



次世代空気電池開発のための電極触媒および 電解質膜の合成と電池性能

松本 太* 田中 学** 南部 典稔*** 岸岡 真也****

Synthesis and Battery Performance of Electrocatalysts and Polymer Electrolyte Membrane for Next Generation Air-Battery

Futoshi MATSUMOTO* Manabu TANAKA* Noritoshi NANBU* Shin-ya KISHIOKA

1. 緒言*

空気電池は、リチウム二次電池の負極と燃料電池の空気極を用いて電池を作ることにより、リチウム二次電池と燃料電池の長所を合わせ持つ電池(例えば、アルカリ形空気電池の場合、Fig. 1)となっており、既存のリチウム二次電池の充放電容量の3倍以上の性能を有することから近年注目されている⁽¹⁻⁴⁾。現在、空気電池は、補聴器用の1次電池として使われているが、二次電池としての市販品は無い、この理由は、空気極における充電・放電反応を低い過電圧で起こす安価な触媒材料を見いだせないことなどによる⁽⁵⁻⁷⁾。空気電池は用いる電極、電解質によって様々に分類される。電解質部にアルカリ性水溶液を用いて、亜鉛負極を用いたアルカリ水溶液形空気電池、非水系電解液、あるいは固体電解質などを用い、Li金属を用いたLi空気電池、負極部をLi金属、非水系電解質、正極部にアルカリ性水溶液を用い、負極部と正極部を特殊な膜で分離するなどのタイプがある。これらのタイプの空気電池にはそれぞれ乗り越えなければならない問題が多数残されてい

る。本プロジェクトでは、水系、非水系両方タイプの空気電池の開発を目的に以下の要素技術についての材料開発を検討している。

- (1) 白金(Pt)などの高価な材料の使用量を極力少なくする触媒材料の開発
- (2) 酸素の供給源として空気を取り入れる場合に二酸化炭素を同時に電池内に取り込まないようにガス分離膜機能を有し、高いLi⁺イオン伝導性を有する電解質膜

本報では、2013年度報告書として、水系空気電池の電極触媒、水系および非水系固体電解質の開発について検討した結果を報告する。

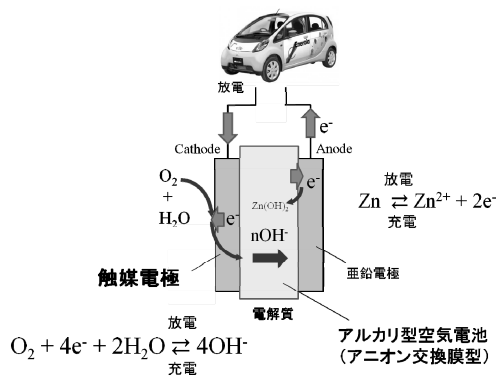


Figure 1 アルカリ形空気電池の模式図

2. 酸素還元触媒の開発

2.1 酸化チタン担持白金系合金触媒を用いた脱合金化処理された触媒の酸素還元特性

近年、Pt触媒の効率的な利用法としてPt系合金に脱合

* 准教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University
** 助教 首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用
化学域
Assistant Professor, Dept. of Applied Chemistry, Tokyo
Metropolitan University
*** 准教授 東京工芸大学工学部生命環境化学科
Associate Professor, Dept. of Life Science and Sustainable
Chemistry, Tokyo Polytechnic University
**** 准教授 群馬大学教育学部理科教育講座
Associate Professor, Dept. of Chemistry Faculty of
Education, Gunma University

金化処理を施すことにより形成するナノポーラス Pt の電極触媒としての適用が検討されている⁽⁸⁻¹⁰⁾。この処理に用いる Pt 系合金を変えることによって、様々な Pt 表面構造を有するポーラス触媒を形成することで、その中から特徴的な触媒活性を示す材料を見出すことができると考えられる。本研究では、PtPb, PtCu, PtNi 金属間化合物ナノ粒子を電気化学的に脱合金化することにより、どのように触媒活性が変化するかを検討し、脱合金化に適した触媒の選択を行った。また、合成した脱合金化触媒の TiO_2 担持による触媒活性の向上についても検討した。

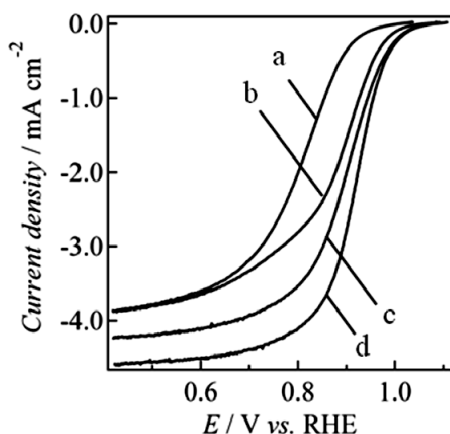


Figure 2 As-prepared PtCu/CB (a) および脱合金化した PtCu/CB (25 (b), 50 (c) および 100 (d) サイクル処理) を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO_4 水溶液)。

