

# 固体高分子形燃料電池用 プロトン交換膜のプロトンイオン伝導度測定

飯田 卓志・真木 一・光島 重徳・神谷 信行・太田 健一郎

横浜国立大学大学院工学研究院

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Proton conductivity measurements of proton-exchange membranes for PEFC

Takuji IIDA, Hajime MAKI, Shigenori MITSUSHIMA, Nobuyuki KAMIYA and Ken-ichiro OTA

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

The conductivity of a polymer electrolyte membrane is one of the most important factors, which govern the performance of polymer electrolyte fuel cell. In this study, we proposed a new measuring method of conductivity by direct current with perpendicular direction to the surface of membrane, which imitated the operation conditions of an actual cell. The conductivity of Nafion®117 by using the new method was  $0.085 \text{ S cm}^{-1}$ , which was in good agreement with official announcement value of  $0.083 \text{ S cm}^{-1}$ . This shows that the new method proposed in the present paper is valid. Using the new method, it was found that the conductivity increased with increasing the ion exchange capacity, and the activation energy of proton conduction was obtained as about  $10 \sim 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Key words:** PEFC, proton exchange membrane, conductivity

## 1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型・軽量、常温作動、高出力密度等の特徴から、家庭用コージェネレーションシステムや自動車用電源として高い注目を集めている。PEFCの構成材料のひとつであるプロトン交換膜は、電池の電解質であり、かつアノードとカソードを分けるセパレーターの役割も果たしており、PEFCの性能を左右する重要な要素である。PEFCの電池性能を評価、また向上させるためには、プロトン交換膜のイオン伝導度を正確に評価できる測定方法が必要となる。

現在プロトン交換膜のイオン伝導度測定方向は、プロトン交換膜の表面に対して水平方向(これを面方向と呼ぶ(Fig. 1))で交流インピーダンス法を用いた測定が多い[1, 2]。しかしPEFCでのプロトン交換膜の使用を考えた場合、面方向に対して垂直方向(これを膜厚方向と呼ぶ)で、直流でのイオン伝導度の評価が望ま

しい。しかし、プロトン交換膜の抵抗が小さいため膜厚方向での測定は困難である。そこで本研究では膜厚方向での直流によるプロトンイオン伝導度の評価法を確立することを目的とし、Fig. 2で示す膜厚方向でのイオン伝導度測定セルを用いて交換容量の異なるプロトン交換膜のイオン伝導度について比較検討を行った。

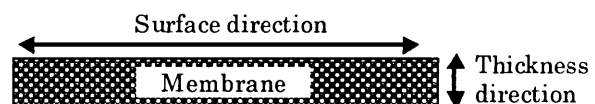


Fig. 1 Measurement direction of polymer electrolyte membrane.

## 2. 実験方法

### 2.1 プロトン交換膜の前処理

実験に用いたプロトン交換膜は Nafion®112, 115, 117(DuPont 社製)、Aciplex® 1104, 1004(旭化成社製)である。プロトン交換膜の特性を Table 1 に示す。ま

