

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23年1月

燃料電池実用化推進協議会

本提案の狙い

- 燃料電池が自動車用や定置用に普及するためには、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内の自動車用並びに定置用電解質膜・触媒・MEA検討グループが共同で、電解質膜および触媒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・普及を促進するためには、電解質膜や触媒の研究開発分野で、
 - 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。
- 本提案は、2006年に策定・提案した内容をベースに、2010年時点のFCCJの最新知見を基に、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ものである。
産・官・学各方面での研究開発の参考になれば幸いである。

— 目 次 —

本提案の狙い	1
自動車用燃料電池に係る提案	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	5
2. 電解質膜の目標性能・耐久性	6
3. 触媒の目標性能・耐久性	7
4. MEA耐久性	8
5. 電解質膜・触媒に関する開発課題	9
II. 自動車用燃料電池の劣化要因	10
III. 電解質膜・触媒の評価方法	11
1. 電解質膜材料物性・耐久性評価方法	11
2. 触媒活性・耐久性評価方法（ハーフセル）	17
3. MEA評価方法（電解質膜・触媒）	20
定置用燃料電池に係る提案	23
●耐久性に係わる材料評価方法提案の目的・位置づけ、提案項目	23
IV. 定置用燃料電池の目標・研究開発課題	24
1. 定置用燃料電池の発電環境	24
2. 電解質膜の目標性能・耐久性	25
3. 触媒の目標性能・耐久性	26
4. MEA耐久性	27
V. 定置用燃料電池の劣化要因	28
VI. 触媒の評価方法	28
1. 触媒耐久性評価方法（ハーフセル）	28
2. 触媒耐久性評価方法（MEA電位サイクルによるアノード評価）	29
まとめと今後の課題	30

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

FCCJ 自動車用膜・触媒・MEA WG

吉田利彦(トヨタ)、大丸明正(ホンダ)、大間敦史、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5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-1,2,3,4,5)
 - ・ 耐久劣化要因マップ (II-1)
 - ・ 電解質膜材料特性・耐久性評価方法 (III-1)
 - ・ 触媒活性・耐久性評価方法(ハーフセル) (III-2)
 - ・ MEA評価方法(電解質膜、電極触媒) (III-3)
- 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-1,2,3,4,5)
 - 狙い:
将来のMEAの発電環境や電解質膜・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。

各提案項目の狙いと留意点 (2)

- 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。

- ・ 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2010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こと。

- 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となっていない可能性がある。

各提案項目の狙いと留意点 (3)

- ・ 電解質膜材料特性・耐久性評価方法 (III-1)
- ・ 触媒活性・耐久性評価方法(ハーフセル) (III-2)
- ・ MEA評価方法(電解質膜、触媒) (III-3)

- 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、材料の統一した特性・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。

- 留意点:

1. 本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、特性や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. 本評価方法は、あくまでもFCCJ内の自動車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。

各提案項目の狙いと留意点 (4)

- ・ 電解質膜材料特性・耐久性評価方法 (Ⅲ-1)
 - ・ 触媒活性・耐久性評価方法(ハーフセル) (Ⅲ-2)
 - ・ MEA評価方法(電解質膜、触媒) (Ⅲ-3)
3. 触媒材料に関しては、従来MEA化して発電状態での耐久性の評価試験を推奨してきたが、今回新たに、より簡便な評価手法として材料単体での評価試験方法を設定した。また、候補材料の比較評価のための標準材料についても設定した。
 4. 今回の改訂において、新たに触媒の酸素還元反応(ORR)活性の評価方法を規定した。
 5. 今回の改訂において、担体(カーボン)耐食性および触媒金属(白金)耐溶解性について、今後の技術向上を期待し、以下の思想をベースに評価方法の見直しを実施した。
 - 将来的な簡素化FCシステムを想定
 - FCV(実機)での運転に含まれる現象を加速模擬
 - FCV(実機)での運転実績データの一部を反映

1-1 発電環境(自動車用PEFC作動環境)

- ・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	2015	最終目標
作動条件	1	セル作動温度範囲 (始動含む。冷媒出口温度)	-30~100℃	-40~120℃
	2	作動ガス入り口 下限相対湿度	30%	加湿器レス
	3	作動ガス出口圧力 (kPa:絶対圧)	120	100
	4	作動ガス ストイキ	空気	1.2
			水素	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。

1-2-1 電解質膜目標性能

- ・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、電解質膜のプロトン輸送抵抗などの目標値を設定した。
- ・代表的な評価方法は、III-1に示す。

分類	No	項目		2015	最終目標
材料特性	1	プロトン輸送抵抗* (ohm・cm ²)	低温域 -20℃	0.10以下	0.05以下
			高温域	100℃	120℃
			高湿度 (95%RH)	0.0125以下	—
			低湿度 (30%RH)	0.025以下	0.0125以下
	2	ガス透過性 @80℃, 95%RH (cm ³ /(cm ² ・s・kPa))	酸素	(1-9) × 10 ⁻⁹ 以下	(1-9) × 10 ⁻⁹ 以下
			水素	(1-9) × 10 ⁻⁸ 以下	(1-9) × 10 ⁻⁸ 以下
	3	水蒸気透過性 @80℃, 平均RH30% (25-35%) (g/(cm ² ・s・kPa))	水蒸気	6.2 × 10 ⁻⁵ 以上	1.2 × 10 ⁻⁴ 以上
	4 参考	軟化点 (ガラス転移点)		140℃以上	160℃以上
	5 参考	体積膨潤率		(未定) 標準電解質膜**に対して比較のこと	

*プロトン輸送抵抗 = 1/(プロトン伝導度/膜厚)

**標準電解質膜: Nafion NR211 (DuPont)

1-2-2 電解質膜耐久性

- ・電解質膜材料に要求される耐久性として、下記項目を設定した。
- ・各評価手法の具体例は、III-1に示す。

分類	No	試験項目		評価項目	2015	最終目標
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	95%以上	95%以上
				プロトン伝導度 残存率	95%以上	95%以上
				引張強度、 伸び残存率	95%以上	95%以上
				イオン溶出特性 (F ⁻ , SO ₄ ²⁻)	(未定) 標準電解質膜*に対して比較のこと	
構造安定性	2	化学耐性	H ₂ O ₂ ガス暴露試験		(未定) 標準電解質膜*に対して比較のこと	
	3	乾湿耐性 (機械的 耐性)	湿度サイクル試験 0 (dry) ~ 150%RH、 @80℃	水素クロスオー バー電流 (初期の10倍 以下)	10000サイクル 以上	20000サイクル 以上

*標準電解質膜: Nafion NR211 (DuPont)

Ⅰ-2-3 電解質膜目標コスト

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	目標コスト
コスト	1	1000 円/m ² 以下

注記：

- ・ 想定生産量：1000万m²/年以上
- ・ 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。

Ⅰ-3-1 触媒目標性能

- ・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。
- ・触媒の性能評価は、材料単体（ハーフセル：RDE*を推奨）もしくはMEAの何れの形態で実施しても良い。
- ・触媒の評価方法詳細については、Ⅲ-2、Ⅲ-3に示す。

分類	No	項目	2015	最終目標
ORR活性	1	標準触媒**に対する質量活性 (A/g _{Pt} @0.9 V vs. RHE) の向上比	10倍	—
コスト	2	単位発電量あたりの総Pt使用量 (g _{Pt} /kW) ※最大出力あたりの白金使用量から換算	0.1	0

*RDE (rotating disk electrode) 法：回転ディスク電極法

**標準触媒：TEC10E50E（田中貴金属工業株式会社）

I-3-2 触媒耐久性

- ・触媒の耐久性評価項目と目的として下記を設定した。
- ・本評価は、材料単体（ハーフセル：RDEを推奨）で実施することを基本とする。
- ・触媒の評価方法詳細については、III-2に示す。

分類	試験項目		目的
触媒 耐久性評価	電位サイ クル試験	起動停止：1.0－1.5V vs. RHE、 25℃*	カーボン担体腐食評価 貴金属溶出評価
		負荷応答：0.6－1.0V vs. RHE、 25℃*	

