

固体高分子形燃料電池における電気化学測定に対する 電位掃引速度の影響

温 君寧^{*1} 顧 雲鵬^{*2} 曹 満^{*2} 陳 之立^{*3}

Effect of Potential Sweep Rate on Electrochemical Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells

by

Junning WEN^{*1}, Yunpeng GU^{*2}, Man CAO^{*2}, and Zhili CHEN^{*3}

(Received on May 11, 2020 and accepted on Jul. 24, 2020)

Abstract

There is a problem that the sweep speeds do not match among the electrochemical parameters of hydrogen crossover current (i_{cross}), electrochemical area (ECA), electric double layer charging current ($i_{\text{dl charging}}$), exchange current density (i_0), and oxygen reaction reduction specific activity (ORR activity), which causes measurement errors with the conventional method. In this paper, we first investigate the correlation between i_{cross} and ECA over a wide range of sweep speed, and examine the influencing factors. Then, while quantitatively evaluating the measurement error of the conventional method, an appropriate sweep rate for the measuring electrochemical parameters is shown. As a result, the sweep speed dependence of i_{cross} , ECA, $i_{\text{dl charging}}$, i_0 , and ORR activity is confirmed. The measurement accuracy of these parameters could be improved significantly by reducing the sweep speed.

Keywords: Potential sweep rate, Hydrogen crossover current, ECA, Exchange current density, Oxygen reaction reduction activity, Polymer electrolyte fuel cell

1. まえがき

燃料電池は従来の熱機関などに比べて環境負荷が低く、エネルギー効率が非常に高いため、次世代の電源として注目されている¹⁾。その中での固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells, 以下 PEFC) は作動温度が低く、軽量化・小型化が可能なので、燃料電池自動車の主力的な動力源として期待されている²⁾。しかし、PEFC の本格的な普及/商用化に際して、耐久性の確保、出力性能の向上など、様々な難問に直面している^{3,4)}。

耐久性に関して、Weber ら、Inaba ら、Cooper らによると、カソード側のクロスオーバー由来の水素が酸素と反応し、局所的な過熱は膜にピンホールを発生させ、膜の劣化につながる事がわかった⁵⁻⁷⁾。また、Uchida らと Ito らは燃料電池の起動停止サイクルにおけるカーボン腐食に伴った Pt の凝集や脱落が電気化学面積 (Electrochemical area, 以下 ECA) によって評価できると示した^{8,9)}。そのため、燃料電池実用化推進協議会が膜電極接合体の耐久性評価項目として水素クロスオーバーと ECA の測定を推奨している¹⁰⁾。

出力性能について、Weber ら、J. J. Giner-Sanz らは水素クロスオーバーが酸化電流を発生させるので、開放電圧と出力性能の低下を引き起こすと報告している^{5,11)}。Kim

らと Hidaka らは高加湿と低加湿における ECA と出力性能の相関について、高加湿の場合は相関が強く、低加湿の場合は相関が弱いと報告している^{12,13)}。Murase ら、Tsushima ら、Nakajima ら、Kocha らは交換電流密度 (Exchange current density, 以下は i_0) と酸素還元反応面積比活性 (Oxygen Reaction Reduction Specific Activity, 以下 ORR 活性) は PEFC 電極反応速度に反映する指標であり、それらの値が大きいほど、電極反応速度が高く、取り出せる電流密度が大きく、出力性能が高いと報告している¹⁴⁻¹⁷⁾。Xie らと Soboleva らは電気二重層充電電流 (Electric double layer charging current, 以下 $i_{\text{dl charging}}$) によって算出する触媒のアイオノマー被覆率の増加は出力性能の向上に寄与すると報告している^{18,19)}。

一方で、ORR 活性が式(1)で示されたように電流と電圧の分極特性 (IV curves, 以下 IV) における 0.9V での電流値と ECA によって計算される^{17,20)}。

$$\text{ORR activity} = \frac{i_{0.9V \text{ on IV curve}}}{\text{ECA}} \quad (1)$$

IV における 0.9V での電流値と ECA がそれぞれクロノアンペロメトリー (Chronoamperometry, 以下 CA) とサイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry, 以下 CV) によって計測される。しかし、CA の掃引速度が 0mV/s 相当に対して ECA に掃引速度 10~100mV/s が使われている。すなわち、測定パラメーターの間に掃引速

*1 総合理工学研究科総合理工学専攻博士後期課程

*2 工学研究科機械工学専攻修士課程

*3 工学部動力機械工学科教授

度が一貫しないという問題が存在する．掃引速度が 0mV/s の ECA についての研究報告は見当たらず，Kim らは ECA と掃引速度の相関を検討したが，検討範囲は狭い．また，外挿法で掃引速度 0mV/s の ECA を求めたが，信頼性が低い¹²⁾．

