

固体高分子形燃料電池の 目標・研究開発課題と 評価方法の提案

平成19年1月

燃料電池実用化推進協議会

— 本 提 案 の 狙 い —

- 定置用及び自動車用に燃料電池が普及するためには、性能や耐久性及びコストの飛躍的向上が求められている。その実現のためには、電解質膜や触媒材料などの新しい技術開発の促進が必要である。
- そのため、FCCJ内の定置用および自動車用膜・触媒・MEA検討グループが共同で、膜材料および触媒材料の耐久性評価手法の策定を進めてきた。
- 統一的な案を作成する狙いは、自動車用及び定置用燃料電池の実用化を促進するためには、膜や触媒材料の検討の分野で
 - ◆ 研究の裾野の拡大と活性化
 - ◆ データの横並び比較の容易化を促進することが必要であると考えたためである。
- 今回、自動車用・定置用について共通部分を明確にしつつそれぞれの提案をとりまとめた。産・官・学各方面での研究開発の参考になれば幸いである。
- なお、本提案内容は、現時点（2006年）でのFCCJの知見を基にしており、今後、内外の最新の知見を入れてさらに必要な改訂を行っていく。

— 目 次 —

本提案の狙い	1
自動車用燃料電池にかかる提案	3
各提案項目の狙いと留意点	3
I. 自動車用燃料電池の目標・研究開発課題	5
1. 自動車用燃料電池の発電環境のイメージ	
2. 電解質膜の目標性能・耐久性	
3. 電極触媒の目標性能・耐久性	
4. 膜と触媒に関する研究開発課題	
II. 電解質膜・触媒に関する耐久性	9
1. 自動車用燃料電池における劣化要因マップ	
III. 電解質膜、電極触媒材料の評価方法	10
1. 電解質膜材料耐久性評価方法	
2. 電極触媒材料耐久性評価方法	
IV. まとめと今後の課題	16
定置用燃料電池にかかる提案	17
耐久性に関わる材料評価方法提案の目的・位置づけ	17
V. 定置用燃料電池の目標・研究開発課題	18
1. 発電環境の(定置用PEFC作動環境)イメージ	
2. 定置用燃料電池の運転モードと膜・触媒の劣化要因(推定)	
VI. 電解質膜、電極触媒材料の評価方法	19
1. 電解質膜耐久性評価方法	
2. 電極触媒耐久性評価方法	
VII. まとめと今後の課題	22

自動車用燃料電池の目標・研究開発課題・劣化要因マップ・材料の評価方法の提案

ステアリングコミティー 自動車用膜・触媒・MEA WG

井口哲(トヨタ)、大丸明正(ホンダ)、篠原和彦、飯山明裕^{*}(日産)

*グループリーダー

各提案項目の狙いと留意点 (1)

- 本提案は、下記3項目からなる。
 - ・ 作動環境・目標性能・耐久性評価項目・研究テーマ課題(I-1,2,3,4)
 - ・ 耐久劣化要因マップ(II-1)
 - ・ 膜・触媒材料の耐久性評価方法(III-1,2)
- 各項目毎の狙いと留意点を示す。
 - ・ 作動環境・目標性能・耐久性評価項目・研究テーマ課題:(I-1,2,3,4)
 - － 狙い:将来のMEAの発電環境や膜・触媒材料の目標性能の実現の方向に沿った研究開発を促進すること。
 - － 留意点:示された作動環境は各年代における自動車用の燃料電池での運転環境を想定したものであり、将来における技術の選択・開発に制約を与えるものではない。また、コスト目標に関しては、最終目標時点を想定しており、コストポテンシャルに留意した研究開発を促進することが提示の目的である。

各提案項目の狙いと留意点 (2)

- 耐久劣化要因マップ:(II-1)
 - 狙い:燃料電池の耐久性は大きな課題であるので、その現状の理解(FCCJの2006年時点の理解レベル)を参考情報として、研究活動を促進するため。
 - 留意点:示された劣化要因マップはあくまでも、FCCJ内での現状の理解であり、学会レベルでの統一的な理解にはなっていない点がある。
- 膜・触媒材料耐久性評価方法:(III-1,2)
 - 狙い:
 - 大学、研究機関、産業界において、新しい燃料電池材料の探索を行うに当たり、材料の統一した耐久性評価方法を示すことで、広く研究開発の門戸を開き、参加する研究開発者の裾野を広げることが主たる目的とする。

各提案項目の狙いと留意点 (3)

- 膜・触媒材料耐久性評価方法:(III-1,2)
 - 留意点:
 1. 本耐久性評価方法による材料評価は、創造したコンセプトに基づく新電池材料の開発初期において、耐久性の一次スクリーニングとしての機能を狙っており、燃料電池材料として最低限の確認項目であるため、クライテリアを満足したとしても最終的な完成を意味するものではない。
 2. 本耐久性評価方法は、あくまでもFCCJ内の自動車及び定置の両検討グループからの提案手法であり、研究開発者に本手法の使用を強要するものではない。
 3. 自動車用触媒材料に関しては、MEA化して発電状態での耐久性の評価試験を推奨する。これは従来、触媒単体レベルでの評価結果と、MEAレベルでの評価結果が必ずしも一致しない経験があるためである。MEA化には技術課題が多く、簡単には実施ができない状況があることは承知しており、そのため、今後、MEA化を支援する施策を検討する。(例:MEAの試作およびその評価が可能な第3者評価機関の設定など。)また、候補材料の比較評価のための標準触媒についても、設定を検討する。

Ⅰ-1 発電環境(自動車用PEFC作動環境)イメージ

- ・自動車用MEAの発電環境は燃料電池車両の実用性向上、発電システム全体の小型、低コスト化を鑑み、以下のような方向性となる。

「高温化」、「低湿度化」、「低圧化」、「低ストイキ化」

分類	No	項目	2010	2015～20	最終目標
作動条件	1	セル作動温度 (始動含む。冷媒出口温度)	-30～90℃	-30～100℃	-40～120℃以上
	2	作動ガス入り口 下限相対湿度	40%	30%	加湿器レス
	3	作動ガス出口圧力 (kPa:絶対圧)	140	120	100
	4	作動ガス ストイキ	空気 水素	1.5 1.3	1.2 1.0(循環無し)

本作動条件は各年代における燃料電池車両での運転環境を想定したものであり、将来における技術の選択・開発に制約を与えるものではない。

Ⅰ-2-1 電解質膜目標性能(暫定)

- ・各年代の燃料電池車両に使用する電解質膜に要求される特性として、膜抵抗、ガス透過性の目標値を暫定的に設定した。

(膜としての特性、厚さの規定なし)

