固体高分子型燃料電池における膜電極接合体の力学モデルと機械耐久性

内 山 智 暁

Mechanical Model and Mechanical Durability in Membrane Electrode Assembly for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Tomoaki UCHIYAMA (Toyota Motor Corporation, Fuel Cell Development Div. 1200, Mishuku, Susono, Shizuoka 410-1193, Japan)

Durable and reliable fuel cell (FC) stack designs need to be manufactured at low cost for FCs to be widely commercialized. FC consists of many functional layers. Membrane electrode assemblies (MEAs) are located in the center of the FC and are the main component to affect its generating performance. The MEA is a hydrophilic multi-layer membrane that consists of a polymer electrolyte membrane (PEM) and catalyst layers (CLs) that sandwich the PEM. Mechanical properties, the mechanical failure mechanism and the mitigation methods for MEA are summarized in this article. Pinhole formation in PEM induces gas leakage through the PEM and decreases generating performance. The failure mechanism for laminated MEAs and gas diffusion layers (GDLs) must be understood to ensure the reliable design of the MEA. The MEA easily deforms under channel portions of gas flow fields, because contact pressure between the MEA and GDL is relatively low. In-plane buckling deformation of MEA under swelling is an initial stage of mechanical degradation, and crack initiation occurs after the buckling. These failures can be prevented by high contact pressure between the MEA and GDL.

Key Words : Polymer Electrolyte Fuel Cells, Polymer Electrolyte Membrane, Membrane Electrode Assembly, Mechanical Degradation

1. 緒 言

固体高分子型燃料電池は高出力、高効率、クリーンな発電機であり、燃料電池自動車や家庭用燃料電池に応用されている。燃料電池は次世代エネルギーとして注目されており、今後の広い普及が期待される。燃料電池自動車に搭載されている燃料電池スタックは望ましい発電性能と耐久性能を示しており、燃料電池自動車はいずれ市販されるであろう。普及のためには低コスト化が重要課題であり、高価なシステム部品に頼らずに燃料電池セル内の加湿状態を保ち、良好な発電性能を得る必要がある。さらに高い運動性能を実現していくためには、燃料電池セルの発電性能の向上が必要であり、そのための材料開発が鍵となる。燃料電池スタックの中でもその中心にある膜電極接合体（MEA）は発電性能への影響が大きい。その一方で、信頼性設計が重要となる構成部材の一つであり、慎重な設計技術が要求されている。

燃料電池セルは発電するとカソード極の触媒層にて生成水を発生するが、この生成水の量が運転状態に応じて増減するために、燃料電池セル内の湿度も変化する。寒い地域では氷点下の温度にさらされることがあるし、高電流での

発電により80℃以上の温度にもなる。燃料電池に使用される材料には環境変化に伴い応力が発生するために、材料の強度設計も重要な課題である。本稿では、製品の信頼性設計に関連のある内容について取り扱っている。MEAの機械劣化を中心とした劣化現象、MEAの力学特性、MEAの機械劣化のメカニズムと劣化の抑制方法について、過去の研究事例をまとめた。機械劣化のメカニズムに関しては、著者が考えてきたMEAの膨潤による平面方向の座屈と亀裂発生についても詳しく説明する。

2. 膜電極接合体の劣化現象

2.1 固体高分子型燃料電池の膜電極接合体

車両が走行するのに必要な出力を得るために、燃料電池

内山 智暁；トヨタ自動車㈱FC開発部（〒410-1193静岡県裾野市御宿1200番地）主任。平成15年、東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻修了。平成15年、日東電工株式会社入社、平成18年退社。平成18年、トヨタ自動車株式会社入社、現在に至る。専門は、固体高分子型燃料電池、親水性ポリマー膜。

スタックは数百枚の燃料電池セルが直列に積層されている。燃料電池セルの断面構造は図1に示す通り、中央に電解質膜があり、その両面に触媒層、ガス拡散層 (GDL)、ガス流路が順に重ねられている。電解質膜とその両面の触媒層を組み合わせた多層構造が膜電極接合体 (MEA) である。触媒層はカーボン粒子、電解質成分、白金から構成される。アノード極には水素が供給され、触媒層で水素の酸化反応が起こり、カソード極には酸素 (空気) が供給され、酸素の還元反応が生じる。触媒には主に白金が使用される。アノード極で生じたプロトンが電解質膜を介してカソード極へ伝導し、この過程で電子を取り出し発電する。カソード極では水が生成し、この水が親水性ポリマー膜である電解質膜を湿潤させ、プロトン伝導性も高める。

