

燃料電池用高分子電解質膜の 化学劣化に対する寿命予測技術

Life Prediction Model Estimating Chemical Degradation
of Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells

平 出 篤 志*
Atsushi HIRAIDE

要 旨

燃料電池用の高分子電解質膜について、その化学劣化の挙動を運転時間の関数としてモデル化することで、電解質膜の寿命を計算によって予測する技術を開発した。電解質膜の化学劣化は、高分子主鎖の切断と主鎖末端からの分解反応の二つの反応機構に起因して、劣化の挙動が指数関数によって近似できることを実験とモデルの両面から明らかにした。また、指数関数の係数を劣化加速係数として定義することにより、化学劣化を加速または抑制する因子の作用を定量的に評価するとともに、複数の因子の影響度を一つの変数で表現することを可能にした。寿命予測技術の開発によって電解質膜の耐久性を定量的に評価し、FCVの実運用を想定した高分子電解質膜の寿命予測を可能にした結果、燃料電池の性能、効率、コスト、耐久性のトレードオフに関わる電解質膜の設計値を最適化できた。

ABSTRACT

A calculation method was developed that can predict the lifetime of polymer electrolyte membrane for fuel cells. The chemical degradation of polymer electrolyte membrane is caused by two reaction mechanisms, scission of polymer main chains and unzipping reaction. It was made clear by both experimental and theoretical approaches that the degradation behaviors can be closely approximated with exponential function. By defining the coefficient of the exponential function as the accelerating factor of membrane degradation, the size of the effect of factors accelerating or mitigating chemical degradation could be evaluated quantitatively, and the influence of multiple factors could be represented by a single variable. With the development of a method for predicting membrane lifetime, it became possible to estimate the durability of the polymer electrolyte membrane under the specific fuel cell control as envisioned in the actual operation of an FCV. As a result, polymer electrolyte membrane design values related to the trade-off between fuel cell performance, efficiency, cost, and durability could be optimized.

1. 緒言

燃料電池は電気化学反応を利用した発電装置である。発電部はアノード (An) 極とカソード (Ca) 極の両電極の間に、電子を通さずプロトンのみを選択的に透過する機能を持った高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane: PEM) を配置した構造で、膜電極接合体 (membrane electrode assembly: MEA) と呼ばれる (Fig. 1)。燃料である水素を An 極の触媒上でプロトンと電子に分解し、これらを Ca 極の触媒上で、大気中から取り入れた酸素と反応させることにより、反応生成物の水が排出される。PEM に

よって絶縁された両電極の間には起電力が発生し、電子がプロトンと分かれて移動することで、回路には電流が流れる。回路を流れる電子の数と、PEM 中を移動するプロトンの数は等しいため、燃料電池の発電性能は主に両電極の触媒の能力と、PEM がプロトンを輸送する能力によって決まる。

燃料電池自動車 (FCV) に搭載する燃料電池は、高い出力を得るために数百枚の MEA を積層していることから、燃料電池スタックと呼ばれている。FCV 用途の燃料電池スタック開発では常に、高出力密度化による小型化と、エネルギー利用効率の向上による航続距離の延長が求めら

*四輪 R&D センター

れる。その一方で内燃機関に匹敵する耐久信頼性や、一般ユーザへの普及が可能な低コスト化の実現も不可欠である (Fig. 2)。

このような燃料電池スタックの特性に関わる PEM の設計パラメータとしては、膜厚やイオン交換基密度、および後述する添加剤の量などが挙げられる。発電性能の面では、PEM のプロトン輸送能力を上げるために、膜厚は薄いほど良く、イオン交換基密度は高いほど良い。耐久面では逆に、膜厚は厚いほど良く、イオン交換基密度は低いほど良い。また、PEM の耐久性を確保する目的で使用される添加剤は多くの場合、プロトン輸送を阻害することがあるため、発電性能が犠牲となる。効率については、膜厚が厚すぎるとプロトン輸送の抵抗となり、膜厚が薄すぎると燃料

である水素が Ca 極側に透過してしまうため、いずれの場合もエネルギー利用効率が低下する。

このように、PEM の設計パラメータは燃料電池スタックの複数の特性と関係しており、PEM の設計パラメータを一つ変更すると、燃料電池スタックの複数の特性が連鎖して変化する。さらに、これらの燃料電池スタックの特性は互いにトレードオフの関係にあるため、PEM の設計をする際には、要求される燃料電池スタックの特性に合わせてその設計を最適化しなければならない。ところが PEM の設計を変更するたびに、燃料電池スタックの発電性能、エネルギー利用効率、および耐久性のバランスを評価する必要があるために、設計の最適化は容易ではない。

従来、PEM の設計を最適化する上で特に課題となっていたのは、PEM の耐久性の評価に長時間を要するという点であった。PEM の劣化には応力による疲労を原因とする機械劣化と、化学反応によって高分子が分解される化学劣化が存在する⁽¹⁾。このうち機械的な劣化については、これまでも高分子材料の機械的特性から疲労限度を求め、強度計算による設計 (computer aided engineering: CAE) をおこなう報告が既になされている^{(2), (3)}。すなわち、CAE を利用することで耐久性の評価を短時間で実現するアプローチが採られている。一方、化学的な劣化については反応機構の解明⁽⁴⁾や高耐久材料の開発⁽⁵⁾に関する報告例はあるものの、劣化の進行が突然であったり、または局所的であったりと、化学劣化の速度を定量的に評価するには課題があった。このため従来は、PEM の耐久性や寿命を確認するためには長い時間をかけて耐久試験をおこなうしか方法がなく、燃料電池の開発期間を長期化させる要因となっていた。