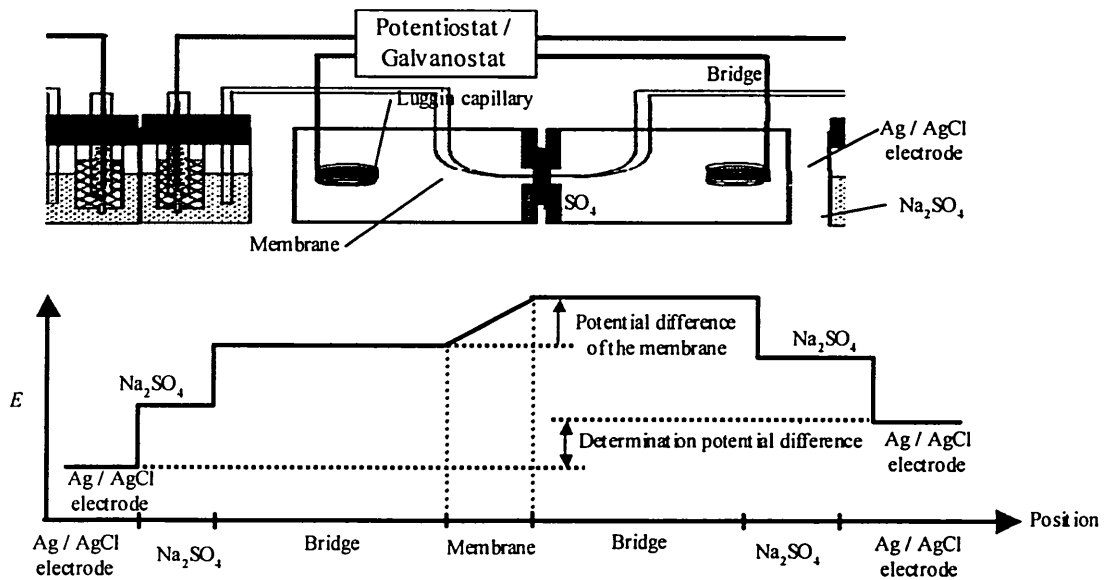


Fig. 2 Conductivity measurement cell of thickness direction and the potential profile of the cell.

た DuPont 社製の Nafion® のイオン伝導度はカタログに面方向での測定で  $0.083 \text{ S cm}^{-1}$  と記載されている [3]。一方、旭化成製の Aciplex® については公表されていない。

プロトン交換膜の前処理として、はじめに有機不純物を取り除くために  $90^\circ\text{C}$  の 3wt% 過酸化水素水中で 1 時間処理の後、 $90^\circ\text{C}$  のイオン交換水中で 1 時間洗浄した。次に金属不純物を取り除くために  $90^\circ\text{C}$  の  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸溶液中で 1 時間処理し、最後に再び  $90^\circ\text{C}$  のイオン交換水中で 1 時間洗浄を行った。

## 2.2 プロトン交換膜のイオン伝導度測定

膜厚方向での直流によるイオン伝導度測定セルの構成を Fig. 2 に示す。電解質には硫酸溶液、通電用電極にはコイル状白金電極、ルギンキャピラリーブリッジの中は電解質と同濃度の硫酸溶液で満たし、参照極には銀-塩化銀電極を用いた。銀-塩化銀電

極は酸性に弱いいため、直接硫酸溶液には浸漬せず、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸ナトリウム溶液を介して電位の測定を行った。 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸ナトリウム溶液と銀-塩化銀電極の飽和塩化カリウム溶液の間にはそれぞれの溶液が混合しないように塩橋を介した。膜を中心に測定装置が左右対称であるため、飽和塩化カリウム溶液と  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸ナトリウム、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸ナトリウムと電解質硫酸溶液のそれぞれの間で生じる液間電位をキャンセルすることができる。白金電極間で通電し、プロトン交換膜に接触させたルギン管から塩橋を介して接続した二つの銀-塩化銀電極間の電位差を測定が膜の抵抗による  $iR$  となる。このときの I-V 直線から抵抗を求め、次式よりイオン伝導度を求めた [4]。

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (1)$$

このとき  $\sigma$  はイオン伝導度 ( $\text{S cm}^{-1}$ )、 $R$  は I-R 直線の傾きから求めたプロトン交換膜の抵抗 ( $\Omega$ )、 $l$  は膜の厚さ (cm)、 $A$  は電解質溶液である硫酸と接触しているプロトン交換膜部分の面積 ( $\text{cm}^2$ ) で  $2.01 \text{ cm}^2$  である。

プロトン交換膜の厚さの測定は、イオン伝導度測定後ただちにプロトン交換膜を取り出しデジタルシックネスゲージを用いて硫酸溶液と接触していた部分をランダムに 5 点測定し、その値の平均値をプロトン交換膜の厚さとした。

Table 1 Properties of polymer electrolyte membranes.

Type	$A_R^* / \text{meq g}^{-1}$	Thick. / $\mu\text{m}$
Nafion®117	0.91	183
Nafion® 115		125
Nafion®112		50
Aciplex®S-1104	0.95	100
Aciplex®S-1004	1.00	100

\*  $A_R$  : ion exchange capacity

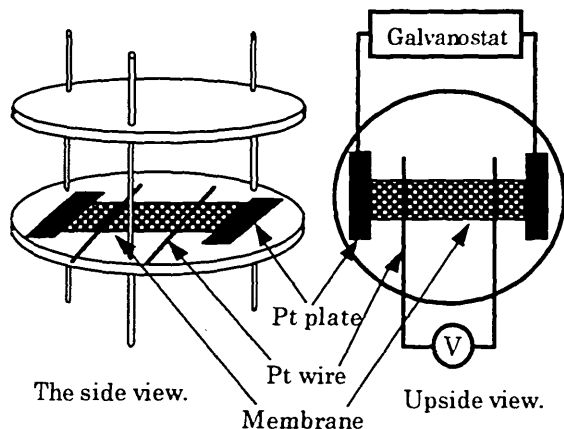


Fig. 3 Four point probes conductivity measurement cell.

