●特集 燃料電池用高分子膜の最前線

炭化水素系高分子電解質膜の可能性と問題点

陸川政弘

上智大学理工学部化学科 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1

Possibility and Problems for Polymer Electrolytes Based on Hydrocarbon Polymers

Masahiro Rikukawa

Department of Chemistry, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

This paper presents an overview of the possibility and problems of new proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. Due to their chemical stability, high degree of proton-conductivity, and remarkable mechanical properties, perfluorinated polymer electrolytes such as Nafion®, Aciplex®, Flemion®, and Dow membranes are some of the most promising electrolyte membranes for polymer electrolyte fuel cells. A number of reviews on the synthesis, electrochemical properties, and fuel cell applications of perfluorinated polymer electrolytes have also appeared. While perfluorinated polymer electrolytes have satisfactory properties for a successful fuel cell electrolyte membrane, the major drawbacks to large-scale commercial use involve high cost and low proton-conductivities at high temperatures and low humidities. Presently, one of the most promising ways to obtain high-performance proton-conducting polymer electrolyte membranes is the use of hydrocarbon polymers for the polymer backbone. The present paper attempted to summarize the synthesis, chemical and electrochemical properties, and fuel cell application of new proton conducting polymer electrolytes based on hydrocarbon polymers that have been made during the past decade.

Key words : proton / polymer electrolyte fuel cell / hydrocarbon polymer / high temperature / membrane

1. はじめに

近年の地球環境, エネルギー枯渇問題を背景に, 燃料電池に対する期待が益々増えつつある. とりわけ高分子電解質形燃料電池 (PEFC) に対する期待は大きく, 自動車搭載用燃料電池からマイクロ燃料電池まで幅広い分野で実用化が望まれている. しかしながら, ここ数年多くの実用化研究が行われているが, 実用化を加速するような新たな研究上のブレークスルーは見出されていない. 実

用化に対する課題は, 触媒, セル構成, システム管理などいくつか上げられるが, 画期的な触媒の開発とともに重要な課題は新規な高分子電解質膜の開発と考えられている. 特に低コストな膜, 100℃以上の高温で高いプロトン伝導性を示す膜, メタノールなどの燃料透過性の低い膜の開発はナフィオンに代表されるフッ素系電解質膜だけでは実現しがたく, 実用化または次世代PEFCに不可欠な技術課題と言える¹⁻⁶⁾.

このような背景をもとに, フッ素系電解質膜で

Fig. 1 Chemical structure of polymer electrolyte membranes.

は得られない特性を有する新規な高分子電解質膜の開発を目的に、Fig. 1に示すような多くの高分子電解質膜の研究が行われている。主鎖骨格または側鎖にフッ化物を有する部分フッ素化電解質膜、PTFEなどの多孔質膜に高分子電解質を充填したハイブリッド膜、ゾルゲル法などによりシリカと高分子電解質をハイブリッドした膜などがあるが、最近エンジニアリングプラスチックを基本骨格にした炭化水素系高分子による新規電解質膜の研究事例が多くなっている。それは炭化水素系電解質膜が比較的安価な汎用樹脂やモノマーから容易に合成できることが大きな理由であるが、高いガラス転移温度を有する材料や燃料透過性の低い材料が得られるなどフッ素系電解質膜で得にくい特徴を有していることも、これらの材料の魅力となっている。

では、なぜ炭化水素系電解質膜は未だ実用化しないのであろうか。一つはフッ素系電解質膜の研究に比べて、研究期間と研究者数が圧倒的に少ないために、実用化に必要な十分な基礎データが得られていないためである。もう一つは、骨格が炭

化水素鎖であるために予想される以下の問題点を十分に解決していないためである。

- 1) フッ素系電解質膜に比べ熱的、化学的安定性が低い。
- 2) 極性基の酸強度が低いために高プロトン伝導性が得にくい。
- 3) 機械的強度が低い。
- 4) フッ素系電解質に見られるミクロ相分離構造がないために、水の利用効率が低い。

前者の基礎データの蓄積や炭化水素系電解質膜に適したMEA作製条件や燃料電池運転条件などのシステム設計は、あと5年程度の期間で充分になれるものと予想される。我々は後者の炭化水素系電解質膜に課されている上述の問題点を解決するために、一連の炭化水素系電解質膜を開発した。その中で、まだ一部ではあるが問題の解決方法と実用化のための方法論を構築してきた。本報では、主に上記項目1と2について数件の実例をもとに炭化水素系電解質膜の問題点と実用化のための方法論について報告する。

Fig. 2 Thermal decomposition temperature of S-PPBP and S-PEEK.