2. 開発の目的

FCV 用の燃料電池の開発にあたり、短い開発期間の中で PEM の設計を最適化するためには、設計した PEM の化学劣化に対する耐久性を短期間のうちに評価する手法を新たに開発する必要があった。

そこで本稿では、PEM の化学劣化の評価にモデルベース開発の手法を導入する。PEM の化学劣化をモデル化することで劣化速度と耐久性の定量的な評価を可能にし、PEM の寿命を計算によって予測するシミュレーション技術を開発する。

3. 化学劣化のモデル化と数式化

3.1. 劣化挙動の把握

PEM の化学劣化は、劣化の速度が一定ではない⁽⁶⁾。したがって、PEM の寿命を予測するためには劣化速度の変化を把握する必要がある。そこで、化学劣化の反応機構を

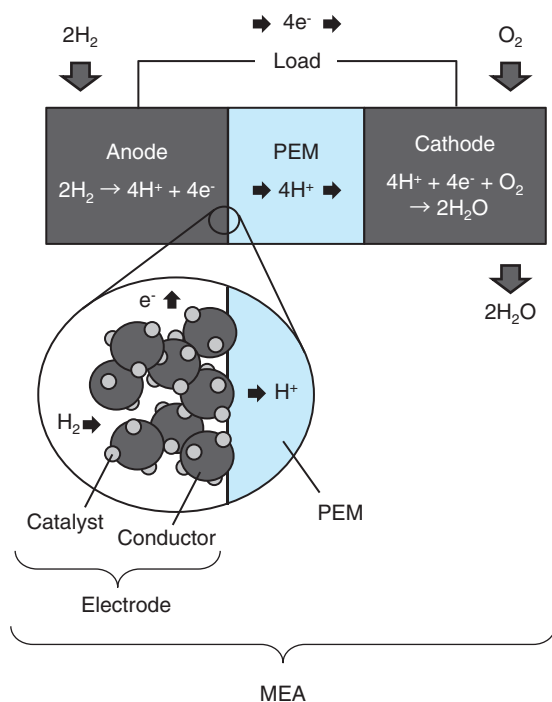


Fig. 1 Schematic cross section of typical fuel cell

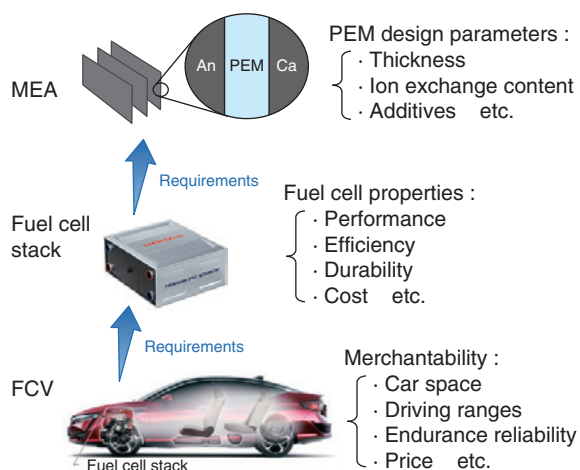
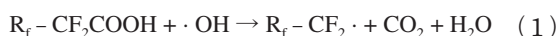


Fig. 2 Hierarchy of requirements from vehicle to materials

モデル化し、劣化の速度を運転時間の関数として数式化することで、PEMの寿命を計算によって予測できるようにする。

2016年モデルのFCVには、化学的に安定なフッ素樹脂系の電解質(perfluorosulfonic acid: PFSA)膜を採用している。PFSA高分子はテフロン®として知られるポリテトラフルオロエチレン骨格(-CF₂-)を特徴とする。PFSAの代表的な化学構造式をFig. 3に示す。PFSA膜の化学劣化の原因物質は、燃料電池の運転中に副反応生成物として発生する、OHラジカルに代表されるラジカル種と考えられている。ラジカルとは反応性の高い化学種を指し、一般に高分子材料を攻撃して分解させる原因物質として知られている。PFSA膜の主な分解反応としては以下に示すような反応式が提唱されている⁽⁴⁾。



PFSA膜が化学劣化により分解されると膜厚が減少することが知られているが、これはPFSA膜の構成成分である炭素(C)やフッ素(F)が、CO₂やフッ化物イオンの形でPEMの外に放出されることが原因である。

Fig. 4⁽⁵⁾にはPFSA膜の耐久試験の報告例を示す。縦軸にはPEMを介した水素の透過量が水素還元電流の値で示されている。気体の透過量は膜の厚みに反比例するため、PEMが劣化して厚みが減少すると水素の透過量は増加する。しかし、一般的にPEMの化学劣化は局所的に進行す

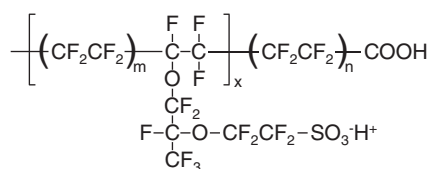


Fig. 3 Chemical structure of PFSA (Nafion®)

