

# 燃料電池用の芳香族高分子電解質膜の開発動向

(JSR株 特別研 (筑波)) 後藤幸平

## Recent Progress on Development of Aromatic Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell

Kohei GOTO (JSR Corp., Research Fellow Laboratory at Tsukuba)

TEL: 029-856-1001, E-mail: kouhei\_gotou@jsr.co.jp

(はじめに)

Nafion® (Du Pont 社) に代表されるパーフルオロ炭化水素からなるフッ素系電解質膜 (フッ素膜 (Fig. 1)) は、高分子電解質型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) の標準的な電解質膜の位置づけで検討されている。しかしながら、今後の本格実用化には、氷点下の始動性、発電環境の温度や湿度領域の拡大、耐久性能の向上や携帯用途の DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) への適用性などの技術課題の他にもコストの課題も越えなければならない。従来、耐久性能の観点からは、化学的安定性に優れたフッ素膜のみが、PEFC の実用化に可能と考えられていたが、芳香族系電解質膜 (芳香族系膜) が耐久性の要求の高い燃料電池車に採用された 2003 年の発表<sup>1)</sup><sup>2)</sup>以来、高性能膜への期待から、多くの研究機関・企業でも、芳香族高分子を含む非フッ素系膜 (非フッ素膜) の研究開発の重要性が認識されるようになってきた。日本国内をみても、今までに 10 社以上の企業が高分子電解質膜の開発を表明している。その多くは合成反応に多様性のある芳香族系膜と思われる。海外では、Battell 研, カナダ国立研, Max-Planc 研, Sandia 国立研, 中国科学院 (長春), Case Western Reserve 大, McGill 大, Virginia Tech, 上海交通大学, 吉林大などや国内の産総研, 上智大, 東工大, 山口大, 山梨大, 首都大東京, 早大, JSR, 東洋紡, 東レ, 住友化学などの研究機関・企業が活発に研究開発を推進している。

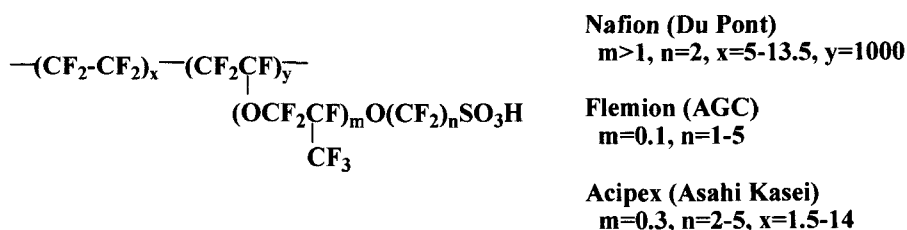


Fig. 1 Chemical structure of poly(perfluorosulfonic acid) membrane

(芳香族系膜と課題)

芳香族系膜では、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテル、ポリベンズイミダゾール、ポリアーレン系などの多くの耐熱性芳香族高分子が検討されている。初期の第 1 世代膜は、既存のエンブラへのスルホン化が検討された。しかし、高分子反応により調製される芳香族スルホン酸は、電子供与性基に置換された芳香環への反応のため、得られたスルホン酸が脱離反応を起こしやすい構造となり<sup>4)</sup>、電解質膜の安定構造化に課題を残した。また、芳香環へのスルホン酸の導入率、選択性の制御にも高分子反応は限界がある。次いで第 2 世代膜は、安定性を考慮した電子吸引性基置換の芳香族スルホン酸単量体からの芳香族系膜の合成に進化した。安定性、スルホン酸導入の制御の課題は改良されたものの、まだ機能設計を考慮していない既存のスルホン酸モノマーを用いた芳香族高分子である限り、高度な機能や性能を発現する電解質膜に完成させるには至らなかった。機能・性能設計という観点から、スルホン酸モノマーに遡って検討され始めた第 3 世代膜以降が現在の状況ということになる。さらに我々

は、これまでの単独高分子による高分子1次構造だけでは、全ての要求性能を満足させるのは困難と考え、それぞれの高分子構造が担う役割（プロトン伝導性能と耐水性・強度的性質）を強調した複数の高分子が相分離した高次構造までを制御し、高性能化膜への展開を図った。これが第4世代膜ということになる。

