

ダイレクトメタノール形燃料電池用 炭化水素系電解質膜の研究開発

希代聖幸

東レ株式会社 機能材料研究所
滋賀県大津市園山3-2-1

Hydrocarbon type Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells

Masayuki KIDAI

TORAY Industries Inc.

2-1, 3-chome, Sonoyama, Otsu, SHIGA

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), which is worked by liquid energy source with high energy density like methanol solution, has been developing as the next-generation energy source for various mobile devices. However to be practical application, DMFC has several major problems arising from composing materials such as methanol cross over (MCO) and low efficiency of methanol oxidation catalyst. MCO is the phenomenon that liquid fuel permeates through polymer electrolyte membrane. TORAY has solved these problems by creating new membranes and developed innovative membrane electrode assembly (MEA) toward high efficiency DMFC systems.

Key words: fuel cells, polymer electrolyte membrane, methanol cross over

1. 緒言

ダイレクトメタノール形燃料電池 (DMFC) は、使用燃料がメタノール水溶液であることからエネルギー密度が高く、燃料が直接アノードで反応するため改質器などが不要であり、コンパクトで可搬性に優れるという特徴を原理的に有していることから、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器用電源として期待されている。

DMFCの電解質膜の大きな課題として、電解質膜を燃料のメタノール (MeOH) が透過するクロスオーバー現象 (MCO : Methanol Cross Over) の低減が挙げられる。特に、水素ガスを燃料とする一般の固体高分子形燃料電池 (PEFC) で広く使用されているNafion®などのパーフルオロカーボン系電解質 (PFSA) 膜では、MCOが極めて大きいことからDMFCでの使用が制限されていた。このPFSA膜には様々な改良がされているが、プロトン伝導度とのトレードオフ現象を克服することが困難であり、抜本的な新規材料開発が必要であった。

本論文では、このトレードオフ解消に向けての取り組みについて、東レ株式会社での検討を中心に報告する。

2. 低MCO電解質膜の設計指針

(1) 低MCO電解質膜のポリマ設計イメージ

PFSA膜は、クラスタ・チャンネル構造と呼ばれる親水部と疎水部が相分離した構造を有し、クラスタ部分でプロトンが伝導すると考えられている。東レでは、クラスタ部分に含まれる自由に動き易い水 (クラスタ水あるいは自由水などと呼ばれる) の中をメタノールが透過しやすいことが、PFSA膜での高MCOの原因と考えた。一方、クラスタ部とポリマとの境界にはスルホン酸基が多く分布し、自由に動きにくい水 (不凍水あるいは束縛水、不動水などと呼ばれる) が存在すると考えられる。この不凍水領域ではメタノールの透過は起こり難いはずであり、この領域でプロトンを伝導させれば良いと考えた。つまり、クラスタ水を含まずに不凍水のみとするポリマ

電解質を作製できれば、低MCO電解質膜を得ることが可能となる[1-2]。この非クラスタ構造電解質膜のイメージを図1に示す。

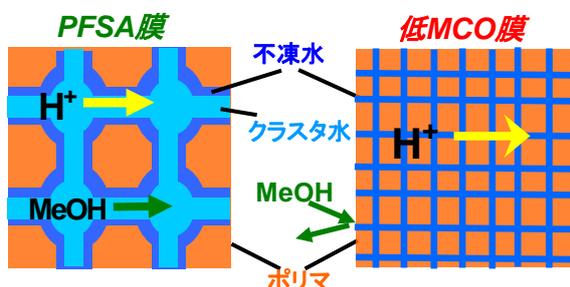


図1 低MCO膜の設計イメージ

(2) コンピュータケミストリを活用したPFSA膜のMCO解析

前述の設計イメージの検証のために、コンピュータケミストリを活用した解析を行い、PFSAポリマ中のメタノール透過を計算化学により解析した結果を図2に示す[3-4]。