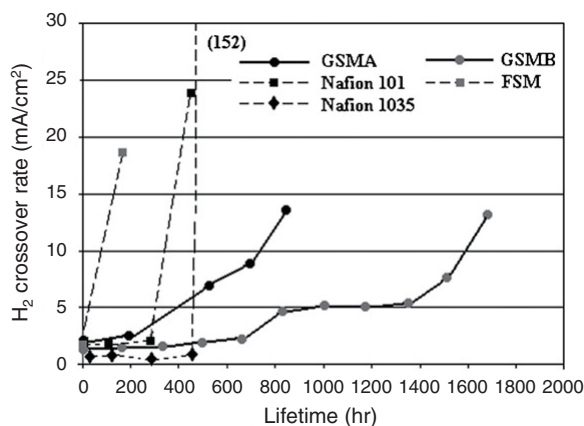


Fig. 4 Comparison of Nafion®, GORE-SELECT® membranes (GSM A, B) and their comparative non-reinforced membrane (FSM)

るため、膜厚の減少に伴う水素透過量の増加はほとんど観測されず、PEMがピンホール状に破損した段階で急激に増加する。このようにPEMの破損には目立った予兆がなく、寿命を予測する上で課題となっていた。

一方、PFSA膜の化学劣化に伴ってフッ化物イオンが排出されることをフッ素リリースと呼び、PEMの化学劣化耐性を評価する際に、その量や速度を比較することがある。しかし耐久試験を定常状態のもとで実施してもフッ素リリース速度は一定とはならない⁽⁶⁾ことから、フッ素リリース速度からPEMの寿命を予測することはできないと考えられてきた。また、フッ素リリース量の評価は排出されるフッ化物イオンの全量を測定し、電極面積あたりに平均化するため、局所的な劣化がある場合には正しい評価が難しくなる。

このように従来は、PEMの局所的な化学劣化が、劣化速度の定量的な評価の妨げとなっていた。そこで本研究では、PEMの局所的な劣化が発生しない条件で化学劣化の評価をおこなう方法を検討した。局所的な化学劣化の原因としては、耐久試験に使用する燃料電池セル内部の温度や湿度、ガスの流量や圧力といった環境の不均一が考えられる。そこでセルのヒータの容量と形状を工夫し、断熱材を適切に配置することで、加熱と放熱による温度ムラが発生しない構造とした。またガス流路の形状とガスの流量を工夫することにより、セル内部でガスが均一に行きわたる設計とした。

化学劣化の評価はopen circuit voltage (OCV) 試験により実施した。OCVとは開回路起電力の状態を指す。燃料を供給して発電をしない特殊な状態にすることにより、Fig. 1に示した発電の副反応生成物であるラジカル種が発生しやすくなる。ラジカル種によるPEMの分解反応が促進されるため、PEMの化学劣化耐性を評価する加速試験として一般的な手法である⁽⁶⁾。

OCV試験中のフッ素リリース量の結果をFig. 5に示す。

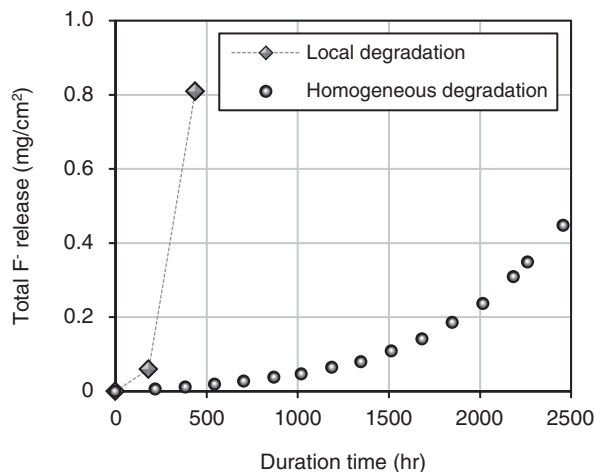


Fig. 5 Fluoride release behavior during stable condition durability test

セル内部の温度やガスが均一でない場合 (Fig. 5 図中, 四角形で図示) には, フッ素リリース量が急激に増加しており, この挙動は従来の一般的な知見と一致している. 解析の結果, セルの構造に起因した局所的な劣化が発生していたことを確認した. 一方, セル内部の環境を均一にして, PEM の均一かつ再現性のよい化学劣化を実現した場合 (Fig. 5 図中, 円形で図示) には, フッ素リリース速度が滑らかに増加していく挙動を確認できた.

また, OCV 試験後の PEM の膜厚を測定した結果から, 膜厚の減少量とフッ素リリース量には Fig. 6 に示すような相関関係があることを明らかにした. したがってフッ素リリース挙動の予測が可能となれば, Fig. 6 の関係を利用して膜厚の減少量に換算することができ, PEM の寿命を予測することが可能となる.

3.2. 劣化機構のモデル化

PFSA 膜の化学劣化については Fig. 7⁽⁷⁾ に示されるような反応機構が提唱されており, 高分子主鎖の切断 (Fig. 7 図中, 緑色のハサミで図示) と, 主鎖の末端から分解が進行す

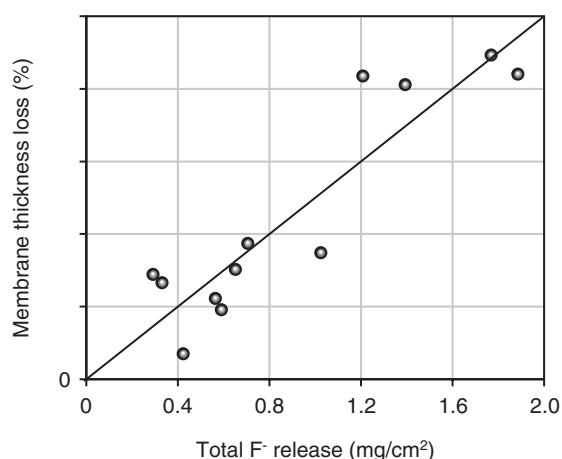


Fig. 6 Correlation between total amount of fluoride release and reduction of membrane thickness

