平成 17 年度技術賞

受賞論文

PEFC 用イオン交換膜表面物性測定技術の確立 (水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度同時測定)

吉田将之*, 郷本隆之, 仲井和之

日本ベル株式会社 開発部 開発 1 課
〒561-0807 大阪府豊中市原田中 1-9-1

(受理日: 2006 年 8 月 9 日)

要 旨

固体高分子型燃料電池 (PEFC) における高分子電解質膜 (PEM) 開発にとって, 実際に稼動している燃料電池の作動条件に合わせて水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度を測定することは非常に重要である。従来これらの測定を行う場合, それぞれのデータは別々の装置を利用することによって得られていたため, 多大な時間とコストを要していた。また, これらのデータを取得するにあたり安定したデータを取得するための統一的な方法がなく, プロトン伝導度においては湿度 100% 以下での測定や膜を水中につけた後, いつ測定を開始すればよいかという点が明確ではないため, 様々な条件下での膜の特性を高い信頼性を持って正確に評価することが困難であった。そこで当社ではこれらの問題を解決し, PEM の統一的な評価方法を達成すべく, 様々な条件 (測定温度; 298-473 K, 測定湿度; 0-95% RH, 測定圧力; 大気圧-1.0 MPa) での膜の水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度の同時測定装置 (MSB-AD-V-FC™) を開発した。この方法は, 単一チャンバー内で流通式重量法による膜に対する水蒸気収着平衡を確認後, 4 端子による周波数挿引法によりインピーダンスを測定しプロトン伝導度を取得することにより安定かつ再現性の高いデータを取得するというものである。この方法により, イオン交換量の異なる膜や, 厚さの異なる膜の伝導度を平衡状態下で測定することができるだけでなく, 膜の水分平衡収着量および平衡到達時間を同時に把握することができるようになった。また, これらの方法は全自動測定ソフト (BEL-FCE™) で制御されるため, 膜セッティング後, 任意の測定条件設定のみで前処理から測定および結果明示まで全データを取得することができる。

1. 緒言

近年, 燃料電池開発は環境汚染を起さないクリーンなエネルギーであるという観点から全世界規模でますます高

まっている。とりわけ PEFC や DMFC は比較的作動温度が低いという点で自動車用や各電気機器用に用いられており, 今後より高い発電効率及び起電力の増加, さらに長時

*本稿は平成17年度技術賞の研究の内容をまとめたものである。

Masayuki YOSHIDA 工学博士 (熊本大学)

著者紹介

- [略 歴] 1972 年 4 月 北海道札幌市生まれ
1996 年 3 月 熊本大学工学部応用化学科卒業
1998 年 3 月 熊本大学大学院工学研究科修士課程修了
1999 年 4 月 米国サウスキャロライナ大学化学工学科研究員
2001 年 3 月 熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了
2001 年 4 月 日本ベル株式会社技術開発部入社
2005 年 10 月 京都大学大学院工学研究科受託研究員
2006 年 4 月 日本ベル株式会社開発部開発 1 課 (現職)

[専 門] 化学工学 (吸着), 電気化学

[連絡先] 〒561-0807 大阪府豊中市原田中 1-9-1 日本ベル株式会社開発部開発 1 課

E-mail: m.yoshida@nippon-bel.co.jp

間運転を可能にするためには、セルを構成しているより安価で効果的な電極材料（触媒・担持材料）や電解質膜の開発が急務である。特に、電解質膜の水分収着量とプロトン伝導度は、燃料電池の性能を大きく左右する上での重要な支配因子であることが知られている。実際に稼動している燃料電池の作動環境条件に合わせ、高温高圧の湿度条件下において膜に対する水分の平衡収着量とプロトン伝導度特性を正確に評価することが電解質膜開発の鍵となっているが、従来 PEFC 用イオン交換膜のプロトン伝導度を測定するためには、水中でのインピーダンスを測定することにより算出されてきた。従来方法の場合、湿度 100% 以下での測定や膜を水中につけた後、いつ測定を開始すればよいかという点が明確ではないため、様々な条件下での膜の特性を高い信頼性を持って正確に評価することが困難であった。さらに、NEDO の燃料電池・水素技術委員会のまとめによると、現状における各材料の標準的な試験方法の確立が不十分であるという事実がある。当社はこれらの点に着目し、固体高分子電解質膜の評価方法を確立すべく水蒸気収着量及びプロトン伝導度同時測定による上記電池の膜評価方法の提案、確立するため、固体電解質膜評価装置 MSB-AD-V-FC の開発を行った。