分類	No	項目		2010	2015～20	最終目標	
発電機能	1	膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	低温域* -20°C	0.15以下	0.10以下	0.05以下	
			高温域	90 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	120 $^{\circ}\text{C}$	
				高湿度 (95%RH)	0.0125以下	0.0125以下	—
				低湿度 (30%RH)	0.08以下	0.05以下	0.0125以下
構造体機能	2	ガス透過性 @80 $^{\circ}\text{C}$, 95%RH ($\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$)	酸素	E-8レベル	E-9レベル	E-9レベル	
			水素	E-7レベル	E-8レベル	E-8レベル	
	3 参考	ガラス転移点(軟化点)		130 $^{\circ}\text{C}$ 以上	140 $^{\circ}\text{C}$ 以上	160 $^{\circ}\text{C}$ 以上	
	4 参考	体積膨潤率@100 $^{\circ}\text{C}$ 沸騰純水		測定のこと			

*低温域の測定は、室温で十分湿潤させた後、低温にして測定する。

1-2-2 電解質膜材料耐久性評価(案)

- ・電解質膜材料に要求される耐久性として、暫定的に下記4項目を設定した。
- ・3-1～3-4の評価手法の具体例は、III-2に示す。

分類	No	試験項目		評価項目	備考
材料安定性	3-1	熱水耐性	熱水浸漬試験 100/120℃純水 1000時間後の残存率	IEC残存率	測定のこと
				イオン導電度残存率	測定のこと
				引張強度、伸び残存率	測定のこと
				イオン溶出特性(F^- , SO_4^{2-})	測定のこと
	3-2	化学耐性	H ₂ O ₂ ガス暴露試験		要件はデーター蓄積後設定 (第3者機関で展開)
	3-3		水素／酸素透過性係数		測定のこと
構造安定性		凍結耐性	凍結解凍サイクル試験 -30～80℃、DRY		他の膜特性を満たした段階 でMEAとして評価
		膨潤耐性	湿度サイクル試験 0(dry)～100%RH、@80℃		他の膜特性を満たした段階 でMEAとして評価
	3-4	クリープ耐性	圧縮クリープ試験 85℃/95%RH		測定のこと

1-2-3 電解質膜目標コスト(暫定)

燃料電池車両に使用する電解質膜の目標コストを設定した。

分類	No	生産量	目標コスト
コスト	1	1000万m ² /年	≦1000円/m ²

注記:

- ・ 本コスト目標提示の狙いは、電解質膜材料の研究開発に当たって、将来のコスト低減のポテンシャルについても考慮して研究開発が行われることを期待することにある。
- ・ 本コスト目標は、最終目標の時期を想定している。

1-3-1 触媒目標性能(暫定)

- ・各年代の燃料電池車両に使用する触媒に要求される特性として、下記を設定した。
- ・触媒の性能評価、耐久性評価はMEAとして実施することを基本とする。
- ・MEAの基本構成はJARI標準セルに準ずる。

分類	No	項目		2010	2015～20	最終目標
触媒活性	1	質量活性標準触媒*に対する向上率(カソード)	A/cm ² ・g-Pt @0.9V	3倍	10倍	—
コスト	2	単位発電量あたりの総Pt使用量(g-Pt/kW)		0.3	0.1	～0

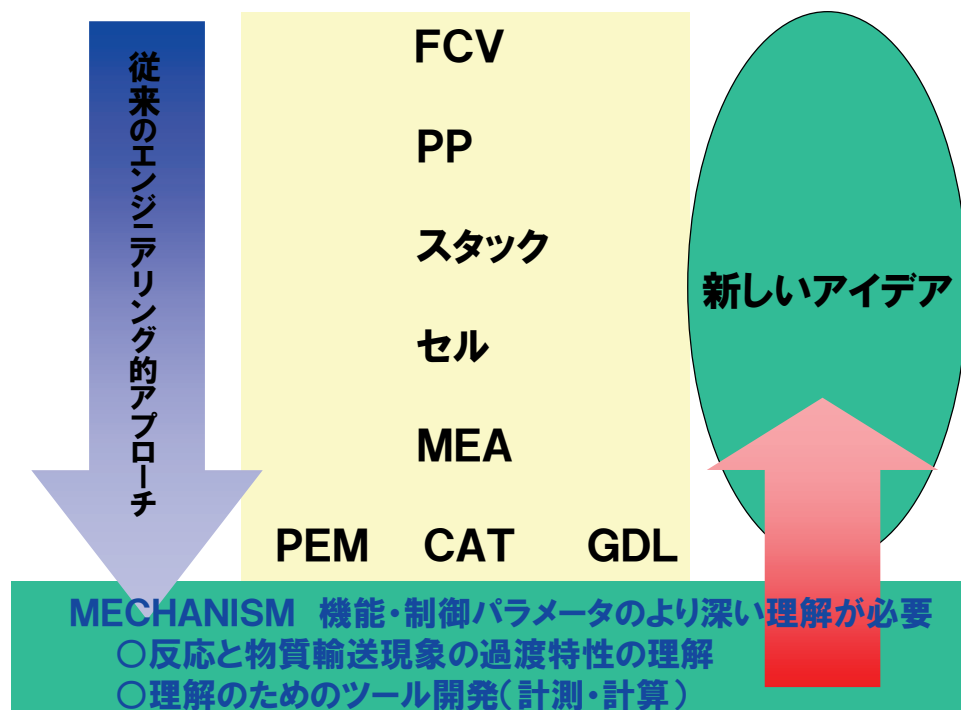
*標準触媒:今後設定の予定

1-3-2 MEA耐久性評価項目(暫定)

- ・MEA耐久性評価項目と目的として下記を設定した。
- ・MEAの基本構成はJARI標準セルに準ずる。
- ・自動車用触媒耐久性評価は、下記MEAでの評価を推奨する。
- ・No.2の評価方法の詳細については、III-2に示す。

分類	No	試験項目		目的(想定される劣化現象)
膜耐久性評価	1	高電位(OCV)保持試験 H ₂ /Air 30%RH 90℃, 500hr		膜の化学的劣化 (活性化学種による劣化)
触媒耐久性評価	2	電位サイクル試験	起動停止:0.9～1.3V 80℃, 95%RH	担体腐食酸化 貴金属溶出
			負荷応答:0.6～0.9V 80℃, 95%RH	
	3	不純物混入試験(空気側) H ₂ S、SO ₂ 、NO ₂ 、NH ₃		(データの取得が望ましい)

Ⅰ-4-1 膜・触媒目標達成のためのアプローチ メカニズムの理解にもとづくアイデアの創出が必要



Ⅰ-4-2 具体的な研究テーマ課題 1/2

1. 現象の本質的解析のための基礎研究 テーマ

触媒反応過程の解明	・Pt触媒表面反応解析 (ORR) ・電解質・触媒界面の水の状態と挙動を解明する。 ・触媒担体の酸化反応解析	・従来不明確であった実触媒上でのORR現象が明らかになる。 ・高温化した際のORR活性、Pt溶出への影響把握ができる。 ・触媒担体の耐久性を向上させる指針を得る。
物質輸送現象の解明	電極触媒中のガス・水・プロトンの輸送現象解明	材料物性と性能との相関が得られ、重要な制御パラメータの抽出ができる。
高分子膜の分解過程解明	ラジカル反応解析	ラジカル発生過程と高分子分解プロセスが明らかになる。