銀-塩化銀電極間の電位走査幅は-1~1 Vとし、電位の走査速度の影響も調べた。実験装置は温度を一定に保つため恒温槽中に置いた。

面方向の測定には直流4端子法を用いた。直流4端子法の実験装置図を Fig. 3 に示す。外側の通電用電極には白金板を用い、このとき電圧走査幅は0~1 V、走査速度は 100 mV s<sup>-1</sup>で、雰囲気は水素雰囲気で行った。イオン伝導度の算出は膜厚方向でのイオン伝導度測定セルと同様に(1)を用いた。

### 2.3 膜への硫酸の浸入量の測定

膜厚方向でのイオン伝導度測定セルを用いてイオン伝導度測定を行うとき、プロトン交換膜は電解質である硫酸溶液に浸漬させるため、プロトン交換膜内に硫酸が浸入する可能性がある。そこでプロトン交換膜内に浸入する硫酸の量を求める実験を行った。

実験方法は、前処理をしたプロトン交換膜を 0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 6.0 mol dm<sup>-3</sup>の硫酸溶液に1時間浸漬させ、プロトン交換膜内に硫酸を浸入させた。次に硫酸に浸漬させたプロトン交換膜を 500ml の精製水中に1秒間浸漬させ、プロトン交換膜表面に付着した硫酸溶液を洗浄した。続いて洗浄したプロトン交換膜を 20 mlの精製水中に24時間浸漬させ、この硫酸を抽出した液を 0.05 mol dm<sup>-3</sup>水酸化ナトリウム水溶液で滴定することによりプロトン交換膜内に浸入した硫酸の量を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 測定方法の検討

膜厚方向でのイオン伝導度測定に先立ち、0~6.0

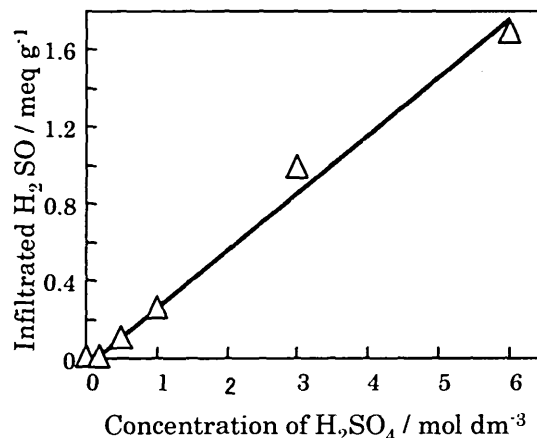


Fig. 4 Value of infiltrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per unit dry membrane of Nafion®117 as function of the conductivity H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

mol dm<sup>-3</sup>の硫酸溶液を用いて膜内に浸入する硫酸の量と、浸入した硫酸が膜厚方向でのイオン伝導度測定に与える影響を検討した。硫酸のプロトン交換膜内への浸入量の結果を Fig. 4 に示す。硫酸濃度が 0.1 mol dm<sup>-3</sup>のときは、プロトン交換膜内への浸入は見られず、その後濃度の増加とともに浸入量は線型的に増加した。Aciplex®S-1104、Aciplex®S-1004でも同様な傾向が得られた。そこで浸入が見られない 0.1 mol dm<sup>-3</sup>、浸入量が少ない 1 mol dm<sup>-3</sup>、多い 6.0 mol dm<sup>-3</sup>の硫酸溶液を電解質に用いて膜厚方向でのイオン伝導度測定を行った。

#### 3.1.1 硫酸溶液の濃度の影響

硫酸の浸入が見られなかった 0.1 mol dm<sup>-3</sup>硫酸を用いて膜厚方向でのイオン伝導度測定を行った。このとき、I-V の関係が直線にならず、全く再現性をとることができなかった。これは 0.1 mol dm<sup>-3</sup>硫酸濃度のイオン伝導度が 0.021 S cm<sup>-1</sup>[5]と試料であるプロトン交換膜に比べて小さいために、ルギンキャピラリー先端部分とプロトン交換膜の間に生じる液抵抗が大きく影響しているためと考えられる。

