

2013 年度（平成 25 年度）

博士論文

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

大八木 晋輔



## 目次

第 1 章	序論	1
1.1	社会的背景	1
1.2	PEFC の構成と電極触媒層の構造	3
1.2.1	PEFC の基本構成と発電のしくみ	3
1.2.2	電極触媒層の構造	6
1.3	PEFC の電極触媒層に関する過去の研究例と課題	10
1.4	本論文の目的と構成	15
第 2 章	PEFC の電気的特性を決定する要因ならびに電極触媒層劣化の評価法	17
2.1	PEFC の特性	17
2.1.1	PEFC の効率	17
2.1.2	PEFC の分極特性式	19
2.2	PEFC の劣化にともなう特性評価方法	23
2.2.1	PEFC の劣化要因による $I$ - $V$ 特性の変化	23
2.2.2	電極触媒層の活性評価方法	25
2.3	電極触媒層の劣化要因	30
第 3 章	Pt 触媒の凝集に及ぼすセル運転条件の影響	32
3.1	はじめに	32
3.2	Pt 触媒の凝集劣化実験条件	34
3.2.1	電極の調製	34
3.2.2	電位サイクル試験	36
3.2.3	電気化学評価	39
3.2.4	透過型電子顕微鏡観察	40
3.2.5	ドレン水中の溶解 Pt の定量	40
3.3	Pt 電極触媒の凝集劣化実験結果と考察	41
3.3.1	カソードガスに加湿 $N_2$ を用いた電位サイクル試験(湿度の影響)	41
3.3.2	カソードガスに加湿 4 %- $O_2$ および $O_2$ を用いた電位サイクル試験( $O_2$ 分圧の影響)	55
3.4	Pt 凝集現象のメカニズムの考察	69

3.5	第3章のまとめ	73
第4章	触媒溶解量測定方法の開発と溶解量測定結果に基づく Pt 凝集現象の考察	74
4.1	はじめに	74
4.2	触媒溶解量測定装置の開発	76
4.2.1	触媒溶解量測定装置に求められる条件とその基本設計	76
4.2.2	触媒溶解量測定装置の最適化	78
4.2.3	電位サイクル試験による触媒溶解量測定装置の検証	82
4.2.4	触媒溶解量測定装置による Pt 溶解量測定値の妥当性の検証	85
4.3	Pt 溶解量測定結果に基づく Pt 溶解/再析出比率の見積り	87
4.3.1	電位サイクル試験中に Pt 溶解量が最大となる電位条件の検討	87
4.3.2	電位サイクルの電位掃引幅と Pt 溶解現象	90
4.3.3	Pt 溶解・凝集現象の比率の見積り	94
4.4	第4章のまとめ	97
第5章	Pt-Co 触媒の溶解・凝集劣化現象の把握	98
5.1	はじめに	98
5.2	Pt-Co 合金の結晶構造ならびに ORR 活性向上に関する諸説	100
5.2.1	Pt-Co 合金の結晶構造	100
5.2.2	Pt-Co/C の ORR 活性向上に関する諸説	104
5.3	Pt-Co 触媒の耐久性検証の実験条件	106
5.3.1	Pt-Co/C を用いた MEA の調製	106
5.3.2	Pt-Co/C の電位サイクル試験	106
5.3.3	Pt-Co/C の電位サイクル試験の単位サイクルごとの診断試験	107
5.3.4	Pt-Co/C の透過型電子顕微鏡観察	108
5.3.5	Pt-Co/C の触媒溶解量測定	108
5.4	Pt-Co 触媒の耐久性検証	109
5.4.1	Pt-Co/C の電位サイクル試験における電気化学特性の挙動	109
5.4.2	電位サイクル試験における Pt-Co の微構造変化	122
5.4.3	電位サイクル試験における Pt および Co 溶解量測定	131
5.5	Pt-Co/C の溶解・凝集劣化メカニズムと耐久性の考察	133
5.5.1	Pt-Co/C 構造変化メカニズムの考察	133
5.5.2	EC-specific activity と Pt-Co/C の表面構造変化の関係	138

5.5.3 Pt-Co/C の ORR 活性向上のメカニズムの考察 .....	141
5.5.4 Pt-Co/C の凝集抑制効果に関する考察 .....	145
5.5.5 合金触媒評価方法の発展性 .....	147
5.6 第 5 章のまとめ .....	148
第 6 章 総括 .....	150
謝辞 .....	153
業績一覧 .....	155
記号リスト .....	158
参考文献 .....	160



# 第1章 序論

## 1.1 社会的背景

近年、地球温暖化対策として、温室効果ガスである CO<sub>2</sub> の削減が叫ばれている。その施策の一つとして低炭素燃料や水素を燃料とした、いわゆる「クリーンエネルギー」が注目されている。例えば天然ガスを用いたタービン発電や工場で発生する副生水素を利用したエンジン発電、熱利用も併せて行うコジェネレーションシステム (Co-Generation System) などが挙げられる。これらの中でも燃料電池は発電効率が高く、排熱も利用できることから現在のところ最も有望なクリーンエネルギーと言われている。

固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cells) とは電解質にプロトン伝導性を有する高分子膜を用いた燃料電池のことをいう。1965 年に打ち上げられたアメリカの有人宇宙船ジェミニ 3 号に搭載されたのが実用化の最初である<sup>1</sup>。電解質が固体であるため蒸発によるロスがないこと、薄膜化が可能なこと、作動温度が低く常温から 100 °C 付近でも作動が可能なこと等優れた特徴から、世界中で注目され、開発が推し進められてきた。我が国でも、PEFC を核とした家庭用燃料電池コジェネレーションシステム「エネファーム」が商品化され、現在も国の民生用燃料電池導入支援事業による補助金制度が制定されるなど、国家レベルで積極的な普及への支援が行われている。また、PEFC は他の形態の燃料電池と比較して作動温度が低いこと、出力密度が高いことから車載用途の動力源として大変魅力的で、次世代自動車用電源の第一候補と期待されている。事実、自動車メーカー各社は PEFC を搭載した燃料電池車を商品化すべくフィールドテストを繰り返しており、既に一部ではリース販売も開始するなど実用化一歩手前まで来ていると言える。

しかしながら、PEFC を商品として普及させるために、いくつかの解決すべき重要な課題が残されている<sup>2</sup>。上述したような用途で要求される高い出力密度、高い電圧を得るためには現在のところ Pt を電

極触媒として使用する必要がある。しかし、Pt は貴金属であるため高価であり、さらには世界的な供給量にも限界がある。したがって、性能を低下させることなく Pt 使用量を低減する方策が強く求められている。また、たとえ少ない Pt 使用量で初期的な性能を確保できたとしても、すぐに性能が低下してしまっては商品としては成り立たないことにも注意する必要がある。例えば、車載用途の PEFC で要求される耐久性は 5000 時間と言われている<sup>3,4</sup>が、現状では経時的な特性の低下が大きく、2000 時間程度しか初期性能を維持することができない<sup>4</sup>。このように、Pt 使用量低減によるコストダウンに加えて、その初期性能を長時間維持することが PEFC の普及のための最重要課題となっている。

## 1.2 PEFC の構成と電極触媒層の構造

### 1.2.1 PEFC の基本構成と発電のしくみ

Figure 1 に PEFC の構成概念図を示す。電解質としてプロトン伝導性を有する高分子膜を用いることが PEFC の名前の由来となっている。PEFC のセルは高分子電解質膜、電極触媒層、拡散層、セパレータで構成されており、この単位を単セルと呼ぶことがある。

電極触媒としてはカーボン担持 Pt 触媒(Pt/C)が広く用いられている。これはカーボンプラックなどの表面積が大きい担体に、数 nm 径の Pt ナノ粒子を高分散させたものである。電極触媒層の両側に配置される拡散層は、反応ガスを電極触媒層へ拡散、輸送する役割と集電体の役割とを担う。

高分子電解質膜および両側の電極触媒層はまさしく PEFC の心臓部であり、このセットは CCM(Catalyst Coated Membrane)と呼ばれる。また、高分子電解質膜、電極触媒層、拡散層のセットは膜－電極接合体、MEA(Membrane Electrode Assembly)と呼ばれる。MEA をセパレータで挟持することで単セルとなる。このセパレータとは、アノード反応ガスとカソード反応ガスを分離することからこう呼ばれている。セパレータの両側にガスが流通する流路が刻まれており、片側に水素などの燃料、もう片側に空気などの酸化剤が流通できるようになっている。一枚のセパレータに着目すると流路を流れる水素、空気は隣り合う異なるセルに供給されることになる。

PEFC の単セルからは 1 V 以下の電圧しか得ることができないが、これを直列に積層することにより所望の出力電圧を得ることができる。この積層体をスタックといい、車載用で数百枚、家庭用コジェネレーション用で数十枚の単セルを積層して用いている。

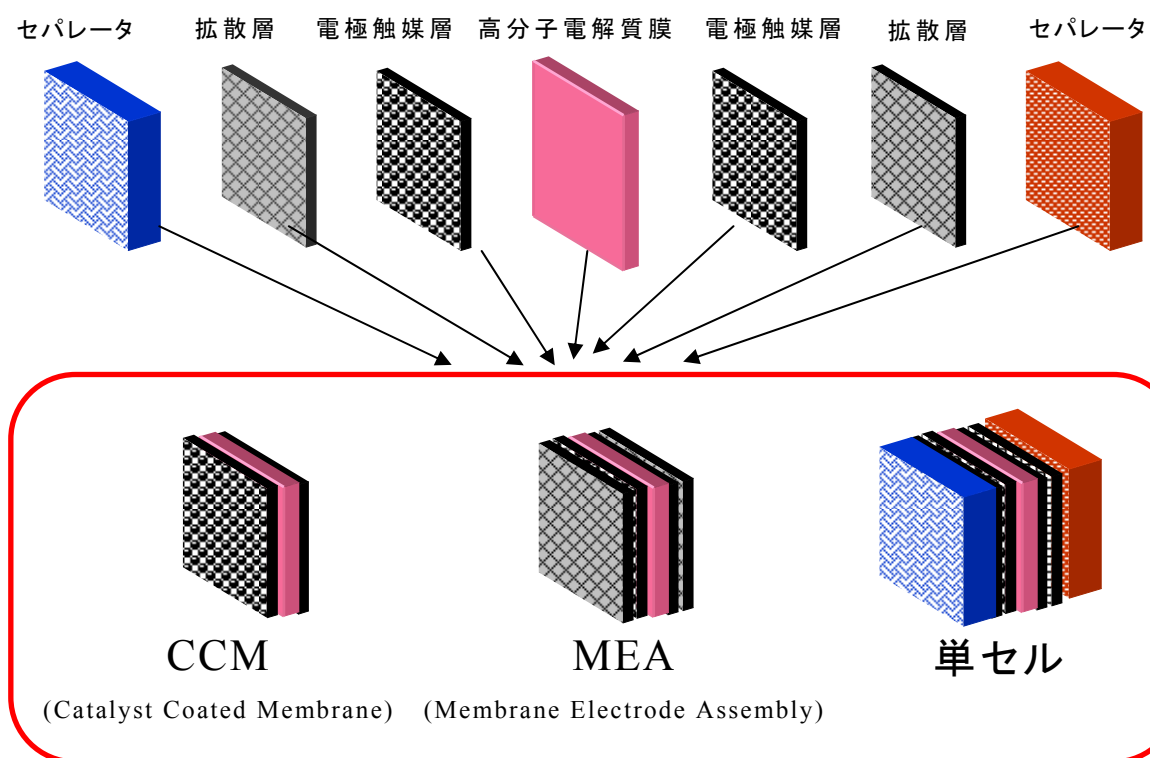
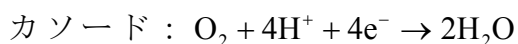
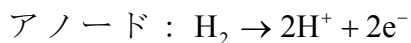


Figure 1 PEFC の構成概念図

Figure 2 に PEFC の発電のしくみを示す。アノードおよびカソードの反応は以下で表すことができる。



アノードの電極触媒層で  $\text{H}_2$  がプロトン( $\text{H}^+$ )と電子( $\text{e}^-$ )に解離する。プロトンは電解質膜を介してカソードに移動する。電子は拡散層を介してセパレータに取り付けられた電線へ取り出され、カソードへ伝導する途中で電力として利用される。そしてカソード電極触媒層では供給された Air 中の  $\text{O}_2$  とプロトン、電子とで酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction; 以降 ORR) が起こり、水が生成される。アノードおよびカソードの燃料電池反応はいずれも電極触媒層で起こるため、電極触媒層の出来、不出来が燃料電池としての性能を左右すると言えるだろう。

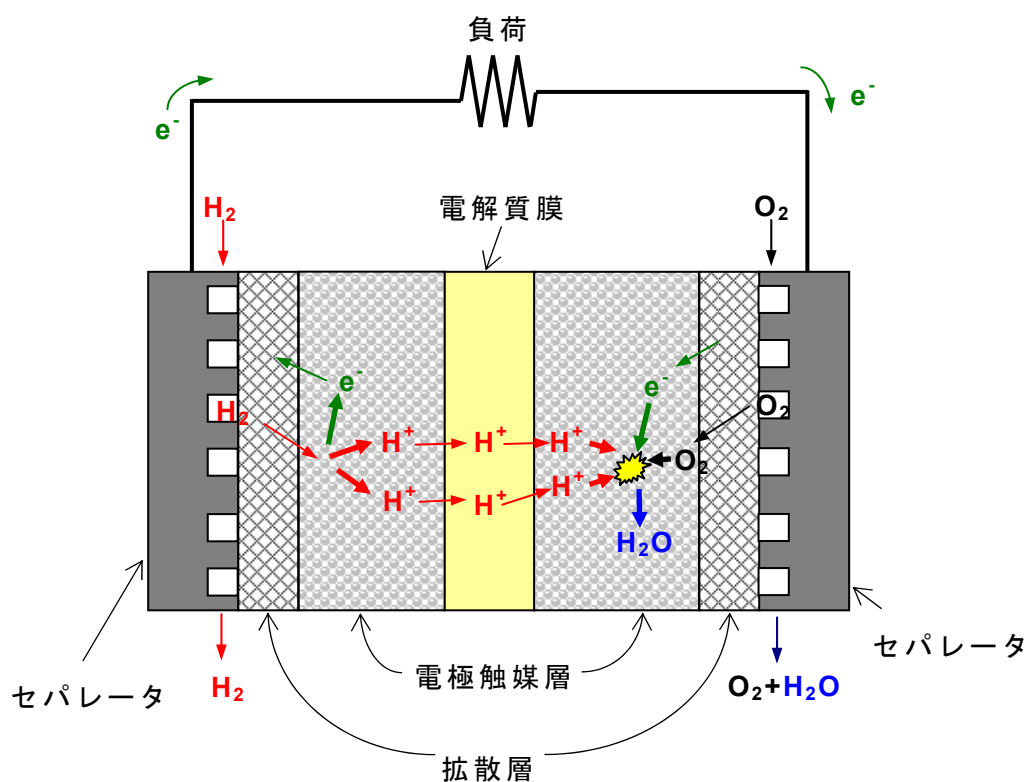


Figure 2 PEFC の発電のしくみ

### 1.2.2 電極触媒層の構造

Figure 3 に典型的な Pt/C 電極触媒層の TEM(Transmission Electron Microscopy)像を示す。この像における数 nm 径の黒い点が Pt 粒子を、その周りの 20～50 nm 径の灰色の粒子が担体カーボンを示しており、触媒である Pt 粒子が担体カーボン上に高分散された構造となっていることがわかる。

電極触媒層は Pt/C とアイオノマで構成されている。アイオノマとは電解質膜と同じ成分のプロトン伝導体を示す。Pt/C とともに電極触媒層内部に分散されている。Figure 4 に電極触媒層の三相界面の模式図を示す。三相界面とは Pt、アイオノマ、反応ガスで形成される界面を示す。燃料電池反応は電気化学反応であるためプロトンおよび電子のやり取りが介在する。電極触媒層内でこの反応を進行させるためには反応点にプロトン伝導機構、電子伝導機構および反応ガス輸送機構が必要である。各機構はそれぞれ担体カーボン、アイオノマ、担体カーボン粒子で形成される細孔が担っており、三相の界面に配置される Pt 粒子上で反応が起こる。Figure 4 はアノード極の水素酸化反応を示しており、三相界面に輸送された  $H_2$  が Pt 上で解離し、プロトンはアイオノマへ、電子は Pt を介して担体カーボンへ伝導している様子を示している。