1-4-2 具体的な研究テーマ課題 2/2

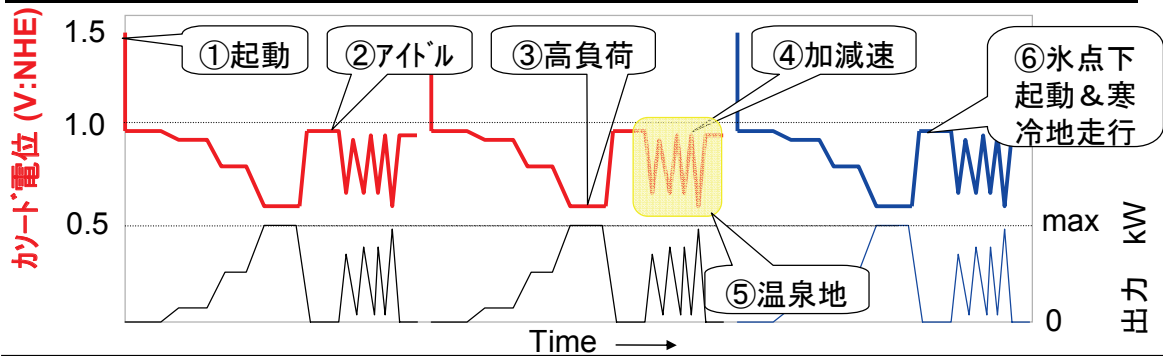
2. 性能等改良に向けての指針を得るための基盤研究テーマ

・MDや第一原理計算等による計算科学による検討 (ナノレベル)	膜、電極触媒、MEAの反応・輸送のトランジェント現象の解明	材料物性とMEA性能との相関がわかり、重要な制御パラメータが抽出できる。
	高分子材料分解過程の解明(ラジカル生成と高分子分解)	ラジカル発生過程と高分子膜の分解過程が推定でき、対策の指針が得られる。
	Pt溶解プロセス解明	メカニズムの推定と対策のための合金触媒設計の指針が得られる。
	Pt粒成長現象解明	
高分解能非破壊水分布可視化装置技術の開発	発電中のスタック、セル内のGDL、膜、電極中の水濃度・分布を可視化し、定量化。低温での計測も可能であり、水(液層)と氷が識別可能なこと。	特に低温域での水の存在データから、低温における発電メカニズムの理解が進む。
非破壊電流密度分布計測技術の開発	外乱を与えず、発電中の電極面内で3次元電流密度の計測を行う。(トモグラフィー)	対象:単セル、ショートスタック、低温域を中心とする。評価ベンチでの現象理解が促進され、実機における課題が抽出できる。

II-1-1 自動車用燃料電池におけるMEA劣化マップ(推定)

部位	劣化現象	推定要因	評価モード (評価項目)	知りたい事 /ほしい技術
膜	膜破断によるガスリーク	膨潤・収縮による機械的応力	乾湿サイクル(ガスリーク量)	クラック生成メカニズム
	薄膜化によるクロスオーバー量上昇	H ₂ O ₂ , OHラジカルによる電解質の分解(不純物、Ptバインドにて加速)	開回路/保持(水素クロスオーバー量)	ラジカル発生メカニズムと高分子分解プロセスの解明と抑制 /化学・熱的に安定な高分子基本構造
イオノマー	スルホン酸基脱離によるプロトン伝導性低下	局所温度上昇による熱分解	高温低温運転(水素クロスオーバー量)	
触媒	触媒粒成長による有効表面積低下	電気化学的溶解・再析出	電位サイクル(0.6/0.9 V)(ECA)	Pt溶解、再析出現象のメカニズム解明と対策
	触媒減耗による有効表面積低下	電気化学的溶解	電位サイクル(0.6/1.3 V)(ECA) 高燃料利用率運転(ECA)	Pt合金設計指針
	触媒凝集による有効表面積低下	電位上昇による担体カーボン腐食		耐高電位腐食担体(カーボンに代わる)
	触媒の被毒による活性低下	空気、燃料中微量成分の侵入	ガス不純物添加(H ₂ /O ₂ 分極曲線)	FCVで実施可能な性能回復手段
	合金成分の溶解による活性低下	電気化学的溶解	電位サイクル(0.6/0.9 V)(H ₂ /O ₂ 分極曲線)	Pt合金設計指針

II-1-2 自動車走行モードと膜・触媒の劣化要因（推定）



	走行モード	劣化要因（推定含む）	劣化事象
①	起動（停止）	カソード高電位	カーボン担体腐食 ⇒ 出力低下
②	一時停止（アイドル）	$H_2O_2 \Rightarrow OH^*$ ラジカル	膜破損 ⇒ 走行不能
③	高負荷走行	高温（局所ヒートスポット）	スルホン酸基離脱 ⇒ 出力低下
④	加減速	高電位サイクル	Pt 粒径粗大化、Pt 溶出 ⇒ 出力低下
⑤	温泉近傍走行等	空気中の微量成分	触媒被毒 ⇒ 出力低下
⑥	寒冷地	起動時の燃料欠乏	アノード触媒層劣化 ⇒ 出力低下

III-1 電解質膜材料耐久性評価方法

III-1-1 試験名：熱水浸漬試験（耐熱評価試験） 1/2

目的	耐熱性の評価
テスト方法	①試験片サイズ：50mm×150mm（JIS準拠の引っ張り試験を実施する場合）※1 任意サイズ（引っ張り試験をJIS準拠しない場合） ②N数：各7枚が望ましい ③手順 - 試験片と50（～100）mlの純水（イオン交換水）をテフロン容器（またはガラス容器）に入れる。 - このテフロン容器をSUS製圧力容器（オートクレーブ）に収める。 - このSUS製圧力容器を恒温槽に入れて、所定の温度（※2）および時間放置（※3）する。 - 前後の評価項目の推定残存率を評価する（※4）。

