

自動車用燃料電池MEAの耐久性評価法の検討<sup>\*1</sup>

## Study of MEA Durability Test Protocols

橋正 好行<sup>\*2</sup>      松田 佳之<sup>\*2</sup>      今村 大地<sup>\*3</sup>  
 Yoshiyuki HASHIMASA      Yoshiyuki MATSUDA      Daichi IMAMURA

赤井 泉明<sup>\*3</sup>      佐々木 正史<sup>\*4</sup>  
 Motoaki AKAI      Masafumi SASAKI

## Abstract

A comparative study has been performed to evaluate the durability test protocols of MEAs proposed by FCCJ, USFCC and DOE. The protocols prescribe the methodology of the degradation analyses of polymer electrolyte fuel cell materials for automobile application. In the present study, we have investigated the performance degradation of MEAs under each test protocol by use of JARI's standard single cell, focusing on the durability of carbon support and the stability of Pt catalyst. The results show the carbon supports were degraded after each stability analysis of Pt. We found it essential to employ more durable catalyst supports to distinguish clearly between the effects of test protocols.

## 1. はじめに

燃料電池自動車の普及のためには燃料電池本体の性能・耐久性の向上, コスト低減などの課題がある。課題を解決するためには既存の材料を超える性能と耐久性, 低コストな材料を開発する必要がある。しかし新規材料の性能や耐久性を評価する共通の方法がないため, 各機関にて個別の方法を適用して開発材料が評価されている。自動車用燃料電池におけるMEA(膜/電極接合体)の劣化現象<sup>1-4)</sup>を再現させてその耐久性を把握する観点から, FCCJ(燃料電池実用化推進協議会), USFCC(US Fuel Cell Council), DOE(US Department of Energy)からMEAの耐久性評価法(MEA耐久性評価プロトコル)が提案されている。これらの評価方法は試験条件が異なるため, この違いが評価結果に及ぼす影響を把握し, 評価の妥当性や評価手法の統一に資するデータが必要である。そのため, (財)日本自動車研究所(以下, 「JARI」という)で

は, 市販の触媒や電解質膜を用いてMEAを作製し, JARI標準セル<sup>5)</sup>でMEAの耐久性評価を行った。さらに, 各プロトコルでの性能の低下挙動とMEAの劣化状態を調査した。本報ではカーボン担体, 触媒Ptの耐久性評価プロトコルについて検討した結果を報告する。

## 2. 試験方法

## 2.1 使用したMEAとセル

触媒には田中貴金属工業(株)製Pt/C触媒(TEC10E50E), 電解質溶液にはDuPont<sup>TM</sup>Nafion<sup>®</sup> DE2020, 電解質膜にはDuPont<sup>TM</sup>Nafion<sup>®</sup> 212を使用してMEAを作製した。両極の触媒層は同一仕様とし, Pt担持量の設定は両極ともに0.3mg/cm<sup>2</sup>とした。作製したMEAと拡散層ETEK LT-1300をJARI標準セルに組み試験に使用した。

## 2.2 試験方法と条件

セル温度80℃, 電流密度1,000mA/cm<sup>2</sup>, アノード露点77℃, 水素利用率70%, カソード露点65℃, 空気利用率40%の条件で十分に慣らし運転を行った後, 初期診断としてI-V(電流-電圧), CV(サイ

\*1 原稿受理 2010年6月2日

\*2 (財)日本自動車研究所 FC・EV研究部

\*3 (財)日本自動車研究所 FC・EV研究部 博士(工学)

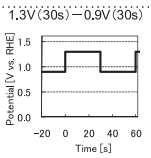
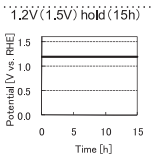
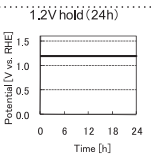
\*4 北見工業大学 機械工学科 工学博士