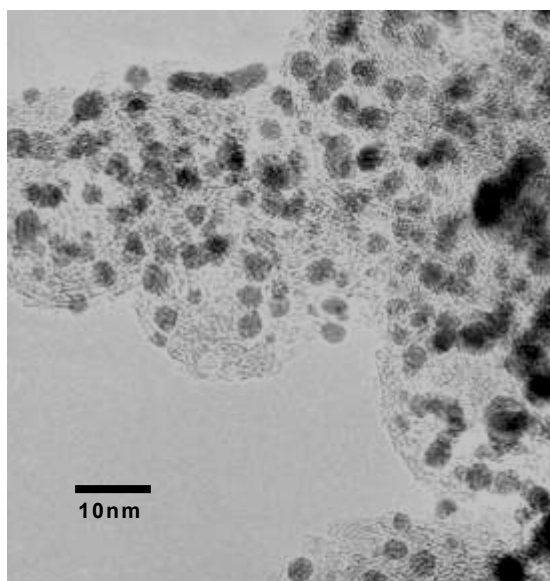


Figure 3 Pt/C 電極触媒層の TEM 像

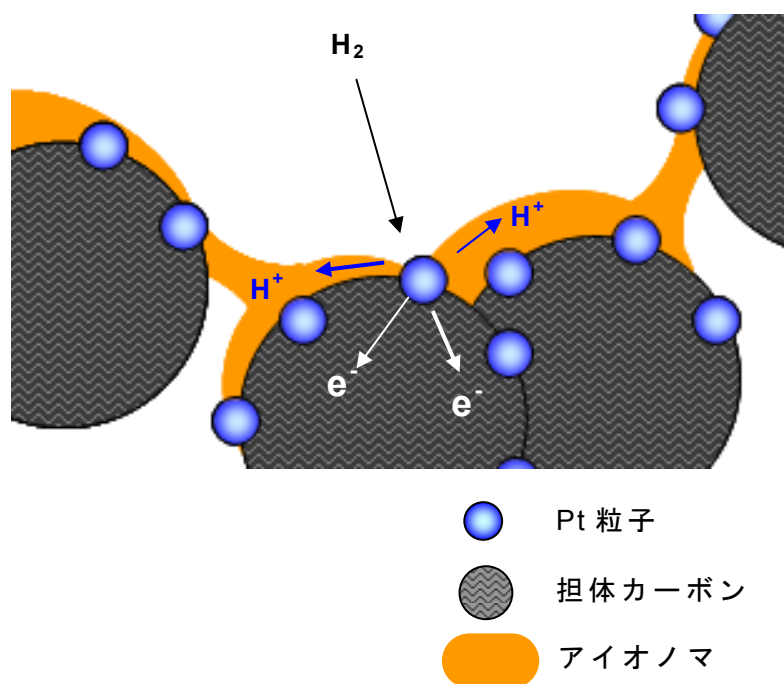


Figure 4 電極触媒層の三相界面の模式図

Figure 5 に PEFC の電極触媒層の模式図を示す。水素酸化反応を例にとって説明すると、アノード電極触媒上で水素はプロトンと電子に解離する。プロトンは電極触媒層内のアイオノマネットワークを介して電解質膜まで輸送され、さらに電解質膜を介してカソード電極触媒層まで輸送される。一方、電子は電極触媒層内に形成された担体カーボンネットワークを介して集電板である拡散層、セパレータへと輸送され、さらに外部負荷として取り出されることになる。反応ガス(ここでは水素)は電極触媒層の担体カーボンおよびアイオノマで形成される細孔を拡散し、三相界面まで輸送され反応を起こす。

電極触媒層内部では①Pt 粒子周辺に三相界面を形成させ、②さらに三相のネットワークをバランスよく張り巡らせることが重要である。「三相のネットワーク」とはアイオノマネットワーク、担体カーボンネットワーク、細孔によるガス流路ネットワークのことであるが、この3つのネットワークにはトレードオフの関係が存在する。例えばアイオノマネットワークをより密に形成させるにはアイオノマ含有量を増加させればよいが、担体カーボン粒子間にアイオノマが入り込んで担体カーボンネットワークが分断される、細孔内部にアイオノマが入り込みガス流路が埋没する、などの問題が生じてしまう。

このように電極触媒層では三相界面およびそのネットワークをバランスよく形成させることが必要で、それらを最適化することがセル特性を向上させるために極めて重要であると言える。

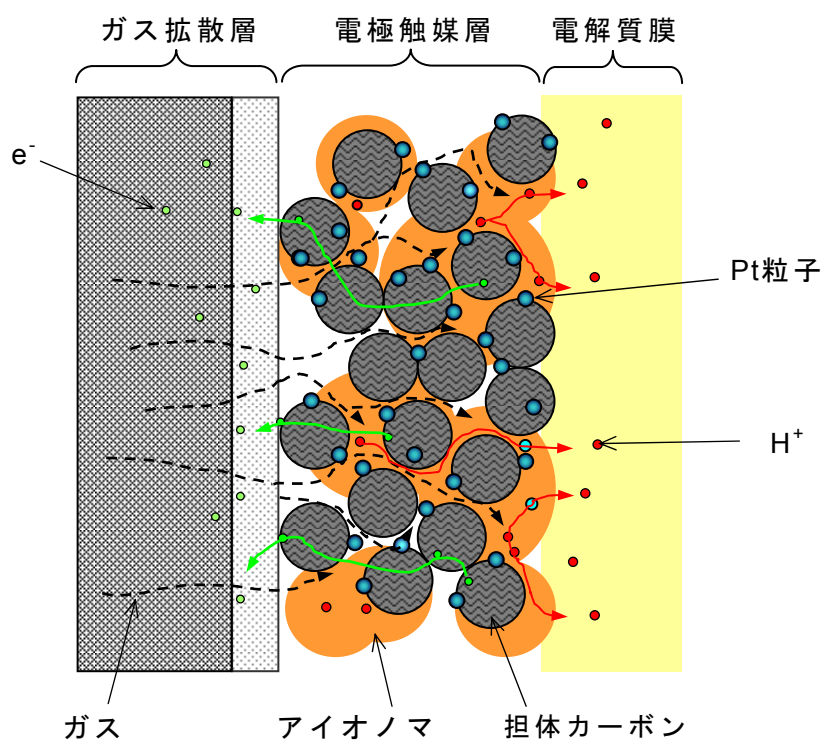


Figure 5 PEMFC の電極触媒層内部の模式図

### 1.3 PEFC の電極触媒層に関する過去の研究例と課題

前節でも述べたように、PEFC の電気化学反応は電極触媒層で起こるが、少し微視的に見ると「電気化学的に活性な Pt 粒子の反応サイト」で起こっていると考えられる。この「電気化学的に活性な Pt 粒子の反応サイト」の量は、電極触媒単位重量当たりの表面積で表されることが一般的で ECSA (ElectroChemical Surface Area,  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) と呼ばれている。これは、燃料電池電極の特性を示す重要なパラメータであり<sup>5,6</sup>、この値が大きいほど PEFC の性能も高くなると言える。

事実、これまでの PEFC の触媒劣化に関する研究例を見てみると、ECSA の減少により PEFC の特性が大きく低下する現象が報告されている<sup>7</sup>。Figure 6 に Pt/C の劣化イメージを示す。ECSA が減少する原因は、主として凝集による Pt 粒径の増加や Pt 粒子の溶解、担体カーボンからの脱離によるものと言われている<sup>2</sup>。

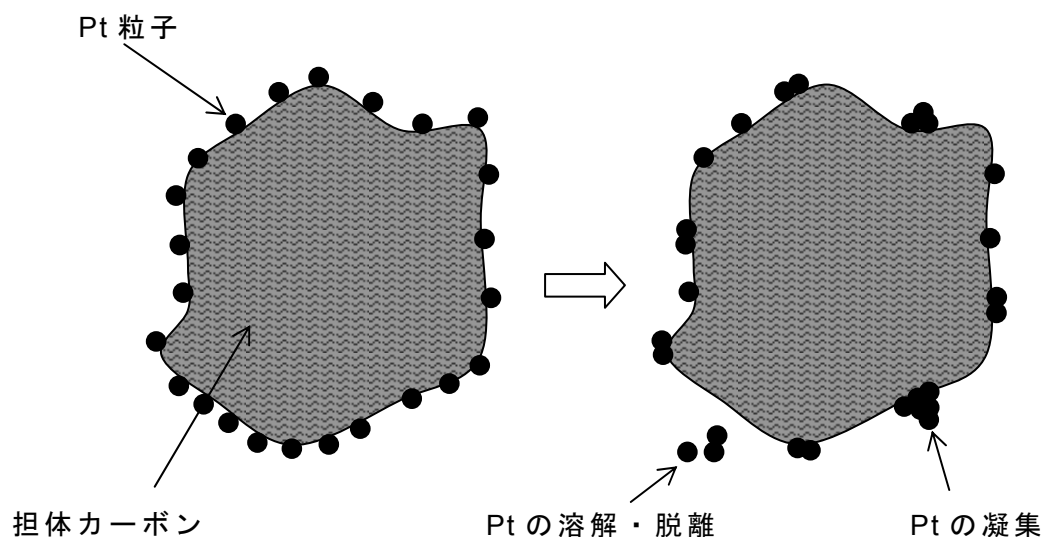


Figure 6 Pt/C の劣化イメージ<sup>2</sup>

たとえば、Pt/C の凝集現象に対しては溶解/再析出や Pt 粒子の移動/合体による粒成長などのメカニズムが提唱されている<sup>6,8,9,10,11</sup>。Pt の溶解に関しては、単セルを用いた長期耐久試験で電解質膜中に Pt が析出していることからこの現象が確認されている<sup>12,13</sup>。また、Pt の脱離現象は担体カーボンの酸化により Pt と担体カーボンの相互作用が弱まることにより起こると言われている<sup>14,15</sup>。

これら PEFC の触媒劣化の度合いは、運転モードに大きく左右される。一定の負荷で運転される定負荷運転モードよりも、負荷が増減する負荷変動運転モードの方がより触媒劣化が促進することが報告されている<sup>6</sup>。Figure 7 に内燃機関車の入力負荷を想定した車載用 PEFC スタックの運転モード別性能低下割合を示す<sup>16</sup>。これは市場において燃料電池車に加わる負荷を内燃機関車の走行データから予測し、運転モード別の電圧低下量を見積もり、その比率を算出したものである。この図からもわかるように、電位が変動する運転モード(起動/停止と負荷変動サイクル)が起因となる性能低下割合が 72%を占めている。このように PEFC の実用化のためには電位が変動する運転モード(電位サイクルモード)での検証が大変重要であると言える。

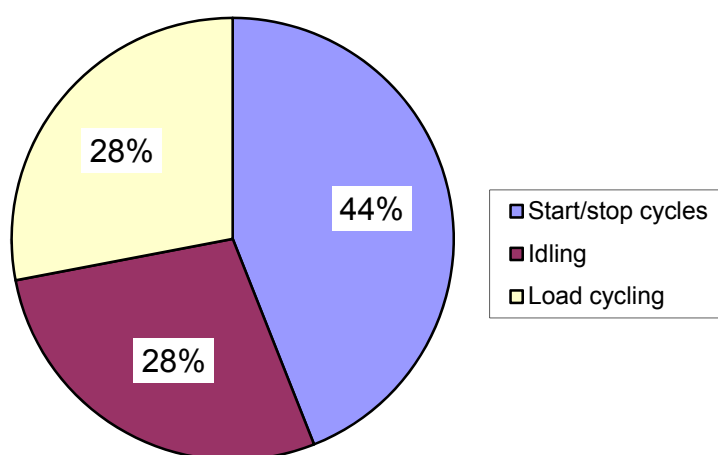
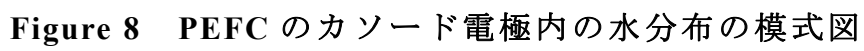


Figure 7 内燃機関車の入力負荷を想定した車載用 PEFC スタックの運転モード別性能低下割合<sup>16</sup>

これまで電位サイクルモードにおける PEFC 電極触媒層の劣化に関する研究例は数多く報告されているが、その実験条件に一貫性がなく、結果として、提唱されるメカニズムも研究者によって様々であった。したがって、劣化現象に関する検証を行う際は、実際の運転モードを想定し、実際に使用される雰囲気を模擬した実験条件を設定することが必要である。

実際の運転状況を整理すると、検討すべき実験条件として湿度と  $O_2$  分圧の 2 つが挙げられる。Figure 8 に PEFC におけるカソード電極内の湿度分布のイメージを示す。PEFC のカソード極内部では湿度分布が生じる。それは、発電にともない生成した水がガスとともに移動することによりガスの入口部が乾きやすく(ドライアップ)なる一方、出口部が濡れやすく(フラッディング)なるからである。運転条件によっては出口部で水が凝縮することも頻繁に起こる。このように湿度分布の偏りが大きくなると局所的に燃料電池の反応が阻害される可能性がある。一方、 $O_2$  分圧は、カソード極の燃料電池反応、すなわち ORR を大きく変化させることから最も重要な雰囲気のパラメータの一つと考えられる。この際、ORR にともない生成する水が周辺の湿度を変化させるという点に注意しなくてはならない。

過去の研究においては平均的な湿度をパラメータとして検証した例は数多くあるが、フラッディング部のような局所的な条件を模擬したものはない。また、 $O_2$  分圧に関しては、空気雰囲気で電位サイクル試験を実施し、その影響を検証した例はあるが<sup>17</sup>、その際に起こる ORR の劣化に及ぼす影響を湿度変化と切り分けて議論したものはない。このように実際に起こりうる局所的な雰囲気も網羅し、触媒劣化に対する雰囲気条件の要因を切り分けることが課題であると言える。



前述したとおり、電位サイクルモードにおいて起こる Pt/C の凝集現象に対して数種のメカニズムが提唱されている。これまで Pt/C の凝集に至る現象を定量的に評価する手法がないために、各メカニズムの寄与率がわからない課題があった<sup>6</sup>。現状、電位サイクル試験中に Pt 仕込み量に対してどの程度の Pt が溶解し、どの程度の Pt が再析出による凝集に関与し、どの程度の Pt が電解質膜中に析出するのかわかっていない。この課題を解決するためには、電位サイクル中の Pt 溶解量を測定することが極めて重要である。

ここまで記載した課題は、電位が変動する運転モードに対する電極触媒層の劣化現象を把握し、それを耐久性向上につなげるためのものであるが、もう一つの課題として Pt 使用量低減によるコストダウンが挙げられる。近年その課題を解決できる材料として、Pt と非貴金属を合金させた合金触媒(Pt-Metal; 以降 Pt-M/C)が注目を浴びている。Pt-M/C は Pt 使用量を低減させるだけでなく、電極触媒金属の凝集現象が Pt/C よりも抑制され、その結果、触媒活性の低下が抑制されることが報告されている<sup>18</sup>。最近、Pt-M/C の耐久性を検証した報告がなされているが<sup>18</sup>、Pt/C 同様、局所的に起こりうる厳しい条件に対して Pt-M/C の耐久性を検証しておく必要がある。

## 1.4 本論文の目的と構成

本研究では、PEFC が実際に運転される条件下における電極触媒層の劣化現象を定量的に把握し、耐久性向上、低コスト化につながる可能性を検証することを大目的とした。

本論文ではまず、PEFC の電極触媒層の劣化に関する詳細な議論に入る前に、PEFC の電気的特性を決定する要因ならびに電極触媒層劣化の評価法に関して第 2 章にまとめた。ここでは PEFC 特性の理論や電極触媒層構造についても触れている。次に前述の大目的を念頭に、本論文の目的を大きく 3 つに分け、以下の各章にまとめた。

本論文の第一の目的は、電位サイクルモードにおいて湿度と  $O_2$  分圧の Pt 凝集劣化に及ぼす影響を検証することである。本研究では、ドライアップやフラッディングなどの非定常状態の運転条件における検証に焦点を当てた。また、カソードガスの  $O_2$  分圧を変化させることで、ORR の Pt 凝集劣化に及ぼす影響を検証した。これらは第 3 章にまとめた。

本論文の第二の目的は、電位サイクルにともなう触媒金属の溶解量を測定する手法を開発することである。Pt 溶解量を測定することにより、溶解量と再析出量の比率を見積もることが可能になる。ここでは、専用の触媒溶解量測定装置を新たに設計・開発するとともに、単セルと同様の電位サイクル試験を行うことにより触媒金属の溶解量の定量を試みた。この装置を用いた Pt/C の溶解量測定結果に基づき、Pt 凝集劣化に影響を及ぼす再析出量を見積もった。これらは第 4 章にまとめた。

本論文の第三の目的はカーボン担持 Pt-Co 合金触媒(Pt-Co/C)について電位サイクルモードでの凝集劣化現象を検証し、触媒金属の溶解量の定量により Pt-Co/C の耐久性に関する要因を考察することである。これまで Pt-M/C の合金金属としては Fe、Cr、Ni、Co などの遷移金属を中心に研究が進められてきた。その中で Pt-Co/C はその性能、耐久性の面からカソード電極触媒として現在有望視されていることから、本論文の評価対象として選択した。まず、Pt-Co/C に対して非定常状態の運転条件における電位サイクル試験を行うことにより、その耐久

性と Pt/C に対する優位性を確認した。次に、第 4 章で開発した触媒溶解量測定装置を用いて Pt および Co の溶解量の測定を行い、その測定結果から Pt-Co/C の耐久性に関する考察を行った。これらを第 5 章にまとめた。

## 第2章 PEFC の電気的特性を決定する要因ならびに 電極触媒層劣化の評価法

本章ではまず PEFC の電気的特性に関する理論を概説すると同時に、それを踏まえて電極触媒層が劣化したときの特性の変化について解説する。その後、電極触媒層の劣化を評価するための電気化学的手法について、その構造を交えて解説する。

### 2.1 PEFC の特性

#### 2.1.1 PEFC の効率

Figure 9 に燃料電池のエネルギーダイアグラムを示す。燃料電池全体の反応は、



で記載できることから、25 °C、1 atm で  $\text{H}_2$  1 mol が反応して 1 mol の水が生成する場合、エンタルピー  $\Delta H$  は -283.8 kJ/mol となる。理論的に電力に変換可能なエネルギーは、エンタルピー  $\Delta H$  から反応による温度  $T$  でのエントロピー変化分  $T\Delta S$  を差し引いた Gibbs の自由エネルギー  $\Delta G$  で -237.1 kJ/mol となる。したがって理論的な発電効率は、

