

フッ素系高分子電解質膜の 化学劣化と機械劣化

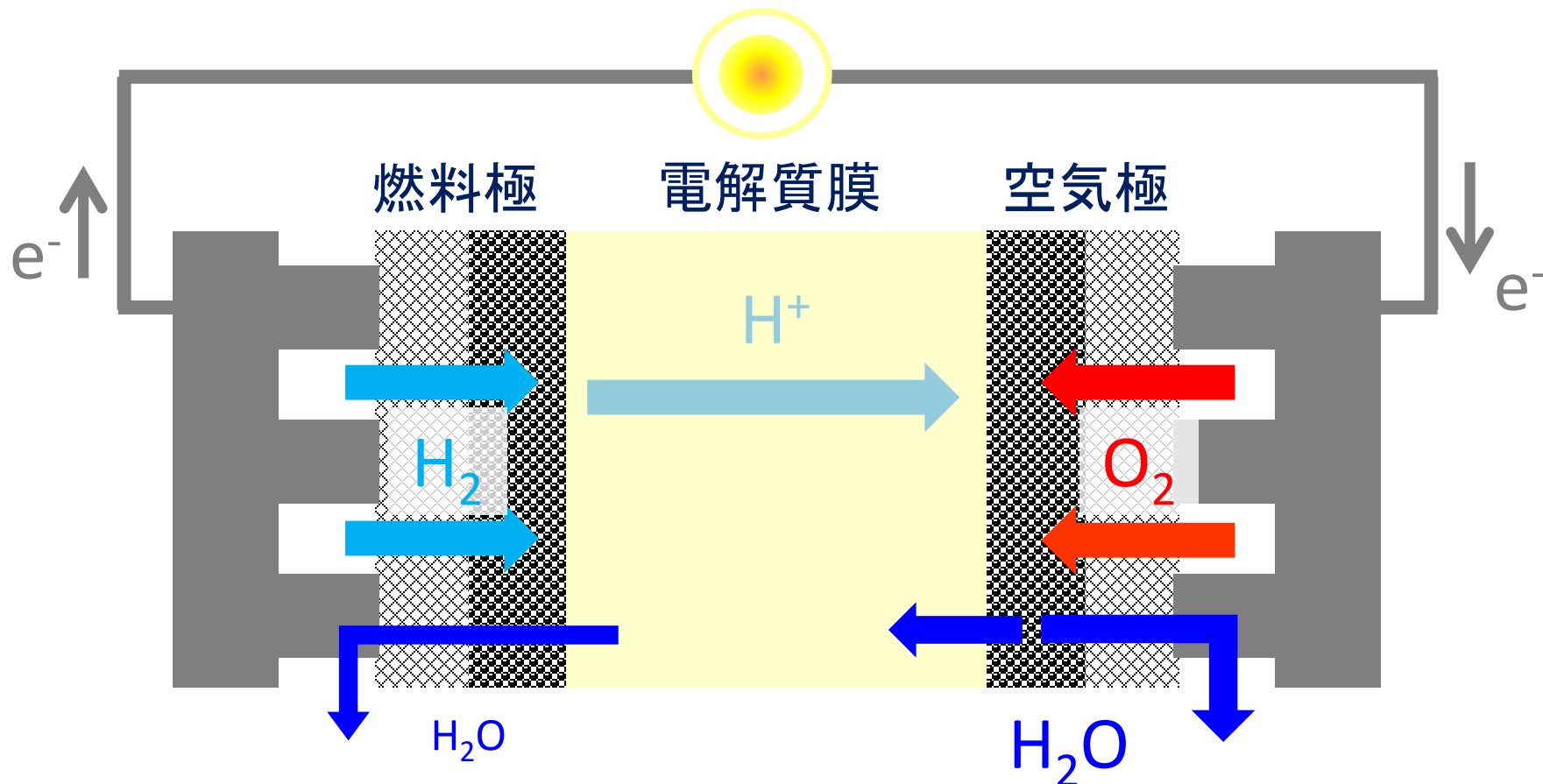
2021.12.10

第6回FC-Cubicオープンシンポジウム

技術研究組合FC-Cubic

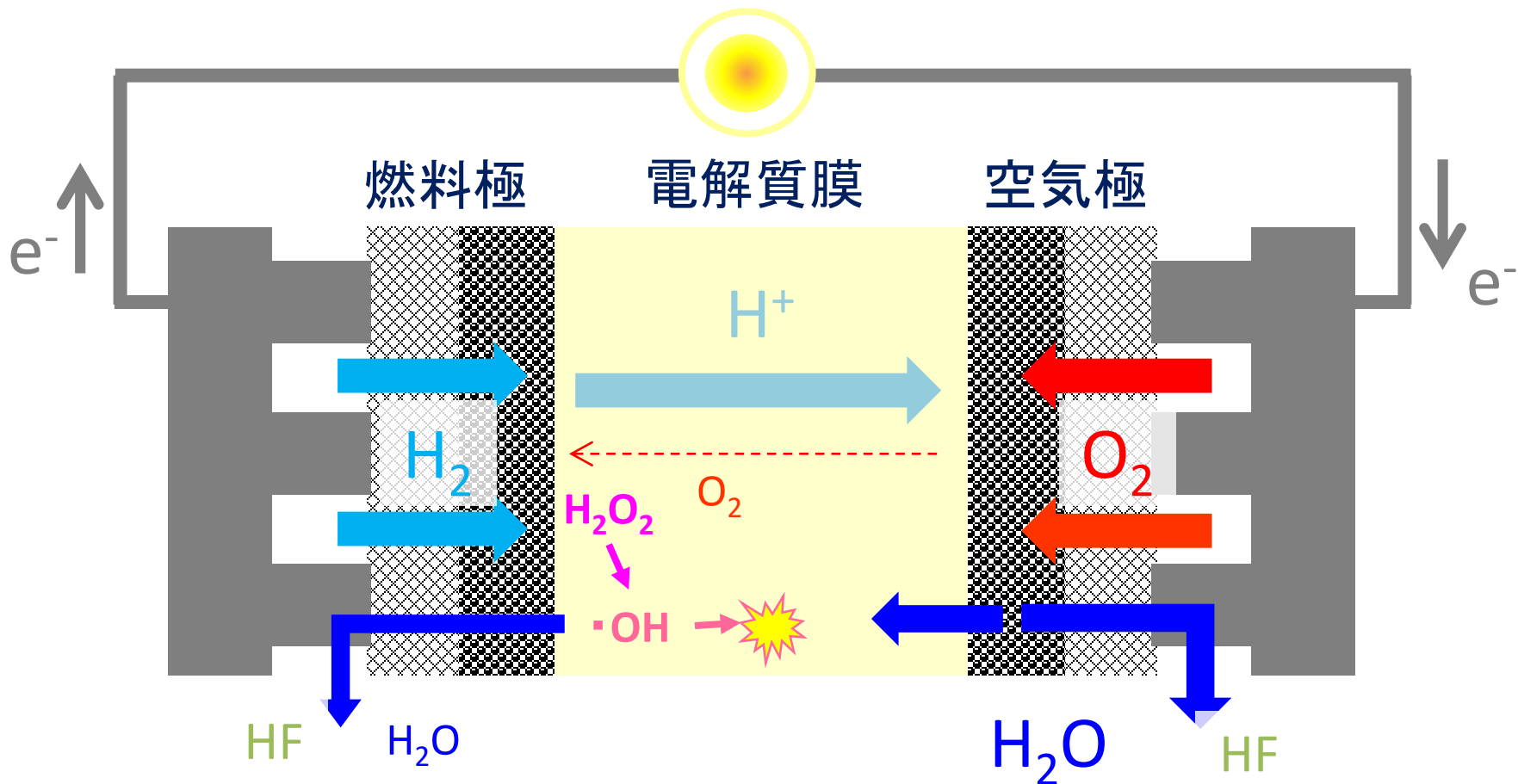
山口 真

燃料電池の電解質膜の役割



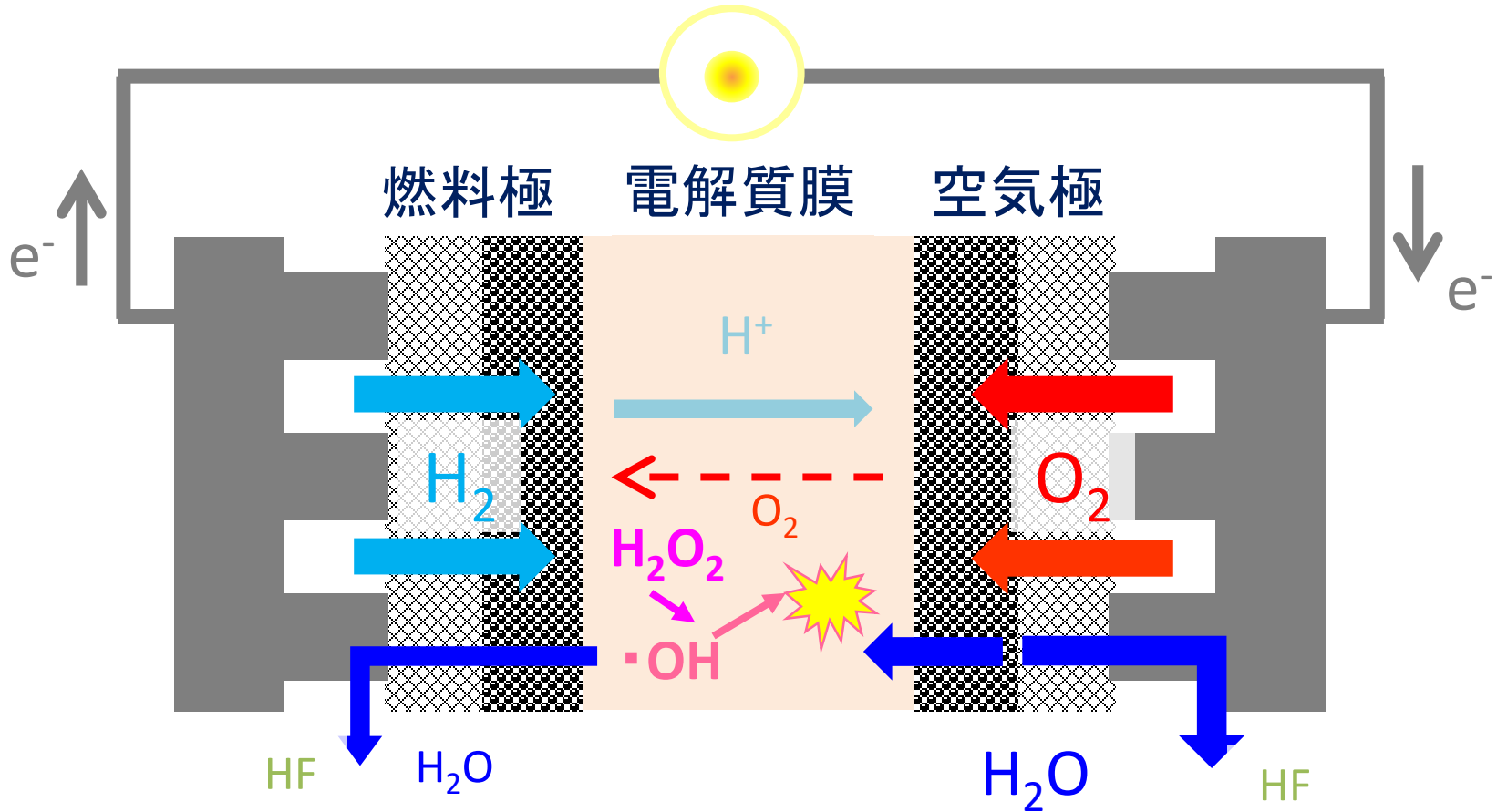
- ① 燃料極から空気極へのプロトンの移動を可能にする
- ② 水素と酸素の反対側の電極への拡散を防ぐ
= プロトン伝導膜 + ガスバリア膜