高分子電解質膜はスルホン酸の導入がプロトン伝導機能を図る基本的な設計になっている。スルホン酸は、通常、水溶化させるための官能団であり、電解質膜に必要な耐水性とトレードオフの関係になる。よしんば、耐水性のプロトン伝導機能を有する膜が得られても、芳香族系膜は、その化学構造から、以下の問題点が指摘されている<sup>5)</sup>。1) 主鎖とスルホン酸基の親疎水差が顕著でないため、プロトンの移動経路となる親水チャンネルが狭く連結が悪い。2) 芳香族スルホン酸基の酸性度が小さく、水分子が少ないと解離しているプロトン数が少ない。3) 硬い分子骨格から構成されているため、特に乾燥状態（または低湿度雰囲気下）で柔軟性に欠け脆い。言い換えれば、芳香族系膜では、含水した水を効率的に高伝導に繋げるチャンネルの形成と十分な強度を有する伝導膜の機能・性能設計ができるかということになる。以後、この観点からの開発動向をみってみる。

#### （開発動向）

##### 1. 伝導度と水との関係

前節の1) 2) の問題点は、非フッ素膜がフッ素膜と同等の伝導度を発現するには、フッ素膜に比べて高いIEC (Ion Exchange Capacity) が必要である結果とも関連している。非フッ素膜の代表的な芳香族系膜とフッ素膜の近年の文献の報告から、IECと発現する伝導度をまとめて比較検討した<sup>6)</sup>。市販のフッ素膜と同等のIEC (0.8~1.0 meq/g) 領域で、フッ素膜の伝導度性能を凌駕する芳香族系膜の報告例は見出すことが出来なかった。芳香族系膜は高IEC領域 (1.0~2.5 meq/g) にすることによって、高温・高湿度条件下でフッ素膜の伝導度を越えた測定例が多くなって来る。さらに高IEC化 (2.5~3.5 meq/g) によって、高温・低湿度の環境下での測定例がみられるようになる。これらは限られた環境条件 (温度・湿度) でのフッ素膜比較での高い伝導性発現ということになる。

電解質膜の吸水性と伝導度については、既に McGrath らが多くの文献の報告値をまとめ<sup>7)</sup>、伝導性能は吸着水量に支配されること、吸着水量で発現する伝導度には upper bound が存在すること、フッ素膜の伝導性能は非フッ素膜に比べ、より少ない吸着水で高い伝導性能を発現する傾向があると報告している。このことは、フッ素膜 (Nafion variation) は効率的な低吸着水で高伝導性能が得られる完成度の高い設計に達している膜が多いのに対し、非フッ素膜は完成度の高い膜はまだ少なく、まだ開発途上の膜が多いともいえるし、非フッ素膜でも設計によっては、フッ素膜と同等の吸着水量で同等の伝導性能を発現できることも意味している。

伝導機能の官能基のスルホン酸が主鎖か、または、側鎖結合かの化学構造の違いによる伝導性能を吸水挙動に関連させたポリエーテルケトン構造の芳香族系膜の報告<sup>8)</sup>がある (Fig. 2)。同レベルのIECで比較すると、側鎖構造 (Fig. 2 (b)) は主鎖構造 (Fig. 2 (a)) よりも高い伝導性能を示した。この結果をスルホン酸が凝集しやすくなる側鎖構造の分子運動性、含水量と高温の伝導挙動から、含水した水の状態の重要性について考察している。また、側鎖構造は伝導特性の他、耐久性の観点からも有利との報告もあり、主鎖近傍のスルホン酸は局所的な親水性が高まり、主鎖切断や加水分解が起こりやすいからと考察されている<sup>9)</sup>。これらの報告の知見から、側鎖構造のスルホン酸の優位性と膜中の水の量、状態の制御が電解質膜の高性能化に重要であることが示された。

フッ素膜の発電可能な温度・湿度条件で、フッ素膜の伝導度を凌駕する報告例として、JSR が開発した第4世代の芳香族系膜 (JSR 膜) がある<sup>3)</sup>。さらにこの系では、含水した水の特性を活かした設計にもなっている。水を媒体にした燃料電池は、氷点下の低温始動性に課題がある<sup>10)</sup>。