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100 = 83 \% \quad (2)$$

となる。この効率はカルノー効率と比較しても極めて高い値である。この変換効率の高さゆえ、燃料電池はクリーンエネルギーの有望な候補として注目されている。

理論的な標準起電力  $E_0$  は以下の式で求められる。

$$E_0 = \frac{\Delta G}{nF} \quad (3)$$

$n$  は反応に関わる電子数、 $F$  は Faraday 定数を示す。この式に従う

と 25 °Cでの標準起電力は 1.23 V と算出されるが、発電時にこの理論起電力で電気エネルギーを取り出せるわけではなく、燃料電池にかかる負荷に応じた電圧低下が発生する。この電圧低下を分極( $\eta$ )と言う。運転している電流と電圧の掛け算が外部回路に取り出せる電気エネルギーであり、分極分の電力は熱に変換される。

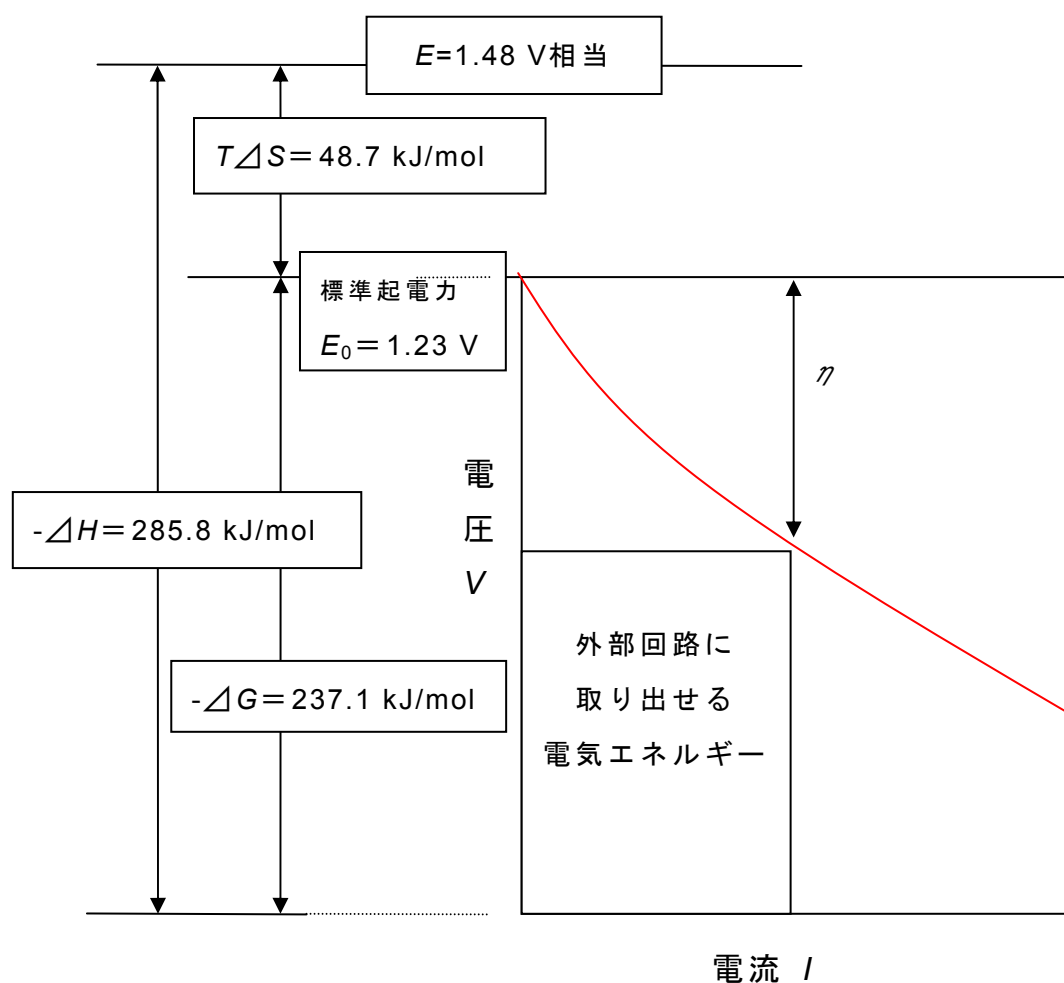


Figure 9 燃料電池のエネルギーダイアグラム

### 2.1.2 PEFC の分極特性式

電気化学デバイスである PEFC の分極特性は一般に電流-電圧特性 ( $I$ - $V$  特性)により記述される。分極とは負荷(電流)に対する電圧低下量のことであるが、燃料電池の分極特性としては、活性化分極、抵抗分極、拡散分極、リークによる分極の 4 つに分離することができる。セル電圧を  $E_{\text{cell}}$  とした場合、セル特性は式(4)で記載することができる。

$$E_{\text{cell}} = E_0 - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{diff}} + \eta_{\text{Leak}}) \quad (4)$$

$\eta_{\text{act}}$ 、 $\eta_{\text{ohm}}$ 、 $\eta_{\text{diff}}$ 、 $\eta_{\text{Leak}}$  はそれぞれ、活性化分極、抵抗分極、拡散分極、リークによる分極を示す。

$E_0$  は標準電極電位であるが、温度とガス分圧に依存する。25 °C の標準電極電位 1.23 V を基準にすると、式(5)で表される<sup>19</sup>。

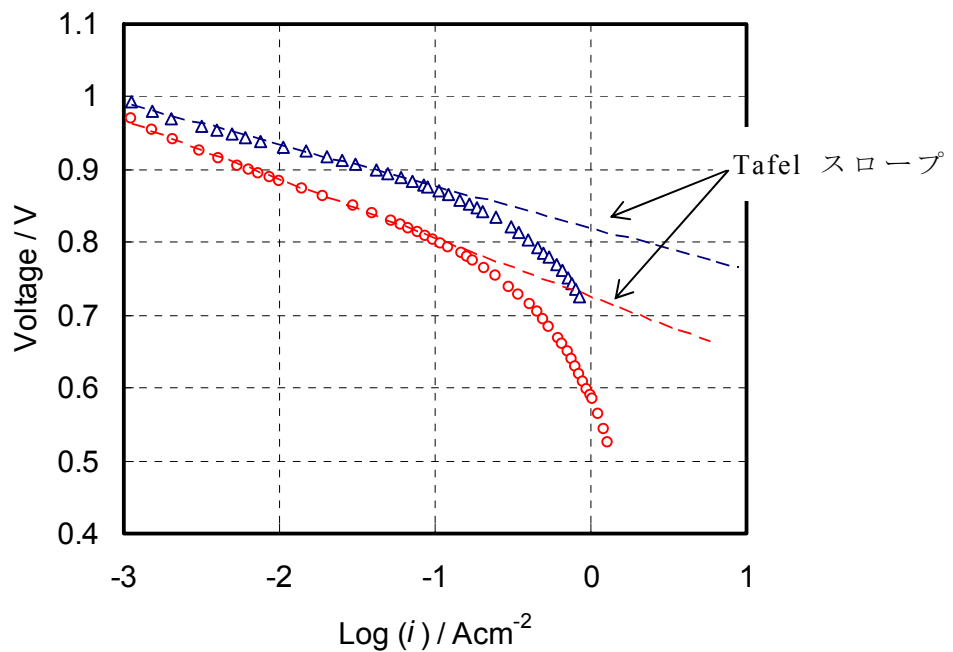
$$E_0 = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3}(T - 298) + \frac{2.303RT}{4F} \log \left[ \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^*} \right)^2 \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^*} \right) \right] \quad (5)$$

第 2 項は 25 °C (298 K)を基準とした温度の関数を表し、第 3 項は各反応ガスの分圧の関数を表す。ここで  $p_{\text{H}_2}$ 、 $p_{\text{O}_2}$  は  $\text{H}_2$  分圧、 $\text{O}_2$  分圧を示し、 $p_{\text{H}_2}^*$ 、 $p_{\text{O}_2}^*$  は基準となる分圧を示す。

各分極について以下にまとめる。

### 1) 活性化分極： $\eta_{\text{act}}$

活性化分極とは電極表面で起こる電気化学反応の活性に起因する電圧低下を示す。これを PEFC に当てはめると電極触媒、あるいは電極触媒層の活性に依存する分極ということになる。電圧を縦軸に、電流密度の対数を横軸にプロットすると、Figure 10 に示す曲線になり、低電流密度条件では直線性を示す。この直線性が成立する条件において、活性化分極は式(6)で記載できる<sup>20</sup>。



**Figure 10** Tafel プロット

$$\eta_{\text{act}} = b \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (6)$$

これは Tafel の式と呼ばれており  $b$  を Tafel スロープと言う。Tafel スロープ  $b$  は Weber らにより(7)のようになることが示されている<sup>21</sup>。

$$b = 2.303 \frac{RT}{2\alpha F} \quad (7)$$

ここで  $\alpha$  は電荷移動係数と呼ばれ 0~1.0 の範囲にあるとされている。Neyelin らによると、PEFC のセルにおいては運転条件等によらず 1.0 で変わらないとみなしてよいと報告されている<sup>19</sup>。 $\alpha$  が一定であるとする、式(7)から Tafel スロープ  $b$  は電極触媒種が同じであれば変化しないと言える。

$i$  は燃料電池を流れる電流密度である。 $i_0$  は交換電流密度と呼ばれ、平衡反応時の電流密度を示す。燃料電池において外部へ取り出す負荷が 0 のとき電極上では反応が起こっていないわけではなく、カソード極であれば水生成反応  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  の正、逆反応が共に起こり平衡に達している状態になる。この際の平衡反応の電流密度が交換電流密度であり、電気化学反応活性の指標となる値である。

## 2) 抵抗分極： $\eta_{\text{ohm}}$

抵抗分極はオーム損失に相当する。抵抗分極は、

$$\eta_{\text{ohm}} = ir \quad (8)$$

で記載できる。 $r$  は電極面積で換算した抵抗 ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) を示す。PEFC のオーム抵抗は主に電解質膜のプロトン伝導度と、電極触媒層、拡散層、セパレータの接触抵抗とに依存しているが、その中でも特に電解質膜によるオーム抵抗が大きい。電解質膜のプロトン伝導度は湿度条件に大きく左右され、湿度が低いほどプロトン伝導率が低くなり、抵抗が大きくなる傾向を示す。よって、湿度が異なる条件で電極触媒層の活性を正確に評価するためには、電解質膜の抵抗分極を補正する必要がある。

### 3) 拡散分極： $\eta_{\text{diff}}$

拡散分極とは反応物質の拡散による電圧低下を示す。PEFC の場合、アノードであれば  $\text{H}_2$ 、カソードであれば  $\text{O}_2$  の拡散に依存している。拡散分極はある一定の電流密度で  $\text{H}_2$  あるいは  $\text{O}_2$  濃度を変化させたときの電圧低下量で評価され、拡散層構造の拡散分極に与える効果などが報告されている<sup>22</sup>。Squadrito らは拡散分極を濃度過電圧モデルとみなし、式(9)で示した<sup>23</sup>。 $i_{\text{lim}}$  は限界電流密度を表す。

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right) \quad (9)$$

### 4) リークによる分極： $\eta_{\text{Leak}}$

上述した分極はすべて電流密度に依存する分極であったが、それ以外に電流密度に依存しない分極としてリークによる電圧低下  $\eta_{\text{Leak}}$  がある。電解質膜に貫通孔が発生したような場合、例えば  $\text{H}_2$  がカソードへリークした場合、燃料電池反応に加えてリーク分の反応が起こってしまうことになる。リークによる電圧低下分は活性化分極と同様に式(10)で表すことができる<sup>20</sup>。

$$\eta_{\text{Leak}} = b \log \left( \frac{i_{\text{Leak}}}{i_0} \right) \quad (10)$$

以上の各分極のモデル式を(4)に代入すると、PEFC の  $I$ - $V$  特性は式(11)で記載することができる<sup>19</sup>。

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} = & 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2.303RT}{4F} \log \left[ \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^*} \right)^2 \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^*} \right) \right] \\ & - \left( 2.303 \frac{RT}{2\alpha F} \left( \frac{i + i_{\text{Leak}}}{i_0} \right) + ir + \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right) \right) \end{aligned} \quad (11)$$

## 2.2 PEFC の劣化にともなう特性評価方法

### 2.2.1 PEFC の劣化要因による $I$ - $V$ 特性の変化

PEFC の構成部材が劣化すると、いずれかの分極が増加し、 $I$ - $V$  特性の低下を引き起こす。各分極の増加にともなう  $I$ - $V$  特性の変化はそれぞれ異なるので、その変化挙動を把握しておくことで劣化した部位の特定が可能となる。Figure 11 に各分極が増加した場合の  $I$ - $V$  特性の変化を示す。以下に前述したモデル式を基に、各分極を増加させるパラメータ、 $I$ - $V$  特性の変化挙動および予想される劣化部位について説明する。

#### 1) 活性化分極の増加(Figure 11 (a))

活性化分極の増加は  $i_0$  の減少により起こる。活性化分極増加時の  $I$ - $V$  特性の変化は、 $i_0$  の減少にともない電流密度は低下するが、その傾きは概ね変化せず、低電流密度領域において電圧低下が著しく起こるという特徴を示す。

#### 2) 抵抗分極の増加(Figure 11 (b))

抵抗分極の増加は  $r$  の増加により起こる。抵抗分極増加時の  $I$ - $V$  特性の変化は、 $r$  の増加にともない電流密度に比例して電圧が低下する挙動を示す。

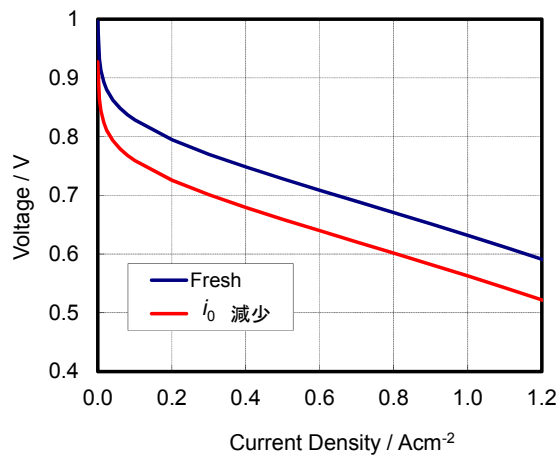
#### 3) 拡散分極の増加(Figure 11 (c))

拡散分極の増加は  $i_{lim}$  の減少により起こる。拡散分極増加時の  $I$ - $V$  特性の変化は、 $i_{lim}$  の減少にともない高電流領域において顕著な電圧低下として現れる。活性化分極増加時の  $I$ - $V$  特性と異なり、低電流密度領域の電圧低下が小さいのが特徴である。

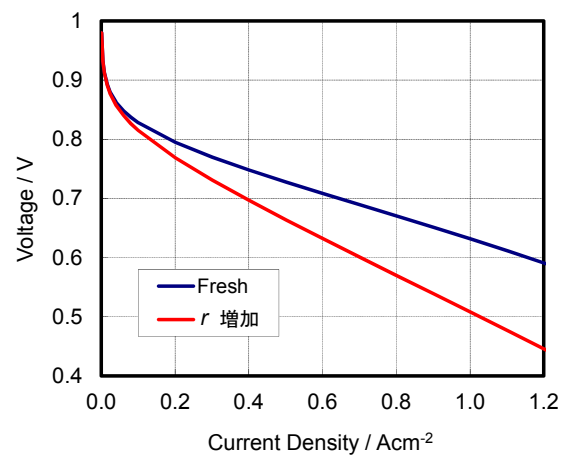
#### 4) リークによる分極の増加(Figure 11 (d))

リークによる分極の増加は  $i_{Leak}$  の増加により起こる。リークによる分極の増加時の  $I$ - $V$  特性の変化は、電流密度 0 の時の電圧(開放電

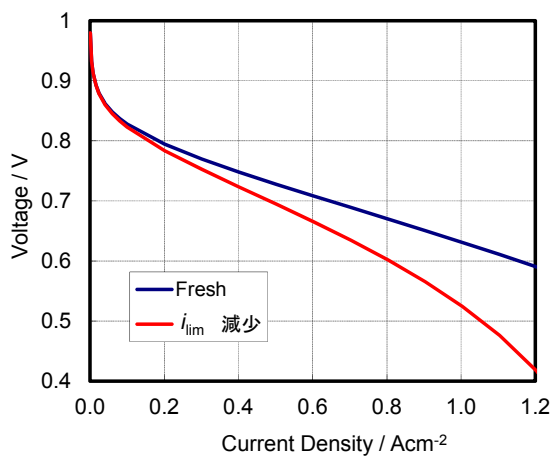
圧 Open Circuit Voltage; 以降 OCV)付近の低電流密度領域で電圧低下が顕著に見えるが、電流密度が大きくなるほど目立たなくなるという特徴を示す。



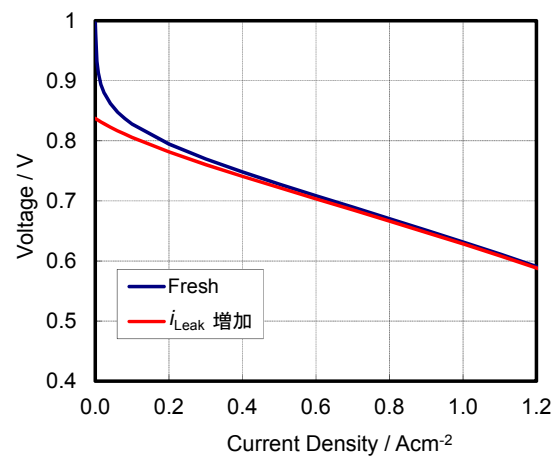
(a) 活性化分極 :  $i_0$  減少



(b) 抵抗分極 :  $r$  増加



(c) 拡散分極 :  $i_{lim}$  減少



(d) リークによる分極 :  $i_{Leak}$  増加

Figure 11 各分極が増加した場合の  $I$ - $V$  特性の変化

### 2.2.2 電極触媒層の活性評価方法

式(6)より、交換電流密度  $i_0$  は電極触媒層の活性の指標とすることができるが、現在のところこれを直接測定する方法はない。よって電極触媒活性の指標として反応面積を使用することが多い。 $i_0$  は式(12)により反応面積  $A$  と反応速度定数  $k$ 、反応種の濃度  $C$  の積で表すことができる<sup>24</sup>。

$$i_0 = nFA k C \quad (12)$$

反応速度定数  $k$  は使用する電極触媒の活性によって決まっている定数であるため、使用する電極触媒が同じであれば、 $i_0$  は反応面積  $A$  に比例する。したがって、 $A$  は触媒活性の指標となることがわかる。また、式(6)、(7)から  $i$  は式(13)のように記載できる。