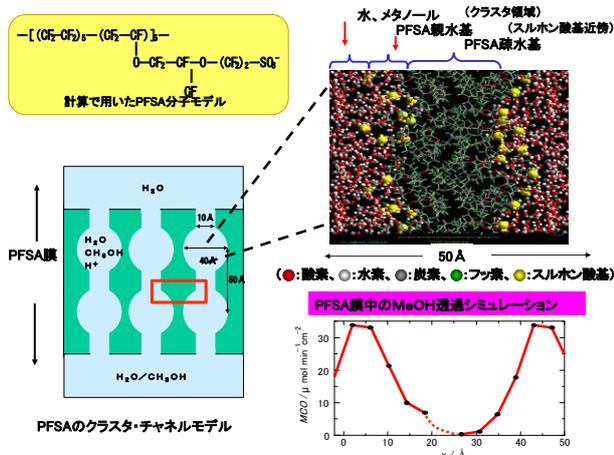


図2 PFSA膜中のMeOH透過シミュレーション

図中左上に示したPFSA分子と水分子、メタノール分子を用い、分子動力学計算により右上図の構造を得た。これは相分離構造を示しており、従来知られている左下図に示したようなクラスタ・チャンネル構造と同様の構造となった。この構造におけるメタノールと水の拡散速度を計算し、メタノールの透過シミュレーションを行った結果が右下図(横軸数字は、右上図の50Åに対応)である。メタノールの多くはPFSAのクラスタの中心部を透過することがわかった。

さらに、PFSAの含水率を変化させMCOと伝導度の関係をシミュレーションした結果を図3に示す[5]。図中のプロトン伝導度とMCOは、いずれもPFSA膜としてNafion®117膜の面積あたりの値で規格化したものを使用する(以下、本報では断わりの無い限りこの表記を用いる)。PFSA中の含水率を低下すると、クラスタサイズが小径化してMCOは低減するが、プロトン伝導度も低下するトレードオフ現象が確認された。この結果から、クラスタ構造を有するPFSA電解質膜がMCO低減とプロトン伝導度の両立に不適であることが明らかになった。一方、図3にはPFSAとは異なる非クラスタ構造を持つモデルポリマ1および2を用いたシミュレーション結果も示した。これらのモデルポリマは、プロトン伝導度を低下することなく低MCOとなる可能性が示唆されることが分かった。

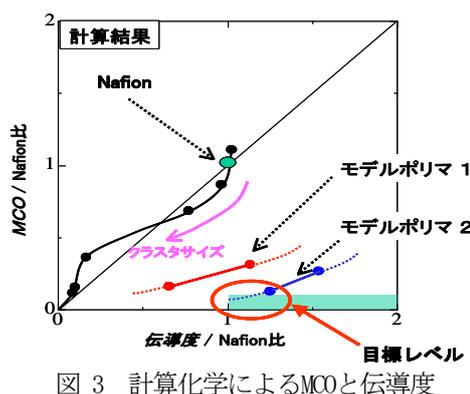


図3 計算化学によるMCOと伝導度

3. 内部貫入高分子網目 (IPN) 構造による低MCO化

(1) IPN構造によるクラスタサイズとMCO低減

非クラスタ構造の電解質膜を得るための手法として、電解質ポリマに架橋ポリマを加えて内部貫入高分子網目 (IPN) 構造とすることで、クラスタを形成させないようにした電解質膜の作製・検討を行った[3]。

ここでは電解質ポリマとしてPFSAのNafion®ポリマを、架橋性モノマとしてPSi2という化合物を用いた。このIPN構造電解質膜のプロトン伝導度とMCOはそれぞれ0.7/0.4、あるいは0.2/0.06の膜が得られ、MCOとプロトン伝導度のトレードオフ解消の確認ができた。

このIPN構造電解質膜に含まれる水のクラスタ径を示差走査熱量計(DSC)で測定した結果を図4に示す。PFSAでは数nm径のクラスタが存在するが、PFSA-PSi2

のIPN構造電解質膜ではクラスタが測定されなかった。これらのことから、IPN化により非クラスタ構造となり大幅にクラスタ水が低減されたことにより、MCOとプロトン伝導度のトレードオフが解消できたと考えられる。

