

終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「有機ハイドライドを用いた水素供給技術の開発」

(有機ハイドライド電解合成)

研究題目「電極触媒層内の物質移動促進のためのポリマー技術の開発」

研究開発期間：平成28年9月27日～平成30年3月31日

研究担当者：藤本 則和

所属研究機関：旭化成（株）

目次

1. 本研究の目的	2
2. 研究開発目標とマイルストーン	3
3. 研究開発実施内容	4
3-1. SB ラテックス添加触媒層, MEA の作成	4
3-2. SB ラテックス添加触媒層の電気化学評価	6
3-3. MEA 組成、電気化学評価条件の改良と改良 SB ラテックスの評価	7
3-4. SB ラテックス内のトルエン拡散係数の測定	10
3-5. まとめ	13
3-6. 今後の課題	13
4. 外部発表実績	15
5. 特許出願実績	15
6. 参考文献	15

図表一覧

図 3. 1. 1	トルエン膨潤性触媒層の設計指針
図 3. 1. 2	SB1 のトルエン・MCH 吸収特性
図 3. 1. 3	SB3 のトルエン・MCH 吸収特性
図 3. 2. 1	各 MEA のトルエン電解水素化評価による限界電流密度の比較
図 3. 3. 1	SB2, 5, 6 添加 MEA のトルエン電解水素化評価結果
図 3. 3. 2	SB5 の添加量低減の効果
図 3. 4. 1	PGSE-NMR による拡散係数測定原理
表 3. 1. 1	SB ラテックス 4 種の分散粒子径、ゲル分率、スチレン比率
表 3. 3. 1	改良 SB ラテックス 2 種の分散粒子径、ゲル分率、スチレン比率
表 3. 4. 1	SB ラテックス中のトルエン・MCH 拡散係数
表 3. 4. 2	限界電流密度から算出した拡散距離の指標値

1. 本研究の目的

再生可能エネルギー利用拡大のためには、変動の大きな風力や太陽光によるエネルギーを貯蔵・輸送するためのエネルギーキャリア技術の確立が必須である。本プロジェクトはトルエン-メチルシクロヘキサン系の有機ヒドライドによる高効率次世代エネルギーシステムの構築を目指す。

本研究開発の特徴は有機ヒドライドの水素化と対となる水の酸化、有機ヒドライドの脱水素と対となる酸素の還元を電気化学システムの応用により高効率かつシンプルなシステムで行うことである。開発する電解槽には、最新鋭の食塩電解工業の技術を取り入れ、最終的には数 m² 級の電極面積、電流密度 0.4 A cm⁻² の電解槽を開発することを目指し、5 年目までに大型化のための基礎技術を開発する。具体的には電解水素化触媒、カソード膜接合体、酸素発生電極、及び電解槽としての開発が必要となる。

トルエンの直接的な電解水素化反応では、水素を経由しないため、理論分解電圧が水のそれに比べて約 0.15 V 低くなる。この有意差を活かす上で、先行プロジェクトにおいて、Pt_{0.75}Ru_{0.25}/C 触媒を用い、100%トルエンを供給した場合に 0.4 A/cm² の電流密度を越えるトルエンの電解還元電流が流れることを明らかにしている。加えてトルエンを高効率で電解する大規模電解システム開発の要素技術開発のうち、電解水素化触媒の開発、特に貴金属系電極触媒の開発、ならびにカソード膜接合体の開発に取り組んできている。

さらに、トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1組成でのトルエン電解水素化において、0.4 A/cm² でファラデー効率95%、トルエンのメチルシクロヘキサンへの転化率95%という目標を達成するためには、電解効率を向上するだけでなく、より低濃度のトルエン液から高電流密度での電解に対応できなければならず、そのためにはファラデー効率の向上、即ち反応の選択性を向上させる技術の開発が重要となる。この課題を解決するためには、電極触媒層内の物質移動を促進する手法や、三相界面を増加させる手法を開発することが必要である。当研究機関では、ファラデー効率を向上させるために、電極触媒層内の物質移動を促進するためのポリマー技術の開発に取り組み、さらに三相界面を増加させるための触媒層構造の開発に取り組む。

2. 研究開発目標とマイルストーン

〈電極触媒層内の物質移動促進のためのポリマー技術の開発〉

項目：カソード触媒層の開発

目標：カソード膜接合体で 0.4 A/cm^2 でトルエンの電解水素化が可能なカソード触媒層の探索

時期：平成 28 年 9 月～平成 30 年 3 月

マイルストーン： 平成29年3月 トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1組成でのハーフセルのトルエン電解水素化で 0.4 A/cm^2 ，ファラデー効率95%、転化率95%を達成するカソード触媒層技術を提案

