ナフィオン膜の電解条件下での安定性に及ぼす圧力の影響

道下 浩征^a, 赤堀 敬一^a, 田中 敬二^a, 松本 広重^a, 春田 大蔵^b,
永田 吉憲^b, 山本 壽昭^c, 石原 達己^{a,*}

^a九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡市西区元岡744番地)

^b九州電力株式会社総合研究所 (〒815-8520 福岡市南区塩原2-1-47)

^c株式会社キューキ (〒815-0031 福岡市南区清水4-19-18)

Effects of Pressure on Stability of Nafion Membrane under Water Electrolysis

Hiroyuki MICHISHITA,^a Kei-ichi AKABORI,^a Keiji TANAKA,^a Hiroshi MATSUMOTO,^a
Daizou HARUTA,^b Yoshinori NAGATA,^b Nagaaki YAMAMOTO,^c and Tatsumi ISHIHARA^{a,*}

^aFaculty of Engineering, Kyushu University (744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395, Japan)

^bResearch Center, Kyushu Electric Power Company Limited (2-1-47 Shiobaru Minami-ku Fukuoka 815-8520, Japan)

^cKyuki Company Limited (4-19-18 Shimizu Minami-ku Fukuoka 815-0031, Japan)

Received June 18, 2009 ; Accepted November 14, 2009

In previous study, proton conductivity increased with increasing pressure under water electrolysis, so the effects of pressure on the stability of Nafion 117 have been studied. It was found that conductivity of Nafion 117 drastically decreased at initial few h and then gradually decreased in the following period under electrolysis condition. Decrease in conductivity can be explained by decomposition of Nafion 117. Decomposition of Nafion 117 is accelerated by increasing pressure. Solid state NMR, IR, and Raman spectroscopy suggested that the electrochemical oxidation of sulfo group was occurred at initial period followed by decomposition of CF_n main or side chain. Therefore, initial increase in resistance can be explained by desorption of sulfo group in Nafion 117. Desorption of sulfo group also forms pin hole in Nafion membrane which may cause gas leakage under water electrolysis. Mechanical strength of Nafion membrane is also drastically decreased at initial electrolysis period. Consequently, chemical stability of Nafion 117 may cause serious problem for water electrolysis application and this study reveals that increasing pressure strongly accelerates the decomposition of Nafion 117.

Key Words : Nafion 117 Membrane, Stability, Water Electrolysis, Pressure Effects

1 緒 論

ナフィオン膜は代表的な固体高分子電解質であり、プロトン伝導型の固体高分子膜型燃料電池や水の電気分解に応用が検討されているが、安定性が課題となっている。燃料電池についてはナフィオン膜の安定性について種々の報告が行われている¹⁻⁵⁾。燃料電池への応用においてはナフィオン膜の安定性の確保は重要な課題であり、分解挙動の解析とともに、分解に至る機構についても種々の検討が行われている。燃料電池への応用においてはナフィオンの安定性は加湿度の影響が大きいことが知られているが、別の分解機構として、触媒層におけるカーボンブラック上のPtで水の2電子還元を生じ、H₂O₂が生成し、H₂O₂がナフィオン膜の分解に関与することも報告されている⁶⁻⁸⁾。気化したH₂O₂が膜と触媒層間に拡散し、Fe²⁺などの不純物が存在するとOHラジカルが生成し、ナフィオン膜を攻撃する機構でナフィオンは分解することが報告されている³⁾。一方、水電解へのナフィオン膜の応用も行われているが⁹⁻¹¹⁾、水電解条件下でのナフィオン膜の分