1.0 mol dm<sup>-3</sup>硫酸を用いて膜厚方向でのイオン伝導度測定を行った場合、バラツキは大きいがいオン伝導度を測定することができた。プロトン交換膜へ多くの浸入が見られた 6.0 mol dm<sup>-3</sup>硫酸を用いたとき、最も再現性よくイオン伝導度測定が行えた。6.0 mol dm<sup>-3</sup>硫酸溶液のイオン伝導度は 0.70 S cm<sup>-1</sup>と硫酸希釈溶液の中で最もイオン伝導度が大きく、この値は試料膜のイオン伝導度よりも 10 倍程度大き

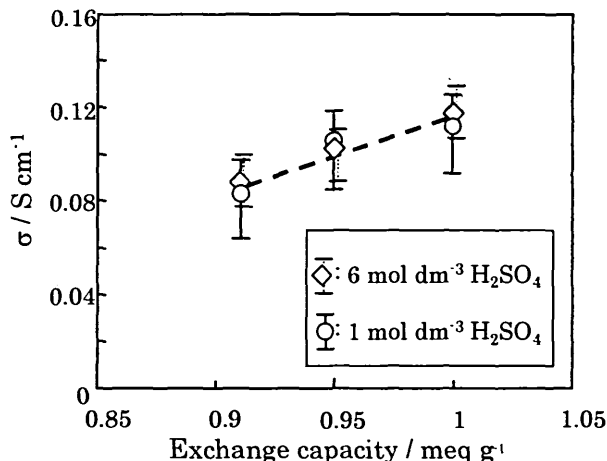


Fig. 5 Comparison of conductivity in 6 and 1 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid.

い。したがって、ルギンキャピラリーと膜の間に生じる液抵抗の影響が小さくなったためと考えられる。

浸入量が多かった 6.0 mol dm<sup>-3</sup> と浸入量が少なかった 1.0 mol dm<sup>-3</sup> の硫酸を電解質溶液に用いて膜厚方向でのイオン伝導度測定を行ったときの結果を Fig. 5 に示す。この図からわかるように、電解質溶液が 6.0 mol dm<sup>-3</sup> でも 1.0 mol dm<sup>-3</sup> でもプロトン交換膜のイオン伝導度に大きな違いは見られなかった。このことから硫酸の浸入によるイオン伝導度への影響はないと考えられる。

### 3.1.2 走査速度の影響

膜厚方向でのイオン伝導度測定では電解質である硫酸溶液に直流電流を流すため、通電時には白金電極から水素及び酸素が発生する。通電時間が長いと発生ガスが硫酸に溶解し、溶存したガスの影響によりルギンキャピラリー先端部分の電位が変化する。その電位変化を制御するため、走査速度を速くして測定を行った。その結果、走査速度を 10 V s<sup>-1</sup> まで速くすると、発生ガスの影響を受ける前にイオン伝導度が測定できるため、再現性が向上した。

以上の結果より膜厚方向でのイオン伝導度測定で最も再現性のよい測定条件は、硫酸溶液の濃度が 6.0 mol dm<sup>-3</sup> で、電位の走査速度が 10 V s<sup>-1</sup> のときである。

### 3.2 Nafion®のイオン伝導度

Nafion®112, 115, 117 の膜厚方向でのイオン伝導度測定結果を Fig. 6 に示す。それぞれのイオン伝

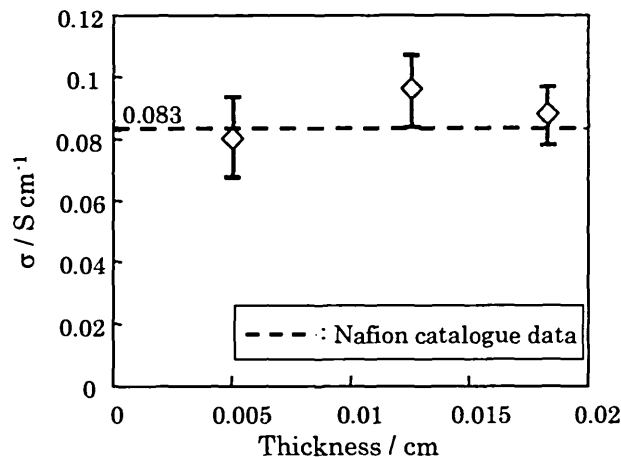


Fig. 6 Conductivity of various Nafion membranes at 25°C.