図 熱水浸漬試験装置概略

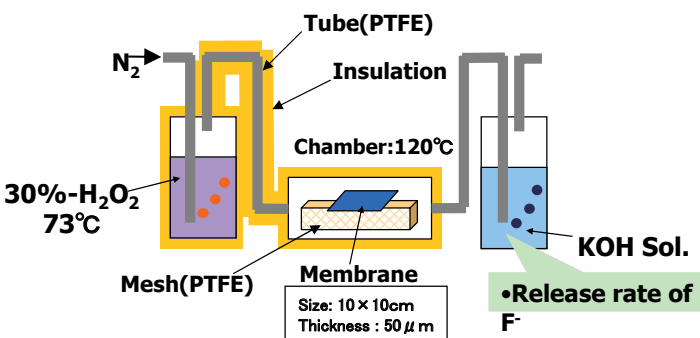
III-1-1 試験名： 熱水浸漬試験(耐熱評価試験) 2/2

テスト方法	※1 : 試験片は評価後、引っ張り試験に必要な大きさに切り出して評価する。 ※2 : 温度は開発世代に合わせて、100℃、120℃の2水準から選択とする。 (定置用の場合は85℃の水準も選択肢とする) ※3 : 1,000時間放置が望ましいが必要に応じて、推定を認める(最低100時間) ※4 : 各評価項目測定前に110℃、24時間真空下で乾燥させる。
テスト(測定)項目	・熱水浸漬前後の下記項目の推定残存率の評価 1. IEC 2. イオン導電度(5に記載のプロトン伝導度測定方法により測定する。) 3. 引っ張り強度、伸び (N=7 上下値を除いたN=5 の平均) 4. イオン溶出特性(測定イオン種は、各社の膜物性に合わせる)
テスト(測定)条件	・温度: 100℃、120℃の2水準±2℃(オートクレーブ使用)(定置用は85℃も選択肢とする) ・IEC残存率 : 膜重量およびイオン交換基濃度(滴定法)より算出 ・イオン導電度 : 交流比抵抗から算出 イオン導電度の測定温度、湿度は80℃、30,40,60,80,95%RH(湿度5水準) ・引っ張り強度、伸び : JIS規格(JK7127) を参考とする。TPサイズは任意。
参考文献	●新エネルギー・産業技術総合開発機構 「固体高分子形燃料電池システム開発事業 固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業 固体高分子形燃料電池用高耐久性炭化水素系電解質膜の研究開発」 平成14年度成果報告書 株式会社日立製作所 ●新エネルギー・産業技術総合開発機構 「燃料電池発電技術開発 固体高分子型燃料電池の研究開発 要素研究開発 (高性能電池実用化のためのイオン交換膜に関する研究)」 平成8年度、平成9年度成果報告書 旭硝子株式会社

III-1-2 プロトン伝導度測定方法

目的	膜のプロトン伝導度を測定する。
テスト方法	膜平面方向で測定を行うのが最も簡便で正確に測定しうる。 4端子法とする。形状は下記を参考とする(任意)。 (1)膜サイズとして、1cm幅×7cm長 (2)膜下面に等間隔(1cm)にPt線(線径:0.5mmφ)を配置し接触させる。 (3)電極間に交流電圧を印加し、Pt線間隔を変えたときのインピーダンスを測定する。間隔に対する抵抗の傾きΔRを求める。 一定周波数: 10kHz 振幅電圧: 10mV 交流インピーダンスアナライザー $\text{伝導度 } \delta \text{ (S/cm)} = (\text{抵抗傾き } \Delta R \text{ (}\Omega/\text{cm)} \times \text{膜断面積} \text{ (cm}^2\text{)})^{-1}$
条件	恒温恒湿槽内で実施する。 80℃(湿度: 30~95%RH)(熱水浸漬試験法の条件に準拠) (-30℃~の試験法については今後検討を継続をする)

III-1-3 試験名:電解質膜の化学的耐久性評価法(H₂O₂ガス暴露法<旭硝子法>)1/2

目的	電解質膜耐熱性の評価燃料電池環境を模擬した条件下で電解質膜の化学的劣化を加速し、その耐久性能を評価する
テスト方法	①試験片サイズ :10cm×10cm×厚み50μm ②N数 : 1枚 ③手順 1)電解質膜(10cm×10cm×厚み50μm)を120℃に加温されたチャンバー内に設置されたメッシュ(材質PTFE)上に置く。(※1) 2)73℃に加温された30%過酸化水素水(※2)中に窒素を吹き込み(50ml/min)、そのガスをチャンバー(材質PTFE)内に導く。 3)電解質膜が劣化して発生する分解ガスを、0.1N-水酸化カリウム溶液でトラップする。(※3) ※1:試験前に上記2)と同条件のガスを16時間流す。 ※2:特級グレード試薬 ※3:試験時間は100時間  図 H₂O₂ガス暴露法(旭硝子法)試験装置概略

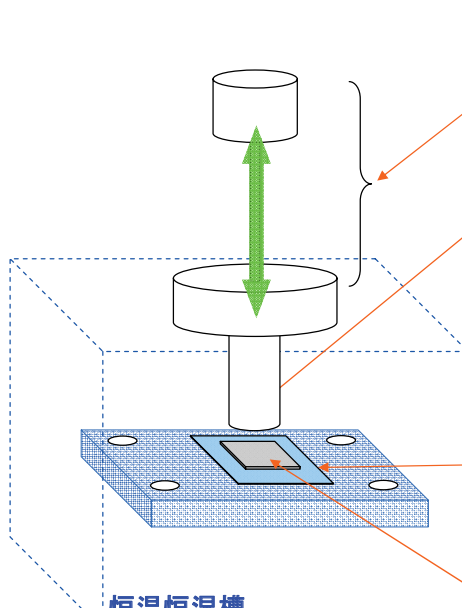
III-1-3 試験名:電解質膜の化学的耐久性評価法(H₂O₂ガス暴露法<旭硝子法>)2/2

テスト(測定)項目	フッ素系電解質膜 ・フッ素イオンの排出速度(100h経過までの排出挙動) 炭化水素系電解質膜(FCCJステコミ検討グループの暫定法。検討継続予定) ・重量減少率(100h経過までの減少挙動) ・分子量変化(100h経過までの変化挙動) ・スルホン酸基の排出(100h経過までの排出挙動) ※テスト結果の評価に関しては今後、第3者機関を通して実施する。
テスト(測定)条件	・フッ素イオン排出速度:トラップした水酸化カリウム溶液中のフッ素イオン濃度をイオンクロマトグラフィで計測し、フッ素イオンの排出速度を算出 ・重量減少率: [(試験前の重量) - (試験後重量< 熱水抽出10h後>)] / (試験前の重量) × 100 ・分子量: GPC
参考文献	第54回高分子討論会予稿集(2005) Vol.54, 1R11

