

高速移動水素による 次世代創蓄電デバイスの設計

宮 武 健 治*

1. はじめに

最近、幾つかの水素化物で超イオン伝導や高プロトン伝導などの特異機能が見出されている。これは複数の水素機能の相乗効果による“高次水素機能”の誘起によるものであり、この機能を追求することにより個別の水素機能だけでは実現することが困難な革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成が期待できる。特異な水素機能を融合して多彩な高次水素機能を誘起するためには、学問分野の枠を超えて有機的に連携した新たな視点の水素科学の構築が必要である。

我々は科研費新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」の計画研究「高速移動水素による次世代蓄電デバイス設計」において、ハイドロジェノミクスの基盤となる水素の「高速移動機能」を極限まで高める革新的技術を創出するとともに、積極的に高次水素機能を誘起するための学理構築を目指している。特に、プラスチックフィルムやシート中の水素の移動を格段に促進し異種材料が接する界面におけるプロトンや電子の移動の制御を試みながら、他の研究項目・計画研究を含む領域全体で連携して次世代創蓄電デバイスを設計する研究を進めている。例えばこれまでに、プロトンがプラスチックフィルム(高分子薄膜)中を酸性水溶液中と同じように「高速移動」する機能と、多量の水素イオンが「高密度凝集」する機能を融合して、燃料電池と全固体二次電池の利点を兼ね備える新しい創蓄電デバイスを創出することに成功した。各構成材料の物性を一層向上させてこのデバイスを発展させることにより、従来材料・技術では見通すことができない高出力密度と高エネルギー密度を併せ持つエネルギーデバイスの基礎原理を提案したいと考えている。本原稿では「高速移動水素による次世代蓄電デバイスの設計」における最近の成果について、いくつかの代表例を紹介する。

2. 研究目的と領域への貢献

特異な水素機能を融合して多彩な高次水素機能を誘起するためには、学問分野の枠を超えて有機的に連携した新たな視点の水素科学(=ハイドロジェノミクス)の構築が必要である。本計画研究では、ハイドロジェノミクスの基盤となる水素の「高速移動機能」を極限まで高める革新的技術を創出するとともに、積極的に高次水素機能を誘起するための学理構築を目指している。具体的には、多彩な高次水素機能を誘起、領域全体で連携して革新的材料・デバイス・反応プロセスを創成するとともに、これらの研究を通じてハイドロジェノミクスを構築することを目的とする。特に、プラスチックフィルムやシート中の水素の移動を格段に促進し異種材料が接する界面におけるプロトンや電子の移動の制御を試みながら、他の研究項目・計画研究を・公募研究を含む領域全体で連携して次世代創蓄電デバイスを設計し、領域全体の推進に貢献したいと考えている。

研究は3つのステージに分けて進めている。ステージIでは高分子内のプロトンと水分子の構造を詳細に解析し水素高密度化を誘起する構造要件を解明し、水中に匹敵する高いプロトン伝導度を示すプラスチックフィルムを創製する。次にステージIIでは領域内での連携を進めて、フィルム中のプロトン伝導機構解明と制御方法の構築、プラスチックフィルムの微細構造と電子移動解析、異種材料界面における電子移動反応の促進、固液界面(電極/水)・異種成分界面(疎水性分子/親水成分)における水やプロトンの挙動解明を行う。ステージIIIでは水素の高速移動機能と他の水素機能との融合が生み出す高次水素機能によって超機能材料を合成するとともに、その特性を活用した従来までとは全く異なるアイデアに基づく革新的エネルギーデバイスを創製する。現在、ステー

* 山梨大学クリーンエネルギー研究センター；教授(〒400-8510 甲府市武田 4-4-37)
Design of Next Generation Energy Devices Enabled by Fast Hydrogen Transfer; Kenji Miyatake (Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, Kofu)
Keywords: *hydrogenomics, proton conduction, plastic thin films, fuel cell, hydrogen storage, energy device*
2020年10月31日受理[doi:10.2320/materia.60.161]

