●特集 燃料電池用高分子膜の最前線

フッ素系高分子電解質膜の開発動向

寺田一郎

旭硝子(株) 中央研究所 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150

Development Trend of Fluorinated Polymer Electrolyte Membrane

Ichiro Terada

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawa-cho, Yokohama, Kanagawa 221-8755, Japan

Development trend of fluorinated polymer electrolyte membrane was reviewed. Membrane characteristics and cell performance of various fluorinated membrane were measured under operating condition of fuel cell. Mechanical properties of PTFE fibril-reinforced membranes developed by Asahi Glass company such as modulus and tear strength were investigated, and compared with non-reinforced membranes. The fibril-reinforced membranes have shown conspicuous improvement while their electric resistance and cell performance were almost same as those of non-reinforced ones. Good durability of the fibril-reinforced membrane has been confirmed in the cell operation at 80°C for 5800 hrs.

Key words : polymer electrolyte/fuel cell/fluorinated polymer/fibril-reinforced membrane/cell performance/durability/elevated temperature operation

1. はじめに

フッ素系高分子電解質膜としては、パーフルオロスルホン酸膜とパーフルオロカルボン酸膜がある。パーフルオロスルホン酸膜は1970年頃に燃料電池用膜としてデュポンにより開発され、数年後に旭硝子が苛性ソーダ製造用膜としてパーフルオロカルボン酸膜を開発している。パーフルオロスルホン酸膜は、初期には燃料電池用として検討されていたが、十分な性能を発現できず、スペースシャトルなどの宇宙用にはアルカリ形燃料電池が採用されることとなった。従ってこの膜はその後燃料電池用途としての基礎的な研究はなされたが、むしろ食塩電解法による苛性ソーダ製造用膜としての研究が先に進み、1980年代半ばから1990年にかけて、パーフルオロカルボン酸膜との2層

膜の形で苛性ソーダ製造用膜が実用化された。その間、燃料電池用膜での展開は遅れていたが、1980年代末にカナダのバラード・パワー・システムズ社が米国ダウ社の開発した短側鎖パーフルオロスルホン酸膜を用いて高性能の燃料電池を開発し、それがきっかけとなって現在の開発競争が始まっている。

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用の電解質膜としては、膜抵抗が小さく、ガス遮断性が高く、耐酸化性および機械的強度に優れたものが求められる。また、水分管理や高出力化の面で有利な薄膜への指向要求があり、また自動車用途の場合にはラジエーター面積の低減が可能な高温使用膜への期待も増大している。これらの要求に対して新規な膜や複合膜、補強膜などが提案されており、本報では固体高分子形燃料電池用のフッ素系高分

Fig.1 Principle of polymer electrolyte fuel cell.

子電解質膜の開発動向をまとめるとともに、当社がNEDOプロジェクトにおいて進めているパーフルオロスルホン酸膜の燃料電池用としての評価方法および結果や開発状況なども合わせて報告する。

2. 燃料電池の原理

PEFCの作動原理図をFig. 1に示す。固体高分子電解質であるフッ素系イオン交換膜の両側に白金を20～55重量%程度担持したカーボンとイオン交換樹脂の混合物からなるガス拡散電極層、さらにその外側にカーボン系材料からなる集電体層（ガス拡散層ともいう）が積層され、アノード側に水素や改質ガス、カソード側に空気または酸素を供給する。アノード側では、触媒の作用で水素がプロトンと電子に解離し、プロトンはアノード触媒を被覆しているイオン交換樹脂、イオン交換膜、カソード触媒を被覆しているイオン交換樹脂と移動しカソード触媒表面へと到達する。一方、電子はカーボン材料および外部回路を介してカソード側へと移動し、カソード触媒表面へと到達する。カソード触媒表面では、これらのプロトンと電子、

Fig.2 Chemical structure of perfluorinated ion-exchange membrane.

さらにカソード側で供給される酸素が反応し水を生成する。このようにイオン交換膜が存在することで水素の酸化と酸素の還元が別の場所でおこり、燃料が持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる。

$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応では燃焼熱は、25℃において286 kJ/molであり、水素-酸素両極間の標準起電力が1.229 Vであることから、取り出せる電気エネルギーを計算すると、237.3 kJ/molであるので、25℃での理想熱効率率は約83%ということになる。しかしながら、実際には膜抵抗や電極の抵抗、接触抵抗などの抵抗損、電極での活性化過電圧、原料ガスの濃度分極から生じる濃度過電圧の影響でこれより小さいものとなる。そこで、これらの抵抗損や過電圧をできるだけ少なくして、高効率でエネルギーを取り出すことが必要とされる。また、カソード電極触媒上では供給される酸素が活性酸素として存在するため、安定的な性能発現のためには耐酸化性に優れた素材が求められる。

3. フッ素系単膜の開発動向

パーフルオロスルホン酸膜は単膜と補強膜に大別できる。単膜に関して現在主に検討されているパーフルオロ系膜の化学構造をFig. 2に示す。テトラフルオロエチレンを主鎖骨格としてパーフルオロビニルエーテルが共重合しており、側鎖末端にスルホン酸基を有する構造である。このような膜としては、デュボンのナフィオン膜、旭硝子のフレミオン膜¹⁻⁴⁾、旭化成のアシプレックス膜⁵⁾、ダウケミカルのだう膜などがある。だう膜は $m=0$ の側鎖が短い特異な構造であり、結晶性が高くガラス転移温度が高くなるが⁶⁾、商業膜としては一

Fig.3 Specific electric resistance of membranes with different ion-exchange capacities.