電解質膜はイオン交換膜であり、膜に固定された電荷と反対の電荷を有するイオンを選択的に透過する。燃料電池の電解質膜には負の電荷を有するスルホン酸基 (SO_3^-) が固定されており、水素イオン (プロトン) を伝導する。電解質膜にはプロトン伝導性に加えて、機械強度、熱安定性、寸法安定性、低ガス透過性などの様々な特性が必要である。電解質膜として以前から市販されているものには、Nafion, Aciplex, Flemion などのスルホン化されたテトラフルオロエチレン共重合体がある (図2)。これらの電解質膜は主鎖が疎水性であるポリテトラフルオロエチレンであり、側鎖に親水性のスルホン酸基を有する。イオン基への水分子の吸着により、ナノサイズのドメインが形成され、そのドメインをプロトンや水が透過する。マイクロ相分離構造を有する炭化水素をベースとした共重合体による電解質膜も数多く研究されてきた。Poly (trifluorostyrene sulfonic acid)s, sulfonated polyimide, phosphoric acid

図1 燃料電池セルの断面模式図

図2 スルホン化されたポリテトラフルオロエチレン共重合体の化学構造

doped polybenzimidazoleなどが合成され、研究レベルにて検討されてきた。

プロトン伝導性と機械強度、安定性はトレードオフの関係にあり、高性能膜の開発における一番の課題である。電解質膜の膜厚は100 μm 以下のものが主流であり、薄いために膜表面または内部に亀裂発生した場合、亀裂進展が材料破断を招きやすい。電解質膜は通常の運転状態で発生するよりも大きな入力に働く加速耐久試験にさらすと、大きさが数 μm 以上の穴 (ピンホール) 生成や薄肉化が起きることがある。ガス透過量が増加すると発電性能が低下してしまうため、このような損傷の発生は防がなければならない。良好な発電性能を長期的に維持するためには、信頼性に基づいた材料設計、構造設計が求められる。

2.2 膜電極接合体の加速耐久試験

MEAは材料の構成しだいで幾通りも作製することができる。それらが燃料電池セルの構成材料として組み立てられた時に、使用期間の寿命を確保することができるかを確認するための材料評価が必須である。燃料電池セルの設計に当たっては、材料評価で起きるMEAの損傷モードを確認し、材料、構造の設計に反映していく。過去に発表されている研究で確認されたMEAの加速耐久試験での形状に関する劣化モードについて図3にまとめた。機械的な応力によって触媒層に亀裂が起きたり、剥離したりすることがある。電解質膜にピンホールが生成してしまう原因は、機械的な応力による電解質膜の亀裂生成や化学劣化による薄肉化である。

MEAの加速耐久試験については、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ), US Department of Energy (DOE)¹⁾ から評価法が提案されており、燃料電池にて使用されるセルの運転状態の一部を模擬している。

電流変化により燃料電池セル内の生成水の量が変化することで、MEAの湿度に変動が生じる。これは乾湿サイクル試験によって模擬されており、MEAがセットされた燃料電池セルへ乾燥したガスと湿潤したガスをそれぞれ2分おきに繰り返して送り、相対湿度0% (0 RH%) と液水状

図3 膜電極接合体の形状に関する劣化モード

態 (150 RH%) の乾湿サイクルを繰り返す。機械的な劣化を加速的に起こすための試験である。

燃料電池自動車のアイドリング状態では、ほとんど出力を必要としないため、燃料電池セルは開回路電圧 (OCV)、またはそれに近い状態にある。OCVでは電解質膜の化学劣化が起きやすい。セル温度を90℃とし、電解質膜が30 RH%にある定常的なOCV状態においた電解質膜の加速耐久試験法が提案されている。

2.3 膜電極接合体の機械的な劣化

電解質膜の開発においては、良好なプロトン伝導性と耐久性の両立が主要な課題である。電解質膜のプロトン伝導性を高くするためには、電解質膜の膜厚を薄くする、電解質膜のスルホン酸基の密度を高くすることが有効である。後者の方法では電解質膜の膨潤率が高くなる。いずれの方法も、それらの特徴を変化させただけでは耐久条件において電解質膜に亀裂や薄肉化が生じやすくなり、電解質膜が機械的に劣化しやすい。