ジIIまでがほぼ順調に完了し、計画を前倒してステージIIIの研究を進めている段階である。

3. プラスチックフィルム中のプロトン高密度化と高速化

スルホン酸基を含む高分子化合物がプロトン伝導性を示す薄膜となることはよく知られているが、プラスチックフィルム中でプロトンを高速移動させるための構造要件は十分に解明されていない。我々はこれまで芳香族系高分子の特徴を最大限に活用して、プロトン導電性プラスチックフィルムの高性能化に取り組んできた。その結果、イオン性基を高密度に集積する手法を世界に先駆けて開発することに成功した⁽¹⁾⁽²⁾。特にブロック共重合型高分子において、従来型高分子電解質膜に比べて数倍高い、酸性水溶液と同程度のプロトン導電率を達成した⁽³⁾。さらに、ポリフェニレンとスルホン酸基のみからなるスルホン酸化ポリフェニレンにおいて主鎖の結合位置割合を精密に制御することにより、化学的に極めて安定なプロトン導電性薄膜の開発にも成功した(SPP-QP, 図1)⁽⁴⁾。

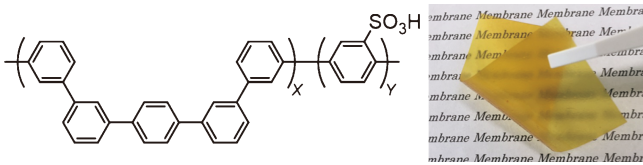


図1 スルホン酸化ポリフェニレン(SPP-QP)の構造式と薄膜⁽⁴⁾。

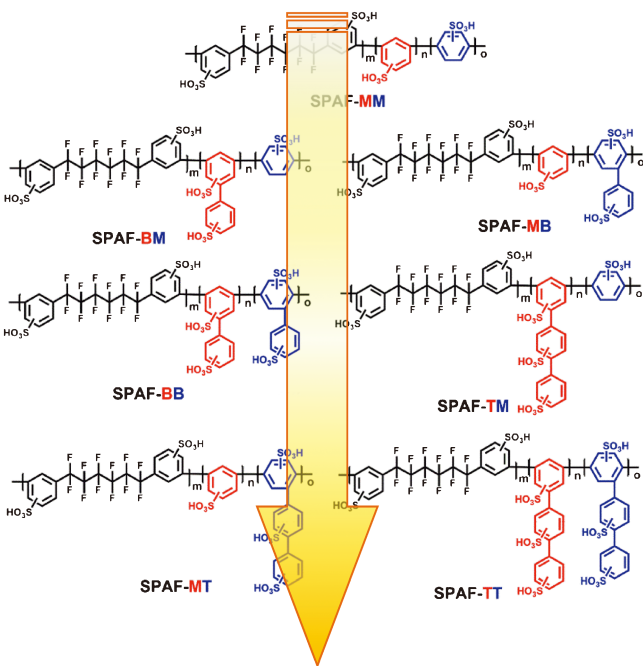


図2 スルホン酸基を高密度に導入したプラスチックフィルムの構造。

本研究ではスルホン酸化ポリフェニレンにおけるスルホン酸基の置換位置や配列を厳密に制御することにより、プロトンが自発的に集合して水分子を介して高速移動が可能となる高次構造の形成を試みている。例えば共役系のポリフェニレンに複数のスルホン酸基が置換した構造では、わずかな水分子が存在するだけで高密度にプロトンが凝集した水素結合ネットワークを形成することが期待できる。このコンセプトを基にして、図2に示すように部分フッ素化したスルホン酸化ポリフェニレンを設計し側鎖のスルホフェニレン環の数を増やす効果を検討したところ、図3に示すようにスルホン酸基高密度化により、プロトン導電率が4.5倍も高いプラスチックフィルムを得ることができた⁽⁵⁾。

