

分子量に着目した燃料電池用高分子電解質膜の 耐久性評価

Durability Evaluation of Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells by Molecular Weight Analysis

平 出 篤 志*
Atsushi HIRAIDE

中 原 章*
Akira NAKAHARA

要 旨

ABSTRACT

燃料電池用の高分子電解質膜において、分子量に着目することで、短期間の耐久試験でも高い感度で劣化を検出できる評価手法を確立した。高分子の分解反応に着目し、高分子がラジカルと反応する確率と分子量の関係をモデル化することで、分子量の低下を計算によって予測して分子量低下曲線を作成した。燃料電池用の高分子電解質膜単体での過酸化水素曝露試験を実施し、高分子電解質膜の分解による分子量低下が、算出した分子量低下曲線に従うことを実験的に確認した。また実際の燃料電池セルでの耐久試験を実施し、燃料電池の運転環境で発生する高分子電解質膜の分子量低下が分子量低下曲線に従うことを実験的に確認した。分子量低下曲線を用いることで、短期間の耐久試験での劣化量から長期間の耐久試験での劣化量を予測できるようになり、高分子電解質膜の耐久性の評価に必要な試験時間をおよそ五分の一以下に短縮した。

As molecular weight analysis of polymer electrolyte membrane for fuel cells has an advantage in sensitivity of membrane damage detection, it can detect slight changes in membrane damage even in a short-term durability test. Modelizing the relationship between the molecular weight of polymer and the probability that the polymer will react with a radical allows calculation of molecular weight reduction as an approximation to a curve. Hydrogen peroxide exposure testing was carried out on a membrane to experimentally confirm that the decrease in molecular weight due to degradation of the membrane follows the molecular weight reduction curve. It was also experimentally confirmed by a real fuel cell durability test that the reduction in molecular weight of membrane under the fuel cell operating conditions follows the molecular weight reduction curve. With the molecular weight reduction curve, it becomes possible to predict the degree of degradation in long term durability tests from degradation in short term tests, thereby shortening the test time necessary for evaluating the durability of the polymer electrolyte membrane to around one fifth or less.

1. 緒言

燃料電池は電気化学反応を利用して、燃料を燃焼させずに発電をおこなうことを特徴とした発電装置である。廃熱のロスがないためにエネルギーの変換効率がよいことや、高温に達しないために反応の副生成物が少ないことの利点がある。燃料として水素を利用する場合は、空気中の酸素と反応させることで発電をおこない、反応生成物として水が生成される (Fig. 1)。燃料電池は環境負荷の小さなエネルギーであることから、近年では電気自動車用の発電装置

として採用される例が増加している。

自動車用燃料電池の開発では常に小型化や低コスト化が求められており、これらとはトレードオフの関係にある耐久性と両立させた上で設計を最適化することが重要である。しかしながら燃料電池の耐久性を評価するためには、数か月から年単位の長期間の耐久試験を実施する必要がある。このことが従来より燃料電池自動車の開発期間を長期化させる要因となってきた。

燃料電池の発電は膜電極接合体 (membrane electrode assembly: MEA) と呼ばれる部分でおこなわれる (Fig. 1)。

*四輪 R&D センター

負極 (anode) と正極 (cathode) の間に配置された高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane: PEM) は、燃料電池の運転中に徐々に分解されて劣化することが知られている。燃料電池の発電性能を向上させるために PEM の厚みは数十 μm という薄さで作られているが、同時に十分な耐久性をもたせた設計とする必要がある。PEM の材料としては現在、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 ($-\text{CF}_2-$) を特徴とするフッ素樹脂系の電解質 (perfluorosulfonic acid: PFSA) が主流となっている。代表的な PFSA 高分子である Nafion® の化学構造を Fig. 2 に示す。PFSA の分解は Fig. 3⁽¹⁾ に示されるような、高分子の切断 (Fig. 3 図中、緑色のハサミで図示) と、高分子の末端のカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) から分解が進行する Unzipping 反応 (Fig. 3 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。どちらの反応機構も分解の原因物質は OH ラジカルであると考えられており、PFSA の高分子が切断されるとその末端はカルボキシル基となって、Unzipping 反応の新たな起点となる^{(2), (3)}。Unzipping 反応の化学反応式を以下に示す⁽²⁾。



