新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 基盤技術開発「セル評価解析の共通基盤技術」

# セル評価解析プロトコル

# 平成24年12月

学校法人 大同学園 学校法人 立命館 国立大学法人 東京工業大学 一般財団法人 日本自動車研究所

# - 目次 -

		頁
セル	>評価解析プロトコル刊行の主旨	2
FCC	CJ推奨プロトコルとの整合	2
セル	✓評価解析試験一覧	3
標準	■材料とMEA仕様	4
標準	・ ■セルの仕様と使い分け	5
少量	量試料評価用 1cm×1cmセルと発電評価装置	6
電解	発質膜評価用 3cm×5cmセルと発電評価装置	7
スケ	ールアップ用試作材料評価 JARI 標準セル	8
標準	<sup>国</sup> 材料によるMEA作製法および性能値の例	9
セル	ν評価解析プロトコル	
1.	コンディショニング方法	10
2.	I-V測定方法と過電圧分離解析方法	11
	実施例 1-V測定と過電圧分離解析	12
3.	ECA測定方法	13
4.	クロスオーバー電流測定方法	14
5.		15
~	美施例 URR活性測定と質重活性の昇山	16
ю.	電位リイクル(起動停止) 試験力法  宇族例 記動停止措格電位サイクル試験	17
7	実施例 起動庁工候衆电位サイブル試験 雷位サイカル(負荷応答)試験方法	10
1.	電位ションル(気何心音) 武家ガム 宇旃伽 記動信止横擬電位サイクル試験	19 20
8	高雷位(OCV)保持試験方法	20
9.	湿度サイクル試験方法	22
10.	RDEによる触媒のORR活性評価方法	23
セル	∠評価解析の進め方	24
謝辞	辛·問い合わせ先	25

### セル評価解析プロトコル刊行の主旨

NEDO事業では、固体高分子形燃料電池(PEFC)の低コスト化(高性能化)、高耐久化を目指し、日本国内の 種々の研究機関において、様々なコンセプトに基づいた新しい触媒材料、電解質材料の研究開発を進めてきており ます。これら多数の新材料が、セルとして評価した場合、どのようなポテンシャルを有し、将来どのような形で実を結 ぼうとしているのかを知りたいという、日本の産業界、とりわけ自動車産業界の要望の下に「セル評価解析の共通 基盤技術」"セル評価プロジェクト"は平成22年度に立ち上げられました。

一方、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)は、平成19年(平成23年改訂)MEA材料の開発促進の必要性から、 "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"を小冊子として発行して、共通の評価方法・プロ トコルの採用を提案してきました。しかし、FCCJが推奨するPEFC評価方法・プロトコルを汎用のものとするには、 実際に多くの開発材料をMEAの形とし、セルに組み、共通の試験法によって発電することができる評価機関が必要 でした。セル評価プロジェクト発足の契機はまさにその点にあったということができます。

過去2年間のセル評価プロジェクトの活動の中で、新規材料のMEA化技術、発電をメインとしたセルとしての評価 技術(方法)の確立をめざし、研究開発を推進してまいりました。今回その成果である、PEFCに用いる触媒材料、 電解質材料のセル評価方法・プロトコルをまとめて、小冊子"セル評価解析プロトコル"として発行することといたしま した。

"セル評価解析プロトコル"刊行の狙いは、多くのPEFC材料開発者にセル評価プロジェクトが行っている評価手法 を公開することによって、各機関で測定されたデータを他機関のデータと横並び比較をするために役立てていただ きたいという点にあります。そして、多くの材料開発者からNEDOセル評価プロジェクトに材料を提供していただき、 その評価結果をセル評価プロジェクトから開発者の方々へ有益な情報・知見としてフィードバックすることにより、日 本の触媒材料および電解質材料開発が大きく加速されることが、本プロジェクトの願いでもあります。

本冊子が産・学・官各方面での研究開発の活性化の契機となれば幸甚です。

平成24年12月10日 NEDO「セル評価解析の共通基盤技術」 プロジェクトリーダー 大丸 明正

### FCCJ推奨プロトコルとの整合



平成23年1月に燃料電池実用化推進協議会(以下FCCJ)より「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」が発表された。

セル評価プロジェクトではFCCJが推奨する評価方法を検証し、セル 評価解析での有効性を確認した上で評価解析プロトコルとして決定した。 また、FCCJの試験条件の記載が充分でないものについては、セル評価 プロジェクト内部で評価プロトコルを策定し、検証実験の結果をFCCJと ともに検討する過程を経て、評価手法の決定に至った。

したがって、本冊子に記載のプロトコルはFCCJとの整合性をとりつつ 決定されたものである。

新規材料の評価プロトコルおよび標準セルの構造に関しては現在も 改良検討を継続中であり、今後も必要に応じて改訂を加えていく予定で ある。

### セル評価解析試験一覧

·本冊子における「プロトコル」とは、セル評価の中で行われる一連の試験の作業手順を意味する。

・セル評価試験は原則として標準MEA材料と標準セルを使用して行う。アノード、カソードに標準触媒 (TEC10E50E)、電解質膜に標準膜(NR211またはNR212)を用いたMEAの初期性能および耐久性能を新 規開発材料の性能評価の目安とする。

・セル評価の試験開始に当っては一定の条件に従った<u>コンディショニング(</u>慣らし運転)を実施する。

・新規開発カソード触媒を評価する場合には、アノードに標準触媒(TEC10E50E)を用い、電解質膜に標準膜 (NR211またはNR212)を用いたMEAを作製する。触媒性能の重点評価項目は<u>I-V特性、ORR活性、ECA</u>の 3つである。I-V測定においては、得られた測定値の過電圧分離によって活性化、抵抗、拡散の各要因による 電圧低下の解析を行う。