 平成30年3月 トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1組成の小型電解槽試験で 0.4 A/cm^2 を達成するカソード膜接合体を達成するカソード触媒層を提案

〈カソード膜接合体構造の最適化〉

項目：カソード膜接合体の開発

目標：トルエンの電解水素化で 0.4 A/cm^2 、ファラデー効率 95%を達成する接合体の開発

時期：平成 29 年 4 月～平成 30 年 3 月

マイルストーン： 平成30年3月 トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1組成の小型電解槽試験で 0.4 A/cm^2 を達成するカソード膜接合体。

3. 研究実施内容

3-1. SB ラテックス添加触媒層, MEA の作成

低トルエン (TL) 濃度では、水素化反応の律速段階が電荷移動から物質移動 (拡散) に替わることによる限界拡散電流が観察されたことから、この電流を増大させることが重要であり、(1) 電極触媒表面のトルエン濃度を増大させること、(2) 電極触媒表面と循環トルエン液との間でのトルエン・メチルシクロヘキサン (MCH) の拡散移動を促進すること、(3) 触媒層外へ水を排出促進することが課題である。これらの課題の解決策として、トルエンを選択的に吸収するポリマー (親トルエン性ポリマー: TpP) の添加技術の開発、及びアイオノマーの設計を進めている。

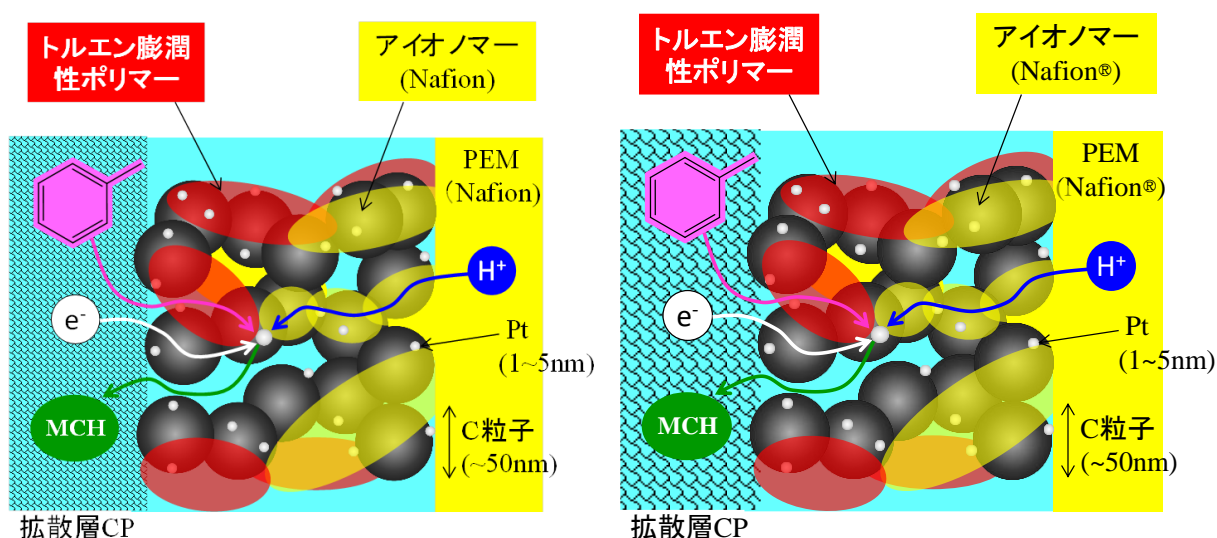


図 3. 1. 1 トルエン膨潤性触媒層の設計指針

図 3. 1. 1 に示すように、芳香族骨格を有するトルエン膨潤性ポリマーがトルエンを選択的に吸収し、逆に MCH を吸収しにくい特性を持つことに着目し、トルエン膨潤性ポリマーを電極触媒層形成のためのインク (触媒+イオノマー+溶媒) に混合することによって触媒層中に分散させる。トルエン膨潤性ポリマーとして、旭化成で事業化している SB ラテックス技術に注目した。SB ラテックスはスチレン (St) とブタジエン (B) の共重合体で、水中にナノ粒径で分散したものであり、以下の制御項目を有する。

粒径 : 小粒径の方が好ましいと予想

SB 比 : St リッチにするほどトルエン選択性が高い

架橋構造 : トルエン・MCH に溶解せずに膨潤し、かつ架橋密度が制御可能

表面官能基 : 表面親疎水性、イオン交換能

ただしここで言う SB 比とは、式 (1) で定義されるラテックス中の St の重量比である。

$$\text{SB 比} = \frac{\text{St 重量}}{\text{St 重量} + \text{B 重量}} \quad (1)$$

上記 SB ラテックスの分散粒径、SB 比、架橋構造、表面官能基等と電極触媒層内の物質移動促進効果との相関性を確かめ、最適なポリマー設計を進めるために下記検討を開始した。