Unzipping 反応では PFSA の構成成分である炭素やフッ素が、 CO_2 やフッ化物イオンの形で PEM の外に放出されるため、PEM の膜厚の減少が発生する⁽⁴⁾。このときに放出されるフッ化物イオンの量を測定することで、PFSA が分解された速度を知ることができ、これをフッ素リリースと呼ぶ。

2016 年以前、PFSA 製の PEM については、耐久性を定量的に評価する方法が確立されていなかった。このため PEM の寿命を把握するには、PEM が寿命に至るまでの長期間の耐久試験を実施する必要があった。これに対して既報⁽⁵⁾では、フッ素リリース量が増加する挙動に着目して PEM の耐久性を定量的に評価し、PEM の寿命を予測する手法を開発して報告した。具体的には、Fig. 3 に示されるように PFSA の高分子が切断されると、切断された箇所は新たに二つの末端となるため、Unzipping 反応の起点は指数関数的に増加することが示唆された。そこで、PFSA が分解される二つの反応機構をモデル化し、フッ素リリース量を耐久時間の関数として数式化することで、指数関数に従って増加するフッ素リリース量を計算で予測できるようにした (Fig. 4)。またこの結果として、PEM が寿命に至る以前に、耐久試験の途中でも、フッ素リリース量の増加する挙動から劣化の速度を定量的に評価し、PEM の寿命を事前に予測することが可能になった。しかし一方で、フッ素リリース量の指数関数的な挙動は、耐久試験の早い段階では変化が小さいことから、PEM の劣化を十分な感度で検出できるまでにはやはり数か月以上の長期間の耐久試験が必要であり、燃料電池の開発期間が長期化するという課題は解決できていなかった。