解挙動に関しては十分な検討は行われていないのが現状である。とくに、加圧下での、ナフィオン膜内に侵入した水による分解挙動は検討されていない。

前報では、ナフィオン117膜を用いた水の電気分解に及ぼす加圧の影響を検討した¹²⁾。加圧は化学平衡的にはエネルギー効率に対して負の効果を及ぼすものの、加圧により電解効率はむしろ向上し、これは電解質であるナフィオン117の伝導度が向上するためであることを明らかにした。そこで、短期的には加圧はナフィオン膜を用いる水電解セルの定電流時のセル電圧の低下という正の効果をもたらした。しかし、このような加圧された条件ではナフィオン膜の安定性について大きな課題があり、長期的には種々の負の効果をもちと推定される。とくに加圧下ではナフィオン膜は加水分解を受けやすくなると考えられる。そこで、本研究ではナフィオン膜を用いた水電解セルについて、圧力が長期的な定電流時のセル電圧に及ぼす影響を解明するとともに、ナフィオン117の安定性に及ぼす影響の検討を目的とした。

2 実験

実験には、前報で用いたものと同じ電解セルおよび加圧容器を用いた¹²⁾。電極としてPtおよびPt-Irをそれぞれ、カソードおよびアノードに用いた。Pt-Irアノードとして、出発原料であるテトラアンミン白金(II)クロリド(1水和物) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ と塩化イリジウム $[\text{IrCl}_4]$ をPt:Irのモル比が7:3になるように水溶液中で混合し、ケッチェンブラック(三菱化学製, EC600JD)に蒸発乾固により担持した。金属担持量は30 wt.%とした。カソードには主にPtを用いた。電極は、アノードと同様に、出発原料に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をケッチェンブラックに対して担持量30 wt.%になるように、蒸発乾固した。得られた電極はいずれも H_2 流通下で、573 Kで還元した。得られた電極はバインダーとして、Pt担持炭素に対して10 wt.%になるように、ナフィオン117パウダー2 wt.%と1%ナフィオン溶液を加えて、混合、ナフィオン膜に塗布後(20 mm角)、ホットプレス(393 K, 2 MPa, 10 min)した。アノードへの炭素の使用は酸化を生じる可能性もあるが、電解は室温で、かつセルは水没していることから、実験を行った1000時間程度での電極の見掛けの大きな変化は認められなかった。集電体としてチタンメッシュを用いた。集電体であるチタンメッシュに関して、電極と接する部分以外は短絡防止のためにエポキシ樹脂でコーティングした。電極面積は2 cm × 2 cmとした。ナフィオン膜としてNafion117を使用した。

電解処理や加圧処理がナフィオン膜の安定性へ及ぼす影響は、組成変化とイオン交換容量の変化から測定した。ナフィオン膜の化学的安定性の評価は、30 MPaで125 mA/cm²での定電流における電解を行いながら、所定時間後に高圧容器内からセルを取り出して分析を行った。また、常圧下でも同条件で実験を行った。その後、加圧前後におけるナフィオン膜のスルホ基、またCF₃およびCF₂基への影響を調べるために、ナフィオン膜のFおよびS元素の各電解時間での変化量を測定した。一方、スルホ基量の定量はICPによりイオン交換したNa⁺イオン量を定量して見積もった。実験はナフィオン膜をpH12程度のNaOHに一日浸漬し、スルホ基のプロトンとNa⁺をイオン交換させた後、そのナフィオン膜をHClに、再度、一日浸漬して、プロトンとNa⁺の逆イオン交換をさせた。そのHCl中のNa⁺の濃度をICP測定によって定量し、ナフィオン膜のイオン交換容量の各電解時間での変化を測定した。また、加圧下および常圧下でのそれぞれの電解時間でのナフィオン膜の引っ張り試験を行い、ナフィオン膜の力学的強度に及ぼす加圧効果の影響を検討した。力学的評価はすべて室温で行い、大きさ2 cm × 1 cmの材料を引っ張り試験機(ORIENTEC社製テンシロンRTC-1250)で分析した。ナフィオン膜の構造変化をさらに詳細に検討するために、固体NMR測定を行った。加圧しながら電解を行ったナフィオン膜と、加圧なしで電解を行ったナフィオン膜のサンプルを粉体に切断した。固体NMR測定はブルッカー社製AV-400WBを用い、400 MHzで行った。測定はいずれもCPMASS法によって行った。フッ素に関してはテフロンを標準物質として、Cに関してはグリシンを標準物質として用い、ケミカルシフト値を決めた。ラマン分光は、堀場製作所製のLabRAM HR-800を用い、所定時間電解後に大気圧中で測定した。FT-IR測定は日本分光製IR-660を用いた。

