炭化水素系プロトン伝導性高分子膜と高分子電解質形燃料電池

陸 川 政 弘*

1. はじめに

高分子電解質形燃料電池 (PEFC) は次世代の発電システムとして注目されている^{1),2)}。PEFC は軽量小型化が容易であり、60–80℃ 程度で発電が可能であることから、高温で作動するリン酸形燃料電池 (160–210℃)、溶融炭酸塩形燃料電池 (600–700℃)、固体酸化物形燃料電池 (900–1000℃) などと差別化され、移動用電源、燃料電池自動車等への応用が期待されている。また、燃料に水素ガスを用いれば地球温暖化ガスをほとんど排出せずに発電が可能である。電池と命名されているが燃料を供給すれば2次電池のような充電は不要であり、長時間の発電が可能である。このように環境負荷が低く、高いエネルギーを有する水素をもとに発電が可能である燃料電池は、まさに次世代のエネルギーシステムに相応しいものと考えられている³⁾。

PEFC の概念図を図1に示す。供給される燃料 (純水素、改質ガス、メタノール等) によって異なるが、燃料タンクから直接 PEFC に燃料が導入されるのではなく、多くの場合、改質器、加湿器等を介して燃料が、PEFC 本体に送られる。加湿器は、現状の PEFC には不可欠な補助装置であり、これにより高分子電解質膜を湿潤し、高いプロトン伝導性を維持する。PEFC 本体は、高分子電解質膜の両面に触媒層を付けたガス拡散電極を圧着した電解質膜-電極接合体 (Membrane Electrode Assembly = MEA) とセパレーターとからなり、出力電圧に応じてこの組み合わせ

を積層 (スタック) する⁴⁾。

発電の原理は比較的簡単で、純水素を供給する PEFC では、水素ガスがアノード上の白金等の触媒により H^+ (プロトン) になり電子を放出する。プロトンは水分子を伴ったヒドロニウムイオンとして高分子電解質膜中を移動する。一方、電子は外部回路を通して、カソードに移動する。カソード側では同様の触媒により、プロトンが酸素と電子と反応して、水を生成する。理論的には、約 1.2 V の電圧が得られることになるが、電極反応、膜抵抗等により電圧損出があり、通常 0.9 V 前後の開放電圧を示す^{5),6)}。

MEA 自体は厚さ 200 μm 程度の非常に薄い積層膜であるが、システム上 MEA 以外の加湿器、改質器、冷却器等の補助設備は大きな容積を必要とする。また、スタック数が 100 程度になると MEA とセパレーターを重ねた PEFC はかなり大きなものとなる。したがって、補助設備を簡略化し、PEFC の出力密度を高められれば、PEFC の普及を大きく促進する。現在、大きな流れとして二つの試みがなされている。一つは、PEFC をより高温で運転させることによって、補助設備の低減を図っている。この方法では、最終的には生成水のみで運転可能なシステムを構築することで、さらにシステムの簡略化を目指している。もう一つは、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) のように液体の燃料を直接アノードに供給して、燃料を電極上で水素に改質する方法である。この手法は、改質器を必要とせず、しかも燃料が液体であることから加湿器や燃料タンクを大幅に簡略化できる可能性がある。PEFC の全体的な傾向から考察すると、前者の高温 PEFC は、システムの大幅な軽量小型化と高出力を必要とする燃料電池自動車関連の分野で大きな期待が寄せられている。一方、後者はより軽量小型化と長時間の発電を求められているノートパソコンや携帯電話のようなモバイル機器への応用に期待されている。特に、後者の軽量小型の PEFC (DMFC を含む) をマイクロ FC と呼ぶことが多い^{7),8)}。

2. PEFC の現状と問題点

上述のように、PEFC の基本概念は現代社会のニーズに応えるクリーンなエネルギーシステムと位置付けられるが、実用化や高性能化には大きな問題を抱えている。その一つはコストの問題である。概念図で明らかなように、PEFC には多くの補助設備と貴金属や高分子電解質膜等の高価な部材を必要とする。そのため、出力エネルギーに見合った PEFC 製造コストに至っていない。現状では 1 kW あたり 100 万円から 500 万円程度必要とされているが、これを