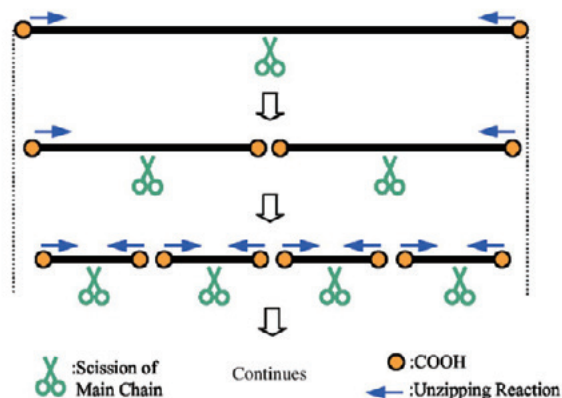


Fig. 7 Degradation mechanism of PFSA membrane

る Unzipping 反応 [前節, 式 (1) から式 (3) を参照, Fig. 7 図中, 青色の矢印で図示] の二つの反応機構が存在すると考えられている. 高分子の主鎖が切断されると, 切断された箇所は新たに二つの末端となるため, Unzipping 反応の起点は倍々方式で指数関数的に増加していくことが示唆される. そこで, PFSA 膜の化学劣化の反応機構をモデル化し, フッ素リリースの挙動を計算することで, Fig. 5 に示した実験結果が化学劣化の二つの反応機構によって説明できることを確認する.

モデルの作成にあたり, 化学劣化の原因物質であるラジカル種の単位時間当たりの生成速度を, 劣化因子の生成速度 v_{Rad} とする. 高分子主鎖の $-\text{CF}_2-$ 結合の数を主鎖単位数 N_{Main} , また主鎖末端数を N_{End} とし, 高分子の平均分子量からそれぞれの初期値を設定した. ラジカル種が主鎖および主鎖末端と出会う確率は, 一般的な高分子中の拡散モデルを参考に, 主鎖単位数と末端の数の比に比例すると仮定する. 主鎖劣化確率 R_{Main} はラジカル種が高分子主鎖と出会った場合に主鎖が切断される確率とする. PFSA 高分子のテフロン[®] 骨格 ($-\text{CF}_2-$) は化学的に安定な構造であることを考慮して確率 R_{Main} を設定した. 主鎖の劣化数 D_{Main} は v_{Rad} , R_{Main} , および主鎖単位数 N_{Main} の存在比率に比例するため,

$$D_{\text{Main}} = v_{\text{Rad}} R_{\text{Main}} \left(\frac{N_{\text{Main}}}{N_{\text{Main}} + N_{\text{End}}} \right) \quad (4)$$

と記述する. 同様にラジカル種が主鎖末端と出会った場合に Unzipping 反応により分解される確率を末端劣化確率 R_{End} とする. 末端の劣化数 D_{End} は v_{Rad} , R_{End} , および主鎖末端数 N_{End} の存在比率に比例するため,

$$D_{\text{End}} = v_{\text{Rad}} R_{\text{End}} \left(\frac{N_{\text{End}}}{N_{\text{Main}} + N_{\text{End}}} \right) \quad (5)$$

とする. 次に主鎖単位数と主鎖末端数の時間変化を考える. 主鎖単位数は, 主鎖の切断と末端の分解により減少するため,

$$N_{\text{Main } t+1} = N_{\text{Main } t} - (D_{\text{Main } t} + D_{\text{End } t}) \quad (6)$$

となる. また主鎖末端数は, 主鎖の切断一か所あたりに二つの末端が発生するため,

$$N_{\text{End } t+1} = N_{\text{End } t} + 2D_{\text{Main } t} \quad (7)$$

となる. 式 (1) から式 (3) より, 一つの末端劣化につき二つのフッ化物イオンが生じるため, 時間 t におけるフッ素リリース量 F は以下のように記述される.

$$F = \sum_t (c D_{\text{Main } t} + 2D_{\text{End } t}) \quad (8)$$

c は Fig. 3 に一例を示した PFSA 高分子の化学構造式によって決まる定数である. フッ素リリース量の計算結果

を Fig. 8(1) に示す。図中には Fig. 5 に示した実験結果を合わせて記載し (Fig. 8 図中, Experimental data), 軸のスケールは実験結果に合わせてフィッティングしている。PFSA 膜の主鎖切断と Unzipping 反応の二つの反応機構をモデル化した結果, 計算されたフッ素リリース量は, 実験結果と同様に滑らかに増加する曲線を描くことが確認できた。

また, 作成したモデル中の劣化確率 R_{Main} および R_{End} の一方を 0 とすることで, Unzipping 反応のみを仮定した場合 (2) と, 主鎖切断のみを仮定した場合 (3) には, ともにフッ素リリース挙動は直線的となり, 実験結果とは一致しないことを併せて確認した (Fig. 8). 劣化反応をモデル化したこれらの計算結果から, PFSA 膜の化学劣化が主鎖の切断と Unzipping 反応という二つの反応機構をもつこと, またその結果としてフッ素リリース速度は連続的に増加し, フッ素リリース量のグラフが滑らかな曲線を描くことを裏付けた。