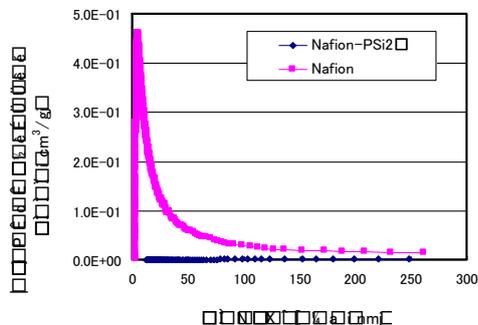


図4 Nafion-PSi2 IPNポリマのクラスタサイズ分布曲線

(2) 芳香族系電解質ポリマを用いたIPN構造電解質膜の検討

次に、PFSAポリマよりも更にクラスタ構造を作り難くする目的で、非フッ素系ポリマと架橋性ポリマを用いたIPN化の検討を行った。ここでは、PFSAに比べて親水性で耐酸化性があり、剛直でスルホン酸基の凝集が起こり難い芳香族炭化水素系電解質ポリマを用い、架橋成分としては親水性のポリマaあるいは架橋密度の高いポリマbを混合・反応させたIPN化検討結果を図5に示す[5]。このIPN化電解質膜において、MCOが0.2に低減し、プロトン伝導度は0.6となり、MCOとプロトン伝導度のトレードオフ関係から脱することが確認できた。

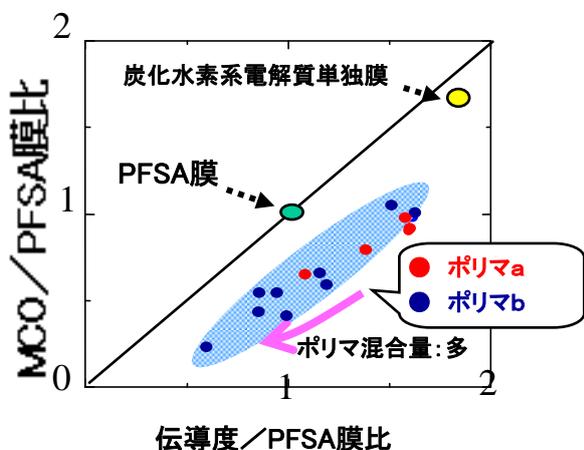


図5 IPN構造による低MCO化

4. 新規ポリマを用いた低MCO化

(1) モノマレベルから分子設計した新規電解質ポリマ (TLPシリーズ) の開発

更なる低MCO化を図るには、上述のIPN構造によるクラスタ水低減だけでは不十分であると考え、新規電解質膜の開発を目指して、モノマレベルから分子設計した電解質ポリマ (TLP) を種々合成した。ここでは、分子設計の自由度の高さ、将来の低コスト化への期待、環境に対する負荷低減などの観点から、非フッ素の芳香族炭化水素系ポリマを採用した。また、量産性を意識して、IPN化だけでなく、架橋、積層、複合化などは行わなかった。これらTLP膜のMCOとプロトン伝導度の関係を図6に示す[5-9]。このなかでも新規電解質膜TLP5はプロトン伝導度が、PFSA膜と同等の1.0でありながらMCOを0.1以下と大幅に低減することができた。

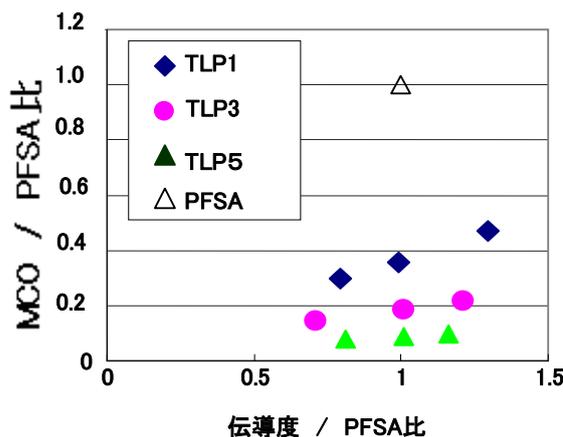


図6. 新規ポリマ(TLP)膜のMCOと伝導度の関係

新たに開発したTLP電解質膜中のクラスタ水比率とMCOの関係を図7 (図中全ての膜について、面積あたりのプロトン伝導度(S/cm²)は、Nafion®117比で1.0となる膜厚で測定したMCOを、Nafion®117のMCOとの比率で表したものである[10-11]) に示した。ポリマ中の水の状態はDSCを用いて解析し、凝固点が0°Cから-30°Cの水をクラスタ水、-30°Cでも凍らない水を不凍水と定義した)。PFSA膜ではクラスタ水が50%程度であるのに対し、東レ開発のTLP膜5では、クラスタ水をほとんど含まずに不凍水のみとなっていた。これによりMCOをPFSA比1/10とすることができたと考えられる。