実験

金属間化合物の合成は、例えば、PtCu/CB, PtCu/ TiO_2 の場合、THF 中でカーボンブラック (CB) または TiO_2 、Pt の前駆体 (PtCODCl_2) と Cu の前駆体 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CuO}_4$) を混合し、lithium triethylborohydride で還元処理を行った。脱合金化処理は、0.1 M H_2SO_4 水溶液中で -0.2 – $+1.2$ V (vs. RHE) の範囲で NPs/CB あるいは NPs/ TiO_2 を固定した電極の電位サイクル操作を繰り返すことによって行った。

結果および考察

Fig. 2 に未処理および脱合金化処理のために 25, 50, 100 電位サイクルを行った後の PtCu/CB 電極を用いた酸素の還元反応 (ORR) に関するボルタモグラムを示す。

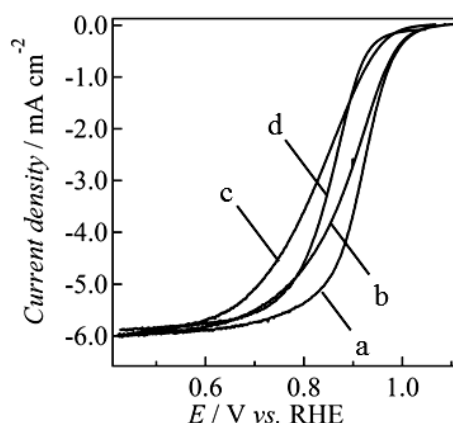


Figure 3 脱合金化した PtCu/CB (a), PtPb/CB (b), PtNi/CB (c) and Pt/CB (d) を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO_4 水溶液)

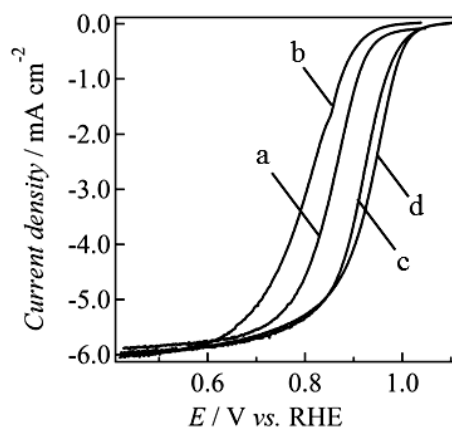


Figure 4 Pt/CB (a), Pt/ TiO_2 (b), 脱合金化した PtCu/CB (c) および脱合金化した PtCu/ TiO_2 (d) を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO_4 水溶液)。

サイクルを重ねるに従い、ボルタモグラムが正電位側へシフトしており、脱合金化処理によって ORR 触媒活性が向上することが確認できる。PtCu, PtPb, PtNi 触媒を用いて 100 サイクルの脱合金化処理後の ORR 触媒活性を比較したものを Fig. 3 に示す。最も良い触媒活性を示したものは PtCu/CB であり、その触媒活性は Pt/CB より優れたものとなった。最も触媒活性を示した PtCu を TiO_2 に担持して触媒活性を比較した場合 (Fig. 4)、Pt の場合、 TiO_2 担持体の電子伝導性が低いため、Pt/ TiO_2 のボルタモグラムは Pt/CB に比べて触媒特性が劣るが、PtCu の場合、PtCu/ TiO_2 は PtCu/CB と

同等の性能を示している．この結果は TiO_2 担持体の効果により，脱合金化ナノ粒子の触媒活性が向上したことを示している．

2. 2 カーボン担持高分散金属酸化物/白金系金属間化合物触媒の合成と酸素還元特性

空気電池は，正極に酸素の還元反応とその逆反応を用いた高エネルギー容量次世代二次電池として注目を集めている．しかし，正極に用いる充放電反応の過電圧が大きいために実用化のためには過電圧を低くする電極触媒の開発が必要となっている．本研究では，正極における酸素の還元反応に適した Pt あるいは Pt 系合金とその逆反応である水の酸化分解に適した金属酸化物をナノメートルレベルで複合化した Bifunctional 電極触媒をカーボンブラック上に合成し，その電極触媒の酸素還元 (ORR) 特性について検討した．

実験

Carbon black (CB) を H_2SO_4 と HNO_3 の混酸によって CB 表面にカルボキシル基を導入した．表面処理した CB と Titanium(VI)isopropoxide (TIP) を 2-プロパノール中で反応させることにより，TIP を CB 上に吸着させた．洗浄・乾燥後，アルゴン雰囲気下 450°C で 1 時間焼成を行うことにより， TiO_2/CB を得た．その後， $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と TiO_2/CB を水に分散し，攪拌しながらキセノンランプを用いて紫外・可視光を 12 時間照射することにより $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ を調製した．さらにエチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し， $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ と酢酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより， $\text{PtPb}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ を合成した．触媒担持量を TG および ICP により評価した．

