

燃料分子の選択的分離を可能にするグラフェンバイポーラ膜の開発

Development of a Graphene Bipolar Membrane for Selective Separation of Fuel Molecules

助成年度 令和 6 年度研究助成
助成番号 MZR2024006
研究期間 2024/04/01 ~ 2026/03/31
代表研究者 鄭 サムエル (Samuel Jeong)
筑波大学 数理物質系 物理工学域
共同研究者 なし

キーワード グラフェン、バイポーラ膜、水解離、ギ酸クロソオーバー、イオン選択膜

1. 研究の背景と目的

再生可能エネルギー由来の電力を利用して二酸化炭素 (CO_2) をギ酸などの有用化成品へ変換する電気化学的 CO_2 還元反応は、電力を化学エネルギーとして貯蔵・利用する技術として注目されている。また、得られたギ酸を直接型燃料電池の燃料として利用することにより、 CO_2 を介したエネルギー変換システムへの展開も期待される。

これらの電気化学セルでは、電極間を隔てるイオン交換膜を介して、生成物または燃料分子が反対極側へ移動するクロソオーバーが問題となる (図 1a)。例えばギ酸またはギ酸イオンが対極へ移動すると、望まない酸化反応によるファラデー効率の低下、生成物純度の低下、燃料損失、さらには電極や触媒の劣化を引き起こすとされている^[1, 2]。従来のイオン交換膜では、イオン伝導性を高めるために膜を薄くすると燃料分子の透過が増加し、一方で膜を厚くするとクロソオーバーは抑制されるものの膜抵抗が増加するというトレードオフが存在する。

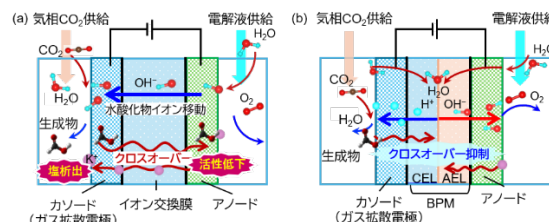


図 1 CO_2 還元セルにおける (a) 従来型イオン交換膜および (b) バイポーラ膜を介したイオン・生成物輸送の模式図。

カチオン交換層 (CEL) とアニオン交換層 (AEL) を接合したバイポーラ膜 (BPM) は、両層の界面で水を H^+ と OH^- へ解離させ、それぞれを両側の反応場へ供給できる。このため、膜全体を横切るイオン輸送に依存せず各電極反応に必要な H^+ および OH^- を供給できることから、燃料分子や生成物のクロソオーバーを抑制する隔膜として有望である (図 1b)。一方、従来の高分子 BPM では CEL/AEL 界面における水解離反応に大きな過電圧を必要とし、高電流密度での運転時には膜電圧の増大によるエネルギー損失が問題となる。

そこで本研究では、原子層厚みを有する二次元材料であるグラフェンをBPM界面へ導入することを着想した。グラフェンにより水解離界面を原子層スケールまで薄膜化することで、膜界面に印加される電位差をナノメートル以下の領域へ集中させ、水解離を促進できると考えた。さらに、グラフェン面自体が分子不透過であることを利用し、透過経路をナノ孔に限定することで燃料分子の移動を抑制できると考えた。加えて、ナノ孔周囲の固定電荷はギ酸イオンに対する静電的な排除効果を与える。

本研究の目的は、異なる極性の官能基で修飾したナノ孔形成グラフェンをBPM界面へ導入したグラフェンバイポーラ膜(G-BPM)を作製し、水解離によるイオン供給の促進とギ酸クロスオーバー抑制とを両立できる膜界面設計の可能性を明らかにすることである。

2. 研究の内容・方法

(1) 官能基修飾グラフェンの合成およびバイポーラ膜化

銅箔を基板とする化学気相成長(CVD)法により、ナノ孔を有するグラフェンを作製した。CVD成長前に銅箔表面へ SiO_2 ナノ粒子を分散塗布し、 SiO_2 粒子が存在する領域でグラフェンの成長を局所的に阻害することによりナノ孔を形成した。また、 SiO_2 粒子分散液の濃度を変化させることで、グラフェン中のナノ孔密度を調整した。

