

固体高分子形燃料電池用電解質膜の強度特性

立命館大学 上野 明 立命館大学[院] ○飛鷹強志

Study on mechanical properties of electrolyte membrane for PEFC

Akira UENO and Tsuyoshi HIDAHA

1 緒 言

近年、地球温暖化が大きな社会問題になり、企業においても環境に配慮した製品を生産することが必要とされており、CO₂を排出しないクリーンエネルギー供給源として燃料電池などが注目を集めている。燃料電池には種々のタイプがあるが、一般家庭用や自動車搭載用として、固体高分子形燃料電池（PEFC；Polymer Electrolyte Fuel Cell）の開発が精力的に進められている。一般家庭用PEFCは既に「エネファーム」という商品名で実用化されているが、自動車用はコスト・耐久性の点で課題が多い。自動車用は特に、起動・停止に伴う電解質膜の膨潤・収縮の繰返しによる電解質膜の劣化がPEFCの発電能力の低下をもたらすことが知られているが、電気化学的な特性の評価は数多く行われているのに対し、機械的特性の低下の研究例は極めて少ないのが現状である。そこで本研究では、燃料電池自動車の早期実用化のために、自動車搭載用PEFCに用いられる電解質膜の機械的特性を評価し、膜の物理的な劣化メカニズムを検討することを目的とした。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片 実験には、PEFC用電解質膜として代表的なデュボン製Nafion膜NRE212(膜厚は50 μm)を用いた。Nafion膜はPEFC用としては代表的なスルホン酸基を持つフッ素樹脂系イオン交換膜である。本研究で用いた引張試験片の形状・寸法をFig.1に示す。試験片は、試験片と同形の打抜き型を用いて、試験片長手方向が膜のロール方向と一致する向き(以下、MD材)と、それと直交する方向(以下、TD材)に打ち抜いて用いた。

2.2 機械的特性評価 電解質膜の強度評価には、Fig.2に示すテクスグループ製の高分子用皮膜用強度試験機(特注)を用いた。この試験機は、ボールネジ式の負荷部と温度・湿度を制御できる小型環境槽が一体になっており、PEFCの実際の発電状態を模擬した各種温度・湿度環境下で、電解質膜の引張試験、一定荷重負荷(クリープ)試験、低速繰返し速度疲労試験を行うことができる。

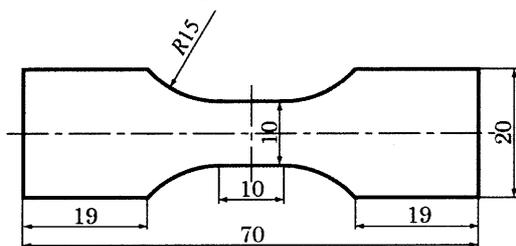


Fig.1 Shape and dimensions of specimen



Fig.2 Tensile testing machine

試験片の変形・破断の様子は、環境槽前面の窓を通して観察できる。今回は、温度60℃、湿度80%にてひずみ速度0.1s⁻¹で引張試験を行い、強度に及ぼす温度・湿度の影響を調べた。また、試験片20枚程度を用いて強度のばらつきも評価した。

2.3 膨潤・収縮特性評価 PEFCの起動・停止の繰返しに伴う電解質膜の膨潤・収縮の様子を調べた。10 mm×128 mmに切断した電解質膜の寸法を80℃の超純水に1時間浸漬後と120℃の窒素置換雰囲気中で乾燥させた後に測り、乾湿サイクルの繰返しに伴う寸法変化を調べた。

3 実験結果および考察

3.1 応力-ひずみ特性 MD材とTD材の引張試験で求めた公称応力と公称ひずみの関係の一例をそれぞれ、Fig.3とFig.4に示す。公称ひずみは、試験機クロスヘッド移動量を試験片標点距離(=10 mm)で除して求めた。