3 結果と考察

3.1 電解特性の経時変化

常圧下、50 mA/cm²での定電流において、100時間までの電流電圧特性における経時変化を測定した(Fig. 1)。電解曲線は電解初期に高電圧側へのシフトが大きく、その後、徐々に低電圧側にシフトし、IV曲線の傾きが大きくなった。そこで、明らかに電解初期に大きな劣化を生じることがわかる。しかし、電解初期において電圧は向上するものの、数時間以降、100時間までは電圧はほとんど変化なく、むしろ電圧はわずかに低減し、内部抵抗は時間とともに減少する傾向があることがわかる。そこで、常圧下ではナフィオン膜を用いた水電解は、初期の数時間を除くと比較的安定であることがわかった。数時間以降の内部抵抗の低下する理由については現在、検討中ではあるが、後に議論するように電解初期にナフィオン膜が分解し、硫酸やフッ酸が生成することから、これらのイオンによる水の伝導度の向上が関与するものと推定している。伝導度の向上する機構については今後、さらに詳細に検討する予定である。

次に、加圧がナフィオン膜を用いる水電解セルの安定性に

Fig. 1 I-V curve of water electrolysis under atmospheric pressure.

Fig. 2 Potential at 50 mA/cm² in water electrolysis as a function of time.

及ぼす影響を検討した。Fig. 2には30 MPaにおける50 mA/cm²での定電流電解における電圧の経時変化を示した。図に示すように加圧下でも、常圧と同様に電解初期に大きな高電圧側へのシフトが認められるとともに、検討を行った550時間にわたって、電圧は初期で上昇し、その後は大きく変化しないことがわかった。常圧下の結果と比較すると、加圧により0 hでは、電圧は低下するので、内部抵抗は電解初期には加圧により低減することがわかる。一方、時間とともに電圧は増加し、内部抵抗が増加した後、ほぼ変化を示さなくなる。常圧下でのデータに比べると加圧下も電圧の増加は同程度の時間まで生じ、その後の変化は緩やかであることがわかる。とくに、加圧下では長期にわたり、電解特性を評価したが、550時間にわたって初期に電圧が増加し、その後は一定になることがわかった。そこで、常圧下と同様に、ナフィオン膜による水電解では、電解初期において内部抵抗が大きく増加するとともに、加圧下では長期にわたって、ゆっくりとセル電圧が増加することがわかった。

加圧下での電解特性におけるIV曲線の傾きおよび電圧軸の切片から求めた見掛けのIR損および見掛けの電極過電圧

Fig. 3 Overpotential and electric resistance under 30 MPa as a function of electrolysis time.

の経時変化をFig. 3に示した。見掛けの電極過電圧〔ここでは最小電解電圧 (Fig. 1中に示すように (近似した直線が電圧軸と交わる電圧) — (理論電解電圧) で定義)〕は、電解初期において大きくなった後、わずかに増加し、550時間にわたってほぼ1.05~1.10 Vの過電圧を示すことがわかる。つまり、電極性能は、電解におけるI-V曲線と同様に電解初期に大きく変化し、電極性能は低下するが、その後は緩やかに低下し、550時間にわたって、安定であることがわかった。これに対して、IV曲線の傾きから見積もられるセルの電気的抵抗は、電解初期に大きくなった後、100時間程度後は電解時間とともに、徐々に増加し、その後はほとんど変化しなかった。そこで、電解初期には電極過電圧の増加および電気的な抵抗の増加により、定電流時のセル電圧は増加し、その後のセル電圧の増加は電気的な抵抗の変化により生じるものと推定される。このようなセル電圧の増加は加圧下においても生じ、加圧下での電解では、電解初期にはセル電圧は低下するが、時間とともにセル電圧はむしろ大きく増加することがわかる。