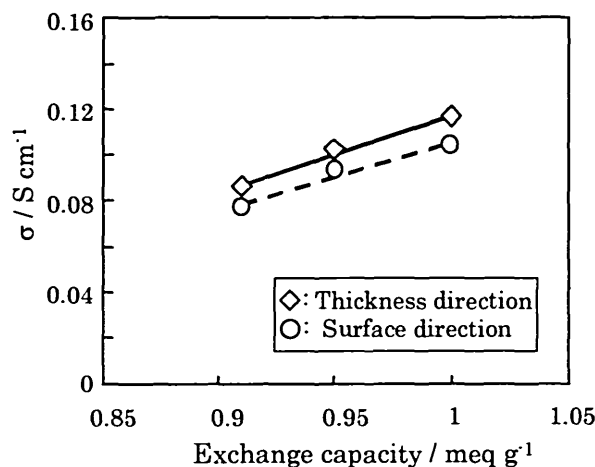


Fig. 7 Dependence of conductivity on exchange capacity at 25°C.

導度は 0.080, 0.090, 0.085 S cm<sup>-1</sup> となり、面方向だけでなく厚さ方向でも膜厚に関係なくイオン伝導度がほぼ等しい値ことが確認できた。また、公表されている面方向のイオン伝導度 0.083 S cm<sup>-1</sup> ともよく一致したことから、Nafion®膜は等方性であると言え、本研究で提案した膜厚方向でのイオン伝導度測定方法の有効性を示している。さらに、面方向と膜厚方向で異なったイオン伝導度を持つような異方性のプロトン交換膜開発された場合、本手法は膜厚方向のイオン伝導度測定に有効であると考えられる。

ただし Nafion®115、Nafion®112 になるにつれて膜厚が薄くなり、プロトン交換膜の抵抗が小さくなるため、電解質である硫酸水溶液抵抗との差が小さくなり、プロトン交換膜のイオン伝導度測定が困難になり、バラツキが大きくなった。

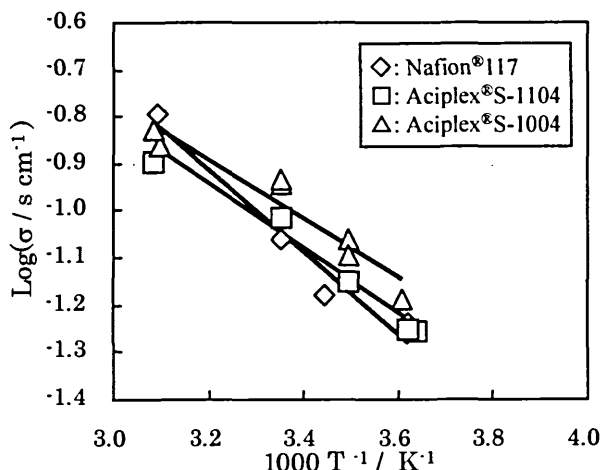


Fig. 8 Arrhenius plot of conductivity for thickness direction.

### 3.3 交換容量の異なるプロトン交換膜のイオン伝導度

温度が 25°Cのときの交換容量とイオン伝導度の関係を Fig.7 に示す。膜厚方向でのイオン伝導度測定においても、面方向のイオン伝導度測定においてもイオン交換容量が増加するとプロトンイオン伝導度が大きくなる結果となった。両者の関係は線型であり両方向での測定の平均値をとると、次式で表される。

$$\sigma = 0.267 A_R - 0.157 \quad (0.91 \leq A_R \leq 1.0) \quad (2)$$

(2)式は交換容量を増やすことによりプロトン濃度が高くなりプロトンイオン伝導度が大きくなることを表している。このことから、プロトンイオン伝導度を高めるためにはイオン交換容量を増加させることが有効であると考えられる。また、全てのプロトン交換膜において、膜厚方向と面方向のイオン伝導度がほぼ等しいことから、これらのプロトン交換膜は等方性であると考えられる。

### 3.4 イオン伝導度の温度依存性

膜厚方向のイオン伝導度測定結果のアレニウスプロットを Fig. 8 に、面方向を Fig. 9 に示す。すべてのプロトン交換膜において、温度が高くなるにしたがってイオン伝導度が大きくなった。これは温度の上昇にともないプロトンの移動度が大きくなったからと考えられる。また、それぞれの直線を比較すると面方向と膜厚方向の直線の傾きはほぼ等しく、この傾きから見かけの活性化エネルギーを求めると 10 ~ 15 kJ mol<sup>-1</sup>であり、膜厚方向と面方向を比較