・白金系触媒の評価においては、回転電極(RDE)を用いた<u>触媒単体の評価</u>を実施する。新規開発触媒の ECAを測定し、標準触媒(TEC10E50E)のECAの測定値と併記する。また、RDEによる触媒単体のECA測定 値とMEA状態でのECA測定値を比較することによって触媒(Pt)の有効利用率を算出し、電極作製状態の良 否を推定する。ただし、非白金系の触媒に対してはこの限りではない。

・新規開発電解質膜を評価する場合には、アノード、カソードともに標準触媒(TEC10E50E)を用いたMEAを 作製する。膜性能の重点評価項目は水素のクロスリーク(クロスオーバー電流)である。

・電解質膜の初期性能評価としてI-V測定、水素クロスリーク測定を実施し、必要に応じてECA測定、ORR活性測定を実施する。

・触媒の耐久性評価としては、白金触媒の加速劣化を意図した<u>負荷応答模擬電位サイクル試験</u>と、カーボン 等担体の加速劣化を意図した<u>起動停止模擬電位サイクル試験</u>を実施する。

・電解質膜の耐久性評価としては、ラジカル等による膜の化学的劣化を見る高電位(OCV)保持試験と、膨張 収縮による膜の機械的劣化を見る<u>湿度サイクル試験</u>を実施する。

・以上の試験項目のそれぞれに対し、下表の番号のプロトコルを定める。

必須実施項目

必要に応じて実施する項目

	プロトコル 番号	触媒		電解質膜	
試 駛 名		初期性能	耐久性	初期性能	耐久性
MEAのコンディショニング	1				
I-V測定	2				
ECA測定	3				
水素クロスリーク測定	4				
ORR活性測定	5				
電位サイクル試験(起動停止模擬)	6				
電位サイクル試験(負荷応答模擬)	7				
高電位保持試験	8				
湿度サイクル試験	9				
RDEによる触媒単体の評価	10				

# 標準材料とMEA仕様

セル評価解析を行うに当っては、性能評価の基準となる材料を選定し、触媒、電解質膜、アイオノマー、ガス拡散層(GDL)の標準材料とした。また、これらの標準材料を用いてMEAを作製する際の仕様の目安となる値を設定し、 MEAの標準仕様とした。以下に標準材料および標準仕様とその選定理由を示す。

項目	選定した標準材料・標準仕様およびその選定理由		
触媒種	・田中貴金属工業 品番:TEC10E50E (白金担持率46~50wt%) ・FCCJで標準触媒とされていることにより選定。		
Pt 担持量	・アノード、カソードともに 0.3 mg/cm <sup>2</sup> ・セル評価プロジェクトでMEA作製に汎用的に使用され、実績のある数値を適用。		
アイオノマー(電解質溶液)	・DuPont 品番:Nafion D520またはD2020 ・自動車業界で標準とされていることにより選定。		
アイオノマー / カーボン重量 比	・1.0 ・セル評価プロジェクトでMEA作製に汎用的に使用され、実績のある数値を適用。		
電解質膜	·DuPont 品番:Nafion NR211(t 25μm)またはNR212(t 50μm) ·NR211はFCCJで標準膜とされていることにより選定。 評価対象膜が厚い場合にはNR212も比較標準とする。		
ガス拡散層	・SGLカーボン 品番∶SGL24-BCH ・GDL製造時点で均質に撥水処理が施されており、またMPL層が均質に付けられて いること、そして汎用的に入手可能であることにより選定。		

#### 参考資料

·平成23年1月刊行「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」燃料電池実用化推進協議会 p.6「 -2-1 電解質膜目標性能」「 -2-2 電解質膜耐久性」、p.7「 -3-1 触媒目標性能」

p.20 · -3 MEA評価方法(電解質膜、触媒)」

·平成22年度NEDO中間年報

固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 基盤技術開発 / セル評価解析の共通基盤技術

·平成17~平成21年度NEDO成果報告書「燃料電池性能評価法の標準化(性能WG\_MEA 耐久評価法活動成果報告)」

・田中貴金属販売株式会社ホームページ>製品一覧>F-4固体高分子形燃料電池(PEFC)用電極触媒 http://pro.tanaka.co.jp/products/group\_f/f\_4.html

· DuPont ホームページ Nafion Dispersions 解説 http://www2.dupont.com/FuelCells/en\_US/assets/downloads/dfc103.pdf

<sup>.</sup> DuPont ホームページ NR211 and NR212 解説

http://www2.dupont.com/FuelCells/en\_US/assets/downloads/dfc201.pdf

·SGL GROUP THE CARBON COMPANY ホームページ SIGRACET 解説

http://www.sglgroup.com/cms/international/products/product-groups/su/fuel-cell-components/index.html?\_locale=en

### 標準セルの仕様と使い分け

セル評価解析で使用する標準セルは、以下の考え方に基づき使い分けを行う。

(1) 1cm × 1cm電極用サーペンタイン流路セル【少量の新規開発材料評価】

大学等の実験室で新たに開発されるMEA材料は、数10mgの触媒のようにサンプル量が限られてい る場合が多い。このような少量サンプルのセル評価を行なうため、1cm × 1cmの小型電極を付けた MEAを作製し、このMEAに対応可能な専用セルを使用する。

3本のサーペンタイン型流路構造のセルを使用し、燃料および酸化剤の利用率2%、相対湿度100% での評価を基本とする。これらの設定により材料自体の特性に起因する発電性能を見ることができる。 本冊子ではこのセルを1cm×1cmセルと記載する。

(2) 3cm × 5cm 電極用直線流路セル【電解質膜の耐久性評価】

電解質膜の評価においては化学的劣化および機械的劣化に対する耐久試験がもっとも重要である。 後述の高電位保持試験や湿度サイクル試験において、MEA上の反応場の分布による局所的な劣化 が先行すると、膜の耐久性を公正に評価することが困難となる。電解質膜の耐久性評価プロトコルの 策定過程でセル構造の検討を行なった結果に基づき、直線流路を有し電極面積3cm×5cmのセルを 電解質膜の耐久性評価に用いる。本冊子ではこのセルを3cm×5cmセルと記載する。