3.3. フッ素リリース挙動の数式化

ここまでの結果から, フッ素リリース量が滑らかに増加する挙動を実験とモデルの両面から確認することができた。フッ素リリース量 F を OCV 試験の試験時間 t の関数として表現するために, 実験結果によく一致する実験式として式 (9) を設定した。

$$F(t) = a[\exp(bt) - 1] \quad (9)$$

Fig. 5 に示した実験結果に式 (9) をフィッティングした結果を Fig. 9 に示す。係数 a と係数 b は, 劣化の速度および PEM の化学劣化耐性に関する情報を含んでいる。

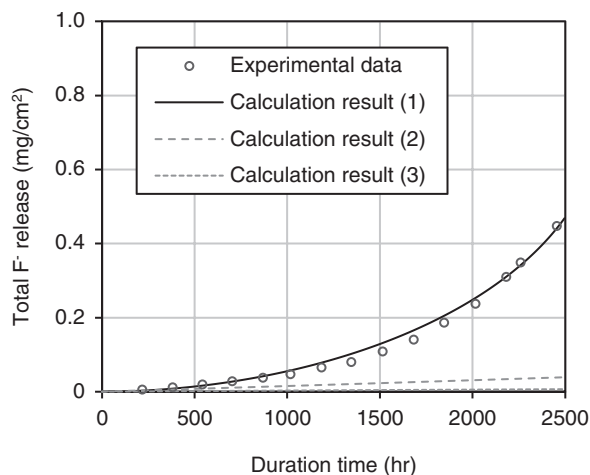


Fig. 8 Fluoride release behavior, calculated by PFSA membrane degradation model

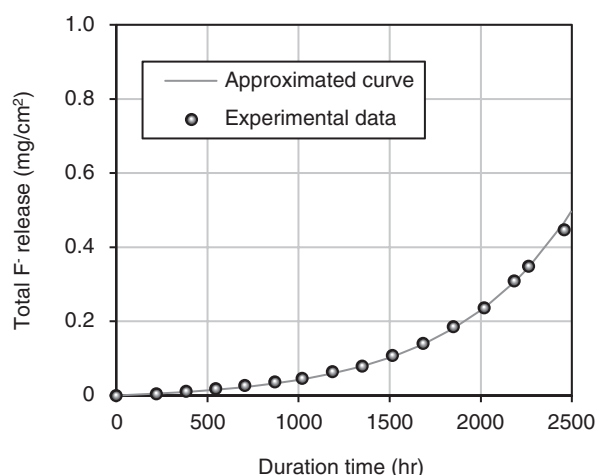
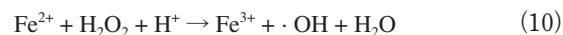


Fig. 9 Experimental data of fluoride release behavior, approximated by exponential function

4. 劣化加速係数による評価

4.1. 金属イオンによる劣化加速

PFSA 膜の化学劣化速度に影響を与える因子の一つに, 金属イオンの混入があげられる。金属イオンの中でも特に Fe イオンは PFSA 膜に対して強い劣化加速作用を示すことが知られている。これは Fe イオンが, 過酸化水素を分解する Fenton 反応の触媒活性をもつためである。燃料電池では Fig. 1 に示した発電反応の副反応として一定の確率で過酸化水素が生成されるが, Fe イオンは式 (10) に示す Fenton 反応によって過酸化水素を分解し, 反応性の高い OH ラジカルを生成する。Fe³⁺ は過酸化水素などと反応して再び Fe²⁺ に戻り, 触媒として繰り返しはたらくと考えられている⁽⁷⁾。



Fe イオンの濃度と劣化加速作用の関係を確認するため, PEM 中に Fe イオンを濃度が均一になるように注意して混入させ, OCV 試験を実施した結果を Fig. 10 に示す。Fe イオンの濃度が 0.2, 0.3, 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と増加するにつれてフッ素リリース量のプロットの傾きが大きくなっており, Fe イオンによって化学劣化が加速されていることを確認した。

また Fig. 10 には, OCV 試験のフッ素リリース量の結果に対して, 式 (9) の指数関数をフィッティングした結果を合わせて示している。Fe イオン濃度が 0.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (検出下限以下) のデータは Fig. 9 に示したものと同一である。フィッティングの結果, 係数 b は固定とし, 係数 a のみを変えることでフッ素リリース量の挙動を表現できることが明らかになった。そこでこの係数 a を, 化学劣化の劣化加速係数と定義する。劣化加速係数はフッ素リリース量の実

験データに式(9)をフィッティングすることで得ることができ、化学劣化の速度の指標となる。また同時に、劣化加速係数は化学劣化を加速する因子の影響度を表現する指標でもある。PEM中のFeイオン濃度が増加するのにしたがって劣化加速係数が増加するため、劣化加速係数はFeイオン濃度の関数となっている。

4.2. ラジカル捕捉剤による劣化抑制

PFSA膜の耐久性を確保するために、ラジカル捕捉剤を添加することによって化学劣化の速度を抑制する手法が知られている。ラジカル捕捉剤とは、ラジカル種と積極的に反応してこれを無害化する添加剤である。金属イオンや共役系の有機分子がその機能を担うことが多く、ラジカル捕捉剤として金属イオンXを使用した場合の反応式は式(11)のようになる⁽⁸⁾。