Fig.5 Effect of ion-exchange capacity on cell performance.

Fig.4 Stress-Strain curves of membranes with different ion-exchange capacities under different temperatures and humidities.

般に入手できないと言われている。図中の x と y の比を変えることでイオン交換容量が変えられ、また製膜の際に厚さを変えることが可能である。その他、パーフルオロ系で機械的特性向上を検討した例として、パーフルオロ系ブロックポリマー^{7,8)} の検討が、また高温対応を狙った試みとしてパーフルオロスルホンイミド⁹⁾ やビスルホンイミド基などで架橋したパーフルオロスルホン酸膜¹⁰⁾ の研究報告がある。

Fig. 2で示されるパーフルオロスルホン酸膜の物性については、燃料電池の使用条件に沿った形で測定することが重要であり、それらの測定結果を

Fig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 3は、各種イオン交換容量 (AR) の異なるサンプルを用いて、80℃で相対湿度を変化させた場合の電気抵抗の変化を測定した結果である。各サンプルとも相対湿度の上昇とともに比抵抗は低下し、95%RH付近ではあまり大きな差はないが、相対湿度の低い領域では高いイオン交換容量のものが比抵抗は低く有利である。また、Fig. 4にAR=1.0および0.91 meq/gの膜について、各種的环境下で引っ張り強度測定した応力-歪み曲線を示す。含水状態の膜を25℃、50%RHで引っ張り強度測定した場合と、燃料電池の実使用条件に近い80℃、50-95%RHで引っ張り

Fig. 6 Effect of membrane thickness on cell performance.

Fig. 8 Schematic figure of fibril-reinforced membrane.

Fig. 7 Water balance during cell performance test using 50 μ m and 30 μ m membranes.

強度測定した場合には強度特性に差が認められる。

Fig. 5およびFig. 6にイオン交換容量と膜厚を変化させ、単セル評価を行った結果を示す。イオン交換容量の増大および膜厚の減少とともに抵抗損(iR損)が低くなることが考えられるが、iR損を差し引いたiRフリー電圧でもイオン交換容量の増大および膜厚の減少とともに電圧の増大傾向が見られた。この現象を解明するために膜厚の異なる膜で発電した場合の水のバランスを測定した。Fig. 7にその結果を示す。電流密度は0.5A/cm²である。水のバランスは電気浸透水と逆拡散水の量に依存し、膜厚50 μ mではアノード側からカソード側へと水が移動するが、30 μ mでは水が逆拡散しやすくなるため水移動は逆方向となっている。従って、イオン交換容量の増大や膜厚の減少によって電圧の増大傾向が見られるのは、抵抗損の減少だけでなく、カソード側で発生する生成水が逆拡

散しやすくなり、カソード側での濃度分極がおこりにくくなるためと推測している。

Fig. 6より薄膜化が電池性能向上に大きな役割を果たすことが明らかであるが、薄膜化は同時に膜強度の低下をもたらす。膜強度向上の手法として膜を延伸することも提案されている^{11,12)}が、補強材を用いると比較的に強度向上が可能となる。そこで次に補強膜について述べる。

4. フッ素系補強膜の開発動向

パーフルオロ系補強膜としては、補強材としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 多孔体を用い、パーフルオロスルホン酸ポリマーを含浸しているゴアセレクト膜^{13~15)}や、PTFE繊維で補強している膜、ポリエチレン (PE) 多孔体やポリプロピレン (PP) 多孔体を補強材として用いる膜^{16,17)}、PTFEフィブリルを用いるフィブリル補強膜^{18~20)}

Table 1 Characteristics of fibril-reinforced Flemion®.

評価項目	ファイブ ril 補強膜 2-4wt% ファイブ ril	非補強膜
交流比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) 80°C, 95%RH	6-7	= 6-7
H ₂ 透過性 ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$)	10×10^{-9}	= 8×10^{-9}
初期弾性率 (kg/mm ²)	9.3	>> 2.8
引き裂き強度 (N/mm)	4~7	>> 0.5

Fig.9 Typical cell performance of fibril-reinforced Flemion®.

