

補助事業番号 2024M-473
補助事業名 2024年度 クリーンエネルギーデバイスを志向したアニオン伝導性
高分子の低コスト・サステナブル合成法の開拓 補助事業
補助事業者名 山梨大学 三宅純平

1 研究の概要

本研究は、クリーンエネルギーデバイスに利用可能なアニオン伝導性高分子(AEM)を、バイオマスから僅か1ステップで合成することで、AEMの低コスト・サステナブル合成を実現する。具体的には、イオン基と疎水基を併せ持つバイオマスを1ステップで合成し、バイオマスAEMの機械強度、アルカリ安定性に関する知見を得るとともに、アニオン導電率を高めるための合成条件・構造情報を明らかにする。

2 研究の目的と背景

カーボンニュートラルを目指したクリーンエネルギー貯蔵・変換デバイス開発が進められている。例えば、燃料電池、水電解、空気電池、レドックスフロー電池等があるが、プロトンあるいはアニオンを伝導する高分子(PEM, AEM)は、重要な構成要素として活躍している。しかし、PEM, AEMを合成する際、原料のほとんどは化石燃料に頼っており、また、合成時に高価かつ希少な貴金属触媒を使用するケースも多い。さらに、機能を高めるために、分子中にフッ素原子を含めることも多く、昨今のPFAS問題から鑑みても、高環境負荷であることも問題視されている。特に、アニオン伝導性高分子(AEM)は、安価な次世代型燃料電池であるAEMFCや安価なグリーン水素製造法として期待されているAEMWEの主要構成成分であるため、現時点で存在するAEMを、更に低コスト化・低環境負荷化・高性能化・高耐久化する研究は、近年、特に強く求められている。

3 研究内容 <http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/news/26.html>

本研究では、バイオマスとしてセルロースを選定し、tetra-*n*-butylphosphonium hydroxide ([P_{4,4,4,4}]OH)を反応溶媒として使用した。このセルロース溶液中において、イオン性試薬 (C5TMA) と疎水性試薬 (C3Ph) を反応させることで、セルロースAEM (QC-1) を合成した (Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of Cellulose-AEM (QC-1)

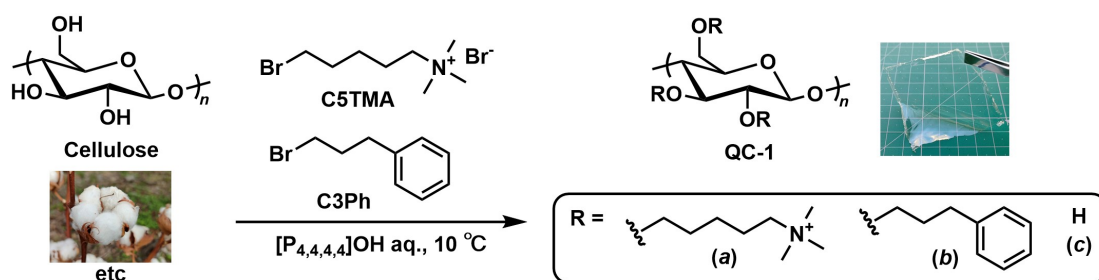


Table 1. Feed Molar Ratio and Observed Structure for QC-1

sample	feed molar ratio ^d		observed chemical structure				DS ^g
	C5TMA	C3Ph	IEC (mmol g ⁻¹) ^e	composition ^f			
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
A ^a	0.7	1.4	0.91	0.21	0.31	2.48	0.52
B ^a	1.0	11	0.85	0.26	0.87	1.87	1.13
C ^a	1.1	10.9	0.95	0.29	0.84	1.87	1.13
D ^a	1.2	8.8	1.00	0.31	0.83	1.86	1.14
E ^a	1.3	8.7	1.23	0.39	0.85	1.76	1.24
F ^a	1.4	8.6	1.25	0.40	0.85	1.75	1.25
G ^a	1.5	8.5	1.54	0.53	0.86	1.61	1.39
H ^a	1.6	8.4	1.48	0.45	0.66	1.89	1.11
I ^b	1.4	8.6	1.26	0.38	0.72	1.90	1.10
J ^c	1.4	8.6	1.22	0.36	0.66	1.98	1.02

^aCommercial cellulose powder. ^bCommercial degreasing cotton. ^cCommercial natural cotton. ^dCellulose repeating unit as 1. ^eBased on titration. ^fCalculated from NMR spectra and titration. ^gObserved degree of substitution (*a*+*b*).