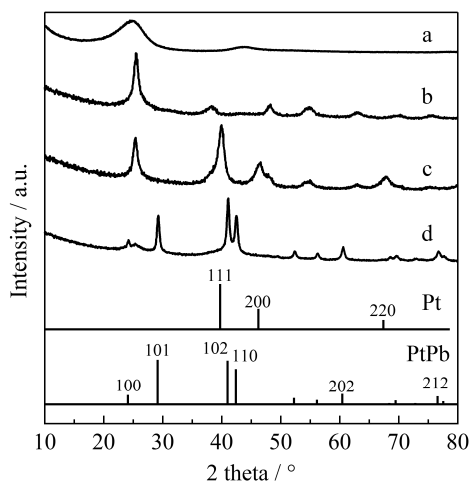


Figure 5 (a) TiO_2/CB , (b) TiO_2 powder, (c) $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ および (d) $\text{PtPb}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ の XRD 回折図形

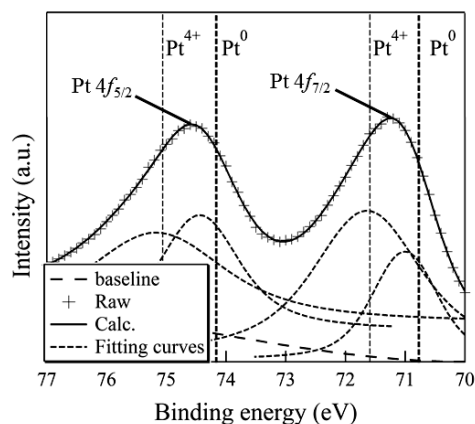


Figure 6 合成した $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ に関する XPS 測定結果

結果および考察

Fig. 5 に得られた触媒に関する X 線回折図形を示す．CB 上に TiO_2 を調製する操作を行ったサンプル(a)は，市販 TiO_2 (b)と同様のピークを示したところから TiO_2/CB の生成を確認した．また，光析出を施したサンプル(c)については 40° 付近にピークが出現していることから $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ が確認でき，さらに PtPb の生成操作を施したサンプル(d)については，Pt のピークは観察されず，新たに PtPb 由来するピークが観察され， TiO_2 上に PtPb が生成したことを確認した．Fig. 6 に合成した $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ の XPS(4f)測定結果を示す． $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ から得られた XPS スペクトルは Pt(0 価)の値に比べて高エネルギー方向にシフトしていることがわかる．この理由は，Pt が TiO_2 上に固定されていることに

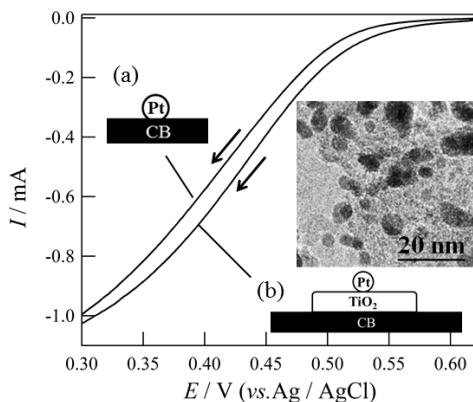


Figure 7 (a) Pt/CB - および (b) $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ -固定 GC 電極を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO_4 水溶液, 2000 rpm, 10 mV s^{-1}) .挿入図: $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ の TEM 像.

より Pt の電子状態が影響を受けたと考えることができる。Pt/TiO₂/CB (挿入図: TEM 像) の ORR を検討した結果を Fig. 7 に示す。従来の Pt/CB に比べて、ORR 活性の向上を示すボルタモグラムが正電位側へシフトしていることが観察できた。この促進は、Pt が TiO₂ 上に担持した効果であると考察した。さらに、Fig. 8 に合成した Pt/TiO₂/CB 及び PtPb/TiO₂/CB の ORR に関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO₂/CB の結果は Pt/CB よりも 0.9 V (RHE) における電流値が大きく、TiO₂ 上に担持することによって、ORR が促進している結果が観察された。

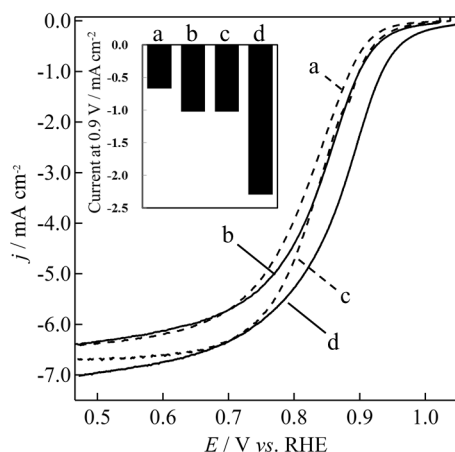


Figure 8 ORR に関する回転電極法を用いたボルタノメトリ。試験溶液: 酸素飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液, 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm. (a) Pt/CB, (b) Pt/TiO₂/CB (c) PtPb/CB and (d) PtPb/TiO₂/CB.