図1 PEFC の概念図

* Rikukawa, Masahiro
 上智大学理工学部化学科
 東京都千代田区紀尾井町 7-1 (〒102-8554)
 2002. 10. 25 受理

5000 円程度に圧縮する必要がある。もう一つの課題は、さらなる軽量小型化と高出力化である。元々 PEFC は、低温作動が可能な小型システムとして期待されてきたので、現在の乾電池類を凌駕する長時間使用可能な電源となることが普及の鍵となる。

上述の問題点を解決する一手段として、新規な高分子電解質膜の開発がある。従来、PEFC に使われてきた高分子電解質膜は、ナフィオンに代表されるパーフルオロ系高分子電解質膜である。これらの材料は、高い化学的安定性と力学的強度を有しながら、高いプロトン伝導性を示す画期的な高分子電解質膜である。プロトタイプまたは第一世代の PEFC の開発には、通常これらの高分子電解質膜が用いられている。この傾向がすぐに変わると予想されるような、実用的な新規材料はまだ開発されておらず、ここ 5 年間ぐらいはこのような状況が続くものと推察される。しかしながら、この状況が続く限り、低コスト化、軽量小型化、および高出力化の問題を劇的に改善することは困難である。著者らが検討している炭化水素系高分子電解質膜は、従来のパーフルオロ系高分子電解質膜では、解決が困難である問題の一部を解決することを目的とした新規材料である。

3. 炭化水素系高分子電解質膜

図 2 に今まで開発された主な炭化水素系電解質を示す。この図に示した材料は、基本的に剛直な汎用炭化水素系高分子（エンジニアリングプラスチック、耐熱性高分子）に水を吸着することでプロトン伝導性を発現する極性基を導入した高分子電解質材料である。したがって、基本的なコンセプトはパーフルオロ系高分子電解質材料と変わらず、隔膜としての機械的強度を保つ骨格と電解質としての機能を付与する親水性部位とからなる。ナフィオン等と異なる点は、汎用性のある高分子材料や原料から合成されるので、材料コストを大幅に低減できるところにある。特に、高価で副生成物の処理等に大きな設備が必要なフッ素系化合物を用いないことは、コストに大きく反映される。また、廃棄処理の際も炭化水素系高分子の方が、ハロゲン系高分子より扱いやすくなる。これらの点が、一次的な利点であるが、材料によってはこれ以外に、高保水性、高プロトン伝導性、低膨張性など興味深い特徴を有している。

上記の分子設計とは異なるタイプの高分子電解質材料も

合成されている。これは、酸塩基複合型高分子電解質膜と呼ばれるもので、多くは塩基性の高分子にリン酸等の無機酸や固体酸などを複合化し、複合化した酸分子を介してプロトン移動を可能にするものである。この酸塩基複合型高分子電解質膜の場合、酸分子を媒体としたプロトン移動があるので、基本的には水（加湿）を必要とせず、システムの簡略化と 100℃ 以上の作動温度を実現することができる。これらに関しては、他に総説、著書等があるので詳しくはそれらを参考にしていきたい^{9), 10)}。

4. 炭化水素系高分子電解質の加工性

現在は開発段階であるため、ほとんどの炭化水素系高分子電解質膜は溶液によるキャスト法により製膜されている。いずれの高分子電解質でも、加工性とプロトン伝導性はトレードオフの関係にあり、プロトン伝導性を高くするためにイオン交換容量を高くすると加工性と機械的強度が極端に低下する。この状況は、パーフルオロ系高分子電解質膜でも同様であり、膜としての十分な強度が得られる範囲でイオン交換容量を設定している。この状況を緩和するために、部分的な架橋構造の導入や、補強材とのコンポジットが試みられている。しかし、これらの手法も一長一短で、膨潤性の増加や耐水性の低下を引き起こすことがある。

