

水電解応用を志向したアニオン伝導性ポリフルオレンの合成と 電解質特性評価

東京都立大学大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域
奈良悠里、富田萌、小山修平、川上浩良、田中学

要旨

近年、再生可能エネルギーを利用したアニオン交換膜型水電解による水素製造が注目されている。本研究では、アノード触媒として NiFe 層状複水酸化物を用いた際に、触媒層中のアニオン伝導を担うアニオン交換アイオノマー (AEI) のイオン交換容量 (IEC) が水電解の性能に与える影響について検討した。AEI の IEC 増大に伴い物質輸送に由来する拡散過電圧が小さくなることが確認され、AEI の高い親水性が生成ガスの排出を促進し、拡散過電圧の低減に寄与したと考えられる。

緒言

近年、化石燃料の大量消費をはじめとする二酸化炭素の排出が地球温暖化の原因として大きな問題となっており、再生可能エネルギーの利用拡大や水素エネルギーシステムの導入、二酸化炭素を分離回収し利用する CCUS 技術の開発が不可欠とされる。使用時に二酸化炭素を排出しない燃料電池はクリーンなエネルギー製造方法であるが、現在使用されている水素の多くは化石燃料に由来し、製造過程において二酸化炭素が排出されるため根本的な解決に繋がっていない。そのため再生可能エネルギーを利用することで二酸化炭素排出無しに水素製造が可能な水電解技術が注目されている。現在、主にアルカリ水電解とプロトン交換膜型水電解が広く利用されているが、アルカリ水電解は高濃度のアルカリ溶液を使用するため安全性や環境への負荷が懸念され、プロトン交換膜型水電解では白金やイリジウムなどの貴金属触媒が必要不可欠で高コストになるといった課題がある。一方、高濃度のアルカリ溶液を使用せず、安価な非貴金属触媒が適用可能なアニオン交換膜型水電解 (AEMWE) が新しい技術として期待されている [1]。

AEMWE における酸素発生反応 (OER、**Fig. 1a**) に有効なアノード触媒として、アルカリ環境において高い活性と安定性を示す非貴金属触媒が多く報告されている [2-4]。種々の遷移金属の中でアルカリ耐性の高いニッケルは、優れた OER 触媒活性を有し、有望な材料である。特に、NiFe 層状複水酸化物 (LDH、**Fig. 1b**) は、アルカリ水電解 (AWE) および AEMWE における高性能なアノード触媒として、効率的な酸素発生が可能であること示されている [5-8]。一方、種々の電極触媒が報告されているものの、触媒粒子同士を結着させ、触媒層中のアニオン伝導を担うアニオン交換アイオノマー (AEI) が電極触媒および水電解性能に及ぼす影響はあまり理解されていない。本研究では、より効率的な水電解の実現に向け、NiFe LDH を電極触媒として用いた際に、AEI のイオン交換容量 (IEC) が水電解性能に与える影響について検討した。

