

ナフィオン (Nafion®) の基本特性について

Q1: ナフィオン膜の外観について

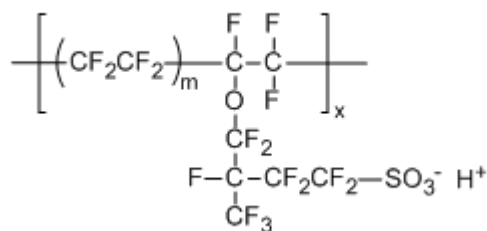
完全な透明ではなく補強繊維のようなものが若干見えます。基本的にナフィオンの表面は滑らかで、SEMで確認しても凹凸は確認されません。ただテフロン強化タイプのもは凹凸があり、質感が明らかに異なります。

Q2: 裏表はありますか？

ありません。両面同じです。ただ両面異なるタイプのナフィオン膜もあります。例えば Nafion324、424、551(565067, 563994, 564664)等のテフロン繊維強化ナフィオン膜などがそのタイプになります。テフロン繊維強化ナフィオン膜は PTFE 補強材が入っておりますが、この補強材自体はイオン伝導性を持たないため、導入することによって膜としてのイオン伝導度は下がります。この影響を最小化するために膜構造に工夫が施されておりますが、その結果、ある膜厚方向に対してはイオン伝導度が高いものの、逆方向については大きく低下します。よって最適の状態でご使用いただくために、膜には陽極/陰極の配置方向を印字させていただいております。

Q3: ナフィオン膜の物性を表す等価質量 (EW: equivalent weight) とイオン交換容量 (IEC : ion exchange capacity) の定義について

イオン交換基の量を示す「EW (equivalent weight, 等価質量)」は、スルホン酸基 1 モル当たりの乾燥状態のナフィオン (プロトン型) のグラム数を表しています。EW は通常、酸塩基滴定や硫黄原子の定量、FT-IR などから確定されますが、 (CF_2CF_2) の数「m」とおよそ「 $EW = 100m + 446$ 」のような関係が成り立ちます。また、イオン交換容量 (IEC : ion exchange capacity) は「 $IEC = 1000 / EW$ 」で求められます。



Q4: ナフィオン膜は溶媒に溶けるのでしょうか。

ナフィオン膜は溶媒には溶けません。(フッ素系溶剤にも不溶です。)

膜を溶媒に浸漬しても溶けることはありませんが、ナフィオンは溶媒中また加熱下において膨潤する性質を持ちます。そのような条件下では形状を維持せず溶解に非常に近い状態となることがありますが、分解温度以下であればイオン交換樹脂、酸触媒としての性状は保たれます。

Q5: ナフィオン膜の密度はどの程度ですか。

1.98g/cm³ 程度です。この値は 115, 117, NR212 など、ナフィオンの種類によって大きくは異なります。

Q6: ナフイオン膜は使用前に前処理が必要でしょうか？

基本的には前処理無しに使えます。

ただしスルホン酸基のプロトンが空気中の少量のカチオンイオンと入れ替わっているのを懸念されるのであれば（これは無視できる程度の極微量と考えられますが）、硝酸処理でプロトンに交換されます。

（10vol%の硝酸に室温で2時間浸漬する、もしくは80℃で30分程度加熱処理を加えていただきますと再生します。）

Q7: ナフイオン膜のプロトンをナトリウムに交換する方法を教えてください。

これらは塩化ナトリウム（NaCl）水溶液中に浸漬しますと、容易にナトリウム型に置換されます。十分に置換されるためには、十分な塩化ナトリウム水溶液中に浸漬する必要がありますのでご注意ください。同様の原理で他のカチオンにも交換されます。

Q8: ナフイオン膜中の陽イオン伝導性につきましては、イオン種によって異なるのでしょうか。

ナフイオン膜中の陽イオン伝導性につきましては、陽イオンの「見かけの大きさ」が大きく関係します。実際のイオン伝導ではカチオン単体が水分子をいくつか伴って移動しており、これを含めた全体の大きさを「見かけの大きさ」と表現します。これには価数が大きく寄与し、価数が大きいほど水を多く引き付け、見かけの大きさが大きくなり伝導しにくくなります。

Q9: ナフイオンの耐熱性について

ナフイオンの耐熱性はドライな状態で175℃程度、含水状態で220℃程度になります。150℃付近から徐々にスルホン酸基の脱離が起こり始めます。

Q10: ナフイオンのアルカリ耐性について教えてください。

ナフイオンはアルカリによって化学的な劣化を起こすことはなく、高いpHでの使用は可能です。

ただし、アルカリは水分を奪う性質があり、ナフイオンは水分存在下で導電性を示す性質上、水分が奪われることによって導電性が低下する可能性があります。またカセイソーダ水溶液（30-35 wt.%程度）中や製塩水中においては、膜中の水分が奪われることで、ナフイオン膜の寸法が若干小さくなる傾向にあります。

