

# 芳香族炭化水素系高分子電解質膜 燃料電池膜への期待と課題

東洋紡績株式会社総合研究所

坂口 佳充

燃料電池用膜として、芳香族炭化水素系高分子電解質膜の開発研究が活発に行われている。これらの膜材料が開発されてきた経緯を紹介するとともに、従来のフッ素系膜との特性の違いを比較した。実用化に向けた課題も多くあるが、特性を活かした用途から着実に開発が進展していくことが期待される。

## 1. はじめに

新規エネルギーの開発、環境問題への対応の視点などから、自動車用途、家庭用分散電源、携帯機器用電源として固体高分子電解質形燃料電池(PEFC)が注目を集めている。固体高分子電解質形燃料電池において中心的役割を果たすプロトン交換膜(PEM)に使用される電解質ポリマーは、DuPont社のNafion®を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸が、優れたプロトン伝導特性と電気化学的な安定性からほぼ独占的に使用されてきた。しかしながら、用途に応じた運転条件を追求していくとフッ素系膜では対応しきれない面も多く、新たな膜材料が求められている。

自動車用途においては高温、低加湿条件下での運転が求められるが、フッ素系膜はガラス転移温度がさほど高くないため、80℃付近での運転が上限とされている。また、水を介してプロトンが移動するため低湿度下での運転にも課題がある。一方、携帯機器用燃料電池として期待される直接メタノール型燃料電池(DMFC)用途においても、フッ素系膜はメタノール透過性が大きいために発電効率が上がらない問題を抱えている。これはフッ素系膜がアルコール系溶媒に可溶でメタノールとの親和性が高いこと、相分離構造に伴う親水性ドメインがメタノールの透過パスにもなること等が原因と考えられる。さらに、フッ素系ポリマーはコストが非常に高いこと、使用後のフッ素含有廃棄物処理の問題等も非フッ素系膜が期待される理由となっている。

上記目的の非フッ素系炭化水素膜としては、耐熱性、耐溶剤性、高機械特性を有する芳香族縮合系ポリマーをベースにしたものが有力候補として検討されている。代表的なものとして、ポリエーテルケトン類<sup>1-3)</sup>、ポリエーテルスルホン類<sup>4-7)</sup>、ポリイミド<sup>8-10)</sup>等において、ポリマー鎖中にスルホン酸基を導入してプロトン伝導性ポリマーとするものがある。また、ポリベンズイミダゾールフィルムにリン酸を含浸したものは、安定性

の高いポリマーをプロトン伝導性化合物を保持するマトリックス材料として利用するもので、150℃以上の高温運転用膜として開発が進められている<sup>11-14)</sup>。

本報告では、最近特に研究開発が活発になっている炭化水素系高分子電解質膜の動向について、特許、文献などに見られる情報を紹介するとともに、我々が行っているイオン交換膜の研究例から炭化水素系膜材料の特徴、課題を紹介し、フッ素系膜に代わる新しい材料としての可能性を考えてみたい。

## 2. 芳香族炭化水素系高分子電解質の開発動向

燃料電池に高分子電解質膜が使用されたのは、1960年代前半に宇宙開発用として Gemini 宇宙船に使用されたスルホン化ポリスチレン-ジビニルベンゼン系架橋膜が最初であるが、耐久性が不十分なためその後の宇宙開発にはアルカリ燃料電池が使われた。1960年代後半、パーフルオロカーボンスルホン酸系膜が開発され、優れたプロトン伝導特性と電気化学的な安定性から固体高分子形燃料電池用電解質膜としてほぼ独占的な立場を築いた。このように開発初期に炭化水素系高分子電解質膜の化学耐久性がフッ素系膜に比べて大きく劣ることが示されたことから、炭化水素系膜に関心が向けられることのない時期が続くことになった。1990年代になり、エネルギー問題や環境問題を背景として燃料電池技術が注目されるようになると、フッ素系膜はガラス転移温度がさほど高くないため運転温度が80℃付近より上げられないこと、コストが高いことなどの問題点が指摘されるようになり、炭化水素系膜に再び目が向けられることになる。耐熱性、耐溶剤性、高機械特性を有する芳香族縮合系ポリマーを骨格とするものが有力候補として取り上げられ、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルスルホン類、ポリアリーレン類、ポリイミド等において、ポリマー鎖中にスルホン酸基を導入したものが検討されるようになった。