特に燃料電池車においては、グローバルに普及させるための必須要件となる。JSR 膜は高い伝導性能によって、氷点下でも低い膜抵抗を維持している。この時、含水している膜中に存在する水のうち、不凍水や凍結温度が下がった水、いわゆる束縛水の含量がフッ素系膜に比べ、2 倍となることも相まって、フッ素系膜の 0 °C の膜抵抗が JSR 膜では -20 °C で同等になる。言い換えれば、フッ素膜での発電始動下限温度 0 °C が JSR 膜では -20 °C の低温まで可能となり、氷点下での始動を可能にできる電解質膜ということになる。実際に JSR 膜搭載の燃料電池車の氷点下始動が確認されている<sup>11)</sup>。高伝導性と水の状態を制御することで低温発電特性を改善している。

DMFC 用電解質膜におけるメタノールクロスオーバーを電解質膜に含水する水の状態で論じた報告がある。凍結温度の下がった水の含量が多いとクロスオーバー量を増大させる結果が得られている<sup>12) 13)</sup>。束縛水のうち、不凍水組成の高い含水状態を形成する電解質膜が DMFC 用膜に適している<sup>13)</sup>と結論している。伝導チャンネルの構造や性質を推定する興味深い報告である。

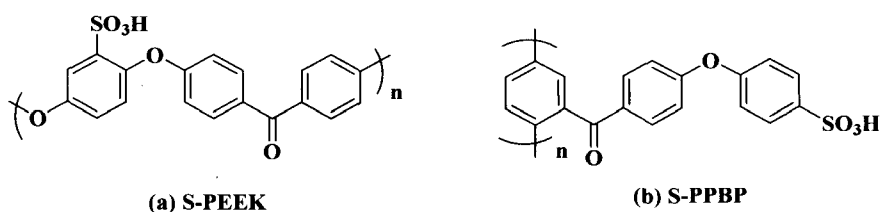


Fig. 2 Aromatic polymer membrane with sulfonic acid at main chain (a) S-PEEK or side chain (b) S-PPBP

## 2. 伝導チャンネルの形成

耐水性を損なわずにいかに伝導性能を向上できるスルホン酸構造を見出せるかが、電解質膜開発の目標になる。単独高分子では伝導性能と耐水性の間に二律背反の関係があり、要求性能を満足するには限界があり、複数の高分子による役割分担の考えに至ることになる。これは、前述した相分離構造を伴う高次構造までを制御する高分子設計の第4世代の開発膜の方向であり、相分離構造による伝導チャンネルの形成を意図したブロック共重合体の合成に進化していく。ブロック共重合体の長い連鎖長でのスルホン酸の存在は、ランダム共重合体よりもプロトン伝導度が向上する報告<sup>14) 17)</sup>や伝導性と低い活性化エネルギー、水の自己拡散性も優れる報告<sup>15)</sup>がある。また、IEC 比較でみれば、ランダム共重合体よりもブロック共重合体は低 IEC で高プロトン伝導性能を発現するが、ブロック共重合体と比較すると必ずしも IEC の序列にはなっていない<sup>17)</sup>。このことから、ブロック共重合体の連鎖構造によって伝導チャンネルの形成が反映される結果と考えられ、モルホロジー制御が重要であることを示唆している。JSR 膜でもブロック共重合体の構造・組成でモルホロジーが変わり、結果として伝導度にも反映することを報告<sup>3)</sup>している。

ブロック共重合以外でも、局所的にスルホン酸濃度を高めようとする電解質膜の試みもあり、低い IEC には高いプロトン伝導度の発現が報告されている<sup>18)</sup>。これもプロトン伝導に有効な高密度のスルホン酸の凝集構造の生成との関係を示している。別の表現をすれば、伝導チャンネル部分のスルホン酸を高密度に導入できるかということ、どれだけ小さいスルホン酸当量 (Equivalent Weight for Sulfonic Acid : EW) のスルホン酸ユニットが耐水性を損なわずに合成できるかということになる。