まずは、SB ラテックス 4 種を選択し、大阪府立大学と共同で、分散触媒インク及び MEA の作成検討を開始した。使用した SB ラテックス試作品 4 種の分散粒子径、ゲル分率、スチレンタジエン比率を表 3.1.1 に示す。

表 3.1.1 SB ラテックス 4 種の分散粒子径、ゲル分率、スチレン比率

サンプル名	分散粒子径[nm]	ゲル分率[%]	SB比[%]
SB1	300	99	40~50
SB2	300	90	40~50
SB3	300	79	40~50
SB4	30	n/a	10~20

また、SB1 及び、SB3 のトルエン-MCH 混合液中での吸収特性を図 3.1.2 及び、図 3.1.3 に示す。

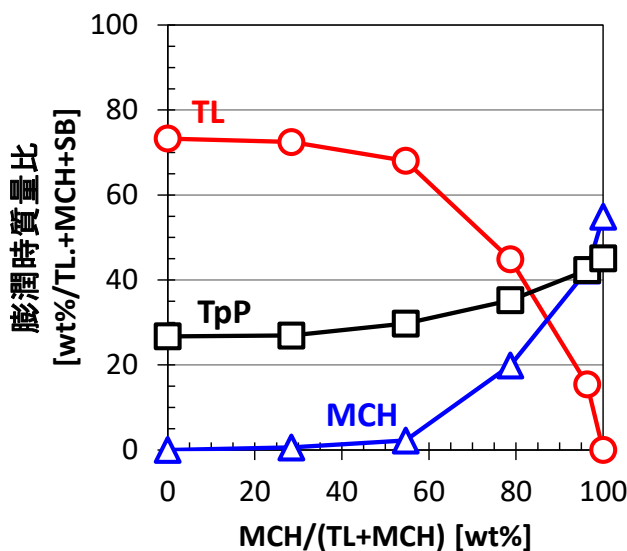


図 3.1.2 SB1 のトルエン・MCH 吸収特性

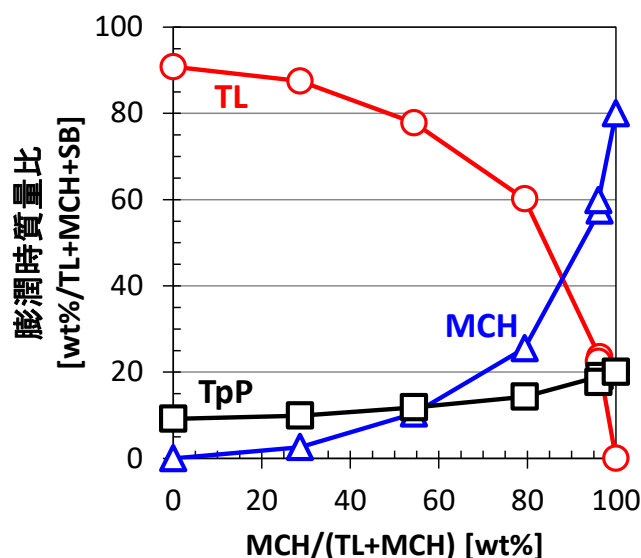


図 3.1.3 SB3 のトルエン・MCH 吸収特性

SBラテックスを電極触媒層内に挿入するために、分散触媒インクを作成する方法をとる。この際、SBラテックスの凝集を防止するために、分散媒体は水であることが必要となる。そのため、旭化成で開発した水分散型のアイオノマーを選択する。また、アイオノマーとの適合性も考慮し、ナフィオンに加え、旭化成で開発した PEM 膜も使用した。

触媒は Pt/C-TKK (田中貴金属工業、TEC10E50E) を用い、マイクロポーラス層付きカーボンペーパー (SIGRACET® GDL 35BC) に触媒インクを塗布し、120°Cで10分間乾燥させ、イオン交換膜に130°C、1Mpaで3分間ホットプレスすることにより、5cm²のMEAを作成した。

3-2. SBラテックス添加触媒層の電気化学評価

得られた各MEAの活性化、およびPt比表面積をAnodeに加湿H₂、Cathodeに加湿N₂を流し、電位範囲0.05~1.2V vs. RHE, 50V/sにより測定した。SB1~4を添加したMEAではPt実行面積は50m²/g前後となり、MEA添加無の66m²/gと比較して小さい結果であったが、従来構成のMEAと比較して有意差は無く、大きな影響は無いものと判断した。