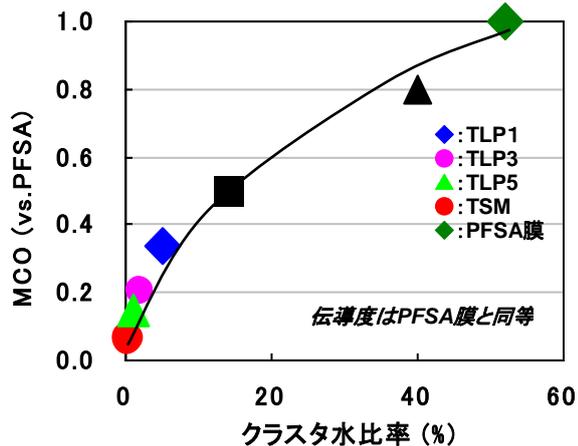


図 7 電解質膜中のクラスタ水比率と MCO の関係

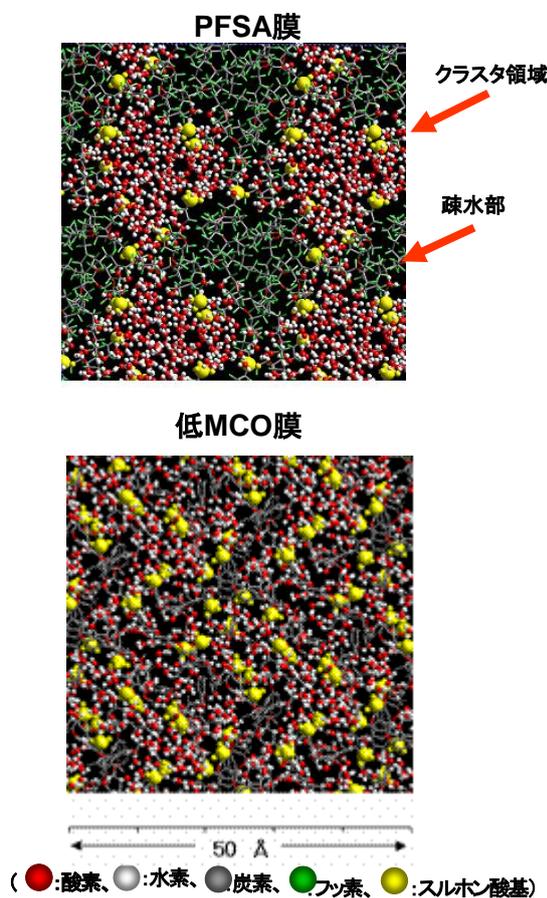


図 8 低 MCO 膜と PFSA 膜との構造比較

TLP膜のコンピュータシミュレーションによる構造を 図 8 に示す。PFSA膜あるいは従来の炭化水素系電解質膜に見られるようなクラスタ水を多く含む親水部と疎水部とに相分離したクラスタ構造とは異なり、非クラスタ構造であることが分かる。このような構造でポリマ中の

水を不凍水のみとすることが可能となり、高プロトン伝導かつ低MCOの電解質膜が得られたと考えられる。

(2) 機械特性向上により耐久性を改善させた電解質ポリマ (TSMシリーズ) の開発

一般的に、炭化水素系電解質膜は硬く脆いという特徴がある。また、伝導度向上の必要性からイオン交換容量を高めると高含水率になり膨潤が大きくなる。このため、起動停止により電解質膜に対する湿潤・乾燥が繰り返し起こることで、膨潤・収縮の負荷に伴う破壊が起こりやすいという致命的な欠点を有していた。そこで、これまでの架橋や補強といった手段に頼ることなく、 π 電子共役系相互作用によるポリマ高次構造制御という新たな設計コンセプトにより、従来の欠点を克服した高耐久性炭化水素系電解質膜としてTSM膜を開発した。その物性を表 1 に示す[13-14]。このTSM膜は、PFSA並みの高プロトン伝導性でありながら、弾性率、破断強度・伸度のいずれもがPFSA膜を上回るという、従来に無い画期的な炭化水素系電解質膜である。さらに引裂き強度を図 9 に示すが、PFSA膜の 4 倍以上の強靱性を有していた。この電解質膜のMEA性能はPFSA膜並みの発電特性を有し、かつ、これまでに無い優れた乾湿サイクル耐久性を示す炭化水素系電解質膜であることが分かった。また、TSM膜のMCOを図 7 に示したが、TLP膜よりも低MCOであった。