3cm×5cmセルでの高電位保持試験においては電極端部での局所的劣化を防ぐため、エッジシー ル材を使用する。また、3cm×5cmセルでの湿度サイクル試験においては電解質膜自体の膨張収縮 の影響を現しやすくすることを目的としてセルの締め付け時には皿バネを使用しない。

(3) 5cm × 5cm 電極用JARI標準セル 【スケールアップ用試作材料評価】

JARI標準セルは1本のサーペンタイン型流路構造を有し、ガス流速が大きいこと、セルの入口から 出口まで分布のある反応場となっていること、背圧を生じやすいことなどの特徴により実際のPEFCス タック内で生じ得る現象を模擬する試験に適している。このことから、スケールアップ用試作材料につ いて、実際の運転条件に近い条件での評価を行うために、JARI標準セルを用いた発電試験(性能評 価および耐久性評価)を実施する。

JARI標準セルでの発電試験ではPEFCの実用条件に近い運転条件を用い、燃料および酸化剤の利用率も高い値(例えば Uf:70% Uox:40%)で試験を行う。本冊子ではこのセルを JARI標準セル と記載する。

参考資料

· 平成22年度NEDO中間年報

固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 / 基盤技術開発 / セル評価解析の共通基盤技術 ・「セル評価プロジェクト - 新規触媒材料の触媒活性および発電性能と課題 - 」

小林他 第52回電池討論会予稿集 講演番号3F16

·「セル評価プロジェクト - PEFC用電解質膜の耐久性評価プロトコルに関する研究 -」

大野他 第19回燃料電池シンポジウム予稿集 講演番号A3

"Study of fuel cell structure and heating method Development of JARI's standard single cell"
 Y.Hashimasa et.al, Journal of Power Sources 155 (2006) 182–189

・数100mg未満の触媒や数cm<sup>2</sup>程度の電解質膜といった少量開発品に対して作製される1cm×1cmの電極に対応可能なセルを使用する。このセルでの評価に必要な触媒量は最小限50mgである。
 ・1cm×1cmセルの発電評価には微少ガス流量対応可能な専用評価装置を使用する。
 ・1cm×1cmセルでの発電評価は燃料・酸化剤の利用率を低くし、高加湿条件で実施する。

1cm×1cmセル仕様		
項目	仕 様	
流路形状	サーペンタイン流路 3本	
流路幅・リブ幅	アノード側、カソード側ともに 流路幅0.5mm、リブ幅0.55mm	
流路深さ	アノード側、カソード側ともに 0.3mm	
MEA電極寸法	1cm × 1cm	
締め付け用ボルト穴数	6	

1cm×1cmセル専用発電評価装置仕様			
項目	仕 様 (制御方式・レンジ・精度)		
ガス供給	マスフローコントローラー2個による切替え、温度補正および圧力補正あり。 流量精度 ±1%以内、 ガス圧 300kPa-Gまで可 ·水素 1段目1~50NmL/min 2段目50~1000NmL/min ·空気 1段目1~100NmL/min 2段目100~2000NmL/min		
ガス加湿	バブリング方式 セル入口で露点温度精度±1 以内		
セル加熱	60~130 の範囲を精度±1.0 以内で制御		
電子負荷	電流:MAX5~10A 電圧:0~3V		



・電解質膜の初期評価試験、OCV試験、湿度サイクル試験に用いる3cm×5cm角の電極に対応可能なセルを使用する。 ・3cm×5cm セルの湿度サイクル試験には迅速に湿度を変えることが可能な専用評価装置を使用する。

3cm×5cm セル仕様			
項目	仕 様		
流路形状	直線平行流路 16本		
流路幅・リブ幅	アノード側、カソード側ともに 流路幅1.0mm、リブ幅1.0mm		
流路深さ	アノード側、カソード側ともに 0.5mm		
MEA電極寸法	3cm × 5cm		
締め付け用ボルト穴数	6		

電解質膜評価専用発電評価装置仕様 (高電位保持試験対応)			
項目	仕 様 (制御方式・レンジ・精度)		
ガス供給	流量精度 ±1%以内、 ガス圧 300kPa-Gまで可 ·水素 3~1500 NmL/min ·空気 6~3000 NmL/min		
ガス加湿	ガス加湿 バブリング方式 セル入口で露点温度精度 ±1 以内		
セル加熱	60~130 の範囲を精度±1.0 以内で制御		

電解質膜評価専用発電評価装置仕様(湿度サイクル試験対応)			
項目	仕 様 (制御方式・レンジ・精度)		
ガス供給	流量精度 ±1%以内、 ガス圧 300kPa-Gまで可 ·水素 3~1500 NmL/min ·空気 6~3000 NmL/min		
ガス加湿	ガス加湿 加湿/ドライ、高加湿/低加湿の自動切り替えが可能(下図参照)		
セル加熱	60~130 の範囲を精度±1.0 以内で制御		



3cm×5cmセルのガス流路



湿度サイクル試験装置の構造

# スケールアップ用試作材料評価 JARI 標準セル

・電極面積5cm×5cm、膜面積8cm×8cmのMEA化が可能な量を確保できる材料に対してJARI標準セルを使用する。尚、JARI保有装置で触媒ペーストを作製するための標準触媒の必要量の目安は2gである。 ・JARI標準セルはサーペンタイン型ガス流路構造に起因する反応場の分布を有し、実際のスタック内部で生じる 種々の現象を模擬できる効果がある。JARI標準セルでの発電評価試験条件は実際のスタックでの使用条件に近い利用率・加湿条件で実施する。