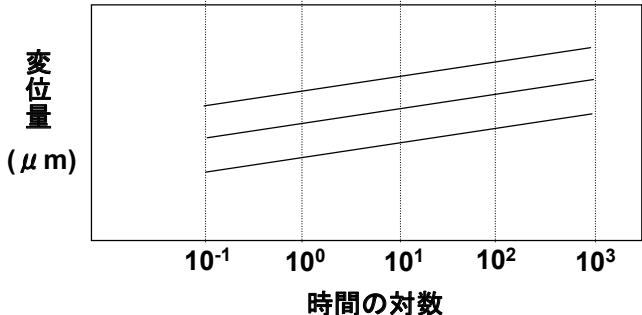
III-1-4 試験名： 電解質膜圧縮クリープ試験 1/3

目的	スタック締結荷重設定等に必要な圧縮クリープ線図の測定
テスト方法	① 試験片サイズ： 20 mm x 20 mm x t μm (試験前に測定のこと) ② N 数 : 各測定応力で N=3 以上 ③ 手順 (1) 試験片の膜厚をマイクロメータで測定 (t_0) する。 ・原則として温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$、相対湿度 $(50 \pm 5)\%$ において、48時間以上状態調節する。 (2) 圧縮受板(研磨面)上に試験片(1枚)を置き、予備荷重(規定荷重の 1/10)を均一に印加する。この時、面圧が均等にかかるよう調節の事。(室温で実施) 又、印加面圧が環境の影響にてずれが生じないようにする(荷重制御)。 ・変位分解能が $0.5 \mu\text{m}$ 以上の場合は、複数枚の重ねあわせとする。 (3)(2)が終了後、恒温恒湿槽中の雰囲気温度を規定の温度及び相対湿度に設定する。 (4) 設定環境下で24時間保持後の予備荷重での変位を基準(0)とし、規定の荷重を印加し、規定荷重に達した瞬間を $t=0$ として変位置測定を開始する。 (5) 計測(荷重、変位置、雰囲気温度、雰囲気湿度)は自動記録する事が望ましいが、自動記録しない場合は所定の測定時間毎に計測を行う。
テスト(測定)項目	・印加応力(荷重制御)における変位置(μm)を下記測定時間毎に測定 ・変位置測定と同時に、雰囲気(温度、湿度)を記録
テスト(測定)条件	・温度: $85 \pm 2^\circ\text{C}$ ・湿度: $95 \pm 5\% \text{ RH}$ ・印加応力(3水準): 1.0 MPa, 1.5 MPa, 2.0 MPa (試験荷重: $\pm 1\%$に保持) ・測定時間: 1 min, 3 min, 6 min, 12 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h, 200 h, 500 h, 1000 h (終了) ・変位置測定分解能は、望ましくは $0.1 \mu\text{m}$、悪くても $0.5 \mu\text{m}$ 以内の事

III-1-4 試験名： 電解質膜圧縮クリープ試験 2/3

試験器具 (見取り図)	
 荷重指示計 ・試験片に加わる全圧縮荷重を示すことが出来ること 変形指示計 ・試験中の任意の時間における圧縮治具の圧縮面間距離の測定が可能であること 圧縮治具(可動板) ・発生する荷重の範囲及び圧縮変形量に適し、サンプルと接する面が平滑であること ・サンプルが設定環境に曝される治具形状であること ・一定速度で移動可能であること ・必要であれば自動調芯装置を使用する ・膜接触面は、直径 1 cm の円 (表面が研磨されていることが望ましい) 圧縮受板(固定板) ・発生する荷重の範囲及び圧縮変形量に適し、サンプルをセットする面が平滑であること。(表面が研磨されていることが望ましい) 試験片(電解質膜) 恒温恒湿槽	

Ⅲ-1-4 試験名：電解質膜圧縮クリープ試験 3/3

結果の 表し方	・クリープ線図(経過時間の対数に対して変位量をプロット)の作成 
参考文献	(1) プラスチック-クリープ特性の試験方法 第1部:引張クリープ (JIS K 7115) (2) 硬質発泡プラスチック-圧縮クリープの測定法 (JIS K 7135) (3) プラスチック-圧縮特性の試験方法 (JIS K 7181) (4) 発泡プラスチック-硬質材料の圧縮試験 (JIS K 7220)
課題・問題点	・膜の湿度分布

Ⅲ-1-5 水素／酸素透過性測定方法

目的	電解質膜の反応ガス透過性の測定	
テスト方法	【ガス透過測定(湿潤状態)】 方法:等圧法 試験片サイズ(透過面直径):10~150mmφ(セル形状による) 試験数:N=3 測定温度:40~70℃(自動車用:100,120℃ 定置用:70,90℃) 相対湿度:10~90% 20%毎 (相対湿度は流すガスの流量と恒温槽温度で調整) 測定ガス:水素、酸素など キャリアガス:測定ガスが水素の場合はアルゴンガス 測定ガスが水素以外の場合はヘリウムガス	本測定方法は、直接的には電解質膜材料の耐久試験法ではないが、水素/酸素透過性能は、電解質膜材料の耐久性を評価するための重要な物性値と考えられるため、耐久性にかかわる評価法として定める。

水素／酸素透過性測定方法の概略図

III-2 電極触媒耐久性評価方法

自動車用電極触媒耐久性の評価は、MEAでの評価を推奨する。

評価形態	試験項目	試験条件	評価・測定項目
触媒 (RRDE法 ※1) (CFDE法 ※2)	電位サイクル 試験 (ハーフセル)	カソード 触媒	起動停止 電位範囲: 0.9V ⇄ 1.3V @25℃
		カソード 触媒	負荷変動 電位範囲: 0.6V ⇄ 0.9V @25℃
		アノード 触媒	起動停止 電位範囲: 0.05V ⇄ 1.0V @25℃
		アノード 触媒	負荷変動 電位範囲: 0.05V ⇄ 0.4V @25℃
MEA (セル発電法)	電位サイクル 試験 (単セル)	起動停止 (カソード評価)	温度: 80℃, 加湿: 95%RH 電位範囲: 0.9V (30秒) ⇄ 1.3V (30秒) ガス: 窒素 (カソード), 水素 (アノード)
		負荷変動 (カソード評価)	温度: 80℃, 加湿: 95%RH カソード電位: 0.6V (20秒) ⇄ 0.9V (20秒) ガス: 窒素 (カソード), 水素 (アノード)
		起動停止 (アノード評価)	温度: 80℃, 加湿: 95%RH カソード電位: 0.05V ⇄ 1.0V (100mV/s) ガス: 水素 (カソード), 窒素 (アノード)
		負荷変動 (アノード評価)	温度: 80℃, 加湿: 95%RH アノード電位: 0.05V ⇄ 0.4V (100mV/s) ガス: 水素 (カソード), 窒素 (アノード)
		長期停止 (アノード評価)	温度: 80℃, 加湿: 95%RH アノード電位: 1.0V, 100hrs ガス: 水素 (カソード), 窒素 (アノード)
	不純物混入試験	(カソード評価)	H ₂ S, SO ₂ , NO ₂ , NH ₃
			別途検討

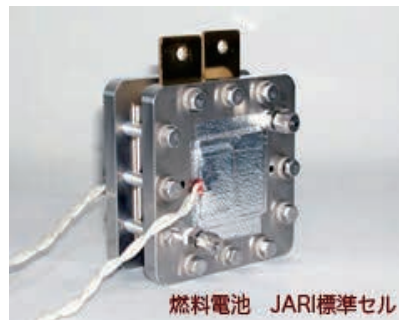
※1 RRDE (rotating ring disk electrode) 法 : 回転リングディスク電極法