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) \quad (13)$$

この式からも明らかなように、Tafel プロットにおいて、 $I$ - $V$  特性の傾きが一定である条件において電流密度  $i$  は交換電流密度  $i_0$  と比例することから、触媒活性の指標となり activity とも呼ばれている。本論文では触媒活性の指標として ECSA、activity を使用した。以下、これらの求め方の具体的な手順を示す。

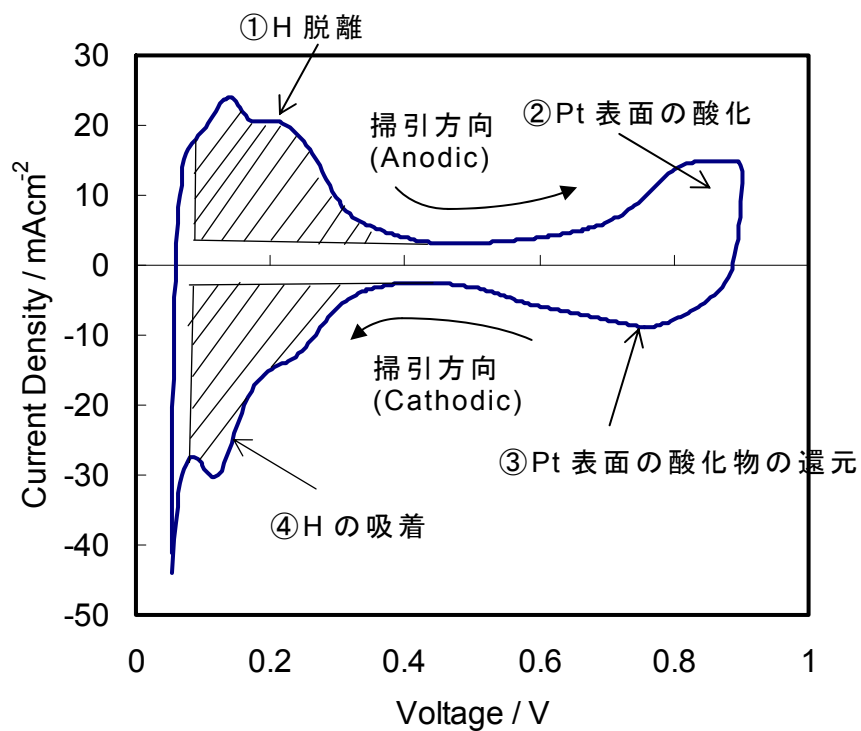
### 1) Electrochemical Surface Area

Figure 12 に Pt/C 電極触媒のサイクリックボルタグラム(Cyclic Voltamgram ; 以降 CV)測定の一例を示す。

電圧を増加させる (Anodic) と、0.05～0.3 V に①H の脱離ピーク、0.7～0.9 V 付近に②Pt 表面の酸化による酸化電流のピークが見られる。また、電圧を減少させる (Cathodic) と 0.6～0.9 V に③Pt 表面の酸化物の還元ピーク、0.05～0.3 V に④H の吸着による還元電流のピークが見られる。①および④のピークはそれぞれ H<sub>2</sub> の解離反応および生成反応時に、Pt に吸着する H との電子の授受によるものである。これら電気量と Pt 上で H 一原子が授受する時の電荷量(210 μCcm<sup>-2</sup>)から、Pt 1 g 当たりの ECSA が式(14)により算出できる。

$$\text{ECSA} = \frac{Q}{210(\mu\text{Ccm}^{-2}) * dV/dt * L} \quad (14)$$

$Q(\text{C})$ は H 脱離電気量、 $dV/dt$  (mVsec<sup>-1</sup>) は掃引速度、 $L$  は Pt 塗布量(mgcm<sup>-2</sup>)を表す。本研究では H<sub>2</sub> 発生の還元電流が 0.1 V 以下で現れるとみなし、0.1 V 以上の電気量を H 脱離および吸着電気量(Figure 12 の斜線部)と規定した。理論的には H 吸着電気量は H 脱離電気量と同じになり、どちらを用いても良いが、本研究で電気化学触媒比表面積の算出に H 脱離電気量を用いた。それは H 吸着電気量を用いると 0.1 V 以下に H<sub>2</sub> 発生の電気量が現われるため、その分離が困難で、電気化学比表面積を算出する際の誤差要因になるからである。



**Figure 12** 電極触媒のサイクリックボルタグラム測定の一例  
 ; セル温度 : 30 °C、アノードガス : H<sub>2</sub>、カソードガス : N<sub>2</sub>、相対湿度 : 100 %RH、参照極・対極 : アノード、作用極 : カソード、掃引速度 : 50 mVsec<sup>-1</sup>、電位掃引幅 : 0.05~0.9 V

## 2) Activity

Figure 13 に activity の説明図を示す。 $I$ - $V$ 特性が Tafel スロープに従いプロットされる領域においては一定電圧に対する電流値  $i$  は  $i_0$  に比例する。本論文では、Gasteiger らが用いた評価方法に準じて 0.9 V での電流密度をその電極触媒の activity とした<sup>25</sup>。例えば、Figure 13 の青のプロットを初期の  $I$ - $V$ 特性、赤のプロットを劣化後の  $I$ - $V$ 特性とすると、activity はそれぞれ  $37 \text{ mAcm}^{-2}$ 、 $6.8 \text{ mAcm}^{-2}$  となる。

activity は Pt/C の Pt 比率(担持率) や塗布量により変化してしまうため、以下の規格化を行った。

### ① mass activity : 単位 Pt 重量あたりの activity

具体的には activity ( $\text{mAcm}^{-2}$ )を電極触媒塗布量( $\text{mgPt} \cdot \text{cm}^{-2}$ )で割ることにより、触媒 1 g 当たりの電流値( $\text{Ag}^{-1}\text{Pt}$ )を算出する。触媒が合金の場合は金属 1 g 当たりの電流値( $\text{Ag}^{-1}\text{metal}$ )とする場合もある。例えば同じ Pt 重量でも、より小さい粒径の Pt 粒子を分散させると ECSA が大きくなり、結果として mass activity は大きくなる。

### ②EC-specific activity : 単位 ECSA あたりの activity

具体的には mass activity( $\text{Ag}^{-1}\text{Pt}$ )を ECSA( $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt}$ )で割ることにより、ECSA 1  $\text{m}^2$  当たりの電流値( $\text{Am}^{-2}$ )を算出する。触媒活性比表面積当たりの電流値であるため、その触媒粒子固有の活性が評価できる。

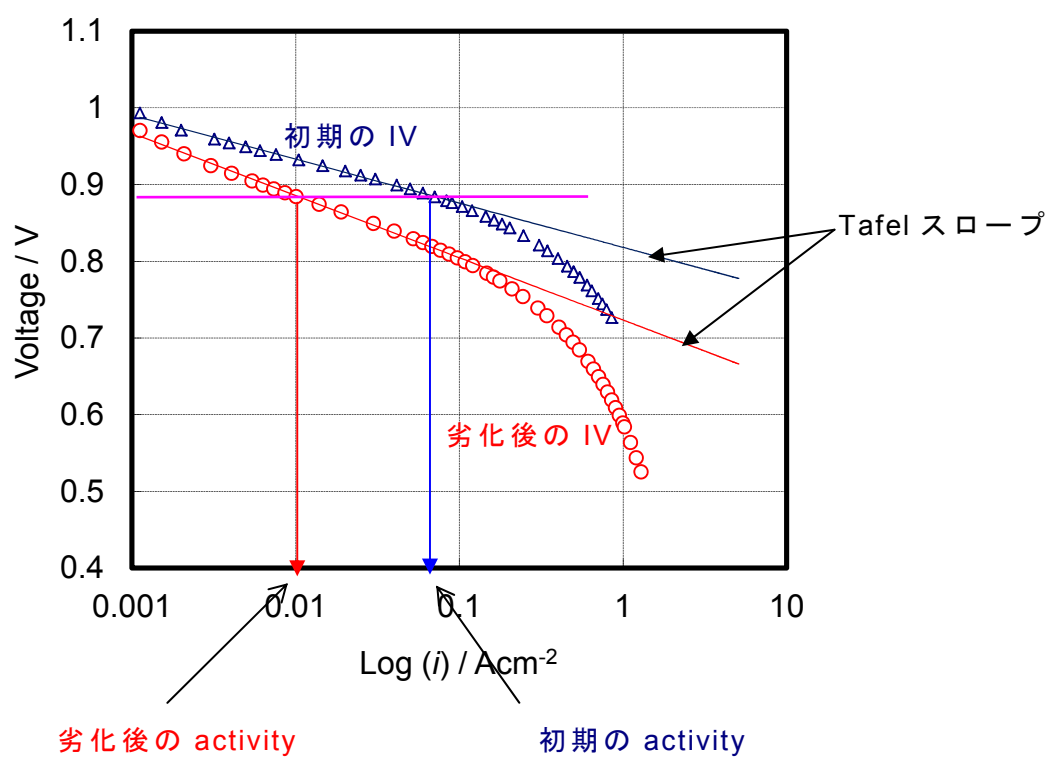


Figure 13 activity の説明図

## 2.3 電極触媒層の劣化要因

式(12)により  $i_0$  は反応サイト数と反応種の濃度(分圧)の積と言い換えることができる。反応種の濃度(分圧)が同じ条件であれば、 $i_0$  は反応サイトの数で決まるため、電極触媒の劣化は反応サイト数の減少とすることができる。その要因として、①触媒金属の変化、②三相界面の変化の2つが挙げられる。

まず、「触媒金属の変化」とは、

- ・ Pt 粒径増大による ECSA の低下
- ・ Pt 表面の変化による失活・被毒
- ・ Pt-C の結着力の低下による Pt 脱離や Pt 移動

を意味する。古くからリン酸形燃料電池においても Pt 粒子増大により ECSA が減少し、不可逆的な特性低下を示している<sup>26</sup>。Pt 表面の変化としては、電位や水の影響で Pt 表面に酸化層ができる場合や、Pt に吸着しやすい不純物(CO や S など)により被毒する場合が挙げられる<sup>27</sup>。また、Pt 脱離や移動は担体カーボンの表面酸化の結果として Pt-C の結着力が低下することにより起こると言われている<sup>14,15</sup>。

次に、「三相界面の変化」としては、以下に示す Pt 以外の構成部材の変化や劣化にも起因する。

- ・ プロトンの伝導体として働くアイオノマの分布変化や劣化
- ・ 電子の伝導体として働く担体カーボンの劣化

Figure 14 に電極触媒層の劣化要因解析図を示す。本論文では、燃料電池のコスト低減、耐久性向上に直結することから、これらの劣化要因の中で「触媒金属の変化」に関わる劣化現象に着目した。特に起動停止、負荷変動を想定した電位サイクルモードでの検証が重要であることから、電位サイクルにともなう溶解・再析出による凝集劣化のメカニズムを中心に考察を行った。

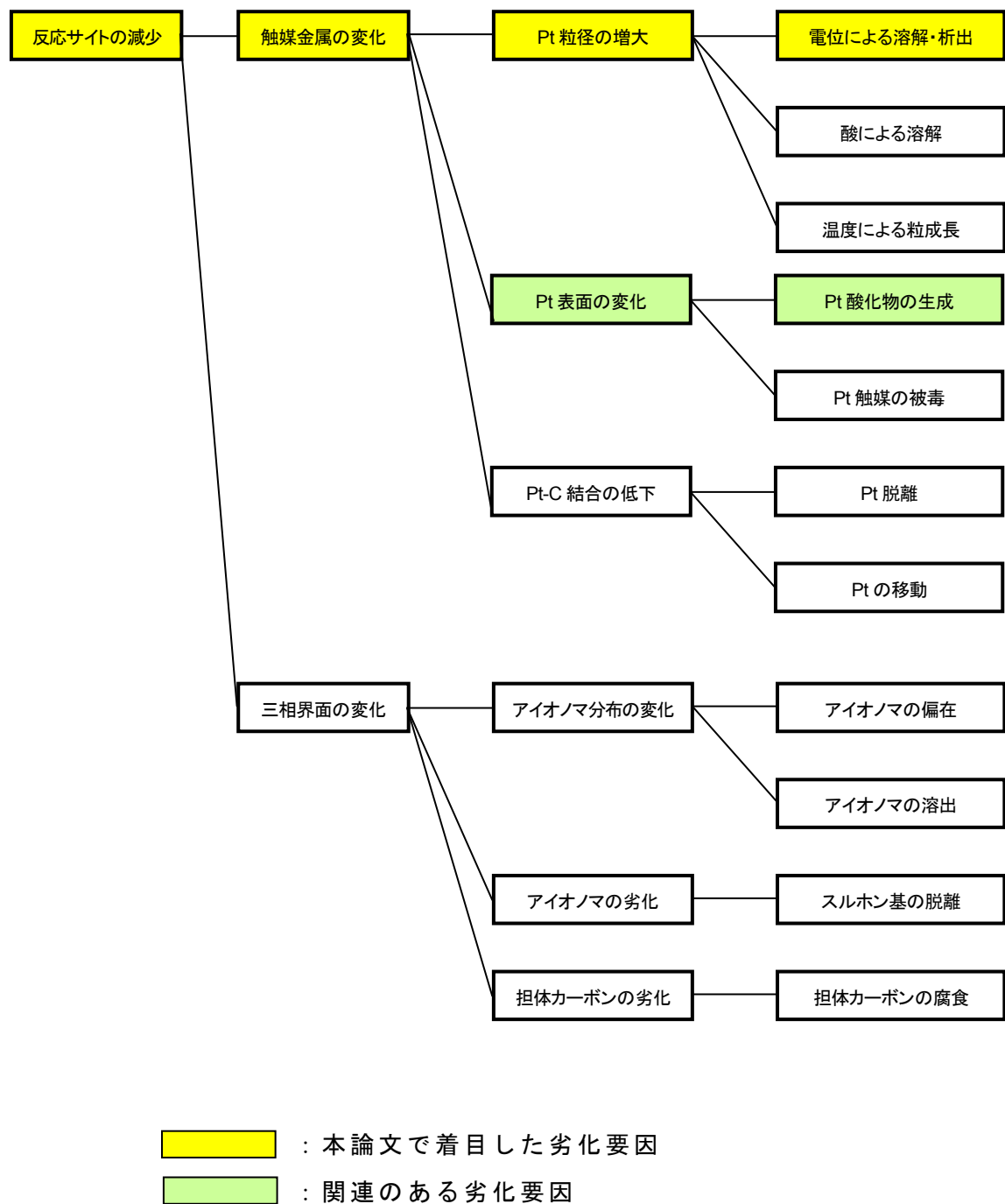


Figure 14 電極触媒層の劣化要因解析図

### 第3章 Pt 触媒の凝集に及ぼすセル運転条件の影響

第1章では起動/停止、負荷変動の運転モードを模擬した電位サイクルモードでの検証が大変重要であり、さらに実際に使用される雰囲気を模擬した実験条件を設定することが必要であると述べた。「実際に使用される雰囲気条件」として湿度と  $O_2$  分圧を挙げた。ここでは運転モード、雰囲気条件の Pt/C 凝集現象に及ぼす影響について検証を行った。

#### 3.1 はじめに

前述の通り、電位サイクルモードにおいて劣化が懸念される部材として電極触媒層が挙げられる。これまで PEFC では高電位に晒されると電極触媒層が劣化する現象が確認されている<sup>6,28,29,30</sup>。この劣化現象は Pt/C の Pt の溶解や ECSA の減少である。さらに近年の報告では、電位をサイクルさせることにより、それらの劣化が加速されることが確認されている<sup>26,31,32</sup>。

この「電位」の設定値はその劣化現象に大きく影響を及ぼしているようである。Paik らは電位サイクルモードでのサイクル周期と低電位のレベルに着目し、①高電位で溶解した Pt が低電位で還元し、再析出・凝集することにより Pt 表面積が減少することを明らかにし、②低電位のレベルにより、高電位で形成される Pt 酸化皮膜の還元状態が異なることで Pt 溶解速度が変化するモデルを提唱した<sup>33</sup>。

これらの劣化に対するメカニズムの検証についてもいくつか報告が見られる。Johnson らは Pt 表面の酸化物の形成と、その還元のサイクルが Pt を不安定な状態にし、Pt 酸化物の還元時に Pt(II) が生成されると報告している<sup>34</sup>。また、Ross らは以下の2つの異なるスケールでの Pt の粗大化と表面積ロスのコセプトを打ち立てた<sup>35</sup>。①ナノメートルスケールの Ostwald-ripening プロセス；数ナノメートルで分離されてより小さい Pt はアイオノマ相に溶解し、大きい Pt 粒子上に再析出する。②マイクロメートルサイズの拡散プロセス；溶解した Pt イオン

がマトリックスへ拡散し、低電位のアノード側で還元に至る。Pt 溶解現象に関してはモデル解析の研究も進められている。Darling と Meyers は電位サイクルによる ECSA の低下に関する初期シミュレーションモデルを開発した。そこでは電位に依存した Pt の溶解( $\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ )、Pt 酸化物の化学溶解( $\text{PtO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ )と Pt ナノ粒子の粒成長にともなう表面張力の変化をモデル化している<sup>30</sup>。

