

令和6年10月28日

各報道機関 御中

山梨大学
早稲田大学

高性能高耐久性水電解セルを可能とするアニオン膜を開発

～ポリフェニレン型高分子の置換基と組成の最適化で高導電率と安定性の両立が可能に～

山梨大学クリーンエネルギー研究センター・早稲田大学理工学術院の宮武 健治（みやたけ けんじ）教授らの研究グループは、電気エネルギーを用いて水素と酸素を得る水電解デバイスの性能を大幅に向上させる新たなアニオン膜※1、Quaternized Terphenylene Alkyl Fluorene (QTAF)の開発に成功しました。このQTAF膜はポリフェニレン型高分子※2の構造や置換基、共重合組成を新たに設計することにより実現され、常温から80°Cの温度範囲で高い水酸化物イオン導電率(>100mS/cm)を示すとともに、膜厚50μm以下の薄膜にしても強靱な強度と気体バリア性を併せ持っています。その結果、高濃度のアルカリ水溶液(8M KOH水溶液)に長時間浸漬しても性能劣化や分解が起こりにくい特徴を有し、アルカリ水電解セル※3の電解質として求められる多くの性能を満たしています。

本研究で開発したQTAF膜を電解質として用い、遷移金属合金(NiCoO)からなる酸素発生電極触媒と組み合わせることで、高電流密度(2.0A/cm²)でも低いセル電圧(1.72V)で運転可能な高性能な水電解セルを開発することができました。1000時間作動しても性能がほとんど低下しない耐久性も確認されました。水素発生電極触媒の非貴金属化や更なる高電流密度化、電解条件の簡素化、スケールアップ、など解決すべき課題は残されていますが、低炭素社会に貢献するエネルギーデバイスの可能性を示すことができた成果であります。

発表のポイント

- 側鎖にアンモニウム基を置換したポリフェニレン型高分子を用いて、水酸化物イオン導電率とアルカリ安定性に優れるアニオン膜を開発した。
- 疎水性置換基とその組成の効果を最適化することにより、アニオン膜の導電率は170mS/cm(水中80°C)にまで達した。
- 開発したアニオン膜と遷移金属系合金の酸素発生電極触媒を用いた水電解セルは、高性能(電流密度が2.0A/cm²でセル電圧が1.72V)と高耐久性(1000時間)を達成した。
- 再生電力などを用いたグリーン水素製造デバイスとしての展開が期待できる。

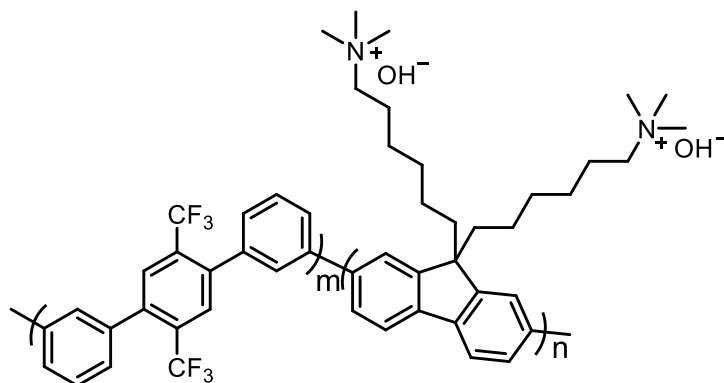


図1：本研究で開発したアニオン膜QTAFの構造と写真。ベンゼン環を主骨格とする構造に少量のフッ素系置換基を組み合わせた構造が、イオン導電率と安定性の両立を可能にする。

本研究成果は、2024年9月29日(日)にドイツ化学会が発行するハイインパクトな学術雑誌『Advanced Energy Materials』のオンライン版で公開されました。

【論文情報】

雑誌名 : Advanced Energy Materials

論文名 : Polyphenylene-Based Anion Exchange Membranes with Robust Hydrophobic Components Designed for High-Performance and Durable Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers Using Non-PGM Anode Catalysts