Q11: ナフイオンの酸性について

ナフイオンのイオン交換基（ $-SO_3H$ ）は、構造中に水を含む場合はプロトンが解離し SO_3^- と H^+ に分かれます。+と-のバランスは常に保たれておりますので、基本的に H^+ （酸）は膜外に出て行くことはなく、膜内に存在します。ただし、膜の外から他のカチオン（例えば Na^+ ）が入ってきた場合、押し出される形で H^+ が出て行きます。 Na^+ が10個入ってくれば、 H^+ が10個出て行く、といった形で、これにより膜の外側の環境が酸性化して行きます。

Q12: どのくらいで劣化するのですか？

ナフィオンの劣化の可能性については、物理的劣化と化学的劣化の 2 種類があります。

物理的劣化：穴があく、破れるなどの劣化

化学的劣化：ヒドロキシラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）による劣化

よって多少古いものであっても、適正条件で保存してあった場合、顕著な劣化は起こりにくいです。

この他、導電性に影響を与える要因としては、乾燥、カチオン交換（プロトンがナトリウムイオン等に置き換わる。）などが考えられますが、こちらは所定の方法で再生が可能です。

（10vol%の硝酸に室温で 2 時間浸漬、もしくは 80℃で 30 分程度加熱処理を加えていただきますと再生します。）

Q13: 例えば、環境 A（50℃,湿度 50%）、環境 B（20℃,湿度 50%）という湿度は同じだが温度が異なる 2 つの環境にナフィオンをおいた場合、伝導性はどちらが高くなるのでしょうか？

温度が異なっても湿度が同程度の平衡状態であればナフィオン中の水分量は同程度です。

温度を上げていくと電極の CO 被毒耐性の向上により導電性が向上するという文献情報がありますが、基本的には膜の水分含有量の導電性に与える影響が最も顕著です。

Q14: 温度を上げていった場合に、水分含有量以外に導電性の低下に影響を与える要因がありますか？

（例えば熱ストレス、伸縮膨張による導電性への影響など）

基本的にはほとんどありません。温度を上げていくと、150~180℃付近ではスルホン酸基の脱離が起こります。そうなった場合にはもちろん導電性の劣化は起こりますが、そうでなければ基本的にナフィオンの導電性については水分含有量に最も顕著に影響を受けません。

Q15: ナフィオンに含有される水分が減少していった場合、どの程度まで導電性は保たれるのでしょうか？

ナフィオンの含水量と伝導性の関係を示すグラフは、下記の参考文献よりご覧になれます。こちらをご参照ください。

参考文献：<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273809000034>

Shimon Ochi et al, Volume 180, Issues 6–8, 14 May 2009, Pages 580–584 Solid State Ionics, “Investigation of proton diffusion in Nafion®117 membrane by electrical conductivity and NMR”

ナフィオン (Nafion®) 膜の主な用途と膜の選定について

Q16: NRE212とN115, N117との違い、用途、使い分けについて教えてください。

意図的に変化させているのは膜厚のみです。膜厚が薄い物を選択されますと、イオン伝導性は高くなりますが、トレードオフの関係で機械的強度やハンドリング性は損なわれる方向になります。どの膜を選択されるかはユーザー様のご用途に依りますが、多くの場合NR212は固体高分子型燃料電池 (PEFC)、N115, N117は水電解や直接メタノール型の燃料電池 (DMFC) などで使用されています。PEFCでは抵抗を極力抑えて高出力を狙う傾向にありますが、DMFCでは燃料のメタノール透過を抑制するために厚みのある膜が選択されています。

ナフィオン膜 (Membranes)

ナフィオン膜はPEM型燃料電池や水の電気分解に広く用いられています。様々なタイプの電気化学セルでのセパレーターや固体電極として、セルの結合部分での選択的なカチオン輸送に用いられます。

製品名	Nafion NRE-212	Nafion 115	Nafion 117	
製品番号	676470	541346	274674	292567
Typical Thickness (μm)	51 (0.002 inch)	127 (0.005 inch)	183 (0.007 inch)	
Basis Weight (g/m ²)	100	250	360	
Conductivity (a)	-	> 0.1 S/cm		
Available Acid Capacity (g)	> 0.92	> 0.9 meq/g		
Total Acid Capacity (h)	0.95 - 1.01	0.95 - 1.01		
Water Content (b)	5 ± 3.0%	5%		
Water Uptake (c)	50.0 ± 5.0%	38%		
Thickness change	-	+10% (d), +14% (e)		
Linear expansion (f)	+10% (d), +15% (e)	+10% (d), +15% (e)		
Size (インチ)	12 x 12	12 x 12	8 x 10	12 x 12
容量	1枚	1枚	1枚	1枚

a. Zawodzinsk, et.al., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95(15), 6040.