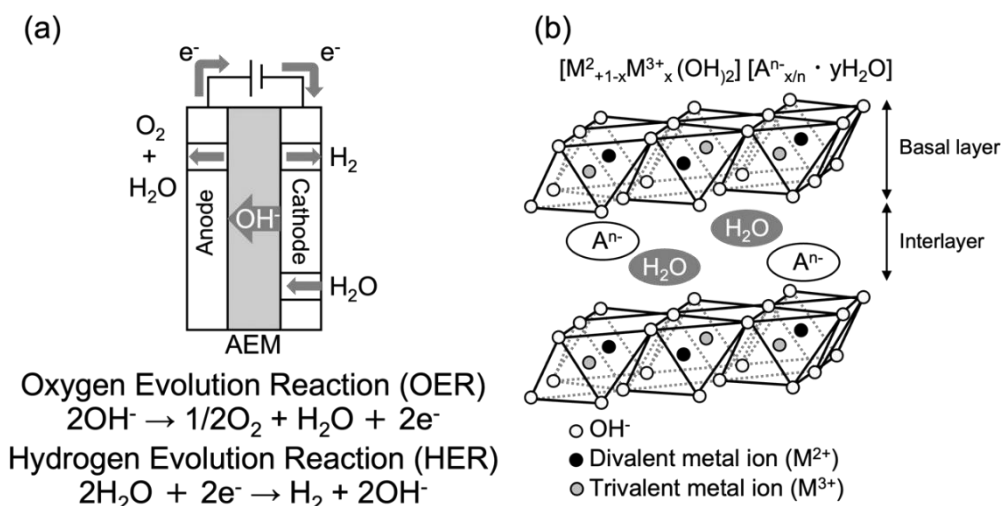


Fig. 1 Schematic illustrations of (a) AEMWE and (b) LDH.

実験

アニオン交換アイオノマーの合成

我々の既報[9,10]を基に、IEC の異なるトリメチルアンモニウム (TMA) 基を側鎖に有するポリフルオレン (TMA-PF x , $x = 1.5, 2.2$, or 2.7 , x は IEC に由来) を設計、合成し、 ^1H NMR、GPC、IEC 測定により構造同定した (Fig. 2)。

NiFe LDH の合成、評価

既報[11]を基に、ニッケルフォーム (Ni-f) 上に NiFe LDH を水熱法で調製した。Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、Fe(NO₃)₃ · 9H₂O、尿素、NH₄F を水に溶解し、オートクレーブに移し、Ni-f とともに 120 °C で 5 時間水熱処理を行った。得られた NiFe LDH on Ni-f は、SEM、XRD、ガス吸着測定などにより同定・評価した。

水電解評価

TMA-PF x を、ジメチルスルホキシド/メタノール混合溶媒に溶解させ、TMA-PF x 溶液を調製した。NiFe LDH on Ni-f を TMA-PF x 溶液に 2 時間浸漬、洗浄後 60 °C で 12 時間真空乾燥させ、PF x NiFe LDH on Ni-f を得た。市販 AEM である FAA-3-50 を Pt/C カソードと PF x -NiFe LDH on Ni-f アノードで挟み、膜電極接合体 (MEA) を作製し、水電解評価を行った。

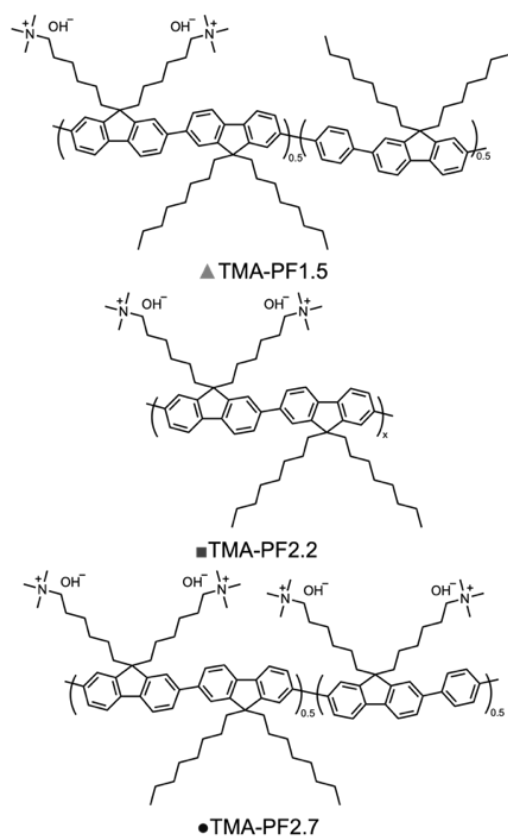


Fig. 2 Chemical structures of TMA-PF x .

