

燃料電池用芳香族高分子プロトン導電膜

Aromatic Polymer-Based Proton Conductive Membranes for Fuel Cells

宮武健治^{*1,2,3}

1. はじめに

高効率でユビキタスなクリーンエネルギーデバイスはカーボンニュートラル社会を実現する基幹技術の一つであり、なかでも燃料電池は水素と空気を電気化学反応させることにより電気エネルギーを産み出す発電デバイスとして注目を集めている。近年もっとも注目されているのが固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)である。2009年にエネファームの名称で定置型PEFCの市販が開始され、2014年にはトヨタ自動車からPEFCを駆動源として用いた燃料電池自動車MIRAIが発売された。今後さらに世の中に受け入れられて普及していくためには、PEFCのコスト・性能・耐久性

を大幅に改善することが求められる。そのため、PEFCを構成する個々の材料は勿論のこと、システム全体の改善を目指した研究開発が現在も盛んに行われている。

プロトン導電性の高分子電解質膜はPEFCの中核部材であり(図1)、燃料電池発電条件で優れたプロトン導電率・化学的安定性・機械的安定性(柔軟性)を示すことが知られているフッ素系高分子電解質膜(Nafion NREなど)およびその化学・物理補強膜(Nafion XL, Nafion HP, GORE-SELECTなど)が専ら利用されている(フッ素系高分子電解質膜の代表的な構造を図2に示す)。しかし、耐熱性・ガスバリア性・環境適合性・コストの観点から、フッ素を全く、あるいは、ほとんど含まない炭化水素系高分子電解質膜が次世代材料として強く期待されている。これまでに、様々な構造を有する炭化水素系電解質膜が開発されてきており、なかでも芳香族高分子を主骨格とする電解質膜の研究例は非常に数が多い。ところが、実用的な観点から各物性を総合的に比較した場合、フッ素系電解質膜に置き換わる芳香族高分子電解質膜は存在しない。プロトン導電率・化学的安定性・機械的安定性(柔軟性)には'トレードオフ関係'があり、全ての物性を同時に向上させることが難しいためである。本稿では、このトレードオフ関係を打破するために我々が見出した芳香族高分子電解質膜の設計指針について述べる。具体的には、ベンゼン環とスルホン酸基のみから成るポリフェニレン電解質の開発と薄膜化に成功し、これが優れた電解質特性を示すことを見出した。ポリフェニレン系電解質の合成、薄膜特性、補強効果、部分フッ素化効果について紹介する。