4. プラスチックフィルム中における相分離構造の高度解析

フェニレン環とスルホン酸基のみから構成されるスルホン酸化ポリフェニレン系膜 SPP-QP は上述したように高プロトン導電率を示すが、高ガスバリア性、化学的安定性にも優れている。この特性を活かして、燃料電池用電解質膜として優れた発電特性と耐久性も確認されている⁽⁶⁾。ポリフェニレン主鎖のベンゼン環の結合位置やその配列の違いが電解質膜特性に与える影響を明らかにすることは、スルホン酸化ポリフェニレン電解質膜の更なる高性能化に繋がるものと期待できる。そこで、スルホン酸基が置換していないベンゼン環の結合規則性が異なる3つのスルホン酸化ポリフェニレンを新たに合成し、薄膜のモルフォロジーやプロトン導電率を比

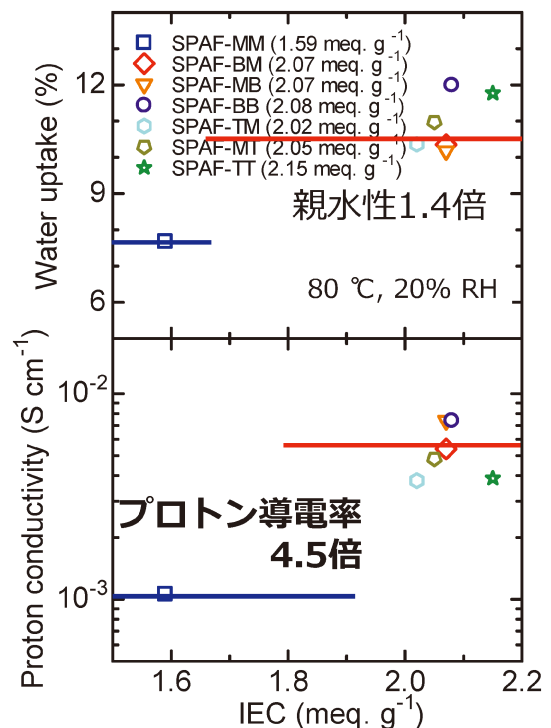


図3 高密度スルホン酸化プラスチックフィルムの親水性とプロトン導電率のイオン交換容量(IEC)依存性。

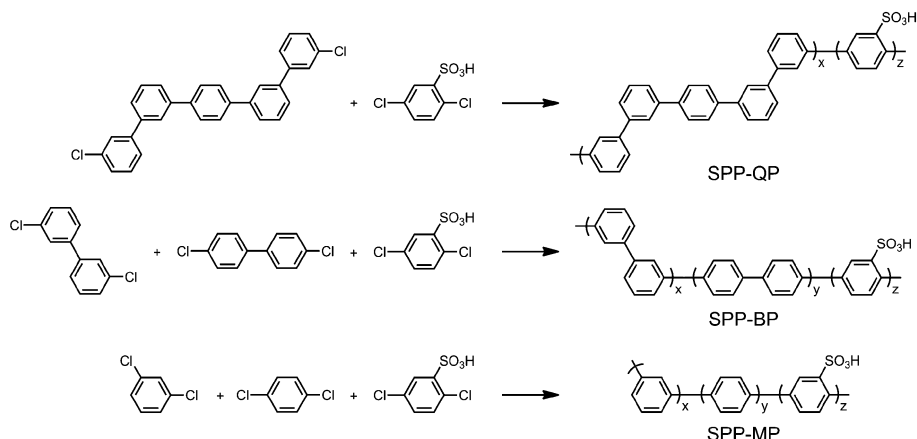


図4 スルホン酸化ポリフェニレン(SPP-QP, SPP-BP, SPP-MP)の合成方法.

較した. 疎水性モノマー(ジクロロキネフェニル(QP), ジクロロビフェニル(BP), ジクロロベンゼン(MP))と親水性モノマー(スルホジクロロベンゼン(SP))の重縮合反応は, 0 価の Ni 錯体を用いて行った(図4). $^1\text{H NMR}$ スペクトルから合成した SPP がそれぞれ目的の分子構造を有することを確認し, 溶液キャスト法により透明で柔軟な電解質薄膜(イオン交換容量 IEC は 2.4~2.5 meq/g 程度)を得た.