2. 炭化水素系電解質膜の熱的，化学的安定性

高分子電解質膜の熱的，化学的安定性がPEFCの信頼性と耐久性を決定するため，おのずと高い安定性が求められている．しかしながら，このスペックは意外に曖昧なもので，ほとんど定量性のないものである．これはPEFCの長期耐久性と高分子電解質膜の熱的，化学的安定性の相関が明らかにされていないためであり，現在は暗黙のうちにフッ素系電解質膜の安定性を標準とする傾向にある．また，安定性の評価法も実際には確立されておらず，多くの場合，熱的安定性にはTG-DTAに代表される熱分解試験が用いられ，化学的安定性はFenton試薬による耐性試験が用いられている．これらの評価方法の信頼性には疑問が残されるが，ここでも一般的な手法ではある上記の測定をもとに報告する．なお，一口にTG-DTA測定やFenton試験と言っても細かい条件は文献や報告によりかなり異なるので注意する必要がある．

テフロンのようにフルオロアルキル鎖を有するフッ素系高分子は，熱的，化学的安定性に優れている．その特性は，フルオロアルキル鎖を主鎖骨格にもつナフィオン類にも受け継がれており，高

Fig. 3 Thermal decomposition temperature of PBI-AS.

い耐久性を有している．一方，芳香族高分子をもとにした炭化水素系電解質では，もともになるエンジニアリングプラスチック自体の熱的安定性は高く，500℃以上の熱安定性を示すものもある．しかし，高プロトン伝導性をもたせるためにスルホン酸基のような極性基を導入するとその熱安定性は低下する．Fig. 2に例としてポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン) (PPBP) をスルホン化 (S-PPBP) したときのスルホン化率と熱分解開始温度 (Td) の関係を示した．スルホン化率の増加に伴い熱分解開始温度は低下し，スルホン化率80mol%ではおよそ250℃まで低下した^{7,8)}．TG-TDA測定後の試料のFT-IRと元素分析の結果，この分解反応は脱スルホン化によるものであることが明らかになった．同様にポリエーテルエーテルケトン (PEEK) やポリエーテルスルホン (PES) をスルホン化したところ (S-PEEK, S-PES)，同じようにスルホン化による熱的安定性の低下が確認された．このように多くのエンジニアリングプラスチックの場合，充分なプロトン伝導性を与える程度にスルホン化すると，その熱分解開始温度は200–350℃程度になる．燃料電池の作動温度を考えると上述の値でも充分な耐熱性と思われるが，熱的安定性を向上させる手法がいくつか試みられている．

Fig. 4 Synthetic route of P-PPBP.

Fig. 5 Thermal decomposition temperature of P-PPBP.

芳香族スルホン酸を酸性水溶液で100–175℃に加熱すると、芳香族スルホン酸は芳香族炭化水素に変化する。これはスルホン化反応の化学平衡が逆方向に移動するからであり、一般に脱スルホン化反応と言われる。したがって、スルホン化反応の逆条件である薄い酸や加熱水蒸気を通じたりすると、容易にこの脱スルホン化反応が起こる。つまりは上述の条件は燃料電池内の高分子電解質膜がさらされている雰囲気と類似しているので、スルホン酸が直接芳香族環に結合している炭化水素系電解質膜ではPEFCの電解質膜として使用していると容易に脱スルホン化反応が起き、燃料電池の耐久性に致命的な影響を与えることが予想される。この問題を解決するために、我々はFig. 1に示

すように、脱スルホン化反応が起こりにくいアルキルスルホン酸基を極性基としてもつ一連の高分子電解質膜を開発した^{9, 10}。Fig. 3に示すように、いずれのアルキルスルホン化ベンズイミダゾールも400℃程度の耐熱性を示し、脂肪族鎖を介してスルホン酸基を導入することで高分子電解質膜の熱的安定性を向上させることを見出した。同様に、脱スルホン化反応を抑制するためにスルホン酸基が結合している芳香族環に電子吸引基を導入する試みも行われている¹¹。