伝導特性への低 EW の効果はモデルポリマーでの検証が報告されている。EW 250 まで下げたモデルポリマーの低湿度のプロトン伝導度はフッ素膜 (Nafion<sup>®</sup> 112) の最大 15 倍の値が測定された。発表者らは、優れた高温作動用電解質膜は優れた伝導特性と耐水性と強度的性質を備えた低 EW 膜の開発が鍵と結んでいる<sup>19)</sup>。

EW という観点から伝導膜をみてみると前節で述べた氷点下始動に寄与する束縛水の形成にもその役割を担っている。すなわち、低 EW で高密度のスルホン酸を有する電解質膜中の水はスルホン酸との相互作用密度も大きく、存在する水のクラスターサイズを小さくする。その結果、0℃以下で凍結する水や不凍水の束縛水量を大きくする<sup>20)</sup> ことができたと考えている。この束縛水の含量が多いことは、JSR 膜のスルホン酸構造 (Fig. 3 (c) S-Polyphenylene) のスルホン酸当量 (EW) が 260 と低く<sup>3)</sup>、水との相互作用密度が大きいことによっている。

実際に今まで報告された PEFC の低 EW のスルホン酸構造も併せて Fig. 3 に示した。JSR 膜のスルホン酸ユニット (Fig. 3 (c)) は、芳香族系膜の中では最も低い EW 260 であることがわかる。S-ポリエーテルスルホン (Fig. 3 (d))、S-ポリイミド (Fig. 3 (e)) の EW はそれぞれ、280、288 と JSR 膜には及ばない低 EW ではあるが、まだ、本格使用の耐久レベルには達していないと思われる。また、EW 260 より低 EW はスチレン系 (Fig. 3 (a), (b)) があり、EW はそれぞれ 184、238 と極めて低いが、これらも実用的な耐久レベルには問題がある。ちなみに市販のフッ素膜の EW は 800~1100 であって、Fig. 1 で示す最小 EW の構造としても 444 に過ぎず 260 には及ばない。

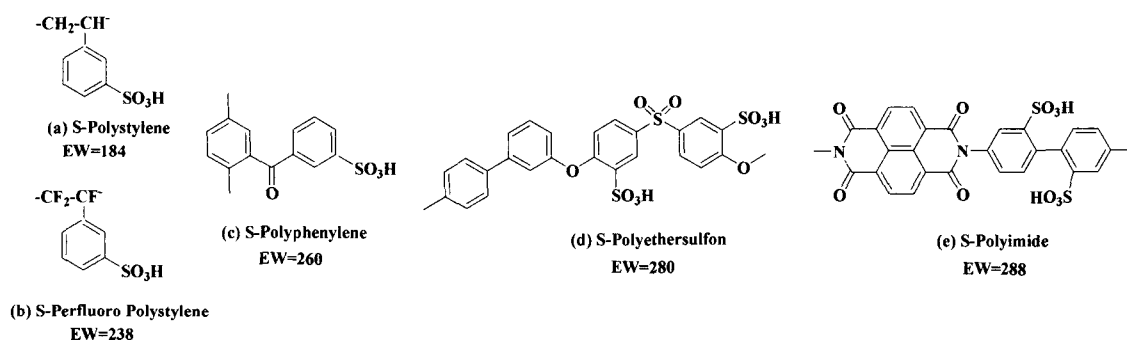


Fig. 3 Examples of sulfonic acid moiety with lower EW in PEFC

### 3. 強度的性質

rigid な構造からなる高弾性率の芳香族系高分子は、たとえスルホン酸導入前には、延性的な破断特性を示す材料であっても、スルホン酸を導入すると脆性的な破断特性を示す材料になる傾向がある。スルホン酸の導入は、脆性-延性破断の転移温度をより低温化にシフトさせるといえる。一方、ゴムの様な低弾性率材料のフッ素膜は、スルホン酸導入による脆性化への影響が小さい。しかしながら、フッ素膜は破断伸びの大きな延性材料の特長はあるものの、弾性率、強度などの特性は燃料電池用部材としては十分ではない。