*試験温度は25℃を基準とするが、可能であれば高温（60～80℃）で実施しても良い。

I-4-1 MEA耐久性（電解質膜・触媒）

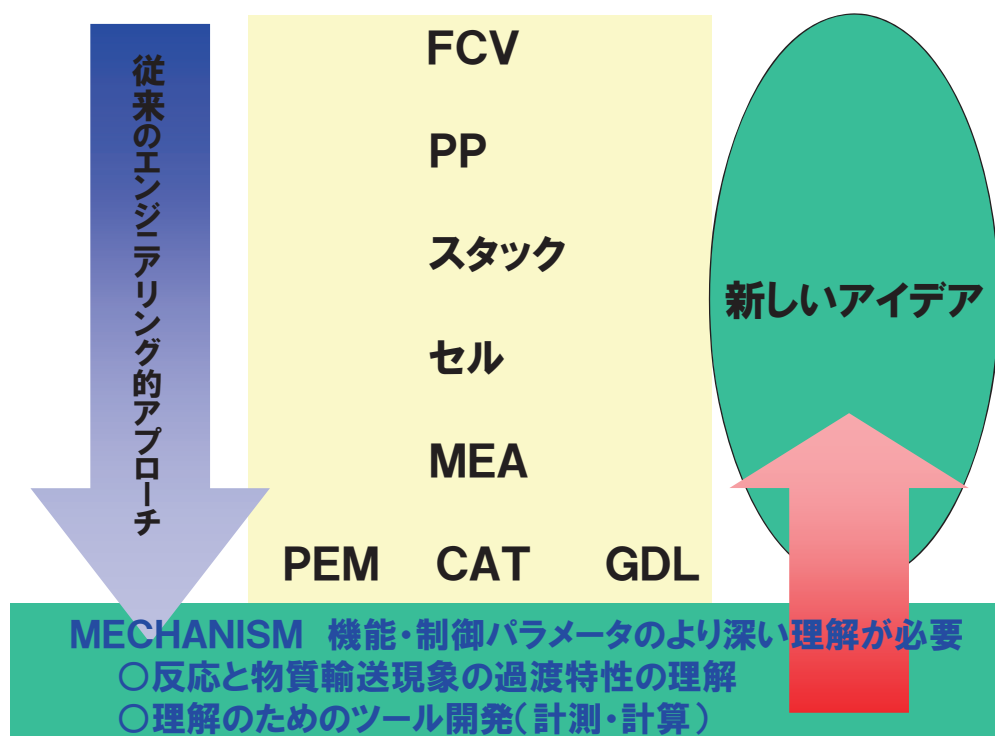
- ・MEA耐久性評価項目と目的として下記を設定した。
- ・評価方法詳細については、III-3に示す。

分類	No	試験項目		目的
電解質膜 耐久性評価	1	高電位 (OCV) 保持試験 H ₂ /Air、30%RH、90℃、500hr		電解質膜の化学的劣化評価
触媒 耐久性評価	2	電位サイ クル試験	起動停止：1.0－1.5V vs. RHE、80℃、100%RH	カーボン担体腐食評価 貴金属溶出評価
			負荷応答：0.6－1.0V vs. RHE、80℃、100%RH	

注記：

空気に含まれる可能性のある不純物（H₂S、SO₂、NO₂、NH₃など）に起因する性能劣化や耐久性に関する評価は必要であるが、評価方法や条件は、別途検討中である。

1-5-1 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



1-5-2 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触媒表面上の反応解析 (ORR) ・電解質・触媒界面の水の状態と挙動の解析 ・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。

1-5-2 具体的な研究テーマ課題 2/2

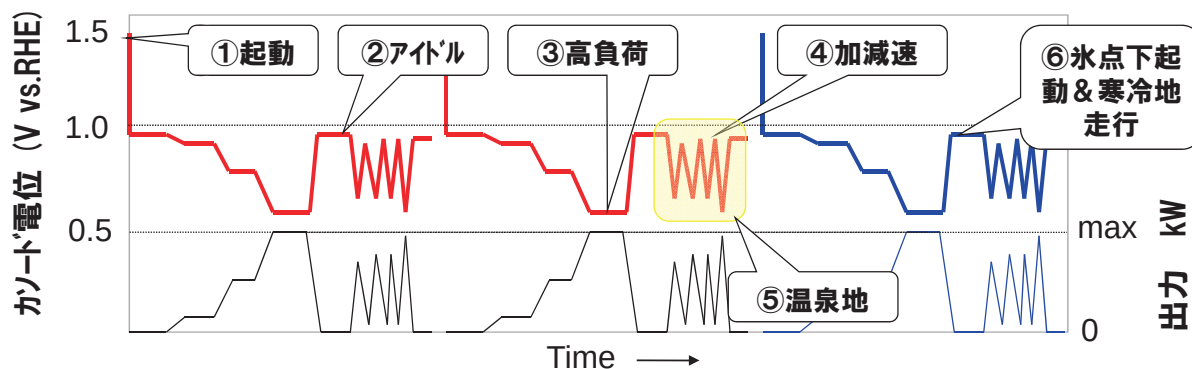
2. 性能等改良に向けての指針を得るための基盤研究テーマ

・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、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・分布の可視化および定量化 (低温での計測も可能であり、水(液相)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 (トモグラフィ)	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バントにて加速)	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
	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	高温低湿運転 (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 (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		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	電位サイクル(ECA) 高燃料利用率運転(ECA)	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 (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)



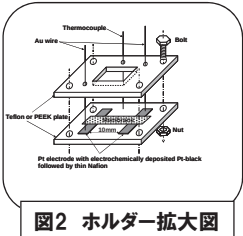
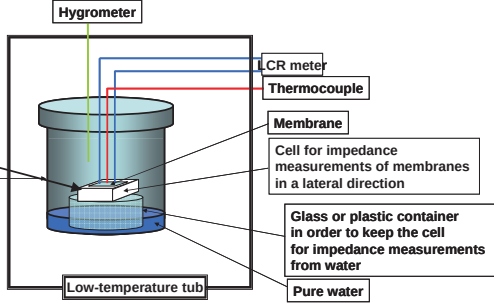
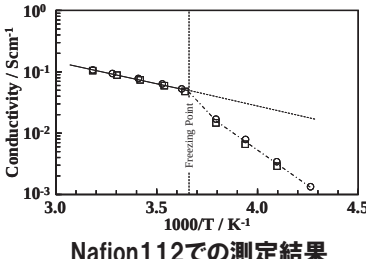
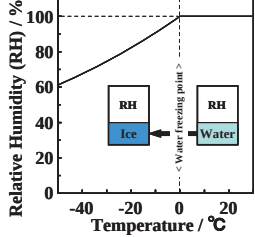
	走行モード	劣化要因(推定含む)	劣化事象
①	起動(停止)	カソード高電位	カーボン担体腐食 ⇒ 出力低下
②	一時停止(アイドル)	$H_2O_2 \Rightarrow OH^*$ ラジカル カソード高電位	膜破損 ⇒ 走行不能 Pt 粒径粗大化、Pt 溶出 ⇒ 出力低下
③	高負荷走行	高温(局所ヒートスポット)	スルホン酸基離脱 ⇒ 出力低下
④	加減速	高電位サイクル	Pt 粒径粗大化、Pt 溶出 ⇒ 出力低下
⑤	温泉近傍走行等	空気中の微量成分	触媒被毒 ⇒ 出力低下
⑥	寒冷地	起動時の燃料欠乏	アノード触媒層劣化 ⇒ 出力低下