一方、このTSM膜の水素透過性はPFSA膜の1/10であり、この膜を用いたMEAのOCV耐久性試験結果も優れたものであった。このことから、このTSM膜は、DMFCでの優れた性能のみならず、水素を燃料とするPEFCにおいて、優れた性能を発現することが期待できる。

表 1 東レ電解質膜の物性

	TSM膜	従来の炭化水素系膜	PFSA膜
伝導度 (S/cm)	~ 0.1	~ 0.06	~ 0.1
弾性率 (GPa)	1.8	1.8	0.2
破断強度 (MPa)	140	85	50
破断伸度 (%)	450	190	360
膨潤率	1.1	1.1	1.2

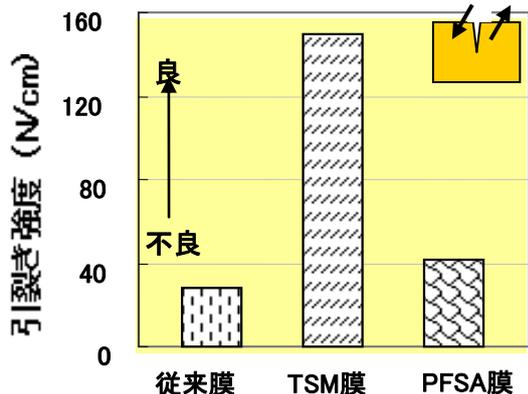


図9 電解質膜の引裂き強度

5. 膜電極複合体(MEA)

従来の炭化水素系電解質膜では、良好な膜性能であってもMEAでの発電特性が不良となる例が報告されていた。これらMEAの断面観察を行うと、通常ホットプレスによるMEA化では触媒層/電解質膜界面の接触面積が小さく界面抵抗が極めて高いということが分かった。そこで、炭化水素系電解質膜質膜と電極触媒層との接合界面をナノ構造制御したMEA化手法を開発することにより、界面抵抗を低減した高出力・高耐久性の高性能MEAを得ることに成功した。

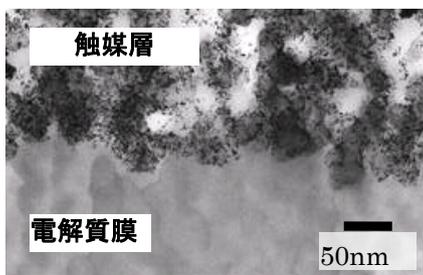


図10 TLP膜と電極触媒層の界面TEM観察

新たなMEA化方法によって得られたMEAの電極触媒層/電解質膜界面のTEM観察を図10に示したが、界面の接触が非常に良好であることが分かる[13, 15]。このMEAの発電特性を図11に示すが、PFSA膜を用いたMEAよりも優れており、100mW/cm²以上の出力が得られた。さらに耐久性評価結果を図12に示す。定電流発電、負荷変動発電のいずれにおいても、積算発電時間3,500時間以上においてもほとんど劣化しないものであった。