当初芳香族炭化水素系膜は、高温運転を目指す固体高分子形燃料電池を主目的に考えられていたため、耐久性を主とする実用化への高いハードルに直面することになったが、一般にフッ素系膜に比べてメタノール透過性が低い特徴を持つことから、ダイレクトメタノール形燃料電池(DMFC)用電解質膜への有力候補となっていた。ポータブル用途、モバイル機器などに応用が期待されるDMFCは、運転条件が比較的マイルドであり、自動車用、定置用燃料電池ほどの長期間にわたる燃料電池寿命が要求されないことから、燃料電池として最初に普及が広まる応用分野として期待されている。自動車用と等の水素を燃料とする燃料電池においても、燃料透過性がフッ素系膜よりも小さいことから、運転条件によってはフッ素系膜よりも耐久時間が長い結果を示すことも知られるようになり、徐々にではあるが耐久性の改善も進んできている。

炭化水素系膜の設計は、当初ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等の市販スーパーエンジニアリングプラスチックをスルホン化したポリマーにより検討された。これらのポリマーのスルホン化反応は、ポリマー鎖中の電子密度の高いベンゼン環に対して起こるが、スルホン化率の制御を厳密に行うことは困難な場合が多い。また、市販構造ポリマーではポリマー構造が限られているため、特性改良の検討を進めるには無理がある。最近ではスルホン化する部位、導入量を厳密に制御するために前駆体となるポリマー構造を設計し、ポリマーのスルホン化反応を必要部位に定量的に行うことが進められている。

炭化水素系膜の研究は、スルホン化されたモノマーを用いて各種共重合ポリマーを合成することで大きく展開した。スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルケトン系ポリマーでは、芳香族求核置換反応の求電子性モノマーの一部にスルホン化物を用いた共重合により、スルホン酸基の導入位置、導入量を制御したポリマーが合成された。これらについては、バージニア工科大<sup>15)</sup>、カナダ国立研究所<sup>16)</sup>、中国科学院<sup>17)</sup>などが活発な文献発表を行っている。ポリアミド系においては、ジアミンモノマーの一部をスルホン化モノマーとして共重合スルホン化ポリアミドが合成されている。スルホン化ポリアミドは、通常の耐熱性ポリアミドに使われる5員環イミド構造を有するポリマーは分子鎖中にスルホン酸基を導入すると加水分解が進行しやすいが、ナフタレンテトラカルボン酸無水物による6員環ポリアミド構造にしたものは耐加水分解性が高いことが発見されたことで研究が盛んとなった。ケースウエスタンリザーブ大<sup>8)</sup>、C N R S<sup>9)</sup>、山口大<sup>10)</sup>、山梨大<sup>18)</sup>等の研究がある。

炭化水素系膜はフッ素系膜に比べてメタノール透過性が低い傾向にある。この特徴は膜構造上の差異が影響しているものと考えられる。フッ素系ポリマーは疎水性の高いパーフルオロアルキル骨格に末端スルホン酸基を有するパーフルオロアルキレンエーテル側鎖より構成される。比較的柔軟な分子鎖と、親水部と疎水部の性状の大きな差により、数ナノメートルサイズのイオンクラスター構造とクラスター間を繋ぐイオンチャンネルが形成された相分離構造をとっていると考えられている。一方、炭化水素系膜は、イオン交換容量が大きくなると親水部疎水部の相分離挙動が見られるものの、フッ素系膜のような明確な構造は認められない。このことは、膜中に含まれる水の存在状態で推察することもできる。図1は、スルホン化ポリエーテルスルホン系膜とフッ素系膜の含水時における水の状態とメタノール透過係数を比較したものである。<sup>19)</sup>スルホン化ポリエーテルスルホン系膜はイオン交換容量がフッ素系膜より高くなることでスルホン酸基あたりの吸水量がフッ素系膜と同レベルになるが、このときでも自由水の割合はフッ素系に比べて小さい。このことは親水性ドメインが小さいことを示しており、そのとき