III-1 電解質膜材料物性・耐久性評価方法

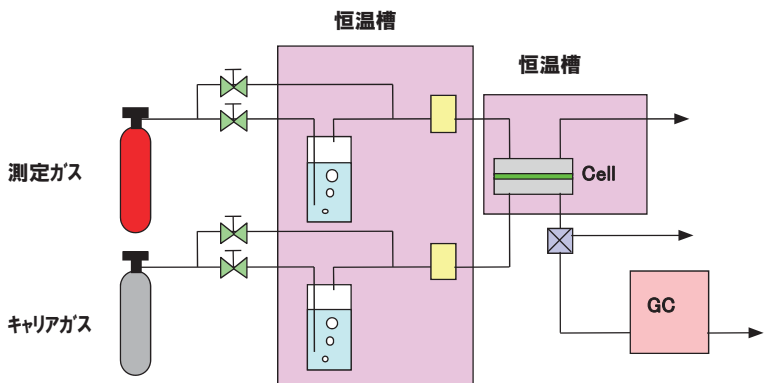
III-1-1 試験名: プロトン伝導度測定方法 1/2

目的	電解質膜のプロトン伝導度(プロトン輸送抵抗)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)。 - 膜サイズとして、1cm幅×7cm長 - 膜下面に等間隔(1cm)にPt線(線径:0.5mmφ)を配置し接触させる。 - 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。(以下) - 電解質膜の厚さδ(別途マイクロメーター等で計測)を用いて、プロトン輸送抵抗Rを算出する。 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 プロトン伝導度 σ (S/cm) = $1 / (\text{抵抗傾き } \Delta R (\Omega / \text{cm}) \times \text{膜断面積} (\text{cm}^2))$ プロトン輸送抵抗 $R (\Omega \text{cm}^2) = 1 / (\sigma (\text{S/cm}) / \text{膜厚} (\text{cm}))$
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)

III-1-1 試験名：プロトン伝導度測定方法 2/2

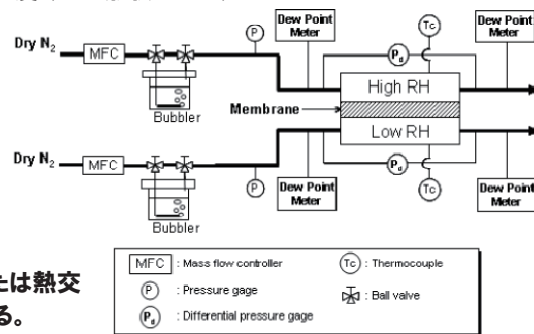
目的	氷点下における電解質膜のプロトン伝導度を測定する。
テスト方法	① サンプル形状は、図2のように10mm×30mm ② 膜試料は、事前に水に漬けて含水させ、表面の水滴を軽くふき取った後、ホルダーに装着する。 ③ 図1のようにホルダー内に試料が浸からないよう水を入れる。 ④ Nは1以上。 ⑤ -30℃～40℃の範囲を低温側から10℃刻みで測定のこと。 ⑥ 各温度で6時間以上放置し、プロトン伝導度が安定したことを確認すること。
テスト例と留意点	図2 ホルダー拡大図  図1 ホルダー  注意事項: 右図のように過飽和水の水蒸気圧と氷の水蒸気圧では異なるので、0℃を境にプロトン伝導の傾きも変わる  Nafion 112での測定結果 

III-1-2 試験名：ガス透過性測定方法（水素/酸素）

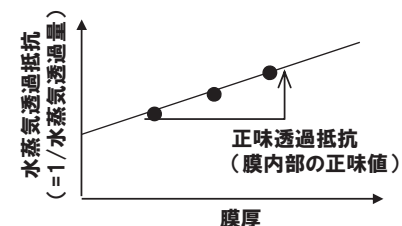
目的	電解質膜の反応ガス透過性を測定する。
テスト方法	【ガス透過測定(湿潤状態)】 方法: 等圧法 試験片サイズ(透過面直径): 10～150mmφ(セル形状による) 試験数: N=3 測定温度(標準的範囲): 40～80℃ 相対湿度: 10～95%(相対湿度は流すガスの流量と恒温槽温度で調整) 測定ガス: 水素、酸素など キャリアガス: 測定ガスが水素の場合はアルゴンガス 測定ガスが水素以外の場合はヘリウムガス
	恒温槽  水素/酸素透過性測定方法の概略図

III-1-3 試験名: 水蒸気透過性測定方法

目的	電解質膜の水蒸気透過性を測定する。(RH30%条件)
テスト条件	方法: 等圧法 試験片サイズ(透過断面積): 20~25cm²程度(セル形状による) 膜厚: 複数種(3種類以上が望ましい) 試験数: N=3 測定温度: 80℃ 相対湿度: 平均RH30%(35%~25%) 測定ガス: 水蒸気 キャリアガス: 窒素
テスト方法	• 電解質膜の両側に相対湿度差を設けたキャリアガスを供給する。(RH35%~25%) • 透過した水(水蒸気)量を、鏡面露点計または熱交換器を用いた凝縮水回収法により算出する。 • 異なる膜厚のサンプルを測定し、膜厚の増加分に対する透過量の逆数(=透過抵抗)の変化から正味の透過抵抗を得る。(右図) $\text{水蒸気透過性} = 1 / (\text{正味透過抵抗} \times \text{膜厚})$ $(\text{g} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})) \quad ((\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}) / (\text{cm} \cdot \text{g})) \quad (\text{cm})$
留意点	• セル性能に関する重要性である膜内部(正味)の水蒸気透過量を測るため、複数の膜厚サンプルを使用する。 • 複数の膜厚サンプルが用意できない場合は、ホットプレスにて膜厚の異なるサンプルを作製し、測定する。その際、基準となる1枚の膜もホットプレスを施して測定すること。
参考文献	K. Aotani, S. Miyazaki, N. Kubo, M. Katsuta, ECS Trans. 16, 341 (2008).

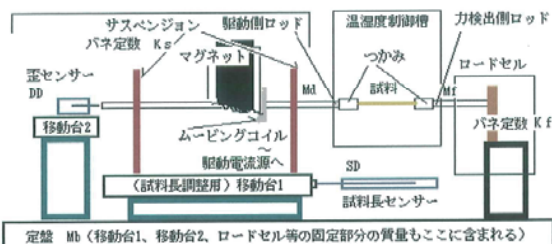


水蒸気透過性測定方法の概略図



III-1-4 試験名: 軟化点(ガラス転移点)測定方法

目的	電解質膜の軟化点(ガラス転移点)に関連した物性として、動的粘弾性(Dynamic Mechanical Analysis: DMA)の評価を行う。
テスト方法	• 電解質膜の試料を作製する。専用のカッターを用い、電解質膜を所定の寸法(長さ: 30 mm、幅: 5 mm)に打ち抜く。なお、打ち抜く際には試料の方向性に注意する。通常は、MD(Machine Direction、製膜の流れ方向)とTD(Transverse Direction、MDの直角方向)の2方向について、試料を作製する。 • 試料を装着する。試料の両端をチャックした後(つかみ間距離: 25 mm)、弛みを取り除くために所定の荷重(10 cN)を加える。 • 測定を開始する。加振条件は、類似特性の膜に対して一般的に用いられている値(周波数: 10 Hz、歪み: つかみ間距離の0.1%)を用いる。 • 一定湿度条件(RH50%程度)において、温度をスイープさせる。液体窒素・吸入空気ブレンド比とヒーター出力により、-70℃から2℃/minの勾配で温度を上昇させる。上限温度は、スルホン酸基の熱安定性を考慮して200℃とするが、試料によっては、試料がチャック部へ融着することを防止するため、150℃程度とする場合もある。 • 測定の再現性を高めるため、装置は恒温恒湿ルーム(23℃・RH50%)に設置することが望ましい。また、電解質膜も同ルームに保管し、少なくとも1日の静置期間を置く。電解質膜を取り扱う際には、ゴム手袋や指サックを着用し、素手が直接触れないように注意する。