2. 装置概要

PEM の水分収着量ならびにプロトン伝導度同時測定装置（MSB-AD-V-FCTM）の外観図（W2500×H1500×D1000）を Fig. 1 に示す。本システムは 3 つの構成、図左よりシステムコントロール部、サンプル測定部、パラメーターコントロール部からなっている。システムコント

ロール部は装置制御用ソフトならびにデータ取得を行い、サンプル測定部にて膜の収着量ならびに伝導度測定を、さらにパラメーターコントロール部にて各測定パラメーターを変更することができる。測定範囲は 25~200℃【測定温度】、大気圧~1.0 MPa【測定絶対圧力】、ならびに 0~95% RH【測定湿度】である。Fig. 2 および Fig. 3 に簡易流路、測定用チャンバーの概念図を示す。予め測定温度にまで加温したチャンバーに加湿した水蒸気を送り込みながら加圧を行う。低温での加湿はバブリング法（Fig. 2 内左上タンク）を用い、高温での加湿は水分を直接気化させた水蒸気を窒素もしくは乾燥空気で希釈する液直接制御法（Fig. 2 内左下タンク）により測定用チャンバー下部へ供給する。全配管ならびに各機器は安定した湿度供給を可能とするため、配管内等での凝縮を防ぐ工夫がなされている。チャンバー内は、重量測定用ならびにインピーダンス測定用の 2 つの膜を設置する。これらの膜はデータ再現性向上のため予め表面についた有機物を過酸化水素水で除去し、希硝酸等により膜をプロトン型しておくことが望ましい。水蒸気収着量測定は上記処理済の膜の重量変化を磁気浮遊天秤（Magnetic Suspension Balance: Rubotherm 社製）により測定（流通式重量法）し、インピーダンス測定には 4 端子による交流インピーダンス法（Frequency Response Analyzer: Solartron 社製）により測定した。これらの測定は全自動ソフトウェア（BEL-FCETM）により可能となっている。具体的には、Fig. 3 のように膜をセッティングし、ならびに上記測定範囲内の任意の測定条件を設定するだけで前処理から測定ならびに結果明示まで自動に行うことが可能である。ソフトウェアイメージを

Fig. 1 External diagram for MSB-AD-V-FC.

Fig. 2 Process flow diagram.

Fig. 3 Chamber for simultaneous measurement of gravimetry and impedance for high functional membrane.

Fig. 4 Software image of BEL-FCE™.

Fig. 4 に示す。

3. 水収着量ならびにプロトン伝導度測定

水蒸気収着量測定ならびにプロトン伝導度測定は Fig. 3 のチャンパー内で同時に測定される。前者は磁気浮遊天秤 (MSB) を用いた流通式重量法により、後者は 4 端子による交流インピーダンス法 (FRA) により行われる。

磁気浮遊天秤の概念図を Fig. 5 に示す。本天秤の特徴は重量測定部 (天秤) がサンプルセル

$$q_n = (W_{MPn} - W_{ZPn}) - (W_{MP0} - W_{ZP0}) \quad (1)$$

と切り離され測定雰囲気さらされないため、高温・高圧下および耐腐食性にすぐれた重量変化測定システムである。試料は天秤に直接吊るされる代わりに電磁石、永久磁

石及びセンサーコイルからなる「磁気サスペンションカップリング」によって結合されている。天秤のフックの下には電磁石が吊るされており、カップリングハウジングの中では、負荷の連結および切り離し機構によって測定試料 (負荷) が永久磁石につながっている。Fig. 5 内左より基準位置 ZP, 測定試料重量測定用の MP1, 測定雰囲気の気体密度測定用 (体積既知のシンカー使用により浮力考慮) の MP2 を表している。本測定においての浮力はそれほど大きな値ではないため MP1 までの測定が可能な仕様の天秤を選択し、浮力の考慮はブランク測定を行うことにより可能となる。Fig. 3 内上部に吊り下げた膜により重量変化を測定するが水蒸気収着量 (q_n) の測定は Eq. (1) により行われる。

式内 0 は前処理 (真空前処理もしくは流通前処理) 直

Fig. 5 Magnetic suspension balance.