JARI標準セル仕様			
項目	仕 様		
流路形状	サーペンタイン流路 1本		
流路幅・リブ幅	アノード側、カソード側ともに 流路幅1.0mm、リブ幅1.0mm		
流路深さ	アノード側、カソード側ともに 1.0mm		
MEA電極寸法	5cm × 5cm		
締め付け用ボルト穴数	12		



JARI標準セルのガス流路

JARI標準セルの組付け状態

JARI標準セルは汎用的な発電評価装置に対応可能であり、特殊仕様の評価装置を必要としない。

# 標準材料によるMEA作製法および性能値の例

·評価対象となる新規材料のMEA作製法については標準材料を用いたMEAの作製手法を基本とし、特性変化に対応 して触媒インク組成、インク混合、ホットプレスなどの条件を修正し、適正化を図る。

標準材料(触媒:TEC10E50E、膜:NR211またはNR212)でのMEA作製法概要			
触媒インク構成 触媒、水・アルコール混合分散媒、Nafion液、必要に応じて増粘剤			
触媒インク混合法	(触媒2g以上/バッチ) ボールミルまたはビーズミル (触媒50~100mg/バッチ) ビーズ式撹拌器		
電極形成法 転写法: ホットプレス温度130~160			



遊星式ボールミル



インク塗布用バーコーター



インクが塗布されたシート



転写用ホットプレス

MEAの発電性能は作製条件によっても変化するため、下記性能は参考値として見ていただきたい。

標準材料(触媒:TEC10E50E、膜:NR211またはNR212)を用いたMEAの性能値の例				
評価セル	1cm×1cmセル	JARI標準セル		
標準触媒	田中貴金属工業	TEC10E50E		
標準電解質膜	DuPont Nafion NR211(t 25 µ m)			
標準ガス拡散層	SGLカーボン SGL24-BCH			
I-V電圧 @ 0.2A/cm <sup>2</sup>	0.78V	0.78V		
I-V電圧 @ 1.0A/cm <sup>2</sup>	0.67V	0.61V		
ECA @ 80	76 m²/g-Pt	65 m²/g-Pt		
質量活性 @ 0.9V	68 A/g-Pt	106 A/g-Pt		

# セル評価解析プロトコル 1. コンディショニング方法

	1cm×1cmセル	3cm×5cmセル	JARI標準セル
H <sub>2</sub> 流量 燃料(H <sub>2</sub> )利用率	139 NmL/min 5%@1A/cm <sup>2</sup>	418 NmL/min 5%@0.2A/cm <sup>2</sup>	249 NmL/min 70%@1A/cm <sup>2</sup>
Air 流量 酸化剤(Air)利用率	332 NmL/min 5%@1A/cm <sup>2</sup>	997 NmL/min 5%@0.2A/cm <sup>2</sup>	1.04 NL/min 40%@1A/cm²
セル温度	80	80	80
アノード露点 (相対湿度)	75 (RH 81%)	80 (RH 100%) or 65 (RH 53%)	77 (RH 88%)
カソード露点 (相対湿度)	75 (RH 81%)	80 (RH100%) or 65 (RH 53%)	60 (RH 42%) (標準MEAの場合)
発電保持条件	0.5V 20h	0.5V 20h	1000 mA/cm <sup>2</sup> V 2mV/h になるまで
備考	コンディショニングは 0.5Vで20h保持を基本 設定とするが、材料特性 に応じて随時調整を行う。	湿度耐性の乏しい電解 質膜の場合、膜破れ防 止のために露点温度を 80 ではな〈65 とする。 材料特性に応じて随時 調整を行う。	標準MEAの場合の目安 は一晩(14~15時間)。 材料特性に応じて随時 調整を行う。

### 1cm×1cmセルによるコンディショニング(0.5Vで20h保持)の実施例



# セル評価解析プロトコル 2. I-V測定方法と過電圧分離解析方法

下記の条件に従って電流密度、セル電圧、セル抵抗を測定し、I-V特性から過電圧の分離解析を行う。

	1cm×1cmセル	3cm×5cmセル	JARI標準セル
燃料 $(H_2)$ 利用率	2%	5%	70%
酸化剤(Air)利用率	2% O <sub>2</sub> ゲイン測定は必要に応じて行う。	5% O₂ゲイン測定は必要に応じ行う。	40% O2ゲイン測定は必要に応じ行う。
設定ガス圧力	常圧	常圧	常圧
セル温度	80	80	80
アノード露点 (相対湿度)	*80 (RH 100%)	40~80 (RH 16%~100%)	77 (RH 88%)
カソード露点 (相対湿度)	*80 (RH 100%)	40~80 (RH 16%~100%)	60 (RH 42%)
電流密度と保持時間	** 2,4,6,10,20,50,75,100 mA/cm <sup>2</sup> (各5min) 200,400,600,800,1000	25,50,75,100 mA/cm <sup>2</sup> (各5min)	25,50,75,100 mA/cm <sup>2</sup> (各5min) 200,400,600,800,1000
低電流密度から 高電流密度へシフト	200,400,800,800,1000, 1500,2000mA/cm <sup>2</sup> (各10min)	1200,400,800,800,1000, 1200 mA/cm <sup>2</sup> (各10min)	200,400,800,800,1000, 1200 mA/cm <sup>2</sup> (各10min)
備考	*80 未満の露点でも測定する。 (より高い!-V特性が見込まれる場合) ** 20mA/cm <sup>2</sup> 以上の電流密度 が確保できない新規触媒に対 応するため、2~10mA/cm <sup>2</sup> の 範囲でも測定を実施する。	膜性能の湿度依存性を評価 するため、露点温度を低湿 度から高湿度まで振った測 定を実施する。高温性能評 価としてセル温度100 、 露点温度70 も実施可能。	O <sub>2</sub> ゲイン測定時の O <sub>2</sub> 利用率は8.4%

IR-free 電圧 (V)