一方、これまでの Pt/C の劣化現象に対する検証試験方法に注目すると、アノードに  $\text{H}_2$ 、カソードに  $\text{N}_2$  を流通させ、電位範囲、湿度を変化させて検証した例が多い<sup>28,33,36</sup>。それは研究の目的が各運転パラメータの依存性を検証することにあるためと考えられるが、実際に起こりうる運転モード、雰囲気観点をおいた実験条件の設定がなされていない問題があった。本研究では実際に使用される雰囲気を模擬した実験条件を設定することが重要であると考え、その雰囲気として湿度と  $\text{O}_2$  分圧に着目した。湿度について考えてみると、電極平面内の水分布に留意する必要がある、生成水が多量に発生するために起こる局所的な過飽和条件を模擬する必要がある。にもかかわらず、これまでの単セルを用いた研究では 100 %RH までの相対湿度に対する劣化現象に言及した例は見られる<sup>37</sup>が、液相の水が存在する条件下での劣化現象に焦点を当てた報告は見当たらない。 $\text{O}_2$  分圧について考えてみると、ORR とそれによって生じる生成水の電極触媒層劣化に及ぼす影響を切り分ける必要がある。ORR そのものの Pt/C 劣化に及ぼす影響は明らかにされておらず、また、ORR の結果として生成水が発生するため湿度の影響と混在してしまうことがこの問題を複雑なものにしている。これまで  $\text{O}_2$  分圧による ECSA 減少の影響を検証した例はあるが、ORR により触媒劣化が加速されているのか、生成水による湿度の上昇、凝縮水の発現により触媒劣化が加速されているのかは言及されていない。

そこで本章では車載用 PEFC の電位変動をともなう運転モードを想定した電位サイクル試験において、湿度および  $\text{O}_2$  分圧が Pt/C の溶解や凝集に及ぼす影響に関する検証を行った。同時に ORR と水の生成がそれぞれ Pt/C の劣化にどのような影響を及ぼしているのかについても考察を行った。

## 3.2 Pt 触媒の凝集劣化実験条件

### 3.2.1 電極の調製

電極触媒はカーボンブラックを担体とした Pt/C(田中貴金属工業製、Pt 担持率約 47 wt%)を用いた。電解質膜としては Nafion 112 を、アイオノマとして 20 wt%ナフィオン溶液(どちらも Du Pont 社製)をそれぞれ用いた。

Figure 15 に MEA 作製手順を示す。まず、Pt/C とアイオノマをボールミルで混合し、触媒インクを調製した。得られた触媒インクをコントロールコータでテフロン基材上に塗布し触媒シートを作製した。触媒シートに  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  の Pt が塗布されるように調製した。作製した大判の触媒シートから 25 mm 四方 ( $6.25 \text{ cm}^2$ ) または 50 mm 四方( $25 \text{ cm}^2$ )の大きさに切り取った。切り取った触媒シート 2 枚で電解質膜を挟み、ホットプレスを用いて熱圧着、転写することで電極触媒層コート電解質膜(CCM)を作製した。さらに、拡散層として撥水層を有するカーボンペーパー(SGL カーボン社製)を CCM にホットプレスで熱圧着し、MEA を作製した。

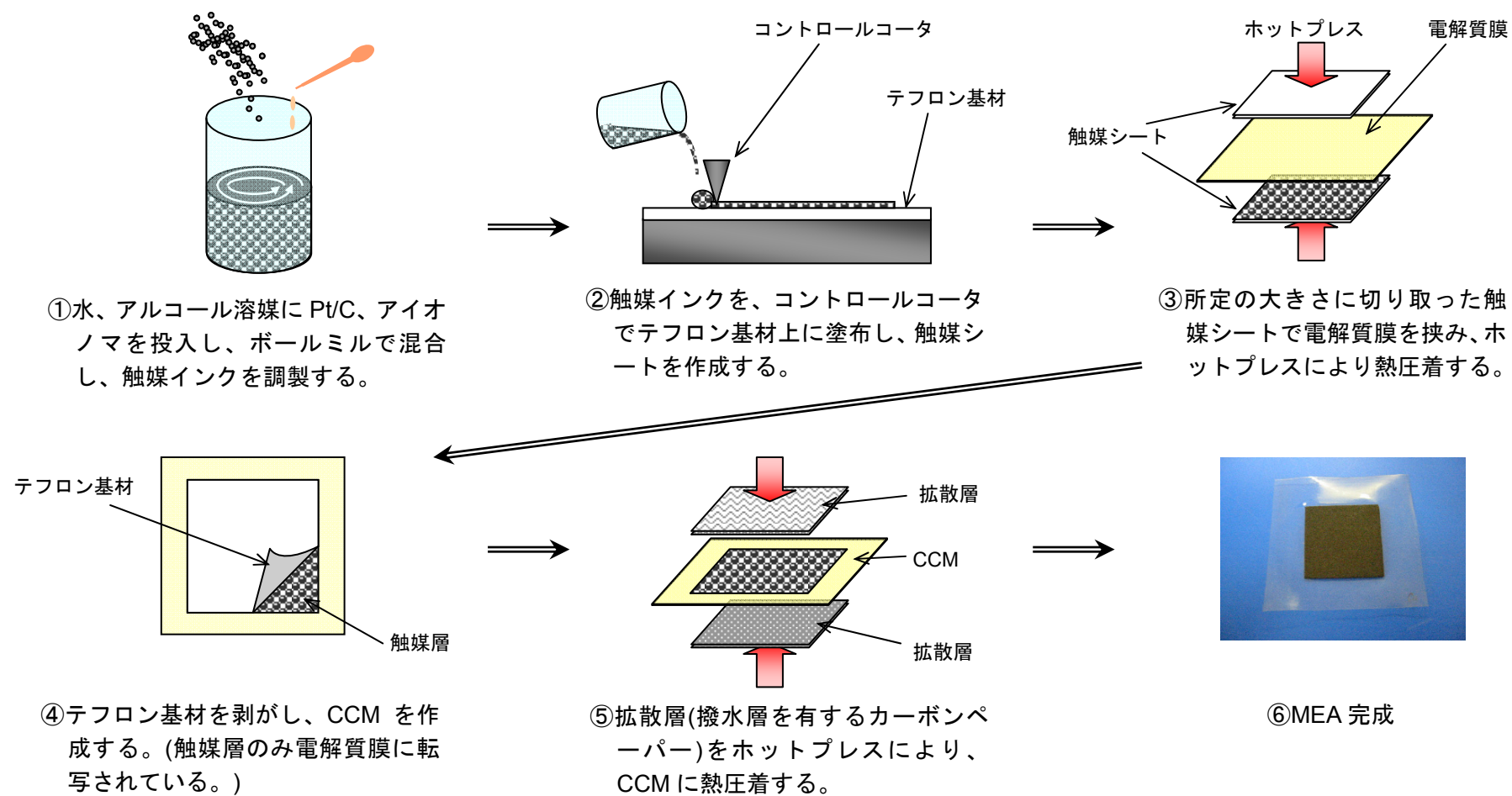


Figure 15 MEA 作製手順

### 3.2.2 電位サイクル試験

作製した MEA を自作した燃料電池評価用セルホルダーにセットし、燃料電池評価試験装置(チノー社製 FC5100)にセッティングした。ガス流量およびセル温度、加湿温度を制御し、電位サイクルモードを模擬するためポテンショ・ガルバノスタットとファンクションジェネレータを用いて電位を掃引させた。

Table 1 に電位サイクル試験条件を示す。セル温度は 75 °C とした。電位掃引幅は 0.4~1 V とした。電位サイクルの高電位レベルは OCV を模擬するため 1 V とし、低電位レベルは車載用途での過負荷条件を模擬するため 0.4 V とした。車載用において、最大出力時の電圧は 0.6 V であるが<sup>6</sup>、ここでは非定常条件も想定していることから 0.4 V とした。

標準の電位掃引速度、サイクル数は 50 mVsec<sup>-1</sup>、10000 サイクルとした。サイクル数をさらに増加させた 50000 サイクルの電位サイクル試験も実施したが、その際に電位掃引速度の影響を検証するため 200 mVsec<sup>-1</sup> で試験を実施した。

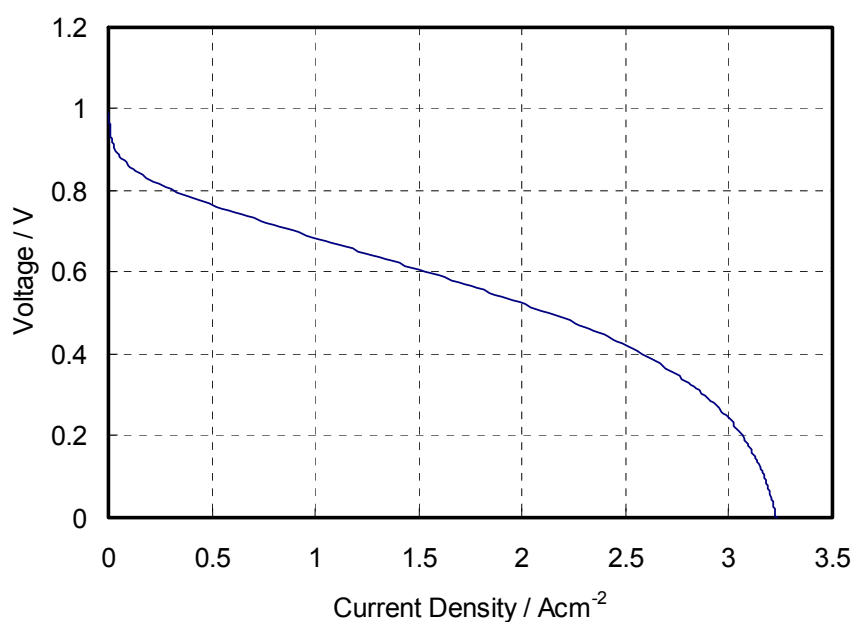
アノードガスに 100 % RH の H<sub>2</sub> を流すことにより可逆水素電極(RHE ; Reversible Hydrogen Electrode)とし、アノードを参照極および対極とした。一方、カソードガスは試験の目的により選択した。湿度の影響を検証する試験では ORR の影響を排除するため N<sub>2</sub> を用いた。湿度は相対湿度で制御し、20 %RH、100 %RH、189 %RH の三水準とした。ここで 189 %RH はセル温度(75 °C)の飽和蒸気圧に対して、189 %の蒸気圧を持つ加湿温度(91 °C)で加湿した N<sub>2</sub> を導入したことを意味する。低加湿条件はドライアップを模擬するため、実用条件よりも低い 20 %RH とした。基準条件として 100 %RH も条件に加えた。さらに電極内に局所的に凝縮水が発生することを考慮し、過飽和条件は 189 %RH とした。この条件は、カソードガス O<sub>2</sub> での *I-V* 特性結果を基に設定されている。Figure 16 にカソードガスに O<sub>2</sub>、セル温度 75 °C、100 %RH での *I-V* 特性を示す。この *I-V* 特性において 0.4 V で得られる電流密度は 2.5 Acm<sup>-2</sup> であり、発電にともなう生成水量は 75 °C の飽和蒸気圧の約 0.89 倍に相当する。このことから

過飽和条件として 189 %RH を採用した。 $\text{O}_2$  分圧の影響を調べる試験では、カソードガスとして 4 % $\text{-O}_2/\text{N}_2$  バランスガス(以降 4 % $\text{-O}_2$ )と  $\text{O}_2$  を選択した。ORR の影響を調べるために相対湿度は 100 %RH 一定とした。

**Table 1** 電位サイクル試験条件

項目			実験条件
セル温度			75 ℃
電位掃引幅			0.4～1 V RHE*
電位掃引速度			50 mVsec <sup>-1</sup> (200 mVsec <sup>-1</sup> )
サイクル数			10000 サイクル (50000 サイクル)
ガス条件	アノード		100 %RH、H <sub>2</sub>
	カソード	湿度の影響	20、100、189 %RH N <sub>2</sub>
		O <sub>2</sub> 分圧の影響	100 %RH 4 %-O <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub>

\*RHE は Reversible Hydrogen Electrode(可逆水素電極)の略。



**Figure 16** アノード H<sub>2</sub>、カソード O<sub>2</sub>、100 %RH、セル温度 75 °Cでの *I-V* 特性 ; *I-V* 特性の 0.4 V 時の電流密度 2.5 Acm<sup>-2</sup>にて発生する水の量から 189 %RH を設定した。

### 3.2.3 電気化学評価

2.2.2 に前述したが、ECSA は、Pt の H の吸着電気量または脱離電気量を CV から求め、算出することができる。ここでは CV をポテンシヨ・ガルバノスタットおよびファンクションジェネレータを用いて取得した。セルは 30 °C に保ち、アノードに加湿した H<sub>2</sub> を流通させることにより可逆水素電極として機能させた。アノードを参照極および対極として、カソードに加湿 N<sub>2</sub> を流通させた状態で 50 mVsec<sup>-1</sup>、0.05~0.9 V の範囲で掃引した。Pt 金属の水素吸着定数 210 μCcm<sup>-2</sup> を用いて、測定で得られた H 脱離電気量を、式(14)を用いて表面積に換算した<sup>38,39</sup>。

電位サイクル試験の触媒活性への影響を評価するために、2000 サイクル毎に *I-V* 特性を取得した。*I-V* 特性取得時はアノード、カソードとも 100 %RH 条件にし、拡散分極を極力排除した条件で触媒活性を評価するため、アノードに H<sub>2</sub> を、カソードに O<sub>2</sub> を用いた。H<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> の流量はそれぞれ 100 NmLmin<sup>-1</sup>、400 NmLmin<sup>-1</sup> とし、セルは 75 °C 一定とした。この *I-V* 特性から求められる 0.9 V での Pt 1 g あたりの電流値を mass activity とし、サイクルごとの変化をプロットした。

### 3.2.4 透過型電子顕微鏡観察

電位サイクル試験後の電極触媒の変化は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。新品および電位サイクル試験後の MEA のカソード電極触媒層表面を、カミソリ状の治具を用いて掻き取りサンプル粉末とした。得られた粉末を溶媒に分散させ、さらに粉末粒子を分散させるために超音波にかけた。この分散液をカーボン/銅グリッドに滴下させ、TEM 観察用サンプルとした。装置は日立製 H-7100 形電子顕微鏡を用い、加速電圧は 100 kV とした。

Pt 触媒粒子の粒径分布を得るために、任意の 500 個(Figure 31 のみ各 200 個)の球状粒子の直径を測定した。この TEM 観察により、電位サイクル試験における湿度および O<sub>2</sub> 分圧の粒径分布に与える影響を検証した。

### 3.2.5 ドレン水中の溶解 Pt の定量

10000 サイクルの電位サイクル試験で排出されるドレン中の溶解 Pt 量を定量分析した。ドレンは電位サイクル試験後回収し、ICP(Inductively Coupled Plasma)発光分光分析を用いて、ドレン中の溶解 Pt 濃度を分析した。ICP 発光分光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製 IRIS/AP HR Advantage を用い、高周波発振周波数、高周波出力はそれぞれ 27.12 MHz、1150 W とした。試料導入量は 2.4 mL とした。溶解 Pt 量は Pt 濃度と試験期間に得られたドレン重量から算出した。

### 3.3 Pt 電極触媒の凝集劣化実験結果と考察

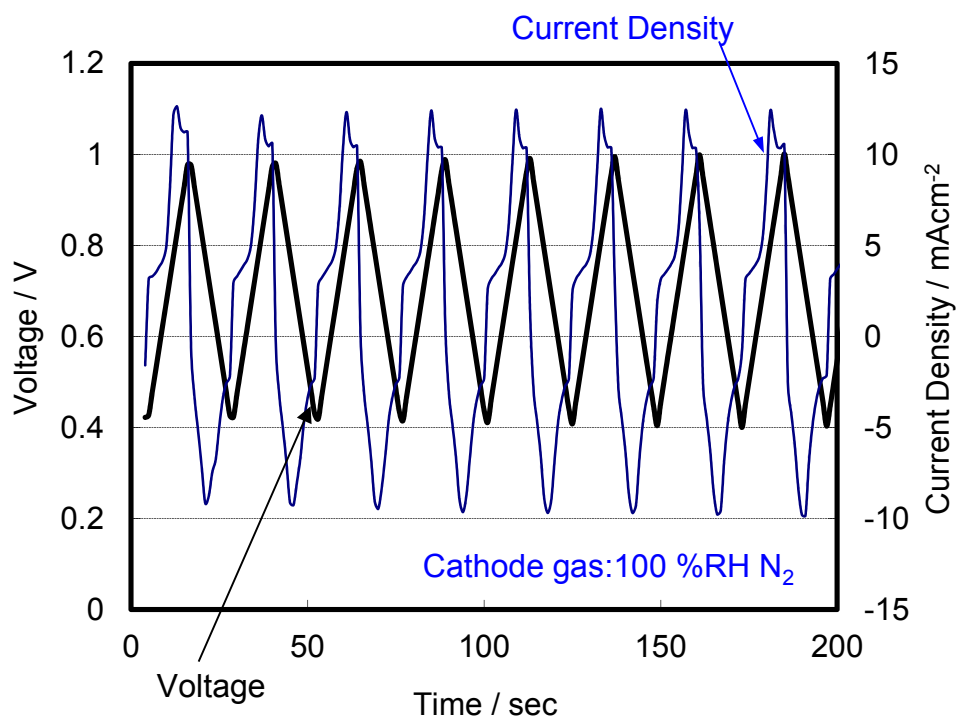
まず、湿度の影響を評価するためにカソードガスとして加湿  $N_2$  を用いた電位サイクル試験結果について述べる。次に ORR が触媒劣化に及ぼす影響を評価するために  $O_2$  濃度を変化させて行った電位サイクル試験結果について述べる。