電解質膜の化学劣化



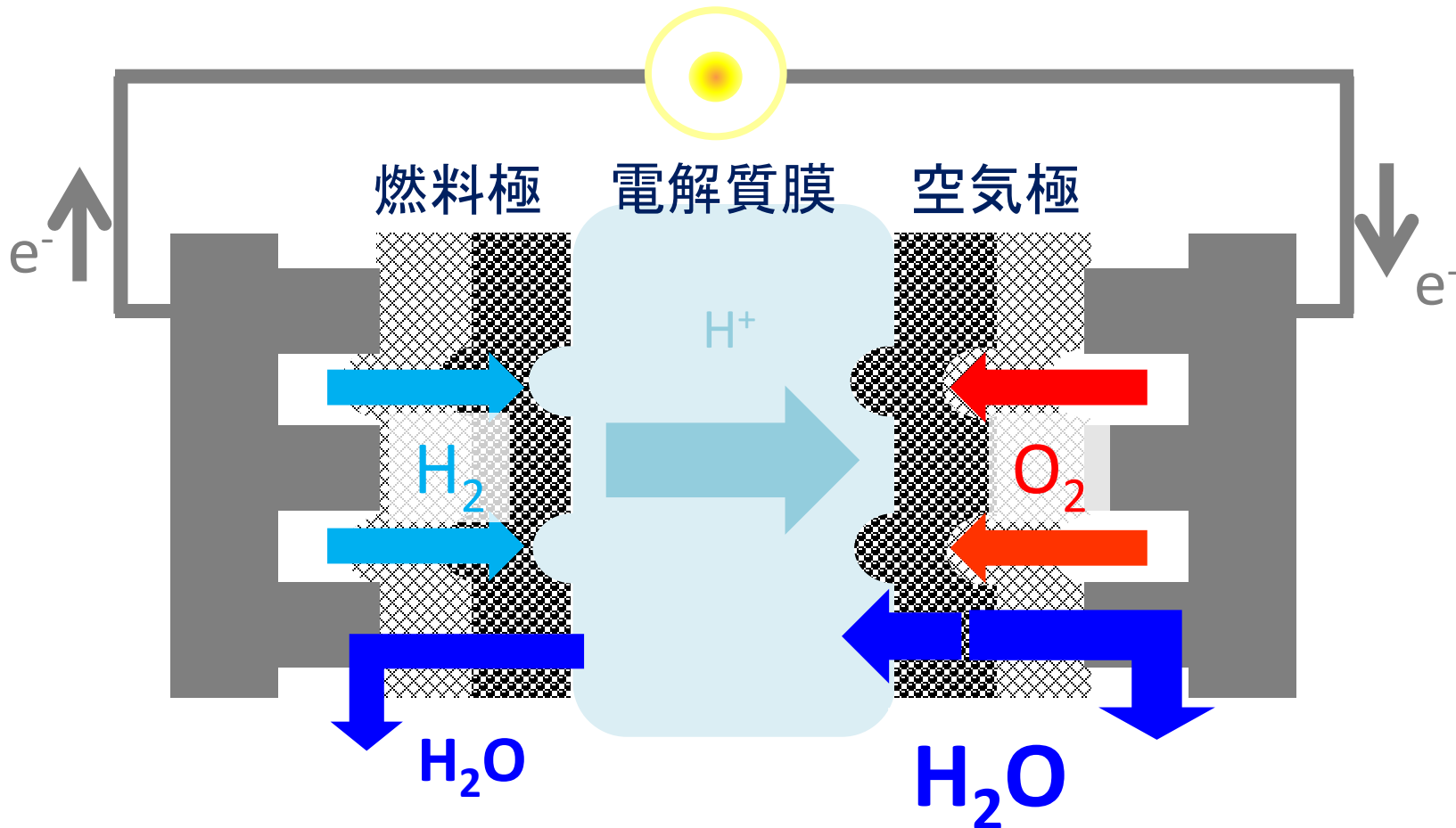
ガスが反対極に拡散し過酸化水素が生成
過酸化水素からラジカルが生成し膜を攻撃

電解質膜の化学劣化



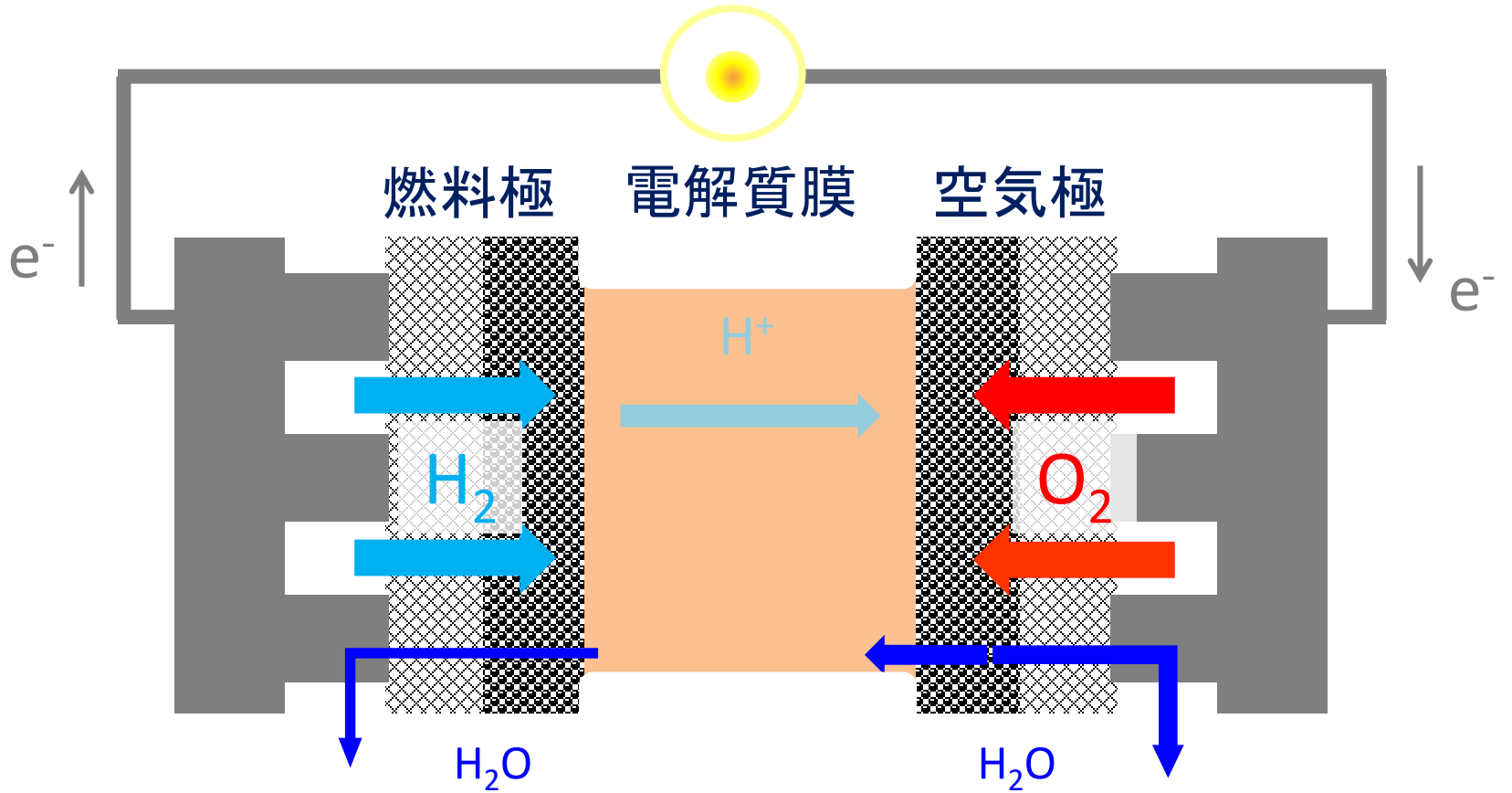
膜の分解で伝導度低下
膜厚減少しガス透過上昇し劣化加速

湿度変化の影響



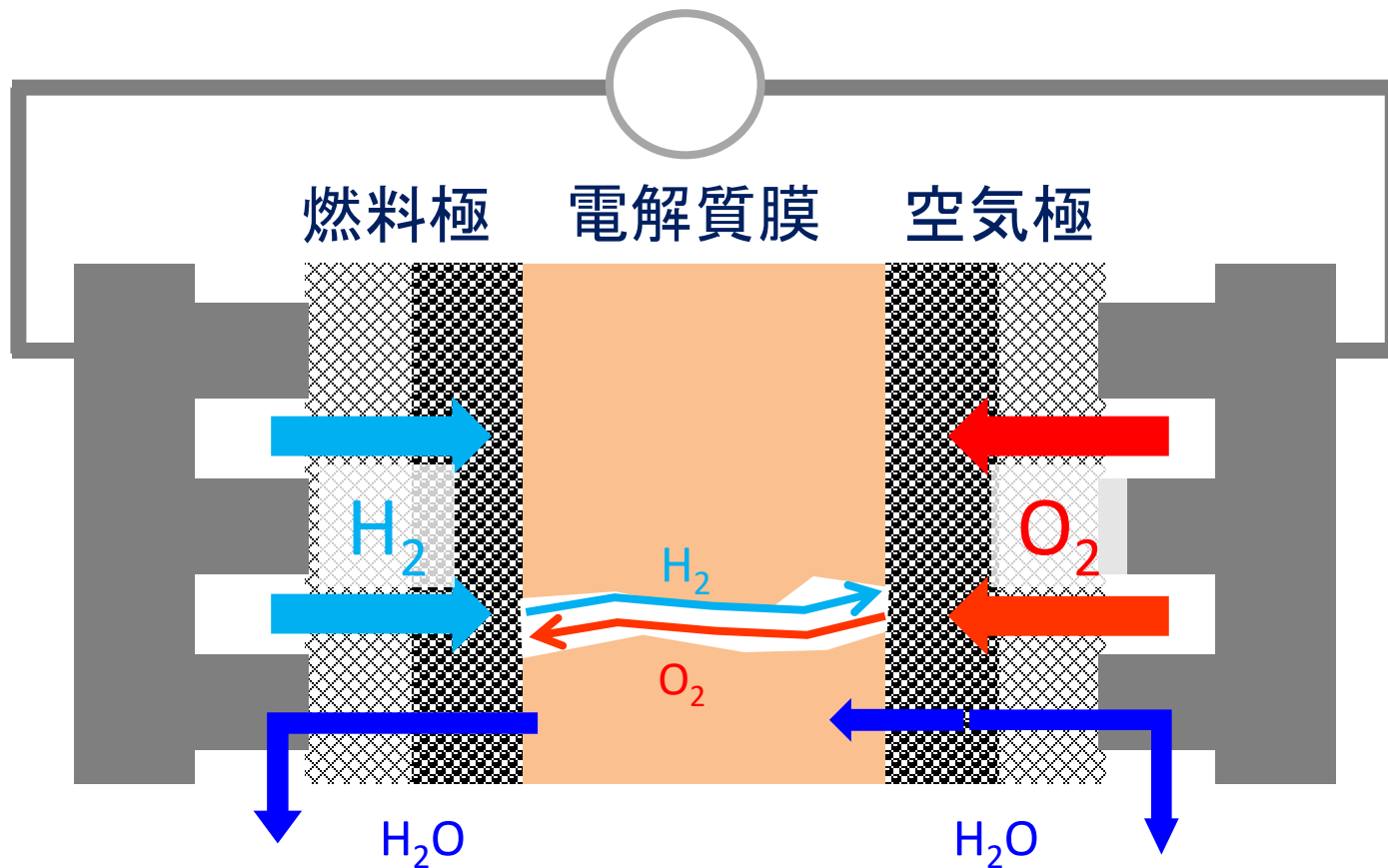
加湿で膨潤

湿度変化の影響



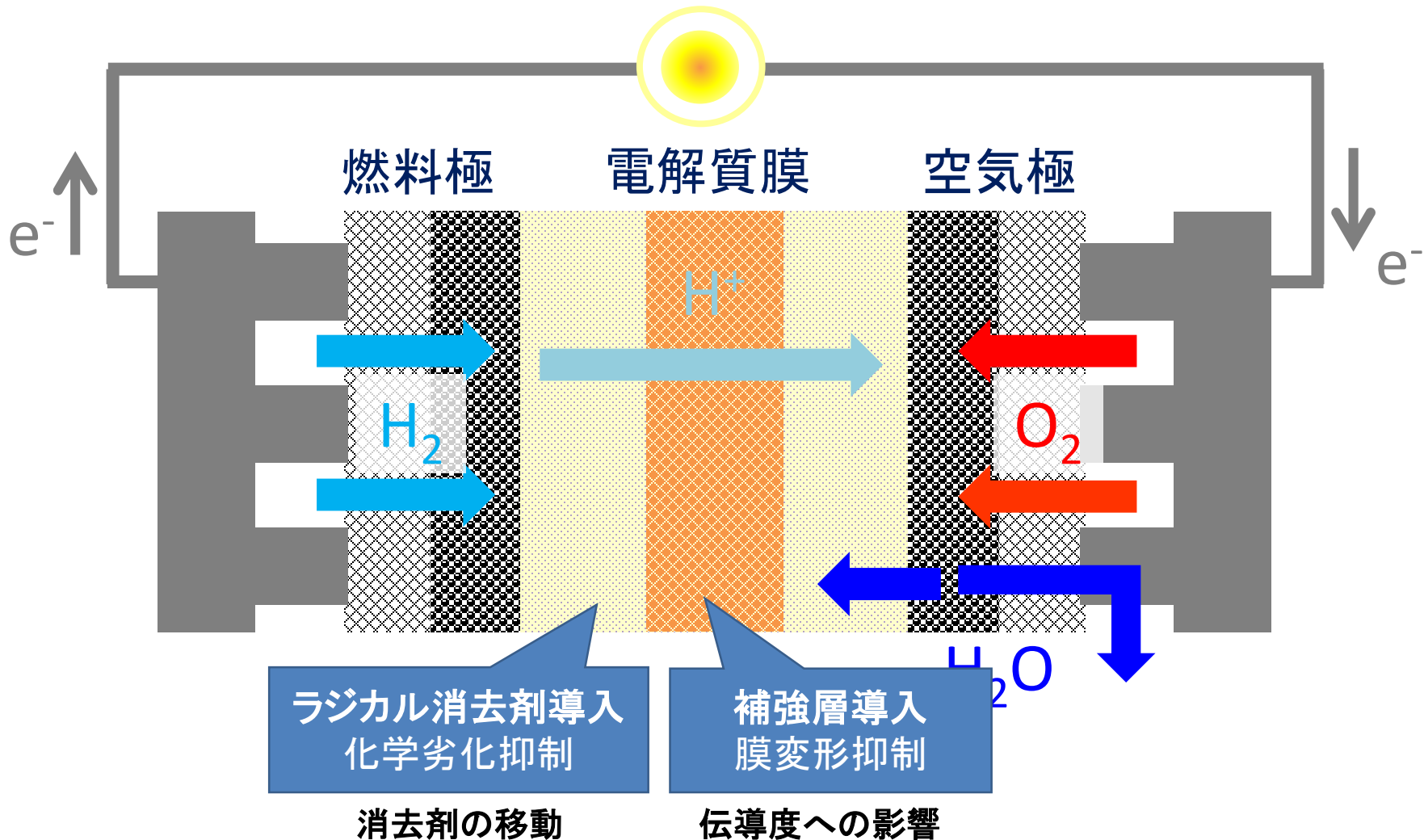
乾燥で収縮

膜破断



繰り返しによる疲労で膜破断
ガスバリア機能が失われ発電停止

複合化による耐久性向上



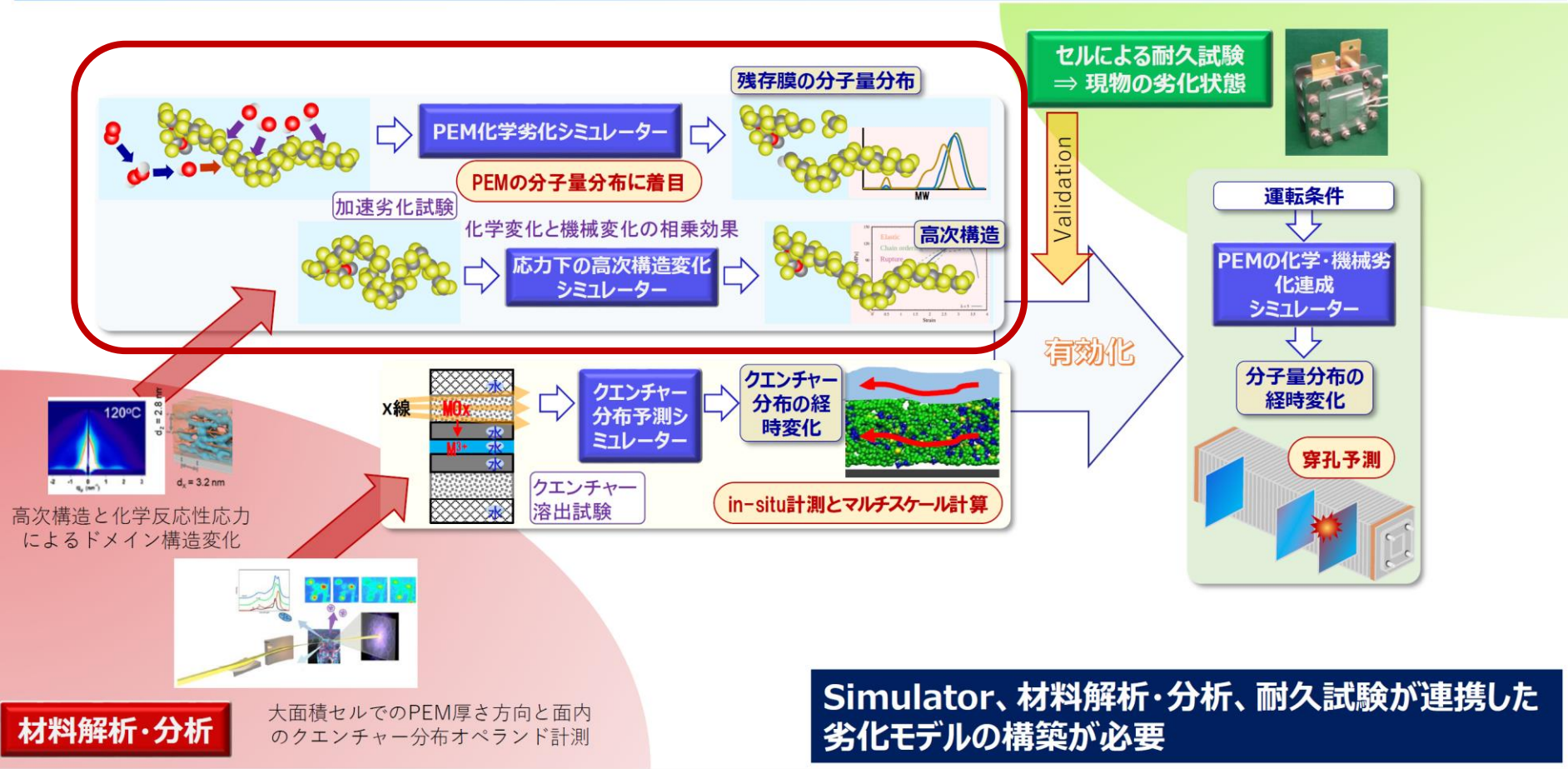
一層の耐久性向上には電解質高分子自体の性能向上が必要

評価解析プラットフォーム