Table 1に反応剤の供給モル比と得られたQC-1の分子構造に関する知見を示す。セルロースに対して反応剤のモル比を調整することで、幅広い官能基導入率 (DS=0.52–1.39, 理論的な最大値=3) を有し、かつ、様々なイオン交換容量 (IEC=0.63–1.54 mmol g⁻¹) を有するQC-1の合成に成功した。後述するが、sample Fの合成条件が最適と考えられたため、セルロースとして粉末ではなく、市販の脱脂綿(I)、あるいは、天然コットン(J)に変更し同様の反応を行ったところ、いずれも同様の構造を有するQC-1が得られることも確認している。また、全てのsampleにおいて良好な成膜性を有し、柔軟な薄膜を得ることに成功している。

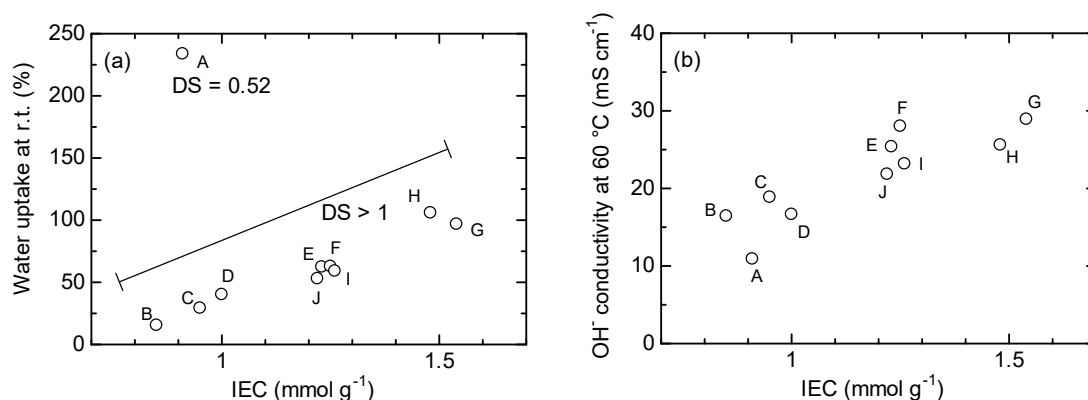


Figure 1. IEC dependence of (a) water uptake and (b) OH⁻ conductivity of QC-1 membranes.

Figure 1に、含水率とOH⁻導電率のIEC依存性を示す。いずれも、基本的にはIECの増加とともに増加する傾向が確認された。他方、DSも重要なパラメータであることが認められる。具体的には、sample Aは他のsampleと比較して低いDSを有し、含水率が200%以上と極めて高いにもかかわらず、OH⁻導電率は10 mS cm⁻¹程度と低いことが分かる。低いDSの場合、構造中に多数のOH基が残存し、これがOH⁻導電率ではなく含水率の増大に大きく寄与するためである。言い換えると、今後、より高いDSを有するQC-1の合成が可能になれば、含水率を低く抑制しつつ、OH⁻導電率をさらに高めることが可能になるものと考えられる。

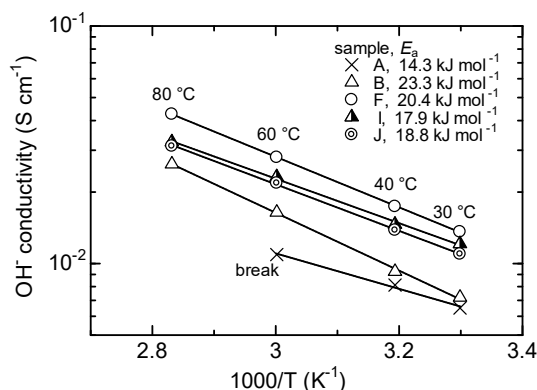


Figure 2. Temperature dependence of conductivity of QC-1 membranes.

