

# 単セル高電位保持試験の途中診断が耐久性に及ぼす影響

Effect of Interim Diagnosis in OCV Durability Testing of a PEFC

清水 貴弘<sup>\*1</sup>      松田 佳之<sup>\*2</sup>      橋正 好行<sup>\*1</sup>  
Takahiro SHIMIZU      Yoshiyuki MATSUDA      Yoshiyuki HASHIMASA

## Abstract

Open circuit voltage (OCV) hold tests were conducted to clarify the effect of interim diagnoses, which are necessary to determine if the tests should be terminated, in OCV durability testing of a polymer electrolyte fuel cell. The tests were implemented by the method described in the protocol of the "Cell Evaluation Project" that is compatible with the FCCJ protocol. Based on the results, we demonstrated that frequent interim IV measurements might accelerate the degradation of electrolyte membranes. Therefore, we should reduce the frequency of the interim IV measurements and explore the appropriate interval of interim diagnoses to avoid damages by the diagnosis itself.

## 1. はじめに

エネルギーコストや地球温暖化問題への対応のため、水素社会実現に向けた取り組みが進められている<sup>1)</sup>。水素の利活用技術として期待される燃料電池自動車 (FCV) では、固体高分子形燃料電池 (PEFC) が使用される。2014年にはFCVの市販が開始されたが、広範な普及にはPEFCの耐久性・信頼性・コストなどの課題があり、解決が望まれている<sup>2)</sup>。これらの課題を踏まえ、将来の膜電極接合体 (MEA) の発電環境や材料の目標性能実現に沿った研究開発を推進するため、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) により耐久性評価試験プロトコル (FCCJプロトコル)<sup>3)</sup>が提案された。

NEDO事業「セル評価解析の共通基盤技術」(セル評価プロジェクト) では、FCCJプロトコルに準拠した耐久性評価試験プロトコル (セル評価解析プロトコル)<sup>4)</sup>を設定し、JARI標準セルおよびセル評価プロジェクト標準MEAを用いた耐久性評価試験を実施してきた。どちらのプロトコルにおいても、PEFC構成材料の耐久性を評価するためには、終了判定に到達したか確認するために定

期的に試験の途中で診断試験 (途中診断) を実施することが必要である。本報では、電解質膜の耐久性評価試験である高電位保持試験 (OCV試験) を行い、途中診断が耐久性に及ぼす影響を把握することを目的とした。

## 2. 実験方法

Table 1にOCV試験の実験条件を示す。評価対象のMEAは、FCCJプロトコルに記載されている標準材料 (市販の電極触媒とフッ素系電解質膜) を使用して作製したセル評価プロジェクト標準MEAとした。ガス流量はセル評価解析プロトコルに記載されたJARI標準セルの場合の値を用いた。

耐久途中診断/終了条件としては、IV測定、サイクリックボルタンメトリー (CV)、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) を10~100時間ごとに実施し、LSV測定から算出した水素クロスリーク量が初期の10倍以上となった時点で試験終了とされている。このうち、CV測定については、Pt溶出やカーボン担体の腐食などの電極触媒の劣化を加速する恐れがある<sup>5)</sup>ため、本報での試験項目には含めなかった。また、イオンクロマトグラフにより燃料電池単セル排出水中のフッ化物イオンを定量し、膜劣化の指標とした。

\*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部 博士 (工学)

\*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部

Table 1 Testing conditions for OCV durability<sup>4)</sup>

Cell	JARI's standard single cell
Area	25 cm <sup>2</sup>
MEA	Membrane: Perfluorosulfonic acid membrane (NR211, DuPont) Catalyst: Pt/C (TEC10E50E, TKK) Pt loading: 0.3 mg cm <sup>-2</sup>
GDL	24BCH (SGL)
Gas	Anode: H <sub>2</sub> 829 mL min <sup>-1</sup> Cathode: Air 829 mL min <sup>-1</sup>
Cell temp.	90°C
Dew point	Anode / Cathode: 61 / 61°C

### 3. 結果および考察

#### 3.1 単セル OCV 試験および途中診断

セル評価プロジェクト標準MEAをJARI標準セルに組み込み、Table 1に示す条件でOCV試験を実施した。途中診断の間隔が耐久試験時間に影響を及ぼすか確認するため、24時間ごとに途中診断を行った試験を3回、途中診断なしで160時間耐久試験を継続した試験を4回実施した (Fig. 1)。