DOI : 10.1002/aenm.202404089

(1) これまでの研究で分かっていたこと

アニオン導電性高分子電解質膜(通称、アニオン膜)を用いるアニオン膜型水電解は、アルカリ水溶液を用いるアルカリ水電解の利点(貴金属触媒が不要で大規模化が容易)とプロトン膜型水電解の利点(高電流密度が可能で変動に対する応答性が高い、高純度の水素が得られる)を併せ持ち、非貴金属系の電極触媒やセパレータを用いることにより、プロトン膜型水電解に比べて高効率化と低コスト化のいずれもが優位となる可能性を持っている。しかし、現在のところ耐久性に優れるアニオン膜およびそれと組み合わせで高性能を発揮できる非貴金属電極触媒が開発途上段階であり、技術成熟度レベル(TRL)は3~4程度にとどまっている。日本は2030年ごろの水素コスト目標値として30円/Nm³を掲げておりますが、この目標を達成するための水電解技術としてアニオン膜型水電解のTRL向上が強く望まれています。

世界中で数多くのアニオン膜に関する研究がありますが、水酸化物イオン導電率と安定性はトレードオフ関係を示すことが知られており、共に改善するための分子設計指針は明確ではありませんでした。

(2) 今回の研究で新たに実現しようとしたこと、明らかになったこと

化学的に安定性が高いポリフェニレン型高分子を主骨格に選択し、高導電性を発現するための構造として側鎖アンモニウム基、機械強度と伸びを大きくする効果がある部分フッ素基を組み合わせる構造に着目しました。その結果、イオン交換容量(IEC)^{*4}を3程度にまで大きくしても製膜性に優れるアニオン膜(QTAF膜)を作製することができました。得られたQTAF膜は従来までのトレードオフ関係を打破する優れた性能を示すことが明らかになりました。QTAF膜の各種物性を詳細に明らかにするとともに、水電解セルとしての性能実証にも繋げました。

(3) 今回、新しく開発した手法

ポリフェニレンの構成成分を疎水部と親水部とに分け、疎水部の構造にベンゼン環が3つ連結したターフェニル構造とし分子の剛直性を増加させました。また、真ん中のベンゼン環に2つのトリフルオロメチル基を置換することにより、重合反応性の向上(生成する高分子の分子量の増大)と有機溶媒性への溶解性も付与する設計にしました。これにより、分子量(重量平均分子量)が750,000を超える巨大分子を得ることができ、薄膜化しても優れた靱性と柔軟性を併せ持つとともに、水中での水酸化物イオン導電率として非常に高い値(173mS/cm)を達成できました。また、従来までの常識とは異なり、疎水部の構造が親水部(アンモニウム基)の化学安定性にも効果があることが新たに分かり、800時間を超える加速アルカリ耐久性試験にも耐えうることを実証しました。

本研究により開発したQTAF膜は遷移金属系の酸素発生電極触媒と組み合わせ水電解セルとして応用可能で、その性能は電流密度1.0A/cm²ではセル電圧1.62V、2.0A/cm²でもセル電圧1.72Vと優れています。長時間運転を模擬した耐久性試験でも、セル電圧の変化率はわずか1.1μV/h(100~1000時間)でした。