#### 3.3.1 カソードガスに加湿 $N_2$ を用いた電位サイクル試験(湿度の影響)

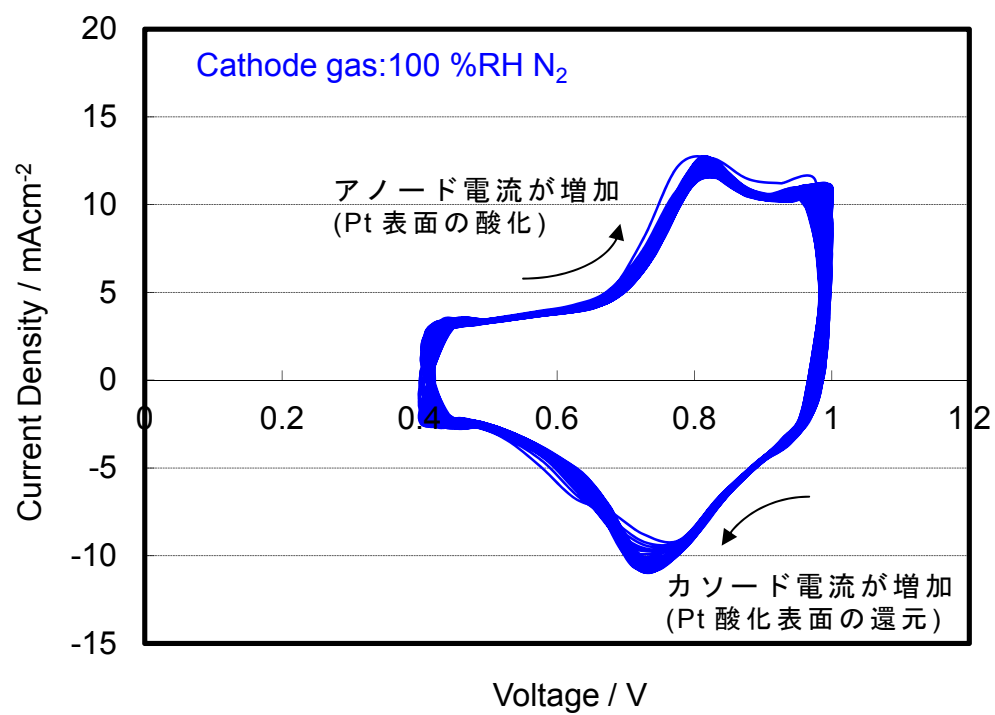
カソードガスに加湿  $N_2$  を用いた電位サイクル試験は、ORR の影響を排除した状態で行い、湿度の影響をより明確に評価することを目的としている。

Figure 17 にカソードガスとして 100 %RH  $N_2$  を用いた電位サイクル試験時の電圧および電流密度の推移を示す。この推移は  $6.25\text{ cm}^2$  の MEA を使用した時のものである。電位サイクル試験中、電流密度は約  $-10\sim -12\text{ mAcm}^{-2}$  の間で推移した。Figure 18 に、横軸にカソード電位、縦軸に電流密度としたときの電位サイクル試験中の電流密度のプロットを示す。電位を上昇させる際には  $0.6\text{ V}$  から  $0.8\text{ V}$  までアノード電流が増加し、電位を下降させる際には  $0.75\text{ V}$  近辺にピークをもつ形でカソード電流が増加しているのがわかる。ここでのアノード電流の上昇は Pt 表面の酸化電流を、カソード電流の増加はその Pt 表面の酸化物の還元電流を示しているものと考えられる。

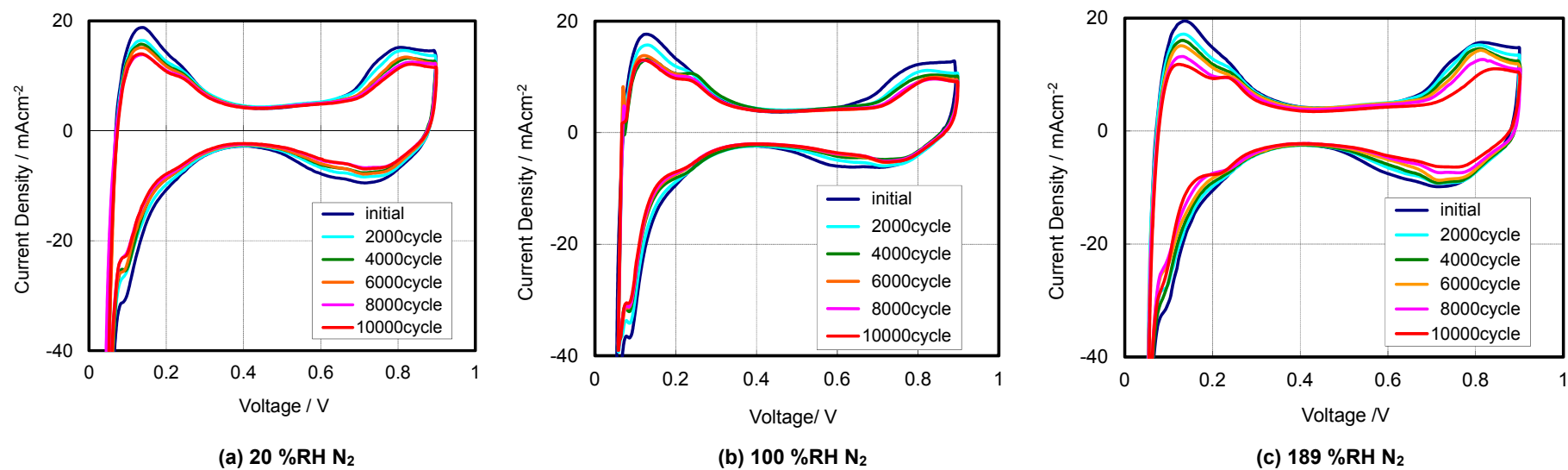
Figure 19 にカソード湿度を 20 %RH、100 %RH、189 %RH としたときの 2000 サイクルごとの CV を示す。各湿度において H の吸着波、脱離波、Pt 表面の酸化還元波がサイクル数の増加にともない減少している様子がわかる。このことから電位サイクルにより ECSA が減少していることが示唆される。



**Figure 17** カソードガス 100 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験時の電圧および電流密度の推移



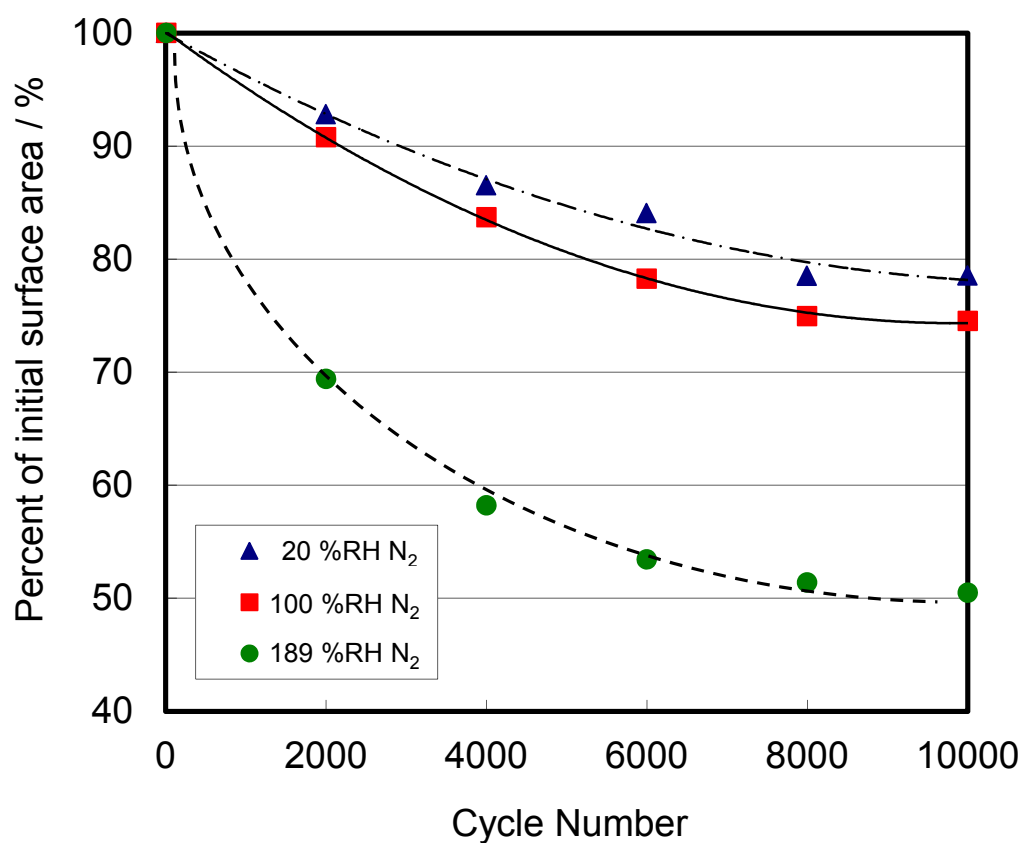
**Figure 18** カソードガス 100 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験中のカソード電位に対する電流密度



**Figure 19** 電位サイクル試験 2000 サイクルごとの CV ; 電位掃引条件 : 0.4~1.0 V 、 50 mVsec<sup>-1</sup>、三角波。アノードガス : 100 %RH H<sub>2</sub>、 カソードガス : (a) 20 %RH N<sub>2</sub>、 (b) 100 %RH N<sub>2</sub>、 (c) 189 %RH N<sub>2</sub>

Figure 20 に電位サイクル数に対する各湿度での ECSA の推移を示す。どの湿度においてもサイクル数の増加にともない、ECSA は減少していることがわかる。このことから、Pt の凝集・Pt の溶解・脱離などの ECSA が減少する変化が、電位サイクルにより起こっていることが示唆される。この電位掃引幅は Pt 粒子表面で  $\text{Pt} \rightleftharpoons \text{PtO}$  の変化が起こる電位であることから、酸化還元による Pt 表面の変化が ECSA の減少に影響を与えているものと考えられる。

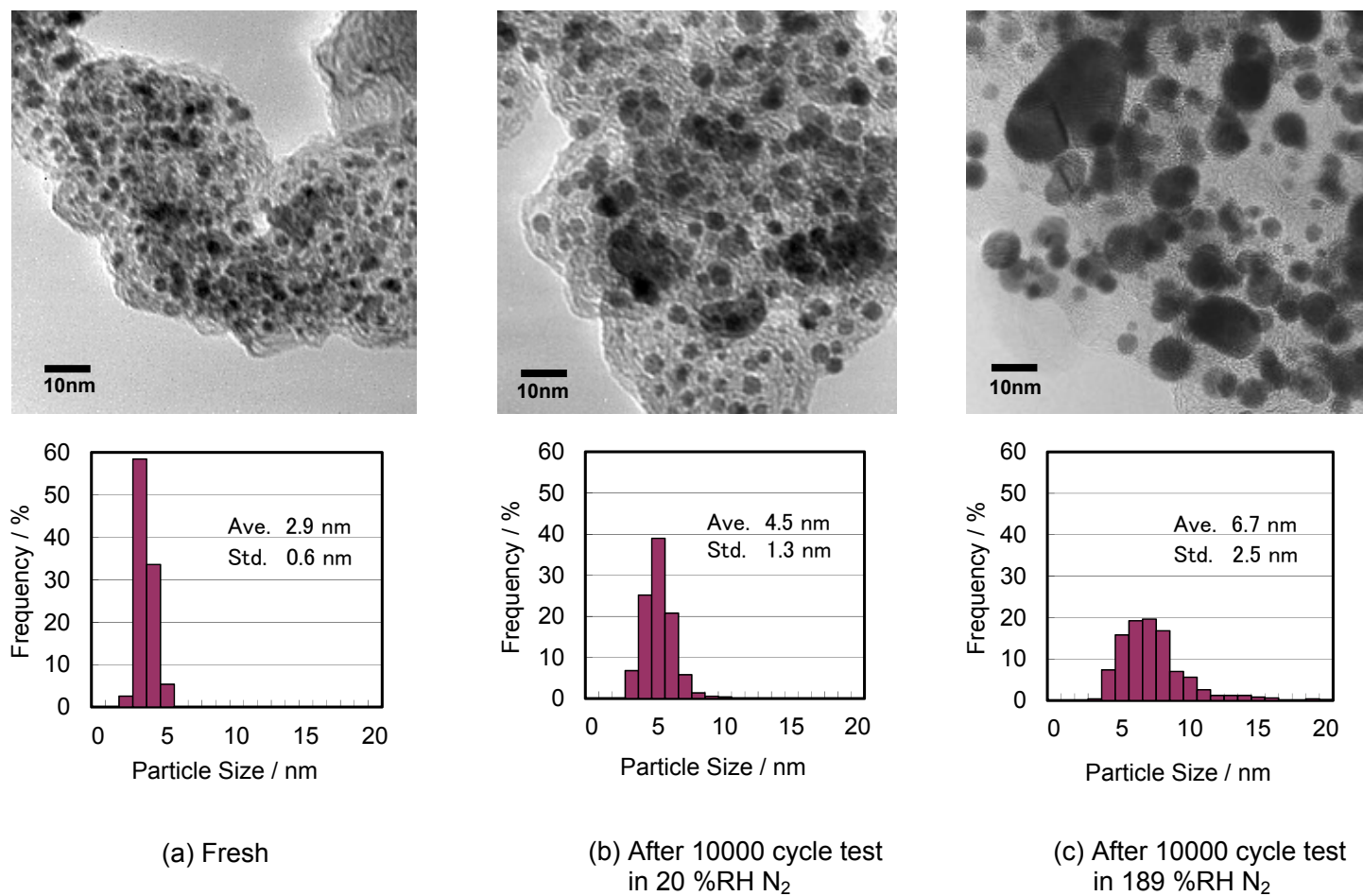
また、このグラフから高湿度条件ほど ECSA の低下が大きく、過飽和条件ではより顕著に減少していることがわかる。10000 サイクルの電位サイクル試験後の ECSA は 20 %RH で初期の約 79 %、100 %RH で約 75 %、189 %RH で約 50 %であった。これらの結果は相対湿度が大きい方が ECSA の減少速度が大きく、189 %RH のような過飽和条件ではその減少速度はより加速されることを示している。



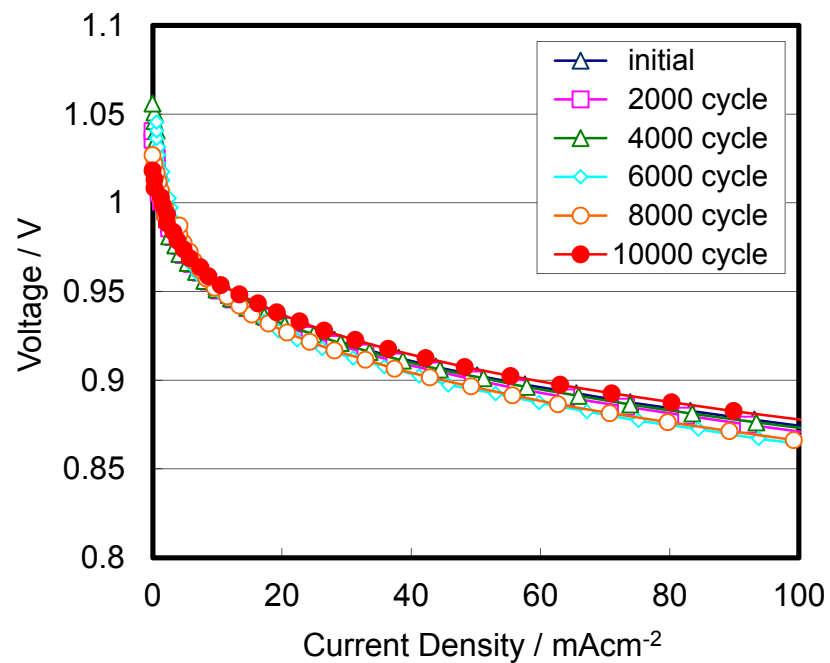
**Figure 20** 電位サイクルにともなう ECSA 減少率に関するカソードガスの湿度の影響。サイクル数に対して ECSA の対初期比率をプロット；電位掃引条件：0.4～1.0 V、50 mVsec<sup>-1</sup>、三角波。アノードガス：100 %RH H<sub>2</sub>、カソードガス：▲ 20 %RH N<sub>2</sub>、■ : 100 %RH N<sub>2</sub>、● : 189 %RH N<sub>2</sub>

電位サイクル試験前後の Pt/C 電極触媒層の TEM 観察結果、ならびに Pt の粒径分布の測定結果を Figure 21 に示す。(a)は新品の、(b)は 20 %RH N<sub>2</sub> における電位サイクル試験 10000 サイクル後の、(c)は 189 %RH N<sub>2</sub> における電位サイクル試験 10000 サイクル後の電極触媒層の TEM 像と Pt の粒径分布を示す。TEM 像をみると、電位サイクルにより Pt 粒径が増大しているのが確認できる。このことから高湿度条件ほど Pt の凝集が起こりやすく、とりわけ過飽和条件ではその程度が著しいことがわかる。新品の Pt/C の平均粒径 2.9 nm(標準偏差  $\sigma$  =0.6 nm)に対し、20 %RH のそれは 4.5 nm( $\sigma$  =1.3 nm)、189 %RH では 6.7 nm( $\sigma$  =2.5 nm)で、過飽和条件では初期の約 2.3 倍、平均粒径が増加していた。また、標準偏差も湿度の増加とともに大きくなっている。ヒストグラム形状をみてみると 4 nm 以下の粒子が減少しつつ、粒径分布のピークが大粒径側へシフトし、10 nm を超える粒子も現れていることがわかる。全体の Pt 凝集が進行しながら、大きい粒子がより大きくなる傾向が見える。