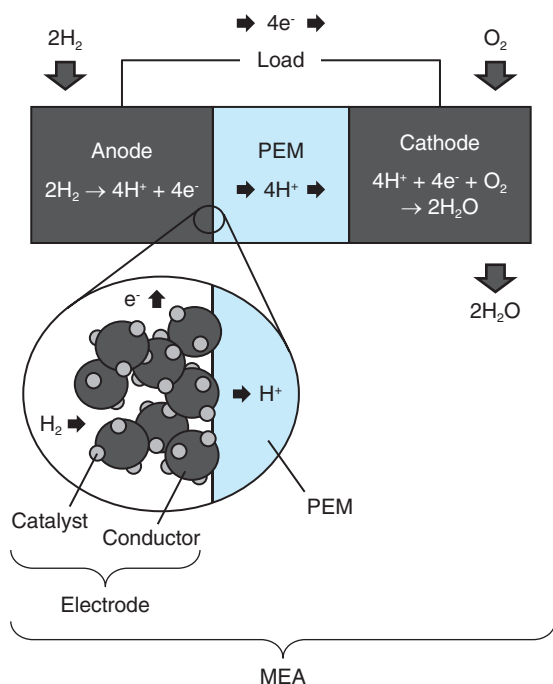


Fig. 1 Schematic cross section of typical fuel cell

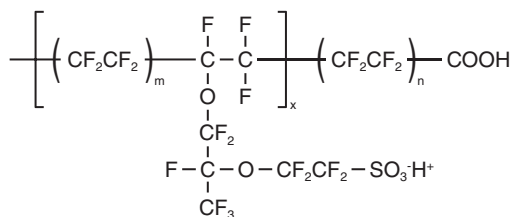


Fig. 2 Chemical structure of Nafion®

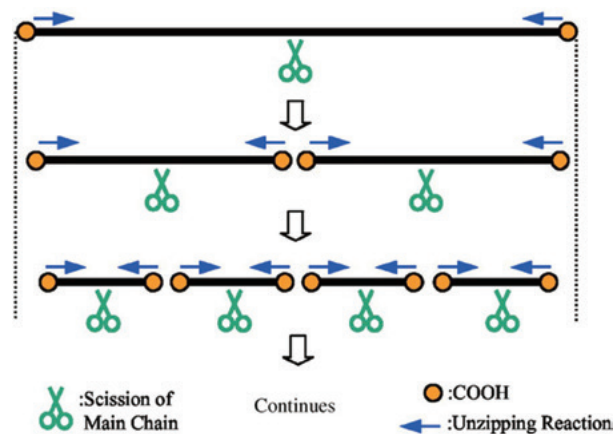


Fig. 3 Degradation mechanism of PFSA polymer

そこで、PEM の耐久性を短期間で評価するために、短い耐久時間でも PEM の劣化を高い感度で検出することが可能な、フッ素リリースに代わる新しい評価手法の開発をおこなった。

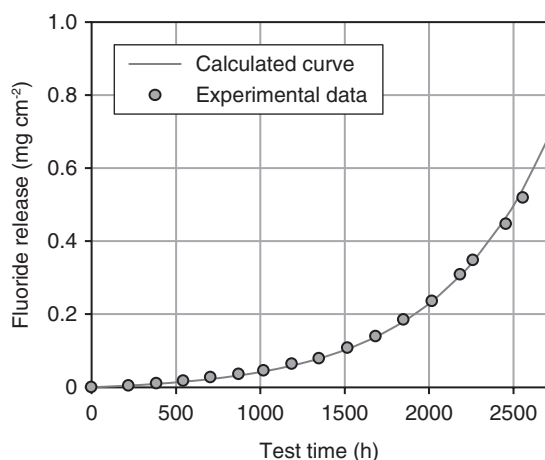


Fig. 4 Non-linear behavior of fluoride release in durability test

2. 分子量低下のモデル化

Fig. 3 に示された分解のメカニズムにおいて、1 本の高分子に着目すると、1 回の切断につき高分子末端の数は 2 倍に増加し、高分子の長さを表す分子量はおおよそ半分に低下することがわかる。したがって、高分子の末端を起点とするフッ素リリース量は初期の増加量は小さく、増加量が時間とともに大きくなるような指数関数的増加をする。これに対して分子量の低下は、初期の低下量をもっとも大きく、分子量が低下するにつれて低下量も徐々に小さくなるという、半減期に似た指数関数的減衰を考えると考えられる。この点に着目すると、フッ素リリース量よりも分子量のほうが、材料劣化の初期段階においては変化が大きいことから、PFSA の劣化を短期間かつ高感度で検出するのに適していると考えられる。

まず理論的なアプローチとして、高分子の分解によって分子量がどのように低下するのかを知るために、分子量低下のモデル化をおこなった。高分子が OH ラジカルとランダムに反応して切断される様子をモンテカルロシミュレーションを用いてモデル化することで、高分子の分解によって分子量が低下する様子をグラフ化する。以下、モデル化のためにいくつかの仮定を設定した。Fig. 3 に示された二つの反応機構について、高分子の切断では 1 回の反応で分子量が大きく低下するのに対して、Unzipping 反応では式 (1) から式 (3) に示したとおり、1 回の反応で発生する分子量の低下はごくわずかである。そこで今回はモデルの簡略化のために Unzipping 反応は考慮せず、高分子の切断

のみを考慮するモデルとした。また分子量測定に用いるゲル浸透クロマトグラフィ法は、高分子の溶媒中のサイズに基づいて分離をおこなう測定原理から、測定結果には高分子の主鎖の長さが主に反映され、側鎖の有無は測定結果に影響を与えにくいという特徴がある。そこで、モデルでは高分子は枝分かれのない様な直線と仮定し、分子量は高分子の長さに比例すると仮定した。