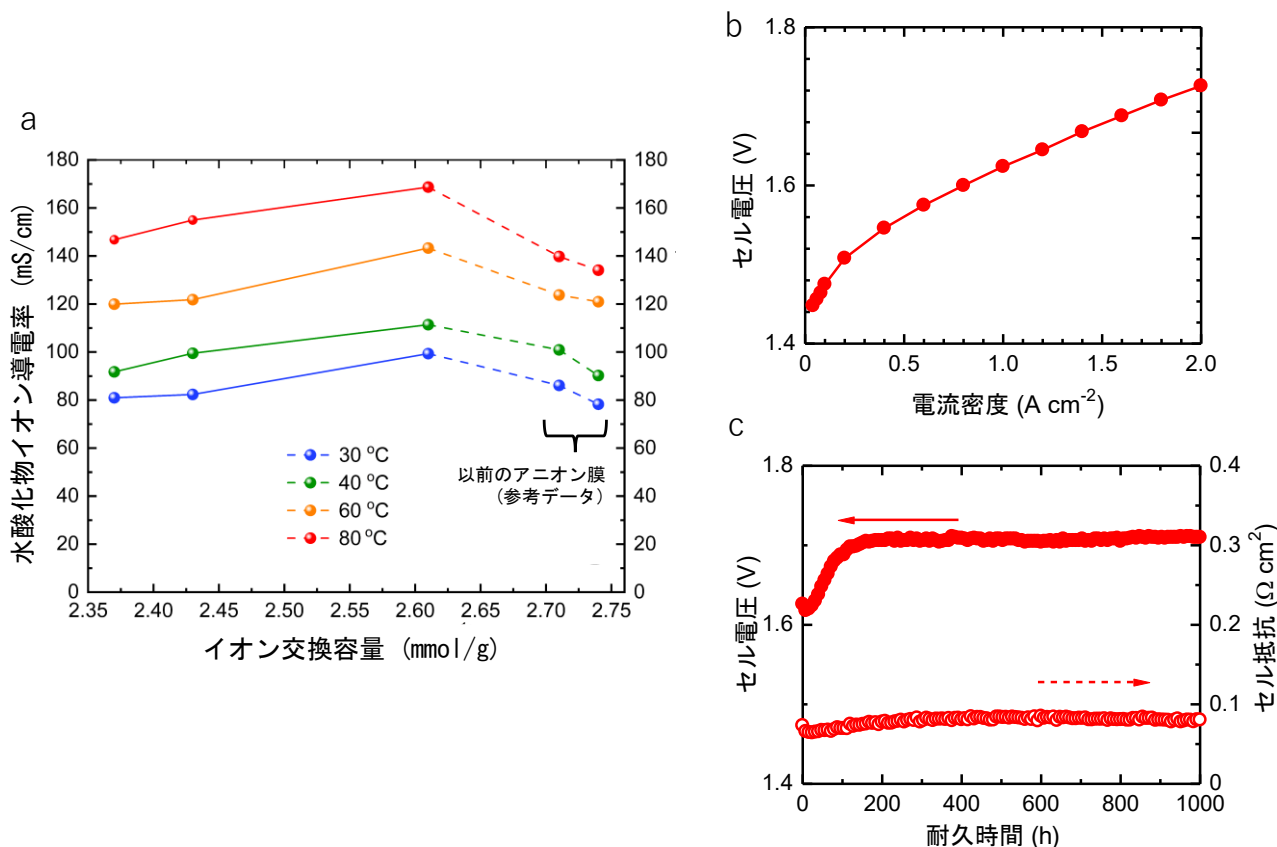


図 2 : (a) 開発した QTAF 膜の水酸化イオン導電率と IEC の関係。QTAF 膜を用いた水電解セルの (b) 電解性能と (c) 耐久性。

(4) 研究の波及効果や社会的影響

水電解は用いる電解質材料により幾つかの種類に分類され、アルカリ水電解やプロトン膜型水電解は開発が先行しており、すでに実用化も進められています。しかし変動が大きい再エネ由来の電源と組み合わせても優れた性能を示し、また貴金属触媒が不要なアニオン膜型水電解は、グリーン水素製造とそれを用いた低炭素社会実現のために欠かせない技術です。特に資源に乏しい日本では、貴金属を用いないエネルギーデバイスは死活的に重要です。本研究で開発したアニオン膜を用いれば、現状のプロトン膜型水電解と同等性能をより低価格で達成できる可能性があります。今後、触媒材料の高性能化・最適化や耐久性などを改善するとともに、セルの大型化、スタック化（セルを直列に繋ぐこと）を企業との共同研究で推進し、早期に実用化することを目指します。

(5) 今後の課題

本研究の QTAF 膜には、性能向上のために部分的なフッ素構造（トリフルオロメチル基など）が含まれています。そのため、現在規制の準備が国際的に進められているパーフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物（いわゆる PFAS）の対象になる可能性があります。そのため、部分的なフッ素構造を含まない化合物で、本研究で達成できた高性能と高安定性を併せ持つアニオン膜の開発を進めています。また、今回の水電解セルでは水素発生電極触媒としては貴金属（多孔性のカーボン担体に担持した Pt ナノ粒子）を用いています。両極ともに貴金属を用いないアニオン膜型水電解セルの検討も行っています。

