

ネットワーク構造にイオン交換基を有する

アニオン伝導性ゲル高分子膜の作製と評価

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
藤橋亮乃、桑原康太、大野実唯、奈良悠里、川上浩良、田中学

【要旨】

アニオン伝導性高分子膜は、燃料電池や水電解槽などへの応用に加え、二次電池などへの応用も期待されている。しかし、従来のアニオン伝導性高分子膜は、アニオン伝導性と機械的強度・化学的安定性の両立に課題があり、より高性能なアニオン伝導性高分子膜の開発が求められている。本研究では、高イオン伝導性が期待されるゲル電解質に着目し、ネットワーク構造にイオン交換基を有する新規アニオン伝導性ゲル高分子膜の開発を目的とする。

【緒言】

近年、持続可能なクリーンエネルギーの需要が拡大する中で、燃料電池や水電解槽、二次電池などのエネルギー変換デバイスの高性能化・高耐久化が求められている [1]。特に、従来の化石燃料依存型エネルギーシステムからの脱却を目指し、環境負荷の低減を実現するためには、電気化学的エネルギー変換技術の革新が不可欠である。その中で、高分子イオン伝導膜は、燃料電池や水電解槽、二次電池の性能を左右する重要な構成部材であり、より高性能な膜材料の開発が進められている。

従来の燃料電池や水電解槽では、Nafion®をはじめとする高いプロトン伝導性と優れた耐久性を有するプロトン交換膜 (PEM) が用いられてきている。しかし、酸性雰囲気下で動作するため、電極触媒として白金やイリジウムなどの貴金属が必要不可欠であり、低コスト化に課題がある。一方、アニオン伝導性高分子膜では、アルカリ性雰囲気となるため、鉄やニッケルなど安価な非貴金属触媒を利用できる点で大幅なコストダウンが期待される。また近年では、燃料電池や水電解槽などへの応用の他、レドックスフロー電池や亜鉛空気二次電池など蓄電池にアニオン伝導性高分子膜を適用する試みも広がりつつある [2]。

しかし、これまで開発されてきたアニオン伝導性高分子膜の多くは、(1) アニオン伝導性、(2) 機械的強度、(3) 化学的安定性のいずれか、あるいは複数の特性が実用化には不十分であり、それらの電解質膜特性の改善が望まれている [3]。一般にアニオン伝導性高分子は、アニオン交換基と高分子主鎖骨格から構成され、アニオン交換基の密度を高めるとアニオン伝導度は向上するが、機械強度が低下する、一方、機械強度を高めるため架橋部位などを導入すると、アニオン交換基密度が低下し高いアニオン伝導性が得られない、アニオン伝導性と機械的強度の間にトレードオフの関係が存在する。

本研究では、高いアニオン伝導性と優れた機械強度の両立を目指し、ネットワーク構造にイオン交換基を有する新規アニオン伝導性ゲル高分子膜を開発することを目的とする。ゲル電解質は、含有するアニオン伝導性液体成分の存在により高いイオン伝導性が実現でき、さらに高分子鎖が架橋されたネットワーク構造を有することで電解質膜の機械強度の向上が期待される [4]。本研究では、架橋部位にアニオン交換基を形成することで、架橋密度の向上とアニオン交換基密度の向上を同時に達成するアプローチにより、これまでになかった新たなゲル電解質膜の開発を目指す (Fig. 1)。

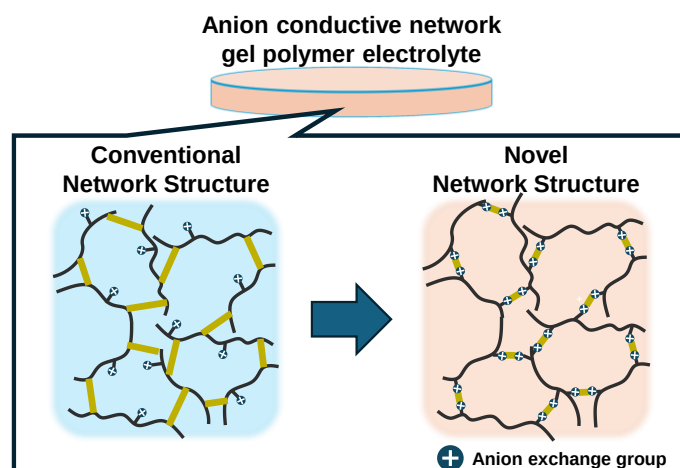


Fig. 1 A schematic illustration of the anion conductive network gel polymer electrolyte bearing anion exchange groups at the crosslinking points.