3.2 ナフィオン膜の化学的安定性の評価

前節で常圧下および30 MPa下のいずれにおいても、電解初期にセル電圧は大きく増加した後に、増加量は少ないながらも、時間とともに徐々に増加し、とくにこのような劣化は、常圧下には比べると30 MPa下では大きくなること示された。そこで、このような電気的な抵抗が増加する理由の検討を目的に、ナフィオン膜の分解挙動について検討した。

定電流で電解を行った後に、ナフィオン膜をセルより取り出し、蛍光X線分析により、フッ素およびイオウ濃度の経時変化を検討し、主鎖およびイオン交換サイトであるスルホ基量の変化を検討した。Fig. 4には常圧下での電解におけるフッ素およびイオウ濃度の経時変化を示した。Fig. 4 (a) に示すように、常圧下においてフッ素濃度は電解時間とともにほぼ直線的に減少し、100時間後には1/8程度の減少が認められた。Fig. 4 (b) に示すように、スルホ基を表すと考えられるイオウの濃度も時間とともに徐々に減少し、100時間後には1/10程度の減少を生じるがわかった。イオウ濃度の減少速度は徐々に減少する傾向にあり、60時間以降はほぼ一定

Fig. 4 Fluoride (a) and sulfur (b) content in Nafion membrane as a function of time of electrolysis under atmospheric pressure.

Fig. 5 Fluoride (a) and sulfur (b) content in Nafion membrane as a function of time of electrolysis under 30 MPa.

となった。

一方, Fig. 5には30 MPa下での電解を行った後のナフィオン膜の組成分析の結果を示した。フッ素濃度とイオウ濃度の大まかな経時変化は先の常圧下のデータとほぼ同じであったが, 同じ100時間での減少量は常圧下に比べると, 30 MPa下では大きくなるのがわかる。また, 常圧下100時間では明確でなかったが, 30 MPa下で1000時間まで電解を行ったところ, フッ素およびイオウ濃度はともに, 1000時間にわたってゆっくりと減少を続けることがわかった。フッ素は電解開始後, 100時間で1/4が減少し, イオウは1/5程度が減少した。また, このようなフッ素とイオウの濃度変化の経時変化を見ると, 分解には比較的, 初期に生じる分解と長期にわたってゆっくりと生じる遅い分解があることがわかる。このようなナフィオンにおける分解に異なる2種類の分解があることは現在まで, 明確に報告されていない。いずれにしても, 水電解に認められる経時劣化は, 主に電極性能の低減ではなく, 電解質であるナフィオン膜の劣化挙動と関係しているものと考えられる。また, 劣化量は加圧により大きくなり, 加圧は分解を加速する効果があることがわかる。

3.3 イオン交換容量の経時変化と加圧効果

水電解における経時劣化は主に, ナフィオン膜の分解挙動と関係していることが示唆された。そこで, ナフィオン膜のイオン交換量を求め, その変化から, ナフィオンのプロトン伝導度の変化を検討した。ナフィオン膜中のプロトン伝導は側鎖のスルホ基量と関係しており, 前節の元素分析で示されたように, イオウ濃度の低下は $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の分解による脱離と考えられる。そこで, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基量をNaの逆定量から求め, イオン交換量の経時変化を測定した。

Fig. 6には常圧下での100時間までの電解後のナフィオン膜のイオン交換容量の変化を示した。大変興味あることに, 電解開始後, 5時間程度にイオン交換容量は大きく低減した後に, やや誤差は多いもののイオン交換容量は100時間まではほとんど低下しないという結果になった。初期の減少量は約1/4程度であり, これは先に議論した定電流時のセル電圧の増減の経時変化の傾向およびイオウ濃度の減少挙動とよく一致している。そこで, 明らかなように, 電解初期にスルホ基は分解により大きな濃度減少とそれに伴うプロトン伝導度

Fig. 6 Ion exchange capacity of Nafion 117 as a function of electrolysis period under atmospheric pressure and 30 MPa.