クリックボルタンメトリー), LSV(リニアスイープボルタンメトリー)測定を行った。その後各プロトコルに基づく耐久性評価試験を実施した。耐久性評価試験の途中や終了後にも、I-V測定やCV, LSV測定を行い、発電性能やECA(触媒の電気化学的表面积)、電解質膜のクロスリークを調査した。また、耐久性評価試験前後のMEAを走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、触媒の分布状態や粒径を調査した。CV測定はセル温度80℃、相対湿度95%で行った。アノード側を参照極兼対極とし、カソード側を作用極として範囲0.05V~1.2V、速度30mV/sの条件で電位走査し、5サイクル目のボルタモグラムの水素脱離電流からECAを求めた。また、耐久性評価試験中のカソード側の排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度を非分散型赤外分光計で計測した。

### 2.3 担体カーボンの耐久性評価試験

担体カーボンの耐久性(耐食性)を評価することを目的にFCCJ, USFCC, DOEから提案されている試験条件をTable 1に示す。FCCJプロトコルではセル出口圧力が指定されておらず大気開放とした。USFCCプロトコルについては、1.2Vの電位で実施した。

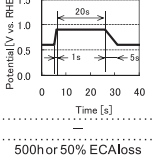
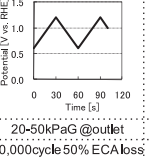
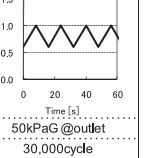
Table 1 Comparison of carbon corrosion test protocols

| Carbon Corrosion Test Protocols | FCCJ   | USFCC   | DOE   |
|---------------------------------|--|---|---|
| Temperature                     | 80℃  | 80℃   | 80℃   |
| Relative humidity               | 95%RH  | 100%RH  | 100%RH  |
| Fuel/Oxidant (anode / cathode)  | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>   | ←   | ←   |
| Potential                       | 1.3V(30s)-0.9V(30s)<br> | 1.2V(1.5V) hold(15h)<br> | 1.2V hold(24h)<br> |
| Pressure                        | ←  | 20-50kPaG @outlet   | 50kPaG @outlet  |
| End of life                     | 100hor 50% ECAloss   | 100hor 10% ECAloss  | 200h  |
| Diagnostics                     | ←  | CO <sub>2</sub> release, IV and ECA   | ←   |

### 2.4 触媒Ptの耐久性評価試験

触媒Ptの耐久性(安定性)を評価することを目的としてFCCJ, USFCC, DOEから提案されている試験条件をTable 2に示す。FCCJプロトコルではセル出口圧力が指定されておらず大気開放とした。USFCCプロトコルについては、酸化剤を空気、電位を下限0.6V上限0.96Vの矩形波とするプロトコルも指定されているが、今回は他のプロトコルと同様に窒素を用いた評価を行った。

Table 2 Comparison of catalyst stability test protocols

| Catalyst Stability Test Protocols | FCCJ  | USFCC   | DOE   |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Temperature                       | 80℃   | ←   | ←   |
| Relative humidity                 | 95%RH   | 100%RH  | ←   |
| Fuel/Oxidant (anode / cathode)    | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>  | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>  | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>  |
| Potential                         | 0.9V-0.6V<br> | 1.2V-0.6V(20mV/s) linear sweep<br> | 1.0V-0.6V(50mV/s) linear sweep<br> |
| Pressure                          | ←   | 20-50kPaG @outlet   | 50kPaG @outlet  |
| End of life                       | 500hor 50% ECAloss  | 30,000cycle 50% ECAloss   | 30,000cycle   |
| Diagnosis                         | ←   | IV and ECA  | ←   |

## 3. 試験結果

### 3.1 担体カーボンの耐久性評価試験結果

FCCJプロトコルでは300サイクルごとに、USFCCおよびDOEプロトコルでは15時間および24時間ごとに途中診断し、ECAが初期の40%程度になるまで耐久性評価試験を実施した。Fig. 1に各プロトコルでのECAの低下挙動を示す。今回比較したプロトコルの中ではFCCJプロトコルが最もECAの低下が早かった。