図 3 に我々の研究対象としては平均的な性質を示すスルホン化ポリ（フェノキシベンゾイル-p-フェニレン）(S-

図 3 S-PPBP(スルホン化率：82%)とナフィオン 112 膜の相対湿度と引張り強度の関係

図 2 炭化水素系高分子電解質の実例

PPBP) (スルホン化率：82%) の各相対湿度下で加湿した時の引張り強度を示した。ナフィオン 112 膜と同様に、S-PPBP 膜でも相対湿度の上昇とともに吸着水量が増加し、これが可塑化効果を引き起こして引張り強度の低下が観測された。相対的には S-PPBP の引張り強度の方が高く、実用に近い材料と遜色のないレベルと考えられる。実際の高分子電解質膜は、図 4 に示す条件下で熱プレスすることで、先に説明した MEA の形態にして使用する。引張り強度で 20 MPa 程度以上ある膜は、MEA を作製する際に破膜等の問題が起こらない¹¹⁾。また、ナフィオン膜程度の強度を有していることから、ある程度の耐久性があることも推察される。しかし、ガス拡散電極のエッジ部のクラックや機械的ダメージによるピンホール形成は、これらの数値からは読み取ることが困難である。今後は、高分子電解質膜の試験方法の確立と基準仕様値を求める必要がある。

図 5 に S-PPBP (スルホン化率：82%) とナフィオン 112 膜の各相対湿度下における線膨張率を示した。これも炭化水素系高分子電解質とパーフルオロ系高分子電解質との差はほとんど見られず、むしろ高湿度下では S-PPBP の方が優れた寸法安定性を示すことがわかった。この寸法安定性は、PTFE などの多孔質膜と高分子電解質との複合化により、さらに改善され膜面方向ではほとんど寸法変化が見られなくなる。

このように炭化水素系高分子電解質膜の加工性や機械的強度は、パーフルオロ系高分子電解質膜と比較して遜色のないレベルに達しており、イオン交換容量を適度に制御すれば実用性の高い材料を提供することが可能である。しかし、研究レベルの試験では MEA 加工プロセスに多くの問

題が存在し、歩留まり低下やガスリークなどの初期不良等を引き起こす原因になっている。今後は、MEA 加工、スタック製造プロセスが、実用化に際して重要な課題になると思われる¹²⁾。

5. 炭化水素系高分子電解質膜のプロトン伝導性

パーフルオロ系高分子電解質のように強い電子吸引基がないために、炭化水素系高分子電解質のスルホン酸基の酸強度は低く、プロトン伝導性はナフィオン類に及ばないと考えられていた。しかしながら、炭化水素系高分子電解質でもイオン交換容量、極性基のフレキシビリティ、吸着水量の制御により、パーフルオロ系高分子電解質なみのプロトン伝導性が得られるようになった^{13)~17)}。先と同様に S-PPBP (スルホン化率：82%) を例に炭化水素系高分子電解質膜のプロトン伝導性を図 6 に示す。スルホン化率 82% の S-PPBP のイオン交換容量は、約 2 meq/g であり、ナフィオン 112 膜の 0.9 meq/g より高い値を有している。ナフィオン系高分子電解質膜では先に示したようにフルオロアルキル鎖による電子吸引効果による強酸性と、主鎖の疎水性と側鎖の親水性から生じるクラスター構造によるプロトン伝導パスの形成が高いプロトン伝導性を発現していると考えられている¹⁸⁾。したがって、より少ない極性基と吸着水量で高いプロトン伝導性を示す。一方、単純な化学構造の炭化水素系高分子電解質では上記のような効果が期

図 4 電解質膜-電極接合体(MEA)の作製条件

図 6 S-PPBP(スルホン化率：82%)とナフィオン 112 膜の各相対湿度下における導電率の温度依存性

図 5 S-PPBP(スルホン化率：82%)とナフィオン 112 膜の相対湿度と線膨張率の関係

図7 S-PPBP(スルホン化率:82%)のI-V曲線(左)と出力特性(右)

