

研究成果報告書

所属機関 職名 氏名
 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 教授 宮武 健治

研究テーマ

高性能高分子電解質膜の開発とレドックスフローバッテリーへの展開

研究報告

1. 研究の背景と目的

レドックスフローバッテリー(図 1)は、リチウムイオン電池とは異なり電池本体とは別に液体電解質を含む容器を有している。したがって蓄電容量を容器の大きさで決めることができ、電池性能の設計自由度が高いエネルギーデバイスとして近年注目を集めている。特に、バナジウムイオンを電解質に用いる場合(図 1)には、1)メモリー効果がないため充放電を繰り返しても性能低下がない、2)充放電が化学反応ではなくイオンの価数変化によるため、応答が速く(急速充放電が可能)発熱や爆発の危険がない、3)電解液が混合したり漏れたりしても安全であり環境適合性もよい、4)バナジウムは天然に豊富に存在するため資源枯渇の心配がない、などの利点があるため世界中で活発に研究開発が進められている。

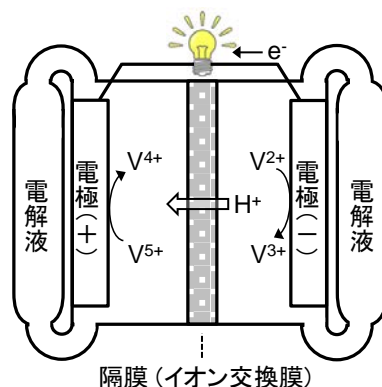


図 1 バナジウムレドックスフローバッテリーの原理

バナジウムレドックスフローバッテリーの性能を向上する

鍵は、両極の電解液を隔てる隔膜である。酸性条件で作動するためプロトン交換膜が主に用いられているが、陽イオンであるバナジウムイオンの透過も大きく電流効率が低く留まることが課題である。イオン選択性を高めるために近年アニオン交換膜が検討されているが、安定性が不十分でありレドックスフローバッテリーの長所を十分に活かすことができていない。本研究では、研究代表者が独自に分子設計・開発した新規高分子電解質(部分フッ素化アニオン導電性膜)を隔膜に用いることにより、バナジウムレドックスフローバッテリーの性能と耐久性を向上させることを目的とした。

研究代表者はこれまで主に、燃料電池用の電解質膜の設計、合成と物性解析に携わってきた。特に最近、アルカリ形燃料電池用として設計した部分フッ素化アニオン導電性膜が、優れた水酸化物イオン導電性と化学安定性を示すことを見出した。本研究ではこの新規アニオン導電性膜の物性をさらに改善するために分子構造を検討するとともに、レドックスフローバッテリーへの応用を検討

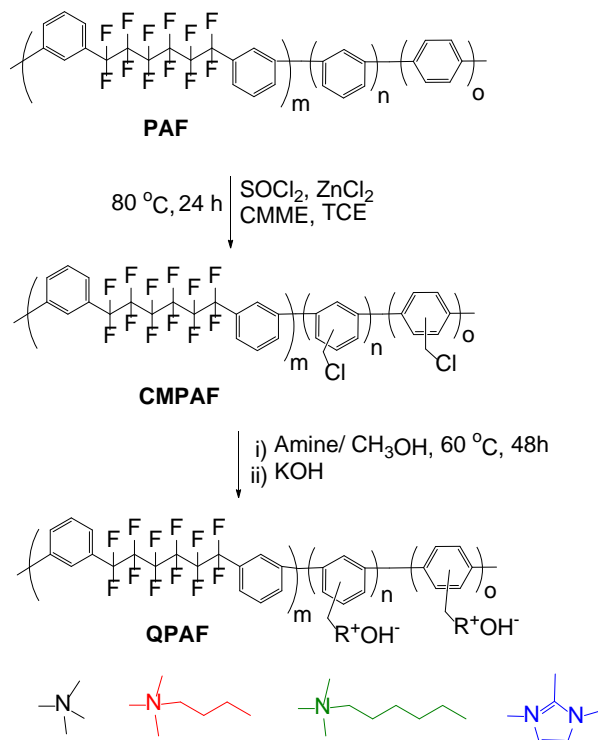


図 2 各種 QPAF 高分子の構造と合成方法

する。芳香族系高分子を主骨格とするアニオン導電性膜に関する研究は数多いが、部分フッ素化の効果はこれまで検討されておらず、本研究によって物性制御の新しい方法としての可能性を追