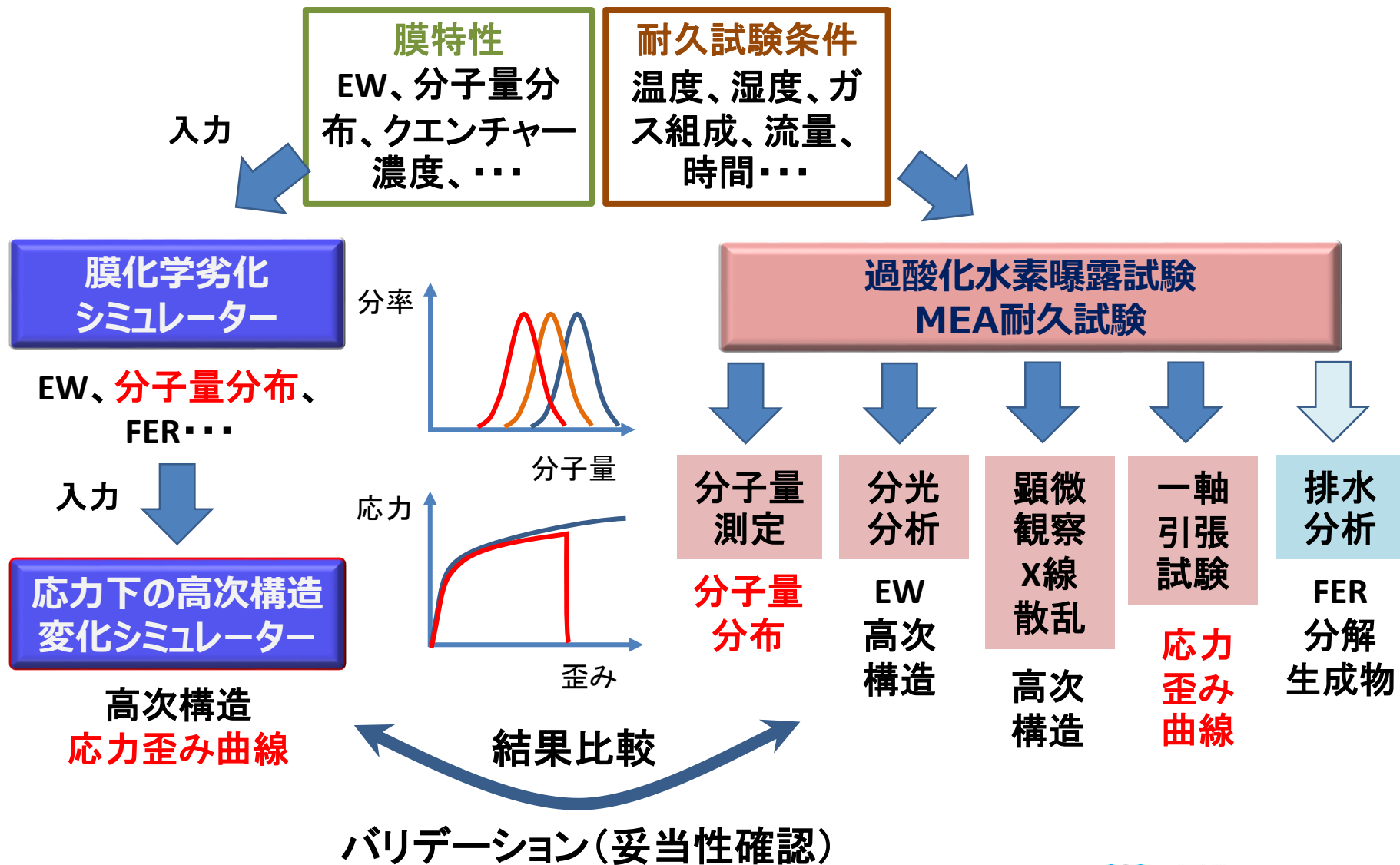
膜劣化シミュレーターの開発

シミュレーションをベースとした劣化モデルの構築



Simulator、材料解析・分析、耐久試験が連携した劣化モデルの構築が必要

シミュレーションのバリデーション



バリデーションについて

- シミュレーションのバリデーションをどのように行うか
 - 実験の点数／一致の程度に限界があるなかで、どのような基準で妥当性が確認できたと言えるのか？

⇒モデルのバリデーションの必要性

データのレベルだけでなくモデルのレベルも含めて妥当性確認を行う必要性があるのではないか？

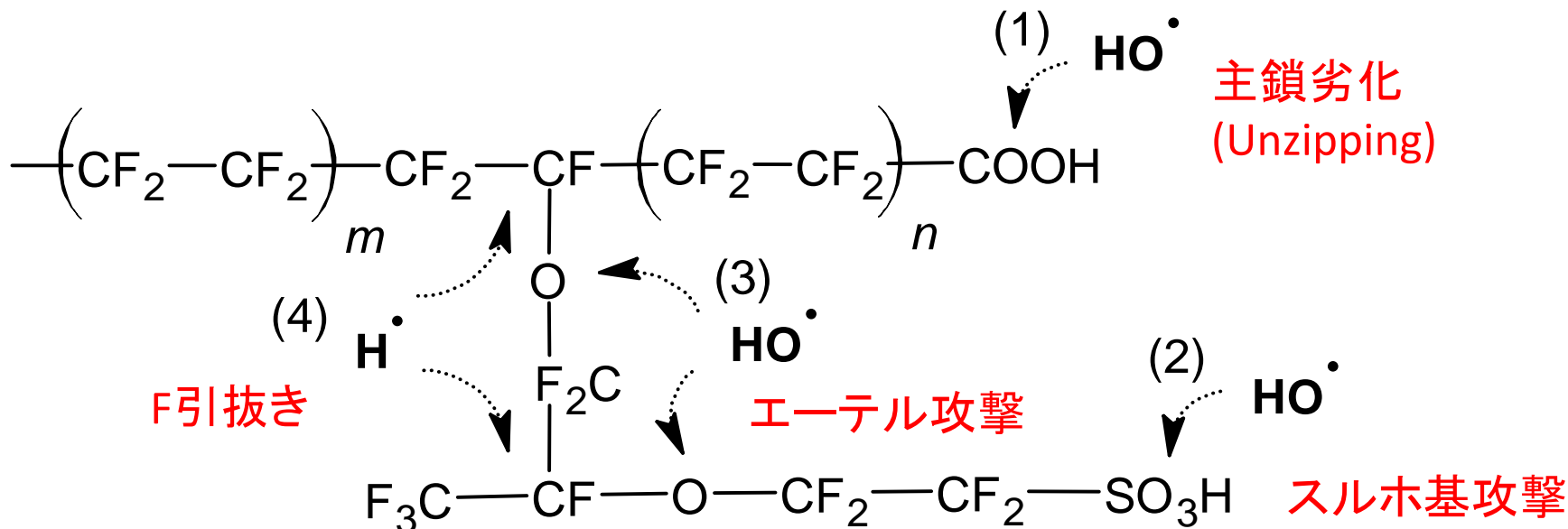
劣化モデルに関する知見をもつ必要

- 本日の発表内容
 - ナフイオン膜の化学劣化機構
 - 化学劣化膜の機械的特性

ナフイオン膜の化学劣化

- 提案されているラジカル種による劣化機構

(Zaton et al., 2017に基づく)