の低減が生じるものと考えられる。

Fig. 6には30 MPa下でのイオン交換容量の経時変化も併せて示した。加圧下での電解によって, ナフィオン膜のイオン交換容量は, 電解後, きわめて初期の段階で急激に減少し, その後は1000時間にわたって緩やかに減少していることがわかった。また, 常圧下での電解におけるイオン交換容量の低減量は, 30 MPaにおける低減量より少なく, 明らかに加圧はナフィオン膜の分解を加速することがわかる。現在までにナフィオンの分解挙動に関しては主に燃料電池の観点で検討されており, 分解には温度と酸素ラジカルの影響が多いことが報告されており, また系にFeやCuなどの金属が共存すると分解が大きく加速することが報告されている¹³⁾。しかし, 本研究で示すように加圧により, このような大きな分解の促進効果があることは報告がない。水電解条件では H_2O_2 が少量であるが, 生成することが報告されており, H_2O_2 が生成すると, 生成した H_2O_2 から酸素ラジカルやOHラジカルが生成しやすく, これらのラジカルはナフィオンの側鎖を分解することから, 本研究でも初期には H_2O_2 から生成した酸素ラジカルかOHラジカルによりナフィオンは急速に分解するものと思われる。加圧下ではナフィオンは膨潤した状態であ

Fig. 7 ^{19}F -CP/MAS Spectra of nafion membrane after electrolysis at 30 MPa.

り、ラジカル種が容易に内部に侵入し易いので、分解は加速されるものと推定される。

3.4 ナフィオン膜の分解挙動の解析

固体NMRにより、ナフィオン117の分解挙動をさらに検討した。Fig. 7には、125 mA/cm², 30 MPaで定電流電解後のセルから取り出したナフィオン膜のフッ素のNMRスペクトルを示す。ナフィオンのフッ素のNMRでは、-80, -118, -120, -138, -145 ppmにそれぞれ、4つのピークが観測され、Chenらの報告¹⁴⁾からそれぞれ、 2OCF_2 と CF_3 , SCF_2 , $(\text{CF}_2)_n$, $\text{CF}(\text{main chain})$, $\text{CF}(\text{side chain})$ に帰属した。Fig. 7に示すように、100時間までには各ピークはほとんど変化することなく、主鎖および側鎖の CF_n 基は安定に維持されるものと推定される。一方、1000時間後には明らかに分岐部分を表すと考えられる OCF および側鎖の末端を示すと考えられる SCF などのNMRピークが減少しており、主に側鎖の CF_n 基が分解されるものと考えられる。一方、少しわかりにくい、側鎖末端のスルホ基を表すと考えられる SCF に帰属されるNMRピークは60時間後にはすでに減少し始めており、100時間後にはかなり強度が低減することから、末端のスルホ基の脱離は比較的、初期から進行するものと推定された。

次にFig. 8には ^{13}C のNMRスペクトルを示した。炭素のNMRにも118, 110, 104, 100 ppmにそれぞれNMRピークが観測され、それぞれをChenらの報告から 2OCF_2 と CF_3 , $(\text{CF}_2)_n$, $\text{CF}(\text{main chain})$, $\text{CF}(\text{side chain})$ に帰属した¹⁴⁾。炭素のNMRスペクトルも先のフッ素のNMRスペクトルと同様に、100時間まではほとんど変化はなく、100時間までは主鎖および側鎖の分解はほとんど進行しないものと推定さ

Fig. 8 ^{13}C -CP/MAS Spectra of nafion membrane after electrolysis at 30 MPa.

Scheme 1 Molecular structure of Nafion.