結果と考察

Fig. 3 には、Ni-f（未処理, Fig. 3a）および NiFe LDH on Ni-f（Fig. 3b, c）の SEM 画像を示す。LDH の典型的な微細な六角形ナノシート形状が確認され、NiFe LDH シートは、Ni-f 基板上に垂直に固定されるか、球状の形態を取りながら空間的に相互接続している構造が観察された。

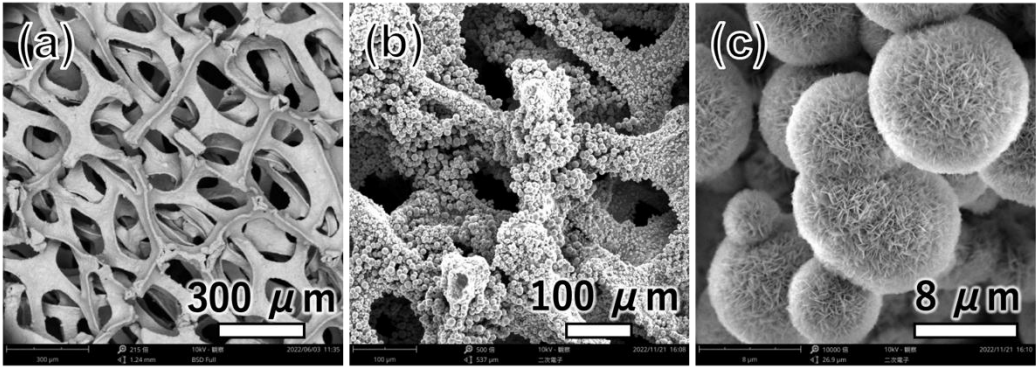


Fig. 3 SEM images of (a) Ni-f and (b, c) PFx-NiFe LDH on Ni-f.

Fig. 4 には、Ni-f 上の NiFe LDH の XRD パターンを示す。XRD ピークの構成から、ニッケル水酸化物から NiFe-LDH への相変化が確認され、 $2\theta = 59.8^\circ$ と 61.2° にそれぞれ分離した LDH 特有の (110) 面および (113) 面の回折ピークが観察された。しかし、 $2\theta = 57.6^\circ$ 付近に NiFe_2O_4 の相変化も確認された。高い Fe 濃度が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の混合相を NiFe-LDH、そして NiFe_2O_4 へと段階的に変換させることが報告されており[5]、今後は NiFe LDH 合成における Fe 濃度低減の検討も必要である。

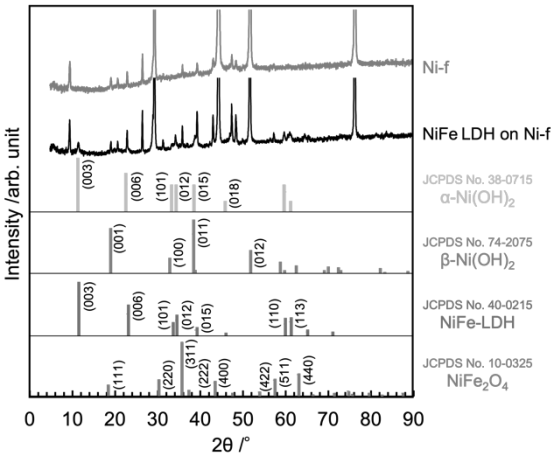


Fig. 4 XRD patterns of NiFe LDH on Ni-f.

各サンプルの BET 比表面積は窒素吸着法により測定した (**Table 1**)。Ni-f 上 NiFe LDH の BET 比表面積は Ni-f 単体よりも大きく、LDH のナノシートが Ni-f よりも大きな比表面積を有していることは明らかである。一方、PFx-NiFe LDH on Ni-f の BET 比表面積は、NiFe LDH on N-f よりも小さく、LDH のナノシートがアイオノマー (TMA-PFx) によって被覆されたことを示唆している。

Table 1 BET surface areas of Ni-f series.