全体的な傾向として、途中診断の間隔にかかわらず、OCV試験時のセル電圧は0.8 Vをやや上回る値に収束し、その後急激な電圧低下が生じることが確認された。Fig. 1 (a)では、72時間後または96時間後に急激な電圧低下が認められ、試験終了条件に到達した。なお、赤線でプロットしたデータでは72時間から96時間までにスパイク状の電圧ピークが見られた。この電圧回復は、装置トラブルにより試験が中断した後、再起動したときに確認された。通常の途中診断後にも同様の電圧回復が確認されていることから、スパイク状の電圧ピークはOCV試験中に触媒に吸着した膜の分解生成物が再起動時に部分的に除去されて触媒の活性が回復したことに起因すると考えられる。一方、Fig. 1 (b)では、おおむね120時間後以降まで急激な電圧低下が見られなかった試料も存在した。

以上のデータから、途中診断なしの試料と比較して、途中診断を24時間ごとに行った試料では急激な電圧低下に至るまでの試験時間が短くなる場合があることが確認された。途中診断結果の一例として、水素クロスリーク量 (電流密度) 測定結果をFig. 2に示す。

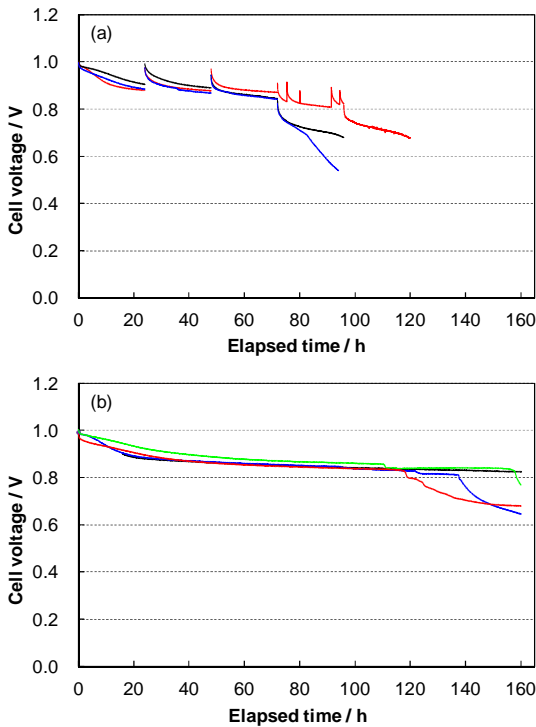


Fig. 1 OCV test results (a) with and (b) without interim diagnoses.

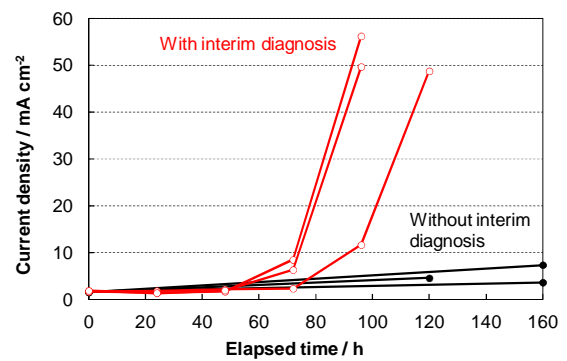


Fig. 2 H<sub>2</sub> crossover current density during linear sweep voltammetry with and without interim diagnoses.

24時間ごとに途中診断を行った場合では、水素クロスリーク量は96~120時間後には初期の27~34倍となり、終了判定条件である初期の10倍を大きく上回る結果となったのに対し、120~160時間連続で試験を行い、途中診断を行わなかった場合は初期の2.2~4.8倍となった。したがって、途中診断を行うことにより耐久試験時間が短縮され、耐久性が過小評価される可能性が認められた。