炭化水素系電解質膜の材料コスト、構造設計の自由度、低いガス透過性は魅力的であるが、スルホン化されたテトラフルオロエチレンの電解質膜に比較すると機械的な耐久性が劣るとの報告もある^{2, 3)}。フッ素系の電解質膜においては、いくつかの方法で耐久性が改善されており、電解質膜の多相化による内部補強、膜電極接合体とガス拡散層との一体化による外部補強による方法が提案されてきた。内部補強は支持材料を材料内部に設けることであり、延伸したポリテトラフルオロエチレンによる補強構造の報告が多い。同一の膜厚の電解質膜において、補強層の無い電解質膜に対して補強した電解質膜では、耐久試験において寿命が長くなる²⁾。同様に補強層により電解質膜の機械強度を高め、寿命を長くした結果が、Aciplexの電解質膜でも確認されている。有機／無機の粒子または繊維による補強や、エラストマーと電解質成分とのブレンドも有効な方法である。電解質膜、触媒層、ガス拡散層の一体化による外部補強の構造も電解質膜の耐久性を向上させる有効な手段である⁴⁾。GDL上にマイクロポーラス層 (MPL) を塗工した場合、GDLのみとの場合に比較して、圧力を加えた場合のリーク電流値が減少しており、MPLがMEAとGDL界面でのMEA変形を抑制する役割がある⁵⁾。

2.4 電解質膜の化学的な劣化

OCV状態ではラジカルの発生によりポリマー鎖が攻撃されやすく、電解質膜の分解が起こる。温度が高いとラジカルの活性が上がり膜劣化も加速する⁶⁾。酸化性が極めて強いラジカルであるヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$)、ヒドロペルオキシラジカル ($\cdot\text{OOH}$) は電解質膜を劣化させる。低い加湿環境では発生したラジカルの濃度が高くなりやすく、膜劣化が進行しやすい^{5, 6)}。電位変動による触媒層内白金の電解質膜内での析出、金属イオンによる電解質膜の

コンタミ、電解質膜のガス透過も化学劣化を加速させる要因である。

MEAの製造状態も化学劣化へ影響を与えるので注意が必要である。触媒層の平面方向の端部では膜が薄くなる現象が起こりやすいとされている。アノード極とカソード極の触媒層の位置ずれの化学劣化への影響が調査された。どちらかの触媒層を2 mm以上大きくした場合に、薄肉化によるガス透過量 (クロスリーク) の増加が起こる時期がSompalliらにより調査された⁷⁾。カソード極の触媒層が大きい場合は、電解質膜の寿命は200時間以内であり、低い加湿環境の方が劣化しやすい。一方、アノード極の触媒層が外側に位置する場合は、100 RH%では1,000時間以上でクロスリークが発生したが、25 RH%の場合100時間以内にクロスリークが起こった。カソード極がアノード極の触媒層よりも外側にある場合はカソード極のみの触媒層部分で電位が高くなり薄肉化が起こりやすいことは説明できるが、アノード極が大きい場合についてはモデル計算からは説明できない。低い湿度環境では、どちらの触媒層が外側に位置する場合でも薄肉化が起きており、片側の触媒層しかない部分で薄肉化が生じるため、極力、触媒層の位置ずれは小さくしたい。

サイモンフレーザー大学とバラード社との研究にて、MEAの加速耐久試験の条件検討が行われた⁸⁾。OCVと乾湿サイクル試験を組み合わせで行ない、化学劣化と機械的な応力によりMEAのピンホール生成を促進させ、160時間でのクロスリーク発生を確認できた。走査型顕微鏡 (SEM) による観察から電解質膜が薄くなっており、フッ素核磁気共鳴スペクトルから、主鎖と側鎖からフッ素の分解を確認した。引張試験から、電解質膜のヤング率は40%程度高くなり、破断応力と破断歪みは小さくなり、電解質膜の特長である延性が失われた。化学劣化により電解質膜の力学特性が低下した状態で乾湿変化を起こすことで劣化を促進させ、材料試験を短期間で行う工夫をしている。

3. 膜電極接合体の力学特性

3.1 膜電極接合体の力学特性

電解質膜の力学特性を把握することは、燃料電池セルの構造設計をするためには必要不可欠である。電解質膜は平板状のサンプルであるため、容易に短冊形状または、ダンベル型に切断し、応力-歪み特性を取得することができる。電解質膜の力学特性は温度、湿度変化の影響を受けやすいため、温度、湿度を安定して制御できる槽内で試験をするのが通常である。温度、湿度を変化させた環境でのナフィオン膜の引張試験がTangらによって行われた⁹⁾。温度が25℃～85℃、50 RH%において、破断歪みが200%～300%程度あり、延性的な特性を示した。温度が高くなるとヤング率が低くなり、25℃、30 RH%では225 MPaに対して、