OHラジカルによって酸化された $\text{X}^{(n+1)+}$ イオンは水素に還元されるなどして X^{n+} イオンに戻るため、触媒として繰り返し機能する。また、ラジカル捕捉剤が化学劣化の速度を抑制する効果は、劣化加速係数によって表現することができる。Feイオンの場合と同様に、劣化加速係数はラジカル捕捉剤の添加量の関数となる。

ラジカル捕捉剤を添加剤として使用する場合、劣化加速係数は、PEM中のFeイオン濃度と添加剤量の二つの因子の関数となる。FCVの運用中に想定されるFeイオンの混入量に対して、PEMの十分な耐久性を確保するために必要な添加剤量を決定するためには、これら二つの因子の量と劣化加速係数の関係を知る必要がある。ここで、Feイオンによる劣化加速作用と、ラジカル捕捉剤による劣化抑制作用には交互作用があるため、二つの因子によって決まる劣化加速係数の値は、組み合わせ実験によってマップを作

成する必要がある。

実験によって取得した劣化加速係数のマップをFig. 11に示す。Feイオン混入量とラジカル捕捉剤添加量を横軸にとり、OCV試験をおこなうことで取得した劣化加速係数を青色の点でプロットした。これらの実験結果をもとに、劣化加速係数を、Feイオンの混入量とラジカル捕捉剤の添加量の関数として表現した3次元のマップを作成した。このように、フッ素リリース速度の大小を劣化加速係数によって表現する考え方を導入したことにより、化学劣化を加速または抑制する因子の作用を定量的に取り扱うことが可能となっただけでなく、複数の因子の影響度を一つの数値で表現することが可能となった。

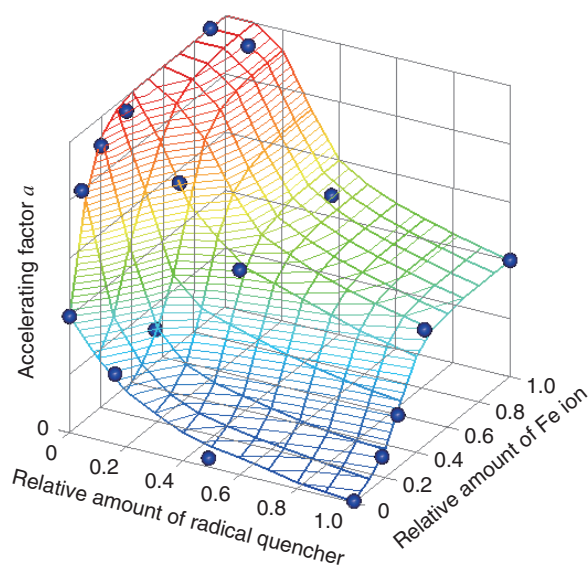


Fig. 11 3D visualized map of accelerating factor α

5. PEMの寿命予測技術

5.1. 非定常状態における寿命予測

4章では、劣化加速係数を評価するためのOCV試験は全て定常状態で実施した。フッ素リリース量の挙動に指数関数をフィッティングするために、一定の試験時間の間、着目した因子やその他の条件および環境が常に一定である必要があった。

一方、FCVの運用中には、化学劣化の速度に影響を与える運転環境や運転条件、さらには金属イオンの混入量などが常に変化するため、劣化加速係数の値も常に変化する。したがって、FCVの実運用を想定してPEMの寿命予測をおこなうためには、定常状態のOCV試験で設定した式(9)の指数関数による劣化挙動の表現が、非定常状態にも応用できることを確認する必要がある。

Fig. 12には非定常状態の例として、OCV試験の途中で金属イオンを混入させることで、劣化加速係数の値が途中

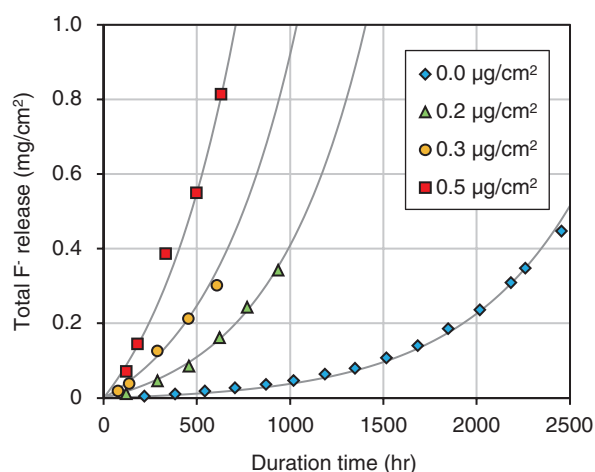


Fig. 10 Comparison of fluoride release behavior between membranes with different amounts of Fe ion contamination