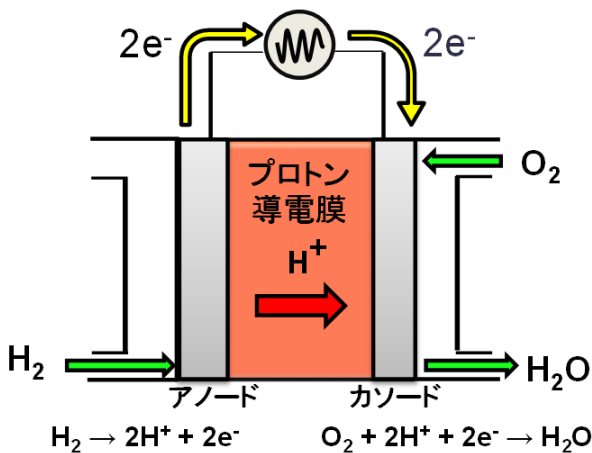


図1 固体高分子形燃料電池の基本構造

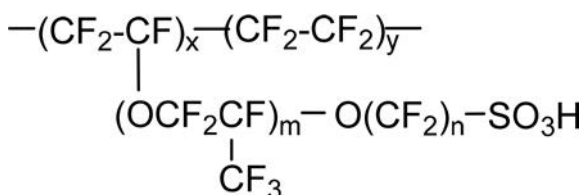


図2 フッ素系高分子電解質膜の化学構造

*1 山梨大学クリーンエネルギー研究センター
*2 山梨大学水素・燃料電池ナノ材料研究センター
*3 早稲田大学理工学術院

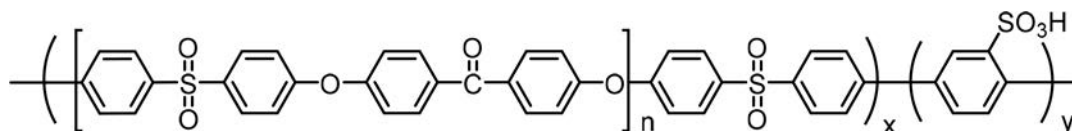


図3 スルホフェニレン基を含む芳香族系高分子電解質膜 SPP の化学構造

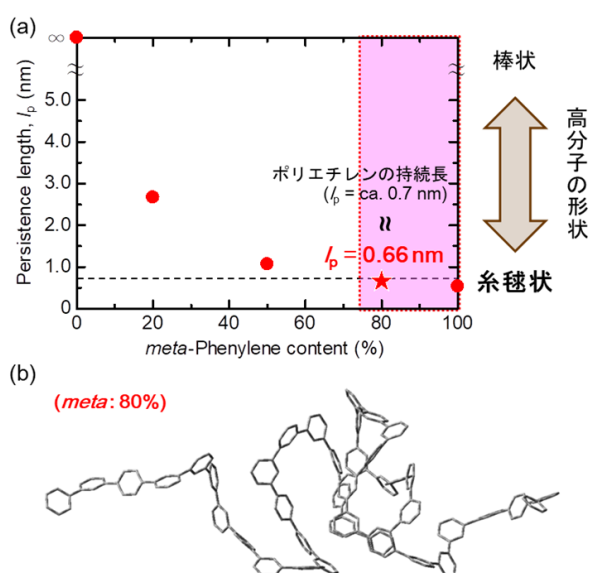


図4 (a)ポリフェニレンにおけるメタフェニレンの割合と持続長の関係 (点線はポリエチレンの参考値), (b)メタフェニレンが80%含まれるポリフェニレンのランダムコイル構造モデル

2. ポリフェニレン電解質膜の開発

芳香族高分子電解質膜の特徴として、フッ素系電解質膜に比べてガスバリア性、耐熱性などが優れている一方で、プロトン導電率を高くしようとするとスルホン酸基の濃度（イオン交換容量，IEC）を高くする必要があり，そのため形状安定性や機械安定性が低下してしまうという課題がある。我々は，合成の容易さ，分子構造の自由度，耐熱性，低コスト，の観点から，芳香族連鎖から成る疎水部構造と，スルホン酸基を含む親水部構造をそれぞれ個別に設計し，それらの組み合わせにより電解質膜物性を司る手法の開発を目指している。例えば，最も単純な親水部構造であるスルホフェニレンを含むSPP膜(図3)は，幅広い湿度領域において高いプロトン導電率と機械的安定性を両立する¹⁾。SPP膜は燃料電池作動条件下においてもある程度の耐久性を示すが，さらに化学安定性を向上させるためには，燃料電池反応の副生成物であるOH・などの活性ラジカルに対して分解しない構造でなければならない。不安定と考えられるエーテルなどの結合基を主鎖構造中に含まないことが望ましい。そこでこの化学安定性を根本的に解決する方法として，高分子主鎖のエーテ

