

主 論 文 要 旨

論文題名

固体高分子形燃料電池電極触媒層の 溶解・凝集劣化現象に関する研究

おおやぎ しんすけ
氏名 大八木 晋輔

主論文要旨

本研究の目的は、固体高分子形燃料電池(PEFC)が実際に運転される条件下において起こる電極触媒層の劣化現象を定量的に把握し、その耐久性向上および低コスト化につながる可能性を検証することである。PEFC では電極触媒として Pt ナノ粒子が使用されており、高コストの原因となっている。また、起動停止や負荷変動などの電位が変動する運転モードにおいて、この Pt ナノ粒子が凝集し、触媒活性が低下してしまう課題がある。しかし、この Pt 凝集現象に対する運転条件の影響やそのメカニズムについてよくわかっていないのが現状である。こうした背景から、本研究では電位サイクル試験(0.4~1 V、最大 50000 サイクル)による電極触媒層の劣化現象の解明に取り組み、以下の成果を得た。

まず、電位サイクル試験における湿度と O₂ 分圧が Pt 凝集現象に及ぼす影響について検証した。湿度の影響について検証し、湿度が高いほど Pt 凝集は起こりやすく、過飽和条件で加速されることがわかった。あわせて O₂ 分圧の影響を検証し、酸素還元反応(ORR) そのものよりも、ORR により作り出される過飽和条件が Pt 凝集を促進させるという新しい知見が得られた。

次に電位サイクル試験中の触媒金属の溶解量の測定方法を開発した。電位サイクルにおける Pt の凝集は Pt の溶解現象と密接な関係があることがわかっている。これらを定量的に捉えるために、従来のものよりも実際の運転条件を模擬できる触媒溶解量測定用の専用治具を開発した。この治具により、①電位サイクルの低電位の設定値が低い方が Pt 溶解量は少なく、②0.4~1.0 V の電位サイクル試験で溶解した Pt 量(仕込み量の 3.5%)のうち約 90%が再析出していることがわかった。

最後に、コストダウンや活性向上が期待されるカーボン担持 Pt-Co 合金触媒(Pt-Co/C)の耐久性を検証した。その結果、これまで検証されていなかった非定常条件においても、Pt-Co/C は Pt/C よりも触媒活性と耐久性に優れていることがわかった。50000 サイクルの電位サイクル試験中、Pt-Co/C の触媒活性表面積は Pt/C とほぼ同じであったのに対して、その触媒活性は Pt/C の約 2 倍を示した。この現象解明のため TEM 観察および Pt、Co 溶解量測定を行い、Pt-Co が Pt シェル、Pt-Co コアのコアシェル構造に変化することに起因するものと考察した。

Durability of platinum-based cathode catalysts during voltage cycling operation in polymer electrolyte fuel cells

しんすけ おおやぎ
Shinsuke Ohyagi

This study aims at improving the durability and lowering the cost of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) by quantitative evaluation of the agglomeration degradation of the catalyst layer. Thus, we focused on three objectives and performed voltage cycling tests at 0.4–1 V, for up to 50000 cycles.

First, we elucidated the effect of humidity and oxygen partial pressure on the agglomeration degradation of the Pt catalyst in the voltage cycling tests. Pt agglomeration degradation proceeded readily under high-humidity conditions and was remarkably accelerated under supersaturated-humidity conditions. In terms of the O₂ partial pressure, we concluded that water generation by the oxygen reduction reaction (ORR) accelerated Pt agglomeration in the voltage cycling test using O₂.

Second, we aimed to develop a method for measuring the dissolution of the electrocatalyst metal during voltage cycling. Thus, we designed and developed a special device and measured the amount of Pt dissolution during the voltage cycling tests. The results showed that (1) Pt dissolution was suppressed at lower voltage levels during voltage cycling; (2) 3.5 wt % of the initial Pt was dissolved and 90% of the dissolved Pt was re-deposited on the Pt catalyst particles during the 10000-cycle voltage cycling test over the range 0.4–1 V.

Finally, we examined the durability of Pt-Co/C in the voltage cycling tests. We concluded that Pt-Co/C exhibited high ORR activity and durability during the tests because the mass activity of Pt-Co/C was about twice that of Pt/C throughout the 50000 cycles. We attributed this phenomenon to the formation of a stable Pt shell/Pt-Co core structure following the structural changes induced by voltage cycling, based on the results of TEM observations and the measured dissolution amounts of Pt and Co.