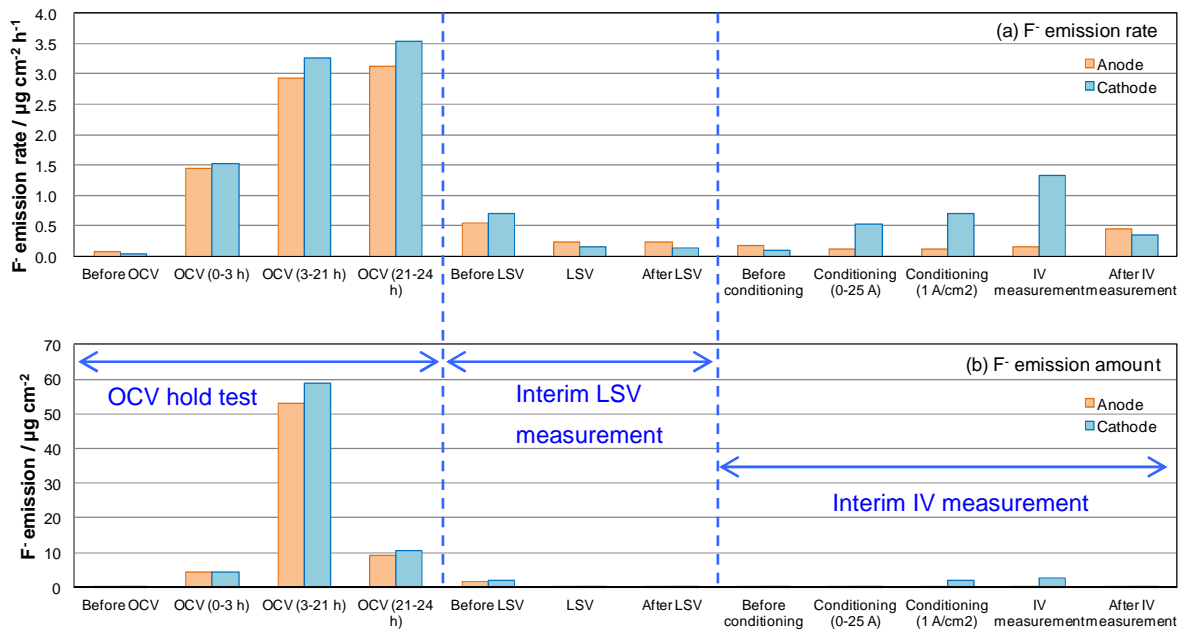


Fig. 3 Fluoride ion eluted in the water draining from the cell during a series of OCV hold test and interim diagnoses.

### 3.2 溶出成分分析

途中診断自体が膜劣化に影響する可能性を確認するため、OCV試験による膜劣化とそれ以外の要因による膜劣化を区別することを試みた。一例として、24時間ごとに途中診断を行ったOCV試験について、途中診断のIV測定前後に水素クロスリーク量が約4倍に増加する事例が発生したことから、IV測定自体が膜劣化を進行させる可能性が示唆された。そのため、同一仕様の別のMEAを用いて初期～24時間のOCV試験から途中診断まで一連の操作を行い、セル排水に含まれるフッ化物イオン量を定量した。

Fig. 3にOCV試験および途中診断時にアノード側、カソード側から排出されたフッ化物イオン量を示す。単位時間、単位面積あたりでは主としてOCV試験中およびIV測定時のカソード側からフッ化物イオンの排出が認められた (Fig. 3 (a))。したがって、IV測定も劣化要因となることが確認された。コンディショニングなどの一連の操作を含めて、IV測定中に排出される単位面積あたりのフッ化物イオンの全量は、初期～24時間のOCV試験およびその直後の途中診断での排出量の合計と比較してアノード側で1.5%、カソード側で6.4%となった (Fig. 3 (b))。途中診断のIV測定時には、短時間だがOCV試験と同様の開回路状態となる

時間が存在し、これが膜劣化に影響を及ぼしている可能性が考えられる。そのため、一時的な高電位の繰り返しが膜劣化に与える影響の調査を行うことが今後必要であると考えられる。

### 3.3 耐久試験終了判定の条件

FCCJプロトコルにおける途中診断間隔は、10～100時間程度と定められているが、セル評価プロジェクト標準MEAでは、Fig. 1に示したように試験終了となるまでの時間が100時間に満たない例がある。仮に、診断間隔を短くし、診断回数が増加する場合には、Fig. 3に示したように途中診断自体が劣化要因となる恐れがあることにも留意する必要がある。そのため、途中診断結果による試験終了判定だけでなく、OCV試験中のセル電圧変化の傾向から試験終了の判定が可能か検討した。

約30回実施したOCV試験結果について、途中診断直前のセル電圧と水素クロスリーク量の増加率の関係をプロットした (Fig. 4)。図中の直線は各測定点を直線近似した結果を示している。これらの結果から、セル評価プロジェクト標準MEAを用いた場合、FCCJの耐久試験終了判定条件であるLSV測定から求めた水素クロスリーク量が初期の10倍を超えるのはセル電圧が0.83 V以下であることがわかった。また、水素クロスリーク量が