最近の文献から、芳香族系膜の応力-歪挙動のデータ (@室温付近) を整理した<sup>21)</sup>。フッ素膜と同程度以上の満足した伝導度と優れた強度・伸びを両立している膜材料は JSR 膜 (弾性率 1.8 GPa, 強度 130 MPa, 伸び 100 %) <sup>3)</sup> と東レの開発膜 (弾性率 1.8 GPa, 強度 140 MPa, 伸び 450 %) <sup>13)</sup> と数少ない事例のみであった。フッ素膜 (弾性率 0.2 GPa, 強度 50 MPa, 伸び 400 %) <sup>3)</sup> <sup>13)</sup> の値と比較しても、これらは優れた高強度の延性膜材料である。特に東レの開発膜の高伸度で高強度特性は驚異的ですからある。多くの報告例では、伝導度を満足する膜は強度、伸びの小さい脆性的材料であり、比較的強度の高い材料は伝導度が低い。優れた伝導度と強度的性質を両立している材料は極めて少ないのが現状である。

### 4. 安定化構造

ポリマー骨格の安定化構造には高分子設計の考え方が考慮されているが、伝導性能に最も重要なスルホン酸の安定化に関しては検討が十分でないように思われる。実際は発電中の電解質のスルホン酸の脱離に伴う伝導度低下が、劣化現象の一つとして認識されている<sup>22)</sup> ほど、劣化に関

しての化学構造の重要な要因となっている。特に、芳香族系スルホン酸はスルホン化反応と脱スルホン酸反応は可逆反応として知られているので、脱スルホン酸反応の抑制の手立てが必要である。脱スルホン酸反応は、一般的にはスルホン酸が結合した芳香環の置換基によって支配され、電子吸引性の置換基によって抑制される<sup>4)</sup>ことが知られている。これに関して、第1世代膜の課題として、(芳香族系膜の課題)で既に述べた。第2世代では、市販モノマーが電子吸引性基に置換された単量体であったが、第3世代以降はスルホン酸の脱離温度を支配する置換基構造には、必ずしもこだわっていない合成が行われているように思われる。

ポリフェニレン骨格をみると、スルホン化ポリベンゾフェノンポリマー (Fig. 3 (c)構造) とスルホン化フェノキシベンゾフェノンポリマー (Fig. 2 (b)構造) の脱スルホン酸温度 (TGA 分析)を比較すると前者は310 °C、後者は230 °Cと差が生じ、電子吸引性置換基の脱スルホン酸の抑制効果が発現して<sup>3)</sup>いた。芳香族スルホン酸には少なくとも電子吸引性基の置換は必須であるといえる。さらに日立の研究者らは、芳香族スルホン酸では電子吸引性基の置換基効果でも脱スルホン酸反応は抑えきれないので、スルホアルキルベンゼン構造にして、脱スルホン酸反応を阻止した電解質膜を報告<sup>23)</sup>している。

#### (まとめ)

単重合体からなる電解質膜では全ての要求性能を達成することが困難な状況のため、複数の高分子でそれぞれの役割を担わせるような多相構造に可能性がある。効率的なプロトン伝導チャンネル形成と確保の観点から、プロトン伝導に有効な高密度 (低EW) の親水性スルホン酸単位構造と疎水性の非スルホン酸単位構造からなるブロック共重合体で、両者が連続相となっているモルホロジーをとれる膜構造が好ましいことになる。スルホン酸ユニットを低EW化することで非スルホン酸構造との親水、疎水性差も大きくなり、相分離にも有効に働くと考えられる。伝導度は吸水性に支配されるが、最小の吸水率で最大の伝導度特性を発現する高分子設計が可能かということになる。これらの方向に進んだ高分子構造の進化によって、問題点として挙げられていた<sup>5)</sup> "1) 主鎖とスルホン酸基の親疎水差が顕著でないため、プロトンの移動経路となる親水チャンネルが狭く連結が悪い。2) 芳香族スルホン酸基の酸性度が小さく、水分子が少ないと解離しているプロトン数が少ない。3) 硬い分子骨格から構成されているため、特に乾燥状態 (または低湿度雰囲気下) で柔軟性に欠け脆い" の1) 2) 3)問題点の解決に、かなり近いところまで現在は来ていると考えている。2)は含フッ素構造に由来する酸性強度の問題であるが、低EWの考えでフッ素膜の挙動にも近づけると思われる。最後に多相構造で伝導チャンネルが形成した高強度延性的な芳香族膜の開発事例として、JSR膜のパフォーマンスを従来のフッ素膜との比較した図をFig.4に示しておいた。

