503

固体高分子形燃料電池用電解質膜の 機械的特性評価

立命館大学[院]	〇上野 文弘	立命館大学[院]	大島	健史
立命館大学[院]	飛鷹 強志	立命館大学	上野	明

Study on Mechanical Properties of Electrolyte Membrane for PEFC Fumihiro UENO, Takeshi OSHIMA, Tsuyoshi HIDAKA and Akira UENO

1 緒 言

近年,世界的な自動車台数の増加に伴い,排出ガスに よる大気汚染が深刻化しつつあり,そのため温室効果ガ スを排出しない燃料電池自動車が注目を浴びている.燃 料電池自動車には小型化が容易であり,比較的低温作動 の固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)が用いられる。

しかし,燃料電池自動車の本格的な普及には,多くの 課題があり,その1つにイオン交換の役割を担う電解質 膜の劣化が挙げられる.電解質膜は燃料電池発電の際に 発生する過酸化水素によって劣化し発電性能が低下す ることが確認されている.そのため,PEFCの普及には電 解質膜の劣化特性の把握が必要不可欠であるが,これま で電気化学的特性の評価は数多く行われているのに対 し,機械的特性評価の研究例が少ないのが現状である.

本研究では、燃料電池発電時に発生する過酸化水素が、 電解質膜の機械的特性に及ぼす影響を引張試験と微小 硬度試験を行うことにより評価し、その結果を化学的特 性と比較することにより、過酸化水素による電解質膜の 化学的劣化を機械的特性値を用いて評価する手法につ いて検討した.

2 試験方法

2.1 供試材および試験片 本研究では厚さ10µmの炭 化水素系電解質膜を用いた.炭化水素系電解質膜は安価 でありイオン電導性にすぐれることから,従来の Nafion 腹に代わる電解質膜として期待されている.この膜を H₂O₂ガス暴露法を用いて過酸化水素中に0,5,9,14,18, 24 時間暴露し,供試材とした.引張試験片は,供試材を Fig.1 で示す寸法の型で打抜くことにより作製した.試験 片は各暴露時間で複数枚準備した.微小硬度測定用試 料は,Fig.2 のように供試材を垂直に立て,エポキシ樹脂 に埋め込んで作製し,埋込み樹脂表面を鏡面研磨して, 膜の断面にて微小硬度を測定できるようにした.また, 供試材から 15mm×15mm の試料を打抜き,膜表面での 測定も行った.



Fig.1 Shape and dimensions of tensile specimen



Fig.2 Molded sample for dynamic hardness test

2.2 引張試験方法 電解質膜の引張試験には,テーク スグループ製恒温恒湿槽付き材料試験機を用いた.引張 速度は,弾性変形途中で膜がクリープを起こさないよう 1.0mm/s とした.また,試験中の試験片変形状態をハイ ビジョンデジタルビデオカメラで撮影し,実験後膜の変 形状態を解析することでヤング率とポアソン比を求め ることができるようにした.

2.3 微小硬度試験方法 電解質膜の微小硬度測定には、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計(以下、ナノインデンターと記す)を用い、負荷除荷試験(最大押込み力 1.0 mN)を行い、Fig.3の押込み力 F-押込み深さh線図で得られる最大押込み深さh1,最小押込み深さh2を用いて次式で算出できるダイナミック硬度(DHT115-1およびDHT115-2)と、除荷開始時の弾性挙動から算出する弾性率 E を求めた.





Fig.3 Schematic diagram of indentation force and indentation depth

3 試験結果および考察

3.1 膜の劣化状態 過酸化水素に暴露した膜は,暴露時間の増加とともに黄色に変色することから何らかの 化学的劣化が生じていることは明らかであるが,劣化の 度合いを数値で表すために,暴露前後の膜の粘度を測定 し,Fig.4に示す結果を得た.図より暴露時間増加とと



Fig.4 Relationship between exposure time and viscosity



Fig.5 Relationship among DHT115-1, -2, *E* and viscosity (measured on cross section of membrane)



(measured on surface of membrane)

もに粘度は低下することがわかる.

3.2 微小硬度試験結果 樹脂埋めした試料を用いた 膜断面での測定値と粘度の関係を Fig.5 に示す.ナノイ ンデンターにおける代表的な3つの測定値 (DHT115-1 (式(1)), DHT115-2 (式(2)), 弾性率) は何れも粘度と の低下とともに増加しているが,図中に R=で示した相 関係数の値を比較するとわかるように,膜の粘度変化と 最も相関性が高いのはDHT115-1 であり,同時に測定結 果のばらつきも最も少ないことがわかる.一方,Fig.6 は膜をエポキシ樹脂へ埋め込まず,膜の表面で測定した 結果である.Fig.5 と比較するとわかるように,膜表面 で測定した方が測定値のばらつきが小さいことがわか る.以上より,ナノインデンターを用いる場合は,ダイ



ナミック硬度 DHT115-1 を用いて膜の表面で測定する ことで膜の劣化度合いを良好に調べることができると 思われる.

引張試験結果 材料の強度を測定するための最も 3.3 基本的試験は引張試験であるため, 膜の劣化度合いと引 張試験で得られる機械的特性値の間に相関があること を確認する必要がある.同時に、ナノインデンターを用 いて測定した値と引張試験で得られる機械的特性値の 間にも相関があることを確認する必要がある. Fig.7 は過 酸化水素に暴露した膜の粘度と機械的特性値の関係で ある. 引張試験で得られる代表的な機械的特性値として は, 引張強度, 弾性率, 破断伸びがあるが, 図からわか るように、膜の劣化の度合いと最も相関が高いのは引張 強度である. Fig.8 は過酸化水素に暴露した膜のダイナミ ック硬さ DHT115-1 と引張試験で得られる機械的特性値 の関係である.膜の化学的劣化が進行するに伴い、強度 は低下し硬度は増加するという一般的な高分子材料で 見られる特徴が現れており、電解質膜の劣化度合いを機 械的特性値で測定できることがわかった.

結言・参考文献 省略

本研究は, NEDO の委託事業「固体高分子形燃料電池実 用化推進技術開発基盤技術開発(セル評価解析の共通基 盤技術)として実施している.記して謝意を表す.また, 過酸化水素暴露試験と粘度測定は,大同大学のご協力の もとで行った.併せて謝意を表す.