【実験】

架橋構造形成とアニオン交換基構築を同時に行うため、アルキルアミンとアルキルハライドの付加反応による4級アンモニウム合成（メンシュトキン反応）に着目し、各種多官能性アミンと多官能性ハライドの組み合わせを検討した。具体的には、(a) 分岐ポリエチレンイミン（bPEI）と1,3-ジクロロプロパン（DCP）、(b) *m*-キシレンジアミン（MXDA）とジブromo-*p*-キシレン（DBPX）、(c) *m*-キシレンジアミン（MXDA）とクロロメチル化ポリスチレン（CM-PSt, クロロメチル化率29%）の3通りの組み合わせを実施した（**Fig. 2**）。両者の仕込み比は、 $[-NH_2]:[Cl] = 1:1$ を原則とし、目的とする4級

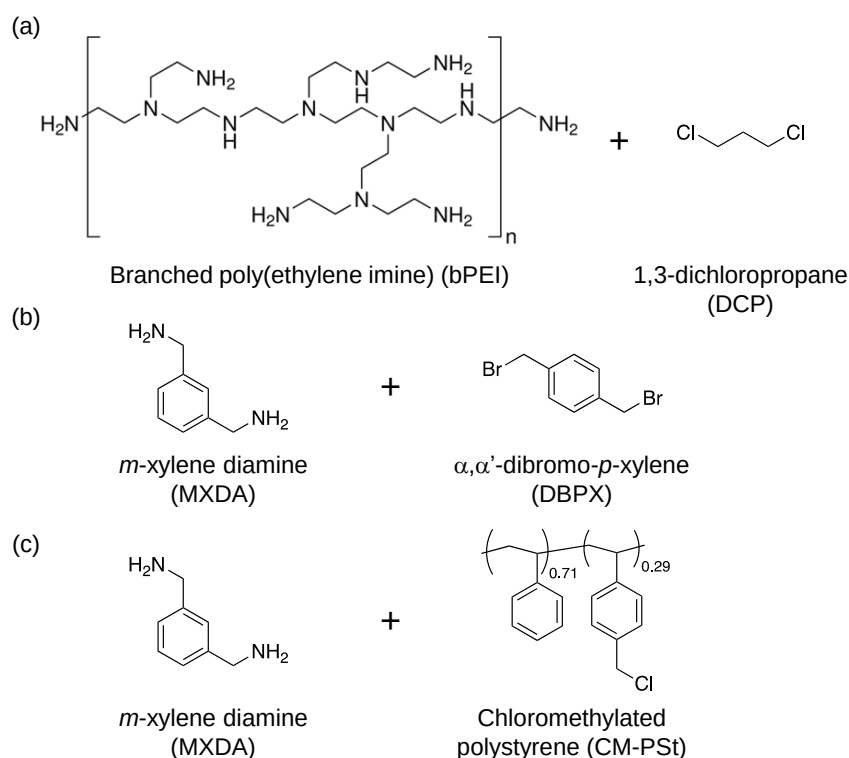
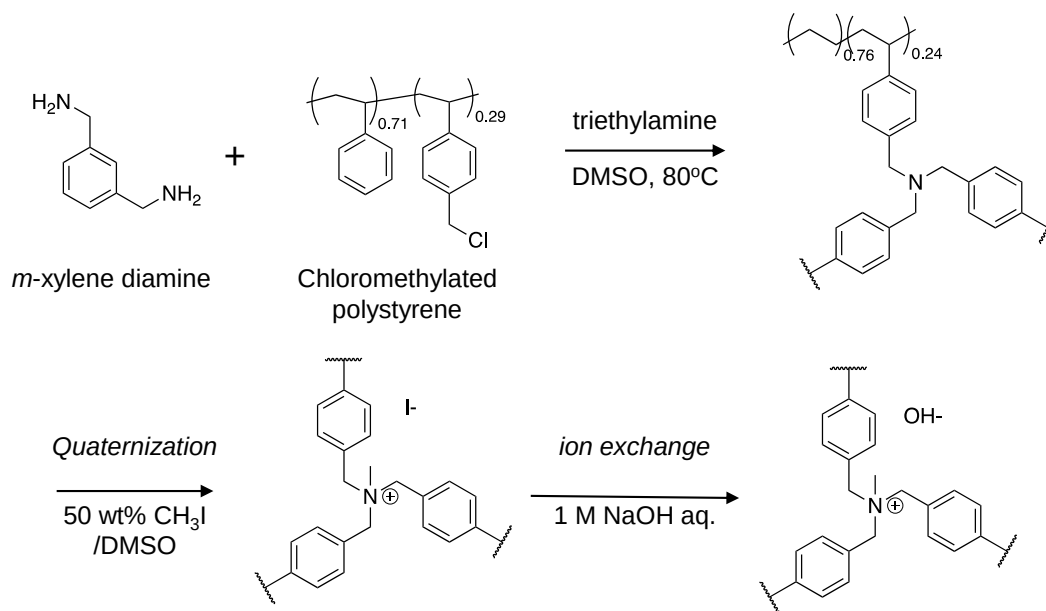