極性基の種類を変えることにより炭化水素系電解質膜の熱的安定性を向上させることも可能である。Fig. 4に示した合成手法により上記のPPBPに高分子反応でホスホン酸基を導入した高分子電解質膜 (P-PPBP) を合成することができる。Fig. 5に示すように、ホスホン酸基はスルホン酸基に見られるような200–300℃程度の加熱による極性基の脱離反応が観察されず、水酸基間の縮合反応と思われる水の脱離が350℃近傍に観察される。このように、スルホン酸基をホスホン酸基に変えることにより電解質膜の耐熱性を100℃程度向上させることができる。現段階では、ホスホン酸基の弱酸性により導電率は 10^{-4} S/cmとあまり高くはないが、イオン交換容量を増加させ、スルホン酸基などの強酸性基を混在することにより導電率の飛躍的な向上が期待できる。

一方、化学的な安定性は前述のようにPEFCに

Fig. 6 Temperature (left) and relative humidity (right) dependence of proton conductivity for S-PPBP and Nafion 115.

よる長期信頼性試験の代用としてFenton試験が多く用いられている。我々は、2ppmの Fe^{2+} を含む3%過酸化水素水溶液を100℃に加熱し、これに高分子電解質膜を浸漬し、浸漬前後の重量変化およびイオン交換容量の変化から膜の化学的安定性を調べた。単純な構造であるS-PPBP膜は、1時間以内に膜の分解が起こり急激な重量減少が観察され、ラジカル耐性とも言える化学的安定性があまり高くなくことが予想される。最も高い熱的安定性を示したアルキルスルホン化ポリベンズイミダゾール類は、その耐熱性を反映して1時間程度ではほとんど重量減少が観測されず、数時間後に数%の重量減少が見られた。したがって、熱的、化学的分解挙動が脱スルホン化反応のように類似の原因による場合、熱的安定性と化学的安定性にはある程度相関関係が見い出せる。一方、ホスホン酸基を有するP-PPBPは、Fenton試薬に対して高い耐性を示し、数時間後でも膜の重量減少は観察されない。これはリン酸基の場合にも見られた現象であり、今後その原因を明らかにする予定である。

このように炭化水素系電解質膜の最大の弱点と考えられている熱的、化学的安定性に関して検討したところ、熱的安定性ではフッ素系電解質膜を

超える特性を有する材料が得られることがわかった。また、化学的安定性はFenton試験から考察すると、いずれの炭化水素系電解質膜もフッ素系電解質膜を超える化学的安定性を示すことはない。しかしながら、アルキルスルホン化やホスホン酸基などの導入によりある程度の化学的安定性の向上が期待できるので、今後は長期燃料電池試験を行い実用に近いレベルの化学的安定性について明らかにする必要がある。

3. 極性基の酸性度とプロトン伝導性

フッ素系電解質膜では、フルオロアルキル側鎖による電子吸引効果により側鎖末端に結合しているスルホン酸は、炭化水素系スルホン酸と比較するとより強い酸として機能する。したがって、イオン交換容量が同じ高分子電解質膜では、フッ素系電解質膜の方が高いプロトン伝導性を発現すると考えられ、炭化水素系電解質膜ではフッ素系電解質膜より高いイオン交換容量の膜を設計する必要が生じる。

フッ素系電解質膜のイオン交換容量は、隔膜としての機械的特性を維持するためにほぼ一定であり、0.9–1.1 meq/g (EW値1100–900) 程度の電解

質膜が多く用いられている。短側鎖型のDow膜は他のフッ素系電解質膜よりイオン交換容量 (1.25 meq/g, EW値=800) が高く、これがDow膜を用いたPEFCの性能向上に結びついている。しかしながら、環化問題や機械的強度の問題などにより現在まで実用化に至っていない¹²⁾。比較的高い機械的強度と高いイオン交換容量を有する電解質膜として、BAM3G膜のような部分フッ素化電解質膜の開発も試みられている¹³⁾。これらに対して、炭化水素系電解質膜はフッ素原子を使わずに機械的強度に優れた電解質膜を得ることができるので、比較的高いイオン交換容量を有する膜を開発することが可能である。また、極性基であるスルホン酸基を高分子反応により後から導入することが可能であるため、容易にイオン交換容量を制御することができる。例えば、S-PPBPでは1-2 meq/g程度 (EW値=1000-500) のイオン交換容量を有する電解質膜が容易に得られる。その含水率およびプロトン伝導率は、イオン交換容量に比例して増大し、Fig. 6 (左) に示すように2 meq/g程度のイオン交換容量を有するS-PPBP膜では、 10^{-1} S/cmオーダーのプロトン伝導性を示す。この値はフッ素系電解質膜の導電率と同等か、それ以上の値であり、機械的強度を損なわずにイオン交換容量を制御できれば、極性基の酸強度によらず実用に十分なプロトン伝導性を電解質膜に付与することができる。つまり、炭化水素系電解質膜のように電解質膜の機械的特性を左右する主鎖骨格を様々に変えることが可能であれば、プロトン伝導性に関しては十分な特性が得られることになる。