Table1 に PEFC 関連の電気化学パラメーター i_{cross} , ECA, $i_{\text{dl charging}}$, i_0 , ORR 活性の測定に用いられる掃引速度を挙げた^{6,10,17,19,20~23)}．Table1 に示されたように，上述以外にも同じ問題が存在し，例えば，IV に i_{cross} の計測結果が使われているが，この 2 つのパラメーターの掃引速度が一致していない²⁰⁾．

Table 1 Effect of various potential sweep rate on electrochemical measurement.

Electrochemical parameter	Measurement item and potential sweep rate used in the electrochemical measurement (mV/s)		
i_{cross}	i_{cross} (0.5~4) ^{6,10,17,20,21,23)}		
ECA	ECA (10~100) ^{10,17,19,20,22)}		
i_0 and ORR activity	IV curves (0) ^{10,20)}	i_{cross} (0.5~4)	ECA (10~100)
$i_{\text{dl charging}}$	i_{cross} (0.5~4)	$i_{\text{cell(p)}}$ (10~100) ¹⁹⁾	-

ここで， $i_{\text{cell(p)}}$ は CV 正方向掃引時 0.4V でのセル電流である．

そこで，本研究では，まず掃引速度が i_{cross} と ECA との相関を広範囲で調査し，その影響要素を検討した．それから，従来法の測定誤差を定量評価しながら，電気化学パラメーター (i_{cross} , ECA, $i_{\text{dl charging}}$, i_0 , ORR 活性) の測定における適正な掃引速度を示した．

2. 実験方法

2.1. 燃料電池単セルの仕様

本研究に用いられた試験用燃料電池単セルは日本自動車研究所の標準単セルに参考して自作したもので，ただし，電極面積は 5cm²_{geo} に変更した．エンドプレートの厚みは 12mm，ステンレス製で，集電板の厚みは 3mm，銅プレート製金メッキである．セパレーターは樹脂含浸グラファイトプレートを使用し，流路は幅 1mm×深さ 1mm の 1 本サーペンタイン形である．ガス拡散層にマイクロポラス層付きカーボンペーパー (22BB, SGL 社製) を用いた．

MEA は転写法で作製した．触媒インクは白金担持カーボン TEC10E50E (46.6wt.%, 田中貴金属社製)，Nafion 分散溶液 Nafion DE521 (equivalent weight (EW) = 1100 g/eq, Du Pont 社製)，表面活性剤 (99.9% IPA)，および蒸留水で調合し，超音波攪拌機とマグネチックスターラー攪拌機によって攪拌した．アイオノマーの含有量 (Nafion/(Nafion+Pt+KB)) は 20wt.% とした．アノードとカソードの塗布量はそれぞれ 0.5±0.01mgPt/cm²_{geo} と 0.4

±0.01mgPt/cm²_{geo} である．電解質膜は NRE 212 (50μm thickness, Dupont 社製) を使用した．ホットプレス条件は 1.0MPa, 140°C, 10min である．

2.2. 燃料電池評価システム

Fig. 1 に燃料電池評価システムを示す．ガス流量制御はマスフローコントローラー 3660 (Kofloc 社製) を使用した．温度制御は単セルと加湿用バブラーに別々の恒温槽 DSR-115 (いすゞ社製) を使用した．セル温度は 80±0.2°C に制御し，セルの出口ガス湿度が 100%RH になるようにバブラーの恒温槽温度を制御した．リニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry, 以下 LSV), CV および CA にポテンショスタット HAL3001 と関数発生器 HB-305 (北斗電工社製) を用いた．温度以外のデータが高速データロガー GL7000 (Graphtec 社製)，温度は GL220 (Graphtec 社製) で収録した．内部抵抗 (HFR) は 1kHz の交流インピーダンス計 3660 (横河電機社製) で計測した．

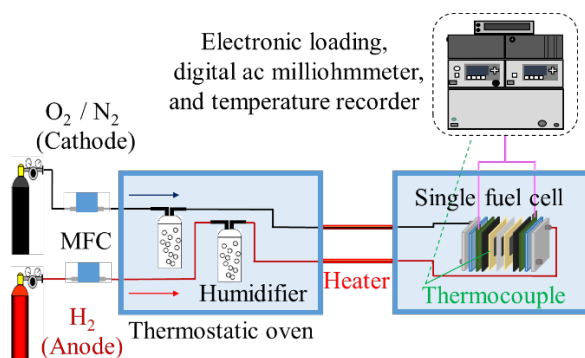


Fig. 1 The diagram of homemade PEFC test system.