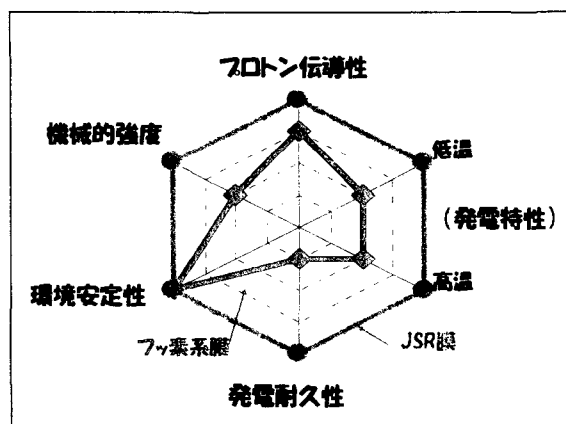


Fig. 4 Performance of JSR membrane compared with F membrane

## 文献

- 1) 本田技研 <http://www.honda.co.jp/news/2003/4031010.html>. 2) JSR [http://www.jsr.co.jp/news/2006/news\\_060125.shtml](http://www.jsr.co.jp/news/2006/news_060125.shtml). 3) K. Goto, I. Rozhanskii, Y. Yamakawa, T. Otsuki, Y. Naito, *Polymer J.*, **41**, 95 (2009). 4) 大饗茂, "イオウ化合物の化学(下)", 10章 脱スルホン酸反応, p.415 化学同人 (1969).
- 5) 宮武健治, "燃料電池と高分子", 第5章 p.61 共立出版 (2005). 6) 後藤幸平、未発表. 7) L. M. Robeson, H. H. Hwu, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **302**, 70 (2007). 8) T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998). 9) 宮武健治, "燃料電池と高分子", 第5章 p.54 共立出版 (2005). 10) 槌屋治紀, "燃料電池" 第4章 燃料電池車の最前線 p.135 (2003).
- 11) 本田技研 <http://www.honda.co.jp/news/2004/4040226.html>. 12) Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hicker, T. E. Glass, V. Webb, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **36**, 6281 (2003). 13) 希代聖幸, 燃料電池, **6** (No.3), 61 (2007). 14) T. Nakano, S. Nagaoka, H. Kawakami, *Polym. Adv. Tech.*, **16**, 753 (2005). 15) Y. Li, A. Roy, A. S. Badami, M. Hill, J. Yang, S. Dunn, J. E. McGrath, *J. Power Sources*, **172**, 30 (2007).
- 16) H-S. Lee, A. Roy, O. Lane, S. Dunn, J. E. McGrath, *Polymer*, **49**, 715 (2008). 17) C. Zhao, X. Li, C. Li, H. Lu, Z. Wang, Z. Dou, S. Zhong H. Na, *J. Membr. Sci.*, **280**, 643 (2006). 18) S. Matsumura, A. R. Hill, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, A. S. Hay, *Macromolecules*, **41**, 227 (2008). 19) 川角昌弥, 長谷川直樹, 津坂恭子, 田中洋充, 武藤敦子, 小岩井明彦, 浅野高司, 森本友, 陣内亮典, 山本智, 兵頭志明, 高分子学会燃料電池研究会 "電解質膜の最先端", 予稿集 p.11 (2007.10.4). 20) 上平恒, "水とはなにかーミクロに見たそのふるまいー", 第5章 生体内の水, p.124 講談社 (1977).
- 21) 後藤幸平、未発表. 22) 固体高分子燃料電池の目標ー研究開発課題と評価方法の提案 平成19年1月 燃料電池実用化推進協議会、p.10 (2007). 23) 小山徹、森島慎、鈴木重雄, 第53回高分子学会年次大会(神戸), *Polymer Preprints, Japan*, **53**, (No.1) 1528 (2004).