Sample	Ni form (Ni-f)	NiFe LDF on Ni-f	PF1.5-NiFe LDH on Ni-f	PF2.2-NiFe LDH on Ni-f	PF2.7-NiFe LDH on Ni-f
$a_s \text{ BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	3.24	10.5	6.52	9.13	3.79

Fig. 5 には、PFx-NiFe LDH on Ni-f をアノード電極として使用した際の AEMWE 分極曲線を示す。PFx-NiFe LDH on Ni-f に使用した AEI の IEC によって過電圧が異なることが明らかとなった。特に、高電流密度領域において、AEI の IEC 上昇に伴い、物質輸送に由来する拡散過電圧の上昇を抑える効果が観測された。親水性の高い触媒層表面は電解に伴い発生するガスの排出を促進することが報告されており[10]、TMA-PF2.7 の高い IEC が親水性を高め、ガス排出の促進に繋がった結果、拡散過電圧の低減に寄与したと考えられる。

結論

本研究では、NiFe LDH をアノード電極触媒として用いた際の AEI の IEC が水電解性能に与える影響について検討した。AEI の IEC 向上に伴い、水電解時の拡散過電圧が小さくなり、AEI の高い親水性が生成ガスの拡散に有利であることが示された。

謝辞

本研究の一部は、都立大若手研究者等選抜型研究支援(重点研究)、NEDO プロジェクト(JPNP14021)の支援を受けて実施された。また、ご協力いただいた光島重徳教授・黒田義之准教授(横国大)、長澤兼作博士(産総研)、石田玉青准教授(都立大)に感謝致します。

参考文献

- [1] D. Henkensmeier, *et al.*, *Chem. Rev.* 2024, **124**, 10, 6393–6443
- [2] H. A. Miller *et al.*, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, **4**, 2114–2133.
- [3] I. Vincent *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, **81**, 1690–1704.
- [4] C. Li *et al.*, *Nano Energy*, 2021, **87**, 106162.
- [5] K. R. Park *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, **5**, 8592–8600.
- [6] H. Koshikawa *et al.*, *ACS Catalysis*, 2020, **10**, 1886–1893.
- [7] F. Huang *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, **47**, 21725–21735.
- [8] Y. Huang *et al.*, *Sustain. Mater. Technol.*, 2022, **34**, e00508.
- [9] Y. Nara *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, 2022, **33**, 2863–2871.
- [10] Y. Nara *et al.*, *Adv. Eng. Mater.*, 2025, **27**, 2400252.
- [11] Z. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2022, **61**, 15256–15265.

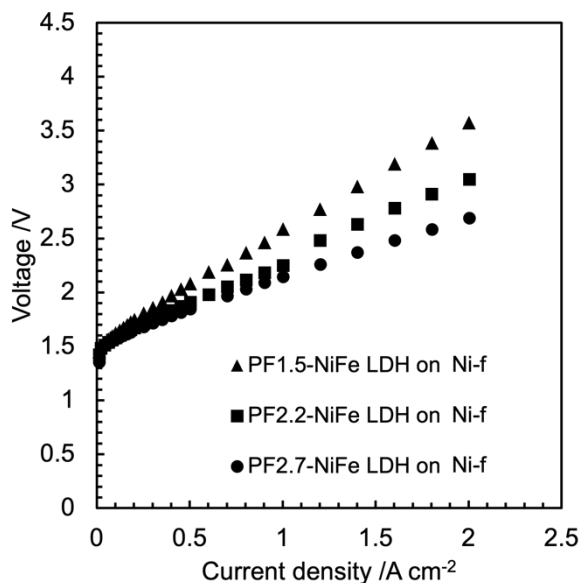


Fig. 5 Polarization curves. Test conditions: 1.0 M NaOH aq. at 1.5 ml min⁻¹ on anode side, at 20 mL min⁻¹ on cathode side, Ni foam as the anode, Pt/C as the cathode at 30 °C.