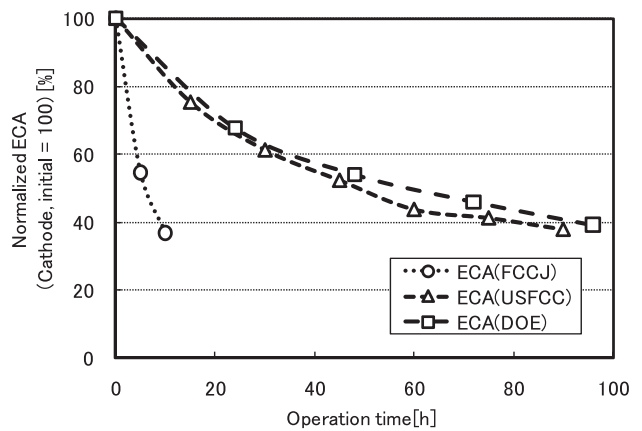


Fig. 1 Normalized ECA as a function of operation time

耐久性評価試験中に測定したカソード側の排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度から求めたCO<sub>2</sub>モル数の時間変化をFig. 2に示す。ECAの低下が早かったFCCJプロトコルのCO<sub>2</sub>放出速度が最も大きく、USFCCとDOEプロトコルでは同程度の速度であった。FCCJプロトコルの上限電位が1.3Vと他に比べて高いために担体カーボンの酸化が最も起こりやすい結果、Fig. 1のようにECAの低下が短時間で生じたと考えられる。