b. Water content of membrane conditioned to 23°C, 50% relative humidity (RH), compared to dry weight basis.

c. Water uptake from dry membrane to water soaked at 100°C for 1 hour (dry weight basis).

d. From 50% RH, 23°C to water soaked, 23°C

e. From 50% RH, 23°C to water soaked, 100°C

f. Typical MD and TD values. MD expansion is slightly less than TD. *MD: machine direction, TD: trasverse direction

g. A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the available acid capacity of the membrane (acid form).

h. A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the total acid capacity or equivalent weight of the membrane (acid form).

Chemours社 資料より抜粋。

Q17: Available acid capacityとTotal acid capacityの違いを教えてください。

Total acid capacityは、スルホン酸基をすべてプロトンに交換した時の酸容量を、Available acid capacityについては、プロトン交換前の酸容量を示します。

Q18: ナフィオン膜 v.s. テフロン強化ナフィオン膜について

ナフィオンは食塩電解にも使用されます。食塩電解用イオン交換膜は、図1のように直接混合すれば爆発する恐れのある塩素ガスと水素ガスを分離する役目も担っており、長期間低下することのない機械的強度と、電解質の濃度や温度変化による膨潤収縮が小さいことが求められます。このため PTFE 繊維で補強されたものが多く用いられます。

テフロン補強布自体は伝導性を持たないため、補強されていないナフィオンに比べると伝導性は低くなります。

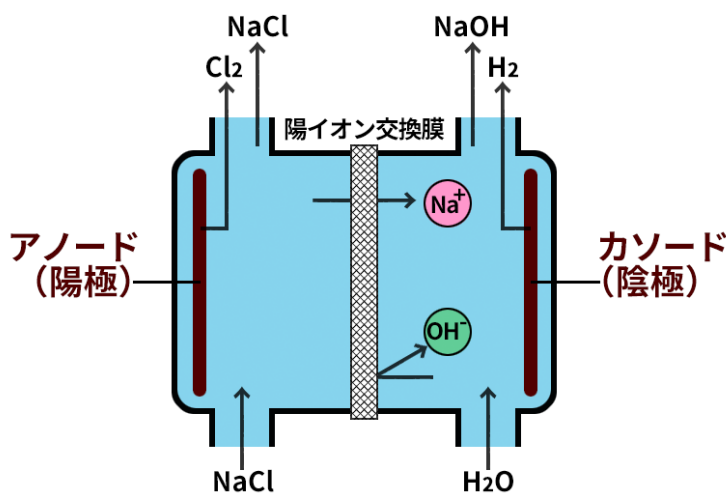


図1 イオン交換膜法による食塩電解の概念

Q19: カチオン以外の透過性について

ナフィオン膜は、固体高分子型燃料電池（PEFC）や直接メタノール型燃料電池（DMFC）の固体電解質として使用されます。PEFCの燃料極（アノード側）には水素、DMFCの燃料極にはメタノールが燃料として導入されます。

PEFC 燃料極（アノード）： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

DMFC 燃料極（アノード）： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

空気極（カソード）： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

燃料極で発生したプロトン（ H^+ ）がナフィオン膜を透過した後カソード側で酸素と結びついて水を生成し、この過程で発生した電子が電力として取り出されます。

ナフィオンは基本的にカチオンのみを選択的に透過する性質を持ちますが、カチオン以外のものを100%ブロックできるわけではありません。例えば H_2 やメタノールがプロトンに変換されることなく、カソード側へ移動することをクロスオーバー現象と言います。クロスオーバー現象は主に濃度差によって生じますが、燃料のロスによる性能低下をもたらすほか、水素の場合は、カソード側で $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 反応を促し、 OH ラジカルによる膜の劣化を引き起こします。

同様にアニオンについても100%ブロックされるわけではなく、濃度差による拡散や電場によって若干膜を透過する場合があります。このような拡散・クロスオーバー現象は膜が厚くなるほど抑制され、またテフロン強化タイプでは通常のナフィオンに比べて起こりにくくなります。

Q20: 燃料電池に一回使用した場合に、不可逆な劣化が起こる可能性がありますか？一度燃料電池に使用したナフィオン膜について再生、再使用は可能でしょうか。

燃料電池には水素型とメタノール型があります。通常燃料電池の場合、ナフィオン膜上に電極（Pt/C）を形成して使用しますが、メタノール型のほうは電極が劣化することがあってもナフィオン膜の劣化は起こらないため、再使用は可能です。