次に、Cathodeにトルエン/MCH溶液(5/95, 10/90)を流し、Pt上のトルエン/MCH被覆率および、電解水素化反応の評価を行った。Pt上のトルエン/MCH被覆率は、いずれのMEAも80%前後であり、有意差は見られなかった。また、いずれの電極でもTafel勾配は40 mV dec⁻¹前後であり、有意差はなく、反応メカニズムは同じと考えられる。以上より、電気化学評価上問題ないことが確認された。

トルエン濃度5%及び10%における限界電流密度をSBラテックス1~4を添加したMEAとSBラテックス添加無のMEAとの比較を図3.2.1で示す。

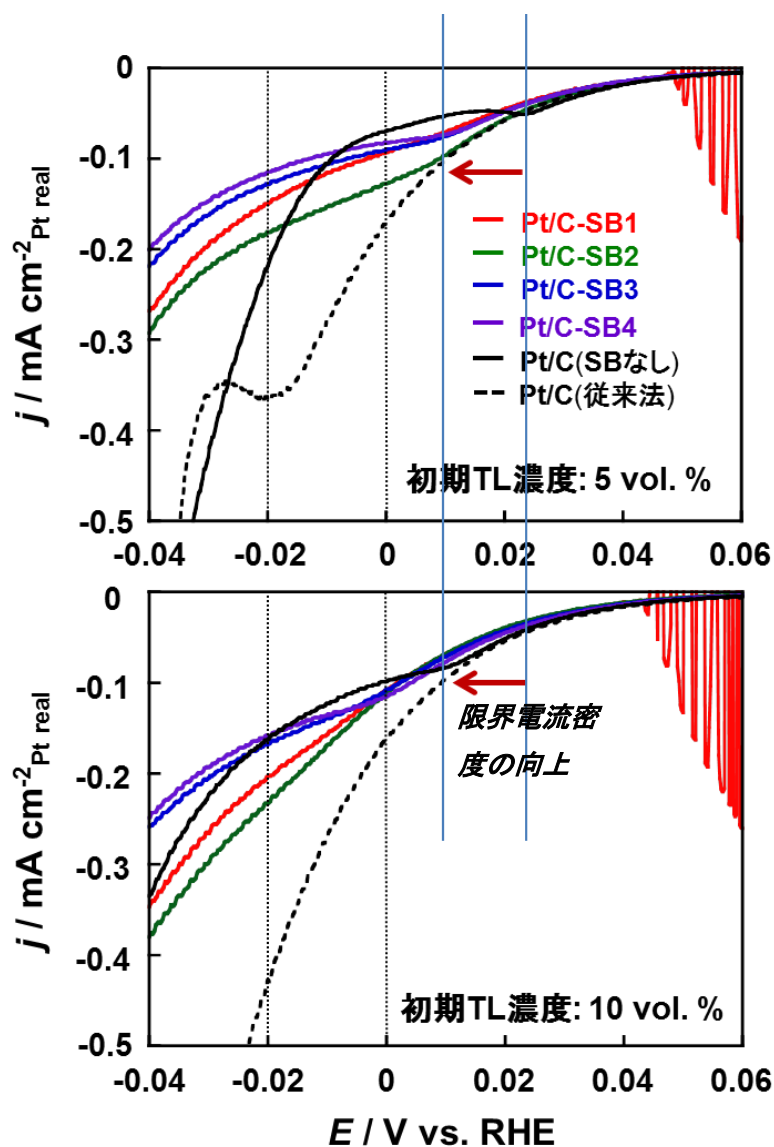


図 3. 2. 1 各 MEA のトルエン電解水素化評価による限界電流密度の比較

SB ラテックス無しの MEA に対し、トルエン濃度 5%における限界電流密度の向上が確認され、トルエン濃度 10%相当の環境で電解できている可能性が示唆された。一方で、従来構成の MEA と比較すると、限界電流密度が低く、分散剤の水洗除去、PEM、Ionomer の EW 等を検討する必要がある。

3-3. MEA 組成、電気化学評価条件の改良と改良 SB ラテックスの評価

以下の内容で、MEA 構成として、PEM、Ionomer を改良し MEA サンプルを作成し、電気化学評価を進めた。

- ・SB ラテックスの改良
粒径：300nm 程度

ゲル分率：80～90% （SB2, 3 をベースに設計）

St：70～90% （トルエン選択吸収性を向上させるために St リッチに設計）

・MEA 構成の改良

PEM：ナフィオン EW1050（NRE-212）に変更

Ionomer：EW720（水分散のため）

Ionomer/CB 比：0.2 に変更

・電気化学評価条件の改良

トルエン水素化前に N₂ パージの実施を追加

上記の MEA 構成の改良及び電気化学評価条件の改良により、従来構成の MEA と同等の限界電流密度をブランクの SB ラテックス無しの MEA で再現できることが確認できた。