ロードセルの静的および動的変位: $FD_0 + \Delta FD$

試料のうける静的から $SF = K_f \cdot FD_0$

試料のうける動的から $DF = K_f \cdot \Delta FD \cdot (1 - (f/f_c)^2)$

$f_c = (K_f / M_f)^{1/2} / 2\pi$

試料の現在長 $SL_t = SL_0 + SD - SF \cdot (1 / K_s + 1 / K_f)$

試料の動的変位 $DD_t = DD - \Delta FD$

試料のバネ定数 $Z = DF / DD_t$

試料の弾性率 $E = Z \cdot SL_t / (\text{断面積})$

III-1-5 試験名：体積膨潤率測定方法

目的	電解質膜の体積膨潤率の評価を行う。
テスト方法	・約6cm角の電解質膜に、5cm幅の寸法測定用の基準線を引く。(図参照) ・常温、常湿時において、試料辺長さ4点(≒5cm、上下左右)とサンプル膜厚5点(4隅+中央)の平均値を各々の「基準値」とする。 ※ MDとTDがある場合は、上下および左右で平均化する。 ※ サンプル辺長さ計測には、0.5mm目盛りの定規を使用する。 ※ サンプル膜厚計測には、マイクロメーターを用いる。 ・80℃純水を入れたビーカーに試料を1時間浸漬させた後、取り出す。 ・膜を常温純粋のバットに移し、すばやくサンプル辺長さ4点(基準値5cmの辺)、サンプル膜厚5点(下図×印)を測り、「吸水量」とする。(図参照) ・下記式にて、膨潤率を算出する。 $\text{膨潤率}(\%) = (\text{「吸水量」} - \text{「基準値」}) / \text{「基準値」} \times 100$

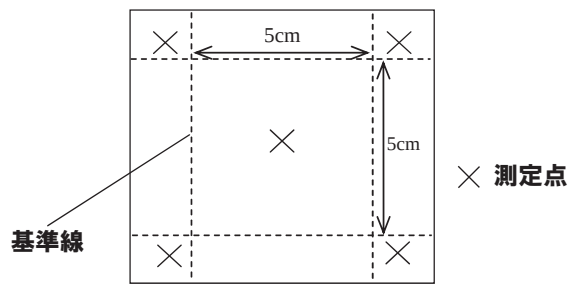


図 膨潤率測定試料

III-1-6 試験名：熱水浸漬試験方法（耐熱評価） 1/2

目的	電解質膜の耐熱性の評価を行う。
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 1)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。 2)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。 3)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。 4)前後の評価項目の推定残存率を評価する(※4)。

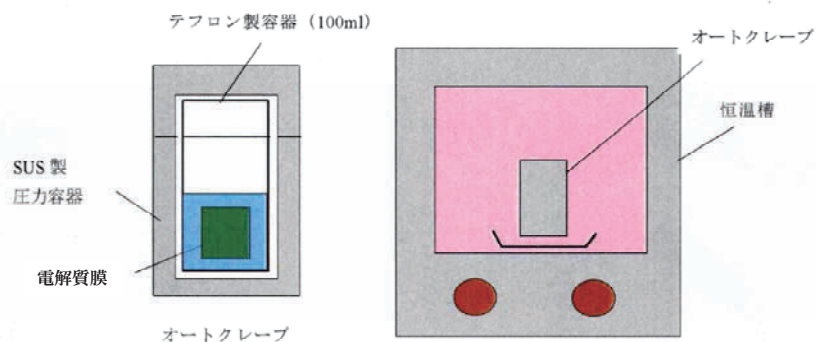
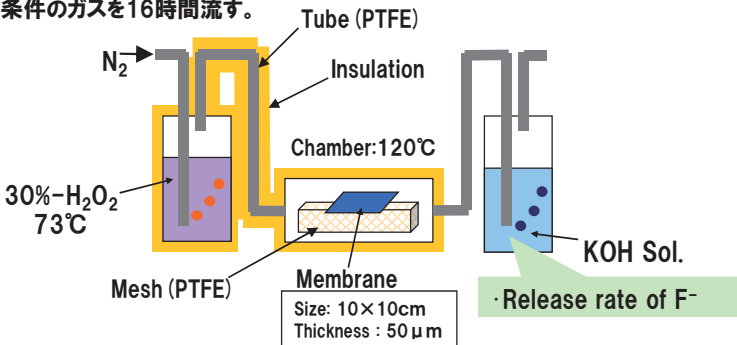


図 熱水浸漬試験装置概略

III-1-6 試験名：熱水浸漬試験方法（耐熱評価） 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. プロトン伝導度(III-1-2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 ・プロトン伝導度：交流比抵抗から算出 測定温度は80℃、相対湿度は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-1-7 試験名：電解質膜の化学的耐久性評価方法（H₂O₂ガス暴露法） 1/2

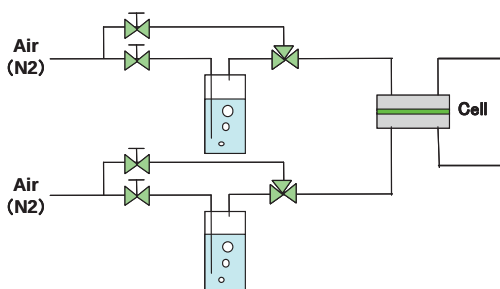
目的	電解質膜耐熱性の評価燃料電池環境を模擬した条件下で電解質膜の化学的劣化を加速し、その耐久性能を評価する。(旭硝子法)
テスト方法	①試験片サイズ：10cm×10cm×厚み50μm ②N数：1枚 ③手順 1)電解質膜(10cm×10cm×厚み50μm)を120℃に加温されたチャンバー内に設置されたメッシュ(材質PTFE)上に置く。(※1) 2)73℃に加温された30%過酸化水素水(※2)中に窒素を吹き込み(50ml/min)、そのガスをチャンバー(材質PTFE)内に導く。 3)電解質膜が劣化して発生する分解ガスを、0.1N-水酸化カリウム溶液でトラップする。(※3) ※1:試験前に上記2)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-1-7 試験名：電解質膜の化学的耐久性評価方法（H₂O₂ガス暴露法） 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:$[(\text{試験前の重量}) - (\text{試験後重量} < \text{熱水抽出10h後})] / (\text{試験前の重量}) \times 100$ ・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-1-8 試験名：電解質膜の膨潤耐性評価方法（湿度サイクル試験） 1/2

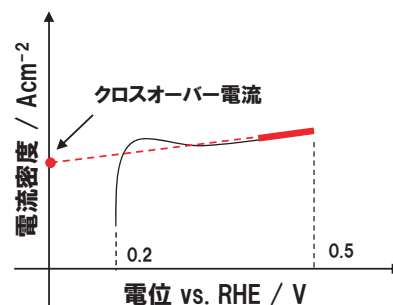
目的	電解質膜の湿度サイクル試験を行い、乾湿耐性(機械的耐性)を評価する。
テスト条件	試験片サイズ(透過断面積): 10~50cm²程度(セル形状による) 試験片形態: 単セル(MEA+流路付セパレータ) 試験数: N=3 測定温度: 80℃ ガス雰囲気: 空気雰囲気(窒素雰囲気でも可) 相対湿度: 0~150% サイクル周期: 4min(2min@Dry-2min@Wet) クライテリア: 初期の水素クロスオーバー量に対して、10倍以下 クロスオーバー測定頻度(目安): 24時間ごと
テスト方法	・DryとWetのラインが自動的に切り替えられる装置を適用する。この時、DryとWetの合流部には、3方弁を設けること、および出口の相対湿度変化をモニターすることを推奨する。 ・電解質膜の両側に、異なる湿度のガスを周期的に供給する。 ・24時間ごとに、片側を水素に置換してクロスオーバー量を測定する。 (クロスオーバーは、ガスクロによる測定または電気化学的測定の何れかで可)