後を表し、式内右辺の第2項は前処理直後の膜の平衡重量を表し、 n はある湿度を表し、式内右辺の第1項目でのある湿度における膜の平衡重量を表す。この q_n を前処理直後のサンプル重量で割ることにより重量%表示が可能となる。

一方、Fig. 3 チャンバー内下部にインピーダンス測定用の膜を設置する。Fig. 6 にインピーダンス測定用サンプルホルダーを示す。膜のセッティングはトルク管理を行い、図内4本の端子に電気化学測定器の電流ならびに電圧端子に接続し、交流インピーダンス法により得られる Cole-Cole プロットの実軸より得られるインピーダンス (R) を取得した。通常固体高分子膜における膜抵抗は1 kHz 程度で取得可能であるため弊社測定ソフトにより1 kHz での抵抗を取り込み最終的に Eq. (2)–(4) によりプロトン伝導度 κ (S/cm) を算出した。Eq. (2) 内の B , D , E はそれぞれ電極間距離、膜厚、膜幅を表す。また、Eq. (3) および(4) 内 X は Cole-Cole プロットの虚軸より得られるインピーダンスとなる。

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\frac{B}{10}}{\frac{D}{10^4} \cdot \frac{E}{10}} \quad (2)$$

$$Z = R + Xi \quad (3)$$

$$\tan \Theta = \frac{X}{R} \quad (4)$$

Fig. 6 Sample holder for proton conductivity.

4. イオン交換膜表面物性測定方法の提案

PEM の水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度の同時測定を達成するための予備実験としてプロトン伝導度（インピーダンス測定）の測定開始時の検討を行った。Fig. 7 にチャンバー内の湿度（Y1 軸）ならびに膜の重量（Y2 軸）の経時変化を表している。チャンバー内湿度を 90% RH に設定した直後にインピーダンス測定を開始させた場合 Fig. 7 内左上図のような不安定な Cole-Cole プロットが得られた。一方 90% RH に設定した後しばらく時間経過後同様にインピーダンスを測定すると安定した Cole-Cole プロットが得られた。このときの重量変化を見ると、前者では収着平衡になっておらず、後者では収着平衡に到達していることがわかる。これにより、これまでプロトン伝導度を取得する際にチャンバー内の湿度を一定にした後いつ測定を開始するかという問題が解決できたのと同じに収着速度（平衡時間）を取得することができる。つまり、測定条件設定、安定後、電解質膜の収着平衡を確認した後、周波数挿引を開始させインピーダンスを取得するという方法により伝導度を膜の平衡状態の下で取得することができるばかりでなく、膜の水分平衡収着量（平衡時間）を同時に把握することができた。これにより安定したデータ取得が可能になったばかりでなく測定時間の効率を上げることができた¹⁾。

5. 結果と考察

5.1 圧力・温度・湿度可変に対する収着量ならびに伝導度の影響

Fig. 8 に各湿度に対する Nafion1135 の水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度の関係を表す。本測定はある測定温度と圧力において湿度を可変し、図内（実験）1 から 7 へ膜を付け替えることなく連続測定行った結果である。なお、本データは加湿（0%–5%–10%–30%–50%–70%–90

Fig. 7 Examination of stabilization of Cole Cole plot to time dependency of relative humidity and water vapor absorbed amount (Nafion 1135/373 K/200 kPa).

Fig. 8 Relationship between water vapor adsorption and proton conductivity to Nafion 1135 at various sets of temperature, pressure and relative humidity.