85℃, 30 RH%では80 MPaまで低下する。また湿度が高くなるとヤング率は低下し, 25℃, 90 RH%では105 MPa, 85℃, 90 RH%では45 MPaであり, 湿度が30 RH%から90 RH%の変化において, 半分程度に低下することが分かる。SEMにより破断面のモルホロジーを観察すると, ポリマー材料との比較から延性的な性質を示した。温度, 湿度に応じて破壊モードも違いが生じ, ぜい性的な環境ではクラック進展, 延性的な環境ではクリープ破壊の影響が出やすいものと推測される。

筆者らは, 厚みが25 μm のナフィオン膜の両面に厚み4 μm の触媒層を熱転写して作製したMEAの引張試験を行った¹⁰⁾。80℃において5~80 RH%では電解質膜よりもMEAの方がヤング率は高く, 80℃の水中ではその逆の結果となった。3層の並列のばねモデルから, 触媒層のヤング率を計算したところ, 湿度が80 RH%から水中へ変化すると, 電解質膜のヤング率は31.2 MPaから20.0 MPaへ低下し, 触媒層は53.4 MPaから17.9 MPaへと大きく低下した。水蒸気中では触媒層のカーボン粒子の硬さがヤング率に反映するが, 水中では触媒層の電解質成分が膨潤して強度低下することに加えて, 体積増加することで引張応力を受けやすくなり, 触媒層のヤング率が小さくなったものと推測される。ナフィオン電解質膜とMEAの80℃における液中での平面方向の膨張率を測定したところ, 平面方向の膨張率はナフィオン電解質膜よりもMEAの方が3.6%小さい。触媒層の吸水率が低いためである。

水蒸気中のMEAの力学特性と膨潤特性についてはGouletらによっても調査された¹¹⁾。電解質膜, 触媒層の厚みは不明であるが, 水蒸気雰囲気においてヤング率, 比例限度応力はMEAの方が電解質膜よりも高く, 触媒層が電解質膜を補強していることを示した。やはり, 温度, 湿度が変化した場合の寸法変化はMEAの方が小さい。

電解質膜のタフネスを評価するために破壊エネルギーの測定が検討された。電解質膜の引裂きのモードに対する抵抗力を評価する方法であり, 厚み方向の亀裂進展に対する抵抗に関する特性を取得する目的がある。亀裂進展による破壊エネルギーの測定にて塑性変形によるエネルギー消失の影響を小さくする方法が, Liらによって調査された¹²⁾。ナイフスリット試験では, 鋭いブレードが亀裂先端での塑性および粘性消失を減少させるため, ナフィオン膜の測定における破壊エネルギーの数値が一般的なポリマーの破壊エネルギーである50 J/m^2 と同じオーダーとなった。ノッチを入れた引張試験と面外の引裂き試験も検討されたが, これらの試験での破壊エネルギー値と比較すると数オーダー小さい値を示し, ナイフスリット試験は最も有力な手法である。試験温度が高く, 引裂く速度が小さいと, 粘性損失を小さくできる。

鉄イオン, マグネシウムイオン, 銅イオンなどのカチオン

のコンタミによって, 電解質膜の破壊エネルギーが低下することが, 面外方向の引裂き試験によって示された¹³⁾。これはコンタミの程度も破壊エネルギーの低下の程度に影響するものと思われる。

3.2 膜電極接合体の疲労特性

MEAの機械的な応力に対する劣化のしやすさを確認する時に, サンプル間での比較や温度, 湿度などの環境の影響を調査することがある。MEAへ負荷する応力を変えたときのMEAの破れや亀裂が生成した際のガス透過量が増加する回数を知ることは重要である。所定応力, あるいは所定歪みに対する材料の破断回数をプロットした疲労線図が有効である。一軸方向に繰り返し応力を加え, MEAの疲労線図を取得する方法がAindowらによって検討された¹⁴⁾。動的粘弾性装置を用いて疲労試験を行い, 繰り返しの応力負荷が小さくなると, MEAの破断回数が長くなった。燃料電池セルにて耐久評価したサンプルの疲労試験をした場合は, 未使用のサンプルよりも早く破断し, 耐久試験での劣化がMEAの力学特性を低下させたことを示す。MEAの余寿命評価にも活用することができる。

甲斐らの研究によって, 触媒層の亀裂発生について疲労線図が取得された¹⁵⁾。MEAを一軸方向の引張疲労試験にかけて, MEAの塑性歪み振幅と亀裂発生回数の関係に低サイクル疲労のマanson-Coffin則が成り立つことが確認された。周波数が低い方が少ない回数で触媒層亀裂が生じており, このことから電解質膜には引張歪みに対する応力-歪み関係に速度依存が認められた。周波数が低いとクリープにより電解質膜の引張歪みが大きくなる。