湿度サイクル試験装置の概略図

III-1-8 試験名： 電解質膜の膨潤耐性評価方法（湿度サイクル試験） 2/2

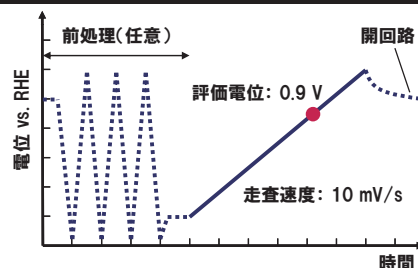
目的	電解質膜の湿度サイクル試験を行い、乾湿耐性(機械的耐性)を評価する。
テスト条件	電気化学的なクロスオーバー電流の測定法について セル温度： 80℃ 相対湿度： 100% ガス圧力： 常圧（アノード側の排圧を10kPa程度としても良い） アノードガス： 水素 カソードガス： 窒素
テスト方法	・単セルに組み込んだMEAのアノードに水素、カソードに窒素をそれぞれ供給し、所定の温度、湿度雰囲気に保持する。 ・ポテンシostatの作用極プローブをカソードに、対極及び参照極プローブをアノードに、それぞれ接続する。 ・ポテンシostatの作用極電位を、参照極電位に対して0.2-0.5Vまでスイープさせる。この時、スイープ速度は0.5mV/s以下とする。 ・0.4-0.5V近傍の概直線領域を0Vまで外挿し、その切片の電流密度がクロスオーバー電流、傾きの逆数が電子抵抗(短絡抵抗)となる。(右図)
参考文献	DOE CELL COMPONENT ACCELERATED STRESS TEST PROTOCOLS FOR PEM FUEL CELLS Mark F. Mathias et al., "Two Fuel Cell Cars In Every Garage?", The Electrochemical Society Interface, Fall 2005. S.S. Kocha, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, vol. 3, Wiley, New York, 2003, pp. 538-565.



III-2 触媒活性・耐久性評価方法（ハーフセル）

III-2-1 試験名： ORR活性評価方法

目的	触媒のORR活性評価を行う。(ハーフセル、RDEを推奨)										
テスト条件	右表を参照。 <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">テスト条件</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>温度</td><td>25℃</td> </tr> <tr> <td>水溶液</td><td>電解質 0.1 M HClO₄</td> </tr> <tr> <td></td><td>溶存ガス O₂飽和</td> </tr> <tr> <td>電極回転速度</td><td>4水準以上 (400, 900, 1600, 2500 r/min)</td> </tr> </tbody> </table>	テスト条件		温度	25℃	水溶液	電解質 0.1 M HClO ₄		溶存ガス O ₂ 飽和	電極回転速度	4水準以上 (400, 900, 1600, 2500 r/min)
テスト条件											
温度	25℃										
水溶液	電解質 0.1 M HClO ₄										
	溶存ガス O ₂ 飽和										
電極回転速度	4水準以上 (400, 900, 1600, 2500 r/min)										
テスト方法	・超音波洗浄や煮沸洗浄により、セルを十分に洗浄し、所定の濃度に調製した電解液をセルに注ぐ。 ・セルを所定の温度に制御しながら、ガラスセル内に窒素をバブリングする。 ・電極の回転数をゼロとした状態で、表面のクリーニングと表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリーを実施する。 (参考条件： 0.05-1.20 V vs. RHE、50mV/s) ・再現性のあるボルタモグラムが得られたら、酸素をバブリングし(目安： 30分程度)、右図のような条件・プロトコルに従い、対流ボルタンメトリーを実施し、0.9 V時点の電流を記録する。 ・物質移動(酸素拡散)補正には原則としてKoutecky-Levich式を用いるが、簡易的にNernstの拡散層モデルをベースとした補正の式を用いてもよい。 ・最終的には測定結果を白金質量あたり(質量活性、A/g_{Pt})および白金表面積あたり(面積比活性、A/cm²_{pt})で表示する。										
参考文献	2009年度 NEDO成果報告書 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／要素技術開発／低白金化技術										



ORR測定プロトコル

Ⅲ-2-2 試験名： 電位サイクル試験方法 1/2

目的	触媒の電位サイクル試験により、起動停止耐久性の評価を行う。(ハーフセル、RDEを推奨)													
テスト条件	右表を参照。													
テスト方法	・超音波洗浄や煮沸洗浄により、セルを十分に洗浄し、所定の濃度に調製した電解液をセルに注ぐ。 ・セルを所定の温度に制御しながら、ガラスセル内に窒素をバブリングする。 ・電極の回転数をゼロとした状態で、電極表面のクリーニングと表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリー(CV)を実施する。 (参考条件: 0.05-1.20 V vs. RHE、50mV/s) ・再現性のあるボルタモグラムが得られたら、右図のような条件・プロトコルに従い、電位サイクル試験を実施する。(高温:60~80℃で実施しても可。) ・途中、10~1000サイクル程度の頻度で、診断試験として、ORR活性評価(Ⅲ-2-1)、CVを実施する(25℃)。電気化学的有効表面積(ECA)の求め方は、Ⅲ-3-4を参照。(高温:60~80℃で実施しても可。) ・ECAが初期の50%となるまで試験を継続する。 ・試験後の触媒材料の分析項目としては、触媒担体の腐食、触媒金属溶出量/酸化状態、触媒粒径変化などが挙げられる。 電位サイクル試験プロトコル(起動停止)													
	<table><tr><th colspan="2">テスト条件</th></tr><tr><td>温度</td><td>25℃</td></tr><tr><td rowspan="2">水溶液</td><td>電解質</td></tr><tr><td>0.1 M HClO₄</td></tr><tr><td></td><td>溶存ガス</td></tr><tr><td></td><td>N₂飽和</td></tr><tr><td>電極回転速度</td><td>0 r/min</td></tr></table>		テスト条件		温度	25℃	水溶液	電解質	0.1 M HClO ₄		溶存ガス		N ₂ 飽和	電極回転速度
テスト条件														
温度	25℃													
水溶液	電解質													
	0.1 M HClO ₄													
	溶存ガス													
	N ₂ 飽和													
電極回転速度	0 r/min													
参考文献	2009年度 NEDO成果報告書 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／要素技術開発／低白金化技術													

Ⅲ-2-2 試験名： 電位サイクル試験方法 2/2

目的	触媒の電位サイクル試験により、負荷応答耐久性の評価を行う。(ハーフセル、RDEを推奨)		
テスト条件	右表を参照。		
テスト方法	テスト条件		
	温度		25℃
	水溶液	電解質	0.1 M HClO ₄
		溶存ガス	N ₂ 飽和
	電極回転速度		0 r/min
・超音波洗浄や煮沸洗浄により、セルを十分に洗浄し、所定の濃度に調製した電解液をセルに注ぐ。 ・セルを所定の温度に制御しながら、ガラスセル内に窒素をバブリングする。 ・電極の回転数をゼロとした状態で、電極表面のクリーニングと表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリー(CV)を実施する。 (参考条件: 0.05-1.20 V vs. RHE、50mV/s) ・再現性のあるボルタモグラムが得られたら、右図のような条件・プロトコルに従い、電位サイクル試験を実施する。(高温:60~80℃で実施しても可。) ・途中、10~1000サイクル程度の頻度で、診断試験として、ORR活性評価(Ⅲ-2-1)、CVを実施する(25℃)。電気化学的有効表面積(ECA)の求め方は、Ⅲ-3-4を参照。(高温:60~80℃で実施しても可。) ・ECAが初期の50%となるまで試験を継続する。 ・試験後の触媒材料の分析項目としては、触媒担体の腐食、触媒金属溶出量/酸化状態、触媒粒径変化などが挙げられる。			
参考文献	2009年度 NEDO成果報告書 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／要素技術開発／低白金化技術		