のメタノール透過係数もフッ素系膜よりも小さい値を示している。

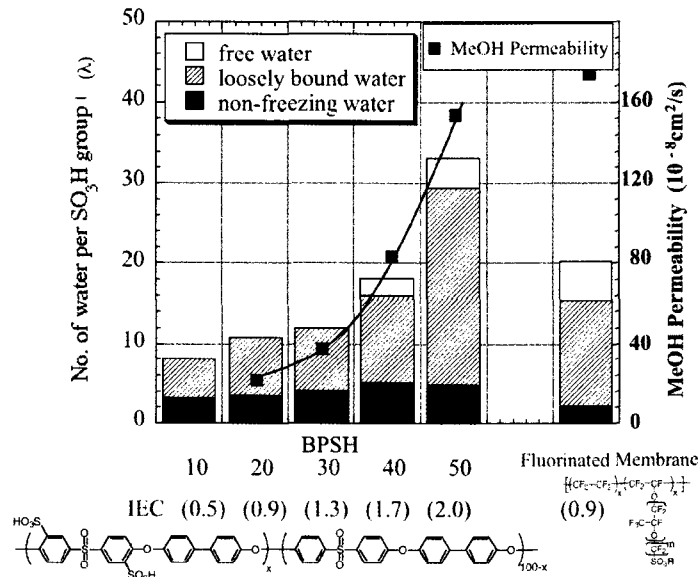


図1. 高分子電解質膜中の水の存在状態とメタノール透過性 (文献(21))のデータをプロット)。

炭化水素系膜でもポリマー構造によりプロトン導電率とメタノール透過性特性は異なる。図2は我々が合成した2種のスルホン化ポリマー膜のプロトン導電率とメタノール透過係数を比較したものである。同じイオン交換容量で比べた場合、両者とも同レベルの導電率を示しているが、ポリマーBの方がメタノール透過係数は低い傾向が見られる。ポリマー構造を最適化することによりプロトン導電率/メタノール透過係数の高い膜が得られることを示唆している。

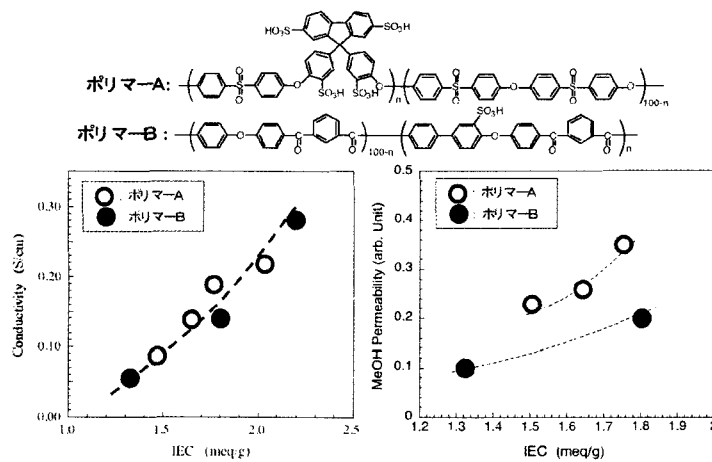


図2. プロトン導電率とメタノール透過係数へのポリマー構造の影響例

メタノールが膜中を透過するのは、メタノール水溶液による膜膨潤でメタノール透過経路が拡大するためと捉えることができる。このことから、プロトン伝導性ポリマーを多孔性のポリマーマトリックスに閉じこめて膨潤を抑えた膜形態によりメタノール透過を抑制することも提案されている。<sup>20)</sup>

図3は、燃料電池用炭化水素系高分子電解質膜の開発動向を見るため、ポリマー素材が関連する公開特許を著者が抽出した集計結果である。2000年以降から公開が目につくようになり、ここ数年で急激に増加していることが分かる。種々の企業、機関から出願されているが、国内約10社の占める割合が高い。内容も、ポリマー骨格に関わるものだけでなく、側鎖型スルホン酸基の導入、ブロック性ポリマー構造、複合化、架橋構造の導入、酸化安定剤の添加、膜製造工程、MEAに関係するもの等、多岐にわたっている。類似した内容が同時期に複数の企業から出願されている場合も散見され、開発競争が激化していることがうかがわれる。