2. 3 金属酸化物を用いた Bifunctional 電極触媒の開発

空気電池は正極(空気極)活物質として空気中の酸素分子を用いて還元反応を行うことによって発電することから、従来のリチウム電池の10倍以上のエネルギー密度を示す新型電池として最近注目されている。しかしながら、充放電に高い過電圧を要することから発電効率が低いことがこの電池開発の大きな問題となっている。この問題を解決するためには、正極における酸素の還元反応及びその逆反応の両方を触媒する材料(Bifunctional catalyst)の開発が求められている。昨年度の検討においてはMnO₂の結晶構造の違いによるBifunctional触媒活性について検討を行った結果を報告した。本年度の研究では、MnO₂の一部を異種遷移金属イオンで置換することで、Bifunctional 触媒としての性能の向上を図ることを目的とした。

実験

α -MnO₂ は、Mn(CH₃COO)₂ 水溶液と KMnO₄ 水溶液を反応させて生じた沈殿をろ過・洗浄した後、350 °C で 10 h

焼成することで得た。金属イオンドーブ Mn 酸化物は Mn(CH₃COO)₂ 水溶液に異種金属イオンの塩化物を加えた上で KMnO₄ 水溶液と反応させた。合成した試料について XRD, SEM, BET を用いて物性評価を行った。触媒活性評価条件はアルカリ水溶液中で掃引速度 10 mV s⁻¹, 電極回転数 2000 rpm とした。電流密度の計算には触媒粒子の BET 表面積測定結果を用いた。

結果および考察

Fig. 9 に遷移金属イオンを Mn 酸化物にドーブしたサンプルの触媒活性の評価結果の例として Ru ドープ MnO₂ の結果を示す。 α -MnO₂ に Ru をドーブすることによって還元反応が促進され、 $n=0.6$ の条件において最大活性を示した。Mn_xRu_yO₂ 触媒は還元反応に対して有効であるが酸化反応の触媒性能が低い結果を示し、Ru_xNi_yO₂ などの触媒が酸化反応の有効な触媒となっている(Fig. 10)。このように酸化反応と還元反応に関する触媒能はまったく違ってくることから、どのサンプルが Bifunctional 触媒として有効であるのかを評価するために、一定電流値における OH⁻ の酸化反応の電位と O₂ の還元反応の電位の差を比較したものを Fig. 11 および 12 に示す。過電圧は 0.04 と -0.04 mA cm⁻² の電流密度が観察される電極電位と標準電極電位の差と定義した。計算に用いた標準電極電位は以下の値を用いた。

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \times \text{pH (vs. NHE)} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) &= 0.463 \text{ V (vs. NHE)} \\ &= 0.265 \text{ V (vs. Ag/AgCl (NaCl sat.))} \\ &\quad \text{(at 0.1 M KOH aqueous solution)} \end{aligned} \quad (2)$$

酸化と還元電位差が小さいサンプルが望ましい触媒であると考えられる。

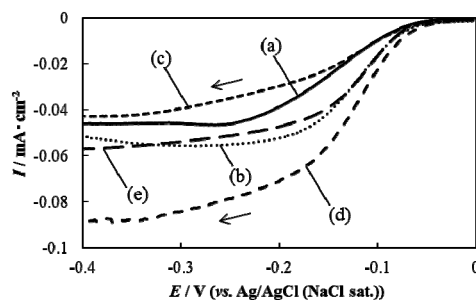


Figure 9 ORR に関する回転電極法を用いたボルタノメトリ。試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液, 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm, 触媒: Mn_{1-n}Ru_nO₂ ($n=0-0.8$). $n=0$ (a), 0.2(b), 0.4(c), 0.6(d), 0.8(e).

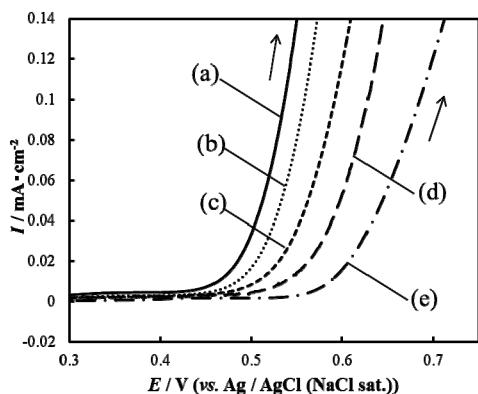


Figure 10 水酸化イオンの酸化に関する回転電極法を用いたボルタンメトリー. 試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液. 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm, 触媒: $\text{Ru}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}_x$ ($n = 0.1-0.8$). $n = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.4 (c), 0.6 (d), 0.8 (e).