Liらによって, プリスターによる疲労試験が行われた¹⁶⁾。円状の膜面に対して一方向から圧力を加えることで, 電解質膜を球殻状に膨らまし, 膜の平面方向に二軸状態の応力を加える。印加した圧力から応力が計算できる。応力が低いと破壊回数が短くなる疲労線図が得られた。電解質膜の構造違いの影響を調査したところ, 補強層を有するGore-PRIMEA series 57ではナフィオン膜に対して同一の応力において破断回数が長くなり, 補強層による強度向上が確認された。Pesttrakらは同様の試験構成にてMEAと電解質膜の比較をしたところ, MEAの破断が一桁以上早く生じる興味深い結果が得られた¹⁷⁾。触媒層が割れた部分をSEMで観察すると, 触媒層亀裂の下に電解質膜の割れが発生しており, 電解質膜に応力が発生する場合, 触媒層亀裂の部位で応力集中しやすくなると考えられる。製造時の触媒層亀裂があると, 電解質膜のピンホール形成が早くなることが懸念される。

3.3 膜電極接合体の乾湿変化での応力解析

燃料電池セル内のMEAの変形を可視化することや, その場観察する試みもされている。色々な条件での解析には時間がかかることや精度の課題があり, 今後の進展が期待

される。様々な条件におけるMEAの変形や応力を予測するためには有限要素法を用いた応力解析が有効な手段である。Kusogluらによって、MEAとGDL、ガス流路までの燃料電池セルの断面構造をモデル化し、平面歪み状態での応力解析が行われた¹⁸⁾。締結によって生じるMEAへの面圧分布が乾湿変化した時の電解質膜内に働く応力分布に影響する。溝型ガス流路の溝下部分において、膨潤時の電解質膜に圧縮応力が発生し、塑性変形する。この部位では乾燥すると、電解質膜が圧縮状態から収縮するため面内で引張応力が働く。これが電解質膜の割れの原因と考えられ、いずれピンホールを生成する。燃料電池セルの厚み方向の拘束状態の影響についても計算された。締結方法について、セルの厚み方向を一定寸法および一定荷重とした場合の発生応力について解析し、概ね一定寸法の方が電解質膜に応力が発生しやすいとの結果になった。一定荷重の場合は、MEAが膨潤した時に厚み方向に変位が生じるので、面内の発生応力を抑制できる。

電解質膜に補強層を導入した場合の寸法変化特性を用いて、乾湿変化に伴う応力解析も行われた¹⁹⁾。適正に補強層を導入すると膨潤した場合に平面方向の膨潤率が小さくなる。計算に用いた事例では、85℃、95 RH%での膨潤率が、補強層が無い場合は12%に対し、補強層を導入したものは2%へと低下している。両方のケースで応力解析すると、20 μm の電解質膜収縮時の発生応力が膨潤率12%の場合4.7 MPaであるのに対して、膨潤率が2%の場合は発生応力が0.8 MPaまで低下し、平面方向の膨潤率低減の効果が確認された。

いくつかの計算例について紹介したが、応力解析でも課題はある。解析モデルにおいて、触媒層の力学特性は省略されていることが多い。構成材料が平滑なものとして定義されているが、実際には形状不整があり、特にGDLの表面は平らではない。触媒層の力学特性と初期不整を考慮したメカニズムについて著者が考察しており²⁰⁾、4章にて説明する。

4. 膜電極接合体の膨潤下での座屈現象

4.1 膜電極接合体の亀裂発生メカニズム

燃料電池セルの研究開発においては、検討している構造、材料から成る燃料電池セルの加速耐久試験を行い、そのセルが十分な耐久性を有するかを確認する。MEAは、機械的な応力の繰り返しにより、電解質膜の亀裂(図3.c)が生成することもある。損傷が起こった場合、その故障モード解析を行い、損傷メカニズムを調査して、構造設計、材料設計の改良を行うこととなる。

加速耐久試験を行った後のMEAの劣化状態の解析を通して、著者は図4のようなMEAの劣化メカニズムを考えるに至った。MEAの劣化状態の特徴として、電解質膜の亀裂には必ず触媒層の亀裂を伴っている(図3.c)。触媒層