しかしながら、炭化水素系電解質におけるイオン交換容量の増加による高プロトン伝導性の確保は、フッ素系電解質に見られない一つの大きな問題を抱えている。Fig. 6 (右) において、ナフィオン115膜とS-PPBP膜の導電率の湿度依存性を比較すると、圧倒的にナフィオン115膜の方がプロトン伝導率の湿度依存性が小さいことがわかる。つまり、電解質膜にとって十分な加湿条件である高湿度下では、ナフィオン115膜とS-PPBP膜とは導電率にほとんど差がないが、低湿度領域ではS-PPBP膜の方が全般的に導電率が低下していること

がわかる。これは、それぞれの電解質膜のマイクロ構造の違いによるものと解釈される。よく知られているようにフッ素系電解質膜では、主鎖の疎水性、側鎖の親水性に起因するマイクロ相分離構造を形成するために、水のクラスターチャネル構造が存在する。この少ない水分子を利用した水のクラスター構造が存在するために、水の利用効率が高く、低湿度下でも高いプロトン伝導性を維持することができる。当然、前項に示したように酸強度の高い極性基を有していることも、低湿度下における高プロトン伝導性に寄与している。これに対して、炭化水素系電解質膜ではフッ素系電解質膜のような明瞭な疎水-親水ドメインによる相分離構造が存在しないために、少ない水分子を凝集させてプロトン伝導経路を形成することが困難になっている。

この炭化水素系電解質膜における欠点は、低加湿度運転や起動時間の短縮には不利に作用することが予想されるので、今後何らかの手法で改善することが望まれる。部分フッ素化した官能基など疎水性の強いユニットを導入することで、この問題点をかなり解決することが可能であるので、高分子電解質の1次構造を含めた、より高次な構造制御が今後必要になる。

4. おわりに

本報告では炭化水素系電解質膜がもっている潜在的な欠点について解説し、我々の研究結果をもとにその解決方法の例を示した。上述の手法のみならず最近多くの試みがなされ、数多くの新規炭化水素系電解質膜が開発されてきている。炭化水素系電解質膜においては、現在PEFCの初期特性評価や簡単な耐久試験などが行われる段階にきているので、今後の飛躍的發展を期待したい。また、個人的にはフッ素系電解質膜と比較して明らかになる欠点を改善する保守的な研究に留まらずに、炭化水素系電解質膜独自の特性を活かした新しい展開にも多くの力を集約したい。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究、ならびに（財）熱・電気エネルギー技術財団の助成によって行っています。

文 献

- 1) Rikukawa M, Sanui K: *Prog. Polym. Sci.*, **25** 1463-1502 (2000)
- 2) 陸川政弘: 「固体高分子型燃料電池用イオン交換膜の開発」, pp.89-120, シーエムシー社 (2000)
- 3) 陸川政弘: 固体高分子型燃料電池, pp.25-35, 技術情報協会 (2001)
- 4) 川原光泰, 陸川政弘: 材料の科学と工学, **39** 84-88 (2002)
- 5) 本間 格: 膜, **27** 118-123 (2002)
- 6) 宮武健治, 渡辺政廣: 膜, **27** 131-138 (2002)
- 7) Ogata N, Rikukawa M: US Patent 5403675 (1995)
- 8) Kobayashi T, Rikukawa M, Sanui K, Ogata N: *Solid State Ionics*, **106** 219-225 (1998)
- 9) Kawahara M, Rikukawa M, Sanui K: *Polym. Adv. Technol.*, **11** 544-547 (2000)
- 10) Kawahara M, Rikukawa M, Sanui K, Ogata N: *Solid State Ionics*, 136-137, 1193-1196 (2000)
- 11) Miyatake K, Iyotani H, Yamamoto K, Tsuchida E: *Macromolecules*, **29** 6969-6971 (1996)
- 12) 木本協司: 「固体高分子型燃料電池用イオン交換膜の開発」, pp.19-58, シーエムシー社 (2000)
- 13) 富家和男: 「固体高分子型燃料電池用イオン交換膜の開発」, pp.61-86, シーエムシー社 (2000)
(受付 2002年9月22日 掲載決定 11月15日)