固体高分子形燃料電池 —電解質膜の進展—

固体高分子形燃料電池 (PEFC) やメタノール直接型燃料電池 (DMFC) のプロトタイプが開発され世間を賑わせているが、燃料電池がエネルギー問題・環境問題を解決する真の救世主となりうるためには広範な普及が必要であり、そのためにはよりいっそうの高性能化と低コスト化が達成されなければならない。とくにその心臓部分である高分子電解質膜に関する技術課題は重要であり、従来のフッ素系電解質膜に替わる新材料開発への期待が大きい。本稿では、PEFC 用電解質膜の最近の進展内容について述べる。

宮 武 健 治

1. はじめに

高効率・無公害の発電装置である燃料電池は、エネルギー資源枯渇や地球温暖化、環境汚染などの問題解決に貢献しうる次世代の電源機器として、早期実用化が強く望まれている。とくに、電気自動車や携帯機器、定置用熱電併給システムへの応用が期待されている固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、原理的に高出力密度化や低コスト化が可能であることから、世界的に活発な研究開発競争が展開されている。PEFC の実用化にはいっそうの高性能化と低コスト化が不可欠であり、そのためには以下の新材料の開発が重要課題である。

- 1) 高活性なカソード・アノード触媒
- 2) 低コストで高温作動 (120℃以上) が可能な高分子電解質膜
- 3) 低コストセパレータ
- 4) 燃料改質触媒、改質水素精製 (CO 除去) 触媒

本稿ではこれらの中でも PEFC の心臓部とも呼ぶべき高分子電解質膜に焦点を絞り、筆者らの最近の研究内容を中心に概説する。

2. 高分子電解質膜におけるプロトン伝導

PEFC はよく知られているように、プロトンのみを透過するイオン交換膜を電解質に用い、燃料に水素、酸化剤に酸素を用いて次式の化学反応により電気エネルギーを得る

MIYATAKE, Kenji 山梨大学クリーンエネルギー研究センター (400-8510 甲府市武田 4)・助教授、博士(工学)。1996年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。専門は高分子合成、高分子電解質膜、燃料電池。

Polymer Electrolyte Fuel Cells: Development of Electrolyte Membranes

発電装置である。

したがって高分子電解質膜に求められるもっとも重要な機能は、プロトンの輸送である。プロトンが媒体中を移動する機構は一般的に Grotthuss 機構と Vehicle 機構が知られており、それらを簡単な概念図とともに表 1 に示した。この図でヒトは水分子を、⊕はプロトンを表している。Grotthuss 機構ではプロトンは水分子を介して (水素結合の組み換えによって) 受け渡されることにより移動し、Vehicle 機構では水分子が運搬体 (キャリアー) となりプロトンはヒドロニウムイオンとして移動する。この結果、Grotthuss 機構では Vehicle 機構に比べプロトンの移動速度は速く、活性化エネルギーも小さくなる。酸性水溶液中においては、希薄濃度で Grotthuss 機構、高濃度で Vehicle 機構が優勢であると考えられているが、実際にはこれら 2 つの機構は共在し、その寄与率は温度など他の因子によっても大きく変化する。

含水した酸性高分子電解質膜中におけるプロトン伝導は、おもに Vehicle 機構によって説明されている。100℃以上の高温で PEFC を作動させるためには、いかにして電解質膜中に水分子をとどめておくかが重要な課題である。

表 1 プロトンの伝導機構

	Grotthuss機構	Vehicle機構
概念図		
伝導機構	水素結合の組み換え 酸性基間のプロトンホッピング	ヒドロニウムイオンの移動
プロトン移動速度	大	小
活性化エネルギー	小	大
代表例	dil. HCl H ₃ PO ₄ , CsHSO ₄ イミダゾリウム塩 非水系	含水系 conc. HCl 高分子電解質膜

この課題に対する筆者らのアプローチは後で紹介（4. 炭化水素系高分子電解質膜）するが、非水系でこれを解決しようとする試みも多い。たとえば、リン酸は水分子がなくても水素結合ネットワークと自己解離特性をもつため Grotthuss 機構によるプロトン伝導が可能であるし、 CsHSO_4 は硫酸イオンの配向変化に伴うプロトンホッピングが生起する。これら非水系でのプロトン移動の概念をより耐水性に優れた物質系へ展開しようとする研究がなされており^{1), 2)}、たとえば、イミダゾール誘導体からなるイオン液体は、 120°C 以上でも高いプロトン伝導度を示すことが報告されている。高分子化合物ではないため、それ単体では良好な成膜性は期待できず、高分子化または他のマトリックス基材と併用するなどの工夫が必要である。

