolysis cells with different anode catalysts.

本水電解セルの耐久性を一定電流密度 (1A/cm²) で実施したところ、1000時間連続運転後でもセル電圧は大きく変化せず高性能を維持した。特に、アニオン膜の劣化の指標となる抵抗値や気体発生量 (各電極から発生する水素と酸素の量) もほとんど変化は認められず、高耐久性を確認できた。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

アニオン膜型水電解セルは、現在開発が先行しているアルカリ水電解セルやプロトン膜型水電解セルに比べて原理的に性能、コスト的に有利であるため、今後、さらに性能や耐久性を向上させることにより、次世代の水素製造デバイスとして実社会で利用されることが期待できる。また、本研究は水素製造デバイスだけでなく、二酸化炭素電解セル、レドックスフロー電池など様々なエネルギー変換デバイスへの応用も期待できる。本分野は比較的新しく学術的にはこれまであまり検討されていない融合領域に踏み込んだ内容であり、高分子化学・材料科学・電気化学の境界の発展にも貢献することが見込まれる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は高分子科学を専門とし、特に機能性高分子の設計・合成と物性解析およびそのエネルギーデバイスへの応用について進めてきた。今回の研究では、アニオン導電性高分子薄膜の開発と水素製造デバイスへの応用を検討したものであり、研究代表者の教歴・研究歴に多大な成果を残した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- 1) "Tandem Effect of Two Sulfophenylene Groups in Aromatic Polymers for Fuel Cell Membranes", L. Guo, K. Miyatake, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 5525-5530 (2022).

- 2) "Tuning the Hydrophobic Component in Reinforced Poly(arylimidazolium)-Based Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 15211-15221 (2022).
- 3) "Terpolymer-Based Anion Exchange Membranes: Effect of Pendent Hexyl Groups on Membranes Properties", Y. Ozawa, K. Miyatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 96, 16-23 (2023).
- 4) "Highly Conductive and Ultra Alkaline Stable Anion Exchange Membranes by Superacid Promoted Polycondensation for Fuel Cells", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 5, 2243-2253 (2023).
- 5) "Reinforcement Effect in Tandemly Sulfonated, Partially Fluorinated Polyphenylene PEMs for Fuel Cells", L. Guo, A. Masuda, K. Miyatake, *RSC Adv.*, 13, 11225-11233 (2023).
- 6) "All-Solid-State Rechargeable Air Batteries Using Dihydroxybenzoquinone and Its Polymer as the Negative Electrode", M. Yonenaga, Y. Kaiwa, K. Oka, K. Oyaizu, K. Miyatake, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202304366 (2023).
- 7) "Proton-conductive aromatic membranes reinforced with poly(vinylidene fluoride) nanofibers for high-performance durable fuel cells", F. Liu, I. S. Kim, K. Miyatake, *Sci. Adv.*, 9, eadg9057 (2023).
- 8) "The effect of the piperidinium structure on anion-exchange membranes for applications in alkaline water electrolysis cells", Y. Ozawa, T. Iwataki, M. Uchida, K. Kakinuma, K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, 11, 19925-19935 (2023).
- 9) "Anion Exchange Membrane Reinforced with Polyethylene Substrate for alkaline fuel cell applications", A. M. A. Mahmoud, K. Nagahara, K. Miyatake, *Sust. Polym. Ener.*, 1, 10012 (2023).
- 10) "Effect of Radical-mediated Cross-linking on Partially Fluorinated Aromatic Anion Exchange Membranes and Their Applications in Alkaline Water Electrolysis Cells", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, F. Liu, V. Yadav, L. Guo, C. Y. Wong, T. Iwataki, K. Kakinuma, M. Uchida, *Adv. Energy Sustainability Res.*, 5, 2300236 (2024).

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

- 1) <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00940>
- 2) <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02868>
- 3) <https://doi.org/10.1246/bcsj.20220311>
- 4) <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02227>
- 5) <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02227>
- 6) <https://doi.org/10.1002/anie.202304366>
- 7) <https://doi.org/10.1126/sciadv.adg9057>
- 8) <https://doi.org/10.1039/d3ta03288d>
- 9) <https://doi.org/10.35534/spe.2023.10012>
- 10) <https://doi.org/10.1002/aesr.202300236>

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
(ヤマナシダイガク クリーンエネルギーケンキュウセンター)

住 所： 〒400-8510
山梨県甲府市武田4-4

担 当 者： 教授 宮武健治(ミヤタケケンジ)

担 当 部 署： 燃料電池研究部門

E - m a i l: miyatake@yamanashi.ac.jp

U R L: <http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/>