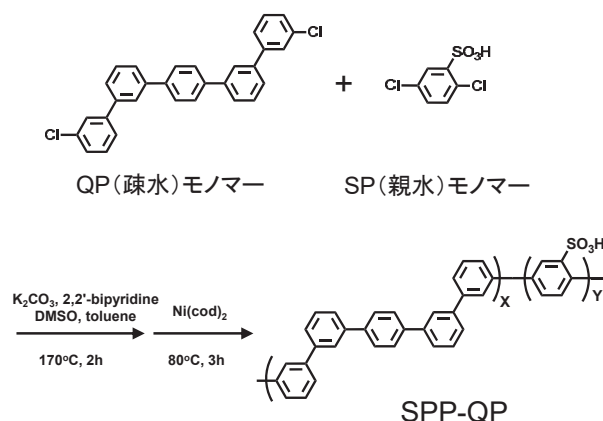


図5 ポリフェニレン電解質 SPP-QP の合成方法

ルやスルホンなどのヘテロ結合を無くしたポリフェニレン系に焦点を絞り，その分子設計を行った。ポリフェニレンはベンゼン環が直接結合して連結した剛直な骨格から構成されているため，溶媒への溶解性に乏しく溶融成型も難しいので，これまで薄膜形成は困難であると考えられていた。そこでまず薄膜形成の検討のため，高分子のコンフォメーションの定量的な記述方法の一つとして持続長 (l_p : 主鎖の結合ベクトルが90°屈曲するために必要な平均距離で，高分子鎖の剛直性の指標) に着目した。ポリパラフェニレンは直線的な分子であるため， l_p は無限大である(図4a)。ここに結合角が120°のメタフェニレンを加えていくと，当然であるがその組成増大に従って l_p は低下する。例えば，メタフェニレン含量が80mol%のポリフェニレン(メタ:パラ=4:1)では l_p は0.66 nmとなり，一般的な屈曲性高分子であるポリエチレンの l_p (約0.7 nm)に匹敵する。屈曲性のポリフェニレンは，図4bに示すように糸まり(ランダムコイル)状のコンフォメーションを有することが予想される。このような分子設計指針に基づいて，疎水部(スルホン酸基が置換されていないベンゼン環)のメタ:パラ=4:1であり，親水部がスルホフェニレンから成る新規なポリフェニレン電解質の合成を目指した。結合位置と割合を厳密に規制するため，ベンゼン環が5つ連結しているキンケフェニレン(QP)モノマーを合成し，これをスルホフェニレン(SP)モノマーと共重合することにより目的とするポリフェニレン電解質(SPP-QP)を得た(図5)。SPP-QPは極性有機溶媒(ジ



図6 溶液キャスト法によって得られたSPP-QP薄膜（膜厚は30マイクロメートル）

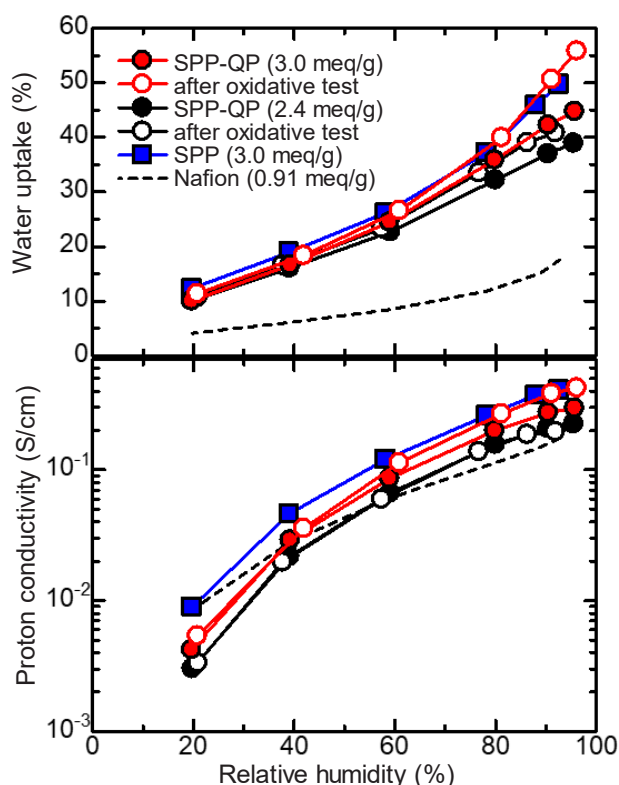


図7 80°CにおけるSPP, SPP-QP, Nafion膜の含水率とプロトン導電率の相対湿度依存性

メチルスルホキシド DMSO など) に可溶であるとともに、 I_p 値から期待されたように、溶液をキャスト製膜することによって柔軟で強靱な薄膜として得ることに成功した (図6)²⁻⁴⁾。

SPP-QP 膜の 80°C における含水率およびプロトン導電率の湿度依存性を、エーテル結合を主鎖に含む従来型の芳香族高分子電解質 SPP 膜と比較して図7に示す。幅広い相対湿度 (relative humidity, RH) 範囲で、SPP-QP 膜は SPP 膜とほぼ同程度の含水率およびプロトン導電率を示した。ベンチマーク膜であるフッ素系高分子電解質膜 (Nafion NRE212) と比較しても、遜色ないプロトン導電率であった。動