%) 時の各データを取得しその後 0% のガスを流すことで膜を乾燥させ次の実験ステップへ変更させた。既に説明したとおり測定はすべて専用のソフトウェアにより全自動にて行った。実験 1~3 まで吸着量に関しては温度上昇に伴い各相対湿度での水の分圧が高くなるものの吸着量にはほとんど変化は見られなかったが、プロトン伝導度に関し

ては相対湿度 50% 程度から徐々に差が現れ、温度が高いほど高い伝導度が得られた。吸着量はさほど変わらないものの伝導度がこのように温度によって変化するのは温度上昇に伴い水のイオン積が上昇するためプロトン濃度が高くなり結果として伝導度が高くなるものと思われる。次に実験 4 および 5 に関しては温度上昇させ、圧力を上昇させ

Fig. 9 Influence of ion-exchange capacity to adsorption amount and proton conductivity (100°C, 200 kPa) Nafion1135: 0.89 (meq-uiv/g) Nafion1035: 1.01 (meq-uiv/g).

Fig. 10 Dependence of membrane thickness to adsorbed amount and proton conductivity under the same ion-exchange capacity (80°C, 200 kPa) Nafion112: 50 μm, Nafion1135: 88 μm.

た。相対湿度上昇に伴い収着量ならびに伝導度ともに大きくなっている。これは 110°C および 150°C での水の飽和蒸気圧はそれぞれ 140 kPa ならびに 500 kPa であるため、各相対湿度の水の分圧が上昇し結果として膜の保水量とともに伝導度も上昇したといえる。次に実験 6, 7 へと進行させると温度下降に伴い両値はともに減少したが、同条件の実験 3 ならびに 1 には一致せず、若干低い値となった。これはフッ素系の電解質膜のガラス転移温度がおおよそ 120°C であるため、150°C での実験 5 の際膜の劣化が起こり、結果として 150°C にする前後の実験値は一致しなかったと思われる。これは実験後の膜を確認すると、実験前に透明であった膜が茶色く変色しかつサイズが小さくなっていたことから劣化が明らかとなった。

5.2 イオン交換量の違いによる収着量ならびに伝導度の影響

イオン交換量の異なる Nafion1135 (0.89 meq/g) および 1035 (1.01 meq/g) の 2 種類の膜に対して、相対湿度を変化（加湿ならびに降湿）させた場合の水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度のプロットをさせた結果を Fig. 9

に示す。実験は 100°C, 200 kPa の条件で行った。相対湿度上昇に伴い収着量ならびにプロトン伝導度ともに大きくなり、湿度減少に伴い両者はともに小さくなった。1035 は 1135 に比べイオン交換量が 1.13 倍大きいため、各点での吸着量も同程度大きくなった。しかしながら、相対湿度 90% ではほとんど収着量が変わらなかったが伝導度は大きく異なった²⁾。

5.3 膜厚の違いによる収着量ならびに伝導度の影響

膜厚の異なる Nafion112 (50 μm) ならびに Nafion1135 (88 μm) の 2 種類の膜に対して、相対湿度を変化（加湿ならびに降湿）させた場合の水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度のプロットをさせた結果を Fig. 10 に示す。実験は 80°C, 200 kPa の条件で行った。相対湿度上昇に伴い収着量ならびにプロトン伝導度ともに大きくなり、湿度減少に伴い両者はともに小さくなった。イオン交換量は同じであるため水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度は相対湿度 30% まではほぼ変化はないが 50%RH 以降徐々に変化が現れ 90% での 1135 の収着量は 112 のその 15% 程度大きくなり、それと同時にプロトン伝導度も同様の結果を得

Fig. 11 Adsorption amount and proton conductivity to Nafion1035 in changing measurement temperature to various relative humidity.

Fig. 12 Reproducibility of continuous 10 times measurement (Nafion112, 80°C, 200 kPa).