次に高分子が OH ラジカルによって切断される反応をモデル化する。OH ラジカルは反応性が非常に高いため、発生した OH ラジカルが高分子と接触した箇所で切断が起こると仮定した。Flory⁽⁶⁾-Huggis⁽⁷⁾ の格子モデルによると、高分子は空間中で分子量に比例した体積を占めるため、ランダムに拡散してくる OH ラジカルとある高分子とが接触する確率は、その高分子の分子量に比例すると考えられる。そこで、ある高分子が切断される確率は、その分子量、すなわち簡略化したモデルでは高分子の長さに比例すると仮定した。計算機に実装するためのアルゴリズムを Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) ではまず、事前に実測した PEM の分子量分布の情報から、モデルで取り扱う高分子の初期の長さと本数を決定した。簡略化のために、分子量分布を、分子量 10^3 g/mol から 10^7 g/mol の範囲を対数軸で等間隔になるように 16 分割したヒストグラムにして、それぞれの本数を決定した。次に Fig. 5(b) では長さと本数を決定した高分子の集合すべてを 1 本につなげて、その総長さに対して一様な乱数を発生させることで切断箇所を決定した。乱数により決定した切断箇所を Fig. 5(c) に緑色のハサミで図示した。この方法により、ランダムに拡散してくる OH ラジカルとそれぞれの高分子とが接触して反応する確率、すなわち高分子がその長さに比例した確率で切断されることを表現した。最後に Fig. 5(d) のように、切断された後の高分子の長さと本数をヒストグラムにすることで、分解後の分

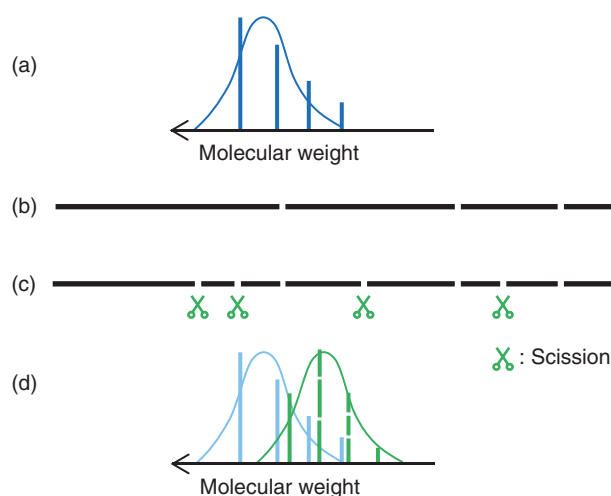


Fig. 5 Modelization of random polymer scission and molecular weight reduction

子量分布を取得した。作成した分子量低下のモデルによる計算結果を Fig. 6 に示す。切断の回数 N を、高分子の元の本数で平均化した 1 分子あたりの値で示している。

$$N = (\text{切断の回数}) / (\text{高分子の元の本数}) \quad (4)$$

切断の回数 N と分子量低下の関係を Fig. 7 に示す。縦軸は初期の分子量を 100% とした分子量保持率で表している。 $N=1$ では計算上、すべての高分子が平均して 1 回切断されることになるため、分子量保持率が約半分の 50% 程度となっている。

以上の結果から、作成した分子量低下のモデルでは、高分子材料が一定の速度で分解されると、平均分子量は Fig. 7 の曲線に従って低下することが予想された。そこでこの曲線を分子量低下曲線と名づけた。横軸は高分子の切断回数であるため、OH ラジカルの発生速度が一定の耐久試験であれば、横軸を試験時間に置き換えてこの曲線を利用することができる。

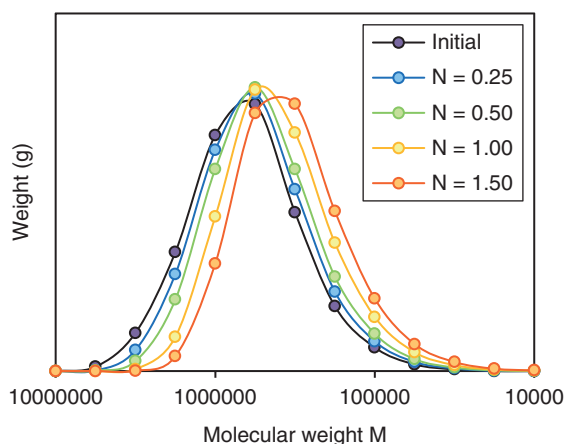


Fig. 6 Calculated shift of molecular weight distribution using random polymer scission model