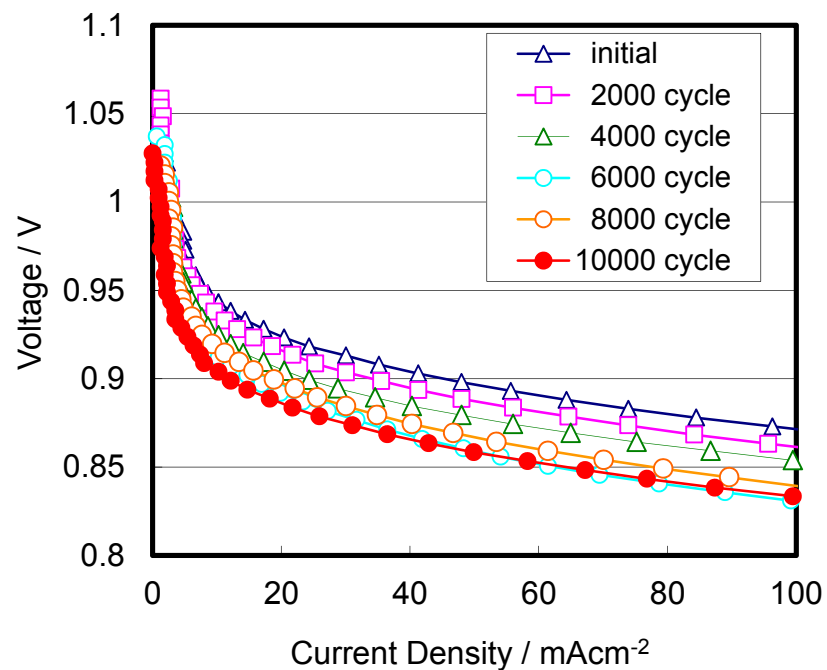
Figure 22 に電位サイクル試験 2000 サイクル後毎の  $I$ - $V$  特性を示す。(a)は 20 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気での、(b)は 189 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験後の  $I$ - $V$  特性を示している。20 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験後の  $I$ - $V$  特性を見ると、20~100 mAcm<sup>-2</sup> でのセル電圧の変化は 10 %の低下範囲に収まっていた。一方、189 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験では、低電流密度(10 mAcm<sup>-2</sup> 程度)でのセル電圧は顕著に低下している。この電圧低下の挙動は Figure 11 の活性化分極の増加にともなう  $I$ - $V$  特性の変化と同じ特徴を示していることから、189 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験により触媒活性が顕著に低下していることがわかる。



**Figure 21** 電位サイクル試験前後の Pt/C 電極触媒層の TEM 観察結果ならびに Pt の粒径分布の測定結果;(a)新品、(b)20 %RH N<sub>2</sub>での電位サイクル試験 10000 サイクル後、(c)189 %RH N<sub>2</sub>での電位サイクル試験 10000 サイクル後



(a) Voltage cycling test with 20 %RH N<sub>2</sub>



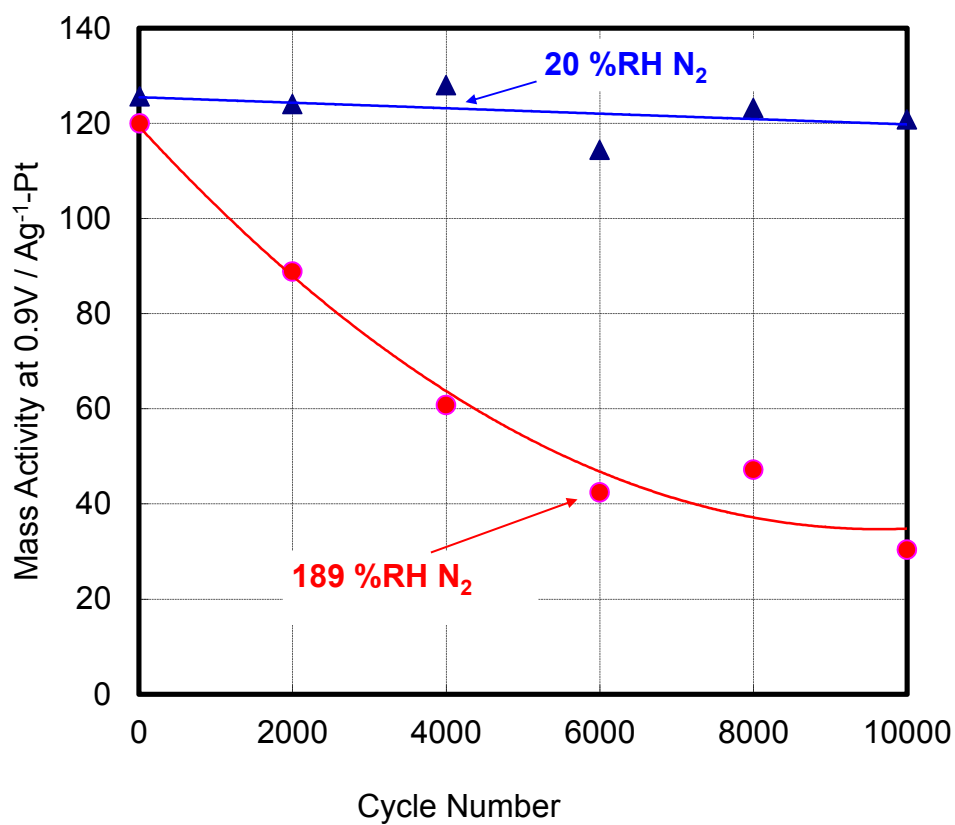
(b) Voltage cycling test with 189 %RH N<sub>2</sub>

**Figure 22** 電位サイクル試験 2000 サイクル後毎の  $I$ - $V$  特性; (a) 20 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験、(b) 189 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験

Figure 23 に電位サイクル試験による mass activity の推移を示す。189 %RH の電位サイクル試験での mass activity は 20 %RH でのそれと比較してより急激に減少していることがわかった。mass activity は Figure 20 の電位サイクルにともなう ECSA の変化とよく似た挙動を示していることから、mass activity の低下は ECSA の減少による触媒活性の低下に起因している可能性が極めて高い。

10000 サイクル後の 189 %RH での mass activity が 20 %RH と比較して約 1/4 程度まで低下したことについて触れておく。式(6)および(12)から活性化分極  $\eta_{act}$  は  $\log(1/A)$  に比例する ( $A$  : 反応面積)。ECSA 減少率に対する活性化分極の増加率は大きくなる。例えば 10000 サイクル後の 189 %RH、20 %RH の ECSA 減少率はそれぞれ約 20 %、50 %であるが、活性化分極は 189 %RH の方が 3 倍大きくなり、結果として mass activity が顕著に減少した。

以上の結果から、電位サイクル試験中の ECSA の減少は電極触媒の Pt 粒子の凝集によって起こり、この凝集現象は過飽和条件で加速されることがわかった。さらに、Pt 凝集現象は ECSA とセル特性を低下させることがわかった。発電中の水管理が適切でない場合に起こるフラッディング部で Pt 凝集現象はより加速されるものと考えられる。



**Figure 23** 電位サイクル試験によるセル電圧 0.9 V での単位 Pt 重量あたりの電流値(mass activity)の推移；電位掃引条件：0.4～1.0 V、50 mVsec<sup>-1</sup>、三角波。アノードガス：100 %RH H<sub>2</sub>、カソードガス：▲ 20 %RH N<sub>2</sub>、● : 189 %RH N<sub>2</sub>

次にサイクル数、MEA サイズ、掃引速度のいずれが ECSA の減少に最も影響を及ぼすかを明らかにするため、189 %RH 条件において関連するパラメータを変更させて 50000 サイクルの電位サイクル試験を実施した。ここでは掃引速度  $200 \text{ mVsec}^{-1}$  でサイクル試験を行うことにより、ECSA の減少に対する電位掃引速度の影響も調べることにした。50000 サイクルまでの CV を Figure 24 に示す。10000 サイクル以上においても ECSA は電位サイクル数にともない減少していることがわかる。

Figure 25 に 189 %RH  $\text{N}_2$  条件でのサイクル数に対する ECSA 比率のプロットを示す。この図では異なる MEA サイズ、異なる掃引速度での試験結果も合わせてプロットしており、各条件は、(a)  $6.25 \text{ cm}^2$ 、 $50 \text{ mVsec}^{-1}$ 、(b)  $6.25 \text{ cm}^2$ 、 $200 \text{ mVsec}^{-1}$ 、(c)  $25 \text{ cm}^2$ 、 $200 \text{ mVsec}^{-1}$ 、(d)  $25 \text{ cm}^2$ 、 $200 \text{ mVsec}^{-1}$ ((c)の再現性試験)である。(b)と(c)では掃引速度は同じであるが MEA サイズが異なる。(b)と(c)の結果を比較すると、10000 サイクルおよび 50000 サイクル後の ECSA はどちらも初期の約 50 %、約 37 %であった。このことから  $\text{N}_2$  を用いた電位サイクル試験において MEA サイズの影響は認められず、セル平面全域で同程度の Pt 凝集現象が起こっていると言える。逆に MEA サイズは同じであるが掃引速度が異なる(a)と(b)の結果を比較すると、10000 サイクル後の ECSA は掃引速度が異なるにも関わらず約 50 %を示した。このことから掃引速度よりもサイクル数の方が Pt 凝集現象に強い影響を及ぼしていると言える。また、(c)と(d)は全く同じ条件で、(d)は(c)再現性を確認するために行ったものである。連続で 50000 サイクルの電位サイクル試験を行ったところ、再現性の高い結果が得られた。

以上の結果から Pt 凝集現象は電位サイクル数に最も依存していると言える。電位サイクル数は Pt 表面の酸化およびその還元の繰り返し数と言え、過飽和条件では Pt 表面の酸化がより容易に起こりやすいために Pt 凝集現象が加速されたものと考察できる。これまでの研究において「水による電気化学的な Pt 表面の酸化反応、 $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 、が約 0.7 V から起こり始める<sup>40,41,42</sup>」と報告されている。このことから、Pt 凝集現象に対する水の寄与が裏付けられる。

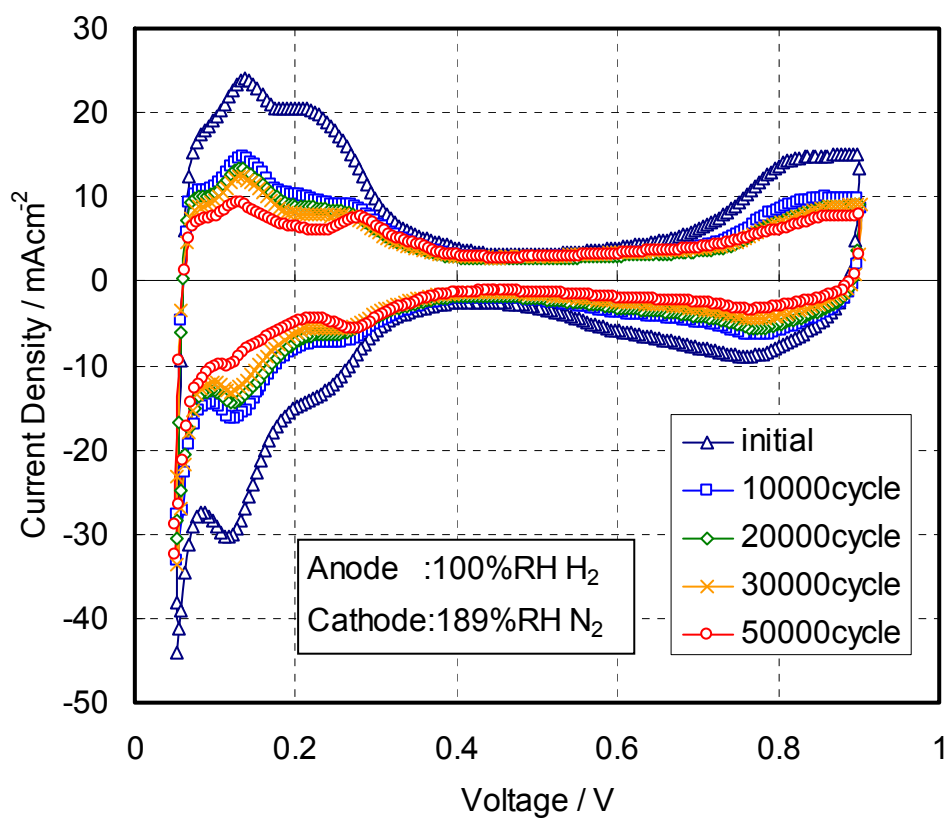
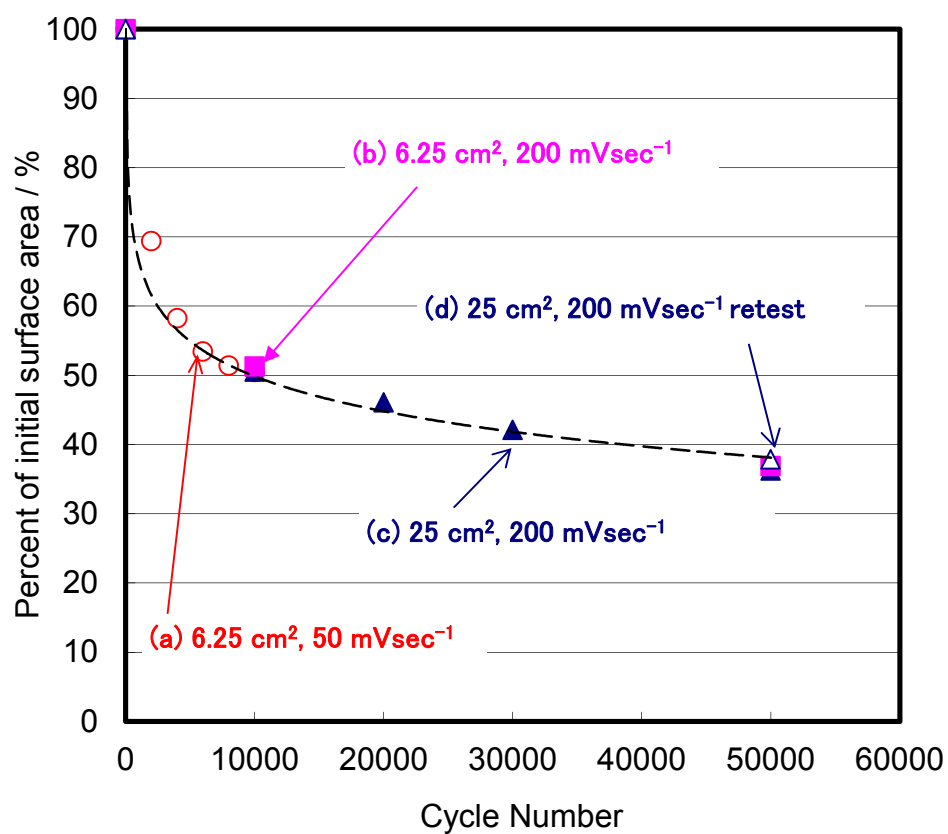


Figure 24 189 %RH  $\text{N}_2$  での 50000 サイクル電位サイクル試験中の CV の推移; 電位掃引条件 : 0.4~1.0 V 、 50  $\text{mVsec}^{-1}$ 、三角波。アノードガス : 100 %RH  $\text{H}_2$ 、カソードガス : 189 %RH  $\text{N}_2$ 、 $\triangle$ :初期、 $\square$ :10000 サイクル、 $\diamond$ :20000 サイクル、 $\times$ :30000 サイクル、 $\circ$ :50000 サイクル

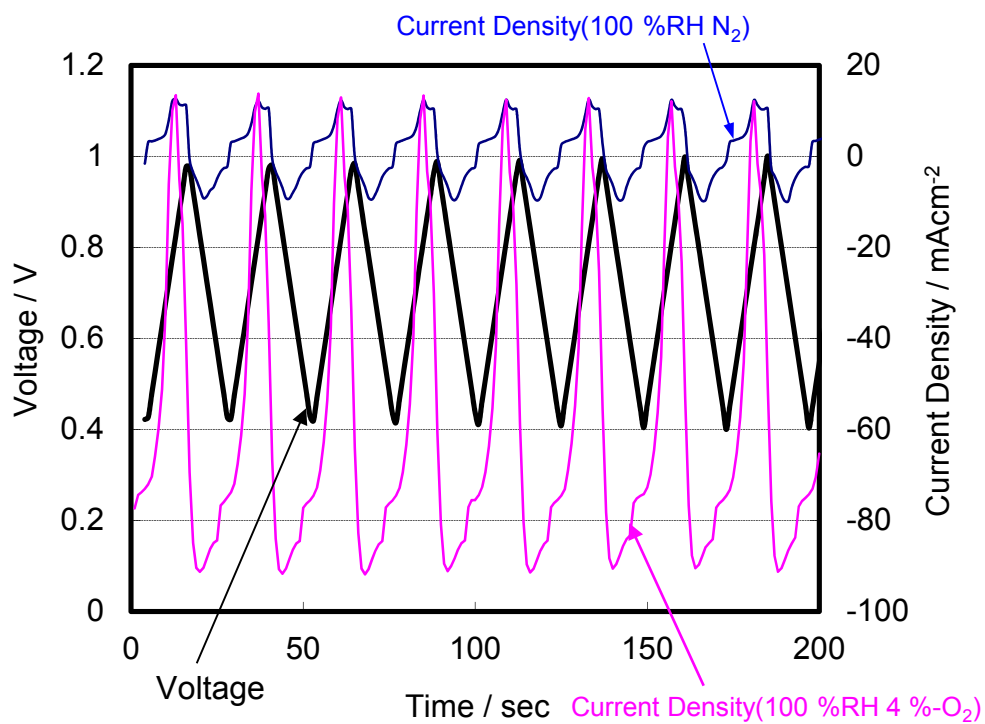


**Figure 25** 電位サイクル試験のサイクル数に対する ECSA の対初期 ECSA 比率のプロット;電極面積、掃引速度 : ○:6.25 cm<sup>2</sup>, 50 mVsec<sup>-1</sup>, ■:6.25 cm<sup>2</sup>, 200 mVsec<sup>-1</sup>, ▲:25 cm<sup>2</sup>, 200 mVsec<sup>-1</sup>, △:25 cm<sup>2</sup>, 200 mVsec<sup>-1</sup>(再現性試験)