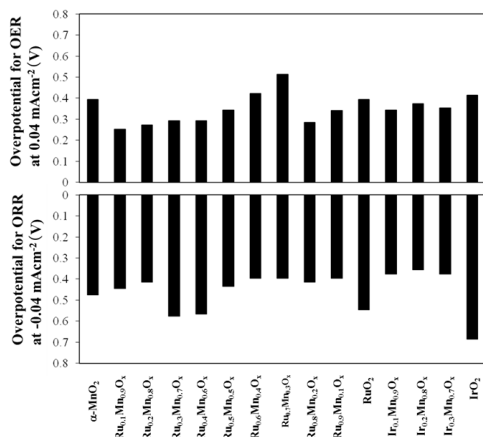


Figure 11 サイクリックボルタモグラムの評価した酸化反応・還元反応の過電圧. 過電圧は 0.04 and $-0.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度が観察される電極電位と標準電極電位の差と定義した. 触媒: $\alpha\text{-MnO}_2$, RuO_2 , IrO_2 and $\text{Ru}_n\text{Mn}_{1-n}\text{O}_x$, $\text{Ir}_m\text{Mn}_{1-m}\text{O}_x$ ($n = 0-1.0$; $m = 0-0.3, 1.0$). 試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液. 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm.

還元反応に関して有望な触媒は, $\text{Ru}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ であり, 酸化反応に関しては, $\text{Ru}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{O}_2$ が最も有望な金属酸化物であった. Bifunctional 触媒としては, $\text{Ru}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ (過電圧: 0.69 V), $\text{Ru}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ (0.68 V), $\text{Ru}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (0.7 V), $\text{Ru}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ (0.75 V) であることが明らかとなった.

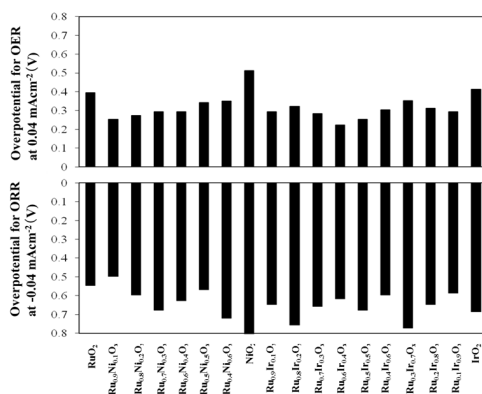


Figure 12 サイクリックボルタモグラムから評価した酸化反応・還元反応の過電圧. 過電圧は 0.04 and $-0.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度が観察される電極電位と標準電極電位の差と定義した. 触媒: RuO_2 , NiO_2 , IrO_2 , $\text{Ni}_n\text{Ru}_{1-n}\text{O}_x$ and $\text{Ir}_m\text{Ru}_{1-m}\text{O}_x$ ($n = 0.1-0.6, 1.0$; $m = 0-1.0$). 試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液. 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm.

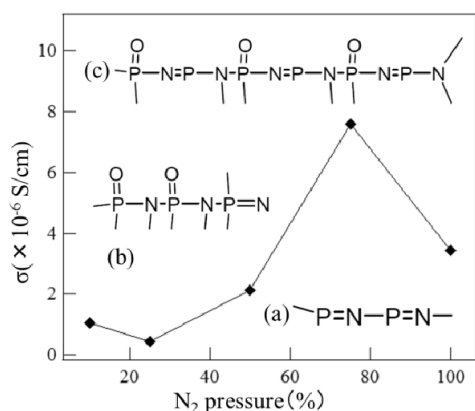
3. 電解質膜の合成と性能評価

3. 1 スパッタリング法を用いたリチウムイオン伝導固体電解質リン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) 薄膜の作製と性能評価

発火・引火の危険性が無い安全な空気電池の開発が求められている. 本研究では, 発火の危険性がある有機電解液を用いない全固体薄膜型空気電池の開発に向けて, アモルファス状態でも優れたイオン伝導性を示すことが報告されているリン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) に着目し, そのイオン伝導性を向上させるための成膜条件の検討, およびイオン伝導機構の考察を行うことを目的とした.

実験

LiPON 薄膜はマグネトロンスパッタリング装置 (SRV4300 型, 神港精機製) により作製した. Li_3PO_4 をターゲットとして用い, スパッタ時に導入する Ar ガスを N_2 ガスで一部置換 (N_2 : 100, 75, 50, 25, 10%) した雰囲気中で成膜した. 作製においてはターゲットから異なる距離の 2 点において得られたサンプルの特性を比較した. 作製した試料の膜厚は FE-SEM による断面観察により確認し, 元素の化学状態を XPS により分析した. イオン伝導率は SUS コイン ($\phi = 16 \text{ mm}$) 上に金属電極と電解質を積層した試料 (Pt/LiPON/Pt/Ti/SUS) を用い, 交流インピーダンス法の測定結果から算出した.