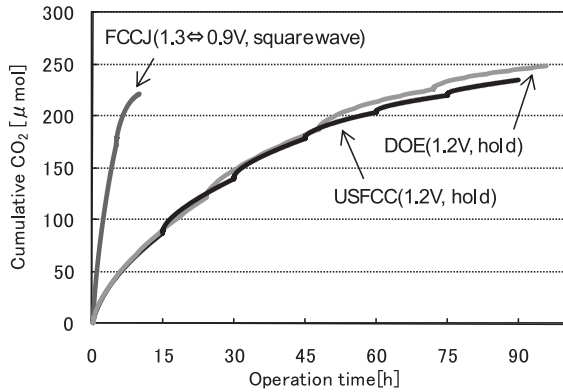


Fig. 2 Cumulative CO<sub>2</sub> as a function of operation time

FCCJとUSFCCプロトコルについて、耐久性評価試験に伴うI-V性能の変化をFig. 3に示す。試験サイクルに伴って性能が低下した。

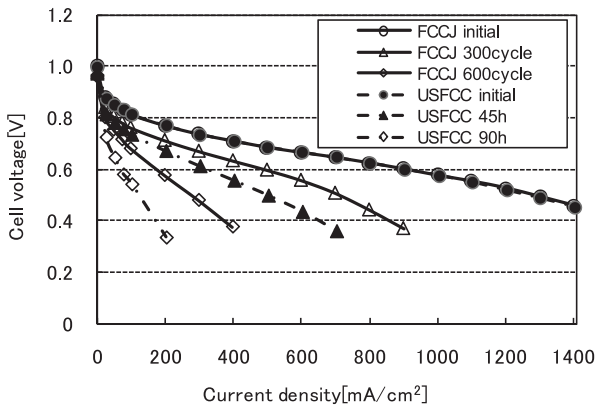


Fig. 3 Effect of carbon corrosion tests on I-V curves

セル抵抗を測定した結果をFig. 4に示す。サイクルに伴って抵抗が増大し、ガスの透過性も低下したことがI-V性能低下の原因と考えられる。

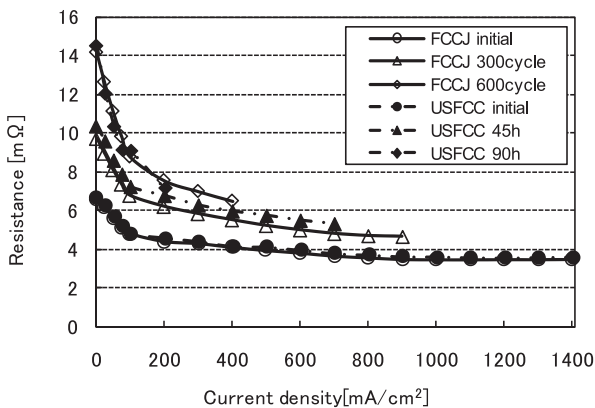


Fig. 4 Effect of carbon corrosion tests on cell resistances

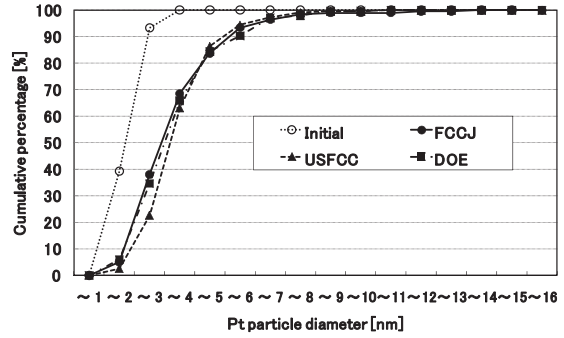


Fig. 5 Cumulative percentage as a function of Pt particle diameter after carbon corrosion tests

### 3. 2. 触媒Ptの耐久性評価試験結果

ECAが初期の40%程度になるまで耐久性評価試験を実施した。Fig. 6に各プロトコルでのECAの低下挙動を示す。ECAのサイクルあたりの低下速度はUSFCCプロトコルで最も大きかった。上限電位が1.2Vと最も高く、カーボン担体の劣化も影響していると考えられる。

耐久性評価試験中に測定したカソード側の排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度から求めたCO<sub>2</sub>モル数の時間変化をFig. 7に示す。USFCCプロトコルでは単位時間あたりの発生量が最も大きかった。FCCJとDOEプロトコルを比較すると、積算量はDOEプロトコルのほうが少なかった。DOEプロトコルのほうが試験が短時間であったことが原因と考えられる。

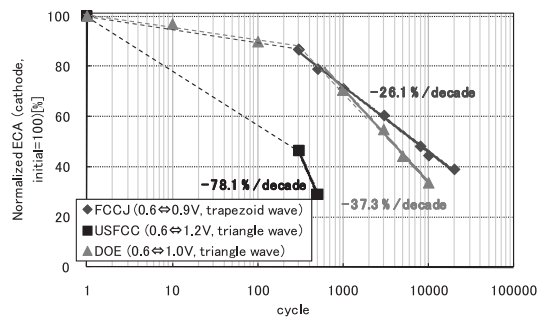


Fig. 6 Normalized ECA as a function of operation time

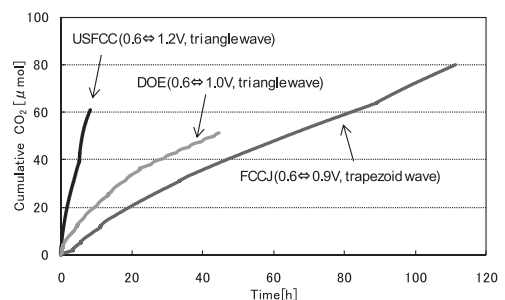


Fig. 7 Cumulative CO<sub>2</sub> moles at each protocol

試験後のPt粒子径分布を3.2と同様の手法で測定した結果をFig. 8に示す。DOEプロトコルはFCCJプロトコルよりも粒子径が増大している傾向が認められた。上限電位がFCCJプロトコルよりも高いDOEプロトコルのほうがPt粒子径の増大による表面積の減少が早く、ECAの低下速度が大きくなったと考えられる。

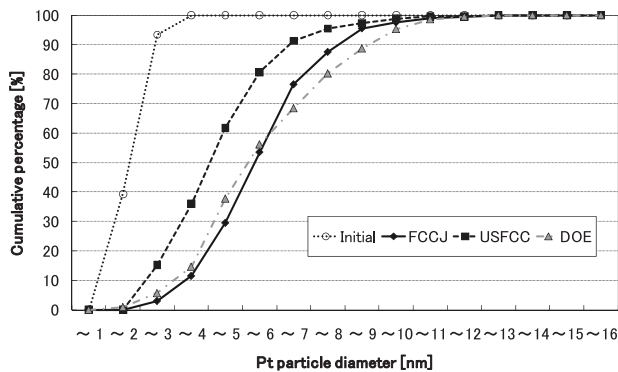


Fig. 8 Cumulative percentage as a function of Pt particle diameter after Pt stability tests