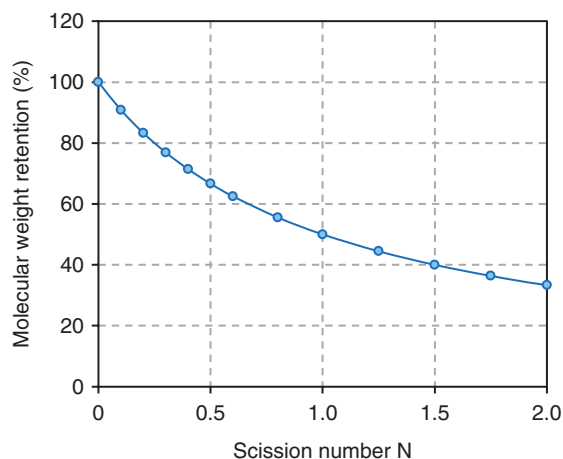


Fig. 7 Calculated molecular weight reduction curve using random polymer scission model

フッ素リリース量は Fig. 4 に示したように指数関数的増加をするため、初期の変化がもっとも小さいのに対して、Fig. 7 に示した分子量低下曲線は指数関数的減衰をするため、初期の変化がもっとも大きい。したがってフッ素リリース量よりも分子量を測定するほうが、材料劣化の早期診断において劣化を高い感度で検出するのに適した手法であるといえることができる。

3. 実験と考察

2 章では高分子材料が一定の速度で分解される際の分子量低下をモデル化して分子量低下曲線を得た。ただしモデルを作成する過程では、簡略化のためにいくつかの仮定を設定したため、この 3 章では作成したモデルの確からしさを実験的に検証する。

3.1. 材料単体試験でのモデルの検証

高分子の構造と反応を簡略化して作成したモデルに対して、実際の燃料電池の PEM に使用している PFSA の高分子では、次の三点が簡略化したモデルとは異なる点として挙げられる。(1) モデルでは高分子は一様な直線でありランダムな位置で切断されると仮定したが、実際には Fig. 2 に示したような主鎖構造であるため、高分子が切断される箇所は特定の箇所に限定される⁽³⁾こと、(2) モデルでは高分子は枝分かれのない一様な直線と仮定したが、実際には Fig. 2 に示したような側鎖を持つこと、(3) モデルでは高分子の切断のみを考慮したが、実際には切断と Unzipping 反応の二つの反応機構によって分解されること。そこで、モデルの確からしさを確認するために、PFSA の高分子の分子量低下が分子量低下曲線に従うのかどうかを、PEM 単体を劣化させる試験で実験的に検証した。実験的な分子量低下が分子量低下曲線に従うようであれば、上記の三点について簡略化をしたモデルでも、PFSA の高分子の分子量低下を予測するうえで十分に実用的であるといえることができる。

試験方法は過酸化水素曝露試験による⁽⁸⁾。過酸化水素曝露試験は、燃料電池の運転中に PEM が分解される環境を模擬して PEM の耐久性を評価するための試験方法である。一定の濃度の過酸化水素の蒸気に PEM を曝露することによって、PEM は一定の速度で供給される OH ラジカルに曝される。OH ラジカルの発生速度が一定であれば、PEM が分解される反応の回数は曝露時間に比例すると考えられる。過酸化水素曝露試験における曝露時間と分子量低下の関係が Fig. 7 の分子量低下曲線に従うことを確認するため、曝露時間を変えた 5 水準のサンプルを作成して分子量測定をおこなった。曝露試験の条件は燃料電池で想定される運転環境から温度 90℃、湿度 30% とした。