3. パーフルオロスルホン酸高分子膜

Du Pont 社の Nafion に代表されるパーフルオロスルホン酸高分子膜は、PEFC 用電解質膜としてもっとも広く研究されている。高いプロトン伝導度と優れた安定性を持ち、これまですでに数多くの実績があり、大量供給できる体制がすでに整っている、などの点で他の膜材料に比べて優れており、今後もこの分野における中心的な位置を占めていくことは間違いない。現在の研究開発動向は、おもに、薄膜化、高温化を目指しながら安定性も向上させようとする試みがなされている。たとえば薄膜化に関しては、強度や寸法安定性を保持させるため、フッ素樹脂 (PTFE) の織布、多孔体、短繊維（フィブリル）などを補強剤として添加することが検討されている^{3)~5)}。プロトン伝導性を損なうことなく高い補強効果が得られており、 $20\ \mu\text{m}$ 程度の膜厚にした場合でも安定な膜特性が確認されている。

他方、高温化に関しては、化学構造を修飾するアプローチがなされている。たとえば、かさ高い疎水性基を導入した三元系共重合体では、ガラス転移温度が従来に比べ数十度向上し、 120°C 低湿条件下での長期運転試験で優れたセル特性が得られている。また、側鎖末端のスルホン酸基をスルホニルイミド基やホスホン酸基にすることにより、耐熱性や酸化安定性が向上するとの報告もある^{6), 7)}。分子量も物性値に大きな影響を与える因子であり、重合度が均一で高い高分子膜では、高温耐性が向上するとされている。また、架橋性モノマーを添加した重合や放射線グラフト法による架橋膜も、積極的に検討されている。

パーフルオロスルホン酸高分子膜の水分管理を解決する方法として、膜中にシリカやチタニアのような固体酸化物の超微粒子を高分散担持することが提案されている（図 1）^{8)~10)}。固体酸化物の保水力により膜中に水分が保持されるため、PEFC を無加湿で運転した場合においても加湿の場合と同等の特性を示す。このため“自己加湿膜”と呼ばれている。さらに触媒（白金）微粒子も担持することにより、膜中に浸透してくる水素と酸素を反応させ、反応分子透過による性能低下と膜の乾燥を防ぐ効果も見いだされて

図 1 通常膜 (a) および自己加湿膜 (b) を用いた PEMFC の概念図

いる。メタノール透過に関しても同様の効果が確認されており¹¹⁾、メタノール直接型燃料電池 (DMFC) への応用も期待される。この触媒添加が膜の寿命にいかなる効果を示すかは、今後より詳細な検討が必要である。

このように、薄膜化、高温化、水分管理のいずれの点においてもかなりの改善がなされてきている。一方、化学的に非常に安定と考えられているパーフルオロスルホン酸高分子膜であっても、低加湿運転時や開回路状態では徐々に劣化することが明らかになってきており、今後、劣化機構の解明といったような安定化が望まれる。

4. 炭化水素系高分子電解質膜

炭化水素系高分子電解質は、古くからイオン交換樹脂として用いられてきた経緯もあり比較的長い歴史をもち、PEFC 用としても数多くの膜材料が検討されている。最近の研究開発動向については、総説論文を参考されたい^{12), 13)}。筆者らはスルホン酸化ポリイミド (SPI) に焦点をあて、高温でも保水性とプロトン伝導性を保持できる膜構造を目的として、その共重合成分の効果を詳細に検討した（図 2）^{14)~20)}。これらいずれの共重合体 (SPI-1~5) も高分子量体 ($M_w > 10^5$) が得られ、極性溶媒に溶解してキャストすることにより強靱な膜とすることができた。SPI 膜は加湿条件下で含水し、その含水率は共重合組成によって著しく変化する。かさ高い共重合成分（フルオレニリデンビフェニル基）を有する SPI-1 膜で見ると、 $x=0$ のときの含水率は 103 wt% であるが、フルオレニリデンビフェ