初期の10倍を下回るのはセル電圧が0.68 V以上であることがわかった。

上で述べたように、0.68 Vから0.83 Vの間では、水素クロスリーク量が初期の10倍を超える場合と超えない場合が混在することがわかる。なお、水素クロスリーク量が初期の10倍を大きく超える場合、言い換えると、膜劣化が進行した場合には、セル電圧が大幅に低下し、LSV測定が不能となることも散見された。したがって、OCV試験後の途中診断を適切に行うためにも、OCV試験終了の判断はセル電圧が低下しすぎない状態で実施することが望ましいと考えられる。

Fig. 4のデータについて回帰分析を行った結果、決定係数(相関係数Rの2乗)は0.71となり近似直線の信頼性はそれほど高くないことがわかった。近似直線から水素クロスリーク量が初期の10倍となるセル電圧を計算すると0.72 Vとなったが、測定結果のばらつきを考慮すると、セル電圧がおおむね0.7 Vとなる場合には水素クロスリーク量が初期の10倍になると見込まれる。これ以上試験を継続すると、セル電圧が大幅に低下し、LSV測定が不可能となる可能性があるため、セル評価標準MEAでは、OCV試験時のセル電圧が0.7 Vまで低下した時点でOCV試験を停止して最終の途中診断を行うのが望ましいと考えられる。

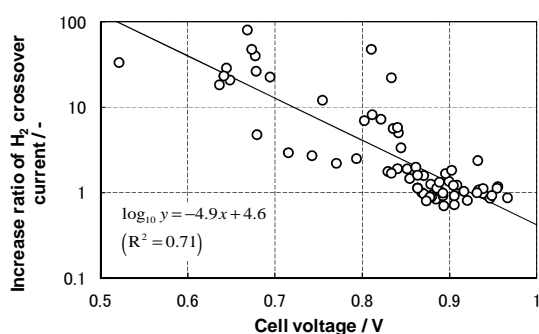


Fig. 4 Increase ratio of H<sub>2</sub> crossover current vs. cell voltage at each diagnosis of the OCV tests.

#### 4. まとめ

本報では、OCV試験における途中診断が耐久性に及ぼす影響を把握することを目的として、セル評価解析プロトコルに準拠したOCV試験を実施した。途中診断を含めた溶出成分分析および耐久試験終了に至る過程のセル電圧低下の傾向の調査結果から、OCV試験実施における途中診断時のIV

測定による膜劣化が示唆される現象が認められた。劣化を可能な限り回避するため、セル評価解析プロトコルへの補足事項案を以下にまとめた。

- 1) 劣化状態を把握するために途中診断で実施するIV測定自体が膜劣化の原因となり、耐久性を過小評価する可能性がある。そのため、IV測定の回数は可能な限り少なくすることが望ましい。
- 2) セル評価プロジェクト標準MEAでは、OCV試験時のセル電圧が0.7 Vまで低下した場合には、水素クロスリーク量が初期の10倍に達する可能性が高い。膜劣化が進行して途中診断不能となることを避けるため、セル電圧が0.7 Vまで低下した時点で最終の途中診断を実施して試験終了とすることが望ましい。

今後の課題として、途中診断が耐久性に影響を及ぼさないように、途中診断の間隔や回数を設定する方法の提案が必要と考えられる。なお、本報で得られた知見は市販フッ素系電解質膜を使用したセル評価プロジェクト標準MEAを用いた場合のOCV試験結果に基づくものである。炭化水素系電解質膜や種々の新規材料を使用した場合は別途議論が必要である。

#### 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施した。また、勝志穂里さん、高橋平さんに実験および解析をサポートしていただいた。関係各位に感謝する。

#### 参考文献

- 1) 水素・燃料電池戦略協議会：水素・燃料電池戦略ロードマップ，<http://www.meti.go.jp/press/2015/03/20160322009/20160322009-c.pdf> (2016.4.27)
- 2) A. Ohma et al., "Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG", *ECS Trans.*, 41(1), 775-784 (2011).
- 3) 燃料電池実用化推進協議会：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，[http://www.fccj.jp/pdf/23\\_01\\_kt.pdf](http://www.fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf) (2016.4.27)
- 4) NEDO「セル評価解析の共通基盤技術」：セル評価解析プロトコル，<http://www.nedo.go.jp/content/100537904.pdf> (2016.4.27)
- 5) Y.-C. Park et al., "Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation", *Electrochim. Acta*, 123, 84-92 (2014).