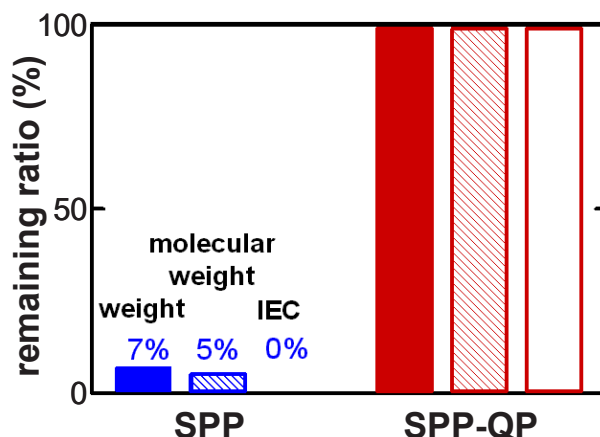


図8 SPP および SPP-QP 膜のフェントン試験結果 (重量, 分子量, IEC の残存率)

的粘弾性測定では、SPP-QP 膜は SPP 膜と同様にガラス転移挙動を示さず、熱機械安定性を有することが確認できた。

SPP-QP 膜の化学安定性を、フェントン試験法 (Fe^{2+} を 2 ppm 含む 3% 過酸化水素水に膜を 80°C, 1 時間浸漬) により評価した。参考として SPP 膜を同様に処理すると薄膜の形状を保つことができず、重量・分子量・IEC の維持率はいずれも 10% 以下にまで激しく化学分解することがわかった。高分子主鎖中に含まれるエーテル結合が、 $OH\cdot$ により求電子攻撃を受けて切断したためであり、これまでの芳香族高分子電解質膜の化学安定性が低いとされている原因である。他方 SPP-QP 膜は試験後も柔軟な薄膜形状を保持し、重量 (>99%), 分子量 (>93%), イオン交換容量 IEC 値 (100%) いずれもほとんど変化しなかった (図8)。さらに、SPP-QP 膜は試験後においてもプロトン導電率、機械強度などの物性がほとんど変化せず、極めて高い化学安定性を有することが確認された。フッ素を全く含まない芳香族電解質膜においても、分子構造を工夫することによりトレードオフ効果を逸脱して化学安定性の課題を解決する見通しを立てた。

SPP-QP 膜を用いて膜電極接合体 (membrane electrode assembly, MEA) を作製し、その水素/酸素燃料電池の 80°C における発電評価を行った (図9)。100% RH 条件下での開回路電圧 (open circuit voltage, OCV) は 1.04V と高い値であり、良好なガスバリア性 (水素や酸素が薄膜を透過しにくいこと) を示した。オーム抵抗は $0.06 \Omega \text{ cm}^2$ と低く、SPP-QP 膜の高いプロトン導電率に加えて電極触媒層との良好な接触性を反映した。30% RH ではオーム抵抗がやや増加したものの、電流密度の増加に伴い

オーム抵抗は低下した。電流密度が 0.6 A/cm^2 以上のオーム抵抗は $0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であり、設定湿度条件 (30% RH) と比較してやや高湿度 (約 40% RH) におけるプロトン導電率から見積もられるオーム抵抗 (約 $0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) と一致した。この結果は、発電によって生成する水が逆拡散によって膜中に取り込まれていることを示している。SPP-QP 膜セルを用いて加速耐久性試験 (90°C, 76% RH (水素), 86% RH (空気), 背圧 160 kPaG) である加圧 OCV 保持試験 (通常の常圧 OCV 保持試験に対して、10 倍程度の加速係数があると考えられている) を行ったところ、試験中に排出水中から検出される硫酸イオン量は低く、膜の分解の兆候は認められなかった。1000 時間試験後でもセル抵抗はほとんど変化せず、水素透過量も低い値を維持していることから、優れた化学安定性を燃料電池セルにおいて確認できた⁵⁾。

3. ポリフェニレン電解質の補強効果

芳香族電解質に一般的に用いられているイオン交換基はスルホン酸基であるが、フッ素系電解質のパーフルオロスルホン酸基と比較して酸性度が低い。そのため、高 IEC 化が必要である。ポリフェニレン電解質 SPP-QP 膜も同様であり、フッ素系電解質膜の IEC = 1.0 meq/g 程度に比べて 2.5 meq/g 以上と 2