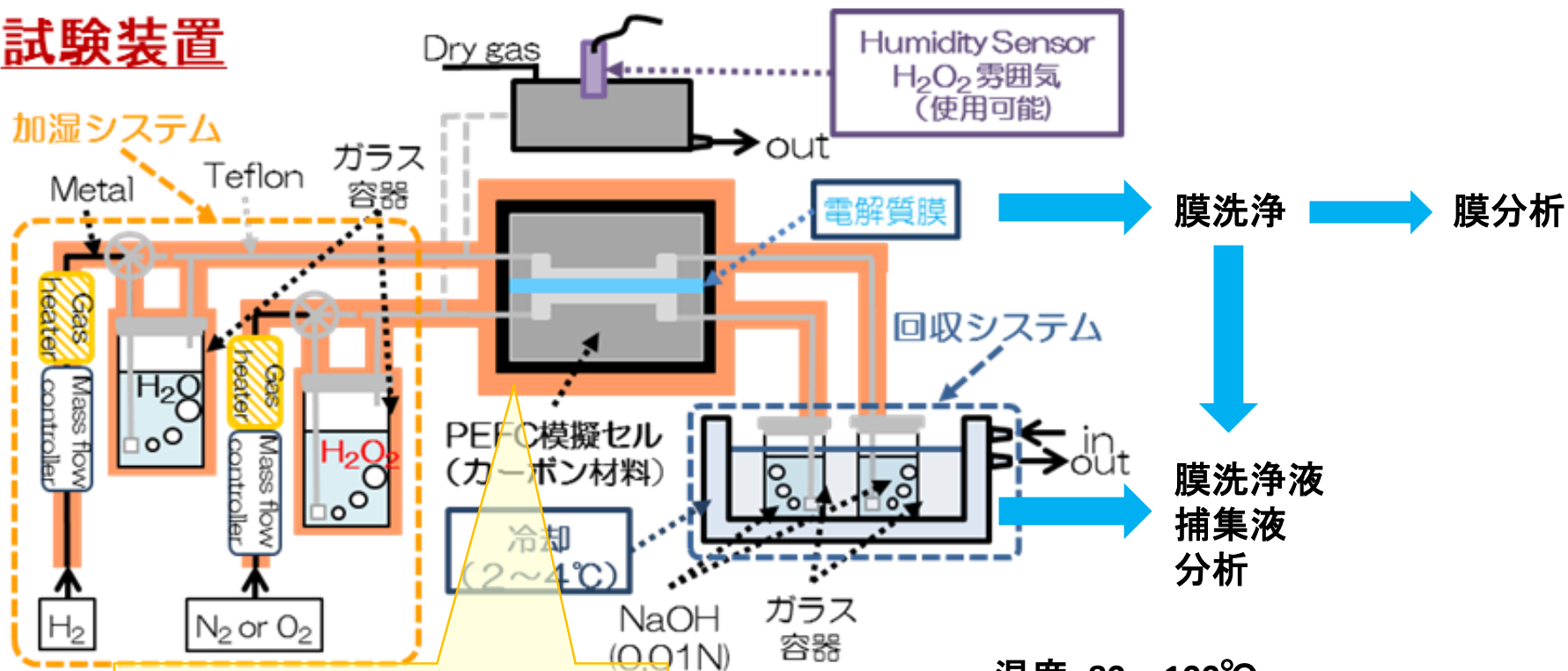
諸説あり機構解明は引き続き必要
劣化条件によっても変化する可能性



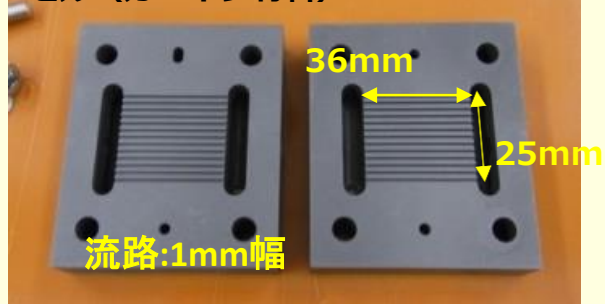
過酸化水素曝露試験 + 劣化膜・分解生成物分析 + 計算化学的検討

過酸化水素曝露試験

試験装置



セル (カーボン材料)



温度: 80~100℃
 相対湿度: 10%以上
 ガス流量: 0.5L/min

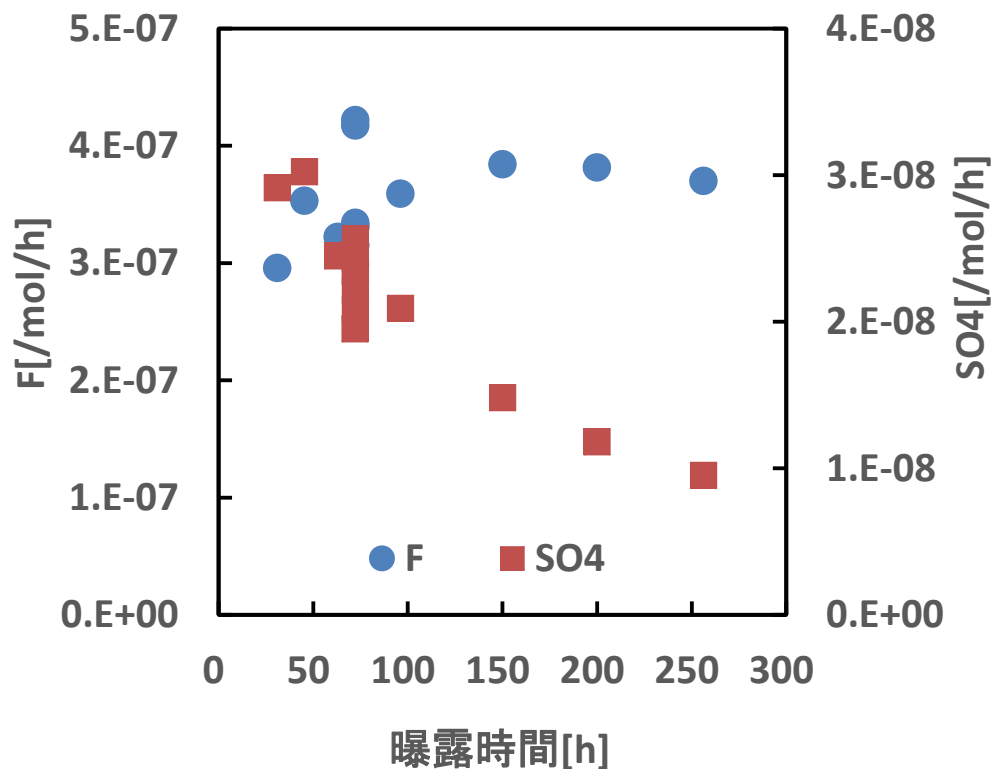
リブチャネル構造
 = 膜の両側に異なるガス組成を供給可能
 (乾湿サイクル試験など)

分解生成物分析

イオン種生成速度の時間変化

NR211膜(未処理) 95°C10%RH

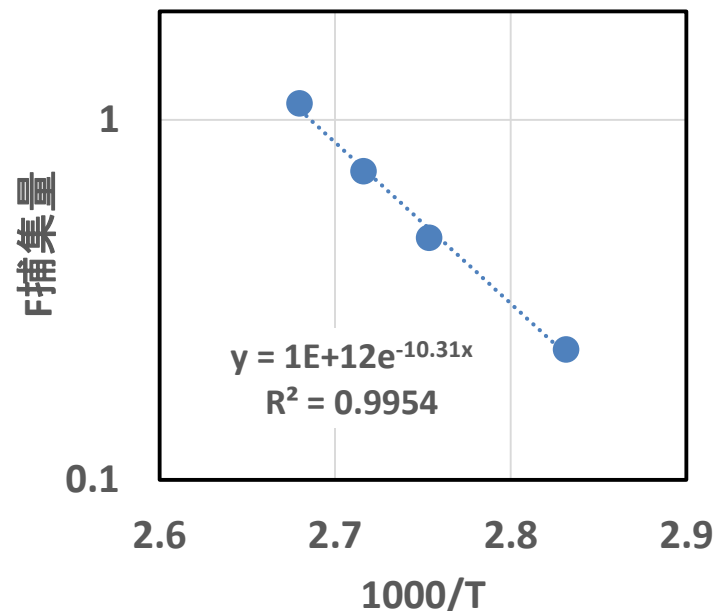
捕集液→F
膜洗浄液→SO4
イオンクロ分析



劣化の進行に伴いFは増加／SO4は低下

F捕集量の温度依存性

NR211膜(未処理) 10%RH 72h
80~100°C



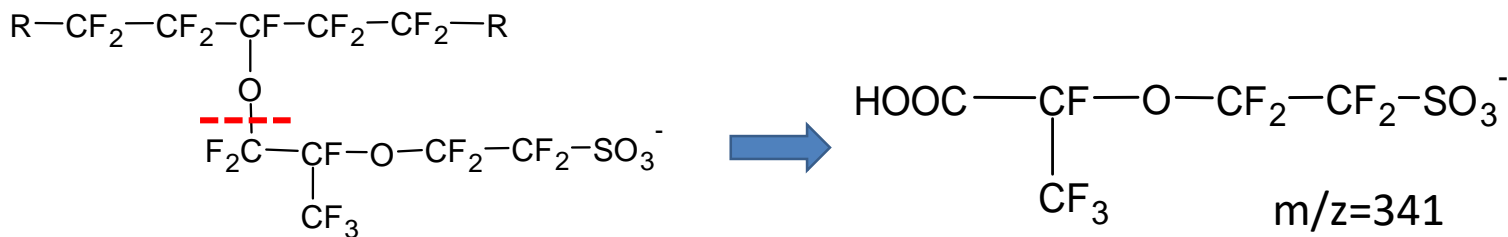
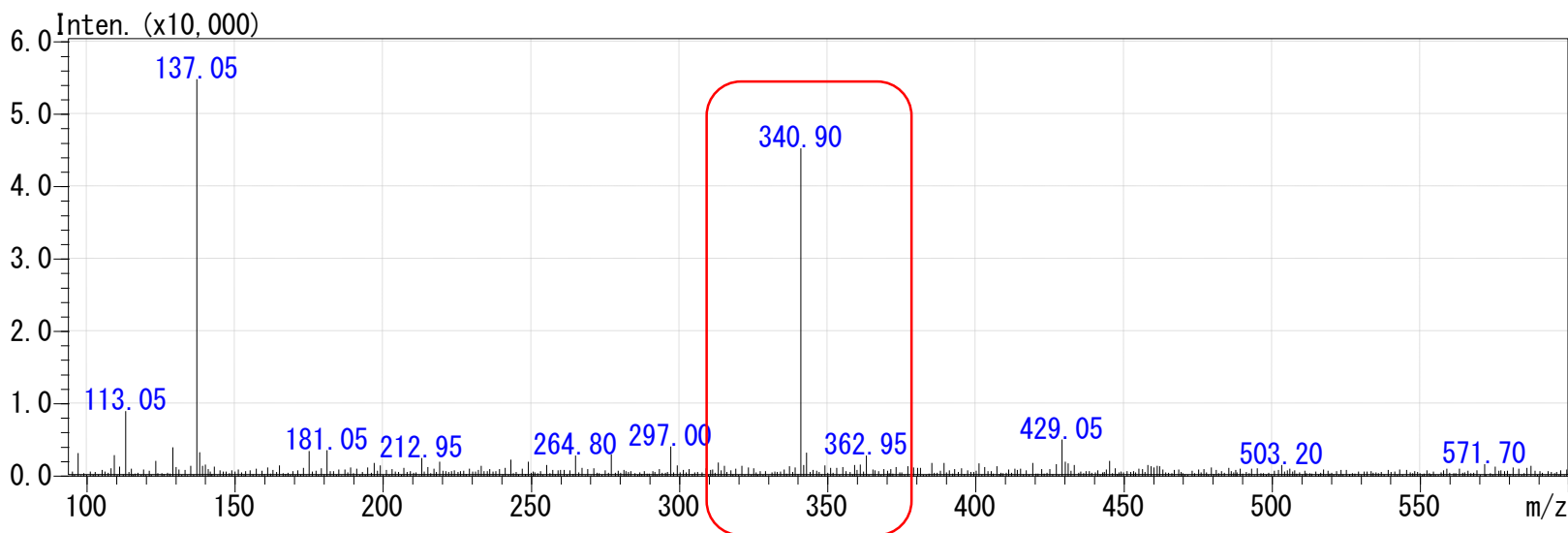
活性化エネルギー 86kJmol⁻¹