2.3. 任意の掃引速度における i_{cross} の測定方法

従来の LSV では掃引速度が高くなると，Fig. 2(A) に示したように $i_{\text{dl charging}}$ の影響が顕著になる^{19,21)}．そのため， i_{cross} の計測結果の中に $i_{\text{dl charging}}$ が含まれ，過小評価される．本研究では，まず Fig. 2(B) に示したように，CA で 3 点以上の定電位の応答電流を計測し， i_{short} を得る．その次，任意の掃引速度において Fig. 2(C) に示した CV 測定から式(2)によって $i_{\text{dl charging}}$ を得る．Fig. 2(C) において，プロトンの吸着/脱離電流と白金の酸化/還元電流のない範囲では，例えば 0.4V 付近においた正掃引時の電流値 ($i_{\text{cell(p)}}$) には i_{cross} ， $i_{\text{dl charging}}$ および i_{short} しか含まないので，式(3)によって i_{cross} が求まる．

また，掃引速度がゼロの i_{cross} 測定は CA を利用した．この場合， $i_{\text{dl charging}}$ の影響を受けないので， i_{cross} をより精確に計測できる．

$$i_{\text{dl charging}} = i_{\text{dl discharging}} = (i_{\text{cell(p)}} - i_{\text{cell(n)}}) / 2 \quad (2)$$

$$i_{\text{cross}} = i_{\text{cell(p)}} - i_{\text{dl charging}} - i_{\text{short}} \quad (3)$$

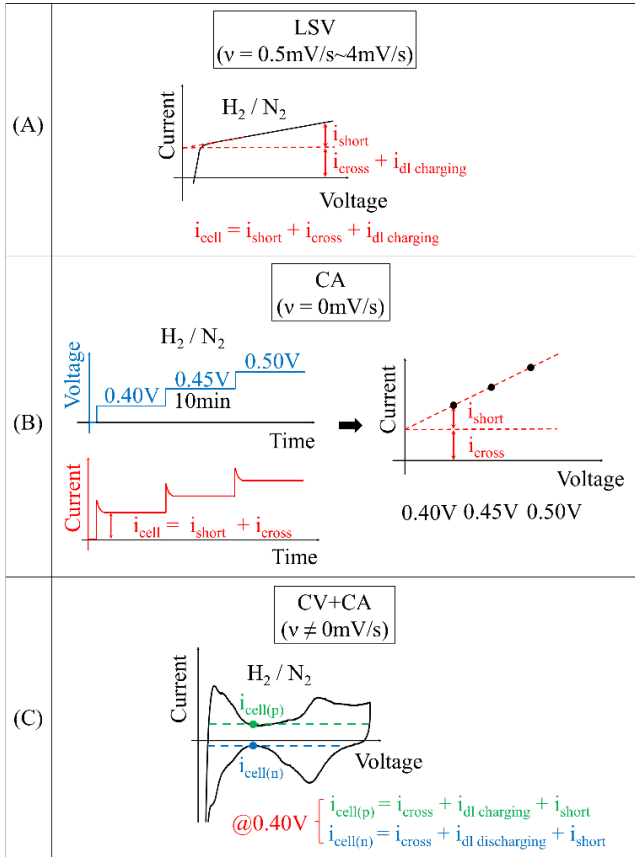


Fig. 2 Calculation method of hydrogen crossover current at various potential sweep rates.

3. 結果および考察

3.1. i_{cross} の掃引速度依存性

まず、CA 測定（掃引速度が 0mV/s）を行い、その結果を Fig. 3 に示す。印加電位 0.40, 0.45 および 0.50V において、いずれも 10 分間を保持し、 $i_{\text{dl charging}}$ の影響を完全になくした上、電流を読み取り、その結果を Fig. 4 にプロットし、回帰直線 ($y=0.067x+1.539$) によって i_{cross} と $i_{\text{short}}@0.40\text{V}$ を算出した。次に、CV 測定（掃引速度が 2, 20, 50, 100mV/s）を行い、その結果を Fig. 5 に示す。式 (2) と式 (3) を利用して $i_{\text{cross}}@0.40\text{V}$ を算出した。上記による得られたすべての i_{cross} を Fig. 6 にプロットし、 i_{cross} と掃引速度の相関を求めた ($y=-0.0041x+1.510$)。Fig. 6 に示すように、 i_{cross} と掃引速度の関係は線形である。これは 0.40V~0.50V での水素反応速度が十分なので、反応速度の影響が無視でき、 i_{cross} は水素拡散速度だけに律速されるため、線形だと判断した²⁴⁾。ただし、掃引速度 0mV/s の i_{cross} 測定値は近似線から大きくずれており、これは Fig. 3 でもわかるように計測装置の分解能の限界に達しているため、ノイズの影響が大きいことが起因である。Fig. 6 から掃引速度が 100 mV/s から 0mV/s まで低下させる時、 i_{cross} は最大 9.27% 増加した (Table3 参照)。また、参考のために、上記 CA と CV の測定値を Table2 に示す。なお、CA と CV の測定は複数回実験によって再現性を確認しており、CV 測定において、すべての掃引速度につ