れる。一方、1000時間後には側鎖の CF_2 基および主鎖の CF_2 基、および分岐鎖部を表すと考えられる OCF 部の強度が減少していることから、主鎖の分解が開始していることがわかる。

Scheme 1には、ナフィオンの分子構造を示す。NMRの結果から加圧下での電解によって、電解初期にはスキーム中aで表した側鎖末端のスルホ基が分解により脱離するものと推定される。これは先に示した電解初期にイオン交換容量が大きく低減した結果とも一致している。一方、電解時間が長くなると、bまたはcで示した側鎖および主鎖の部分での分解が開始し、構造の崩壊が開始すると推定される。このような構造の崩壊はゆっくりと進むので、電気的な抵抗は時間とともにゆっくりと増加するものと考えられる。以上より、定電流時のセル電圧における初期の大きな増加は主に、ナフィオン中のスルホ基の分解によるものであり、その後のゆっくりした分解は側鎖および主鎖の部分での分解によるものと考えられる。

一方、ナフィオン膜のスルホ基の分解による生成物は

Fig. 9 Fluorine and sulfur concentration in electrolysis water as a function of electrolysis period at 30 MPa.

Fig. 10 Ion chromatograph of water, SO_4^{2-} in standard solution, and ion-exchange water after electrolysis at 30 MPa.

SO_4^{2-} と報告されており、実際に溶液中のフッ素およびイオン成分の経時変化を電解初期についてICPを用いて検討したところ、Fig. 9に示すように電解初期にはフッ素濃度はほとんど変化しないのに対し、データにばらつきは多いものの、電解初期より、溶液中のイオン濃度が増加し、フッ素の濃度変化はほとんど生じないことから、電解初期で生じる分解はスルホ基の部分であるというNMRでの結果を支持する結果となっている。一方、スルホ基が分解した際に生じる化合物は SO_4^{2-} であると報告されており、実際に溶液中の SO_4^{2-} の濃度をイオンクロマトグラフで、分析した (Fig. 10)。この図より明らかなように、 SO_4^{2-} の生成が認められ、その濃度から計算すると、電解前のスルホ基の約1/3が SO_4^{2-} として生成することがわかった。しかし、生成した SO_4^{2-} 濃度とICPで求めた溶液中のイオン濃度は一致せず、ICPで求めたイオンの濃度が多かったこと、イオンクロマトでもフッ素イオンが検出できていることから、スルホ基の分解生成物は SO_4^{2-} のみではなく、一部 CF_2 を伴った形で生成しているものと推定される。一方、このような容量の低下量は先の蛍光X線分析やイオン交換量の減少量とも比較的良く一致しており、電

Fig. 11 FT-IR differential spectrum of Nafion 117 membrane before and after electrolysis at 30 MPa.

Fig. 12 Raman spectrum of Nafion 117 membrane before and after electrolysis at 30 MPa.

解初期に大きなスルホ基量の低下を生じることがわかる。

10時間程度電解を行った後のナフィオン膜のIR測定を行い、分解前後での差スペクトル（分解後－分解前）をFig. 11に示した。Fig. 11に示すように、電解前後のIRの差スペクトルには1750, 1300, 1050, 980 cm^{-1} に変化が認められ、それぞれをTasaka¹³⁾らの報告に基づいてOH, CF_2 か CF_3 や SO_3 , CFとC-O-Cに帰属した。図に明らかなようにスルホ基に対応する SO_3 の対称振動およびC-O-Cまたは CF_2 の対称振動に対応する部分に変化が認められており、先の考察を支持する結果となった。さらにラマン分光法を使用して、電解前後のナフィオン膜の構造変化を分析した。Fig. 12に、加圧下550時間電解前後のナフィオン膜のラマンスペクトルを示す。ナフィオン膜のラマン分光分析によって、385, 430, 730, 800, 970, 1060, 1180, 1300, 1380 cm^{-1} にそれぞれピークが観測され、Chourdakisらの報告¹⁵⁾からそれぞれ SO_3^- , SO_4^{2-} , CF_2 , C-S, C-O-C, SO_3 , C-F, C-CまたはC-F, C-Cに帰属した。電解後のナフィオン膜のラマンスペクトルは電解前のものと比べ全体的にピーク強度が減少しており、特に CF_2 および SO_3 のピークの低下が著しいことがわかり、他の分析結果とよく一致している。

Fig. 13 SEM observation result of Nafion membrane after galvanostatic electrolysis at 30 MPa.