得られたナノ孔形成グラフェンに対して化学的官能基修飾を行った。カチオン交換層(CEL)側に用いるグラフェンには、スルファニル酸、亜硝酸ナトリウムおよび塩酸を用いたジアゾニウム反応によりスルホ基を有する官能基を導入した^[3]。一方、アニオン交換層(AEL)側に用いるグラフェンには、同様の反応を用いてアミノピリジンを導入した後、メチル化試薬による第四級化を行い、正の固定電荷を有する官能基を形成した。

合成後、銅基板を除去して官能基修飾グラフェ

ンを単離し、CEL用グラフェンとAEL用グラフェンを貼り合わせた。さらに、カチオン交換膜 Nafion およびアニオン交換膜 Sustainion を支持層として両側に配置し、Sustainion | AEL 型グラフェン | CEL 型グラフェン | Nafion の積層構造を有するグラフェンバイポーラ膜(G-BPM)を作製した。Nafion および Sustainion は、セルへの組み込みに必要な機械的強度とイオン伝導性を確保するための補強層として用いた。作製したグラフェンについては、走査透過電子顕微鏡(STEM)観察および Raman 分光測定により、ナノ孔構造および官能基導入に伴う構造変化を評価した。

(2) 電気化学測定による水解離性能の評価

作製した G-BPM の水解離性能を評価するため、各種 BPM を H 型電気化学セルの隔膜として組み込み、逆バイアス条件下で電流-電圧測定を行った(図2)。BPM は直径 2 mm の開口部を有するアダプターで挟み込み、有効膜面積を 0.0314 cm^2 とした。CEL 側にカソード、AEL 側にアノードを配置し、カソード側には $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、アノード側には 0.5 M KOH を電解液として用いた。両極には白金ワイヤ電極(各 2.3 cm^2)を使用した。

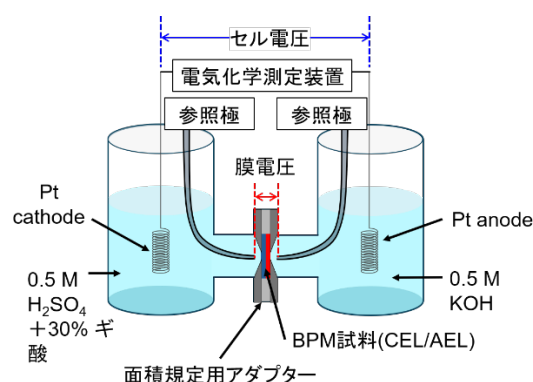


図2 電気化学測定およびギ酸クロスオーバー試験に用いたH型セルの模式図。

電流を段階的に変化させながら電極間のセル電圧を測定するとともに、BPM両側近傍にAg/AgCl参照電極を配置し、ルギン管を介してBPMを横切る膜電圧を測定した。実測電流は有効膜面積で規

格化し、電流密度として評価した。また、高電流密度条件下での安定性を確認するため、 100 mA cm^{-2} で 60 分間の定電流測定を行い、セル電圧の時間変化を記録した。比較対象として、官能基修飾グラフェンを含まず Nafion と Sustainion を接合した自作 BPM、および代表的な市販 BPM である Fumasep FBM を用いた。

(3) ギ酸クロスオーバー試験および定量分析

G-BPM の燃料分子遮断性能を評価するため、H 型セルを用いてギ酸クロスオーバー試験を行った。カソード側電解液に体積濃度 30% となるようギ酸を添加し、 100 mA cm^{-2} の定電流条件下で 1 時間通電した。試験終了後、アノード側電解液を採取し、膜を介して移動したギ酸量を定量した。ギ酸の定量には、バリア放電イオン化検出器 (BID) を搭載したガスクロマトグラフ (GC-BID) を用いた^[3, 4]。

得られたギ酸量から、単位膜面積・単位時間あたりのギ酸移動量をギ酸クロスオーバー速度 ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) として算出した。また、G-BPM、自作 BPM および市販 BPM では膜厚が異なるため、膜厚 L を考慮した比較も行った。具体的には、クロスオーバー速度に膜厚を乗じた値 ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を膜厚補正クロスオーバー指標として算出し、膜厚差を除いた各膜のギ酸遮断性能を比較した。