いて 3 サイクル目のデータを使用した。

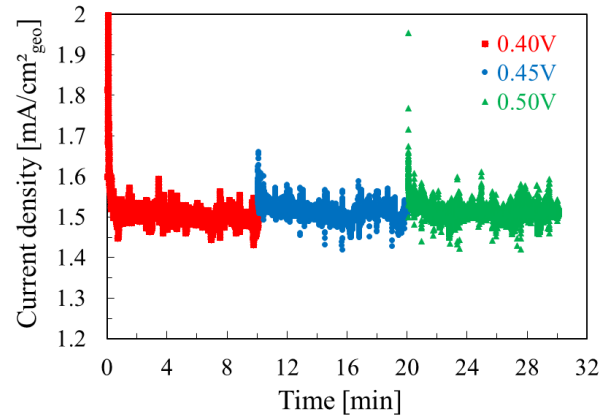


Fig. 3 Chronoamperograms with various applied potentials (80°C, RH100%; 10min at every potential).

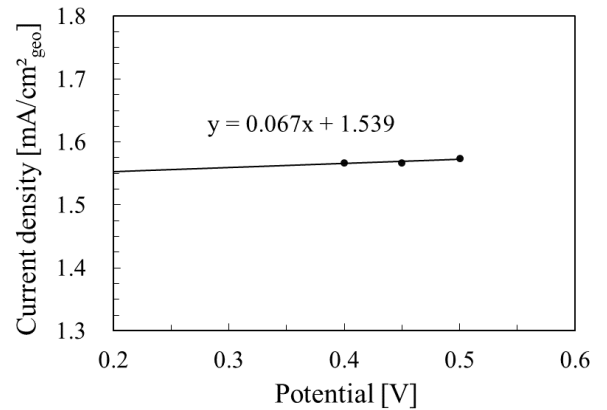


Fig. 4 Current plots based on Fig. 3.

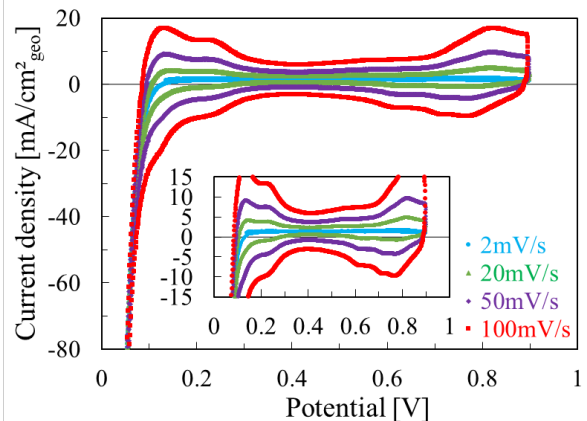


Fig. 5 Cyclic voltammograms with various potential sweep rates (H₂:N₂=200cc/min:200cc/min; 0.05V~0.9V; 80°C, RH100%).

Table 2 Calculation results of current density at 0.40V based on Fig. 4 and Fig. 5.

v (mV/s)	$i_{@0.40V}$ (mA/cm ² _{geo})			
	$i_{cell(p)}$	$i_{cell(n)}$	$i_{dl\ charging}$	i_{cross}
0	-	-	-	1.539
2	1.575	1.480	0.048	1.500
20	2.421	0.586	0.918	1.476
50	3.738	-0.790	2.264	1.446
100	5.918	-3.119	4.519	1.372

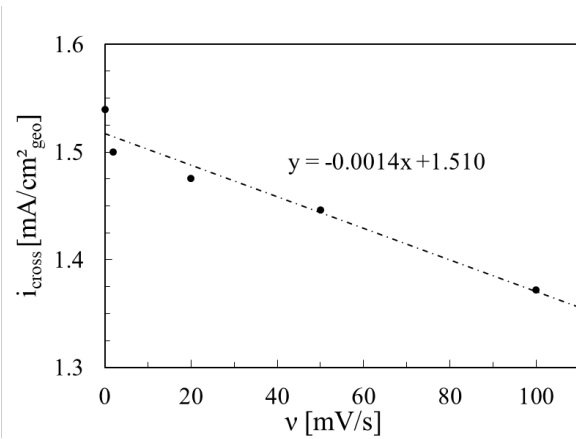


Fig. 6 Relationship between hydrogen crossover currents and potential sweep rates based on based on Fig. 5 and Table 1.