III-2-3 セル洗浄方法

目的	ハーフセルで行う際に、評価結果の再現性の高いセル洗浄方法と試薬について例を示す。											
洗浄方法	セル洗浄（毎日） 中性洗剤※を用いて、自動洗浄（10分）を行う。 超純水中で煮沸（30分以上）する。 超純水中で超音波洗浄（30分）を行う。 電解液で共洗い（3回）する。 電解液を注ぐ。 ※中性洗剤の影響は未検討であるが、煮沸や超音波洗浄は効果的である事は確認済み。 セル酸洗浄（2-3週間に一度） 濃硫酸に浸漬（一晚）し、超純水でリンスを行う。 超純水中で煮沸（3時間以上）する。	<table><tr><th>試薬</th><th>販売元</th></tr><tr><td>5%Nafion 分散溶液</td><td>和光純薬(株)</td></tr><tr><td>2-プロパノール (精密分析用)</td><td>和光純薬(株)</td></tr><tr><td>60% 過塩素酸溶液 (Ultrapur)</td><td>関東化学(株)</td></tr><tr><td>研磨用アルミナ(0.05 μm) Gamma Micropolish II</td><td>Buehler</td></tr></table>	試薬	販売元	5%Nafion 分散溶液	和光純薬(株)	2-プロパノール (精密分析用)	和光純薬(株)	60% 過塩素酸溶液 (Ultrapur)	関東化学(株)	研磨用アルミナ(0.05 μm) Gamma Micropolish II	Buehler
試薬	販売元											
5%Nafion 分散溶液	和光純薬(株)											
2-プロパノール (精密分析用)	和光純薬(株)											
60% 過塩素酸溶液 (Ultrapur)	関東化学(株)											
研磨用アルミナ(0.05 μm) Gamma Micropolish II	Buehler											
試薬												
参考文献	2010年度 触媒学会 燃料電池関連触媒研究会 参照触媒・評価法検討部会「参照触媒評価結果の御報告」（日産自動車）											

III-2-4 電極作製方法

目的	評価結果の再現性の高い電極作製方法について例を示す。	
作製方法	触媒インク作製 サンプル瓶(50 ml) メスフラスコ(25 ml) サンプル瓶内に触媒 (TEC10E50E:18.5 mg)を秤量する。 メスフラスコ内に超純水(19 ml)と2-プロパノール(6 ml)の混合溶媒を調製する。 混合溶媒(25 ml)をサンプル瓶にうつす。 5%Nafion分散溶液(100 μl)をサンプル瓶内に加える。 サンプル瓶を氷水中で超音波攪拌(約30分)する。 電極前処理 GC電極(0.196 cm²) アルミナ(0.05 μm)を使って電極表面を研磨する。 超純水中で超音波洗浄(10分)を行い、自然乾燥させる。 電極作製 超音波攪拌直後に触媒インクをGC電極上にマイクロピペットにより10 μL滴下する。 GC電極を恒温槽(60℃)内で15分程度で乾燥させる。 作用極(17.3 μg_{-Pt}/cm²_{-geo})を得る。	
参考文献	2010年度 触媒学会 燃料電池関連触媒研究会 参照触媒・評価法検討部会「参照触媒評価結果の御報告」（日産自動車）	

III-3 MEA評価方法（電解質膜、触媒）

電解質膜および触媒の物性および耐久性を評価する上で、MEAを作製し、単セルにて評価する方法を適用してもよい。

MEA 作製例	① 触媒、電解質溶液、および有機溶媒を混合し、触媒インクを調製する。 ② 電解質、ガス拡散基材、またはテフロンシート上に触媒インクを塗布する。 ③ ガス拡散基材、またはテフロンシート上に塗布した場合は、電解質膜を挟持した状態でホットプレス(転写)を行う。 ④ ガス拡散層を組合わせて、MEA化する。 ※標準材料：電解質膜 Nafion NR211、触媒 TEC10E50E ※MEA作製方法の詳細については別途検討する。 参考文献： S.S. Kocha, Principles of MEA preparation, Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, vol. 3, Wiley, Chichester, UK, 2003, p.538 (Chapter 43) .
使用 セル	市販の単セルとして、日本自動車研究所(JARI)製の標準セルがあるので、一例として右に示す。 材料の特性をより精度よく評価するための単セルの基本思想として、面内に各種分布を生じにくく場の均一性の高いセルを適用することが望ましい。 このような条件を満たす単セルについては、別途検討中である。  燃料電池 JARI標準セル 単セル概観図

III-3-1 試験名：高電位(OCV)保持試験方法

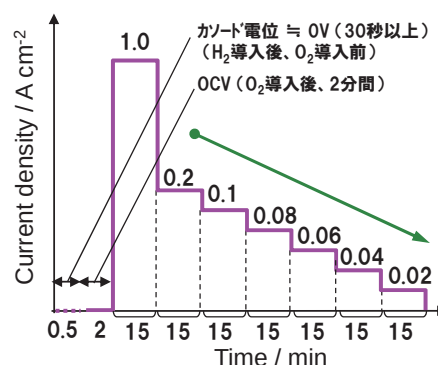
目的	電解質膜の化学的劣化評価を行う。(MEA)		
テスト条件	右表を参照。	テスト条件	
テスト方法	- セルを所定の温度に制御した状態で、初期コンディショニング(エージング)を行う。 (推奨条件: H₂/O₂, RH100%) - 電極表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリ(CV)を実施する。 (参考条件: 0.05-0.90 V vs. RHE, 50mV/s) - 再現性のあるボルタモグラムが得られたら、右のような条件に従い、開回路電位(OCV)保持試験を開始する。 - 途中、10~100時間程度の頻度で、診断試験として、IV測定、CV、水素クロスリーク測定を実施する。(80℃) ※水素クロスオーバー試験: リニアスイープボルタンメトリー(LSV)、0.1-0.5 V vs. RHE, 5mV/s - 必要に応じて、アノード及びカソード出口のフッ化物イオン濃度を測定する。 - 水素クロスリーク量が、初期の10倍以上となったら試験を終了する。 - 試験後の電解質膜材料の分析項目としては、電解質膜の厚み測定、膜内白金バンドの観察、膜内分子量変化、分子構造変化などが挙げられる。	温度	90 ℃
		ガス圧力	常圧
		相対湿度	30%
		アノード	H ₂
		カソード	Air
参考文献	Mark F. Mathias et al., "Two Fuel Cell Cars In Every Garage?", The Electrochemical Society Interface, Fall 2005. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Electrochem. Soc. 154, B757-B760 (2007). A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Power Sources 182, 39-47 (2008).		

Ⅲ-3-2 試験名: ORR活性評価方法

目的	触媒のORR活性評価を行う。(MEA)
テスト条件	右表を参照。
テスト方法	- セルを所定の温度に制御した状態で、初期コンディショニング(エージング)を行う。 (推奨条件: H_2/O_2, RH100%) - 電極表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリ(CV)を実施する。 (参考条件: 0.05-0.90 V vs. RHE, 50mV/s) - 再現性のあるボルタモグラムが得られたら、右図のような条件・プロトコルに従い、ORR活性評価試験を実施する。OCV前のカソード低電位操作が重要。 - IRフリー電圧で0.9Vの水素クロスリークフリー電流密度を内挿または外挿で求める。 - 本条件は、プロトンおよび酸素の輸送ロスを極力低減し、かつ白金酸化物によるORRへの影響も再現よく制御できる条件を選定している。 - 最終的には測定結果を白金質量あたり(質量活性、A/g_{Pt})および白金表面積あたり(面積比活性、A/cm^2_{Pt})で表示する。
参考文献	Mark F. Mathias et al., "Two Fuel Cell Cars In Every Garage?", The Electrochemical Society Interface, Fall 2005. M. Uchimura, S. Kocha, Extended Abstracts, Annual AIChE Meeting in Utah, Abstract # 295b (2007).