図2 ポリイミド電解質 (SPI-1~5) の化学構造

図3 ポリイミド電解質膜の含水率

ニル基導入量の増加に伴って含水率は著しく低下 ($x=0.2$ で 20 wt%) した (図3)。スルホン酸基含量が減少してその水和水量が低下するためであるが、さらにフルオレニリデンビフェニル基量を増すと含水率は再び増加して、 $x=0.3$ で極大値 (57 wt%) を示し、その後再び緩やかに減少した。このような現象は非常に特異的であり、フルオレニリデン基の導入により形成する空間に取込まれた水分子 (図4) に由来するものと考えられる。フルオレニリデン基よりも小さな疎水基をもつ SPI-3 ではこの効果はあまり顕著でなく、平面構造のナフチレン基をもつ SPI-2 では含水量の極大値は示さなかった。

SPI 膜は、いずれも高いプロトン伝導度を示す (図5)。とくに $x < 0.5$ の組成の SPI-1 膜は、常温から 120℃ までの温度範囲にわたってパーフルオロスルホン酸高分子膜 (Nafion112) よりも高いプロトン伝導度を示した。また $x > 0.3$ の膜は、100℃ 以上でも伝導度がまったく低下せず、アレニウス型の温度依存性 (見かけの活性化エネルギー: 21 kJ mol⁻¹) を示した。これは上述の含水率で極大を示した組成と一致しており、フルオレニリデン基の効果によって分子間に取込まれた水分子は蒸発しにくいいため、高温での優れた保水性と高いプロトン伝導度が達成されたものと考えられる。SPI-1 ($x=0.3$) のもっとも高いプロト

図4 かさ高い基によって形成される場にと込まれた水分子の概念図

図5 ポリイミド電解質膜 SPI-1 のプロトン伝導度温度依存性

ン伝導度は、120℃において 1.67 S cm⁻¹ であり、同条件で測定した Nafion 膜に比べ 1 桁以上高い値であった。

炭化水素系高分子電解質は安定な芳香族骨格からなるものであっても、フッ素系電解質膜に比べて安定性に劣る。膜の劣化機構については詳細が明らかになっていないが、加水分解や過酸化水素に由来するラジカルの酸化的攻撃がおもな要因と考えられている。したがって、いかにしてプロトン伝導性を損わずに化学的に安定な膜構造を達成するかが炭化水素系膜材料の重要課題となっている。筆者らは、スルホン酸化ポリイミドにおける加水分解安定性を向上させるため、主鎖・側鎖いずれにも脂肪族基を導入した SPI-5 を合成した。脂肪族基はイミド窒素上の電子密度を増大させ、水分子による求核攻撃を抑制することが期待できるからである。SPI-5 は脂肪族基の存在により柔軟性が向上した膜として得られた。140℃の飽和水蒸気中で処理する加水分解安定性の加速試験においては、1 週間後でも膜の外観、強度に変化は見られず、SPI-1~4 と比較して加水分解耐性に優れていた。高温メタノール水溶液中では数千時間後でも溶解や分解は認められず、優れた安定性が確認できた。この SPI-5 膜を用いて膜電極接合体 (MEA) を作製し DMFC 性能を評価したところ、Nafion 膜に比べメタノールの透過が半分程度に抑えられていることからカソード性能が向上し、開回路 ~ 200 mA cm⁻² の電流密度範囲にわたって 30 mV 以上も高いセル電圧が得られた²¹⁾。新型のポリイミド電解質膜を用いて、高出力で高効

図6 ポリエーテル電解質 (SPE-1, 2) の化学構造

率な DMFC 運転が可能であることを実証できた。今後、MEA 作製法や運転条件などの最適化を行い、いっその性能向上と PEFC 運転試験を計画している。

かさ高い置換基導入による高温特性向上効果を他の高分子系においても確認するため、フルオレニリデン基を有するポリエーテル電解質 (SPE-1, 2) を合成した (図6)^{22), 23)}。SPE はその分子構造上、SPI よりもいっそう安定性に優れており、先に述べた加水分解安定性試験条件下で 1 カ月後でも、¹H NMR や IR スペクトル、分子量、イオン交換容量 (IEC)、伝導度に変化は見られなかった。さらに酸化安定性試験 (膜を 80℃ のフェントン試薬溶液に 1 時間浸漬) でも優れた耐性を示し、重量残存率は 90% 以上で IEC にまったく変化がないという結果が得られた。

