●特集 安全・安心社会をささえる膜技術：地球の温暖化を防ぐ

FC 高分子電解質膜

谷岡明彦

東京工業大学大学院 理工学研究科 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Polyelectrolyte Membrane for Fuel Cell

Akihiko Tanioka

Tokyo Institute of Technology

The recent development of polyelectrolyte membrane for fuel cell was discussed. Though so many kinds of membranes have been developed the perfluorocarbon type membranes still shows the excellent performance.

Key Words : fuel cell / perfluorocarbon / PEEK / PBI / PI / SPS / membrane degradation

1. はじめに

地球温暖化や石油の枯渇問題は、20世紀後半に享受した我々の豊かで快適な生活を再び不安と危険な時代へと導く可能性がある。水素はこの問題を解決する大きな手がかりになると考えられている。つまりガスとして単純に酸素と反応させ熱を取り出すだけではなく、燃料電池として非常にスマートに電気を取り出すことができるからである。高分子固体電解質を利用した燃料電池は自動車、コジェネレーションシステムへの応用が考えられている。特にコジェネレーションは、現在都市ガス等の炭化水素ガスから水素を取り出し燃料電池に利用することが考えられており、家庭用燃料電池システムとして普及が図られようとしている。一方ノートパソコンや携帯電話等に利用される携帯用燃料電池の実用化も最近に迫っているが、これはダイレクトメタノール燃料電池システム (DMFC) と呼ばれ、メタノール等を直接燃料とするものであるが、最終的には水素と酸素の反応から電気を得ることには変わりはない。

グローブ卿によって1839年発明された燃料電池が初めて実用化されたのは1960年代の米国の宇宙計画においてであるが、この時ジェミニ5号 (1965年) に採用された燃料電池 (出力1 kW) はPEFCでありその隔膜には架橋処理され、スルホン酸基を導入したフェノールホルムアミド共重合体またはスチレンージビニルベンゼン共重合体を使用していたとされている。しかしながら膜劣化により短時間の利用にしか耐えられず、以後はアルカリ型燃料電池に取って代わられることとなった。その後、PEMFCの隔膜としては1970年代から今日までFlemion® (Asahi Glass), Aciplex® (Asahi Chemicals) やNafion® (DuPont) などに代表されるパーフルオロスルホン酸系高分子電解質膜が主流となっている。

パーフルオロスルホン酸系高分子電解質膜とはテトラフルオロエチレンとパーフルオロスルホンエトキシビニルエーテルとの共重合のあと加水分解によって得られた高分子膜である。このタイプの膜の燃料電池への応用は1979年になされ、酸素や過酸化水素ラジカルによる劣化の問題がかなり解決されるに至った。パーフルオロカーボン系イオン交換膜の化学構造は基盤となるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の繰り返し単位やブランチとなるパーフルオロスルホンエトキシビニルエーテルの長さが製造会社により少しずつ異なっている。またPTFE多孔体膜、PTFE織布、PTFEフィブリル膜を補強材として使用し安定した性能を得ることができる。

パーフルオロスルホン酸系高分子電解質膜が他の高分子電解質膜に比べて最も優れている点は、プロトン電導度が極めて高いこと ($\approx 10^{-1}$ S/cm) と耐酸・耐アルカリ性に優れている点である。本膜にはイオンクラスターと呼ばれる直径4 nmのイオン交換基の集合体が存在することが知られている。フッ素系高分子の中にこのような構造を有することが、プロトン伝導性が高く、機械安定性にも比較的優れている原因となっている。現在この膜の最大の問題点は長時間の使用においても劣化が見られることにある。

2. 高分子固体電解質形燃料電池用膜 (PEM) に要求される特性

ところでPEM膜に要求される特性として次の点が上げられる。

- (1) 酸・アルカリ等薬品に対して化学的安定性が高いこと。
- (2) 電解質溶液や電場に対して電気化学的安定性が高いこと。

- (3) プロトンが関与する電気伝導性が高いこと.
- (4) 水の移動性が高いこと.
- (5) 水素や酸素の透過性が低いこと.
- (6) 機械的強度が高いこと.
- (7) コストが低いこと.
- (8) リサイクルが可能であること.
- (9) メタノール等の透過性が低いこと.