3. 研究の成果

(1) 官能基修飾グラフェンおよびグラフェンバイポーラ膜の構造同定

SiO_2 ナノ粒子を利用した CVD 成長阻害法により、ナノ孔を有するグラフェンを作製した。官能基修飾後のグラフェンを暗視野走査透過電子顕微鏡によって観察した結果、主として直径 5–10 nm 程度のナノ孔が形成されていることを確認した (図 3a)。この結果は、官能基修飾工程を経た後もグラフェンのナノ孔構造が保持されていた。

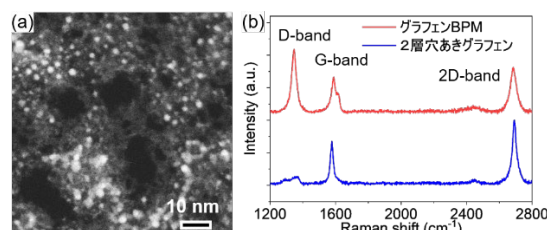


図 3 官能基修飾グラフェンの構造評価。(a) 暗視野 STEM 像、(b) G-BPM および 2 層穴あきグラフェンの Raman スペクトル。

また、CEL 側および AEL 側の官能基修飾グラフェンを貼り合わせた G-BPM について Raman 分光測定を行ったところ、官能基修飾を行っていない 2 層穴あきグラフェンと比較して D/G 強度比が増加した (図 3b)。D-band はグラフェン中の欠陥やエッジ構造に敏感であることから、この変化はグラフェンへの官能基導入に伴う構造変化を反映したものと考えられる。以上より、異なる固定電荷を有する官能基修飾グラフェンを作製し、これらを BPM 界面へ組み込むための基本構造を構築することができた。

(2) グラフェンバイポーラ膜の水解離性能

作製した G-BPM について逆バイアス条件下で水解離性能を評価し、市販 BPM および官能基修飾グラフェンを含まない自作 BPM と比較した。

G-BPM では、市販 BPM および自作 BPM と比較して、同一電流密度を得るために必要なセル電圧および膜電圧が低下した (図 4)。特に水解離が開始する低電流密度領域では、G-BPM は市販 BPM より低い膜電圧で水解離電流が得られた。また、 500 mA cm^{-2} の高電流密度領域においても、G-BPM の膜電圧は市販 BPM より約 2.5 V 低く、自作 BPM と比較しても低い値を維持した。

さらに、 100 mA cm^{-2} で 60 分間の定電流試験を行ったところ、市販 BPM ではセル電圧が約 3.6 V から約 4.1 V へ上昇したのに対し、自作 BPM では約 1.9 V から約 2.4 V へ緩やかに上昇した。一方、G-BPM は約 1.7–1.8 V でほぼ一定に推移し、試験時間を通して最も低いセル電圧を維持した。

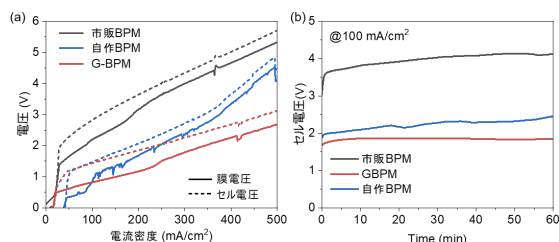


図4 市販 BPM、自作 BPM および G-BPM の水解離特性。(a) 電流密度に対する膜電圧（実線）およびセル電圧（破線）、(b) 100 mA cm⁻²におけるセル電圧の時間変化。

自作 BPM は市販 BPM より薄く、膜厚低減による膜電圧低下が含まれる。しかし膜厚が同程度の G-BPM は自作 BPM よりさらに低い膜電圧を示した。このことから、G-BPM で観測された水解離性能の向上は単なる全膜厚の減少だけでは説明できず、官能基修飾グラフェン界面の導入が水解離抵抗の低減に寄与していることが示された。