が提案されている。PTFE織布補強膜については、織布の厚みを薄くすることが現状では困難であり、膜厚約80 μm 程度が限度である。しかしながら、PTFE多孔体補強膜とPTFEファイブ ril補強膜は薄膜化が可能である。

PTFEファイブ ril補強膜は、PTFE粉末を樹脂中に数%混合分散させ、それを成形薄膜化するもので、20~40 μm 程度の薄膜が容易に得られ、かつ引き裂き強度などハンドリング性が向上する。Fig. 8に概念図を示す。製膜方法に特徴があり、旭硝子が食塩電解用膜で蓄積した膜加工技術を活かして量産可能な薄膜化技術を実現したものである。

Table 1に調製したファイブ ril補強膜の各種物性値を示す。PTFEファイブ rilの添加量は2~4%と低いため交流比抵抗や水素ガス透過性は非補強膜とほぼ同等の特性である。しかしながら強度物性は異なり、引っ張り強度測定における初期弾性率や、

Fig.10 Durability test of fibril reinforced Flemion®.

Fig.11 Cell performance after durability test.

引き裂き強度の向上が認められ、PTFEファイブ ril添加の効果が明らかである。

Fig. 9に80°Cにおける50 μm の非補強膜とファイブ ril補強膜のセル特性を示す。Table 1における結果と同様にPTFE添加量が少量であるため、非補強膜とほぼ同等のセル特性を示した。そこで、このファイブ ril補強膜を用いて連続耐久評価試験を実施した。結果をFig. 10に示す。セル電圧の低下傾向はあるが、セルの内部抵抗、空気極出口ガス中水素濃度は試験範囲内ではほぼ一定であった。5800時間の運転後のセル電圧低下の原因を調べるため、運転後の膜・電極接合体を取り出し、乾燥

Fig.12 Cell performance of fibril-reinforced Flemion® operated at 90°C.

させて再度セルに組み込んで電流－電圧特性を測定した。Fig. 11に耐久試験前後の電流－電圧曲線を示す。上記のように耐久試験後に膜・電極接合体を取り出し乾燥してセル特性を測定すると、試験前の曲線とほぼ同等のものが得られ、このセル電圧の低下は電極の濡れによるものと推測された。

Fig. 12は高温耐久性の要求に対して、フィブリル補強膜を用いて試験した結果である。セル温度は90℃である。測定の約2500時間の範囲内ではセル電圧は安定しているが、開回路電圧は低下傾向にあり、何らかの構造変化が起きているものと考えられる。

5. おわりに

本報では燃料電池用のフッ素系高分子電解質膜の開発動向をまとめた。フィブリル補強膜については既に連続試作装置を導入し、膜厚30 μ m、幅50cmの膜が連続的に製造できることを確認している。

今後、燃料電池システムの実用化が近づくにつれ、さらに長期の耐久性や高温での耐久性などのほかに、コスト低減、水分管理の容易性など、多くの要求が膜に求められることになるが、膜メーカーとしてさらに完成度を高めた高性能、高品質膜の開発に努力していきたいと考えている。

文 献

- 1) Yosida N et al. : *Electrochim. Acta*, **43**(24), 3749 (1998)
- 2) Yoshitake M et al. : *Abstracts 1996 Fuel Cell Seminar*, 509 (1996)
- 3) Yoshitake M et al. : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **575** 213 (2000)
- 4) Yoshitake M et al. : *Proc. 3rd Int. Fuel Cell Conf.*, 125 (1999)
- 5) Wakizoe M et al. : *Proc. 3rd Int. Fuel Cell Conf.*, 121 (1999).
- 6) Tant MR et al. : *ACS Symp. Ser.*, **395** 370-400 (1989)
- 7) 荒木孝之, 岡 憲俊: 特開平11-329062 (1999)
- 8) 荒木孝之, 岡 憲俊: 特開2000-200616 (2000)
- 9) DesMarteau DD et al. : *Proc. 3rd Int. Fuel Cell Conf.*, 129 (1999)
- 10) 川角昌弥, 森本 友: 特開2000-188013 (2000)
- 11) 川角昌弥, 神谷厚志: 特開平11-354140 (1999)
- 12) 神谷厚志: 第10回ポリマー材料フォーラム予稿集, 251 (2001)
- 13) Bahar B et al. : *Abstracts 1998 Fuel Cell Seminar*, 531 (1998)
- 14) 藤本浩良: 第3回セパレーションサイエンス&テクノロジー研究会講座講演要旨集, 13 (1999)
- 15) Fujimoto H et al. : *Proc. 3rd Int. Fuel Cell Conf.*, 115 (1999)
- 16) Karel R et al. : WO98-20063 (1998)
- 17) Bae B et al. : *Meeting Abstracts*, 2001 Joint International Meeting ECS&ISE, No.408 (2001)
- 18) Higuchi Y et al. : US2001-0026883A1 (2001)
- 19) 吉武 優: 工業材料, **49** (1), 31 (2001)
- 20) 寺田一郎: 化学経済, **9** 78 (2000)

(受付 2002年9月25日 掲載決定 11月1日)