求する。

2. 研究成果および考察

部分フッ素化アニオン導電性膜の分子構造として、パーフルオロヘキシル基からなる疎水部とアンモニウム基置換フェニレンからなる親水部の組み合わせ(QPAF)を設計した。QPAF高分子の設計コンセプトは、1) パーフルオロヘキシル基の強い疎水性により、ランダム共重合構造でありながら自発的に親疎水相分離構造が発達し、高いイオン移動特性が期待できること、2) 親水部のアンモニウム基密度を高くすることができ、局所的に高いイオン濃度を持たせることができること、3) 高分子主鎖がヘテロ結合(エーテル基、スルホン基など)を含まず炭素-炭素結合のみからなることから、優れた化学安定性が期待できること、である。アンモニウム構造が異なるQPAF高分子の合成方法を図2に示す。Ullmannカップリングによるフッ化アルキルモノマーの合成、Ni(cod)₂を用いたカップリング反応による重合反応、ルイス酸触媒を用いたフリーデルクラフツクロロメチル基導入反応、各種3級アミン(トリメチルアミン: TMA、ジメチルブチルアミン: DMBA、ジメチルヘキシルアミン: DMHA、ジメチルイミダゾール: DMIm)とのMenshutkin反応による4級化アンモニウム基の導入、溶液キャスト法による製膜、を通じて柔軟で強靱な部分フッ素化電解質膜(図3)を得た。各段階の反応は定量的であり、反応条件により様々な組成やイオン交換容量(IEC=0.63-1.33 meq/g)を持つ高分子電解質膜を得ることに成功した。得られた化合物の構造と分子量は核磁気共鳴分光法(NMR)およびゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により解析し、設計通りの分子構造と高い分子量(数平均分子量M_n = 25-39 kDa, 重量平均分子量M_w = 182-265 kDa)を有することを確認した。

得られた部分フッ素化電解質QPAF膜の含水率(WU)と水中におけるOH⁻導電率の関係を図4に示す。いずれのQPAF膜もIECが高くなると含水率と導電率はいずれも向上した。特にQPAF-DMBAは含水率に比べて導電率の向上が顕著であり、我々の以前の芳香族系ブロック共重合型高分子電解質膜(QPE-bl-9)と比べても優れた性能を示した。これは、QPAF-DMBAがランダム共重合体であるにもかかわらず構成成分の親疎水差に基づく相分離構造とイオンチャンネルが形成していること、DMBAのアンモニウム構造では取り込まれた水分子が効果的にイオン伝導に貢献していること、を示唆するものである。図5にOH⁻導電率を温度の逆数に対してプロットした。いずれのQPAF膜も導電率はアレニウス型の依存性を示し、活性化エネルギーは約10kJ/molであった。IEC=1.33 meq/gのQPAF-DMBAが最も高い導電率を示し、80℃では152mS/cmにも達した。この値は、同条件におけるプロトン導電性膜(Nafionなど)の導電率に匹敵する値である。