※2 CFDE (channel flow double electrode) 法 : チャンネルフロー電極法

III-2-1 単セルによる触媒耐久性評価

本JARI標準セルの妥当性については、今後検討を行い確認し、必要な修正があれば行う。

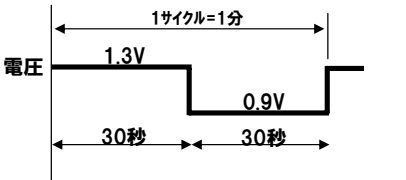
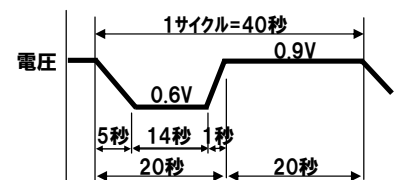
目的	加湿量を制御したガス条件において、ガス流路付きセパレータにMEAを組み込んだセルの発電試験により、触媒の実際的な発電性能を評価する。
試験方法	【MEA作製例※1】 ① 触媒ペースト作製 ② 電解質またはガス拡散基材へのペースト塗布 ③ 膜・電極ラミネーション ④ MEAの単セル※2への組み込み ⑤ 試験ベンチへのセット ※1 MEA作製方法の詳細については別途検討 【共通測定条件】 セル温度 : 80℃ カソードガス加湿: 95%RH アノードガス加湿: 95%RH



※2 単セル概観図

<http://www.jari.or.jp/ja/kenkyu/kenkyu-2/kenkyu-2-3.html>

III-2-2 単セル電位サイクル条件と評価試験(カソード評価)

	評価モード	測定・診断項目
カソード 評価	【起動停止試験】 カソード:窒素 アノード(対極/参照極):水素 	試験中診断 (a) 電流値変化(連続測定) (b) カソード排気ガス中CO ₂ 濃度変化(連続測定) 試験停止診断 (c) IV測定 ①カソード側に加温空気、アノード側に加温水素を供給 ②各電流値におけるガス利用率を一定として電流を変化 (d) CV(電極表面積変化測定). ①カソード側に加温窒素、アノード側に加温水素を供給 ②電位サイクル(0.05V⇔1.2V vs アノード電位 @ 20 mV/s) ・水素吸着から反応活性表面積変化を解析/評価
	【負荷変動試験】 カソード:窒素 アノード(対極/参照極):水素 	ポストテスト評価ポイント ・担体の腐食 ・貴金属溶出/酸化 ・触媒粒径粗大化

IV まとめと今後の課題

- ➡ 膜・触媒材料の耐久性の評価方法の案を提案した。
- ➡ 本評価方法に関しては、現時点での知見に基づくものであり、今後、継続して改善をしていきたい。
- ➡ 特に、下記課題については、将来の改定時に盛り込む。
 - H₂O₂ガス暴露法の炭化水素系電解質膜への適用の方法(評価条件、測定項目など)
 - プロトン伝導度測定における、低温時(-30℃など)の測定方法
- ➡ 今後、材料評価のためのMEAの作成方法の検討/評価に用いるJARI標準セルと評価方法の妥当性の検討/データの蓄積を、継続して実施する。

定置用燃料電池の 開発目標・評価方法の提案

ステアリングコミティー 定置用膜・触媒・MEA WG

吉岡省二(三菱電機)、行天久朗(松下電器)、浜田陽^{*}(三洋電機)

*グループリーダー

耐久性に係わる材料評価方法提案の目的・位置づけ

➡ 目的

- ➡ 大学、研究機関、産業界において、新しい燃料電池材料の探索を行うに当たり、材料の統一した耐久性評価法を示すことで、広く研究開発の門戸を開き、参加する研究開発者の裾野を広げることを主たる目的とする。
- ➡ さらに、統一的評価法によるデータベース化により、新技術の可能性を横並びで評価できる基盤の構築を目的とする。

➡ 位置づけ

- ➡ 本耐久性評価法による材料評価は、創造したコンセプトに基づく新電池材料の開発初期において、耐久性の一次スクリーニングとしての機能を狙っており、燃料電池材料として最低限の確認項目であるため、クライテリアを満足したとしても最終的な完成を意味するものではない。
- ➡ 本耐久性評価法は、あくまでもFCCJ内の両検討グループからの提案手法であり、研究開発者に本手法の使用を強要するものではない。
- ➡ 本耐久性評価法の統一版における上記意図をお汲み取りいただき、新しい膜および触媒材料技術の開発・提案が広範囲に促進されることを願う。

V-1 発電環境(定置用PEFC作動環境)イメージ

定置用MEAの発電環境は発電システムの実用性向上、小型化、低コスト化を鑑み、以下のような方向性となる。

「高温化」、「低湿度化」

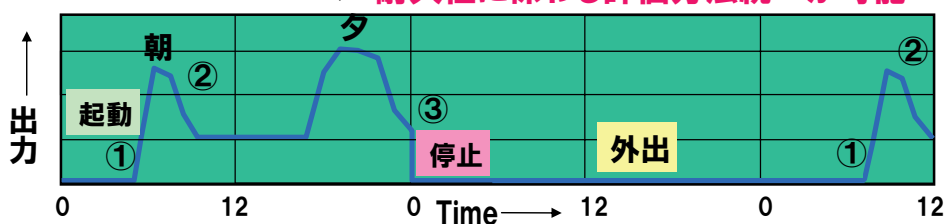
分類	No	項目	～2008	2012	2015～
作動条件	1	セル作動温度 (始動含む。冷媒出口温度)	約70℃	80～85℃	80～90℃
	2	作動ガス入り口 下限相対湿度	約100%	約65%	30～40%
	3	作動ガス出口圧力 (kPa:絶対圧)	100	100	100
耐久性	1	運転時間	40,000h	50,000h	90,000h
	2	起動停止	4,000回	4,000回	4,000回

本作動条件は各年代における家庭用を中心とした定置用燃料電池での運転環境を想定したものであり、将来における技術の選択・開発に制約を与えるものではない。

V-2 定置用燃料電池の運転モードと膜・触媒の劣化要因(推定)

定置用燃料電池では、自動車に比べると条件はマイルドであるものの、長期間の運転を行うために、同様の劣化事象の発生する可能性大。

⇒ 耐久性に係わる評価方法統一が可能



	運転モード	推定劣化要因	劣化事象	対応走行モード
①	起動	カソード高電位	カーボン担体腐食 ⇒ 出力低下 Pt 粗大化、溶出 ⇒ 出力低下	起動(停止)
②	運転	H ₂ O ₂ ⇒ OH*ラジカル 空気中の不純物 (アノード燃料不足)	膜破損 ⇒ 運転不能 スルホン酸基離脱 ⇒ 出力低下 スルホン酸基離脱 ⇒ 出力低下 (Pt 粗大化、溶出 ⇒ 出力低下) (Ru溶出 ⇒ 耐CO性低下)	一時停止(アイドル) 温泉、トンネル等 起動時燃料欠乏
③	停止	アノード高電位 カソード高電位	Ru溶出 ⇒ 耐CO性低下 Pt 粗大化、溶出 ⇒ 出力低下	起動(停止)