で変化する場合を模擬した試験結果を示す。この場合、フッ素リリース量の挙動は単一の劣化加速係数では表現することができない。そこで Fig. 12 の実験結果を元に、OCV 試験の途中で劣化加速係数が変化する非定常状態における数式の取り扱いについて考察をおこなう。Fig. 12 では試験条件 (1) および (2) に対応するフッ素リリース量の挙動を、劣化加速係数が a_1 および a_2 で表される二つの指数関数によって近似できることがわかる。まず、式 (9) に劣化加速係数 a_1 および a_2 をそれぞれ代入すると、以下の式 (12)、(13) となる。

$$F_1(t) = a_1[\exp(b \cdot t) - 1] \quad (12)$$

$$F_2(t) = a_2[\exp(b \cdot t) - 1] \quad (13)$$

式 (12)、(13) はどちらも原点を通るため、Fig. 12 では式 (13) を x 軸方向に Δt だけ移動して、フィッティングをおこなっている。この関数を $F_2'(t)$ とすると、

$$F_2'(t) = a_2[\exp(b \cdot (t - \Delta t)) - 1] \quad (14)$$

となる。次に Δt を劣化加速係数 a_1 および a_2 で表すことを考える。Fig. 12 において、試験条件を変更し、劣化加速係数が a_1 から a_2 に変化した時間を $t = t_0$ とすると、時間 t_0 においては $F_1(t_0) = F_2'(t_0) = F_2(t_0 - \Delta t)$ が成り立つので、

$$\begin{aligned} F_1(t_0) &= a_1[\exp(b \cdot t_0) - 1] \\ &= a_2[\exp(b \cdot (t_0 - \Delta t)) - 1] = F_2'(t_0) \end{aligned} \quad (15)$$

この等式 (15) を Δt について解くと、

$$\Delta t = t_0 - \frac{\log\left\{\frac{a_1}{a_2}[\exp(b \cdot t_0) - 1] + 1\right\}}{b} \quad (16)$$

となる。以上のように、耐久試験の途中 ($t = t_0$) で劣化加速係数が変化する場合には、新しい劣化加速係数で決まる指

数関数 (13) を、式 (16) で表される Δt だけ x 軸方向に平行移動する。そして時間 t_0 におけるフッ素リリース量を保ったまま指数関数をつなげることで、フッ素リリース量の挙動を表現することが可能となる。

このように、劣化加速係数の値が時間とともに変化する非定常状態においても、フッ素リリース量の挙動を劣化加速係数の関数として計算できることを Fig. 12 の実験結果から確認した。これにより、FCV の実運用環境のような非定常状態を想定した寿命予測が可能となった。

5.2. PEM の寿命設計

非定常状態の寿命予測技術により、FCV の実運用を想定した寿命予測をおこなった。また、その結果から PEM の耐久性の過不足を判断し、PEM の設計や燃料電池スタックの運転制御にフィードバックすることで、PEM の設計を最適化した。その結果を Fig. 13 に示す。PEM の膜厚を黒色の線、劣化加速係数を赤色の線で示しており、実線同士、破線同士がそれぞれ対応している。

FCV の実運用を想定して PEM の寿命を予測するにはまず、FCV 運用中の劣化加速係数の変化を把握する必要がある。FCV の運用中には、PEM の化学劣化に影響を与える運転条件や金属イオンの混入量などが常に変化している。例えば、燃料電池の発電スタックには鉄を含む部品が多く使用されているため、PEM 中に混入してくる Fe イオンの量は、FCV の運用中に徐々に増加する。4.2. 節で述べた通り、PEM の化学劣化に影響を与える複数の因子の作用は、劣化加速係数を用いることで一つの指標で表現することができる。これらの影響の確認には、実車搭載仕様の燃料電池スタックを使用して、実車の走行モードを模擬した台上発電試験をおこなった結果を利用した (Fig. 13 図中、赤色破線)。

次に 5.1. 節で示した非定常状態の計算方法により、劣化

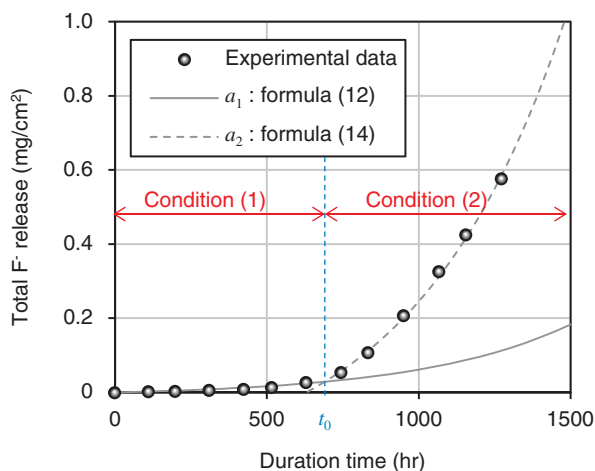


Fig. 12 Fluoride release behavior in case of non-steady state in which test condition was changed at 700 hr

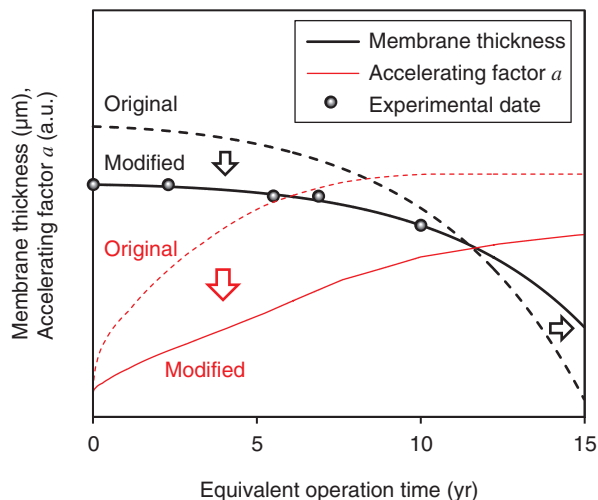


Fig. 13 Achievement of satisfying lifetime without reducing FC performance and efficiency.