SB ラテックスの改良品として、スチレンブタジエン比率を変更した 2 種のサンプル(SB5、SB6)を用意した。これらのスチレンブタジエン比率は 65～70%で 20 ポイント程度増大したものである。

表 3.3.1 改良 SB ラテックス 2 種の分散粒子径、ゲル分率、スチレン比率

サンプル名	分散粒子径[nm]	ゲル分率[%]	SB 比[%]
SB5	200	84	65～70
SB6	400	n/a	65～70

これらの SB ラテックスを用いて MEA 作成、電気化学評価を進めた。結果を図 3.3.1 に示す。

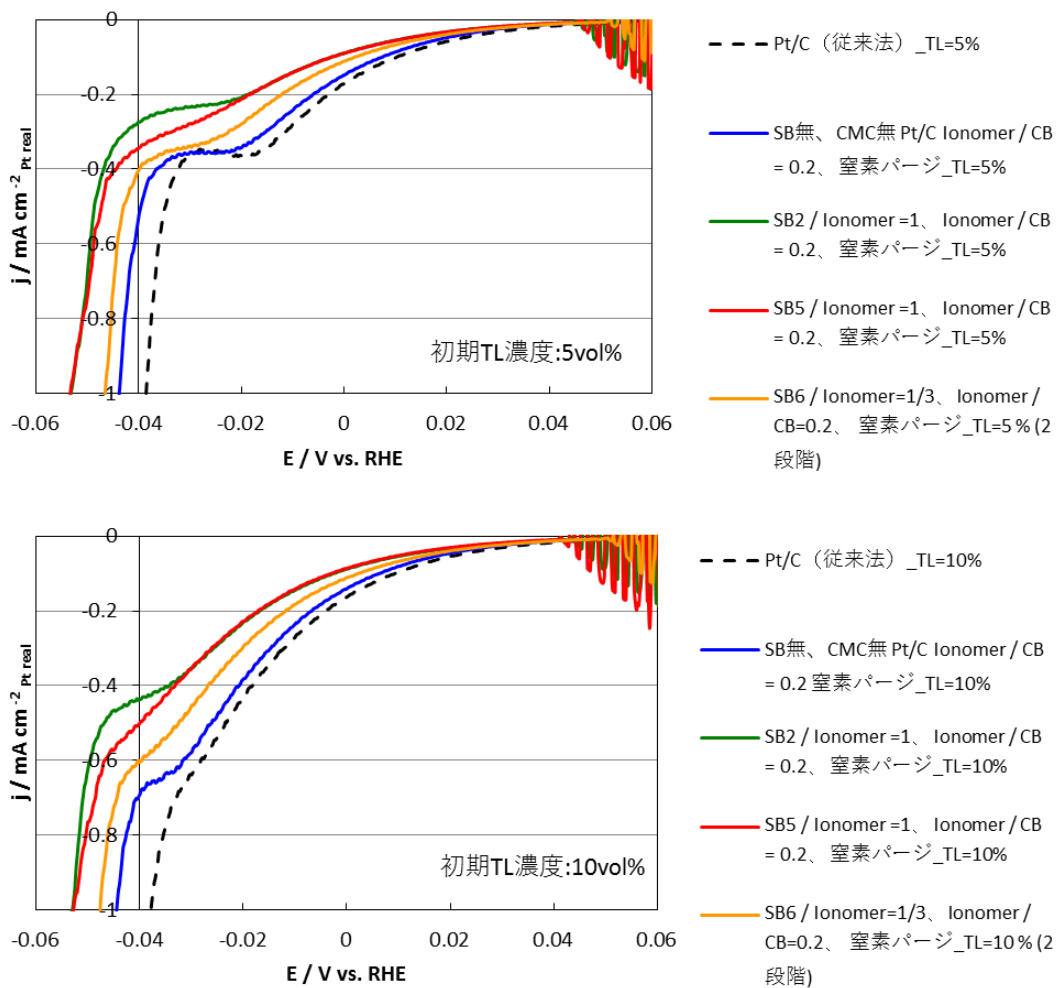


図 3.3.1 SB2, 5, 6 添加 MEA のトルエン電解水素化評価結果

Pt 実効表面辺りの電流密度を比較し、ラテックスを添加した MEA では限界電流密度が卑な電位にシフトしており、限界電流が緩やかになることが確認できる。この結果は前項の結果と同様に、トルエン供給が向上したことを示唆している。この効果は、スチレン比率の高い SB ラテックスの方が顕著に見られた。