に亀裂があるが電解質膜の亀裂が無いこともある(図3.a)。このことから、燃料電池セルの中で触媒層亀裂が先に生成し、その一部が電解質膜に進展すると考えた。

MEAはカソード極とアノード極の両面からGDLを介してガス流路にて挟まれている。ガス流路から所定の締結荷重によりMEAに圧縮荷重が加わっている。ところが、流路形状やGDLの厚み分布や表面形状によっては、MEAとGDLの界面に高さ数10 μm の隙間が生じうる。これは、過去の応力解析の研究で扱ってきたような平らな表面を有する仮定とは異なるものである。この隙間部ではMEAは平面方向にも変形できる。発電状態の変化に応じて電解質膜の湿度が高くなったり低くなったりすることで、電解質膜が膨張、収縮する。膨張時にはMEAは平面方向に圧縮応力を受けて厚み方向の隙間部へうねる。平らなGDLを仮定するとこの現象は極めて起こりにくい。MEAの湾曲部の外側では、引張歪みが大きくなりやすい。膨張、収縮の繰り返しによって触媒層亀裂を引き起こすと考えられる。セルにMEAを組み付けた時の湿度よりも電解質膜の湿度が低くなると、電解質膜は元の寸法よりも収縮するため、膜内部に引張応力が発生する。特に触媒層の亀裂の下では、引張応力が大きくなりやすいであろう。膨張、収縮の繰り返しにより、触媒層と電解質膜に亀裂が発生し、疲労破壊とクリープによって電解質膜のピンホール生成が起きると考えられる。本章では、MEAの湿潤下の膨張によるしわ、座屈変形、亀裂発生について、著者が取り組んだ内容をまとめた。

4.2 膜電極接合体の膨潤時の座屈によるしわ発生²¹⁾

ナフイオン電解質膜を用いてMEAを作製した。白金担持カーボンと電解質溶液を溶質の重量比1:1で混合し、触媒インクを調製した。テフロンシート上にインクを塗布し、厚み4 μm の触媒層を得た。これを電解質膜の両面に熱転写により接合し、MEAを得た。MEAをGDL、ガス流路で挟み込み、燃料電池セル内に締結した。セルに加湿ガスと乾燥ガスを交互に流入することでMEAに乾湿サイクルを10回加えた。乾湿サイクル後のMEAの表面写真を図5に示す通り、MEAは波形状となった。座屈の臨界応力と膨潤応力を比較して、膨潤時の座屈によってうねりが発生しうるかを調査した。波形状の幅は図に示した部分で幅

図4 膜電極接合体の機械劣化メカニズム

330 μm である。二軸方向に圧縮応力を受ける場合の座屈の臨界応力は式 (1) から計算される²¹⁾。

$$\sigma_{cr} = \frac{kE}{12(1-\nu^2)} \left(\frac{t}{a} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 t は膜厚、 a は(うねり幅) $\div 2$ 。 k は平板の拘束状態によって決まり、二軸の円周状の場合は14.68。 σ_{cr} は10.1 MPaと計算された。一方でMEAが膨潤により発生する圧縮応力は式 (2) から計算される。

$$\sigma_{com} = \frac{E\varepsilon}{1-\nu} \quad (2)$$

ε は膨張率であり、膨潤応力は11.7 MPaと計算される。圧縮応力は座屈の臨界応力を超えるため、MEAは膨潤により座屈したものと考えられる(図6)。MEAが湿潤を経た乾燥した状態にて波形状をしているのは座屈時にうねりの外側で歪みが大きく、塑性変形をしたためである。

4.3 膜電極接合体の膨潤時の隙間への座屈変形²¹⁾

MEAとGDLの接触状態によっては、MEAとGDLの界面には幅が数100 μm の隙間が生じる。MEAがこの隙間部へ変形するためには所定の条件が必要となる。著者はMEAの膨潤率、膜厚と隙間寸法の関係を明らかにした。構築したモデルから電解質膜の目標とする平面方向の膨潤率を概算することができる。GDLの表面性状、MEAとGDL界面に求められる界面の隙間も提案することが可能となった。

MEAとGDLの界面の隙間を簡易的に模擬するために、厚み200 μm のポリイミドのフィルムをレーザー加工して90～500 μm 程度の微小穴を作製した。このフィルムをMEAと積層し、GDLと流路で挟み込み、テストセル内に締結した。5RH%と液水の湿度変化で乾湿サイクル試験を行い、試験後のMEAの変形形態をSEMで観察した。隙間直径が300 μm の場合ほとんどMEAの変形が目立たな