加速係数からフッ素リリース量を計算した。そして Fig. 6 に示した膜厚とフッ素リリース量の関係を利用して、フッ素リリース量を膜厚の減少量に換算することで、FCV の運用中に膜厚が減少していく様子を計算によって予測した (Fig. 13 図中、黒色破線)。なお計算に際しては、過去のユーザデータを参考に、PEM の化学劣化にとって十分に厳しい運用方法を想定した。計算の結果、Fig. 13 に破線で示した当初の設計では、劣化加速係数が FCV の運用開始直後から上昇し、膜厚の減少速度が大きいことが確認できた。この結果から、PEM の耐久性が不足していることが明らかになった。

計算による寿命予測技術によって、耐久性の評価に長時間の耐久試験を必要としなくなったことは、PEM の耐久性と寿命の設計を容易にした。発電性能やエネルギー利用効率を損なわず、PEM の耐久性を効果的に向上させるようなパラメータを探すことが可能となり、PEM 設計の最適化が容易となった。

こうした耐久性向上の検討の結果、Fig. 13 では PEM の設計、および燃料電池の運転制御の両面で対策を実施した。対策仕様の計算結果を実線で示している。PEM 設計の変更としては、4.2. 節で取得した Fig. 11 のマップを参考に、ラジカル捕捉剤の添加量を増加した。これにより、Fe イオンが PEM 中に混入した際の劣化加速係数の上昇を低く抑えることができた。また、燃料電池の運転制御を変更することで、燃料電池スタック内の含水量をコントロールした⁽⁹⁾。これにより金属部品からの Fe イオンの溶出と PEM への混入を防ぎ、劣化加速係数の上昇を抑えることができた。

このような対策の結果、劣化加速係数は Fig. 13 に赤色の実線で示したように、対策前の仕様よりも緩やかに上昇することがわかった。また黒色の実線で示した膜厚の計算結果から、膜厚の減少速度を低減できたことを確認した。この結果から、対策後の仕様では十分な耐久性を確保できている、PEM の初期の膜厚をさらに薄くして発電性能を上げる余裕があることも確認できた。

Fig. 13 には対策後の仕様で実施した耐久試験の結果を合わせて記載している。計算の場合と同様に、ユーザデータを参考に PEM の化学劣化にとって十分に厳しい運用方法を模擬した試験モードとしている。横軸は実運用時間換算の年数を示す。試験結果は計算結果とよく一致し、本研究で開発した寿命予測技術が高い予測精度を持つことが確認できた。本技術によって PEM の耐久性を定量的に評価できるようになった結果、長時間の耐久試験をおこなうことなく PEM の寿命を計算によって予測し、その結果を PEM の設計にフィードバックすることが可能となった。本技術が適用された 2016 年モデルの FCV においては、PEM の設計を最適化することで燃料電池スタックの発電性能と耐久性の両立に貢献した。

6. 結言

本稿では、PFSA 膜の化学劣化の挙動を運転時間の関数としてモデル化することにより、劣化速度と耐久性の定量的な評価を可能にし、PEM の寿命を計算によって予測する技術を開発した。

- (1) PFSA 膜の化学劣化は高分子主鎖の切断と Unzipping 反応の二つの反応機構に起因して、フッ素リリース量が滑らかな曲線を描いて増加すること、またその挙動は指数関数によって近似できることを実験とモデルの両面から明らかにした。
- (2) フッ素リリース挙動を近似する指数関数の係数を劣化加速係数として定義することにより、PEM の化学劣化を加速または抑制する因子の作用を定量的に評価するとともに、複数の因子の影響度を一つの変数で表現することを可能にした。
- (3) 劣化加速係数の値が時間とともに変化する非定常状態においても、フッ素リリース量の挙動を劣化加速係数の関数として計算できるようにしたことで、FCV の実運用を想定した PEM の寿命予測を可能にした。

参考文献

- (1) Borup, R., et al.: Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, Chem. Rev., 107, p. 3904-3951, (2007)
- (2) Kai, Y., Kitayama, Y., Omiya, M., Uchiyama, T., Kato, M.: Crack Formation in Membrane Electrode Assembly Under Static and Cyclic Loadings, ASME J. Fuel Cell Sci. Technol., 10, p. 021007, (2013)
- (3) 杉下昌史, 大森優: 燃料電池用高分子電解質膜の機械劣化に対する寿命予測技術, Honda R&D Technical Review, Vol.28, No.1, p. 54-61
- (4) Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C., Tisack, M. E.: Advanced materials for improved PEMFC performance and life, J. Power Sources, 131, p. 41-48, (2004)
- (5) Liu, W., Ruth, K., Rusch, G.: Membrane Durability in PEM Fuel Cells, J. New Mater. Electrochem. Syst., 4, p. 227-231, (2001)
- (6) Coms, F.D.: The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation, ECS Transactions, 16 (2), p. 235-255, (2008)
- (7) Hommura, S., Kawahara, K., Shimohira, T., Teraoka, Y.: Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment, J. Electrochem. Soc., 155(1), p. A29-A33, (2008)

- (8) Endoh, E.: Development of Highly Durable PFSA Membrane and MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions, ECS Trans., 16 (2), p. 1229-1240, (2008)
- (9) 南雲健司, 井ノ上雅次郎: シミュレーションによる燃料電池スタックセル面内 CCM 含水量分布予測, Honda R&D Technical Review, Vol.28, No.1, p. 24-30

■ 著 者 ■



平出 篤志