倍以上高い IEC である。高 IEC 膜は含水率が大きくなるので、形状安定性や機械安定性が低下してしまう。そこで SPP-QP 膜の機械的な強度を改善することを目的として、多孔性薄膜基材と組み合わせた補強膜の検討を行った (図 10)⁶⁾。多孔性薄膜基材には、同じ炭化水素系高分子で親和性がよいポリエチレン (PE) 製を用いた。SPP-QP はジメチルスルホキドなどの高沸点で粘性の高い有機溶媒にのみ可溶であるため、溶液を多孔質膜へ含浸することが困難であるが、適度に加圧しながら溶媒を徐々に蒸発させて薄膜を得るプッシュコート法⁷⁾を応用することにより、膜厚が均一で黄褐色透明な補強膜を得ることができた。補強膜の断面 SEM 像を観察したところ気泡やピンホールなどは認められず、多孔性 PE 基材に SPP-QP が完全に充填されており、さらにその上下に SPP-QP の薄い単膜が存在する三層構造が形成していた。

SPP-QP-PE 補強膜のプロトン導電率は単膜より若干低い値であったが、複合化による IEC 値の低下を考慮すると妥当な範囲であった。また、図 11 に示すように補強膜は単膜に比べて破断伸びが大きく向上した。膜厚が異なる複数の補強膜で比較したところ、薄膜化すると補強効果がより顕著に現れることが分かった。補強膜の応力伸び特性はフッ素系電解質 Nafion 膜と同等程度であり、フッ素を全く