 Table 3 Calculation results of $i_{cross@0.40V}$ based on Fig.6.

v (mV/s)	$i_{cross@0.40V}$ (mA/ cm _{geo} ²)	Decrease rate (%)
0	1.510	-
2	1.507	0.19
4	1.504	0.40
20	1.482	1.85
50	1.440	4.64
100	1.370	9.27

3.2. ECA の掃引速度依存性

ECA の算出方法は NEDO のセル評価解析プロトコル²⁰⁾と Kocha ら¹⁷⁾に参考し、式(4)によって算出した。

$$ECA = \frac{Q_H}{210\mu C/cm^2_{Pt} \times L_{Pt}} \quad (4)$$

ここで、 Q_H (mC/cm²_{geo}) はサイクリックボルタモグラムの還元吸着波 ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$) によって計算された吸着電気量で、 $210\mu C/cm^2_{Pt}$ は平滑多結晶 Pt 上の単一層電荷容量で²²⁾、 L_{Pt} (g_{Pt}/cm^2_{Pt}) はカソード Pt の塗布量である。

Fig.7 と Fig.8 に掃引速度が低下時のサイクリックボルタモグラムおよび ECA の算出値を示す。 Q_H の積分範囲は NEDO のセル評価解析プロトコルに参考して、0.05~0.4V とした。掃引速度が低下すると、ECA が増加した。これはプロトン移動速度の律速による結果だと考

えられている。本研究の実験条件では、ECA が最大 32.87%変化する(文献 19 とオーダー的に一致している)。後述するが、これは ORR 活性と i_0 の過大評価をもたらす。

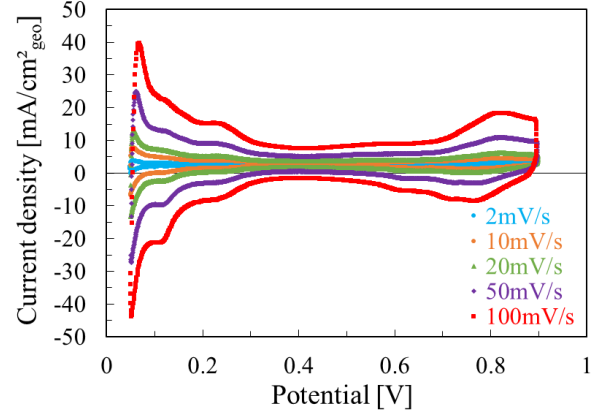
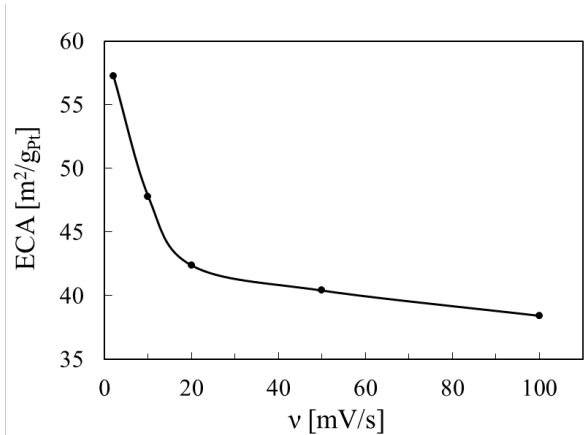

 Fig. 7 Cyclic voltammograms with various potential sweep rates ($H_2:N_2=200cc/min:0cc/min$; 0.05V~0.9V; 80°C, RH100%).


Fig. 8 ECA at various potential sweep rates based on Fig. 7.