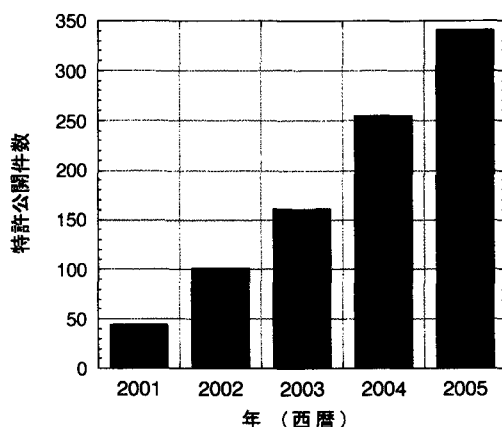


図3. 炭化水素系高分子電解質膜素材に関連する特許公開件数の推移

## 5. 炭化水素系イオン交換膜の課題と期待

炭化水素系膜が燃料電池に使われるための大きな課題として耐久特性の問題がある。現行の比較テストでは、炭化水素系膜がフッ素系膜にくらべて耐久寿命に劣ることは知られているところである。しかし、部分フッ素化ポリスチレン系膜が1万5千時間、ポリベンズイミダゾール/リン酸系で1万時間前後の耐久運転結果がでていたことは、全フッ素系膜でなくても耐久性が克服できることを示唆しているものと考えられる。劣化機構も含めた研究の積み重ねにより、芳香族炭化水素系高分子電解質膜の実用化が進んでいくものとする。

モバイル機器などに使用されるダイレクトメタノール型燃料電池は、液体燃料で使用

されるとともに室温付近での運転であり、耐久性への負荷は比較的小さい。また、要求される機器寿命も極端に長いわけではないので、耐久性については炭化水素系膜においてもバリアの高い課題とは捉えられていない。炭化水素系膜は一般にガラス転移点の高い硬い構造を有するため、電極層との接着性を改善することが実用化への大きな課題となっている。これについては、膜、バインダー樹脂、接合方法それぞれから改善策が検討されており、着実に実用化に進んでいくことを期待したい。

## 6. 参考文献

1. Kobayashi, T.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata, N., *Solid State Ionics.*, **106**, 219 (1998).
2. Roziere, B.; Bauer, B.; Jones, D.J.; Tchicaya, L.; Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Peraio, A.; Besse, S.; Ramunni, E., *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 93 (2000)
3. Kaliaguine, S.; Zaidi, S.M.; Mikhailenko, S.D.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D., *J. Memb. Sci.*, **173**, 17 (2000).
4. Ulrich, H.; Rafler, G., *Angew. Makromol. Chem.*, **263**, 71 (1998).
5. Kerres, J.; Zhang, W.; Cui, W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **36**, 1441 (1998).
6. Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E., *J. Memb. Sci.*, **197**, 231(2002).
7. Lufrano, F.; Squadrito, G.; Patti, A.; Passalacqua, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250 (2000).
8. Zhang, Y.; Litt, M.; Savinell, R.F.; Wainright, J.S.; Vendramini, J., *ACS Polym. Prepr.*, **41**(2), 1561 (2000).
9. Genies, C; Mercier, R.; Sillion, B.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M., *Polymer*, **42**, 359 (2001).
10. Fang, J.; Guo, X.; Harada, S.; Watari, T.; Tanaka, K.; Kita, H.; Okamoto, K., *Macromolecules*, **35**, 9022(2002)
11. Wainright, J.S.; Wang, J.; Weng, D.; Savinell, R.F.; Litt, M., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995)
12. Wang, J.; Savinell, R.F.; Wainright, J.; Litt, M.; Yu, H., *Electrochim. Acta*, **41**, 193 (1996)
13. Samms, S.R.; Wasmus, S.; Savinell, R.F., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1225 (1996)
14. Kawahara, M.; Morita, J.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata, N., *Electrochim. Acta*, **45**, 1395 (2000)

- 1 5 . Hickner, M.A.; Ghassemi, H.; Kim, Y.S.; Einsla, B.R.; McGrath, J.E., *Chem. Rev.*, 104, 4587(2004)
- 1 6 . Xing, P.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Mikhailenko, S.D.; Kaliaguine, S., *Polymer*, 46, 3257(2005)
- 1 7 . Wang, F.; Chen, T.; Xu, J., *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1421(1998)
- 1 8 . Miyatake, K.; Zhou, H.; Matsuo, T.; Uchida, H.; Watanabe, M., *Macromolecules*, 37, 4961(2004)
- 1 9 . Kim, Y.S.; Dong, L.; Hickner, M.A.; Glass, T.E.; Webb, V.; McGrath, J.E., *Macromolecules*, 36, 6281(2003)
- 2 0 . 西村浩宣,山口猛央, *膜*, 28, 21(2003)