まず、試験後の PEM の洗浄に使用した水をイオンクロ

マトグラフィで分析した結果、フッ素イオンの発生が確認されたことから、過酸化水素曝露試験において Unzipping 反応が起こっていることを確認した。分子量測定の結果を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。Fig. 8 は各曝露時間の試験後の分子量分布である。縦軸は分子量測定装置の示差屈折計の出力で、高分子溶液の屈折率は溶質の重量濃度に比例することが知られている。Fig. 6 に示したモデルによる計算結果と同様に、分子量分布のピークがその形状を保ったまま低分子量側に移動することを確認した。また Fig. 9 は各曝露時間の試験後の平均分子量を、Fig. 7 の分子量低下曲線に重なるように横軸のスケールを調整してプロットしたものである。過酸化水素曝露試験の曝露時間と分子量低下の関係が分子量低下曲線と一致することから、先に述べた三つの仮定の正しさが裏づけられた。

- (1) Fig. 2 に示したような主鎖構造を持つ PFSA の高分子でも、高分子が切断されうる箇所は、ランダムであ

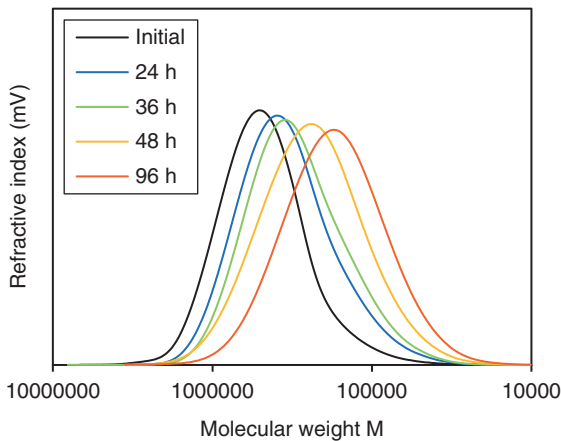


Fig. 8 Membrane degradation detected by shift of molecular weight distribution in hydrogen peroxide exposure test

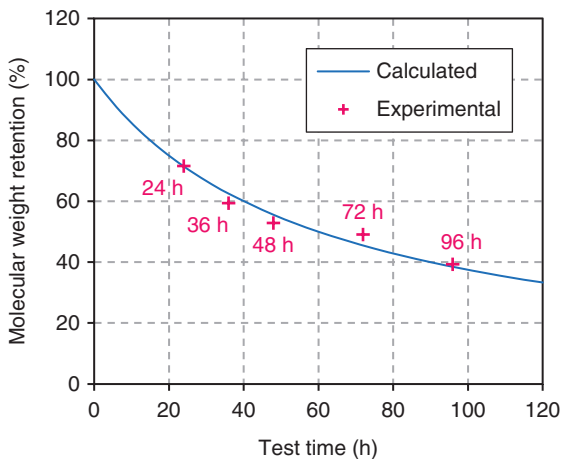


Fig. 9 Relationship between exposure time and molecular weight reduction follows model-calculated curve

ると仮定して差し支えない程度にまんべんなく遍在している。

- (2) Fig. 2 に示したような側鎖を持つ PFSA の高分子でも、ある高分子が切断される確率は、その長さ、すなわち分子量に比例する。
- (3) 高分子の切断と Unzipping 反応の二つの反応機構によって分解される PFSA の高分子でも、Unzipping 反応による分子量の減少は小さく、分子量の低下は切断のみを考慮した分子量低下曲線に従う。

以上の結果と考察から、PFSA の高分子も一定の速度で分解される場合には、その分子量は分子量低下曲線に従って低下することを確認した。

3.2. 燃料電池運転環境でのモデルの検証

前節では PFSA の分解による分子量低下が分子量低下曲線に従うことを PEM 単体の過酸化水素曝露試験で確認した。しかし、実際の燃料電池の運転環境では、(1) PEM の両面に触媒を含む電極が配置された MEA では、Fig. 1 に示した主反応以外にも複数の副反応が膜劣化に関与する可能性がある⁽³⁾こと、(2)発電時には電極間の電位が変化して反応速度や反応経路に影響を与えるため、高分子の切断と Unzipping 反応の二つの反応機構が、PEM 単体で実施した過酸化水素曝露試験とは異なる比率で発生する可能性があること、(3)MEA の構成材料の劣化などに起因して、OH ラジカルの生成速度が一定ではない可能性があること、の三点が PEM を単体で劣化させる試験とは異なる点として挙げられる。