Fig. 2 Combinations of amines and halides for network structures.

アンモニウムその他、1級、2級、3級アミンが残存している可能性があるため、ヨードメタンを用いて4級化反応を進行させた。最後に1 M 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させることでイオン交換し、カウンターアニオンを水酸化物イオンに変換したアニオン伝導性ゲル電解質膜を作製した (**Scheme. 1**)。得られた膜の外観、膜強度 (指触確認)、交流インピーダンス法によるイオン伝導度評価から、反応の進行と電解質特性を評価した。



Scheme 1. Synthesis of crosslinked network polymer from *m*-xylene diamine and chloromethylated polystyrene.

【結果と考察】

Table 1 および以下に、各組み合わせ (a~c) で得られたアニオン伝導性ゲル電解質の外観、力学特性、イオン伝導度の結果を示す。

- 黄色透明で均一な膜になり、Cl⁻伝導度も 10^{-2} S/cm と極めて高い値を示した。一方、アルカリ安定性が非常に乏しく、OH⁻伝導度は測定不能であった。bPEI の窒素原子間のエチレン連鎖部位が、アルカリ水溶液中で分解 (ホフマン脱離等) を引き起こしやすいことが原因と考えられる。
- やや白濁した膜として得られ、Cl⁻伝導度は低く、安定性も十分とは言えない結果であった。なお、OH⁻へのイオン交換の際に、アルカリ水溶液中融解が浸透し、OH⁻伝導度の測定は困難であった。
- 無色透明な強度のある膜で、OH⁻伝導性を測定可能な機械強度と優れた安定性があり、アニオン伝導度も 10^{-3} S/cm オーダーと、実用に供しうる値であった。

結果として、今回唯一 OH⁻への変換、伝導度測定が可能であったことより、今回実施した3通りの組み合わせの中では、(c)の組み合わせがゲル電解質膜として最も適した膜であることが示唆された。

Table 1. Membrane formability, mechanical strength, and ion conductivity of the gel electrolyte membranes fabricated from different combinations.

	Amine	Halide	Membrane formability	Mechanical strength	Ion (Cl ⁻ or OH ⁻) conductivity at 30°C, 95%RH / S cm ⁻¹	Issue
(a)	Branched polyethyleneimine (bPEI)	(1,3-dichloropropane) (DCP)	Good	Good	(Cl ⁻) 4.6×10 ⁻²	Very low stability to conc. alkaline solution
(b)	<i>m</i> -xylene diamine (MXDA)	α,α' -dibromoo- <i>p</i> -xylene (DBPX)	Poor	Bad	(Cl ⁻) 1.2×10 ⁻⁴	Low mechanical strength
(c)	<i>m</i> -xylene diamine (MXDA)	Chloromethylated polystyrene (CM-PSt)	Moderate	Good	(OH ⁻) 1.6×10 ⁻³	Relatively high characteristics

【結論】

架橋ネットワークにイオン交換基を有するアニオン伝導性ゲル膜の作製を目指し、アミン・ハライド種の組み合わせを検討した。いくつかの組み合わせを検討した結果、CM-PSt と MXDA の組み合わせにおいて、無色透明な強度のあるゲル電解質膜が得られた。アニオン伝導度も 10⁻³ S/cm オーダーと比較的優れていた。今後、さらに伝導度と安定性のバランスに優れたゲル電解質の開発を目指す。

【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)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)に感謝致します。

【参考文献】

- [1] A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030, *World Economic Forum* (2019).
- [2] X. Fan, J. Liu, Z. Song, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, and W. Hu, *Nano Energy*, 56, 454 (2019).
- [3] D. Henkensmeier, W.-C. Cho, P. Jannasch, J. Stojadinovic, Q. Li, D. Aili, J. O. Jensen, *Chemical Review* 124, 10, 6393-6443 (2024).
- [4] J. Wang and R. He, *Solid State Ionics* 278, 49-57 (2015).