VI-1 電解質膜耐久性評価(暫定、自動車用と共通)

電解質膜材料の耐久性に係わる評価方法として、熱水浸漬試験、H₂O₂暴露試験、(水素/酸素透過係数測定)、圧縮クリープ試験を自動車用と共通で設定。

分類	N o	試験項目	評価項目	2010	2015～20	2020～
材料 安定性	1	熱水耐性 熱水浸漬試験 100/120℃純水 1000時間後の残 存率	IEC残存率	90%以上	95%以上	95%以上
			イオン導電度残存率	90%以上	95%以上	95%以上
			引張強度、伸び残存率	90%以上	95%以上	95%以上
			イオン溶出特性(F ⁻ , SO ₄ ²⁻)	測定のこと		
	2	化学耐性 H ₂ O ₂ ガス暴露試験		要件はデーター蓄積後設定 (第3者機関で展開)		
	3	水素/酸素透過係数		測定のこと		
構造 安定性		凍結耐性 凍結解凍サイクル試験 -30～80℃、DRY		他の膜特性を満たした段階でMEAとして評価		
		膨潤耐性 湿度サイクル試験 0(dry)～100%RH、 @80℃		他の膜特性を満たした段階でMEAとして評価		
	4	クリープ 耐性	圧縮クリープ試験 85℃/95%RH	測定のこと		

OCV試験

VI-2 電極触媒耐久性評価(暫定、自動車用と共通)

材料の一次スクリーニング用としてハーフセル試験を、二次スクリーニング用としてMEAの単セル試験を自動車用と共通で設定。

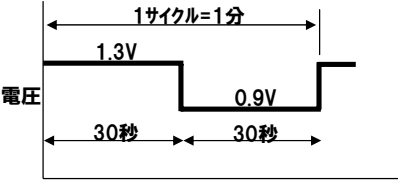
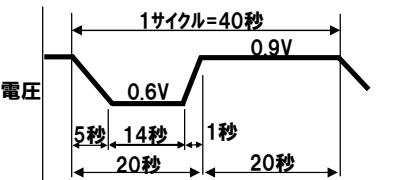
評価形態	試験項目	試験条件	評価・測定項目
触媒 (RRDE法 ※1) (CFDE法 ※2)	電位サイクル 試験 (ハーフセル)	カソード 触媒 起動停止 電位範囲:0.9V⇔1.3V @25℃	・酸素還元活性、副反応、活性表面積
		負荷変動 電位範囲:0.6V⇔0.9V @25℃	
		アノード 触媒 起動停止 電位範囲:0.05V⇔1.0V @25℃	・水素酸化活性、活性表面積 ・CO酸化活性
		負荷変動 電位範囲:0.05V⇔0.4V @25℃	
MEA (セル発電法)	電位サイクル 試験 (単セル)	起動停止 (カソード評価) 温度: 80℃, 加湿:95%RH 電位範囲:0.9V(30秒)⇔1.3V(30秒) ガス: 窒素(カソード), 水素(アノード)	・電流値(試験中診断) ・カソードCO ₂ 濃度(試験中診断) ・IV測定/カソードCV測定
		負荷変動 (カソード評価) 温度: 80℃, 加湿:95%RH カソード電位:0.6V(20秒)⇔0.9V(20秒) ガス: 窒素(カソード), 水素(アノード)	・電流値(試験中診断) ・カソードCO ₂ 濃度(試験中診断) ・IV測定/カソードCV測定
		起動停止 (アノード評価) 温度: 80℃, 加湿:95%RH カソード電位:0.05V⇔1.0V(100mV/s) ガス: 水素(カソード), 窒素(アノード)	・電流値(試験中診断) ・IV測定/アノードCV測定 ・COストリッピング測定
		負荷変動 (アノード評価) 温度: 80℃, 加湿:95%RH アノード電位:0.05V⇔0.4V(100mV/s) ガス: 水素(カソード), 窒素(アノード)	・電流値(試験中診断) ・IV測定/アノードCV測定 ・COストリッピング測定
		長期停止 (アノード評価) 温度: 80℃, 加湿:95%RH アノード電位:1.0V, 100hrs ガス: 水素(カソード), 窒素(アノード)	・電流値(試験中診断) ・IV測定/アノードCV測定 ・COストリッピング測定
	不純物混入試験	(カソード評価) H ₂ S, SO ₂ , NO ₂ , NH ₃	別途検討

※1 RRDE (rotating ring disk electrode) 法:回転リングディスク電極法
ロー電極法

※2 CFDE (channel flow double electrode) 法:チャンネルフ

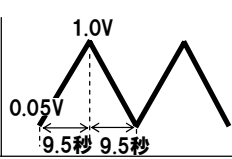
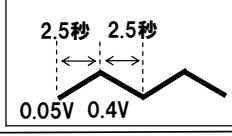
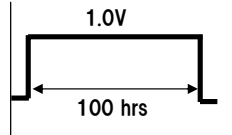
VI-2-1 電極触媒耐久性評価方法 [単セル電位サイクル条件と評価試験(カソード評価)]

自動車の起動/停止と負荷変動を基準に試験条件を設定し共通化。

	評価モード	測定・診断項目
カソード 評価	【起動停止試験】 カソード: 窒素 アノード(対極/参照極): 水素 	試験中診断 (a) 電流値変化(連続測定) (b) カソード排気ガス中CO ₂ 濃度変化(連続測定) 試験停止診断 (c) IV測定 ①カソード側に加湿空気、アノード側に加湿水素を供給 ②各電流値におけるガス利用率を一定として電流を変化 ポストテスト評価ポイント ・担体の腐食 ・貴金属溶出/酸化 ・触媒粒径粗大化
	【負荷変動試験】 カソード: 窒素 アノード(対極/参照極): 水素 	(d) CV (電極表面積変化測定). ①カソード側に加湿窒素、アノード側に加湿水素を供給 ②電位サイクル(0.05V⇔1.2V vs アノード電位 @ 20mV/s) ・水素吸着から反応活性表面積変化を解析/評価 ポストテスト評価ポイント ・担体の腐食 ・貴金属溶出/酸化 ・触媒粒径粗大化