そこで、燃料電池の実際の運転中の PEM の劣化でも、PFSA の分子量低下が分子量低下曲線に従うのかどうかを、燃料電池の耐久試験で実験的に検証する。発電試験中の分子量低下が分子量低下曲線に従うようであれば、分子量低下曲線は燃料電池の運転中の分子量低下を予測するうえで十分に実用的であるといえることができる。また本テストでは同時に、Fig. 7 に示した分子量低下曲線の横軸の、高分子が切断される反応の回数を、燃料電池の運転時間と実験的に関連づける目的もある。なお燃料電池材料の耐久試験は長期間を要するため、耐久試験はストレスを加速した試験によって評価することが一般的である⁽³⁾。ここでは燃料電池で想定される運転環境の範囲で化学劣化によって厳しい温度 90℃、湿度 30% の条件で加速試験を実施した^{(3),(4)}。燃料電池の運転時間と PEM の分子量低下の関係が Fig. 7 の分子量低下曲線に従うことを確認するために、運転時間を変えた 5 水準の耐久試験を実施し、耐久試験の終了後に PEM の分子量測定を実施した。

結果を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。Fig. 10 は各耐久時間の試験後の分子量分布である。Fig. 6 に示したモデルによる計算結果と同様に、分子量分布のピークがその形状をほぼ保ったまま低分子量側に移動することを確認した。また

Fig. 11 は各耐久時間の試験後の平均分子量を、Fig. 7 の分子量低下曲線に重なるように横軸のスケールを調整してプロットしたものである。燃料電池の運転時間と分子量低下の関係が分子量低下曲線と一致することから、燃料電池の実際の運転環境で発生する PEM の分解においても、PFSA の分子量低下は分子量低下曲線に従うことを確認した。またこの結果から、一定の条件での燃料電池の運転中には OH ラジカルが一定の速度で生成していることが裏付けられた。さらに分子量低下曲線を取得したことによって、短期間の耐久試験での PEM の分子量の低下量を解析することで、長期間の耐久試験での PEM の劣化量を予測することが可能になった。

Fig. 12 は分子量低下曲線を膜厚減少やフッ素リリースの挙動と比較して図示したものである。従来の膜厚やフッ素リリース量を測定する方法では、劣化量が指数関数的増加をするため、劣化が検出可能な大きさになるまでには

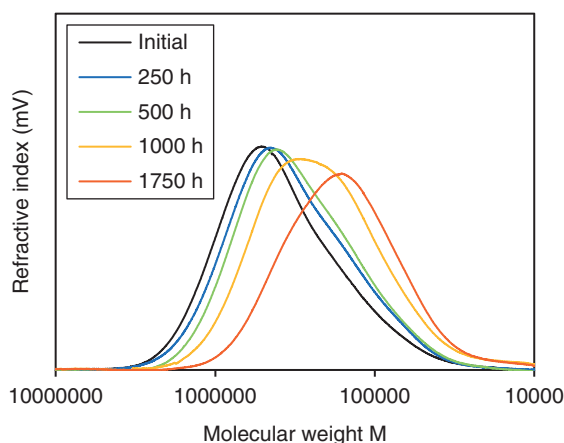


Fig. 10 Membrane degradation detected by shift of molecular weight distribution in real fuel cell test

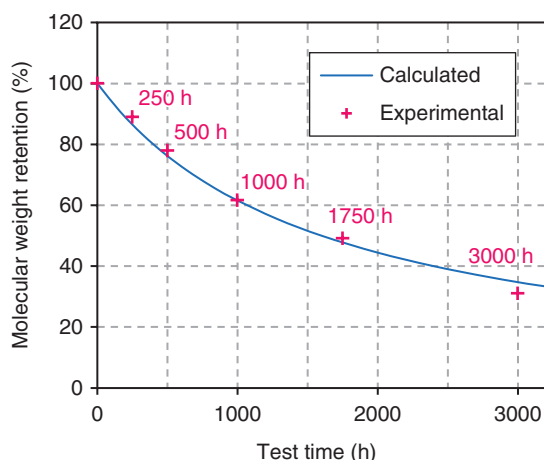


Fig. 11 Relationship between accelerated test time and molecular weight reduction follows model-calculated curve