3.3. 従来 LSV の測定誤差の定量化評価

従来 LSV の掃引速度は研究者によっておおむね 0.5~4mV/s を使われている^{6,10,17,20,21,23)}。Fig.6 および Table3 から LSV を CA に変えても生じた誤差は最大で 0.40%である。すなわち、この掃引速度範囲ならば $i_{dl\ charging}$ が十分に小さく、また水素拡散速度の影響もほぼ無視できると示唆する。

3.4. 従来 $i_{dl\ charging}$ の測定誤差の定量化評価

$i_{dl\ charging}$ の測定は通常 CV 測定のみで計算できるが(式(1))、研究者によって CA または LSV で計測した i_{cross} と CV で読み取った $i_{cell(p)}$ を利用して計算する場合もある(式(5)または式(6))¹⁹⁾。この場合、CA または LSV と CV の掃引速度の乖離が計測誤差を引き起こす。

$$i_{dl\ charging} = i_{cell(p)} - i_{cross} \quad (5)$$

$$i_{dl\ charging} = i_{cell(p)} - i_{cross} - i_{short} \quad (6)$$

誤差の大きさは CV (掃引速度=2mV/s) と CV (掃引速度=50mV/s) の場合を例にして試算してみた. その結果を Table 4 に示す. 本研究の実験条件では 2.83% の誤差が生じた. すなわち, $i_{dl\ charging}$ の測定に用いられた複数の電気化学パラメーターの掃引速度を統一することが必要である.

Table 4 Comparison of $i_{dl\ charging}$ calculation results based on Equation 2 and Equation 6 (The data are read from Table 2 and Table 3).

$i_{dl\ charging}$ calculated based on Equation 2 (mA/ cm ² _{geo})		$i_{dl\ charging}$ calculated based on Equation 6 (mA/ cm ² _{geo})	
$i_{cell(p)}$ (50mV/s)	3.738	i_{short} (0mV/s)	0.028
$i_{cell(n)}$ (50mV/s)	-0.790	i_{cross} (2mV/s)	1.507
$i_{dl\ charging}$	2.264	$i_{dl\ charging}$	2.200
Error	-	-	2.83%

3.5. i_0 と ORR 活性に対する掃引速度の影響

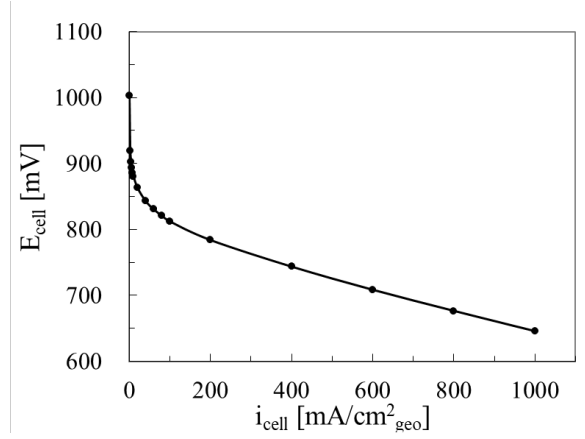
i_0 と ORR 活性の算出に IV 測定, i_{cross} 測定および ECA 測定が必要である^{17,20}. IV において, 各測定点の電流または電圧の保持時間は 2min~15min で, すなわち, 掃引速度は 0mV/s に相当する. 前述のように, i_{cross} は 0.5~4mV/s で, CV は 10~100mV/s なので, 掃引速度の乖離による誤差が生じる. 一方で, i_0 と ORR 活性は反応速度を反映した指標であるので^{14~17}, その議論を行うためには物質輸送速度の影響を排除する必要があると考察した. それで, i_{cross} 測定および ECA 測定に用いられる掃引速度は 0mV/s あるいはそれに近くまで遅らせる必要がある. 本研究は従来の手法 (i_{cross} は 2 mV/s, ECA は 50 mV/s) を例にして, その掃引速度の乖離をほぼ解消した手法 (i_{cross} は 0mV/s, ECA は 2mV/s) の結果と比べた.

i_0 と ORR 活性の算出方法は NEDO のセル評価解析プロトコルと Kocha らに参考した^{17,20}. まず, Fig. 9(A) に示している IV で得たセル電圧 E_{cell} (mV) と幾何面積電流密度 i_{cell} (mA/cm²_{geo}) を抵抗分極 (η_{ohmic} , mV), 拡散分極 (η_{dif} , mV) および i_{cross} で補正を行い, その結果を Fig. 9(B) に示す. 次に, 補正後の $i_{cell}+i_{cross}$ の単位を幾何面積電流密度 (mA/cm²_{geo}) から ECA 面積電流密度 (mA/cm²_{ECA}) に変換する (式(7)). さらに, 横軸を対数軸に変換し, その結果を Fig. 9(C) に示した.