I-V測定結果を基に、下記の手法によって過電圧の分離解析を行う。

 $E_{rev(PH_2,PO_2,T)} = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2.303RT}{4 E}$ 理論起電圧 1.17 V (80 °C, H<sub>2</sub>/Air)  $\times \log \left[ \frac{\left( \frac{PH_2}{PH_2} \right)^2 \left( \frac{PO_2}{PO_2} \right)}{\frac{PH_2}{PO_2}} \right] = \frac{1}{2} \frac{1}$  $y = A \cdot Ln(x) + B$ \* 左の例では理論起電圧算出は上式に以下の値を適用した。 T=80 °C (353 K), (PH<sub>2</sub>/P\*H<sub>2</sub>)=1.0, (PO<sub>2</sub>/P\*O<sub>2</sub>)=0.21 加湿、加圧によりガス中の水素分圧、酸素分圧は変化するので正確に 理論起電圧を求めるには、その都度PH2およびPO2の値を計算する。 0.001 0.01 0.1 1.0 参考文献 Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, 電流密度 (A/cm<sup>2</sup>) Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm, Vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., p.597 (2003)

> 横軸電流密度(対数軸)、縦軸IR-free電圧としたTafelプロットを作成する。 低電流密度側で直線性がある3~4点の値から回帰直線の式を求める。 分析したいポイントの電流密度の値を式のxとして代入し回帰式上での電圧yを求める。 理論起電圧1.17 V\*とyの値との差 1.17-yを活性化過電圧とする。 分析したいポイントの電流密度(A/cm<sup>2</sup>)×内部抵抗値(··cm<sup>2</sup>)を抵抗過電圧とする。 電流密度xでの回帰式上での電圧yの値とIR-free電圧値との差を拡散過電圧とする。

#### |-V測定と過電圧分離解析 実施例

評価対象試料 (SAMPLE)				比較 標準詞	式料 (STD)		
測定電流 (A/cm²)	測定電圧 (V)	測定抵抗 ( <sup>,</sup> cm <sup>2</sup> )	IR-free 電圧 (V)	測定電流 (A/cm²)	測定電圧 (V)	測定抵抗 ( <sup>,</sup> cm <sup>2</sup> )	IR-free 電圧 (V)
0.001	0.886	0.113	0.886	0.003	0.924	0.107	0.924
0.026	0.735	0.109	0.738	0.026	0.861	0.105	0.864
0.051	0.697	0.108	0.703	0.051	0.833	0.101	0.838
0.101	0.650	0.105	0.661	0.101	0.803	0.100	0.813
0.201	0.588	0.099	0.608	0.201	0.765	0.095	0.784
0.301	0.543	0.094	0.571	0.301	0.735	0.096	0.764
0.501	0.474	0.089	0.519	0.501	0.684	0.091	0.729
0.701	0.424	0.080	0.479	0.701	0.637	0.090	0.700
1.001	0.364	0.075	0.439	1.001	0.565	0.089	0.654
1.501	0.240	0.071	0.347	1.501	0.369	0.088	0.502



1

抵抗過電圧

1.5

# セル評価解析プロトコル 3. ECA測定方法

	1cm×1cmセル	3cm×5cmセル	JARI標準セル
H <sub>2</sub> 流量	70 NmL/min	200 NmL/min	200 NmL/min
N <sub>2</sub> 流量	166 0 NmL/min (測定前に窒素遮断)	500 0 NmL/min (測定前に窒素遮断)	200 0 NmL/min (測定前に窒素遮断)
設定ガス圧力	常圧	常圧	常圧
セル温度	40 * 80	40 * 80	40 * 80
アノード露点 (相対湿度)	40 * (RH 100%) 80 (RH 100%) 耐久性評価試験の途中 診断としてのECA測定は	40 * (RH 100%) 80 (RH 100%) or 65 (RH 53%) 湿度耐性の乏しい電解質 膜の場合、露点温度を	40 * (RH 100%) 80 (RH 100%) 耐久性評価試験の途中 診断としてのECA測定は
		80 ではな〈65 とする。	
走查条件	窒素遮断後に	こ0.05~0.9Vの間を50mV/sで	5回走査する。
ECA算出方法	走査5回目の水素吸着電気量を測定し、210 µ C/cm <sup>2</sup> の値を用いてECAに換算する。ただし、吸着電気量と脱着電気量がほぼ等量と見なされる場合には脱着電気量からECA を算出してもよい(下図参照)。		
* 40 でのECA測定	ECAは測定温度によって変化するため、RDEで測定されたECAとMEAのECAとの比較からPtの利用率を算出する場合には、RDEの測定条件(25)に近い40 での測定と実セル運転条件に近い80 での測定の両方を行う。		



測定例

カソードPt担持量	0.39	mg/cm <sup>2</sup>
セル面積	1.00	cm <sup>2</sup>
面積換算電気量	2.10 × 10 <sup>-4</sup>	C/cm <sup>2</sup>
5回目脱着電気量	5.83 × 10 <sup>-2</sup>	С
Pt 表面積	278	cm <sup>2</sup>
ECA	71.2	m²/g-Pt
5回目吸着電気量	6.01 × 10 <sup>-2</sup>	С
Pt 表面積	286	cm <sup>2</sup>
ECA	73.4	m²/g-Pt

参考資料: 「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」p.21 -3-2 平成23年1月 燃料電池実用化推進協議会発行

"Pt Utilization Analysis Using CO Adsorption"
 K. Shinozaki, T. Hatanaka, and Y. Morimoto, ECS Transactions, 11 (1) 497-507 (2007)