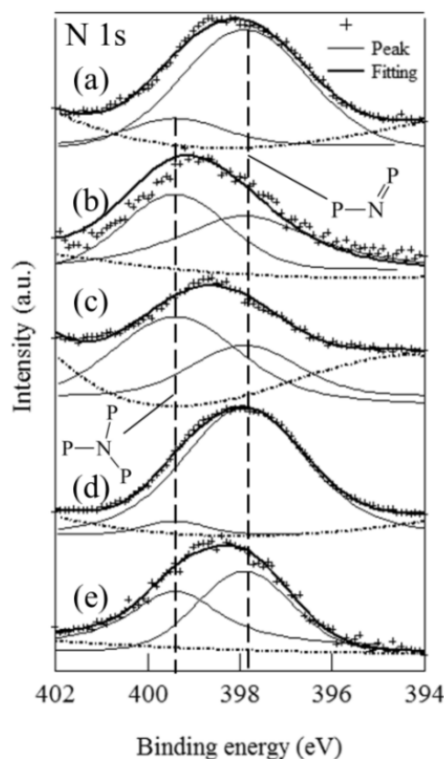
Figure 13 イオン伝導度とN₂分圧の関係性

結果および考察

Fig. 13 にイオン伝導度と成膜時の N₂ 分圧の関係, Fig. 14 に各 N₂ 分圧で作製されたサンプルの XPS(N1s)構造解析結果を示す. インピーダンス測定から得られたイオン伝導度は, N₂ 分圧によってこれまで報告されている $2 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$ (11) の値を超えるもの, 同等, それ以下の三種類に分かれた. そこで XPS により各サンプルの定量分析を行い, 伝導度と構造の関係, 及び機構について考察した. 各分圧ともに N 元素のドーブを示す 2 つのピークが観察され, -N<(N₁), -N=(N₂)の化学状態に帰属することができた. N₁, N₂ の存在割合と N/P の元素比を総合することにより主鎖構造を考えることができる. Fig. 14 中に N₂ 分圧 25 (a), 50 (b), 75 (c) %における LiPON の構造を示す. これらの構造とイオン伝導度の関係から, イオン伝導機構においては, 一次移動として P-N-P 鎖を利用した移動, もう一つは高次移動として他の鎖との間での P-O-P 架橋による三次元的なイオン移動によってイオン伝導度の優劣が生じていると考察した.

3. 2 アニオン交換型高分子の合成と性能評価

空気電池にアニオン交換型高分子を適用することで, 以下示す種々の効果が期待される. 1) 有機溶媒を使用が不要となり発火・引火の危険性が低減するとともに, 電池の小型・軽量化にも寄与する. 2) 固体高分子膜を使用することで, 電解液揮発による空気電池の特性劣化を抑制し, 電池の長期間利用を可能にする. 3) 空気極からの二酸化炭素の取り込みを抑制することで, 電解液中からの電解質の析出, 特性劣化を低減することができる. 4) 空気極にアニオン交換型高分子をアイオノマー(バインダー)として用いることで, 空気の拡散性向上や電解液の揮発抑制など

Figure 14 各 N₂ 分圧によって作製したサンプルの XPS 構造解析結果: N₂ 分圧 10 (a), 25 (b), 50 (c), 75 (d), 100(e) %

が期待される. アニオン交換型高分子の空気電池への適用において, そのイオン伝導性, ガスバリア性(アイオノマーの場合はガス透過性), 熱的・機械的・化学的・電気化学的安定性などを考慮した精密な分子設計が必要不可欠であるが, これまでアニオン交換高分子膜を空気電池に応用した報告例は少ない⁽¹²⁾. また, 四級アンモニオ基に代表されるアニオン交換基は高温あるいは強塩基性条件下において十分な安定性を有していないことが報告されている⁽¹³⁾. 本研究では, 空気電池への応用を目指し, 各種アニオン交換型高分子, 特に化学的安定性の向上を目指したアニオン交換型高分子の設計・合成と, その基礎物性(アニオン伝導性など)を評価することを目的とした.

実験

各種アニオン交換型高分子は, ジオールモノマーとジフルオロモノマーの重縮合反応(ポリアリーレンエーテルの合成), クロロメチル化反応, 四級化反応を経て合成した. Figure 15 に合成の一例として, Bisphenol A 型ジオールモノマーを用い, トリメチルアミンを四級化剤とし

て用いた TMA-PAES の合成スキームを示す。同様に、アニオン交換基の安定性向上を目指し、トリメチルアミンの代わりに *N*-メチルイミダゾール、トリエチルアミン、トリベンジルアミンを四級化剤として用いた。また、化学的安定性の優れた含フッ素ポリアリーレンエーテルを新たに合成し、アニオン交換基の導入を試みた(Figure 16)。

合成に成功し十分な強度を有する電解質膜を与えたアニオン交換型高分子は、その水酸化物イオン伝導性(水中での温度依存特性)、気体透過測定(ガスバリア性評価)を行った。