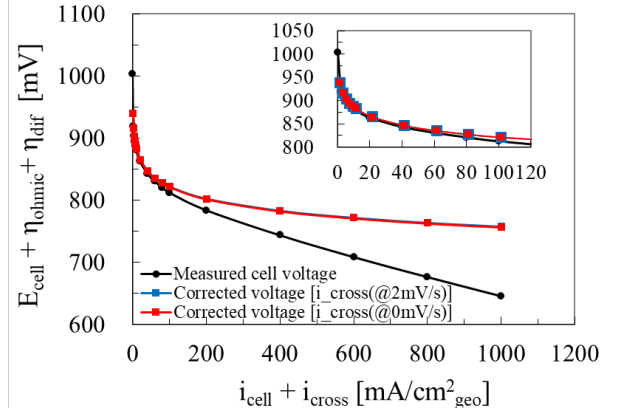
$$[mA/cm^2_{ECA}] = \frac{[mA/cm^2_{geo}]}{[mg_{Pt}/cm^2_{geo}] \times [m^2_{ECA}/mg_{Pt}]} \quad (7)$$

i_0 (mA/cm²_{ECA}) はターフェルプロット勾配の延長線と理論起電力 E_{rev} (水素と酸素の雰囲気, 温度 80°C, 圧力 1atm, $E_{rev}=1167mV$) の交点で, ORR 活性 ($\mu A/cm^2_{ECA}$) はターフェルプロットの 0.9V における電流値である. 計算結果を Table5 に示す. 掃引速度の乖離による i_0 および

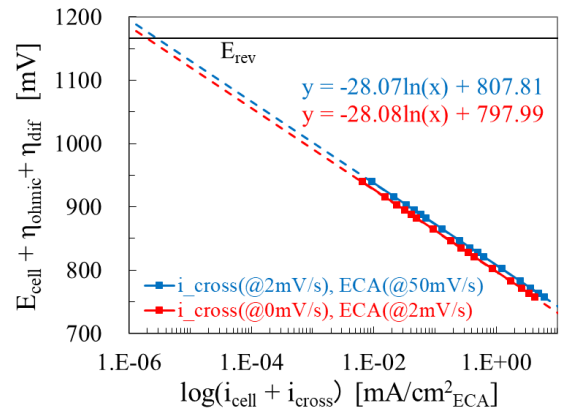
ORR 活性の誤差は約 29% である. この誤差はほとんど掃引速度の乖離によって生じた ECA の変化に由来するものである (ECA の変化は 29.11%), i_{cross} の誤差による寄与がわずかである. これは ECA 測定に掃引速度をできるだけ 0mV/s まで遅らせる必要があることを意味する.



(A). Hydrogen/oxygen performance curve of a PEFC single cell at 80°C and 100%RH (U_F : 8.7%, U_{ox} : 4.4% @ 200 mA/cm²_{geo})



(B). Correction of E_{cell} and i_{cell} based on η_{ohmic} , η_{dif} and i_{cross}



(C). Area unit conversion and logarithmic conversion for the x-axis

Fig. 9 Calculation results of i_0 and ORR activity at various potential sweep rates.

Table 5 Calculation results of i_0 and ORR activity based on Fig. 9.

v (mV/s)		i_0 (mA/cm ² _{ECA})		ORR activity @0.90V (μA/cm ² _{ECA})	
i_{cross}	ECA	i_0	Decrease rate (%)	ORR specific activity	Decrease rate (%)
2	50	2.806×10^{-6}	-	37.467	-
0	2	1.987×10^{-6}	29.19	26.441	29.43

4. 結論

- (1). i_{cross} と ECA の掃引速度依存性が確認された。本研究の実験条件において、掃引速度を 100mV/s から 2mV/s に低下させた時、 i_{cross} と ECA はそれぞれ 9.08%と 32.87%増加した。これらは物質輸送の律速によるものである。
- (2). 従来 LSV による i_{cross} 測定に使われている掃引速度は $i_{\text{dl charging}}$ を十分に小さく抑えることができ、計測誤差はほぼ無視できる。
- (3). CA または LSV で計測した i_{cross} と CV で読み取った $i_{\text{cell(p)}}$ を利用して $i_{\text{dl charging}}$ を計算する場合は CV の掃引速度が 50mV/s とすると、2.83%の誤差が生じる。
- (4). i_0 と ORR 活性を算出するための IV 測定、 i_{cross} 測定および ECA 測定において掃引速度の乖離による i_0 および ORR 活性の誤差は約 29%である。この誤差はほとんど ECA の変化に由来するものである。
- (5). i_{cross} , ECA, $i_{\text{dl charging}}$, i_0 , ORR 活性の測定は複数のパラメータの掃引速度を統一する必要がある。本研究の検討範囲において、掃引速度を 2mV/s まで低下させれば測定精度が従来の掃引速度より顕著に改善できることがわかった。掃引速度が 2mV/s から 0mV/s までの検討は今後の課題とする。