MEA 中の SB ラテックス層の状態を最適化させることで、電流値の低下を改善することを目的とし、SB ラテックスの添加量を 1 / 3 に減少させて評価を実施した。結果を図 3.3.2 に示す。

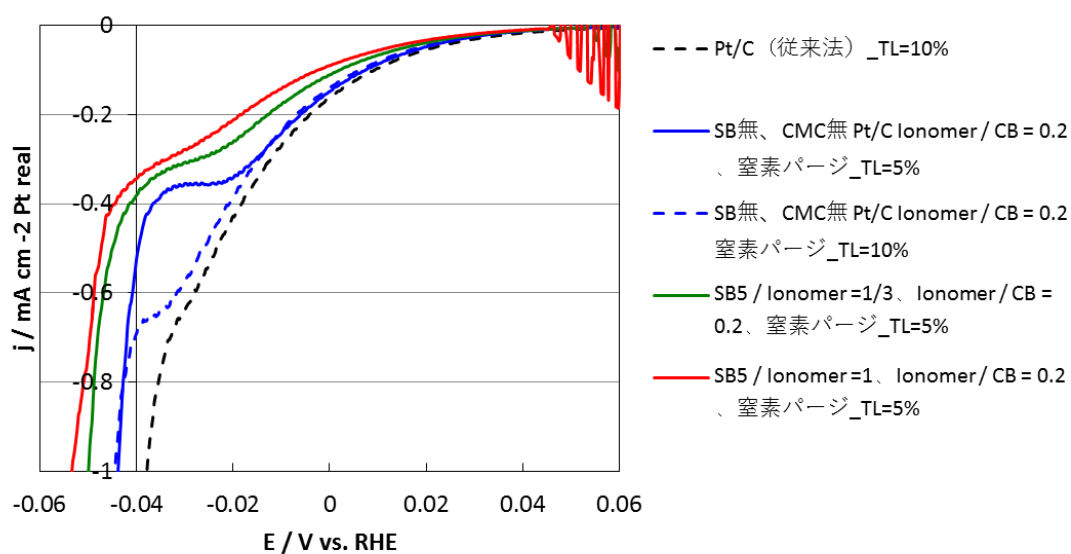


図 3.3.2 SB5 の添加量低減の効果

ラテックス添加量を低減することで、若干の電流量増加が確認されたが、ブランクに対してはまだ低い結果となった。この電流値の低下が、触媒層内の分散状態やSBラテックス内のトルエン拡散係数の低下による可能性が考えられるため、下記に示すPGSE-NMR分析によるトルエン・MCH拡散係数測定を進めた。

3-4. SBラテックス内のトルエン拡散係数の測定

SBラテックスに膨潤したトルエン・MCHの拡散係数を測定し、溶液中における拡散係数に対してどの程度低下しているかを把握するために、PGSE-NMR分析を実施した。PGSE-NMRによる拡散係数測定の原理を図3.4.1に示す。