耐久性評価試験前後のMEAのカソード側のTEM像をFig. 9に示す。いずれのプロトコルにおいても耐久性評価試験前に比べてPt粒子径が増大している様子が観察された。

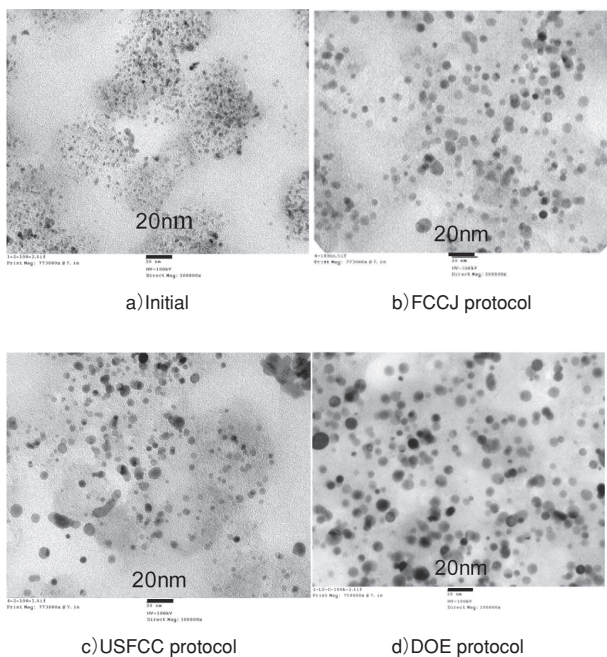


Fig. 9 TEM images of each test sample

#### 4. まとめ

当研究所で作製したMEAとJARI標準セルを用い、FCCJ、USFCC、DOEが提案する担体カーボンや触媒Ptの耐久性評価試験を実施した。その結果、以下のことが観察された。

- 1) 担体カーボンの耐久性評価試験をカソードのECAが初期の40%程度になるまで実施したところ、CO<sub>2</sub>の発生量はどのプロトコルでも同等であった。今回使用した触媒とプロトコルに関しては、FCCJプロトコルで最も短時間にカーボンの耐久性を評価できる可能性がある。
- 2) 触媒Ptの耐久性評価試験をカソードのECAが初期の40%程度になるまで実施した。上限電位が1.2Vと高いUSFCCプロトコルでは担体カーボンの腐食が大きく、凝集粒子を除いたPt粒子径の増加は小さかった。FCCJプロトコルとDOEプロトコルを比較すると、DOEプロトコルではCO<sub>2</sub>の積算の発生量が最も小さいにもかかわらずECAの低下はFCCJプロトコルよりも大きく、凝集粒子を除いたPt粒子径の増加の傾向がみられた。担体カーボンの劣化の影響が小さい触媒であれば、上限電位が1.0Vと高いDOEプロトコルのほうが、短時間でPtの安定性を評価できる可能性がある。

#### 謝辞

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施した「水素社会構築共通基盤整備事業」の成果の一部である。

#### 参考文献

- 1) 飯山明裕：自動車用燃料電池の目標・開発課題・劣化要因マップ・評価方法の提案，NEDOシンポジウム「固体高分子燃料電池の高耐久化への展望」前刷集，p.10 (2007)
- 2) 下井亮一：燃料電池スタックの車両搭載時における耐久性予測手法開発，自動車技術学術講演会前刷集，22-09，p.5-10 (2009)
- 3) 森田 亮：FCHV運転モードにおける触媒の形態変化，自動車技術学術講演会前刷集，22-09，p.11-12 (2009)
- 4) 田中裕行：自動車用燃料電池触媒の耐久性評価法と劣化挙動，第50回電池討論会講演要旨集，p.417 (2009)
- 5) Yoshiyuki Hashimasa：Study of fuel cell structure and heating method：Development of JARI's standard single cell，J. Power Sources，Vol.155，Issue 2，p.182 (2006)