長期間の耐久試験を必要としていた。しかし今回、新たに分子量低下に着目したことで、膜厚やフッ素リリース量にはほとんど変化の表れないような短期間の耐久試験でも、PEM の劣化を高い感度で検出できるようになった。具体的には Fig. 12 において膜厚の減少や分子量の低下を有意に検出するためにどちらも 10% 程度の変化が必要であるとすれば、耐久試験に必要な時間は五分の一以下に短縮することができる。これにより、従来は数か月以上の長期間を必要としていた耐久試験を数週間単位にまでに短縮することが可能になった。

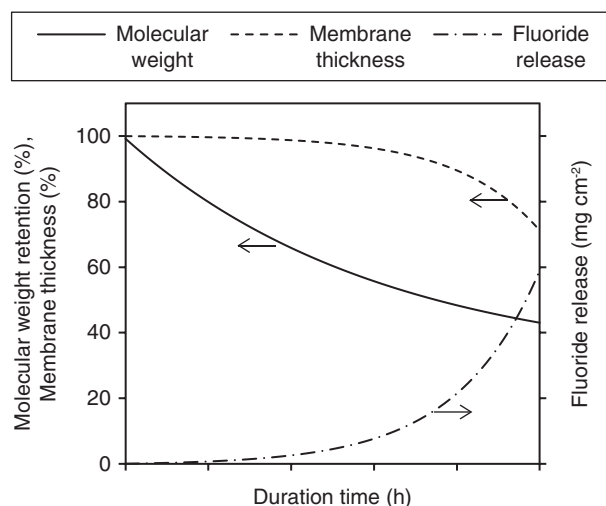


Fig. 12 Non-linear behavior of molecular weight reduction, membrane thickness loss, and fluoride release in durability test

4. 結言

燃料電池の開発においてはこれまで、PEM の耐久性を評価するために数か月以上の長期間の耐久試験が必要であるという課題があった。これに対して本研究では、PFSA 高分子の分子量低下に着目することで、短期間の耐久試験でも PEM の劣化を高い感度で検出できることを見出した。高分子の分解反応において高分子がラジカルと反応する確率と分子量の関係をモデル化することで、分子量の低下を計算によって予測し、高分子材料の分子量低下曲線を作成した。PEM に使用している PFSA の高分子の分子量低下が分子量低下曲線に従うこと、および燃料電池の運転環境で発生する PEM の分子量低下が分子量低下曲線に従うことをそれぞれ実験的に確認することで、作成したモデルの確からしさを検証した。分子量低下曲線を作成し、これを利用することによって、短期間の耐久試験での劣化量から、長期間の耐久試験での劣化量を予測することが可能になり、この結果、PEM の耐久性の評価に必要な試験時間をおよそ五分の一以下に短縮することを実現した。

参考文献

- (1) 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)
- (2) 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)
- (3) Coms, F. D.: The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation, ECS Transactions, 16 (2), p. 235-255, (2008)
- (4) Li, J., Wang, K., Yang, Y.: Membrane Durability and Degradation under Dry Fuel Cell Operation Conditions, ECS Transactions, 25 (1), p. 385-394, (2009)
- (5) 平出篤志: 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, Honda R&D Technical Review, Vol. 28, No. 1, p. 45-53
- (6) Flory, P. J.: Thermodynamics of High Polymer Solutions, J. Chem. Phys., 10, p. 51-61, (1942)
- (7) Huggins, M. L.: Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds, J. Phys. Chem., 46 (1), p. 151-158, (1942)
- (8) 本村了, 川原健吾, 下平哲司: フッ素系電解質膜の燃料電池環境下での劣化機構解析, 高分子学会予稿集, Japan 54 (2), p. 4517-4518, (2005)

■ 著 者 ■



平出 篤志



中 原 章