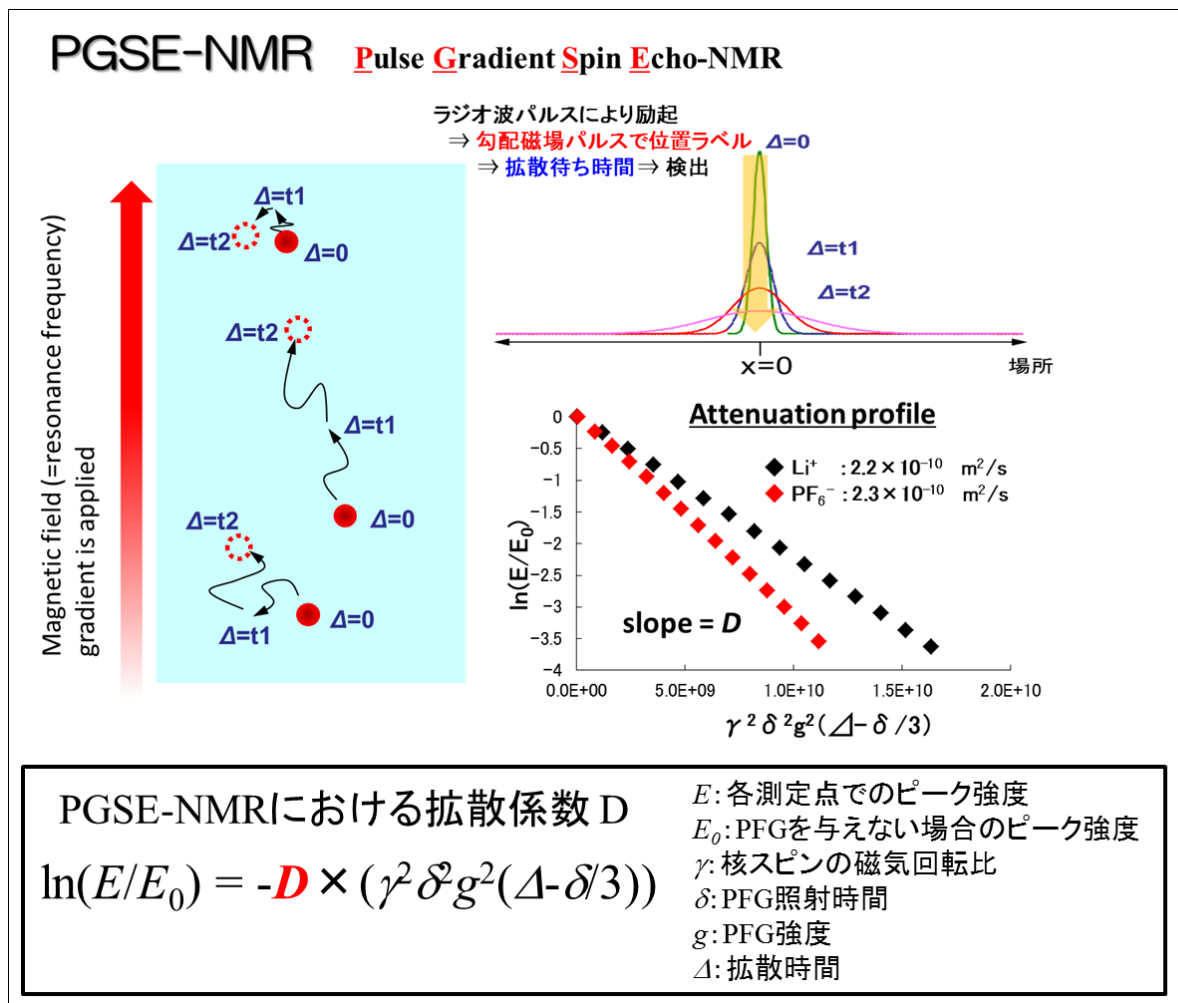


図 3. 4. 1 PGSE-NMR による拡散係数測定原理

乾燥状態の各 SB ラテックスを任意の濃度のトルエン・MCH 混合溶液に浸漬させ、溶液を膨潤した SB ラテックスを取り出し、分析を行った。詳細条件を下記に記す。

■ サンプルング法

1. SBラテックスを1mm角程度にカットする
2. スクリュー瓶にSBラテックス20mgを入れ、トルエン/MCH混合溶液50gに72hr浸漬する
3. 膨潤したSBラテックスを薬包紙に取り出し、試料管に挿入して拡散係数測定

■ PGSE-NMR測定条件

装置： JEOL JNM-ECA400

観測核： ^1H

測定モード： Stimulated Echo法 (bpp led dosy pfg)

測定温度： 30°C

積算回数： 64回×32points

試料管： シゲミ製マイクロ試料管5mm ϕ (DMSO用)

Relaxation delay : 5s

Delta : 1ms
 Large Delta : 20ms
 Grad recover : 0.5ms

得られたトルエン・MCHの拡散係数を表 3.4.1 に示す。

表 3.4.1 SB ラテックス中のトルエン・MCH 拡散係数

	MCH:TL	TL拡散係数 m ² /sec		MCH拡散係数 m ² /sec	
		溶液中	SBラテックス中	溶液中	SBラテックス中
SB2	90:10	2.00E-09	1.10E-09	1.70E-09	8.70E-10
SB5	90:10	1.90E-09	1.10E-09	1.70E-09	8.30E-10
	70:30	2.10E-09	1.40E-09	1.90E-09	1.20E-09
	50:50	2.00E-09	1.50E-09	2.00E-09	1.40E-09
SB6	90:10	2.00E-09	6.90E-10	1.70E-09	5.20E-10

SB ラテックス (SB2, SB5) 中に存在するトルエン・MCH の拡散係数は、トルエン濃度 10w% の時、溶液中の拡散係数に対して、半分程度に低下していることが確認された。この低下は、トルエン濃度を上昇させるに従い溶液中の値に近づく傾向にある。ゲル中の拡散係数は、藤田の自由体積理論 (式 (2)) により説明され、ゲル内のフリーボリュームの減少に応じて低下することが知られている。

$$D = D_0 \exp \left[(1-v) / \{ (1-v) f_{\text{solv}} - f_{\text{solv}}^2 / \beta \} \right] \quad (2)$$