OCV試験での文献値 ~70kJmol⁻¹に近い

(Madden et al., 2009)

分解生成物の同定

膜洗浄液 LC/ESI-MS 負イオン分析

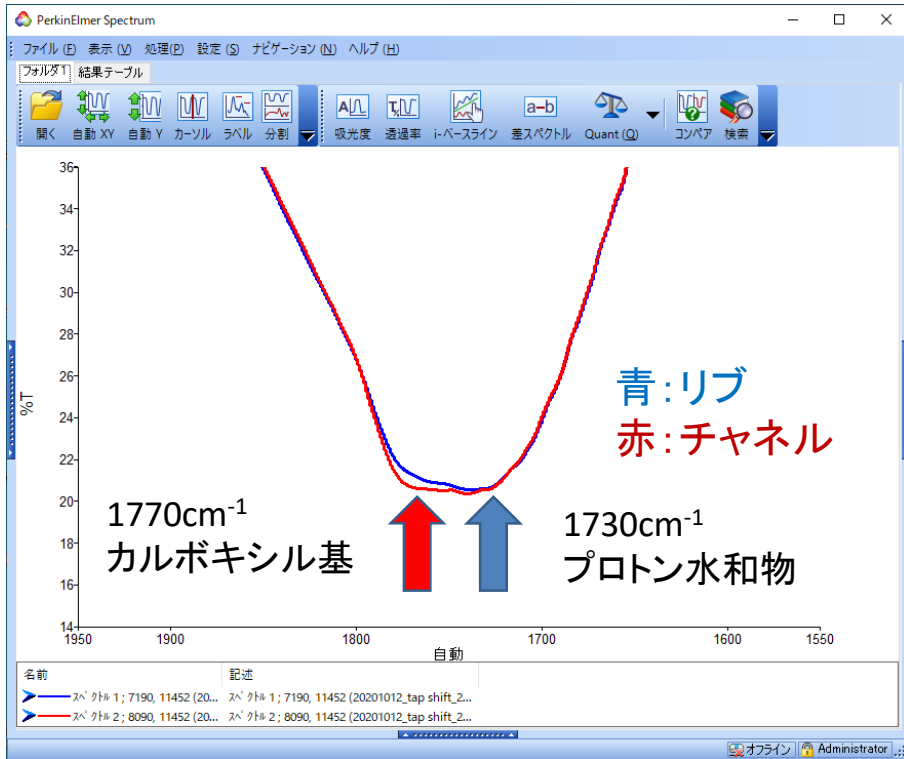


側鎖が根元から脱離

既往報告あり(OCV試験、(ドライ)フェントン試験)