図5 膜電極接合体の膨潤によるしわ状の変形

膜が座屈する条件

膜の膨潤応力 (圧縮応力) $>$ 座屈の臨界応力

図6 膜電極接合体の膨潤時の圧縮応力による座屈変形

いが(図7.a), 400 μm では少し変形が大きくなり(図7.b), 600 μm ではさらに膨らみが成長している(図7.c)。円形板材の平面方向の圧縮応力によるオイラー座屈理論に基づいて、材料自身の膨張によって座屈する最小直径を式 (3) のように、式 (1) と (2) から算出できる。

$$2a_0 = t \sqrt{\frac{k}{3(1+\nu)\varepsilon}} \quad (3)$$

試験に用いたMEAの場合、その隙間直径は332 μm と計算される。試験でも300 μm を超えた直径でMEAの膨らみが大きくなっており、この数値に近い直径でMEAの座屈が発生した。膜厚の異なる電解質膜、MEAにて試験をしたところ、固有の直径を境にして膨らみが大きくなり、式 (3) の計算値と近い数値を示した²¹⁾。

座屈変形したMEAの触媒層表面に亀裂が確認された(図7.d)。この亀裂は10回以内の乾湿サイクルで発生しており、触媒層表面の引張歪みが大きいために発生したものである。

4.4 膜電極接合体の座屈変形による亀裂発生²⁰⁾

MEAの乾湿変化に伴う電解質膜の亀裂生成メカニズムを図4に示した。MEAの座屈変形を防止できなかった場合でもMEAの亀裂発生を遅らせることでMEAの破断を防止することができる。座屈試験では隙間高さを200 μm と設定しており、座屈変形した場合にMEAは高さ方向に自由に変形することができ、発生する歪みも大きいため10回以内の乾湿サイクルで触媒層亀裂が発生した。著者はこの隙間高さと触媒層に発生する歪みに関係があり、隙間高さを小さくすることで亀裂発生を遅らせることができると考えた。隙間高さを小さくすることは、MEAとGDLの接触を良好にすることを意味し、高い面圧を加えることで実現できる。

ポリイミドフィルムに直径300 μm の微小穴を加工し、ナフィオン膜を用いたMEAと積層した。ポリイミドフィルムの厚みを25 μm から100 μm の間で4種類を用意し、界面の隙間の高さを模擬した。隙間高さ100 μm の場合、

図7 膜電極接合体の隙間への変形。ポリイミドフィルムの隙間直径はそれぞれa.300 μm , b.400 μm , c.600 μm , d.600 μm (cの触媒層亀裂部を拡大した画像)

5回以内の乾湿サイクルでMEAが座屈変形し、表面に亀裂も発生した。隙間高さが低くなると、乾湿サイクルが増えても亀裂発生しにくくなり、隙間高さが25 μm の場合は8,500サイクル後でも亀裂が起こらなかった。隙間高さが低くなることで、亀裂発生が遅れることを確認できた。

続いて、隙間高さが低くなった場合の亀裂発生が遅れたメカニズムを考察した。MEAの引張試験で応力-歪み特性を取得し、弾塑性特性にてパラメータを同定した¹⁰⁾。座屈試験の形状モデルを作成し、乾湿変化に伴うMEAの応力-歪み変化をFEMで計算した(図8)。初期は湿度50 RH%を模擬した状態で開始し(図8.a)、膨潤時には隙間へMEAが膨らむ(図8.b)。乾燥時も少し膨らんだ状態であり(図8.c)、元の湿度である50 RH%に戻すと塑性変形を伴い、少し変形が発生した(図8.d)。実験における亀裂発生部位で、FEMのシミュレーションでも触媒層に発生する歪み分布が大きくなった(図8)。実験と同様に隙間高さを低くして解析すると、触媒層に発生する歪みが小さくなった。平面方向の電解質膜の膨潤率が低減し、その代わりに厚み方向に膨潤率が増加した。試験でも触媒層の亀裂発生が遅延したのはMEAに生じる平面方向の引張歪みが減少したためであると説明できる。

シミュレーションで計算した触媒層での応力、または歪みと実験で確認した触媒層の亀裂発生回数は、疲労線図としてまとめることができる。各形状や材料特性など、様々なパラメータでシミュレーションすることで、触媒層亀裂の発生時期を予測することが可能であるとともに、望ましい特性値を明確にできる。

5. ま と め

燃料電池におけるMEAの機械劣化現象とメカニズムについて過去の研究をまとめた。MEAの機械劣化に関する現象の研究は10年に満たず、研究事例をまとめた総説や書籍も多くはない。機械劣化に対する材料改善はモノづくりを中心にして取り組まれてきており、理論よりは機械的