これら SPP は疎水性モノマーが異なるため, 共重合規則性(親水性モノマーおよび疎水性モノマーの結合連続性)が異なっており, この一次構造の違いは膜のモルフォロジーや物性に対しても大きく影響する. 例えば SPP 膜を鉛イオンで染色して透過型電子顕微鏡(TEM)で観察すると, 鉛イオンを含む親水部ドメインとベンゼンから成る疎水部ドメインが相分離しているモルフォロジーを認めることができる. 親水部ドメインの大きさは, SPP-QP(約 3 nm)と比較して疎水部繰り返し単位が小さい SPP-BP および SPP-MP ではやや小さい(<2 nm). 疎水部構造の違いが親水部ドメインの大きさに影響を及ぼすことは大変興味深い. 親水部ドメイン構造とその変化を明らかにするために, 異なる湿度(RH, 重水による加湿)における各 SPP 膜の小角中性子散乱(SANS)を測定した. SANS パターンは 0% RH ではピークがないが加湿に伴ってピークが発達し, これをフィッティング解析した結果, 親水部ドメイン間の距離(D)は, QP および BP(7.9 nm) > MP(3.8 nm), 親水部ドメインの大きさ(ξ)は QP(2.5 nm) > BP および MP(<1 nm)と概算でき, これら D 値および ξ 値は用いた疎水部モノマーの大きさ順(QP > BP > MP)とよく一致していた(SANS から想定される相分離構造のモデルを図5に示す). 以上の結果から, 重合に用いるモノマーの大きさの違いが高分子一次構造中の結合規則性に影響を及ぼし, それが膜中の高次構造にも影響を及ぼすことを明らかにした. SPP-QP 膜と比較して, SPP-BP および SPP-MP 膜はやや低いプロトン導電率を示した. プロトン導電率は SANS より得られた親水部ドメインの連結性(ξ/D)の順序とよく一致しており, 同じイオン交換容量(IEC)値であっても親水部ドメインの連結性の違いによりプロトンの拡散が

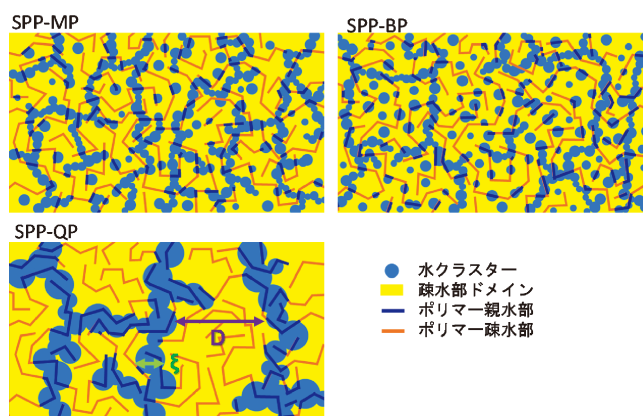


図5 スルホン酸化ポリフェニレンフィルムのもルフォロジーモデル.

変化することが示唆された⁽⁷⁾. この結果は, より高速にプロトンが移動するプラスチックフィルムを設計する上で重要な知見である.

5. リチャージャブル燃料電池の原理実証

分担研究者である早稲田大学の小柳津教授らは, 以前に温和な条件下で可逆的に水素貯蔵・放出可能なプラスチックシート(HSP)の開発に成功している⁽⁸⁾. この HSP シートは軽量安全で折り曲げが可能であり, 分子中のフルオレノール/フルオレノン基の可逆的な変化により, 穏やかな条件下で水素を可逆的に貯蔵(室温・大気圧下), 放出(80°C)することができる. HSP シートを内蔵した全高分子形リチャージャブル燃料電池(RCFC)を設計し, その原理実証を行った⁽⁹⁾. 図6に RCFC の概念図を示す. アノード側の触媒層に Ir 触媒を含侵させた HSP シートを貼り付けた. HSP シートは, 80°Cにおいて HSP シート内に固定した水素のうち, 20%(20分後), 33%(30分後), 51%(60分後), 96%(360分後)の水素ガスを放出する. プロトン導電性膜としては市販のフッ素系電解質膜(Nafion)およびガス透過性の低い SPP-QP 膜を使用した.