た。この傾向は別測定による定容量法による水蒸気収着量の結果ともよく一致した。

5.4 温度の違いによる収着量ならびに伝導度の影響

Nafion1035の湿度一定条件における温度変化の水蒸気収着量ならびにプロトン伝導度の結果をFig. 11の上図およびFig. 11の下図にそれぞれ示す。実験において湿度は、図内にあるように5%~95%のデータを、測定温度25°C~150°Cまで変化させた。相対湿度上昇に伴い収着量が増し、かつ温度上昇に伴い収着量も上昇した。このことは

絶対湿度の上昇が起因していると考えられる。また、相対湿度の上昇とともに70%程度までは収着量の上昇はおおよそ一定であるが90%RHでのデータを見ると70%から90%RHの湿度上昇率に対する水蒸気収着量は他点のその2倍程度となった。同様に伝導度についても90%RHのデータは他のデータに比べ急激な変化が見られる。さらに、伝導度においては80°C以上で伝導度の傾きが大きく変化しているのを見ると、本PEMを燃料電池用の電解質膜として用いた場合においては低温高湿度運転よりもむしろ

ろ、中温高湿度での運転に適しているのではないかと推察することができる。

5.5 繰り返し測定による再現性の検討

Nafion112 (80°C・200 kPa) における 10–90%RH の加湿、降湿の際のプロトン伝導度ならびに θ 値 (1 kHz) の繰り返し測定 (10 回連続) 結果を **Fig. 12** に示す。

80°C において膜の劣化なく安定かつ再現性の良い伝導度を得ることができた。また、このときの θ 値は 0 度であるため、電解質抵抗のみを取得し、本プロトン伝導度は非常に安定したデータであるといえる。これにより膜の単なる評価だけではなく劣化状況を把握することも可能となった。

6. 結言

これまで PEM の物性取得 (プロトン伝導度および水分収着量) を行うときそれぞれ単独での評価が必要であったが、当社にて確立した全自動同時測定装置により、系内測

定条件安定後、水分平衡量を確認し、プロトン伝導度を取得することで平衡時間 (速度) を取得することができるようになったばかりでなく、より安定かつ再現性の高い両データの取得が可能となった。これにより電解質膜の温度、湿度依存性などを効果的に取得することができ PEFC 用のイオン交換膜の基礎物性を得るための統一的な方法となることが期待できる。

謝辞

本技術に関し貴学会から高い評価を得、技術賞をいただくことができました。関係各位の皆様に対し深く感謝いたしますとともにここに記し謝意を表します。

参考文献

- 1) M. Yoshida and K. Nakai, 2005 Fuel Cell Seminar abstract CD 88.
- 2) 高須芳雄, 吉武 優, 石原達己, 燃料電池の解析手法, 化学同人, 147–148.

Award Paper

Establishment of Evaluation Method for Fundamental Properties of PEM in PEFC (Simultaneous Measurement of Water Vapor Absorption and Proton Conductivity)

Masayuki YOSHIDA*, Takayuki GOMOTO and Kazuyuki NAKAI

BEL JAPAN Inc. Research & Development group
1-9-1 Haradanaka Toyonaka, Osaka, 561-0807, Japan

(Received August 9, 2006)

Abstract

It is very important for development of PEM in PEFC to determine the proton conductivity and water vapor absorption amount. Unfortunately, when investigating these properties for the membranes, each data for them has been gotten by the each instruments and examined them by the researcher in spite of taking too much time. Hence, for the achievement of higher efficiencies to the polymer development, simultaneous measurement system (MSB-AD-V-FC™ by BEL JAPAN Inc.) has been developed to achieve both properties to PEM in PEFC and DMFC under various experimental conditions (Temperature; 298–473 K, Humidity; 0–95%RH, Pressure; atmospheric pressure–1.0 MPa). The upper mix-conditioned run to PEM enables in a single original chamber considering both principles of a gravimetric method for the water vapor absorption and an alternating current impedance method for proton conductivity and automatically proceeds by software, BEL-FCE™. Furthermore, we have found the high stable and reproducibility proton conductivity was achieved after the water vapor absorption equilibrium. We introduce our system as well as suggest the evaluation method for high reproducibility of proton conductivity using the system.