待できないため、より多くの極性基が必要になる。S-PPBPではおよそ2倍のイオン交換容量により、ナフィオンなみの導電率を得ることができている。

湿度に対するプロトン伝導性の変化を見ると、明らかに先に示したプロトン伝導機構の違いが示されている。S-PPBPでは、湿度に対する依存性が高く、低湿度下ではプロトン伝導性がかなり低下するが、ナフィオン112膜では湿度依存性が少なく、50% R.H.でも 10^{-2} S/cm 程度の導電率を維持している。この原因は明らかにパーフルオロ系高分子電解質におけるプロトン輸送クラスターの形成によるものと考えられる。炭化水素系では親水-疎水のクラスター構造が明確でないため、明瞭な相分離やプロトン輸送パスの形成がされず、そのために低湿度下では十分な水の吸収がされずプロトン伝導性の低下を引き起こしている。したがって、炭化水素系高分子電解質では、新たな相分離構造を構築してこの問題を解決する必要がある。しかし、パーフルオロ系高分子電解質膜と同じような水のクラスター構造では、自由水の存在が多くなり、保水性の面ではマイナス効果になるので分子設計には注意が必要である。

図7にS-PPBP膜(スルホン化率:82%)の燃料電池出力試験の結果を示す。水素ガス流量300 cc/min, 空気ガス流量1000 cc/min, アノードとカソードのバブラー温度を90℃, 80℃, セル温度を80℃に設定したときのI-V曲線と出力を示してある。開放電圧は0.9-0.96 Vを示し、限界電流は供給ガス圧の上昇とともに増加した。最大出力密度は460 mW/cm²となり、同条件で測定したナフィオン112膜と同等の特性を示している。触媒層の配合等を最適化すると、さらに特性が良くなることから、実用に十分な電池特性を有していることがわかってきている。今後は、耐久性試験、触媒層とMEA加工の最適化を行うことによって、炭化水素系高分子電解質によるPEFCの信頼性を明らかにする必要がある。

6. まとめ

汎用的なエンジニアリングプラスチックを原料に、炭化水素系高分子電解質膜を合成することが可能であり、上述のようにナフィオン膜と同等の機械的特性、電気化学的特性を示すことが明らかになってきている。今のところ、電

池特性においては明らかな差異は見られないが、パーフルオロ系高分子電解質膜より低コスト(およそ10-100分の1程度)な膜を提供できることが見出されている。これ以外に、炭化水素系高分子電解質膜はナフィオン類よりメタノール透過性が低いのでDMFCの応用にも期待でき、課題のひとつである軽量小型化の解決につながるものと予想される。

参考文献

- 1) Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N.: *Fuel Cell Systems* (1993), Plenum Press
- 2) 神谷信行他: 固体高分子型燃料電池の開発と応用 (2000), エヌ・ティー・エス
- 3) 坂本憲一: Newton 臨時増刊号人体・環境異変 (1999), ニュートンプレス
- 4) 陸川政弘: エコインダストリー, **6**(3), 18 (2001)
- 5) 高橋武彦: 燃料電池 (1992), 共立出版
- 6) 池田宏之助: 燃料電池のすべて (2001), 日本実業出版
- 7) 石井弘毅: 燃料電池がわかる本 (2001), オーム出版
- 8) 永井正幸: 燃料電池の本 (2001), 日刊工業新聞社
- 9) Rikukawa, M. and Sanui, K.: *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000)
- 10) 陸川政弘: 固体高分子型燃料電池用イオン交換膜の開発, 89 (2000), シーエムシー社
- 11) Kobayashi T, Rikukawa M, Sanui K, Ogata N: *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
- 12) 陸川政弘: 固体高分子型燃料電池, 25 (2001), 技術情報協会
- 13) 川原光泰, 陸川政弘: 材料の科学と工学, **39**, 84 (2002)
- 14) 本間 格: 膜, **27**, 118 (2002)
- 15) 宮武健治, 渡辺政廣: 膜, **27**, 131 (2002)
- 16) Miyatake, K., Iyotani, H., Yamamoto, K. and Tsuchida, E.: *Macromolecules*, **29**, 6969 (1996)
- 17) Ogata, N. and Rikukawa, M.: *US Patent* 5403675 (1995)
- 18) Lassegues, J. C.: *Proton Conductors Solids, Membranes and Gels*. (1992), Cambridge University Press