Figure 2に、OH⁻導電率の温度依存性を示す（典型的なデータを抜粋）。上述の通り、sample Aは含水率が極めて高く、温度の上昇に伴い膜が脆化し、60 ° C程度以上の温度域で膜が破断した。他方それ以外のsampleは、80 ° CまでのOH⁻導電率測定が可能であった。いずれも、温度の上昇とともにOH⁻導電率は増加する傾向が確認され、同様の活性化エネルギー E_a が観測された。中でも、sample Fは80 ° Cにおいて42.6 mS cm⁻¹という高いOH⁻導電率を有することが明らかとなった。これまでに、他の構成要素（補強材等）とのコンポジット型セルロースAEMにおいて、高いOH⁻導電率を達成した報告は幾つか存在するが、本研究のように単独のセルロースAEMとして高いOH⁻導電率を示す例は、研究代表者が知る限り存在しない。

ところでAEMは、多くのクリーンエネルギー貯蔵・変換デバイスにおいて、高いアルカリ安定性を有することが求められる。そこで、QC-1を1M KOH中、60 ° C、一週間浸漬したところ、OH⁻導電率維持率は79 - 107%であり、良好なアルカリ安定性を示した。NMRスペクトルにおいては、試験前後で大きな変化が観測されなかった一方で、溶液の比粘度は、0.313から0.214へと減少したことから、分子鎖の切断が起こっている可能性が示唆された。

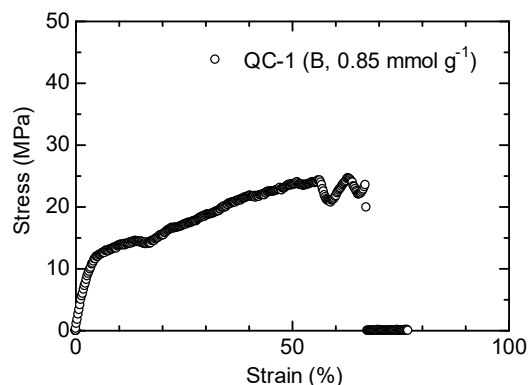


Figure 3. Stress vs strain curve of QC-1 membrane.

AEMを構造材料として利用する場合、その機械強度が高いことが求められる。Figure 3に引張試験の結果を示す。QC-1は、良好な機械強度（ヤング率 = 343 MPa、最大応力 = 24.7 MPa、破断点伸び = 66%）を有する事が確認された。上述の通り、今後、イオン基および疎水基の分子構造最適化、更なるDSの向上等を達成することで、OH⁻導電率、アルカリ安定性、機械強度の更なる改善が期待できる。また、様々なクリーンエネルギー貯蔵・変換デバイスにおいて、本セルロースAEMがどのように機能するか、今後検討する予定である。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

アニオン伝導性高分子(AEM)は、AEMFCやAEMWEのみならず、空気電池やレドックスフロー電池等、広い用途が挙げられる。これの低コスト化・低環境負荷化・高性能化・高耐久化を目指したバイオマスAEM開発は、本研究を皮切りに、より一層加速するものと予想される。

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、精密な有機合成技術を基に、様々な分子構造を有するクリーンエネルギーデバイス用イオン伝導性高分子の合成を手掛けてきた。これまでは、すべて化石燃料ベースの開発に注力してきたが、今回の研究は、新たにバイオマスをベースとしたイオン伝導性高分子合成に挑戦したものであり、研究代表者の教歴・研究歴を一段と拡げる重要な一歩となった。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1) "Highly Anion Conductive Cellulose Realized by One-Step, Facile, and Effective Introduction of Ammonium and Phenyl Alkyl Groups", Junpei Miyake*, *ACS Mater. Au* (DOI: 10.1021/acsmaterialsau.5c00005).

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://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialsau.5c00005>

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4-4-37

担 当 者： 准教授 三宅純平 (ミヤケジュンペイ)

担 当 部 署： 燃料電池研究部門 (ネンリョウデンチケンキュウブモン)

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

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