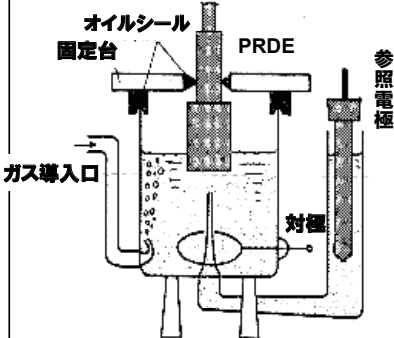
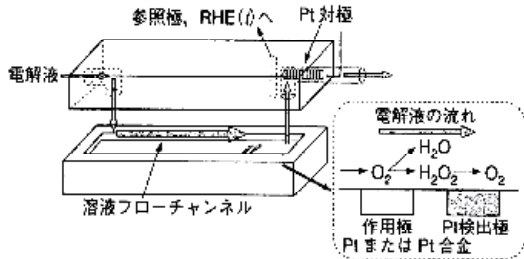
VI-2-2 電極触媒耐久性評価方法 [単セル電位サイクル条件と評価試験(アノード評価)]

定置用の起動/停止、負荷変動、長期放置時を想定し試験条件を設定。

	評価モード	測定・診断項目
アノード 評価	【起動停止試験】 カソード(対極/参照極): 水素 アノード: 窒素 電位範囲: 0.05V ⇔ 1.0V 走査速度: 100 mV/sec 	試験中診断 (a) 電流値変化(連続測定) 試験停止診断 (b) IV測定 ①アノード側に水素/窒素=75%/25%組成の混合ガスを加湿して供給(CO濃度は0、10、20 ppmの3段階) ②カソード側に加湿空気を供給 ③各電流値におけるガス利用率を一定として電流を変化 (c) CV (電極表面積変化測定) ①アノード側に加湿窒素、カソード側に加湿水素を供給 ②電位サイクル(0.05V⇔0.4V vs カソード電位 @ 20mV/s) ・水素吸着から反応活性表面積変化を解析/評価 (d) COストリッピングホルタンメトリ (CO酸化活性測定) ①アノード側に加湿窒素、カソード側に加湿水素を供給(10分) ②電位サイクル(クリーニング, 0.05V⇔0.8V vs カソード電位 @ 20mV/s) ③CO含有水素で触媒表面を被覆(0.05V vs カソード電位) ④アノード側に加湿窒素、カソード側に加湿水素を供給(10分). ⑤電位走査(CO酸化, 0.05V⇔1.0V @ 20 mV/s) ・酸化ピーク電位変化を解析/評価 ポストテスト評価ポイント ・貴金属溶出/酸化 ・触媒粒径粗大化
	【負荷変動試験】 カソード(対極/参照極): 水素 アノード: 窒素 電位範囲: 0.05V ⇔ 0.4V 走査速度: 100 mV/sec 	
	【長期停止試験】 カソード(対極/参照極): 水素 アノード: 窒素 保持電位: 1.0 V 保持時間: 100 hrs 	

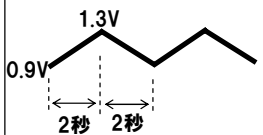
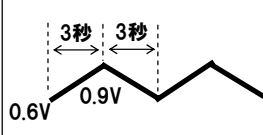
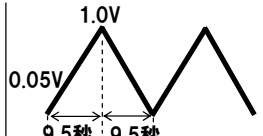
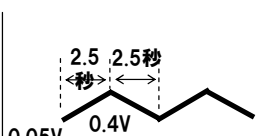
VI-2-3 電極触媒耐久性評価方法 [ハーフセルによる触媒耐久性評価]

回転リングディスク電極測定装置、チャンネルフロー電極測定装置の使用が望ましい。
但し、正確な測定には、サンプル調整手順/方法、測定方法の配慮が必要(今後、要検討)。

目的	カソード、アノード触媒それぞれについて、電極反応/生成物の移動速度を制御した測定により、一次スクリーニングのための触媒活性を解析/評価。	
試験方法	【試験サンプル調整手順例】 ① 触媒を分散させた分散溶液を作製 ② 活性触媒を薄く生成し、電極基材にキャスト。溶媒を乾燥除去。 ③ アイオノマー溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去。  回転リングディスク電極測定装置 出典: 藤島昭ら編「電気化学測定法」, 技報堂出版 (1984)	【測定環境】 電解液: HClO_4 または H_2SO_4 参照電極: 可逆水素電極 対極: Pt または GC  チャンネルフロー電極測定装置 出典: 高須芳雄ら編「燃料電池の解析手法」, 化学同人 (2005)

VI-2-3 電極触媒耐久性評価方法 [ハーフセル電位サイクル条件と評価試験]

単セルと同等の電位走査範囲に試験条件を設定。評価試験条件については今後、要検討。

	試験条件		電位サイクル前後の評価試験
カソード触媒	【起動停止】 水溶液: N_2 飽和 電位範囲: $0.9\text{V} \Leftrightarrow 1.3\text{V}^{*1}$ 走査速度: 100 mV/sec  ※1 停止状態で空気が混入したアノード側に水素を送り始めた直後(過渡状態)の局所的、瞬間的カソード電位を想定。	【負荷変動】 水溶液: Air 飽和 電位範囲: $0.6\text{V} \Leftrightarrow 0.9\text{V}$ 走査速度: 100 mV/sec 	(a) 対流LSV (酸素還元活性測定) ・拡散限界電流を見積もり、酸素還元活性支配電流変化を解析/評価 ・リンク電流から副反応を検出。 (b) CV (電極表面積変化測定) ・水素吸着から反応活性表面積変化を解析/評価
アノード触媒	【起動停止】 水溶液: N_2 飽和 電位範囲: $0.05\text{V} \Leftrightarrow 1.0\text{V}^{*2}$ 走査速度: 100 mV/sec  ※2 停止状態で空気が混入したアノード電位を想定。	【負荷変動】 水溶液: N_2 飽和 電位範囲: $0.05\text{V} \Leftrightarrow 0.4\text{V}$ 走査速度: 100 mV/sec 	(c) 対流LSV (水素酸化活性測定) ・拡散限界電流を見積もり、水素酸化活性支配電流変化を解析/評価 (d) CV (電極表面積変化測定) ・水素吸着から反応活性表面積変化を解析/評価 (e) COストリッピング/ホルタンメトリー (CO酸化活性測定) ・酸化ピーク電位変化を解析/評価

VII まとめと今後の課題

- ◆ 電解質膜・触媒材料に関し、自動車用と統一した評価方法案を提案した。
- ◆ 本評価方法に関しては、現時点での知見に基づくものであり、今後、継続して改善をしていきたい。
 - ◆ 電解質膜の評価方法について、以下の項目は継続取り組みとする。
 - ①炭化水素系電解質膜の評価方法(H_2O_2 ガス暴露法の適用など)
 - ②低温時のプロトン伝導度測定方法
 - ◆ ハーフセルによる触媒耐久性評価方法については、正確かつ再現性のある結果を得るためのサンプル調整方法、試験条件等について今後も検討を継続する。
 - ◆ 触媒の耐久性評価方法については、一次スクリーニングの前段に位置するような測定方法についても検討する。



本内容についてのご照会は、下記担当までお問い合わせ下さい。

燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ)

担当: 里見 (電話: 03-3512-2855 E-mail: info@fccj.jp)