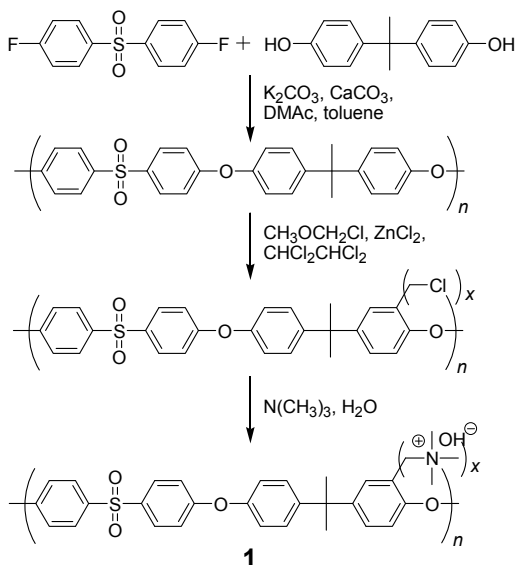


Figure 15 アニオン交換型高分子の合成スキームの一例(四級アンモニウム基を側鎖に有する Bisphenol A 型ポリアリーレンエーテルスルホン TMA-PAES **1** の合成)

結果および考察

Figure 15 に従い、Bisphenol A 型ポリアリーレンエーテルスルホンを重量平均分子量(M_w)68,000、分子量分布(M_w/M_n)1.7 で得た。得られたポリマーはクロロホルム、THF、DMF、DMAc 等に可溶であり、製膜に十分な分子量であった。反応条件(クロロメチルメチルエーテル濃度、触媒濃度、反応温度、反応時間)を厳密に制御することで、前駆イオン交換基(クロロメチル基)を精度高く目的部位に導入することに成功した(^1H NMR、FT-IR 測定により同定)。クロロメチル基導入量は、反応時間を調整することで、繰り返し単位あたり 0.3~1.4 個の範囲(イオン交換容量 0.5~2.2 meq/g に相当)で制御可能であった。得られた前駆ポリマーをキャスト製膜し、洗浄、乾燥後、四級化剤水溶液中に長時間浸漬させることで、目

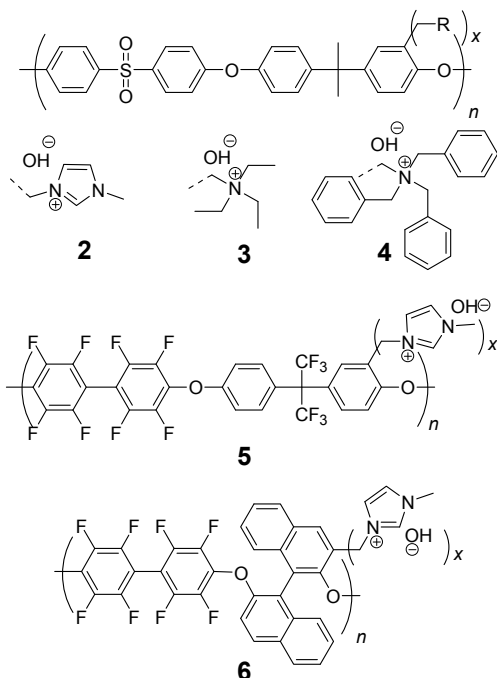


Figure 16 新たに分子設計した高い化学的安定性が期待されるアニオン交換型高分子 **2-6** の化学構造

的とする四級アンモニウム基を側鎖に有する Bisphenol A 型ポリアリーレンエーテルスルホン TMA-PAES **1** へと誘導した。 ^1H NMR 測定より、定量的に側鎖クロロメチル基が四級アンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。TMA-PAES **1** 膜の水中での水酸化物イオン伝導度測定の結果、室温付近でも 10^3 S/cm を超える高いアニオン伝導性を示した(Figure 17)。また気体透過試験の結果、酸素透過係数 P_{O_2} は $4.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ を示し、プロトン交換型電解質膜として燃料電池に広く利用されている Nafion と同程度のガスバリア性を有することが明らかとなった。

続いて、従来のアンモニウム基に代わる、より化学的安定性の高いアニオン交換基として、イミダゾール基など嵩高いイオン交換基を検討した。*N*-メチルイミダゾールを四級化剤として用いた場合、TMA-PAES **1** と同様の条件において四級イミダゾリウム基を側鎖に有する IM-PAES **2** が定量的に得られた。しかしながら、トリエチルアミン、トリベンジルアミンでは、反応条件(濃度、温度、時間)を検討しても四級化反応の進行は困難であった。塩基性度が低く嵩高い四級アンモニウム基は優れた化学的安定性を示すことが期待されたが、その嵩高い立体障害により反応自体が進行しない Trade-off の関係が見られた。一方、高分