# セル評価解析プロトコル 4. クロスオーバー電流測定方法

	1cm×1cmセル	3cm×5cmセル	JARI標準セル
H <sub>2</sub> 流量	70 NmL/min	200 NmL/min	200 NmL/min
N <sub>2</sub> 流量	166 NmL/min	500 NmL/min	200 NmL/min
設定ガス圧力	常圧	常圧	常圧
セル温度	80	80	80
アノード露点 (相対湿度)	80 (RH 100%)	80 (RH 100%) 耐湿性が乏しい膜の場合	80 (RH 100%)
カソード露点 (相対湿度)		65 (RH 53%)	
電位スイープ範囲・速度	0.2~0.5V vs. RHE の範囲を低電位側から 0.5mV/s でスイープする。		
リーク電流の算出方法	0.2~0.5Vの電位間をスイープしたときに得られる電位/電流密度曲線の 0.4~0.5V 近傍の直線部を 0V まで外挿したときの切片の電流密度が クロスオーバー電流となり、傾きの逆数が電子抵抗(短絡抵抗)となる。		

測定例



クロスオーバー電流密度	2.17 mA/cm <sup>2</sup>
短絡抵抗	1 / 4.45 = 0.225 m · cm <sup>2</sup>

参考資料: 「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」p.17 -1-8 平成23年1月 燃料電池実用化推進協議会発行

# セル評価解析プロトコル 5. ORR活性測定方法

	1cm×1cmセル	JARI標準セル
燃料(H <sub>2</sub> )利用率	70 NmL/min (固定流量)	70%
酸化剤(O <sub>2</sub> )利用率	166 NmL/min (固定流量)	最大で 8.4%
設定ガス圧力	絶対圧150kPa または 常圧	絶対圧150kPa または 常圧
セル温度	8	0
アノード露点 (相対湿度)	80 (R	H 100%)
カソード露点 (相対湿度)	80 (R	H 100%)
電流密度と保持時間 高電流密度から 低電流密度ヘシフト	0 mA/cm <sup>2</sup> (O <sub>2</sub> 導入後2min) 1000, 200, 100, 80, 60, 40, 20 mA/cm <sup>2</sup> (各15min) 必要に応じて 10, 6, 4, 2 mA/cm <sup>2</sup> (各5min)	0 mA/cm <sup>2</sup> (O <sub>2</sub> 導入後2min) 1000, 200, 100, 80, 60, 40, 20 mA/cm <sup>2</sup> (各15min)



#### 参考資料

・「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」p.21 -3-2 平成23年1月 燃料電池実用化推進協議会発行

Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation,
 Edited by Matthew M. Mench, Emin Caglan Kumbur, T. Nejat Veziroglu,
 Academic Press (2011); p.156-159, 3.2.2. Specific (i<sub>s</sub>) and Mass Activity (i<sub>m</sub>)

ORR活性測定の前にプロトコル3およびプロトコル4の方法でECAとクロスオーバー電流密度(COC)を求める。 プロトコル5の方法でセルの電流、電圧、抵抗を測定する。

横軸を測定電流密度 + COC(対数軸)、縦軸をIR-free電圧としたTafelプロットを作成する。

低電流密度側で直線性がある3~4点の値から回帰直線の式を求める。

IR-free電圧0.9Vでの電流密度を回帰式から求める。0.9Vの値を得ることができない場合には、0.85Vまたは 0.8Vでの電流密度を求める。

IR-free 0.9Vでの電流密度をカソードの1cm<sup>2</sup>当り白金担持量で除して、白金1g当りの電流値を求め、質量活性の値とする。表示単位は A/g-Pt または A/g<sub>Pt</sub>とする。

IR-free 0.9Vでの電流密度を白金1cm<sup>2</sup>当りのECAの値で除して、白金1cm<sup>2</sup>当りの電流値を求め、面積比活性の値とする。表示単位は μ A/cm<sup>2</sup>-Pt または μ A/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>とする。

測定例

カソード触媒: Pt 担持量 0.30mg-Pt/cm<sup>2</sup>

ECA 73.4 m<sup>2</sup>/g-Pt

COC 2.17 mA/cm<sup>2</sup> = 0.00217 A/cm<sup>2</sup>

測定電流密度 (A/cm²)	測定電流密度 + COC(A/cm <sup>2</sup> )	測定電圧 (V)	測定抵抗 ( <sup>,</sup> cm²)	IR-free電圧 (V)
0.999	1.001	0.702	0.060	0.762
0.199	0.201	0.835	0.060	0.846
0.099	0.101	0.860	0.061	0.866
0.079	0.081	0.865	0.061	0.870
0.059	0.061	0.873	0.062	0.876
0.039	0.041	0.884	0.062	0.887
0.019	0.021	0.903	0.063	0.904

IR-free 電圧(V)



0.9Vでの	質量活性	= 0.024 / (3.0 × 10 <sup>-4</sup> ) = 80 A/g-Pt
	面積比活性	= $0.024 / (73.4 \times 3.0 \times 10^{-4})$ = $1.1 \text{ A/m}^2\text{-Pt}$ = $110 \mu \text{ A/cm}^2\text{-Pt}$

# セル評価解析プロトコル 6. 電位サイクル(起動停止)試験方法

・MEA化された触媒材料の耐久性評価の内、担体(主にカーボン)の劣化を加速させる「起動停止 模擬電位サイクル試験」を実施する。試験方法はFCCJ推奨プロトコルに従う。

起動停止模擬電位サイクル試験方法			
	1cm×1cmセル	JARI標準セル	
コンディショニング	プロトコル1.に記載のコンディショニングを行う。	プロトコル1.に記載のコンディショニングを行う。	
初期診断	プロトコル2.およびプロトコル3.に記載のI-V測 定およびECA測定を行う。	プロトコル2.およびプロトコル3.に記載のI-V測 定およびECA測定を行う。	
電位サイクル	An:H <sub>2</sub> 70NmL/min, Ca:N <sub>2</sub> 166NmL/min Tcell=80 ,Tda=Tdc=80 電位変動条件は下図の通り。	An∶H <sub>2</sub> 200NmL/min, Ca:N <sub>2</sub> 800NmL/min <sup>★</sup> Tcell=80 ,Tda=Tdc=80 電位変動条件は下図の通り。	
途中診断	プロトコル2.、プロトコル3.およびプロトコル5.に記載のI-V測定、ECA測定およびORR活性測定を 実施する。 試験開始後、500cycleで1回目の途中診断を行う。 次は1,000cycleで2回目の診断。以後、1,000cycleごとを目安として途中診断を実施する。		
試験終了条件	ECAの測定値が初期の50%以下となったとき。	または60,000cycle終了時点。	