(6) 研究者のコメント

アニオン膜型水電解は高効率に低コストで高純度なグリーン水素を提供できる技術として期待されていますが、まだ構成材料の候補が定まっていない段階で世界中で開発競争が盛んに行われています。数年前からドイツの Enaptor 社がアニオン膜型水電解水素製造装置の販売を始めていますが、まだ市場は大きくありません。

今後、我々の QTAF 膜の改良を更に進めるとともに、酸素発生だけでなく水素発生電極触媒も低コストな非貴金属系化合物で置き換えることを計画しており、アニオン膜型水電解の利点をフルに発現できるデバイスとして仕上げていきたいと考えています。

(7) 用語解説

※1 アニオン膜

負電荷を持つイオン（アニオン）が伝導する膜材料の総称。高分子アニオン膜では、一般的に四級アンモニウムなどのカチオン基が高分子に固定されており、対イオンであるアニオンが移動することができる。本研究で開発したアニオン膜では、水酸化物イオンが伝導する。

※2 ポリフェニレン型高分子

ベンゼン環が連続して結合して高分子の主鎖構造を形成した化合物の総称。結合位置や置換基の有無などによって数多くの構造があり得る。本研究でアニオン膜の構造として用いた高分子主鎖にはフルオレン構造が含まれているが、これも広義のポリフェニレン型高分子に分類できる。

※3 水電解セル

水を電気分解して水素と酸素を作る装置。高濃度アルカリ水溶液、プロトン導電性高分子膜、固体酸化物など電解質材料によって分類される。

※4 イオン交換容量 (IEC)

イオン交換樹脂の単位重量当たりの交換可能なイオン量のこと。本研究のアニオン膜の場合、膜 1 g 当たりのアンモニウム基のモル数を表す。一般的にこの値が大きいとイオン導電率が高くなる。

(8) 論文情報

雑誌名 : Advanced Energy Materials

論文名 : Polyphenylene-Based Anion Exchange Membranes with Robust Hydrophobic Components Designed for High-Performance and Durable Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers Using Non-PGM Anode Catalysts

執筆者名 (所属機関名) : Fanghua Liu*, Kenji Miyatake (宮武 健治) *, **, Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud*, Vikrant Yadav*, Fang Xian*, Lin Gio*, Chun Yik Wong*, Toshio Iwataki (岩瀧 敏男) *, Yuto Shirase (白勢 裕登) *, Katsuyoshi Kakinuma (柿沼 克良) *, Makoto Uchida (内田 誠) *

* 山梨大学 大学院

** 早稲田大学 先進理工学部 応用化学科

掲載日時 (ドイツ時間) : 2024 年 9 月 29 日 (日)

掲載日時 (日本時間) : 2024 年 9 月 29 日 (日)

掲載 URL : <https://doi.org/10.1002/aenm.202404089>

DOI : 10.1002/aenm.202404089

(9) 研究助成

研究費名：JST 革新的GX技術創出事業

研究課題名：グリーン水素製造用革新的水電解システムの開発

研究分担者名（所属機関名）：宮武 健治（山梨大学）

研究費名：文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト

研究課題名：再生可能エネルギー最大導入に向けた電気化学材料研究拠点（DX-GEM）

研究分担者名（所属機関名）：宮武 健治（山梨大学）

研究費名：NEDO 燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業

研究課題名：アニオン膜型アルカリ水電解セルの要素研究と実用化技術の確立

研究代表者名（所属機関名）：宮武 健治（山梨大学）

【研究内容に関するお問い合わせ先】

山梨大学クリーンエネルギー研究センター・早稲田大学理工学術院

教授 宮武 健治

Tel:055-220-8707 E-mail:miyatake@yamanashi.ac.jp

Tel:03-6273-9470 E-mail:kmiyatake@aoni.waseda.jp

【発信元】

山梨大学総務企画部総務課広報・渉外室

Tel:055-220-8005 E-mail:koho@yamanashi.ac.jp

早稲田大学広報室広報課

Tel:03-3202-5454 E-mail:koho@list.waseda.jp