PEFC 用高分子電解質膜には、高温高湿の運転条件下でも寸法安定性と高い機械的強度が要求される。高加湿 (93% RH) 条件下における Nafion 膜の最大伸び率は、85℃ において 300% 以上、破断強度は 25 MPa 以下であった。120℃ では、伸び率はさらに大きくなり (450% 以上)、破断強度も 18 MPa 以下にまで低下した。SPE-1 膜は IEC が 1.63 meq g⁻¹ と Nafion 膜の約 1.8 倍であるにもかかわらず、85℃ での伸びはわずか 20% 以下であり、高い破断強度 23 MPa を示した。これらの特性は 120℃ においてもあまり損なわれることがなく、SPE-1 膜が高温高湿下で優れた機械特性を有することが明らかとなった。

高分子電解質膜を反応ガスが電気化学的に反応せずに透過すると、燃料の損失ばかりでなく、電池性能が低下することとなる。そこで SPE-1 膜のガス透過性を測定し Nafion112 と比較したところ、80℃ 以上では、SPE-1 膜のガス透過速度は Nafion112 に比べて著しく小さな値となり、水素で約 1/3、酸素においては約 1/10 程度であった。

SPE-1 膜 (IEC=1.14 meq g⁻¹) のプロトン伝導度は 100℃ 以上でも低下せず、140℃ で 0.20 S cm⁻¹ と高い値を保持しており、ポリイミド電解質膜と同様に高温での保水効果が示された。伝導度の経時変化を測定したところ、約 1,000 時間にわたって緩やかな低下が認められるものの、その後は 5,000 時間 (約 7 カ月) 以上ほぼ一定値を維持した。上記加速試験において認められた SPE-1 膜の優れた加水分解安定性が、伝導度の点からも改めて確認された。

5. おわりに

以上、最近の PEFC 用高分子電解質膜材料の進展について、筆者らの研究成果を中心に簡単にまとめた。本分野の研究開発は急展開で進められており、ここに紹介したもの以外にも数多くの材料が提案されている。しかし現時点では、パーフルオロスルホン酸高分子膜以外はいずれも基礎研究の域を脱していない。一方、限られた条件での使用には耐えうる新材料が徐々に開発されてきており、MEA 作製技術の向上や燃料電池性能試験などの評価がなされることにより、燃料電池の真の実用化と普及に貢献することが大いに期待される。

本稿で述べた研究内容は、筆者が所属する山梨大学クリーンエネルギー研究センター燃料電池研究部門 (渡辺政廣教授研究室) において行われたものである。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe: *Chem. Commun.*, 938 (2003)
- 2) M. Yoshizawa, H. Ohno: *Chem. Commun.*, 1828 (2004)
- 3) B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde, D. Zuckerbrod: US Patent 5547551 (1996)
- 4) 吉武 優: *工業材料*, **49**, 31 (2001)
- 5) 寺田一郎: *膜*, **28**, 8 (2003)
- 6) M. Yamabe, K. Akiyama, K. Akatsuka, M. Kato: *Eur. Polym. J.*, **36**, 1035 (2000)
- 7) J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, D. D. DesMarteau: *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 107 (1998)
- 8) M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3847 (1996)
- 9) M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori: *J. Phys. Chem.*, **102**, 3129 (1998)
- 10) H. Uchida, Y. Ueno, H. Hagihara, M. Watanabe: *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A57 (2003)
- 11) H. Uchida, Y. Mizuno, M. Watanabe: *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A682 (2002)
- 12) M. A. Hickner, *et al.*: *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004)
- 13) K. Miyatake, M. Watanabe: *Electrochemistry*, **73**, 12 (2005)
- 14) K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, M. Watanabe: *Chem. Commun.*, 368 (2003)
- 15) K. Miyatake, N. Asano, M. Watanabe: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3901 (2003)
- 16) K. Miyatake, H. Zhou, M. Watanabe: *Macromolecules*, **37**, 4956 (2004)
- 17) K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida, M. Watanabe: *Macromolecules*, **37**, 4961 (2004)
- 18) N. Asano, K. Miyatake, M. Watanabe: *Chem. Mater.*, **16**, 2841 (2004)
- 19) H. Zhou, K. Miyatake, M. Watanabe: *Fuel Cells*, **5**, 296 (2005)
- 20) T. Yasuda, K. Miyatake, M. Hirai, M. Nanasawa, M. Watanabe: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4439 (2005)
- 21) J. M. Song, N. Asano, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe: *Chem. Lett.*, **34**, 996 (2005)
- 22) K. Miyatake, Y. Chikashige, M. Watanabe: *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003)
- 23) Y. Chikashige, Y. Chikyu, K. Miyatake, M. Watanabe: *Macromolecules*, **38**, 7121 (2005)