D_0 : 溶液中の拡散係数, v : 溶媒の体積分率, f_{solv} : 自由体積, β : 比例定数

上記の結果は、SB ラテックスのトルエン選択吸収性により、トルエン濃度が高い程膨潤量が増大し、自由体積が大きくなることで説明される。一方、SB6 中の拡散係数は溶液中の拡散係数の 30%程度に減少しており、架橋ゲルの網目構造の大きさが SB2, 5 に比較して小さいと予想される。

SB2 及び 5 では、上記したようにトルエン濃度 10w% の時の拡散係数が半分程度になっているものの、トルエンを選択的に吸収することで、トルエン濃度は電解液の 2~3 倍に増加しており、相対的にはトルエンの供給が加速されてもよいと考えられる。

拡散流束は濃度勾配に比例し、拡散流束 [mol/(m²·sec)] とは単位面積単位時間あたりの目的物理量の移動量であり、フィックの第一法則として、式 (3) で表される。

$$J = -D(dc/dx) \quad (3)$$

D : 拡散係数 [m²/sec], c : 濃度 [mol/m³], x : 距離座標 [m]

限界電流密度がトルエンの供給律速であると仮定すると、Pt 実表面辺りの限界電流密度を MCH の生成速度の上限とすることができ、これがトルエンの拡散流速に相当すると考えることができる。そこで、電気化学評価の結果より得られた MCH の生成速度を、測定した

拡散係数と濃度勾配で除した値を求め、トルエンの拡散距離（供給パス）の長さに対応する指標と考えた。濃度勾配は、Pt 表面が MCH100%とし、SB ラテックス中のトルエン濃度（もしくは、供給するトルエン・MCH 溶液のトルエン濃度）との間を線形に勾配するモデルで計算したもので、あくまでも拡散距離に概ね比例すると考えられる指標値である。算出した結果を表 3.4.2 に示す。

表 3.4.2 限界電流密度から算出した拡散距離の指標値

	トルエン濃度	限界電流密度	MCH生成速度	拡散係数×濃度差	拡散距離の指標値
	(Vol%)	/PtReal(A/m ²)	mol/m ² /sec	mol/m/sec	
SB2	5	2.3	3.97E-06	1.69E-06	0.43
	10	4	6.91E-06	3.04E-06	0.44
SB5	5	2.8	4.84E-06	1.05E-06	0.22
	10	4.1	7.08E-06	1.78E-06	0.25
SB5 添加量減	5	3	5.18E-06	1.05E-06	0.20
	10	5.4	9.33E-06	1.69E-06	0.18
SB無	5	3.6	6.22E-06	9.47E-07	0.15
	10	6.4	1.11E-05	1.91E-06	0.17

拡散距離の指標値を SB ラテックス無しの結果と比較したところ、SB2 を使用した結果では 3 倍近く大きい値となり、トルエンの供給パスが長くなっていると考察できる。SB5 を使用した場合、SB2 に比べ半減している。これはラテックス粒径が 2/3 になった結果、トルエン膨潤層の分散状態や厚みが向上したものと推察でき、ラテックス添加量の低減でさらに改善されたことも同様に考察できる。

以上のことから、SB ラテックス添加により、トルエン濃度の高い環境を実現できているが、拡散係数の低下に加え、供給パスが長くなってしまったことにより、限外電流密度を向上することができなかったと言える。

3-5. まとめ

SB ラテックスをトルエン膨潤層に使用した MEA の評価を通し、トルエン供給律速による限界電流密度の向上の可能性を見出すことができた。膨潤ゲルの網目構造やスチレンブタジエン比率の最適化により、ラテックス中のトルエン拡散係数を向上させ、トルエン膨潤層の分散状態や厚みを最適化することで、さらなる高電流密度運転が可能になる触媒層を実現することが期待できる。目標とした小型電解槽試験の実施には至らなかったが、目標値はグループ内で既に達成できており、今後本技術を付加することで将来の実現可能性を高めることができると考えられる。

3-6. 今後の課題

トルエン膨潤層の分散状態、コーティング厚みの最適化により、トルエン供給パスを短縮することが重要な課題であることが明確になった。また、SB ラテックスの組成、網目構

造を最適化し、膨潤したトルエンの拡散係数を向上させることも重要な課題である。これらを解決することで、トルエン膨潤層の効果を最大化させ、トルエン供給速度を上げることで限界電流密度を向上することが重要である。さらに、水の排出パス設計を進め、より高電流密度運転を可能にすることが本技術の事業化に求められる課題である。

4. 外部発表実績
なし

5. 特許出願実績
なし

6. 参考文献
なし