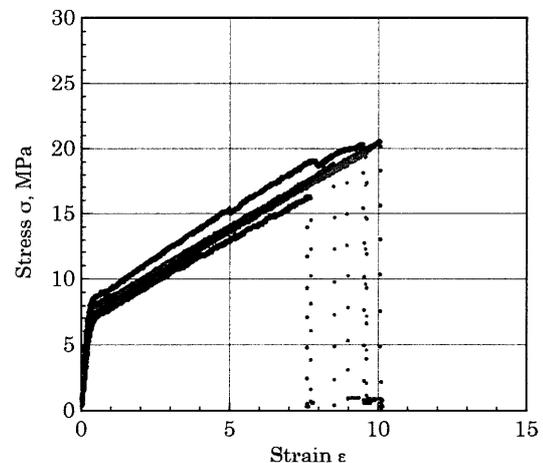


Fig.3 Example of stress-strain relations (MD)
Temperature : 60℃, Humidity : 80%

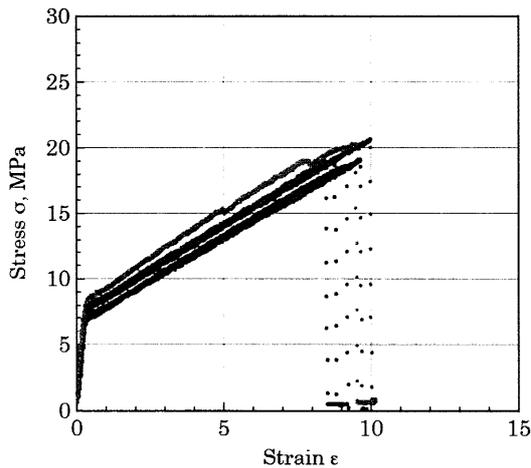


Fig.4 Example of stress-strain relations (TD)
Temperature : 60°C, Humidity : 80%

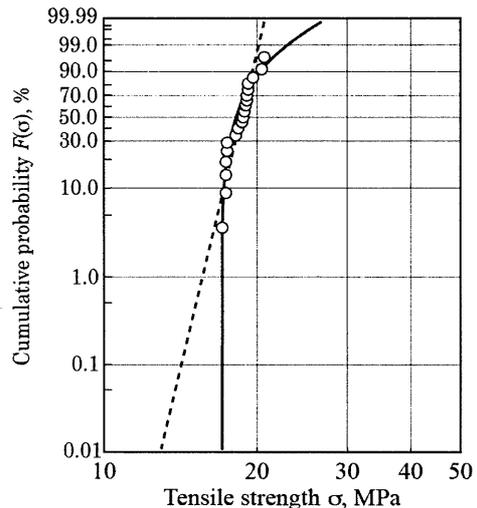


Fig.6 Weibull distribution of tensile strength (TD)
Temperature : 60°C, Humidity : 80%

両図からわかるように、Nafion 膜の破断ひずみは著しく大きい。素材シートからの切出し位置の違いにより、降伏応力 (=非弾性挙動開始応力)、引張強度、破断ひずみは大きくばらつくことがわかり、PEFC の耐久性や信頼性を論じる場合、膜の機械的性質のばらつきも考慮する必要があるといえる。

3.2 引張強度のばらつき評価 上述のように Nafion 膜の機械的諸特性のばらつきは非常に大きいため、引張強度を例にとり、ばらつきを次式に示すワイブル分布を用いて評価した。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma - c}{b}\right)^a\right] \quad \dots(1)$$

ここで、 a : 形状母数, b : 尺度母数, c : 位置母数
なお、位置母数 c の推定には相関係数法を用いた。

MD 材, TD 材の引張強度をワイブル確率紙上へメジアンランク法でプロットし分布関数を求めた結果を Fig.5 と Fig.6 に示す。図中の破線が 2 母数ワイブル分布関数, 実線が 3 母数ワイブル分布関数を示す。MD 材, TD 材ともワイブル分布で良好に近似できることがわか

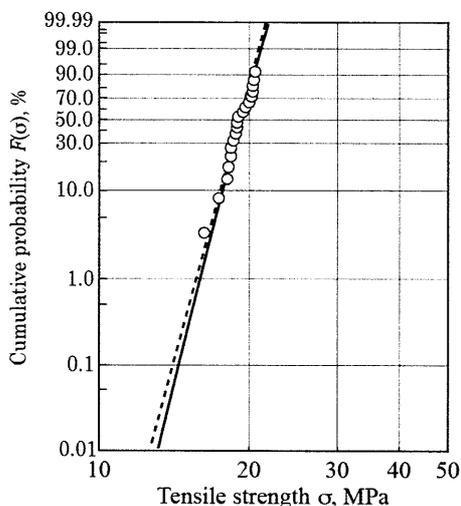


Fig.5 Weibull distribution of tensile strength (MD)
Temperature : 60°C, Humidity : 80%

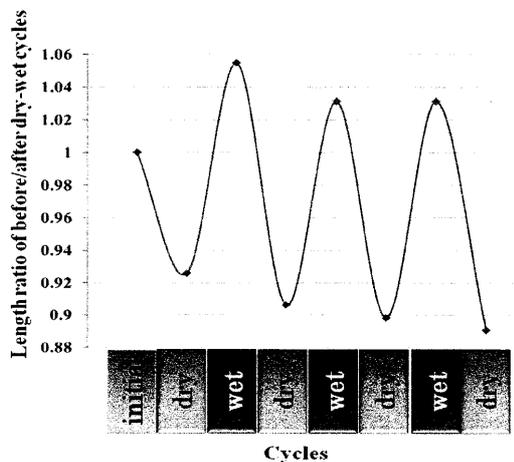


Fig.7 Change in length during dry-wet cycles

る。MD材とTD材との違いはほとんど見られない。両材とも0でない位置母数が存在することから、電解質は0ではない最低強度を有することがわかる。今後、発電中の電解質膜の劣化特性とばらつきを考慮した強度特性の相関関係を調べ、統計処理で求まる特性値(位置母数や平均強度)から劣化特徴を推定できるかどうかを調べる必要がある。

3.3 繰返し膨潤・収縮特性 湿潤・乾燥の繰返しによる膜の寸法の変化を調べた結果を Fig.7 に示す。図の縦軸は、膜の初期寸法で無次元化している。乾燥すると膜は収縮し、湿ると膨張することは周知の事実であるが、湿潤・乾燥の繰返しにともない、膜は膨潤・収縮を繰り返しながら縮んでいくことがわかる。今後は、乾湿サイクルをさらに増やした場合の傾向を調べ、寸法変化量から応力変化量を推定し、電解質膜の寿命との関係を検討する必要がある。

結言, 参考文献 省略

謝辞 本研究は、NEDO 燃料電池プロジェクトの支援のもとで実施している。記して謝意を表す。