\*カソード排気中CO2濃度の連続測定を行う場合には、カソードのN2流量は使用するCO2計の仕様に応じて変更する。



起動停止模擬電位サイクル

参考資料

「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」p.21 -3-3
 平成23年1月 燃料電池実用化推進協議会発行

- ・平成22年度および平成23年度NEDO中間年報 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 / 基盤技術開発 / セル評価解析の共通基盤技術
- ・「自動車用燃料電池MEAの耐久性評価(その1)起動停止試験」 日本自動車研究所 清水他、電気化学会第79回大会講演要旨集 p.442、3P10
- "Analysis of Durability of MEAs in Automotive PEMFC Applications" Randal L. Perry DuPont, 2012 Annual Merit Review Proceedings FC089, May 16, 2012 http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc089\_perry\_2012\_o.pdf
- "Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cellsby FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG" A.Ohma, K.Shinohara, A.Iiyama, T.Yoshida, and A.Daimaru ECS Transactions, 41 (1) 775-784 (2011)

# 実施例 起動停止模擬電位サイクル試験

起動停止模擬 電位サイクル数	ECA測定値 (m²/g-Pt)	ECA残存率 (%)
0	78.5	100
500	64.4	82
1000	55.0	70
2000	45.5	58
3000	40.8	52
4000	37.7	48



# セル評価解析プロトコル 7. 電位サイクル(負荷応答)試験方法

・MEA化された触媒材料の耐久性評価の内、白金触媒の劣化を加速させる「負荷応答模擬電位 サイクル試験」を実施する。試験方法はFCCJ推奨プロトコルに従う。

負荷応答模擬電位サイクル試験方法			
	1cm×1cmセル	JARI標準セル	
コンディショニング	プロトコル1.に記載のコンディショニングを行 う。	プロトコル1.に記載のコンディショニングを行う。	
初期診断	プロトコル2.およびプロトコル3.に記載のI-V 測定およびECA測定を行う。	プロトコル2.およびプロトコル3.に記載のI-V測 定およびECA測定を行う。	
電位サイクル	An:H <sub>2</sub> 70NmL/min, Ca:N <sub>2</sub> 166NmL/min Tcell=80 , Tda=Tdc=80 電位サイクル条件は下図の通り	An∶H <sub>2</sub> 200NmL/min, Ca:N <sub>2</sub> 800NmL/min Tcell=80 ,Tda=Tdc=80 電位サイクル条件は下図の通り	
途中診断	プロトコル2、プロトコル3.およびプロトコル5.に記載のI-V測定、ECA測定およびORR活性測定 を実施する。 試験開始後、500cycleで1回目の途中診断。次は1,000cycle で2回目の診断。 以降は1,000cycle間隔を目安とし、サイクル数の対数プロット上で等間隔となるようなサイクルで 途中診断を行う。		
試験終了条件	CV測定によるECAの値が初期の50%以下とな	こったとき。 または400,000cycle終了時点。	



負荷応答模擬電位サイクル

時間

#### 参考資料

- ・「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」p.22 -3-3 平成23年1月 燃料電池実用化推進協議会発行
- ・ 平成22年度および平成23年度NEDO中間年報

   固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 基盤技術開発 / セル評価解析の共通基盤技術
- ・「自動車用燃料電池MEAの耐久性評価(その2)負荷応答試験」 日本自動車研究所橋正他、電気化学会第79回大会講演要旨集 p.443、3P11
- "Analysis of Durability of MEAs in Automotive PEMFC Applications" Randal L. Perry DuPont, 2012 Annual Merit Review Proceedings FC089, May 16, 2012 http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc089\_perry\_2012\_o.pdf
- "Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cellsby FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG" A.Ohma, K.Shinohara, A.Iiyama, T.Yoshida, and A.Daimaru ECS Transactions, 41 (1) 775-784 (2011)

# 負荷応答模擬電位サイクル試験

負荷応答模擬 電位サイクル数	ECA測定值 (m <sup>2</sup> /g-Pt)	ECA残存率 (%)
0	79.4	100
500	72.2	91
1000	68.3	86
2000	57.2	72
4000	47.6	60
8000	38.1	48



・以下の方法で電解質膜の化学的劣化耐久性を評価する。

高電位保持試験方法	
セル組付け時の注意点	3cm×5cmセルでの高電位保持試験においては電極端部での局所的劣化を防ぐため、 エッジシール材を使用する。
コンディショニング	プロトコル1.に記載のコンディショニングを行う。
初期診断	プロトコル2.、3.、4.に記載のI-V、ECA、クロスオーバー電流を測定する。
高電位保持	アノード:H <sub>2</sub> 418 NmL/min*, カソード:Air 997 NmL/min* (3cm×5cmセル) * 電流密度0.2A/cm <sup>2</sup> での利用率5%に相当。 アノード:H <sub>2</sub> 0.829 NL/min, カソード:Air 0.829 NL/min (JARI標準セル) Tcell=90 , Tda=Tdc=61 (RH30%) 開回路電圧(OCV)で保持。
途中診断	50~100時間ごとにプロトコル4.に記載のクロスオーバー電流測定を行う。 必要に応じてプロトコル2.および3.に記載のI-V測定、ECA測定を行う。
フッ化物イオン濃度測定 (フッ素系膜対象)	途中診断の際に、アノードおよびカソード排水中のフッ素イオン濃度をイオンクロマトグ ラフで測定する。
試験終了条件	水素クロスリーク量が初期の10倍以上。または500時間到達時。