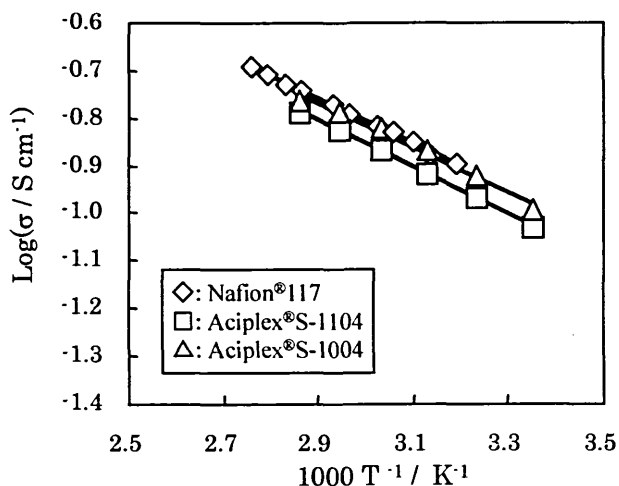


Fig. 9 Arrhenius plot of conductivity for surface direction.

すると、面方向の測定のほうがやや見掛けの活性化エネルギーが小さい傾向にある。プロトンが H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>として存在し、H<sub>2</sub>O 間をホッピングする Grothuss 機構により伝導すると考えると、活性化エネルギーは 14~40 kJ mol<sup>-1</sup>となる[6,7]。これに対し、プロトン交換膜のイオン伝導度測定では、水蒸気飽和雰囲気制御が困難であるため温度が高くなると膜中の水分量が減少する傾向にある。このため、温度上昇によるイオン伝導度の向上を相殺し、2 kJ mol<sup>-1</sup>程度の値となる場合もある[1]。膜厚方向の測定では、膜を水溶液中に保持しているため、乾燥の影響を受けにくいのに対し、面方向の測定では水蒸気飽和雰囲気で測定であるため若干乾燥の影響を受けたと考えられ、両者の活性化エネルギーは同じと考えられる。以上のことから、膜厚方向でも面方向でもプロトンの伝導機構は等しいと考えられ、この結果からも実験に用いたプロトン交換膜は等方性であると言える。また、それぞれのプロトン交換膜の活性化エネルギーが等しいことは交換容量が変わってもプロトン伝導機構は等しいと考えられる。

## 4. 結 言

膜厚方向でのイオン伝導度測定セルを用いたプロトン交換膜のイオン伝導度測定において、電解質である硫酸溶液の濃度が 6.0 mol dm<sup>-3</sup>で、電圧走査速度が 10 V s<sup>-1</sup>のときに再現性が最もよく、この方法を用いて Nafion®膜のイオン伝導度測定を行った結果、公表されている値とよく一致した値を得られた。

このことから本報で提案した膜厚方向でのイオン伝導度測定方法の有効性を示している。

交換容量の異なるプロトン交換膜のイオン伝導度測定を、膜厚方向と面方向で行った。その結果、プロトンイオン伝導度を高めるためにはイオン交換容量を増加させることが有効であると考えられる。

プロトン交換膜のイオン伝導度の温度依存性は、膜厚方向においても、面方向においてもアレニウスの関係となり、アレニウスプロットから算出した見かけの活性化エネルギーが  $10 \sim 15 \text{ kJ mol}^{-1}$  とほぼ等しいことから膜厚方向と面方向のプロトン伝導機構は等しいと考えられる。また交換容量による活性化エネルギーの差がないことから、Nafion®117、Aciplex®S-1104、Aciplex®S-1004 のプロトン伝導機構は等しいと考えられる。

## 5 謝 辞

本研究を行うにあたり Aciplex®膜を提供していただいた旭化成株式会社に感謝いたします。

本報をまとめるにあたり、有益な助言をいただいた科学技術振興事業団の石原顕光博士に感謝いたします。

## 参考文献

1. Y. Sone, Per Ekdunge and Daniel Simonsson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1254 (1996).
2. C. L. Gardner, A. V. Anantaraman, *J. Electroanal. Chem.*, **449**, 209 (1998).
3. DuPont Product Information, NAE101 (Sept.1998).
4. 田村英雄, 松田好晴, 現代電気化学, 培風館, p. 14 (1997).
5. 硫酸ハンドブック (改訂版), 硫酸協会, p. 23 (1977).
6. P. Colomban, A. Novak, Proton Conductors, P. Colomban, Editor, p. 45, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
7. K. Kreuer, *Chem. Mater.*, **1996**, 610 (1996).