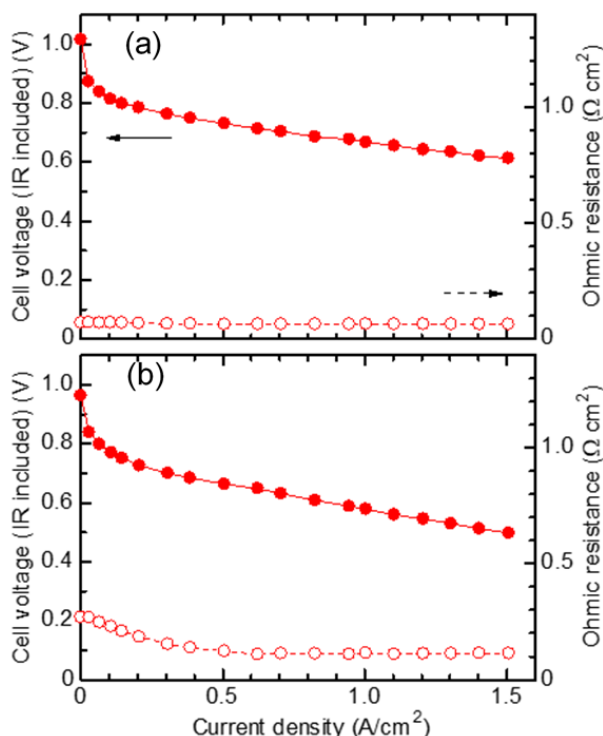


図9 SPP-QP 膜の燃料電池発電性能。(a)湿度 100% RH, (b)湿度 30% RH

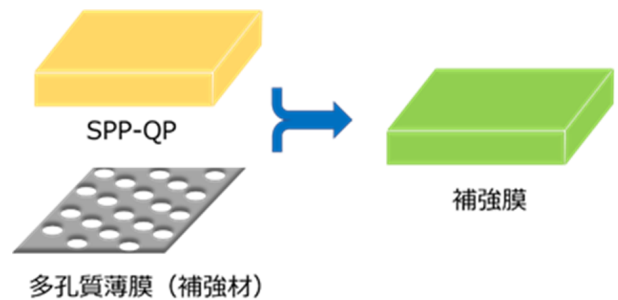


図 10 多孔質薄膜基材を用いた SPP-QP 補強膜

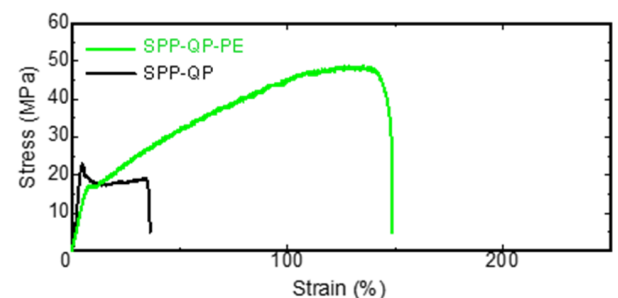


図 11 SPP-QP-PE 補強膜と SPP-QP 膜の応力伸び曲線の比較

含まない炭化水素系電解質でも適切に補強することにより、機械安定性を著しく向上させることができた。SPP-QP-PE 補強膜を用いて MEA を作製し、水素 / 酸素燃料電池発電特性および機械的耐久性を評価した。80℃, 100% RH および 30% RH にて IV 特性評価を行ったところ、同程度の IEC 値である SPP-QP 単膜と同程度の OCV および発電性能が得られたことから、多孔性基材で補強しても炭化水素系電解質膜特有のガスバリア性が保持されていること、電極触媒層との接触性に変化がないことが明らかとなった。機械的耐久性は、米国エネルギー省 (US DOE) が推奨する乾湿サイクル試験プロトコル (セル温度 80℃で、アノードに水素を 2L/min, カソードに酸素を 2L/min で供給しながら、乾燥時の湿度は 0% RH, 湿潤時の湿度は 150% RH の条件で乾湿サイクルを行う。電解質膜の機械的耐久性を加速評価する。) に従って評価した。図 12 に示すように試験中に水素透過率はほとんど変化せず (0.001%),

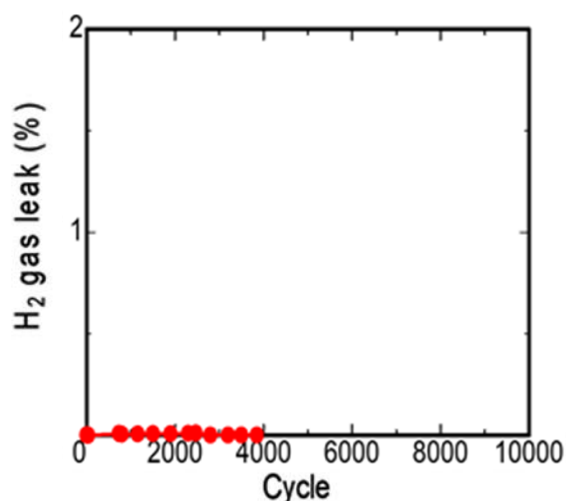


図 12 SPP-QP-PE 補強膜の乾湿サイクル試験結果

我々の以前の炭化水素系電解質膜 (0.012%) や Nafion (0.24%) の水素透過率に比べても低いことから、SPP-QP-PE 補強膜の優れた機械的耐久性を実証することができた。

炭化水素から成るポリフェニレン電解質 SPP-QP には同じく炭化水素系の多孔性基材である PE を補強材として用いたが、Nafion XL や GORE-SELECT などのフッ素系電解質膜には延伸ポリテトラフルオロエチレン (expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE) が用いられている。ePTFE は PE に比べて耐熱性や化学安定性が優れているが、SPP-QP との親和性が低く均質な複合膜を得ることができなかった。そこで、フェニレン環の一部をフッ素化 (テトラフルオロフェニレン) した芳香族電解質 SPP-TP-f を新たに設計して、ePTFE による補強効果を検討した (図 13)⁸⁾。用いた ePTFE が比較的大きな異方性 (延伸方向 MD とその横断方向 TD で機械強度が大きく異なる) を持つため 2 枚の ePTFE を 90° ずらして重ねて用いることで、均質な 5 層構造からなる補強膜 (SPP-TP-f5.1/DPTFE) の作製に成功した。SPP-TP-f5.1/DPTFE 補強膜は上述の SPP-QP-PE 補強膜と同様に機械強度の向上、ガスバリア性の保持、に加えて、高温低湿度条件 (120℃, 30% RH) でも Nafion 膜や SPP-TP-f4.1 単膜より優れた燃料電池発電性能を示すこと (図 14), OCV 条件における乾湿サイクル試験 (化学的耐久性と機械耐久性の同時評価) でも 2300 サイクル以上安定であること、が明らかとなった。多孔性基材は様々な種類が存在するため、今後、芳香族電解質膜に最適な組み合わせ (補強効果の最適化) を検討する予定である。