Fig. 14 Mechanical strength of Nafion 117 membrane under galvanostatic electrolysis (125 mA/cm²) at atmospheric pressure and 30 MPa as a function of period.

ナフィオンの分解はOHラジカルやOラジカルによると報告されており、電解時に生じるこれらのラジカル種が、側鎖の酸素の部分または末端のスルホ基の部分切断するものと考えられる。このような分解は加圧により、より顕著に進むことから、加圧により、OラジカルやOHラジカルが生成しやすくなることと、膜内に水が浸入し、高分子が膨潤した状態になることから、より容易に生成したOHまたはOラジカルが膜内に侵入し、ナフィオンの分解が促進されるという結果になったものと考えられる。そこで、加圧はナフィオンの伝導度を向上させるものの、加圧により、ナフィオン膜の分解が促進され、安定性に大きな負の効果を示すことがわかった。加圧下ではナフィオン膜の電気化学的な酸化が生じやすくなり、耐電圧が低下するものと考えられる。

3.5 分解挙動が力学的強度に及ぼす影響

電解により、常圧および加圧下でのナフィオン膜の分解が生じるということがわかったが、これらの分解挙動は単に電気化学的な影響を与え、セルの内部抵抗を増加させるのみでなく、電解質の機械的な強度にも影響を与えると推定される。とくに、Wangらは燃料電池の作動条件でナフィオン膜の分解により気泡状の亀裂が入ることを報告している¹⁶⁾。Wangらの報告しているボイド状の亀裂が入るのであれば、セルは抵抗

が増加するのみでなく、電解質膜の機械的な強度の低下を生じ、水素と酸素のクロスオーバーの可能性がある。SEMにより、加圧下の電解後のナフィオン膜の形状の変化を観察した。Fig. 13に示すように、電解初期にWangらが報告しているのと同様のボイド状の亀裂が観測されるとともに、長時間電解後にはさらに大きな亀裂の発生が認められ、表面の凹凸が顕著になるとともに、膜にピンホールの発生が生じることがわかった。ナフィオンの分解は単純な電気的影響があるばかりではなく、電解により、膜にピンホールが発生するので、水電解では生成した酸素中への水素の混入や水素中への酸素の混入などのクロスオーバーの問題を生じることが予想される。このようなピンホールの発生は水電解により生成したSO₄²⁻が、溶出する際に発生するものであり、比較的、電解の初期より発生することがわかった。

次に、このようなピンホールがナフィオン膜の機械的な強度に及ぼす影響を検討した。Fig. 14には常圧下での所定時間電解後のナフィオン膜の機械的強度の電解時間依存性を示した。サンプル数が少なく、測定点数が各点で一点であり、機械的強度の評価としては信頼性に劣り、かつ、データのばらつきは大きいものの、電解初期において大きな機械的強度の低下を生じることがわかり、前節で述べた分解挙動における電気的性質の変化によく似た時間依存性を示した。一方、Fig. 14中には30 MPaで電解を行った後の、ナフィオン膜の機械的強度の経時変化も示した。Fig. 14の常圧下での結果と比べると、傾向はよく似ており、電解初期の100時間で機械的強度が大きく低下した後に、機械的強度は時間とともに、徐々に低下することがわかった。このようなナフィオン膜の機械的な強度の低下は、電解により発生したボイド状の亀裂に起因するものであり、初期において大きく強度が低下することから、電解初期で起こるスルホ基の分解がおもに亀裂を発生するものと推定している。一方、その後生じる主鎖および側鎖の分解は機械的強度には顕著な影響は及ぼさず、機械的強度はゆっくりと低下することがわかった。また、常圧下と比べると、加圧による強度低下は大きく、これも加圧下での分解が促進される結果とよく一致している。以上より、電解に伴うナフィオン膜の分解は機械的強度の低下やピンホールの発生により、セルの信頼性を大きく低下させることがわかった。