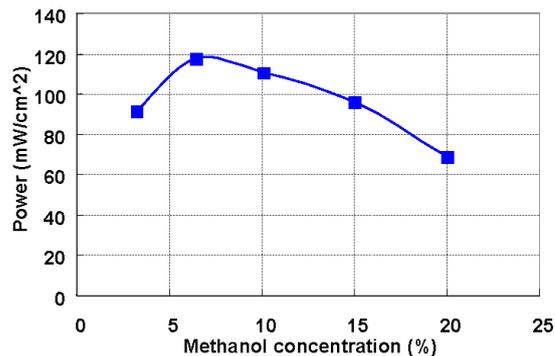


図11 TLP膜を用いたMEAの出力特性

評価条件
 電極面積：5cm²
 カソード：空気，50ml/min
 アノード：0.2-2ml/min

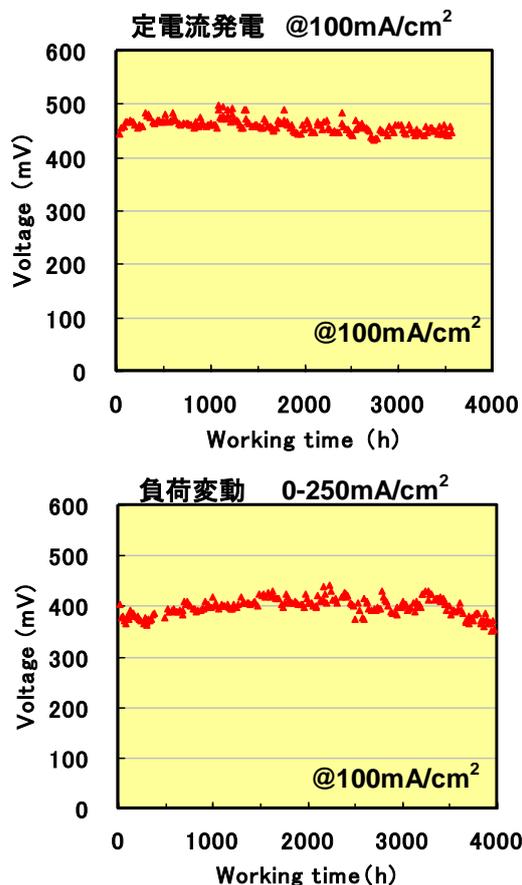


図12 TLP膜を用いたMEAの耐久性評価

評価条件
 4時間発電 / 1時間休止
 電極面積：5cm²
 カソード：空気，50ml/min
 アノード：3.2%MeOH水，1ml/min
 セル温度：60℃

6. まとめ

DMFC用電解質膜の大きな課題であった高プロトン伝導かつ低MCO化に対し、従来のクラスタ構造を有するPFSA膜とは異なる不凍水のみからなる非クラスタ構造電解質膜を提案した。そこで、モノマレベルから分子設計した新規電解質膜TLP膜および更に耐久性を向上させたTSM膜を開発し、プロトン伝導度がPFSA膜と同等でMCOを1/10以下に低減することができた。この低MCO電解質膜は、ポリマ中にクラスタ水を全く含まずに不凍水のみからなる非クラスタ構造であった。さらに、これらの電解質膜を用いたMEAにおいて、従来に無い界面接着性改善方法を考案し、100mW/cm²以上の出力特性および3,500時間以上の耐久性などの発電特性の向上を図ることができた。

謝 辞

本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）燃料電池・水素技術開発部の委託研究を含むものである。ここに関係者各位に謝意を表す。

参考文献

1. 公開特許 特開2003-257452号公報
2. 公開特許 特開2003-257453号公報
3. T. Kawakami and I. Shigemoto, Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, 415, Water, Steam, and Aqueous Solutions for Electric Power (2004 MARUZEN)
4. NEDO技術開発機構 「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業 固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業 高効率ダイレクトメタノール形燃料電池の研究開発」平成13年度成果報告書
5. NEDO技術開発機構 同 平成14年度成果報告書
6. NEDO技術開発機構 同 平成15年度成果報告書
7. NEDO技術開発機構 同 平成16年度成果報告書
8. NEDO技術開発機構 同 事後評価委員会資料
9. M. Kidai, D. Izuhara, S. Adachi, and J. Torikai, Abstracts of the 46th Battery Symposium in Japan 1F08 (2005)
10. D. Izuhara, S. Adachi, H. Taiko, M. Kidai and J. Torikai, 210th Meeting of The Electrochemical Society, 506 (2006)
11. M. Kidai, D. Izuhara, S. Adachi, H. Taiko, J. Torikai, Extended Abstracts of 2006 Fuel Cell Seminar, 338 (2006)
12. K. Ishikiriyama, M. Todoki, and K. Motomura, J. Colloid Interface Sci., 171, 92-102 (1995)
13. NEDO技術開発機構 「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発 要素技術開発 高性能炭化水素系電解質膜の研究開発」 H17年度中間年報
14. NEDO技術開発機構シンポジウム予稿集 『固体高分子形燃料電池の高耐久化への展望』 30th, Jan (2007)
15. S. Adachi, D. Izuhara, H. Taiko, M. Kidai and J. Torikai, 210th Meeting of The Electrochemical Society, 532 (2006)