一方水素型の場合、ナフィオン膜の不可逆劣化の要因が2つ有り、再使用は困難です。水素型の場合、水素を吹き込む際に膜が乾燥し、発電時には水の発生による膨潤が起こります。このように膜の含水量が使用中に変化するため、その変化に伴ってナフィオン膜は膨潤、圧縮を繰り返します。膨潤圧縮を繰り返すと、ピンホールができて薄くなったりして機械的に弱くなります。また水素型の場合、 H_2 , O_2 の反応による H_2O_2 の発生を伴いますので、ラジカルによる化学的劣化を引き起こします。

ナフィオン（Nafion®）分散液を使用した膜形成および MEA の作製方法について

Q21: ナフィオンの分散液を使用してナフィオン膜をコーティングするときの条件を教えてください。

スピコート法によるコーティング：

- ①60℃前後で溶剤を揮発させる（30分～1時間程度）
- ②120℃前後で熱処理（アニール）を行い、十分な機械的強度を得る（10～30分程度）。

分散液から成膜する際の熱処理が不十分な場合、ポリマー同士の絡み合いが足りずに水やアルコールに接触した際に再分散してしまうことがあります。

Q22: MEA（Membrane Electrode Assembly）作製方法を教えてください。

通常燃料電池の場合、ナフィオン膜上に電極（Pt/C）を形成して使用しますが、その際に別のフィルムにコーティングした後、ナフィオンに転写するのが一般的です。アイロンプリントのようなイメージで熱圧着によって貼り付けます。以下が参考文献になります。

JARI Research Journal20141002, Yoshiyuki Hashimasa et al

「燃料電池発電性能に及ぼす MEA 作製条件の影響」http://www.jari.or.jp/Portals/0/resource/JRJ_q/JRJ20141002_q.pdf

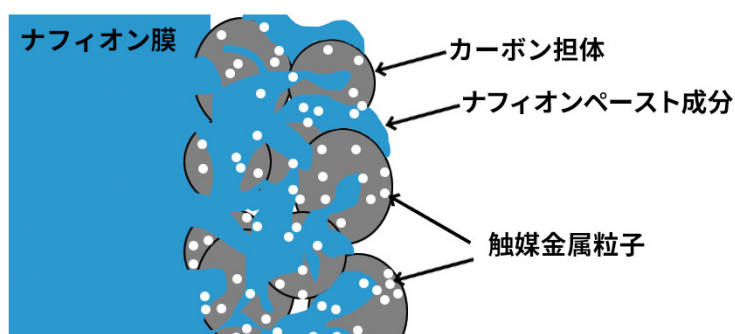


図 2 MEA

The logo for Sigma-Aldrich, featuring the company name in yellow text on a red, arrow-shaped background pointing to the right.

Sigma-Aldrich

Q23: ナフィオンの分散液が何種類ありますが、電極にコーティングするにはどの試薬が適当でしょうか？

20%分散液が、粘性が高く、クラックの少ない膜を作るのに適しております。

Q24: ナフィオンのスルホン酸基はどのようにして定量できるのでしょうか。

分散液のままでは定量できませんので、まず溶液をシャーレ等にたらし、溶媒をとばして膜を作ってください。その膜を食塩水に入れると、 $\text{-SO}_3\text{H}$ が $\text{-SO}_3\text{Na}$ に変わり、プロトンが遊離します。その遊離したプロトンに水酸化ナトリウム溶液で定量してください。ただし、元々のナフィオンの状態は100% $\text{-SO}_3\text{H}$ ではなく、一部ですが $\text{-SO}_3\text{Na}$ などの塩になっているものもあります。その影響を懸念される場合は、膜を最初に酸につけて $\text{-SO}_3\text{H}$ に一旦変換してから、同様の手法で定量してください。

The logo consists of a red, rounded, arrow-like shape pointing to the right. Inside this shape, the text "Sigma-Aldrich" is written in a bold, yellow, sans-serif font.

Sigma-Aldrich

本紙記載の製品は試験・研究用です。ヒト、動物への治療、もしくは診断目的として使用しないようご注意ください。本紙記載の製品構成は諸般の事情により予告なく変更となる場合がありますのでご了承ください。記載価格に消費税は含まれておりません。本文中のすべてのブランド名または製品名は特記なき場合、Sigma-Aldrich Co. LLC の登録商標もしくは商標です。本紙記載の内容は2018年11月時点の情報です。©2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved.

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒153-8927 東京都目黒区下目黒 1-8-1 アルコタワー 5F

www.sigma-aldrich.com/japan

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社はメルクのグループ会社です。

製品に関するお問い合わせは、テクニカルサービスへ

E-mail: jpts@merckgroup.com Tel: 03-6756-8245 Fax: 03-6756-8302

在庫照会・ご注文に関するお問い合わせは、カスタマーサービスへ

E-mail: sialjpcs@sial.com Tel: 03-6756-8275 Fax: 03-6756-8301