3.4 結言

定電流下でのナフィオン膜を用いたセルでの電解を行い、ナフィオン膜の安定性について以下の結果を得た。

- 1) ナフィオン117は、加圧により、初期伝導度は増加するが、水電解条件ではスルホ基の酸化や側鎖の加水分解が進行しやすく、定電流時のセル電圧は時間とともに増加した。とくに初期の100時間以内の劣化が著しいことがわかった。これは電極特性の低減とともに、電解質の抵抗損が大きくなるために生じることがわかった。このようなセル電圧の増加は加圧下の方が著しく、加圧は長期的な安定性に大きな課題があると推定される。
- 2) ナフィオン117の水電解下での分解には2つの分解機構があり、初期に生じるSO₃²⁻の酸化的分解と考えられる早い分解と、H₂O₂などから発生すると考えられるラジカルによる主鎖および側鎖の分解がゆっくり進行する遅い分解があることがわかった。
- 3) スルホ基の分解により、ボイド状亀裂が発生することか

ら、ナフィオンの機械的強度の低下が生じることがわかった。とくに力学的強度は1000時間後には初期の半分程度まで低下した。

- 4) 電解条件で発生するボイド状亀裂はナフィオン膜にピンホールを形成する危険が高く、ナフィオン膜を用いる水電解セルではこのような膜の分解による水素と酸素のクロスオーバーの危険性があることが示唆された。
- 5) 高分子水電解は、高効率な電解技術ではあるが、今後、加圧下で用いるには高分子電解質の安定性の向上を図る必要がある。

文 献

- 1) M. Aoki, H. Uchida, and M. Watanabe, *Electrochem. Comm.*, **8**, 1509 (2006).
- 2) O. A. Baturina, S. R. Aubuchon, and K. J. Wynne, *Chem. Mat.*, **18**, 1948 (2006).
- 3) M. Aoki, H. Uchida, and M. Watanabe, *Electrochem. Comm.*, **7**, 1434 (2005).
- 4) C. G. Huang, K. S. Tan, J. Lin, and K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 80 (2003).
- 5) S. Mathias, M. Lorenz, N. Wagner, and E. Gulzow, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365**, 106 (1999).
- 6) A. G. Guzman-Gracia, P. N. Pintauro, M. W. Verbrugge, and E. W. Schneider, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 204 (1992).
- 7) H. Wang and G. A. Capuano, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 780 (1998).
- 8) M. Inaba, T. Kibumoto, H. Yamada, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, in *Proc. 10th FCDIC Fuel Cell Symposium, Tokyo, Japan, 13-14 May, 2003*, p. 261.
- 9) Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Liu, and Z. Mao, *Electrochem. Comm.*, **9**, 667 (2007).
- 10) A. Marshall, B. Borresen, G. Hagen, M. Tsypkin, and R. Tunold, *Energy*, **32**, 431 (2007).
- 11) V. Antonucci, A. Di Blasi, V. Baglio, R. Ornelas, F. Matteucci, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga, and A. S. Arico, *Electrochim. Acta*, **53**, 7350 (2008).
- 12) H. Michishita, H. Matsumoto, and T. Ishihara, *Electrochemistry*, **76**, 288 (2008).
- 13) T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **158**, 1222 (2006).
- 14) Q. Chen and K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, **37**, 5995 (2004).
- 15) N. Chourdakis and G. A. Voyiatzis, *J. polym. Sci. Part B, Polymer physics*, **45**, 2509 (2007).
- 16) F. Wang, H. Tang, M. Pan, and D. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 2283 (2008).