テスト条件

温度	80 °C
ガス圧力	150kPa_a (または常圧)
相対湿度	100%
アノード	H_2
カソード	O_2



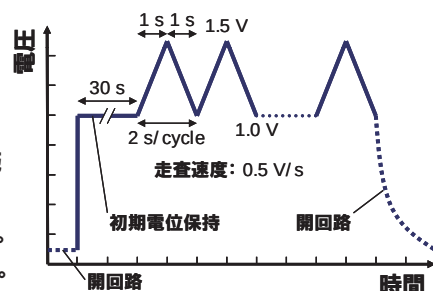
ORR活性評価試験プロトコル

Ⅲ-3-3 試験名: 電位サイクル試験方法 1/2

目的	触媒の電位サイクル試験により、起動停止耐久性の評価を行う。(単セル、MEA)
テスト条件	右表を参照。
テスト方法	- セルを所定の温度に制御した状態で、初期コンディショニング(エージング)を行う。 (推奨条件: H_2/O_2, RH100%) - 電極表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリ(CV)を実施する。 (参考条件: 0.05-0.90 V vs. RHE, 50mV/s) - 再現性のあるボルタモグラムが得られたら、右図のような条件・プロトコルに従い、電位サイクル試験を実施する。 - 途中、10~1000サイクル程度の頻度で、診断試験として、ORR活性評価(Ⅲ-3-2)、IV測定、CVを実施する。(80°C) - 電極表面積が初期の50%となるまで試験を継続する。 - 必要に応じて、カソード出口のCO_2排出量を測定する。 - 試験後の触媒材料の分析項目としては、触媒担体の腐食、触媒金属溶出量/酸化状態、触媒粒径変化などが挙げられる。
参考文献	2009年度 NEDO成果報告書 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/要素技術開発/低白金化技術

テスト条件

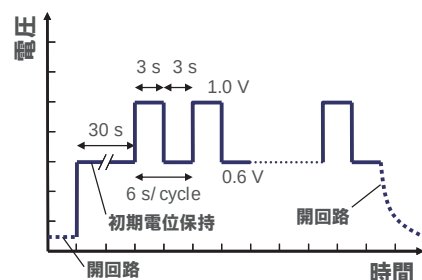
温度	80 °C
ガス圧力	常圧
相対湿度	100%
アノード	H_2
カソード	N_2



電位サイクル試験プロトコル(起動停止)

Ⅲ-3-3 試験名： 電位サイクル試験方法 2/2

目的	触媒の電位サイクル試験により、負荷応答耐久性の評価を行う。(単セル、MEA)													
テスト条件	右表を参照。	<table><tr><th colspan="2">テスト条件</th></tr><tr><td>温度</td><td>80℃</td></tr><tr><td>ガス圧力</td><td>常圧</td></tr><tr><td>相対湿度</td><td>100%</td></tr><tr><td>アノード</td><td>H₂</td></tr><tr><td>カソード</td><td>N₂</td></tr></table>	テスト条件		温度	80℃	ガス圧力	常圧	相対湿度	100%	アノード	H ₂	カソード	N ₂
テスト条件														
温度	80℃													
ガス圧力	常圧													
相対湿度	100%													
アノード	H ₂													
カソード	N ₂													
テスト方法	- セルを所定の温度に制御した状態で、初期コンディショニング(エージング)を行う。 (推奨条件: H₂/O₂、RH100%) - 電極表面積の測定のため、サイクリックボルタンメトリー(CV)を実施する。 (参考条件: 0.05-0.90 V vs. RHE、50mV/s) - 再現性のあるボルタモグラムが得られたら、右図のような条件・プロトコルに従い、電位サイクル試験を実施する。 - 途中、10～1000サイクル程度の頻度で、診断試験として、ORR活性評価(Ⅲ-3-2)、CVを実施する。 (80℃) - 電極表面積が初期の50%となるまで試験を継続する。 - 試験後の触媒材料の分析項目としては、触媒担体の腐食、触媒金属溶出量/酸化状態、触媒粒径変化などが挙げられる。													
参考文献	2009年度 NEDO成果報告書 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／要素技術開発／低白金化技術													



電位サイクル試験プロトコル（負荷応答）

Ⅲ-3-4 試験名： CV評価方法

目的	サイクリックボルタンメトリー(CV)により、触媒(白金)の電気化学的有効表面積(ECA)を測定する。	
テスト条件	セル温度: 80℃ (または室温) 相対湿度: 100% ガス圧力: 常圧 アノードガス: 水素 カソードガス: 窒素パージ後、測定直前に遮断 ・単セルに組み込んだMEAのアノードに水素、カソードに窒素をそれぞれ供給し、所定の温度、湿度雰囲気に保持する。	 $A_s[\text{m}^2/\text{g}] = \frac{Q_H[\text{C}]}{2.1[\text{C}/\text{m}^2] \cdot L_{\text{Pt}}[\text{g}]}$ Q_H : 水素吸着電気量、 L_{Pt} : 白金担持量
テスト方法	・ポテンシオスタットの作用極プローブをカソードに、対極及び参照極プローブをアノードに、それぞれ接続する。 ・窒素を遮断後、ポテンシオスタットの作用極電位を、参照極電位に対して0.05-0.9Vの範囲でCVを実施する。この時、スイープ速度は50mV/sとし、5サイクル実施する。 ・CVの水素吸着電気量(二重層領域から水素発生電流の立ち上がり直前の極大までの範囲)の電気量を、210 mC cm ⁻² を用いて電気化学的有効表面積に換算する。	
参考文献	Gilman, J. Electroanalytical. Chem. 7(1964)382. Biegler et al., J. Electroanalytical. Chem. 29(1971)269. 2010年度 触媒学会 燃料電池関連触媒研究会 参照触媒・評価法検討部会 「参照触媒評価結果の御報告」(日産自動車)	

定置用燃料電池の目標・開発課題・劣化要因マップ・材料評価方法の提案

FCCJ 定置用膜・触媒・MEA WG

青木努(東芝FCP)、福永明彦(ENEOSセルテック)、辻庸一郎(パナソニック)、^{*}浜田陽(JXエネルギー)

*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。

提案項目

本提案は、下記6項目からなる。

- ・ 作動環境（Ⅳ-1）
- ・ 電解質膜目標性能・耐久性評価（Ⅳ-2-1、Ⅳ-2-2）
- ・ 触媒耐久性（Ⅳ-3-1、Ⅳ-3-2）
- ・ MEA耐久性（電解質膜、触媒）（Ⅳ-4-1、Ⅳ-4-2）
- ・ 定置用燃料電池の運転モードと劣化要因（Ⅴ-1）
- ・ 触媒耐久性評価方法（Ⅵ-1-1、Ⅵ-1-2、Ⅵ-2）

触媒、電解質膜に求められる仕様で、自動車用と共有できる項目は目標、および評価手法を自動車用と共通とした。

Ⅳ-1 発電環境（定置用PEFC作動環境）

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。

「低湿度化」、「高温化」

分類	No	項目	2015	2020～
作動条件	1	セル作動温度 (始動含む。冷媒出口温度)	80～90℃	約 90℃
	2	作動ガス入り口 下限相対湿度	加湿器レス※1	加湿器レス※1
	3	作動ガス出口圧力 (kPa:絶対圧)	100	100
耐久性	1	運転時間	60,000h	90,000h
	2	起動停止	4,000回	4,000回

※1 アノード入り口改質ガスはRH30-40%程度を想定

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。

IV-2-1 電解質膜目標性能

- ・各年代の定置用燃料電池システムに使用する電解質膜に要求される特性として、電解質膜のプロトン輸送抵抗などの目標値を設定した。
- ・代表的な評価方法は、燃料電池車用に準じる(III-1に記載)。

分類	No	項目		2015	2020～
材料特性	1	プロトン輸送抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)*	測定条件	80℃, RH40%**	90℃, RH30%**
			目標値	0.10以下	0.10以下
	2	ガス透過性@80℃, 95%RH ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$)	酸素	(1-9) * 10 ⁻⁹ 以下	(1-9) * 10 ⁻⁹ 以下
			水素	(1-9) * 10 ⁻⁸ 以下	(1-9) * 10 ⁻⁸ 以下
	3	水蒸気透過性@80℃ 平均RH30%(25-35%) ($\text{g cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$)	水蒸気透過	データ測定し、標準電解質膜*** に対して比較のこと	
	4 参考	軟化点(ガラス転移点)			
	5 参考	体積膨張率			

* プロトン輸送抵抗=1/(プロトン伝導度/膜厚)。

** いずれもアノードは改質ガスに含まれる水分を考慮、カソードは加湿器レスを想定。

*** 標準電解質膜:Nafion NR211 (DuPont)。

IV-2-2 電解質膜耐久性

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)を自動車用と共通で設定。

分類	No	試験項目		評価項目	2015	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	95%以上	95%以上
				プロトン電導度残存率	95%以上	95%以上
				引張強度、伸び残存率	95%以上	95%以上
				イオン溶出特性 (F ⁻ , SO ₄ ²⁻)	標準電解質膜に対して比較のこと	
	2	化学耐性	H ₂ O ₂ ガス暴露試験		標準電解質膜に対して比較のこと	
構造安定性	3	膨潤耐性	湿度サイクル試験 0(dry)～100%RH、 @80℃	水素クロスオーバー電流 (リーク増加なし)	4000サイクル以上	4000サイクル以上