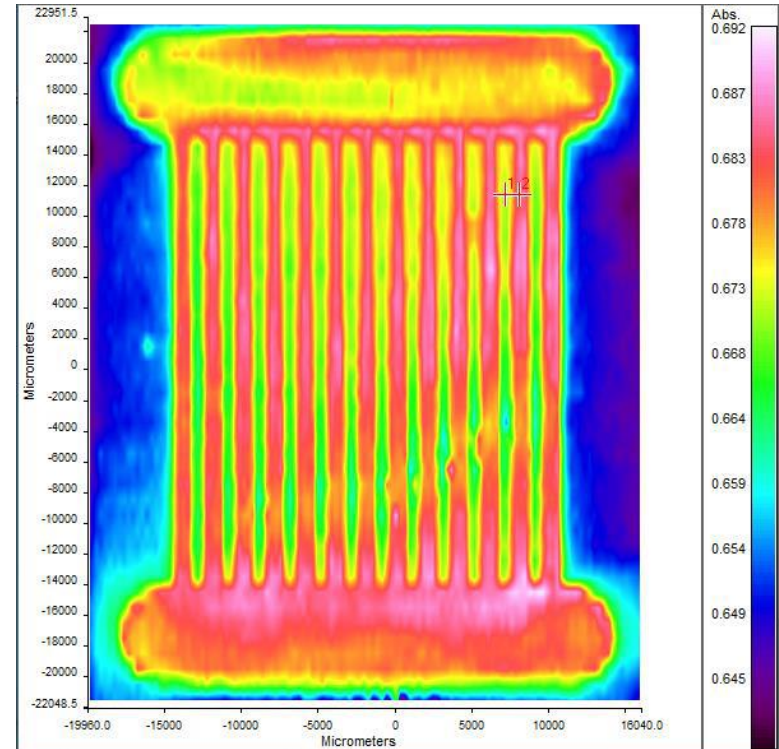
膜の化学構造変化: IRイメージング

NR211膜 95°C10%RH 72時間



劣化膜の顕微IR透過スペクトル

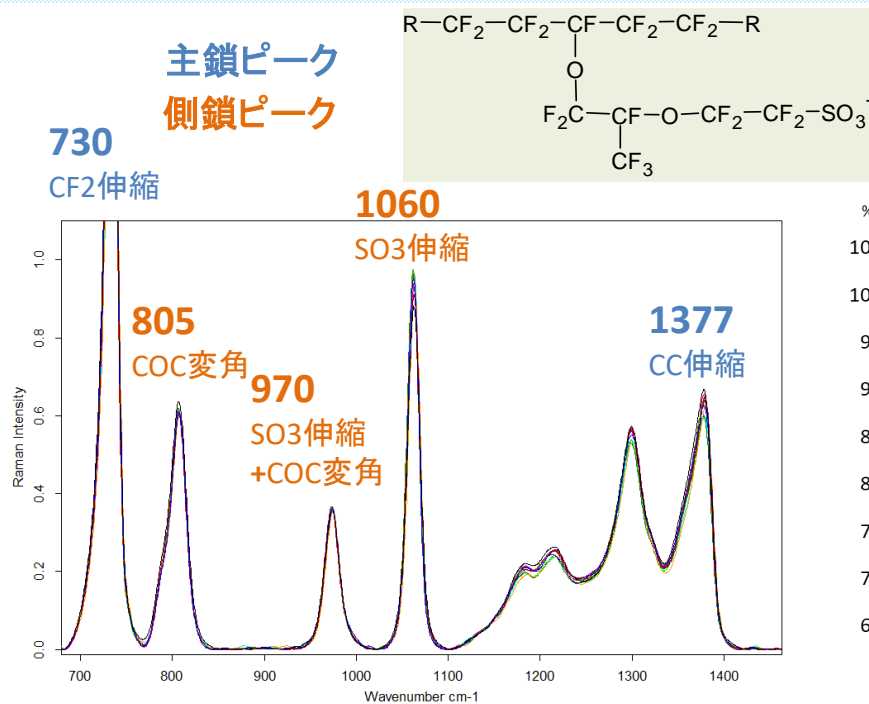
膜厚はほぼ同じ
分子鎖切断は進行



1770cm⁻¹ピーク強度マップ

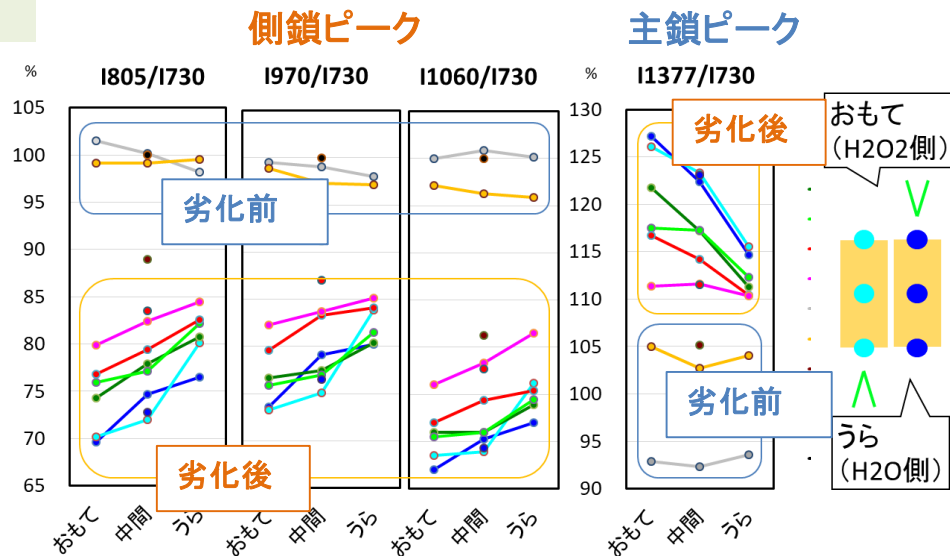
チャンネル部がリブ部よりも劣化

膜の化学構造変化：顕微ラマン

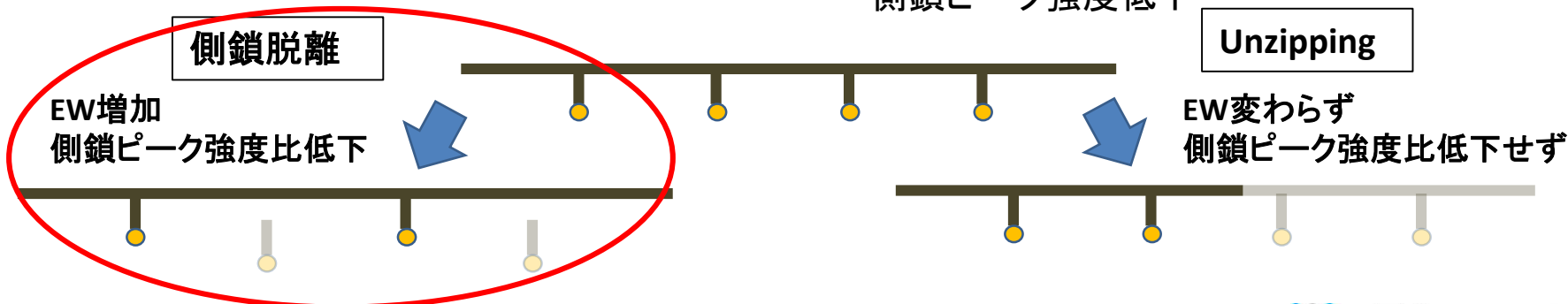


ナフィオン膜のラマンスペクトル

730cm⁻¹の主鎖ピークでスペクトルを規格化
劣化前を100%とした劣化後のピーク強度を比較



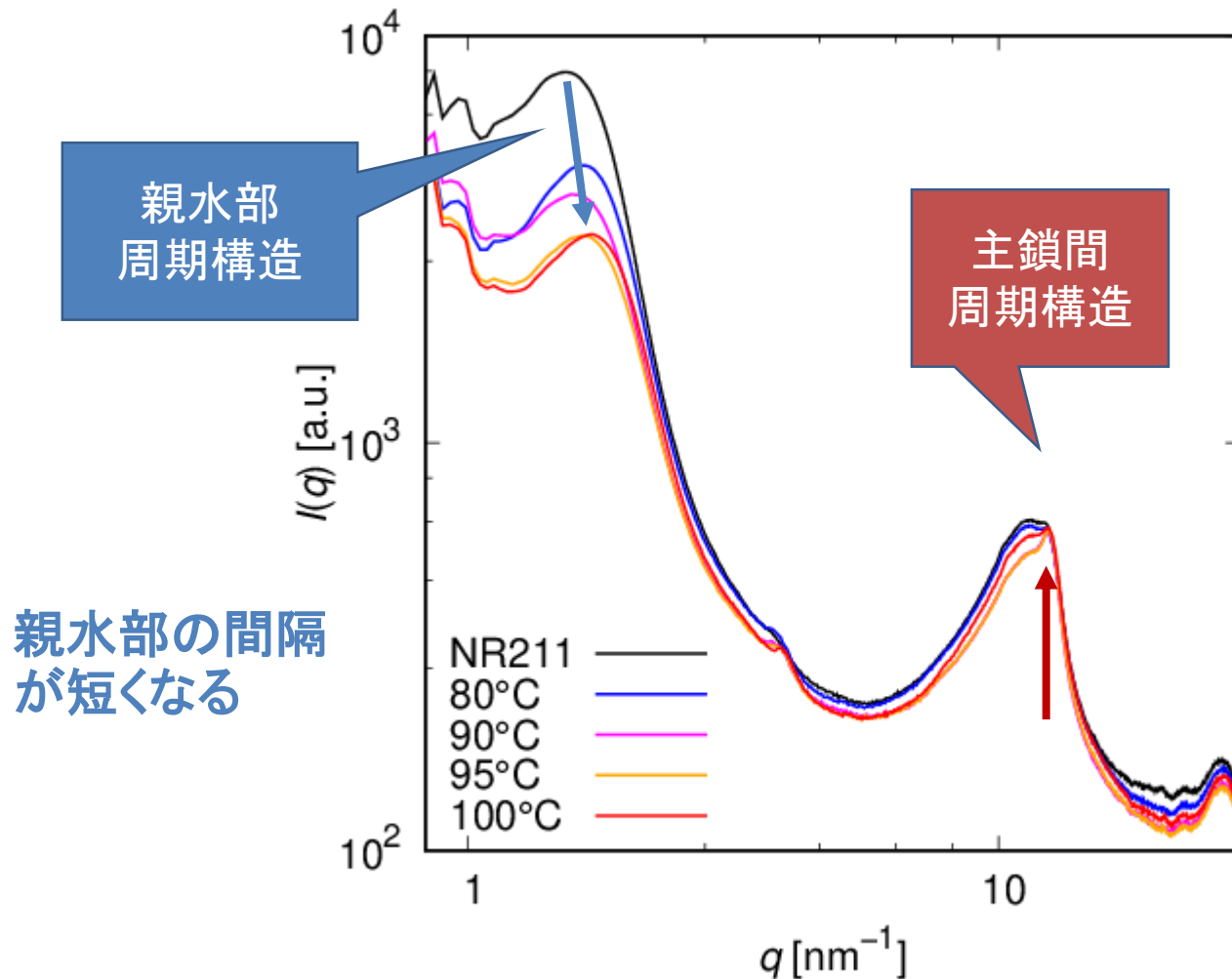
劣化後のナフィオン膜のピーク強度
側鎖ピーク強度低下



高次構造変化

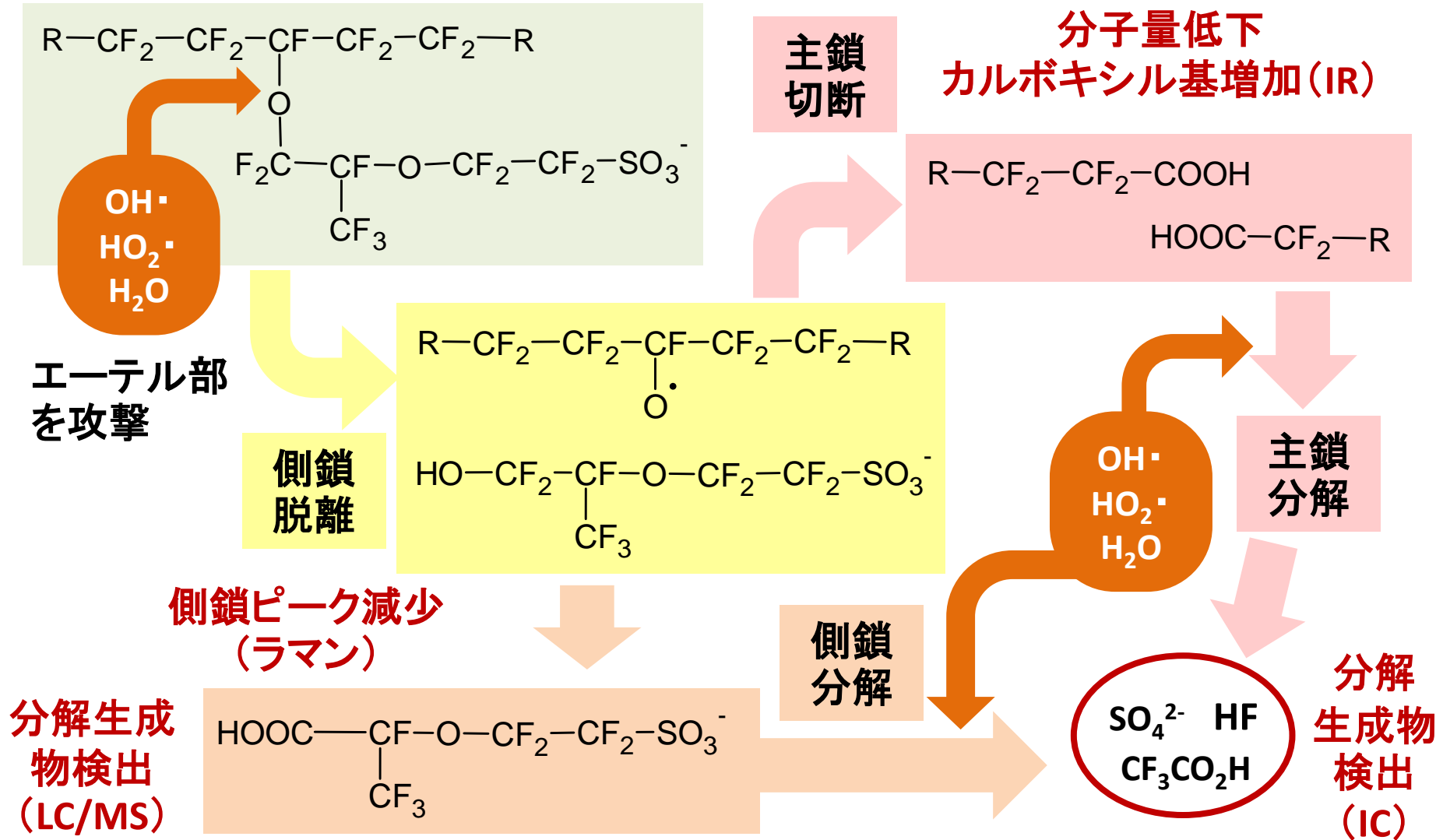
曝露試験後のSAXSプロファイル

NR211、RH10%、80~100°C、72時間
KEK-PF BL6A 波長1.5Å カメラ長25cm



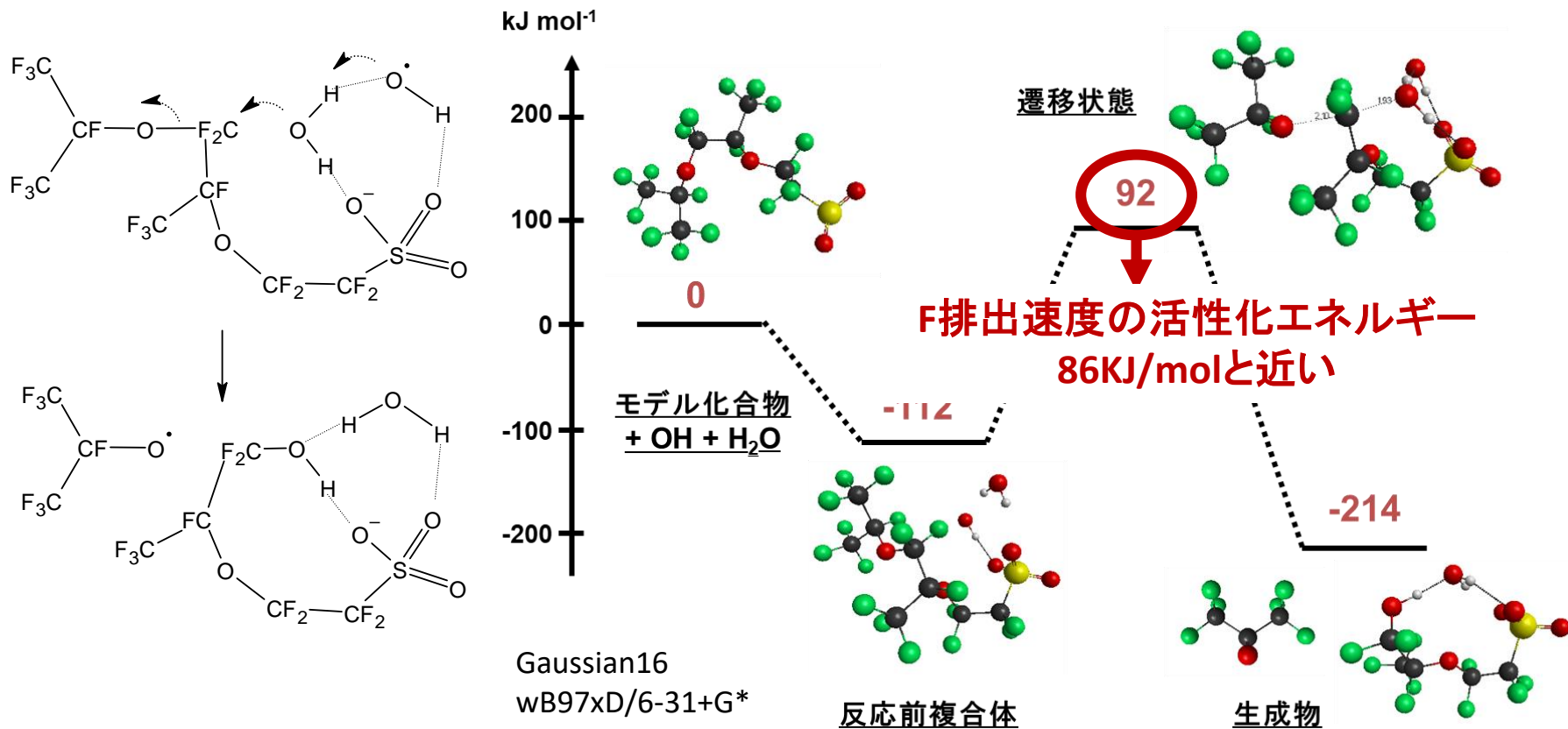
結晶性が増大
(100°Cでは減少)

側鎖脱離と主鎖切断



劣化開始反応の計算化学的検討

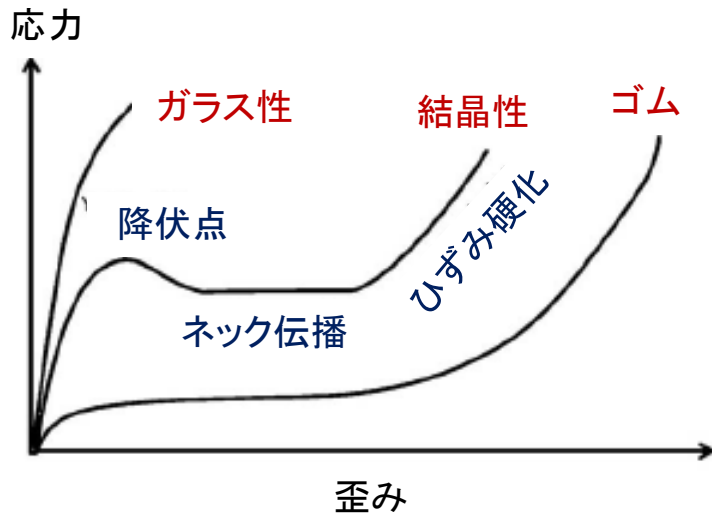
水分子とラジカルがスルホ基に水素結合
その状態で炭素原子を求核攻撃しC-O結合が解離