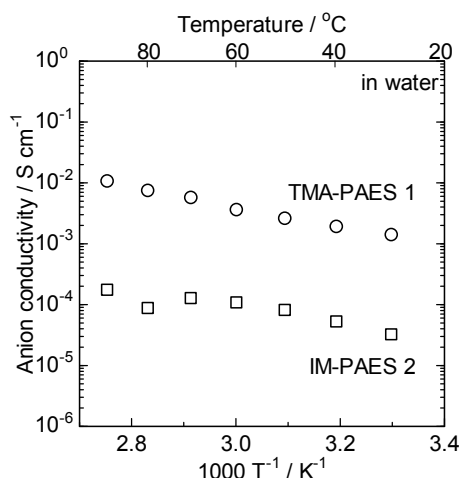


Figure 17 TMA-PAES **1** (IEC=2.25 meq/g) および IM-PAES **2** (IEC=2.14 meq/g)の水酸化物イオン伝導度の温度依存性(水中)

主鎖骨格の変更による安定性向上も検討した。芳香環やメチル基のプロトンがフッ素で置換された含フッ素ポリアリーレンエーテル**5, 6**は、フッ素による電子吸引力効果と立体障害効果により、化学的安定性の向上が期待される。含フッ素モノマーを用い、重縮合反応によりそれぞれ**5, 6**の前駆体ポリマーの合成に成功した。続いて**5**の前駆体ポリマーに対しクロロメチル化反応を試みたが、反応条件を検討したものの全く進行しなかった。これは、クロロメチルメチルエーテルによる求電子置換反応が、高分子主鎖骨格中のフッ素置換により阻害されたためと考えられる。今後分子設計する上で、安定性と反応性のバランスが重要であるといえる。一方、Binaphthol 骨格を有する**6**は、分子量がやや低かったこと($M_w = 25,000$)、およびその屈曲した高分子主鎖構造により、伝導度等を評価可能な十分な強度を有する膜として得られなかった。今後、電極用イオンノマーとしての利用が期待される。

Figure 17 に合成・自立膜作製が可能であった IM-PAES **2** の水酸化物イオン伝導性を示す。TMA-PAES **1** より 1-2 桁低い伝導性を示したが、その活性化エネルギーは TMA-PAES **1** と同等に低く、アニオン伝導可能なイオン交換基として有望であることが見出された。また気体透過試験の結果、酸素透過係数 P_{O_2} は $4.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ と TMA-PAES **1** と同等のガスバリア性を示した。さらに、予備実験として強塩基条件下で化学的安定性加速試験を行った結果、四級イミダゾリウム基を有する IM-PAES **2** は、四級アンモニウム基を有する

TMA-PAES **1** より優れた膜安定性を有することが明らかとなった。

以上本研究により、空気電池応用に向け、各種特性を兼ね備えたアニオン交換型高分子に最適な高分子主鎖骨格、アニオン交換基の分子設計の足掛かりを得ることが出来た。

4. まとめ

本研究においては、電極触媒の活性を向上させる目的で、金属間化合物から第二元素を電気化学的に溶出させたポーラス Pt 表面、TiO₂ を担持体とすることによる担持体との電子的な相互作用による電極触媒活性の向上について検討を行った。これらは、ORR 活性についての検討であるが、この場合、還元反応を促進する触媒と酸化反応を促進する触媒を担持体に固定することを想定するものである。さらに、Bifunctional 触媒の開発として、安価な α -MnO₂を基軸とする網羅的探索法を用いた。従来 Bifunctional 触媒として用いられている α -MnO₂より Bifunctional 触媒活性が大きなものを見出すことができた。しかし、依然として酸化反応に関して大きな過電圧が存在することから、より酸化反応の過電圧が小さな Bifunctional 触媒を探索していく。無機固体電解質膜の作製においては、スパッタリングの作製条件を最適化することにより、従来報告されている Li⁺イオン伝導度と同程度あるいは大きな値を得ることができ、伝導機構を考察した。Li⁺伝導性の固体電解質を得ることができ、アニオン伝導性の固体高分子電解質膜も得ることができたので、今後は、これら電解質と開発した電極触媒を用いて全固体空気電池の作製を検討していく。

参考文献

- (1) T. Ogasawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1390.
- (2) J. Christensen *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) R1.
- (3) P.G. Bruce *et al.*, *Nat. Mater.*, 11(2012) 19.
- (4) G. Girishkumar *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(2010) 2193.
- (5) F. Cheng *et al.*, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 898.
- (6) Y.-C. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 12170.
- (7) Z. Chen *et al.*, *Nano Lett.*, 12 (2012) 1946.
- (8) C. Du *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, 3 (2011) 3105.
- (9) J. Yu *et al.*, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 4548.
- (10) S. Koh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 12624.
- (11) B. Bate *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 313.
- (12) N. Fujiwara *et al.*, *J. Power Sources*, 196 (2011) 808.
- (13) S. Chempath *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 3179.