図3 QPAF 高分子電解質薄膜

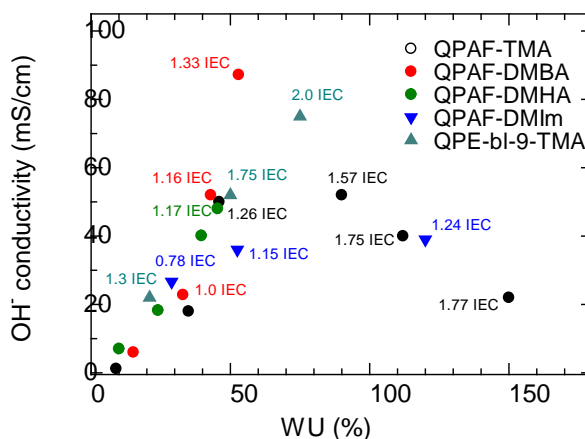


図4 QPAF 高分子電解質薄膜の含水率とOH⁻導電率の相関

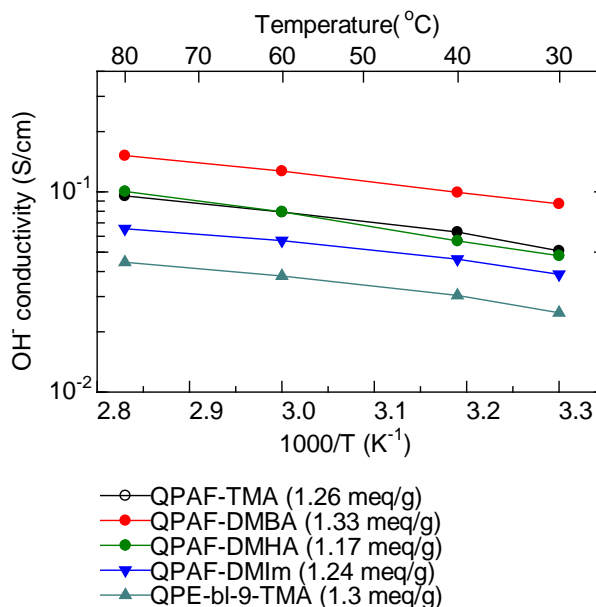


図5 QPAF 高分子電解質薄膜のOH⁻導電率の温度依存性

を

QPAF膜を用いてバナジウムレドックスフローバッテリーでの評価を行った。電解液(50 mMリン酸、2M 硫酸、1.6M V³⁺, V⁴⁺ 混合水溶液)、カーボンフェルト電極とQPAF-DMBAを組み合わせ、充放電試験を行った。まだ初期的な性能ではあるが、電圧効率91%、クーロン効率86%、エネルギー効率78%、放電容量1050mAhを達成した。今後、耐久性なども含めてさらに評価を継続する計画である。

3. 将来展望

部分フッ素化アニオン導電性膜のアニモニウム基構造の最適化により、水中でのアニオン導電率を著しく向上させることができた。今後、各価数のバナジウムイオンの透過特性、およびそれらに対する安定性などの測定も行い、分子構造との相関を明らかにしたい。それらの成果を反映した電解質膜を創製し、レドックスフローバッテリーの高性能化と高耐久化を達成することを目指す。

4. 謝辞

本研究に対し助成をいただいた公益財団法人 八洲環境技術振興財団に心より感謝申し上げます。

5. 研究発表

- (1) "High Hydroxide Ion Conductivity with Enhanced Alkaline Stability of Partially Fluorinated and Quaternized Aromatic Copolymers as Anion Exchange Membranes", A. M. A. Mohmoud, A. M. M. Elsaghier, K. Otsuji, K. Miyatake, *Macromolecules*, 50, 4256-4266 (2017).
- (2) "Stability of aromatic copolymer anion exchange membranes for fuel cell applications: Impact of varying ammonium structure", Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Ahmed Mohamed Mohamed Elsaghier, Kenji Miyatake: 第65回高分子討論会、横浜、2016年9月16日
- (3) "脂肪族スペーサーを主鎖に導入した新規アニオン導電性芳香族高分子の合成と物性", 島田愛生、秋山 良、小野 英明、三宅 純平、宮武 健治: 第66回高分子学会年次大会、幕張、2017年5月31日
- (4) "主鎖にパーフルオロアルキレンとフルオレンを有するアニオン導電性高分子", 横田 尚樹、小野 英明、三宅 純平、宮武 健治: 第66回高分子学会年次大会、幕張、2017年5月31日