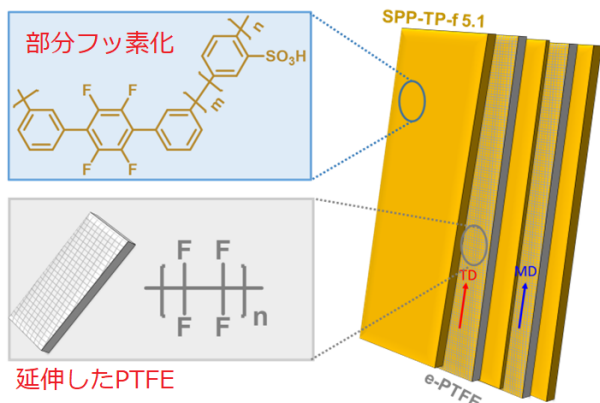


図 13 部分フッ素化したポリフェニレン電解質 (SPP-TP-f5.1) と延伸した PTFE (ePTFE) から成る補強膜

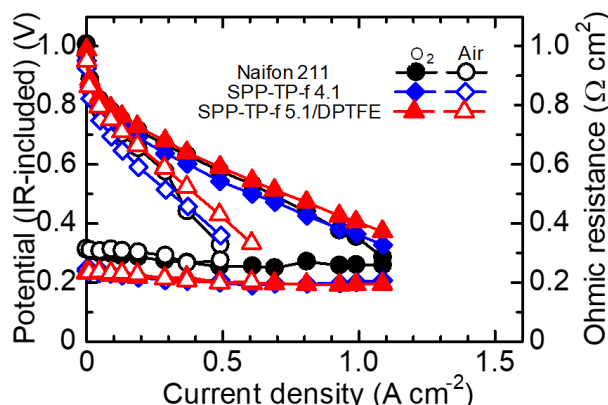


図 14 SPP-TP-f5.1/DPTFE 補強膜の 120℃, 30% RH における燃料電池発電性能

4. おわりに

芳香族電解質膜に関する研究は2010年代前半頃まで非常に活発に行われていたが、最近はかなり下火となっけし、悪い意味で落ち着いている。本稿で述べた物性と安定性の‘トレードオフ関係’が限界とみなされているようであり、国内でも真剣に取り組んでいる研究機関・企業は少なく、学術論文の発表数も著しく減少してきている。我々が開発したポリフェニレン電解質膜はこのトレードオフ関係を打破する可能性を持つ新規な材料系であり、特に、部分フッ素化や補強により化学的耐久性と機械的耐久性を共に改善できることがわかってきた。今後も本分野の研究活動を継続し、燃料電池が世の中に普及するためのブレークスルー材料の開発を目指したい。

参考文献

- 1) J. Miyake, T. Mochizuki, K. Miyatake, *ACS Macro Lett.*, 4, 750-754 (2015).
- 2) J. Miyake, R. Taki, T. Mochizuki, R. Shimizu, R. Akiyama, M. Uchida, K. Miyatake, *Sci. Adv.*, 3, eaao0476 (2017).
- 3) K. Shiino, J. Miyake, K. Miyatake, *Chem. Commun.*, 55, 7073-7076 (2019).
- 4) K. Shiino, T. Otomo, T. Yamada, H. Arima, K. Hiroi, S. Takata, J. Miyake, K. Miyatake, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2, 5558-5565 (2020).
- 5) R. Shimizu, K. Otsuji, A. Masuda, N. Sato, M. Kusakabe, A. Iiyama, K. Miyatake, M. Uchida, *J. Electrochem Soc.*, 166, F3105-F3110 (2019).
- 6) J. Miyake, T. Watanabe, H. Shintani, Y. Sugawara, M. Uchida, K. Miyatake, *ACS Mater.*

Au, 1, 81-88 (2021).

- 7) M. Ikawa, T. Yamada, H. Matsui, H. Minemawari, J. Tsutsumi, Y. Horii, M. Chikamatsu, R. Azumi, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nat. Commun.*, 3, 1176 (2012).
- 8) Z. Long, K. Miyatake, *iScience*, 24, 102962 (2021).

著者略歴



宮武 健治 (みやたけ けんじ)

学歴 1996年 3月 早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了 博士(工学)

職歴 1995年 4月 早稲田大学理工学総合研究センター 助手

1999年 4月 早稲田大学理工学総合研究センター 講師

2001年 7月 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 助教授

2009年 4月 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 教授

2020年 4月 早稲田大学 理工学術院 教授(兼任) 受賞

2005年 5月 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2012年 9月 高分子学会 日立化成賞

2013年 6月 ドイツイノベーションアワード

2020年 11月 山梨科学アカデミー賞

2021年 4月 文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)

2021年 5月 FCDIC 学術賞

専門 機能性高分子, イオン伝導性薄膜, 燃料電池, 水電解