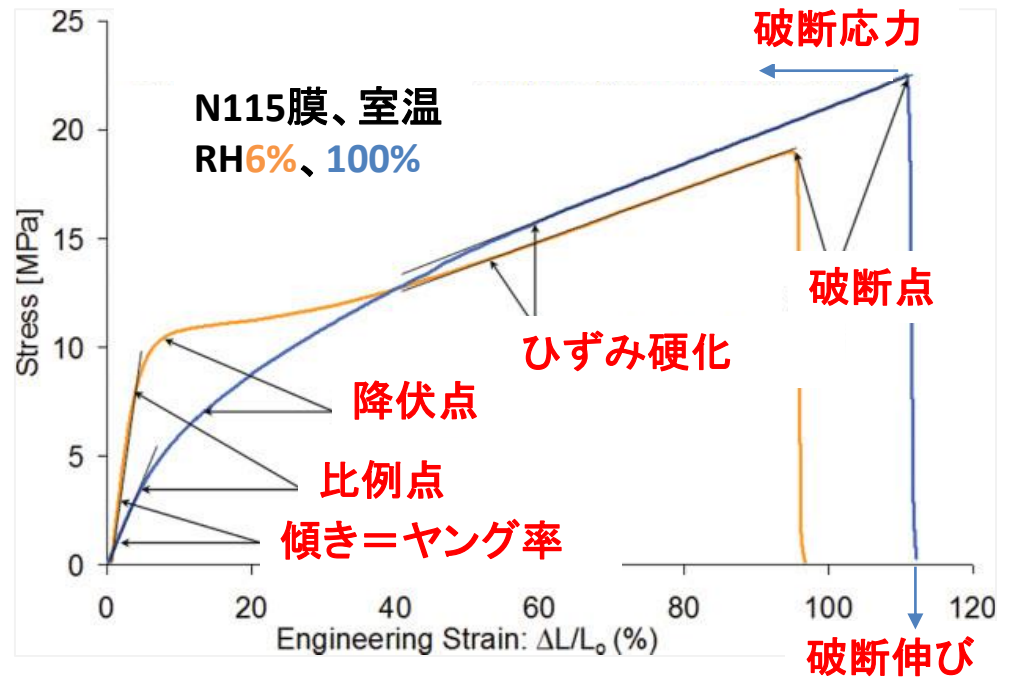
反応経路のエネルギー変化

化学劣化膜の機械的特性評価

- 一軸引張試験を実施
 - 試験片を延伸し応力を測定
 - 応力歪み曲線の解析から機械的特性を評価



高分子の応力ひずみ曲線のパターン

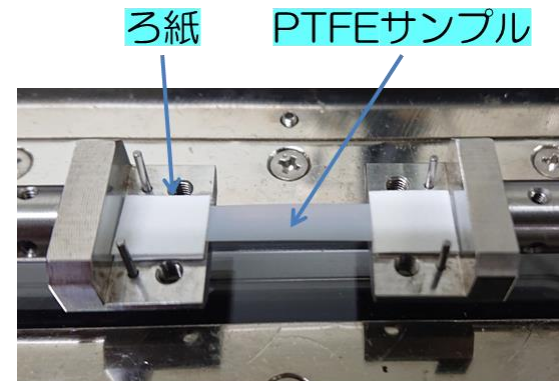
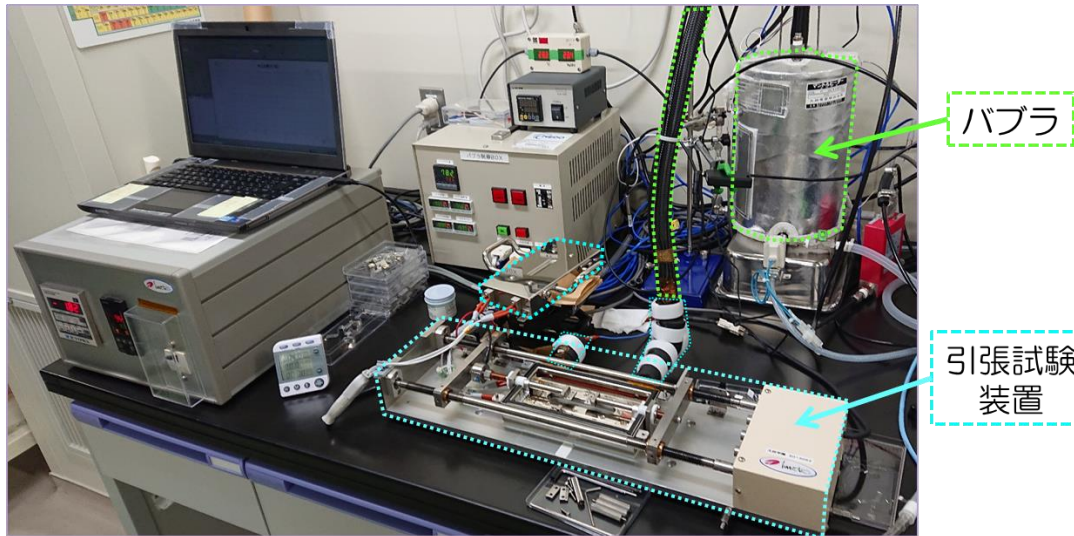


ナフィオン膜の応力ひずみ曲線の例

温湿度制御下一軸引張試験

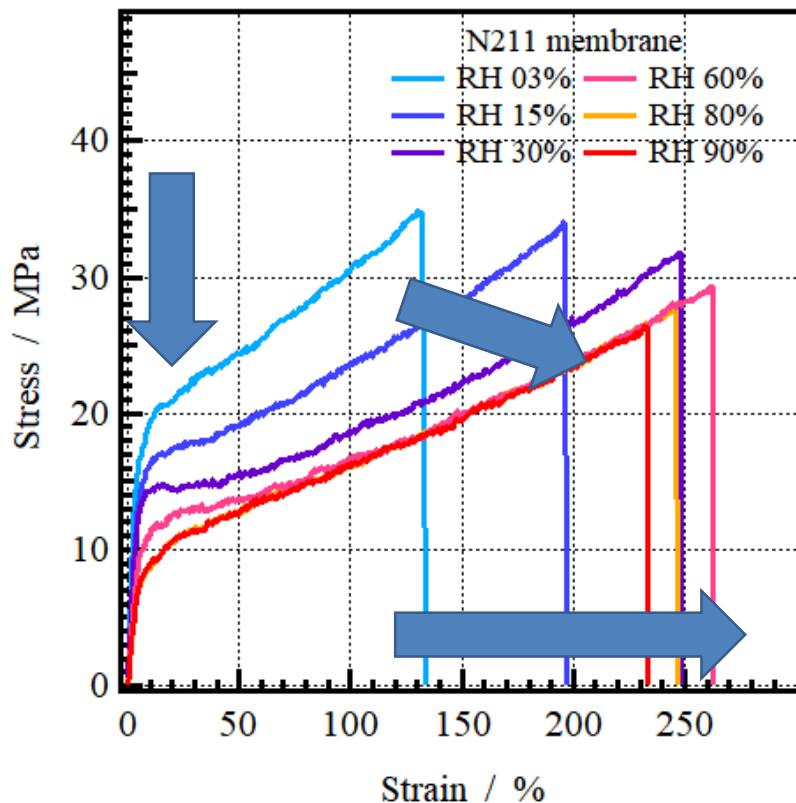
• 試験装置

既存の高温引張試験装置を
加湿測定ができるように改造

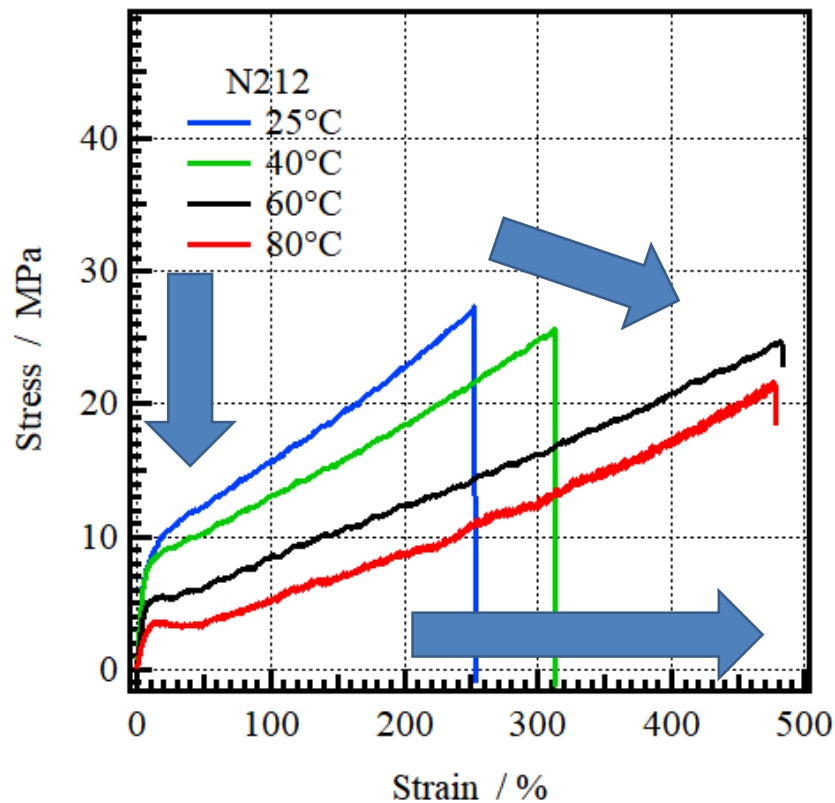


サンプルサイズ: 5~8mm × 40mm
引張速度: 50mm/min

湿度依存性 (22°C)



温度依存性 (RH90%)

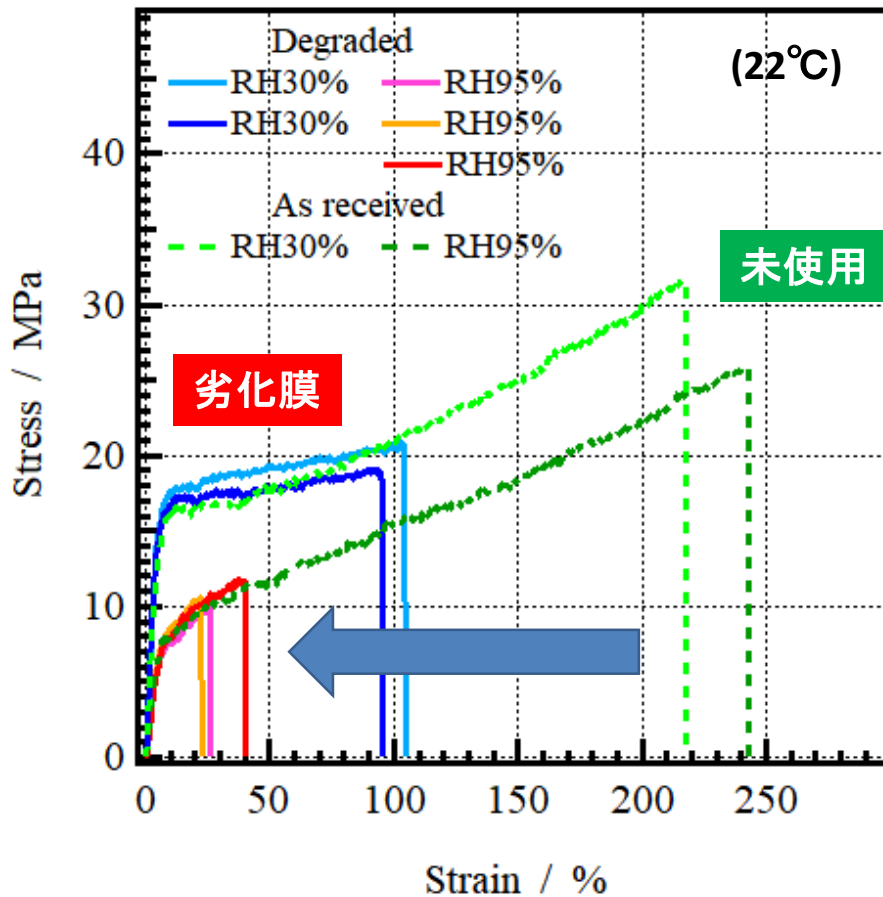


温度／湿度の上昇に伴い

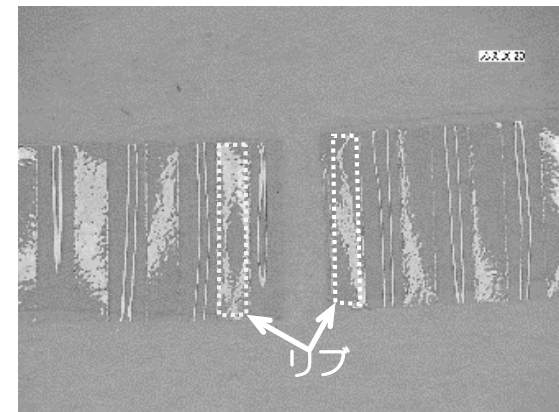
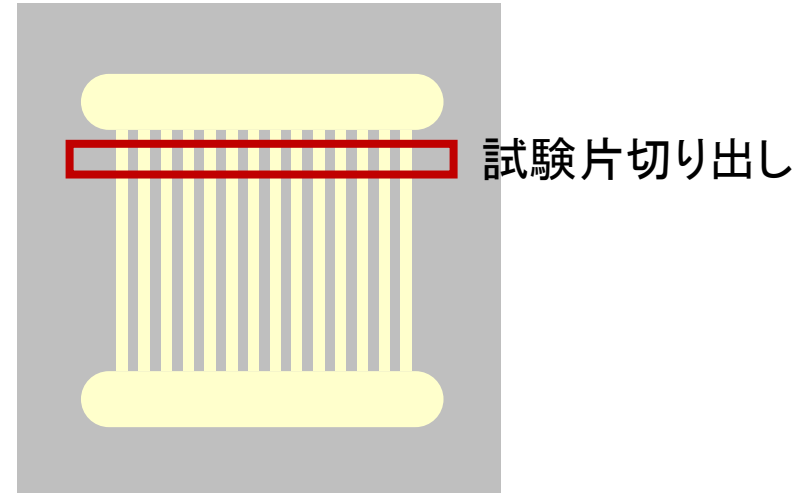
- ・ヤング率、降伏応力、破断強度は低下
- ・破断伸びは増加