IV-3-1 触媒耐久性 (カソード)

- ・ 定置用触媒の目標性能は自動車用に準じるものとするが、耐久性はIV-1に示す運転時間、起動停止回数を満足することとする。
- ・ カソード触媒の耐久性評価方法は、自動車用と共通とする。
- ・ 本評価は材料単体を評価するもので、RDE*またはチャンネルフロー電極(VI-1-1)を用い、VI-1-2の電位変動パターンで実施することを基本とする。
- ・ 耐久性評価目的と項目はI-3-2に示されるものと共通とし、評価方法詳細はIII-2に示される方法とする。

* RDE(Rotating disk electrode) 法:回転ディスク電極法

IV-3-2 触媒耐久性 (アノード)

- ・ 触媒耐久性(アノード)の試験項目は、下記の目的で設定した。
- ・ 本評価は、材料単体(RDE*) またはチャンネルフロー電極(VI-1-1)を用い、VI-1-2の電位変動パターンで実施することを基本とする。
- ・ 触媒の耐久性評価方法は定置用VI-1-2に示される方法による。

分類	試験項目		目的
触媒耐久性 評価	電位 サイクル 試験	起動停止:0.05～ 1.0V vs. RHE. 25℃	・水素酸化活性、活性表面積の評価 ・CO酸化活性の評価
		負荷応答:0.05～ 0.4V vs. RHE. 25℃	

* RDE(Rotating disk electrode) 法:回転ディスク電極法

IV-4-1 MEA耐久性（電解質膜・カソード触媒）

- ・ MEAによる電解質膜およびカソード触媒の耐久性評価は、自動車用と共通とする。
- ・ 耐久性評価目的と項目はⅠ-4-1に示されるものと共通とし、評価方法詳細はⅢ-3 に示される方法とする。
- ・ 定置用触媒の目標性能は自動車用に準じるものとするが、耐久性はⅣ-1に示す運転時間、起動停止回数を満足することとする。

IV-4-2 MEA耐久性（アノード触媒）

- ・ MEA 耐久性(アノード触媒)の試験項目は、下記の目的で設定した。
- ・ MEAの耐久性評価方法は定置用Ⅵ-2に示される方法による。

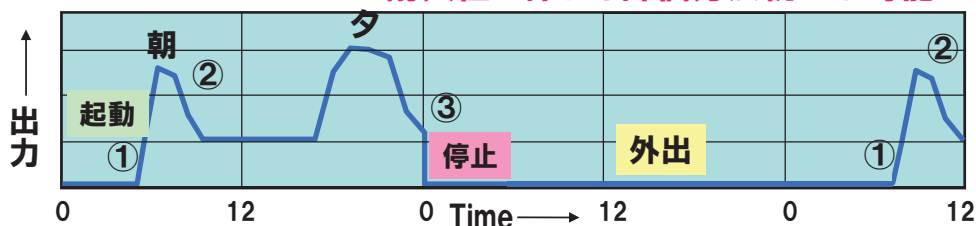
分類	試験項目		目的
触媒耐久性 評価	起動停止 試験	アノード電位： 0.05～1.0V vs. RHE. 50℃、100％RH	合金劣化評価 耐CO性維持 の評価
	長期停止 試験	アノード電位： 1.0V vs. RHE. 25℃、100hr	

* 25℃評価のときの湿度は特に定めないが好ましくはフル加湿とする。

V-1 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	対応運転モード
①	起動	カソード高電位 電位変動	カーボン担体腐食 ⇒ 出力低下 Pt 粗大化、溶出 ⇒ 出力低下	空気導入
②	運転	$H_2O_2 \Rightarrow OH^*$ 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 触媒被毒 ⇒ 出力低下 (Pt 粗大化、溶出 ⇒ 出力低下) (Ru溶出 ⇒ 耐CO性低下)	無負荷(OCV) (通常防止保護あり) 設置環境依存 燃料欠乏 (通常防止保護あり)
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	停止中(特に長期) (通常防止保護あり)

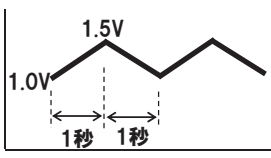
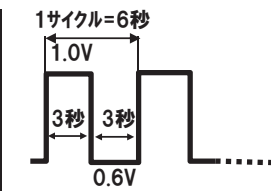
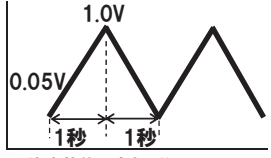
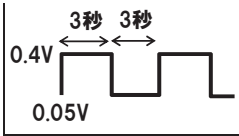
VI-1-1 触媒耐久性評価方法 [ハーフセルによる触媒耐久性評価]

回転ディスク電極測定装置または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(III-2-3参照)。

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。	【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
回転ディスク電極測定装置 出典: 藤島昭ら編「電気化学測定法(下)」, 技報堂出版 (1984) 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)		

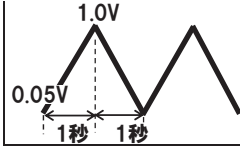
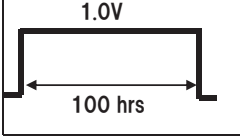
VI-1-2 触媒耐久性評価方法 [ハーフセル電位サイクル条件と評価試験]

MEA試験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】 0.1M HClO₄ : N₂飽和 電位範囲: 1.0V ⇄ 1.5V※¹ 温度: 25℃(室温)  ※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】 0.1M HClO₄ : N₂飽和 電位範囲: 0.6V ⇄ 1.0V 温度: 25℃(室温) 	(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】 0.1M HClO₄ : N₂飽和 電位範囲: 0.05V ⇄ 1.0V※² 温度: 25℃(室温)  ※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】 0.1M HClO₄ : N₂飽和 電位範囲: 0.05V ⇄ 0.4V 温度: 25℃(室温) 	(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) ・酸化開始電位、酸化電量を解析/評価

VI-2 触媒耐久性評価方法 [MEA電位サイクル条件とアノード評価試験]

定置用の起動/停止、長期放置時を想定し試験条件を設定。

	試験条件	評価試験
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 50℃、100%RH 電位範囲: 0.05V ⇄ 1.0V  注)電位サイクル中の電流をモニターのこと。 【長期停止試験】 カソード(対極/参照極): 水素 アノード: 窒素 25℃ 保持電位: 1.0 V 保持時間: 100 hr  注1) 電位保持中の電流をモニターのこと。 注2) 25℃評価のときの加湿は特に定めがないが好ましくはフル加湿とする。	診断試験項目 (a) IV測定 (耐CO性の測定) 70℃で実施 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、50 ppmの3段階、ブリードエアなし。CO濃度を変えたら12時間以上安定のこと。) 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。 ④IV特性測定時の各電流保持時間を明記のこと(5分以上を推奨)。 (b) CV (電極表面積変化測定) 25℃で実施 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。 (c) COストリッピングホルタンメトリー (CO酸化活性測定) 70℃で実施 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 @5 mV/s) ・酸化開始電位、酸化電量を解析/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

まとめと今後の課題

- 自動車用ならびに定置用燃料電池への適用を目指した電解質膜・触媒の耐久性評価方法の改訂版を提案した。
- 本評価方法に関しては、2010年時点での知見に基づくものである。
- 本提案の評価方法の妥当性については、取組みが進められているNEDOプロジェクトを始めとした多くの研究開発成果を基に判断し、必要に応じて適宜改善していく予定である。



本内容についてのご照会は、下記までお問い合わせ下さい。

燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ)

電話：03-5979-7355 E-mail: info@fccj.jp