水素科学の最前線 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」の挑戦



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II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)

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]

Design of Next Generation Energy Devices Enabled by Fast Hydrogen Transfer; Kenji Miyatake (Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, Kofu)

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.

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(ジクロロキンケフェニル(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).¹H 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3nm)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*と*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(E/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モルフォロジ 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℃)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℃において HSP シートを貼り付けた. HSP シートは, 80℃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.



図 6 (a) リチャージャブル燃料電池の概念図および(b) HSP シートの構造.



図7 電流密度が異なる条件でのリチャージャブル燃料電池 の発電試験.

電流密度が異なる条件(1,5,10 mA/cm²)におけるセル 電圧-時間曲線を図7に示す(プロトン導電性膜の違いの効 果を定量的に理解するために,発電時間を HSP 質量で規格 化している). 電流密度が 10 mA/cm² において, SPP-QP セルの発電時間は約 0.56 s/mgHSP(ca. 28 s for 50 mg of HSP)であり、Nafion セルの発電時間(約 0.15 s/mgHS¹, or ca. 18 s for 123 mg of HSP) と比較して約4倍長い時間発電 可能であった. これは, SPP-QP 膜のガス透過性が Nafion の1/5程度と著しく低いためである.発電時間は電流密度 を低下するにつれて増加し、1 mA/cm²の一定電流密度にお いて, SPP-QP セルの発電時間は最大で約 10.2 s/mgHSP (ca. 509 s for 50 mg of HSP)に達した.図8に、電流密度1 mA/cm²における RCFC のサイクル特性を示す. 両セルと もに、少なくとも50サイクルの発電が可能であった. SPP-QP セルは Nation セルと比較して 6-7 s/mgHSP 長い発電時 間を示した.以上のことから,HSP を水素供給源とした全 高分子形の RCFC の原理実証に世界で初めて成功した.

6. 今後の展開

領域内での連携が進むにつれて、ここに示した内容以外に も様々な成果が現れてきている.例えば、プラスチックフィ



図8 リチャージャブル燃料電池のサイクル試験.

ルム/電極界面におけるプロトンや水分子の構造を定量的に 解析することにより触媒活性点の構造や機能の設計指針が明 らかになってきており、また、より高速かつ高密度で水素や プロトンを貯蔵・放出できるプラスチックシートの開発も進 んできている.今後、有機高分子から金属錯体・無機系まで を水素をキーワードとして機能展開する本領域の発展に益々 期待していただきたい.

本稿で紹介した内容は,分担研究者をはじめ多くの共同研 究者との連携の成果である.関係者各位に心より感謝を申し 上げる.

文 献

- (1) B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe: Angew. Chem. Int. Ed., **49**(2010), 317.
- (2) F. Ng, B. Bae, K. Miyatake and M. Watanabe: Chem. Commun., (2011), 8895.
- (3) M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake and M. Watanabe: J. Am. Chem. Soc., **133** (2011), 10646.
- (4) J. Miyake, R. Taki, T. Mochizuki, R. Shimizu, R. Akiyama, M. Uchida and K. Miyatake: Sci. Adv., 3(2017), eaao0476.
- (5) Z. Long, J. Miyake and K. Miyatake: ACS Appl. Energy Mater., 2(2019), 7527.
- (6) R. Shimizu, K. Otsuji, A. Masuda, N. Sato, M. Kusakabe, A. Iiyama, K. Miyatake and M. Uchida: J. Electrochem Soc., 166 (2019), F3105.
- (7) K. Shiino, T. Otomo, T. Yamada, H. Arima, K. Hiroi, S. Takata, J. Miyake and K. Miyatake: ACS Appl. Polym. Mater., 2(2020), 5558.
- (8) R. Kato, K. Yoshimasa, T. Egashira, T. Oya, K. Oyaizu and H. Nishide: Nat. Commun., 7(2016), 13032.
- (9) J. Miyake, Y. Ogawa, T. Tanaka, J. Ahn, K. Oka, K. Oyaizu and K. Miyatake: Comm. Chem., **3**(2020), 138.



宮武健治

2009年4月-現職 山梨大学クリーンエネルギー研究 センター 教授

2020年4月--現職 早稲田大学理工学術院 教授 専門分野:高分子化学

◎イオン導電性高分子の設計,合成,物性解析に関する基礎研究と,燃料電池や水電解などのエネルギー 変換デバイスへの応用研究に従事.

特