(1) から (6) の条件に関してはパーフルオロカーボン系イオン交換膜が十分に満たしている. (3) はパーフルオロカーボン系イオン交換膜の大きな特徴であり, (6) に関しては PTFE 多孔膜やフィブリルと複合化するなど特筆すべき進展が見られる. (7) から (9) に関しては今後に残された大きな課題である. (9) に関してはメタノール等を直接燃料にする場合であり, メタノールの膜内拡散による電流密度低下いわゆるメタノールのクロスオーバーフローが大きな問題となる. この問題を解決するためにはいくつかの新しい提案があるがメタノールと水の分離, イオン交換膜内でのメタノールの挙動を考えると多くの問題が残されている. プロトンの伝導機構を詳細に検討した上での新たな膜材料の合成や, 表面の改質等による膜の複合化を考えるべきである. 改質器の性能が非常に向上しておりガソリンやメタノールから水素を取り出す方法が採用される可能性が高いことからメタノール等の直接燃料方式が問題になるのは自動車やコジェネレーションよりも携帯電話の電源としてであろう. (7) に関しては現在膜のコストが非常に高くできるだけ低コストにすることが望まれている. しかしパーフルオロカーボン系イオン交換膜のコストダウンは製造過程の複雑さから非常に困難さを伴うであろう. 極端な低価格が求められるとハイドロカーボン系の膜を再度見直す必要がある. 低価格であればライフタイムが短くとも問題にならない場合があると言える. (8) に関しては現在は実用化の方に目が向けられておりあまり注意が払われていないが, 燃料電池自動車が一般的に普及したときに大きな問題となるであろう. このことを考えるとハイドロカーボン系のようにできるだけシンプルにリサイクル可能な高分子膜を再度考慮する必要がある.

3. PEMの問題点

パーフルオロスルホン酸系 PEM は燃料電池用高分子膜の中でもっとも劣化が生じにくい膜である. しかしながら本膜もラジカルが存在により劣化するといわれている. 最も分解されやすいところが, パーフルオロスルホンエトキシビニルエーテルに分歧しているカーボンのところである. さらにスルホン酸基の隣も比較的切断されやすい. とところでパーフルオロスルホン酸系高分子電解質膜は製造工程中に PTFE 末端にカルボキシル基が若干生成する. このカルボキシル基の隣も比較的切断されやすい. このようなラジカルとの反応により若干の HF が生じる.

一方炭化水素系高分子電解質膜は比較的低コストで製造可能であるが, ラジカルによる自動酸化劣化のみならず強酸下での加水分解による劣化が生じやすいことから, 長時間使用を行う自動車やコジェネレーションへの適用は非常に困難である. しかし膜に対して様々な改質を行うことができるから, メタノールのクロスオーバー防止がはかり易く, またさほどの超寿命も要求されないことから, ダイレクトメタノールタイプの燃料電池には利用可能であろう. 最近特に注目されている炭化水素系膜として, スルホン化した芳香族ポリエーテルケトン (Sulfonated Poly (ether ether ketone), SPEEK), ポリベンゾイミダゾール (PBI), ポリイミド (PI), シンジオタクチックポリスチレン (SPS) 等がある.

一般に剛直な高分子であるほど T_g は高くなる傾向にあるので, 熱的な安定性を求める場合のポイントの 1 つはベンゼン環の導入にある. PEEK (スルホン化以前) の T_g は 146°C であり, 膜の耐熱性向上という視点からは SPEEK には大きなメリットである. 高度の機械的強度や耐熱性をもつ高分子としてポリベンゾイミダゾール (PBI) の燃料電池への応用もかなり研究されている. ただし, 単体ではその H^+ 伝導度の小さい点が問題であり様々な低分子化合物を含浸したり, スルホン酸基を導入したりといった工夫がなされている. ポリイミド (PI) も PBI 同様, 優秀な熱的特性, 機械的強度, フィルム成型の容易さなどを買われ多くの工業分野に覇権を打ち立てて来た. 従って, PEFC が PI の応用分野の一つとして注目されるのは自然な流れであった. しかしながら, その五員環構造が加水分解を受け易いことやスルホン化物の耐酸・水性が劣ることなどが問題とされてきた. 炭化水素系電解質膜開発のアプローチの多くは, 高分子の化学構造 (一次構造) に基づくものである. しかし, 高分子は一次構造だけでなく結晶構造や相互侵入網目構造など高次構造制御が可能な材料である. 立体規則性を有するシンジオタクチックポリスチレンは低コストで, 機械的安定性にもプロトン伝導性にも優れた電解質膜を作ることができる.

4. おわりに

長期的な視点から, 水素を燃料とする燃料電池は非常に重要な技術である. 今後も様々な高分子固体電解質膜が作られるであろう. しかし現在のところトータルな性能から見てパーフルオロカーボン系イオン交換膜を超えるものは現れていない. イオン交換膜は日本がもっとも得意とする「膜」である. 今後画期的な燃料電池用高分子固体電解質膜の出現を期待すると共にこれまで燃料電池用に研究された新しいイオン交換膜の新たな用途に期待したい.

(Received 14 November 2005;

Accepted 15 November 2005)