謝辞

本研究の遂行にご協力を頂いた東海大学工学部動力機械工学科陳之立研究室に所属した鄭一氏、岡嶋哉氏、宇帥氏、龐子健氏、趙旭旭氏、および張宇豪氏に感謝の意を記します。

参考文献

- 1) Wang, Yun, et al: A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, Applied Energy, Vol.88, No.4, pp.981-1007 (2011).
- 2) 西川尚男: 資源の枯渇と地球温暖化問題, 燃料電池の技術 固体高分子形の課題と対策, 東京電機大学出版局, pp.14,20,31,74,75,133,134, 135,143 (2010).
- 3) Debe, Mark K: Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, Nature, Vol.486, No.7401, pp.43-51 (2012).
- 4) Yoshida, Toshihiko, and Koichi Kojima: Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society, Electrochemical Society Interface, Vol.24, No.2, pp.45-49 (2015).
- 5) Weber, Adam Z: Gas-crossover and membrane-pinhole effects in polymer-electrolyte fuel cells, Journal of The Electrochemical Society, Vol.155, No.6, pp.B521- B531 (2008).
- 6) Inaba, Minoru, et al: Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, Electrochimica Acta, Vol.51, No.26, pp.5746-5753 (2006).
- 7) Cooper, Kevin R: In situ PEMFC fuel crossover & electrical short circuit measurement, Fuel Cell Mag Aug/Sep (2008).
- 8) 内田誠, 柿沼克良, 渡辺政廣: 固体高分子形燃料電池の触媒層の Pt 削減と耐久性向上のための開発の歴史と将来設計, 粉砕, Vol.56, pp.3-11 (2012).
- 9) 伊藤仁, 内村允宣, 大間敦史: 固体高分子形燃料電池における触媒層劣化現象とその電気化学的評価法, 炭素, Vol.266, pp.21-30 (2015).
- 10) 吉田利彦, 大丸明正, 大間敦史, 篠原和彦, 飯山明裕: 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(FCCJ), p.16 (2011).
- 11) Giner-Sanz, Juan José, E. M. Ortega, and Valentín Pérez-Herranz: Hydrogen crossover and internal short-circuit currents experimental characterization and modelling in a proton exchange membrane fuel cell, International journal of hydrogen energy, Vol.39, No.25, pp.13206~13216 (2014).
- 12) Kim, Hee-Tak, et al: Electrochemical analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell operated with dry-air feed, Journal of Power Sources, Vol.193, No.2, pp.515-522 (2009).
- 13) 日高啓昭, 坂口裕二郎, 末永寛, 田島大輔, 大坪昌久: 白金使用量の低減を目的とした固体高分子形燃料電池用 MEA 作製技術の検討, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), Vol.131, No.2, pp.102-108 (2011).
- 14) 邑瀬邦明: 電気化学の基礎, 第 45 回電気化学講習会～電気化学測定の基礎から応用まで～, 電気化学会関西支部 (2015)
- 15) 津島将司, 平井秀一郎: 燃料電池の原理と特徴, 高温学会誌, Vol.35, No.5, pp.224-230 (2009).
- 16) 中島達哉: 固体高分子形燃料電池電極の電解質特性に基づいた設計・開発, 東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻博士論文 (2013).
- 17) Kocha, S. S.: Principles of MEA preparation, Handbook of fuel cells, Vol.3, Chaper.37, pp.538-565 (2003).
- 18) Xie, Jian, et al: Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies, Electrochimica Acta, Vol.55, No.24, pp.7404-7412 (2010).
- 19) Soboleva, Tatyana, et al: PEMFC catalyst layers: the role of micropores and mesopores on water sorption and fuel

- cell activity, ACS applied materials & interfaces, Vol.3, No.6, pp.1827-1837 (2011).
- 20) 大丸明正:セル評価解析プロトコル, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), p.16 (2012).
- 21) Jiang, Ruichun, H. Russell Kunz, and James M. Fenton: Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly (ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects, Journal of Power Sources, Vol.150, pp.120-128 (2005).
- 22) 中島裕典, 許斐敏明, 北原辰巳, 池田丈典:サイクリックボルタンメトリー法による固体高分子形燃料電池の発電状態カソード有効電極触媒面積の解析, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.75, No.758, pp.2068-2075 (2009).
- 23) DoE, U. S.: DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells, US DoE, USA, Vol. 3, Chaper.37, pp.2-3 (2011).
- 24) Kocha, Shyam S., J. Deliang Yang, and Jung S. Yi: Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, AIChE Journal, Vol.52, No.5, p. 1916- 1925 (2006), doi: 10.1002/aic.10780