な設計技術とともに進展してきた。今後燃料電池を用いた製品の普及が期待される。ユーザーにとってもメーカーにとっても工業製品は低いコストでの製造が不可欠であり、製品の性能も高いことが望まれる。信頼性設計は製品の基本であり、ユーザーが長期間快適に使用できる製品作りはメーカーの使命である。

今後は、GDL材料も含めたより詳細な材料の力学特性の解析、材料設計技術が進歩するであろう。信頼性設計技術を構築していくためには、より複雑な現象のメカニズムを捉え、劣化現象事例を整理していく必要がある。燃料電池セルにはガスの気密性を保つためにゴム材料も使用されており、重要な役割を担っている。シール材料にも安全性を確保するために信頼性設計が重要である。

References

- Garland, N.; Benjamin, T.; Kopasz, J.: ECS Trans., **11** (1), 923 (2007)
- Liu, W.; Ruth, K.; Rusch, G.: *J. New Mater. Electrochem. Systems*, **4**, 227 (2001)
- Lai, Y.-H.; Mittelsteadt, C.K.; Gittleman, C.S.; Dillard, D.A.: *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **6**, 021002-1 (2009)
- Jiang, R.; Gu, W.; Brawn, S.: ECS Meet. Abstr., **2** (16), 844 (2011)
- Laconti, A.; Liu, H.; Mittelsteadt, C.; McDonald, R.: ECS Trans., **1** (8), 199 (2006)
- Madden, T.; Weiss, D.; Cipollini, N.; Condit, D.; Gummalla, M.; Burlatsky, S.; Atrazhev, V.: *J. Electrochem. Soc.*, **156** (5), B657 (2009)
- Sompalli, B.; Litteer, B.A.; Gu, W.; Gasteiger, H.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **154** (12), B1349 (2007)
- Lim, C.; Ghassemzadeh, L.; Hove, F.V.; Lauritzen, M.; Kolodziej, J.; Wang, G.G.; Holdcroft, S.; Kjeang, E.: *J. Power Sources*, **257**, 102 (2014)
- Tang, Y.; Karlsson, A.M.; Santare, M.H.; Gilbert, M.; Cleghorn, S.; Johnson, W.B.: *Mater. Sci. Eng.*, **A425**, 297 (2006)
- Uchiyama, T.; Kato, M.; Ikogi, Y.; Yoshida, T.: *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **9** 061005-1 (2012)
- Goulet, M.-A.; Khorasany, R.M.H.; Torres, C.D.; Lauritzen, M.; Kjeang, E.; Wang, G.G.; Rajapakse, N.: *J. Power Sources*, **234**, 38 (2013)
- Li, Y.; Quincy, J.K.; Case, S.W.; Ellis, M.W.; Dillard, D.A.; Lai, Y.-H.; Budinski, M.K.; Gittleman, C.S.: *J. Power Sources*, **185**, 374 (2008)
- Jia, R.; Han, B.; Levi, K.; Hasegawa, T.; Ye, J.; Dauskardt, R.H.: *J. Power Sources*, **196**, 3803 (2011)
- Aindow, T.T.; O'Neill, J.: *J. Power Sources*, **196**, 3851 (2011)
- Kai, Y.; Kitayama, Y.; Omiya, M.; Uchiyama, T.; Kato, M.: *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **10** (2), 021007-1 (2013)
- Li, Y.; Dillard, D.A.; Case, S.W.; Ellis, M.W.; Lai, Y.-H.; Gittleman, C.S.; Miller, D.P.: *J. Power Sources*, **194**, 873 (2009)
- Pesttrak, M.; Li, Y.; Case, S.W.; Dillard, D.A.; Ellis, M.W.; Lai, Y.-H.; Gittleman, C.S.: *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **7**, 041009-1 (2010)
- Kusoglu, A.; Karlsson, A.M.; Santare, M.H.; Cleghorn, S.; Johnson, W.B.: *J. Power Sources*, **161**, 987 (2006)
- Tang, Y.; Kusoglu, A.; Karlsson, A.M.; Santare, M.H.; Cleghorn, S.; Johnson, W.B.: *J. Power Sources*, **175** 817 (2008)
- Uchiyama, T.; Kumei, H.; Yoshida, T.: *J. Power Sources*, **238**, 403 (2013)
- Uchiyama, T.; Kato, M.; Yoshida, T.: *J. Power Sources*, **206**, 37 (2012)

図8 膜電極接合体の応力解析による隙間への変形と平面方向の歪み分布。軸対称の解析モデルで左側が軸。a.50RH% (初期状態), b.100RH% (液水での湿潤状態), c.5RH% (乾燥状態), d.50RH%