化学劣化膜の一軸引張試験

- 95°C10%RH72時間曝露試験後



・破断伸びが大きく低下し、高湿度の方が破断伸びが小さい(未劣化と逆)

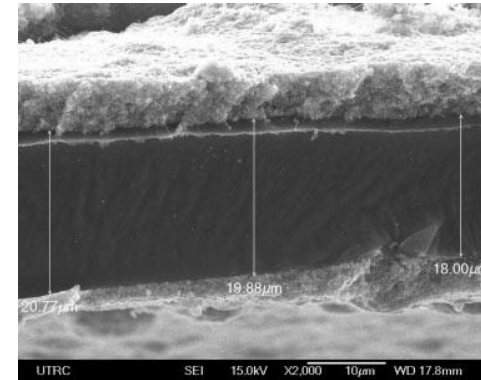
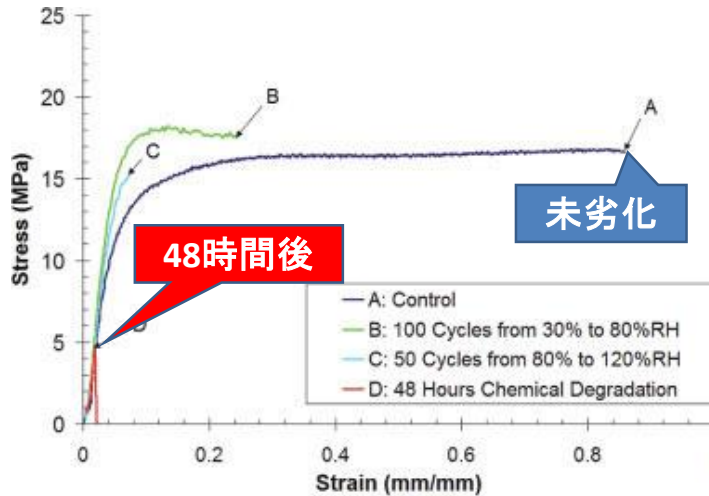


・劣化の大きいチャネル部で膜が破断(RH95%)

既往文献(OCV試験)との比較

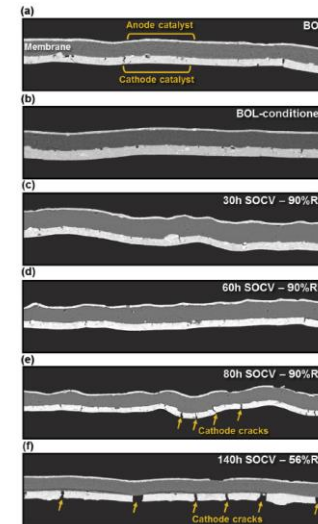
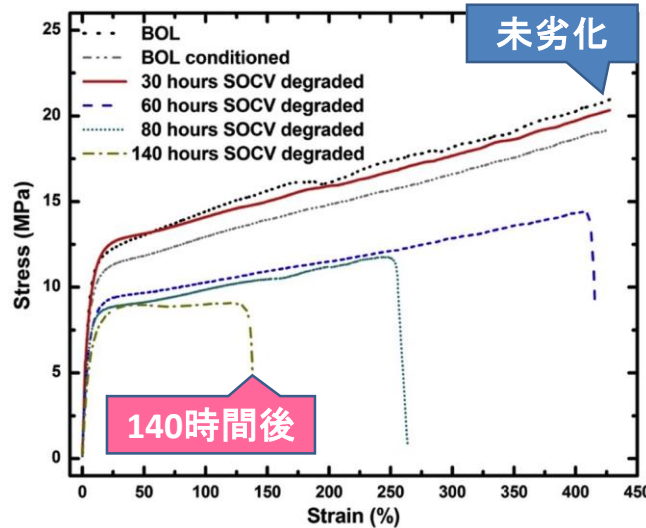
(Huang et al., 2006)

NR211 90°C 30%RH



(Bhattacharya et al., 2020)

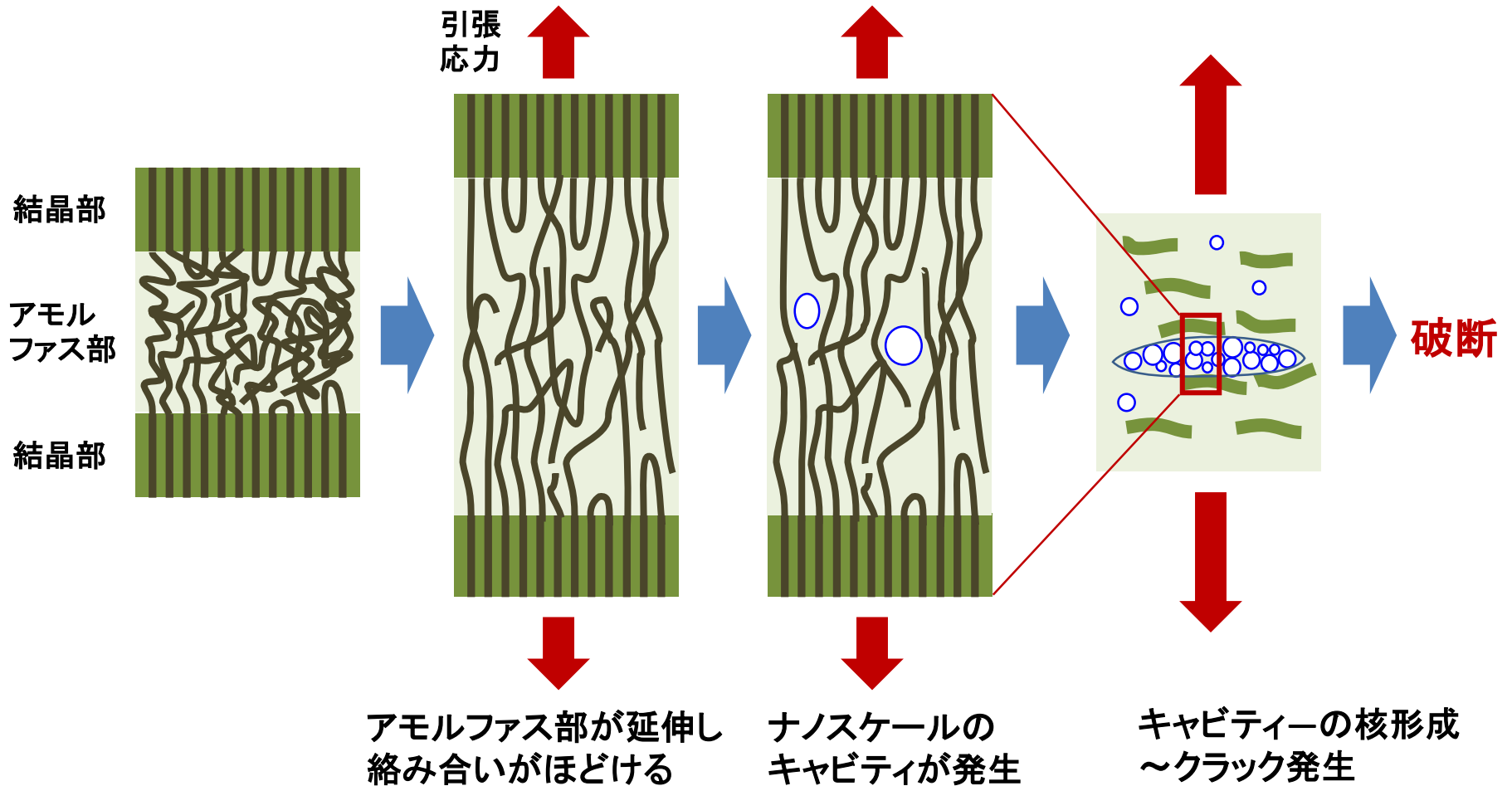
NRE211 80°C 56%RH



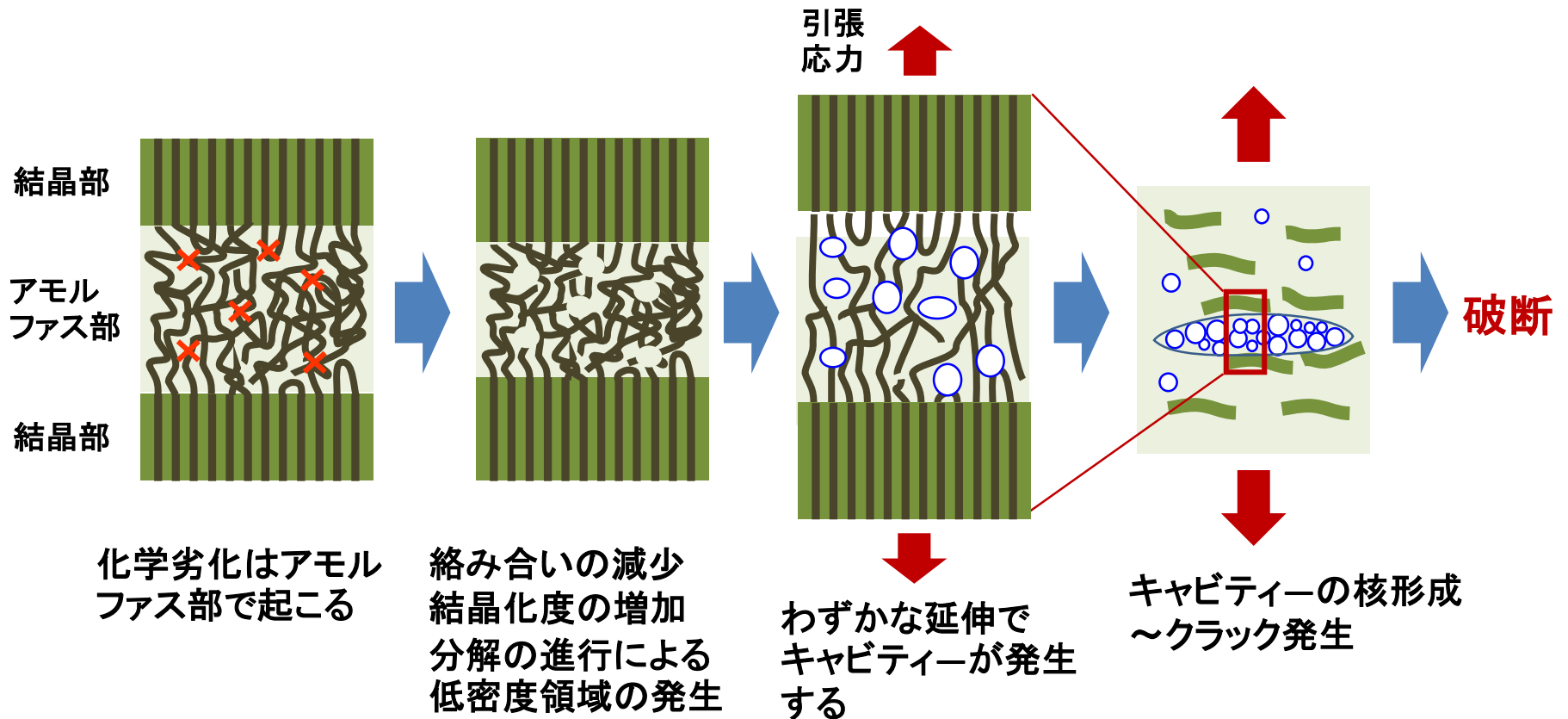
・破断伸びが大きく低下するが、膜厚減少は小さく、断面にき裂等はみられない

延伸による膜破断

半結晶性高分子の場合を参照したモデル化



化学劣化による脆化



・実験的な検証が必要

まとめと今後

• まとめ

- ナフイオン膜の過酸化水素曝露試験を行い、分解生成物および劣化膜の化学分析や計算化学的検討から、エーテル部位での側鎖脱離と主鎖切断により化学劣化が進行すると推測した。
- 化学劣化膜の一軸引張試験では破断伸びが著しく低下し、化学劣化による分子鎖切断と分解による低密度領域の発生に起因するものと推測した。

• 今後

- 化学劣化膜の高次構造変化と機械的特性の関係の解明
- 実用膜での検討(ラジカル消去剤／補強材の影響)
- 加速劣化試験プロトコルへの反映検討