・高電位(OCV)保持試験は電解質膜の化学的な劣化を加速するための評価試験法であると考えられてきたが、 下図の例にも見られるように、水素クロスリーク量が初期クロスリークの10倍を越えるまでに2000時間以上を要 する場合がある。しかしながら、このようにクロスリークに関して高い耐久性を示す膜も、セルの内部抵抗は顕 著に増大することが判明しており、劣化が進んでいないわけではない。これらのことを鑑み、電解質膜の化学的 耐久性の評価プロトコルについては、今後も必要に応じて改訂を行う。



21

上記プロトコルによるNR211膜、NR212膜、炭化水素系膜の高電位(OCV)保持試験結果例 (3cm×5cmセルでの試験例) ・以下の方法で電解質膜の機械的劣化耐久性を評価する。

湿度サイクル試験方法	
セル組付け時の注意点	3cm×5cmセルでの湿度サイクル試験においては電解質膜自体の膨張収縮の影響を現しやすくすることを目的としてセルの締め付け時には皿バネを使用しない。 また、カーボン繊維による局所的劣化を防止するため、MPL付きのGDL(SGL24- BCHを推奨)を使用する。
コンディショニング	プロトコル1.に記載のコンディショニングを行う。
初期診断	プロトコル2.、3.、4.に記載のI-V、ECA、クロスオーバー電流を測定する。
湿度サイクル	アノード:Air 2,000NmL/min, カソード:Air 2,000NmL/min (3cm×5cmセル) アノード:N <sub>2</sub> 800NmL/min, カソード:N <sub>2</sub> 800NmL/min (JARI標準セル) Tcell= 80 , Wet:Tda=Tdc= 90 (RH 150%) 2min Dry:Tda=Tdc= Dry (RH 0%) 2min
途中診断	1000cycle(67h)ごとにプロトコル4.に記載のクロスオーバー電流測定を行う。 必要に応じてプロトコル2.およびプロトコル3.に記載のI-V測定、ECA測定を行う。
試験終了条件	水素クロスリーク量が初期の10倍以上。 または20,000cycle到達時。

・FCCJやDOEは、電解質膜の機械的な耐久性を評価する手法として湿度サイクル試験とそのプロトコルを提案して いる。しかし、その提案のプロトコルはセル構成や運転条件の詳細が規定されていなかったため、同じ電解質膜の評 価結果のばらつきが非常に大きかった。セル評価プロジェクトにおいて評価結果に及ぼすセル構成や運転条件など の影響度を評価した結果、セル構造としてはMPLおよび皿バネの有無による影響度が大きく、運転条件としては湿度 サイクル周期の影響が大きいことが明らかになった。これらの検討を踏まえ、上記試験方法を決定した。湿度サイク ルプロトコルについては、今後も必要に応じて改訂を行う。





・触媒材料単体としての電気化学的特性把握のため、回転電極(RDE)による評価を行う。

RDEによるECA測定・ORR活性評価法		
試験条件	試験温度 25   電解質 0.1M HCIO <sub>4</sub> 溶存ガス O <sub>2</sub> 飽和 電極回転速度 100, 400, 900, 1600, 2500 rpm	
試験手順	清浄に洗浄されたセル*に電解質液を注ぎ、セルを所定温度に保ちながらガラスセル内に窒 素をバブリングする。 *セル洗浄方法は下記FCCJ発行参考資料のp.19 -2-3を参照。	
	電極回転数ゼロの状態でCVを実施する。再現性のあるボルタモグラムが得られるまで繰り 返し実施し、ECAを求める。 CV条件: 0.05~1.20V, 50mV/s	
	30分間酸素をバブリングし、電解質液に酸素を飽和させる。	
	5水準の電極回転速度条件で10mV/sの対流ボルタンメトリーを実施し、0.9Vおよび0.85Vでの電流値を記録する。	
	Koutecky-Levich式を用いて物質移動(酸素拡散)補正を行ない、0.9Vと0.85Vでの質量活性(A/g-Pt)と面積比活性(µA/cm <sup>2</sup> )でORR活性を示す。	



0.9Vでの質量活性は3.25µgのPtに対し1.14<sup>-1</sup>mAであるから(1.14<sup>-1</sup>×10<sup>-3</sup>A) / (3.25×10<sup>-6</sup>g)= 270 A/g-Pt 0.9Vでの面積比活性は (270 A/g-Pt) / (81.4m<sup>2</sup>/g-Pt) = 3.32 A/m<sup>2</sup>-Pt = 332µA/cm<sup>2</sup>-Pt 0.85Vでの質量活性は3.25µgのPtに対し0.435<sup>-1</sup>mAであるから(0.435<sup>-1</sup>×10<sup>-3</sup>A) / (3.25×10<sup>-6</sup>g)= 708 A/g-Pt 0.85Vでの面積比活性は (708 A/g-Pt) / (81.4m<sup>2</sup>/g-Pt) = 8.70 A/m<sup>2</sup>-Pt = 870µA/cm<sup>2</sup>-Pt

参考資料

・「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」p.17 -2-1, p.19 -2-3 平成23年1月 燃料電池実用化推進協議会発行

平成23年1月 燃料電池美用化推進励議会先行

Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation
 Edited by Matthew M. Mench, Emin Caglan Kumbur, T. Nejat Veziroglu,
 Academic Press (2011); p.148-152, 3.1.1. Electrochemical Half Cells

# セル評価解析の進め方



### 謝 辞

本冊子は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の固体高分子形燃料電池実用化推進技術 開発事業の一環として作成されました。 関係各位の 多大なご協力に対し、厚く御礼申し上げます。

# 本冊子の内容に関する問い合わせ先

〒457-8530 名古屋市南区滝春町10-3 大同大学 燃料電池研究センター セル評価プロジェクト推進室 tel & fax 052-612-6144