G-BPM における水解離促進は、極薄のグラフェン界面へ電位勾配集中に伴う界面電場の増大によるものと解釈している。

(3) グラフェンバイポーラ膜によるギ酸クロソオーバー抑制

次に、G-BPM の燃料分子遮断性能を評価するため、ギ酸クロソオーバー試験を行った。

実測されたギ酸クロソオーバー速度は、自作 BPM、G-BPM、市販 BPM について、それぞれ 73、59、77 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ であり、GBPM が最も低いクロソオーバー速度を示した。G-BPM は、同程度の膜厚を有する自作 BPM と比較してギ酸クロソオーバーを約 19% 低減した。さらに、自作 BPM および G-BPM の膜厚はいずれも約 55 μm であり、市販 BPM (約 160 μm) より大幅に薄いにもかかわらず、G-BPM は市販 BPM と同等以下のクロソオーバー速度を示した。これらの結果から、BPM 界面への官能基修飾グラフェンの導入が、ギ酸透過の抑制に有効であることが示された。

このクロソオーバー抑制には、グラフェンのナノ孔およびその周囲に導入した固定電荷を有する官能基による静電的相互作用や立体障害が寄与した可能性がある。一方、G-BPM では低い膜電圧で水解離が進行しており、イオン供給性能を損なうことなくギ酸クロソオーバーを抑制できることが示された。

4. 結び

本研究では、ナノ孔形成グラフェンへ CEL 側および AEL 側として機能する異なる官能基を導入し、これらを BPM 界面へ組み込んだグラフェンバイポーラ膜を構築した。

作製した G-BPM は、市販 BPM およびグラフェンを含まない自作 BPM と比較して低い膜電圧で水解離を進行させ、高電流密度領域においても低い駆動電圧を維持した。また、同程度の膜厚を有する自作 BPM と比較してギ酸クロソオーバーを約 19% 低減した。さらに、市販 BPM の約 1/3 の膜厚でありながら、市販 BPM と同等以下のギ酸クロソオーバー速度を示した。

以上の結果から、BPM 界面への原子層厚の官能基修飾グラフェンの導入により、水解離性能の向上と燃料分子クロソオーバーの抑制を両立できることが示された。原子層材料を用いた界面設計は、BPM におけるイオン供給性能と分子遮断性能を両立するための新たな膜設計指針になりうる。

5. 今後の研究方向性・課題

本研究では、G-BPM による水解離性能の向上とギ酸クロソオーバー抑制の両立を膜レベルで示した。今後は、グラフェンの層数、ナノ孔径・密度および官能基密度を調整することで、低い膜抵抗を維持しながら、燃料分子の透過をさらに抑制できる膜構造の最適化を進める。また、高電流密度での長時間運転を通して、膜の機械的・化学的安定性や官能基修飾グラフェン界面の耐久性を検証する必要がある。

今後は、G-BPM を実際の CO₂ 還元セルへ組み込み、ギ酸生成効率、生成物クロスオーバー、セル電圧および耐久性を評価する。さらに、官能基やナノ孔構造を制御することで、ギ酸以外の分子・イオンに対する選択性を付与できる可能性もある。本研究で得られた原子層材料を用いた BPM 界面設計を基盤として、CO₂ 電解をはじめ、海水電解、CO₂ 回収、資源分離などへの展開を検討する。

6. 参考文献

- [1] Y. C. Li, Z. Yan, J. Hitt, R. Wycisk, P. N. Pintauro, T. E. Mallouk, Adv. Sustainable Syst. 2(4), 1700187 (2018).
- [2] Q. Xu, S. Liu, F. Longhin, G. Kastlunger, I. Chorkendorff, B. Seger, Adv. Mater. 36(2), 2306741 (2024).
- [3] S. Jeong, T. Ohto, T. Nishiuchi, Y. Nagata, J. Fujita, Y. Ito, Adv. Sci. 10(31), 2304082 (2023).
- [4] S. Jeong, T. Ohto, T. Nishiuchi, Y. Nagata, J. Fujita, Y. Ito, ACS Catal. 11(15), 9962-9969 (2021).

7. 論文・発表

本研究で得られたグラフェンバイポーラ膜の水離特性およびギ酸クロスオーバー抑制に関する成果について、現在、学術論文として取りまとめを進めている。

8. その他

特になし