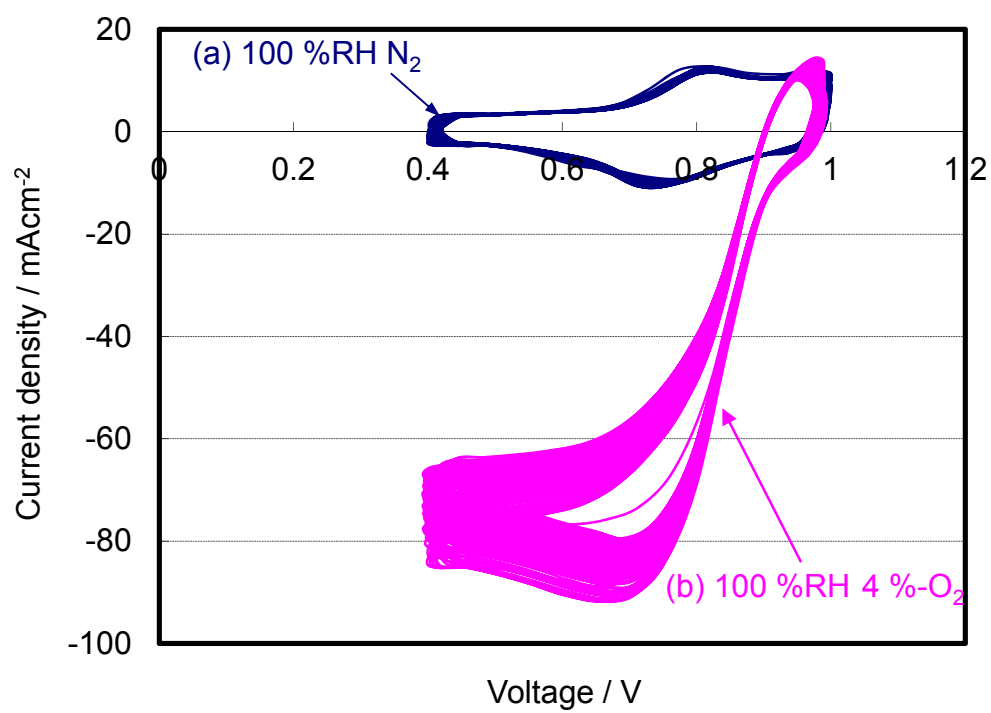
### 3.3.2 カソードガスに加湿 4 %-O<sub>2</sub>および O<sub>2</sub>を用いた電位サイクル試験(O<sub>2</sub> 分圧の影響)

次に O<sub>2</sub> 分圧の Pt 凝集に及ぼす影響について検証を行った。O<sub>2</sub> 分圧は 4 %-O<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を用いることにより変化させた。O<sub>2</sub> 分圧を変化させると ORR 活量が変わることから、ORR の Pt 凝集に及ぼす影響を検証できると考えた。湿度は 100 %RH とし、掃引速度 50 mVsec<sup>-1</sup>、掃引電位幅 0.4～1 V にて試験を実施した。

Figure 26 に、カソードガスに 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> を用い、0.4～1 V に電位を掃引させた時の電流密度の推移を示す。比較のため 100 %RH N<sub>2</sub> でのプロファイルも記載した。カソードガスに N<sub>2</sub> を用いた電位サイクル試験での電流密度は約 -10～12 mAcm<sup>-2</sup> であったのに対して、カソードガスに 4 %-O<sub>2</sub> を用いた電位サイクル試験時の電流密度は約 -90～12 mAcm<sup>-2</sup> を示した。Figure 27 に電位サイクル試験中のカソード電位に対する電流密度のプロットを示す。ここでも比較のため 100 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気でのプロファイルに記載した。4 %-O<sub>2</sub> を用いた電位サイクル試験では、低電位側で ORR による還元電流が発生していることがわかる。



**Figure 26** カソードガス 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験プロファイル；桃：カソードガス 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気での電流密度、青：カソードガス 100 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気での電流密度  
N<sub>2</sub> 雰囲気の時と比較して、4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気の時 **ORR** によりカソード電流が増加している。

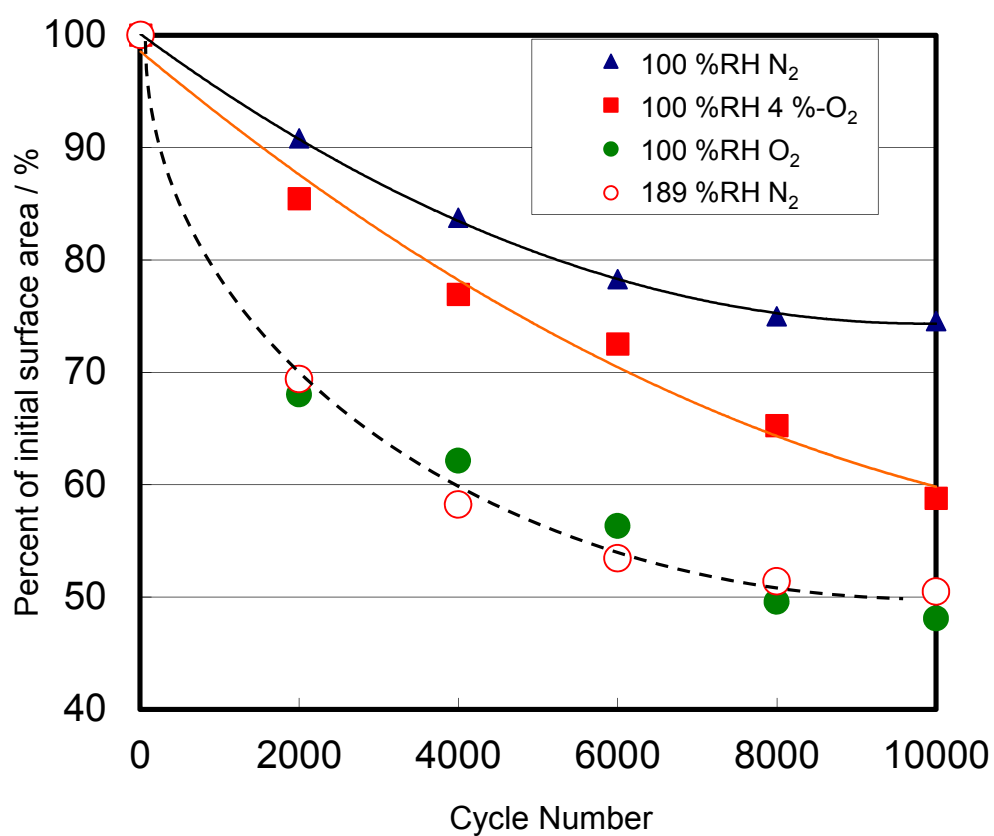


**Figure 27** カソードガスに 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> を用いたときの電位サイ  
クル試験中のカソード電位に対する電流密度

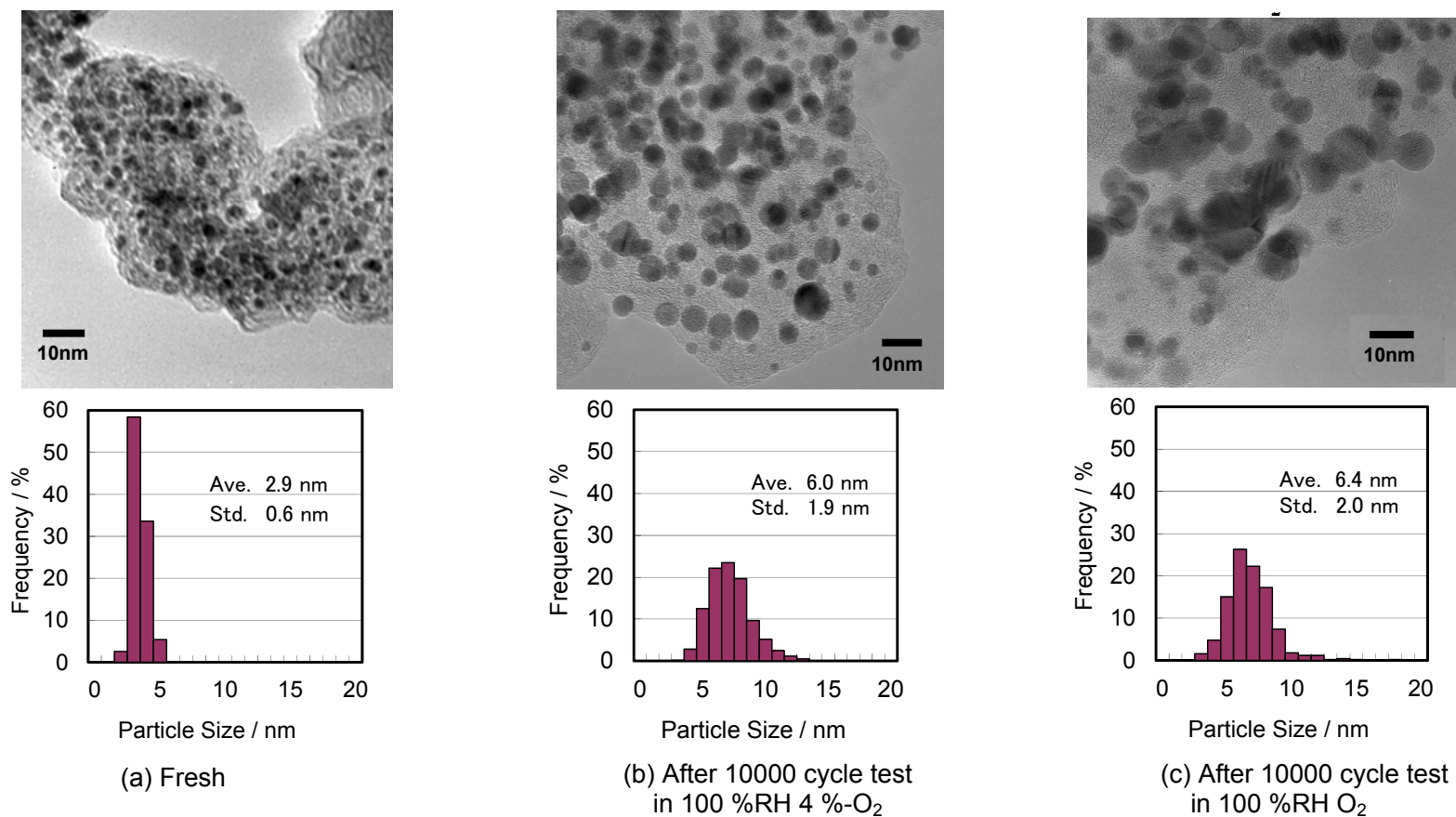
Figure 28 に異なる  $O_2$  分圧における電位サイクル試験時の ECSA の変化を示す。ここでカソードガスとして用いたガスは 4 %- $O_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$  で、湿度はすべて 100 %RH である。また、比較のため 189 %RH  $N_2$  雰囲気で実施した電位サイクル試験結果もあわせてプロットしている。10000 サイクルの電位サイクル試験において  $O_2$  分圧が高いほど ECSA は減少した。 $N_2$  を用いた場合、ECSA は初期の約 75 %まで減少したのに対し、4 %- $O_2$  を用いた場合は約 60 %、 $O_2$  を用いた場合は約 48 %まで減少した。このように ORR は何らかの影響を及ぼし、ECSA の減少を加速させていることが示唆された。次に、100 %RH  $O_2$  雰囲気と過飽和条件の 189 %RH  $N_2$  雰囲気を比較してみた。この 2 条件での電位サイクル試験にともなう ECSA の減少傾向は非常に似た挙動を示すことがわかった。

電位サイクル試験前後の Pt/C 電極触媒層の TEM 像と Pt の粒径分布を Figure 29 に示す。4 %- $O_2$  での 10000 サイクル後および  $O_2$  雰囲気での 10000 サイクル後の平均 Pt 粒径(および標準偏差)はそれぞれ、6.0 nm( $\sigma = 1.9$  nm)、6.4 nm( $\sigma = 2.0$  nm)であった。Pt 凝集は  $O_2$  分圧の増加とともに進行していることがわかる。

$O_2$  雰囲気における 10000 サイクルの電位サイクル試験後の平均 Pt 粒径(6.4 nm)は、189 %RH  $N_2$  での平均 Pt 粒径(6.7 nm)とほぼ同等の値を示した。また、標準偏差も Pt 粒径の増加とともに大きくなる傾向を示している。ヒストグラム形状も 4 nm 以下の小さな粒子が減少し、粒径分布のピークが大粒径側へシフトしながら 10 nm 以上の Pt 粒子も現れている。この結果は過飽和条件、 $N_2$  雰囲気での ECSA 劣化挙動とよく似た傾向と言えるだろう。



**Figure 28** 電位サイクルにともなう ECSA 減少率に関するカソードガスの O<sub>2</sub> 分圧の影響。サイクル数に対して ECSA の対初期比率をプロット；電位掃引条件：0.4～1.0 V、50 mVsec<sup>-1</sup>、三角波。アノードガス：100 %RH H<sub>2</sub>、カソードガス：▲100 %RH N<sub>2</sub>、■：100 %RH 4 %-O<sub>2</sub>、●：100 %RH O<sub>2</sub>、○189 %RH N<sub>2</sub>

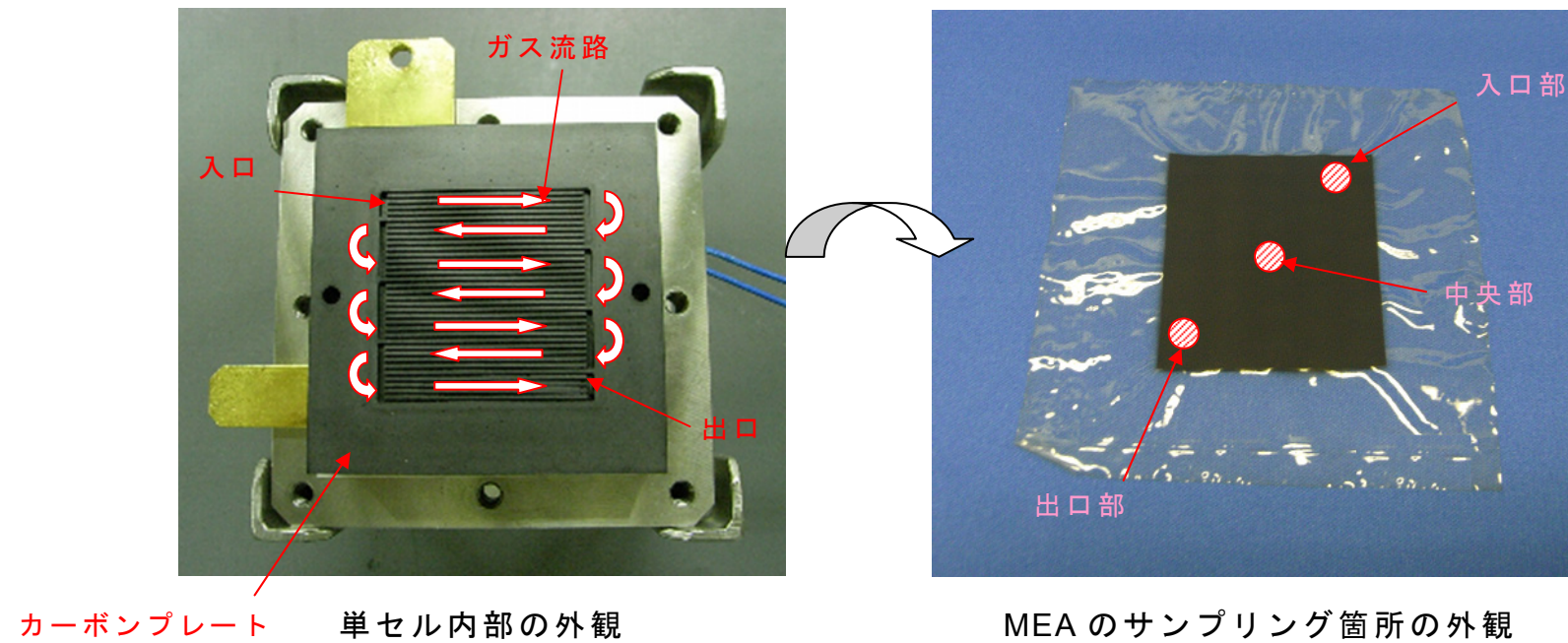


**Figure 29** 電位サイクル試験前後の Pt/C 電極触媒の TEM 観察結果ならびに Pt の粒径分布の測定結果 ; (a)新品、(b) 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験 10000 サイクル後、(c) 100 %RH O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験 10000 サイクル後

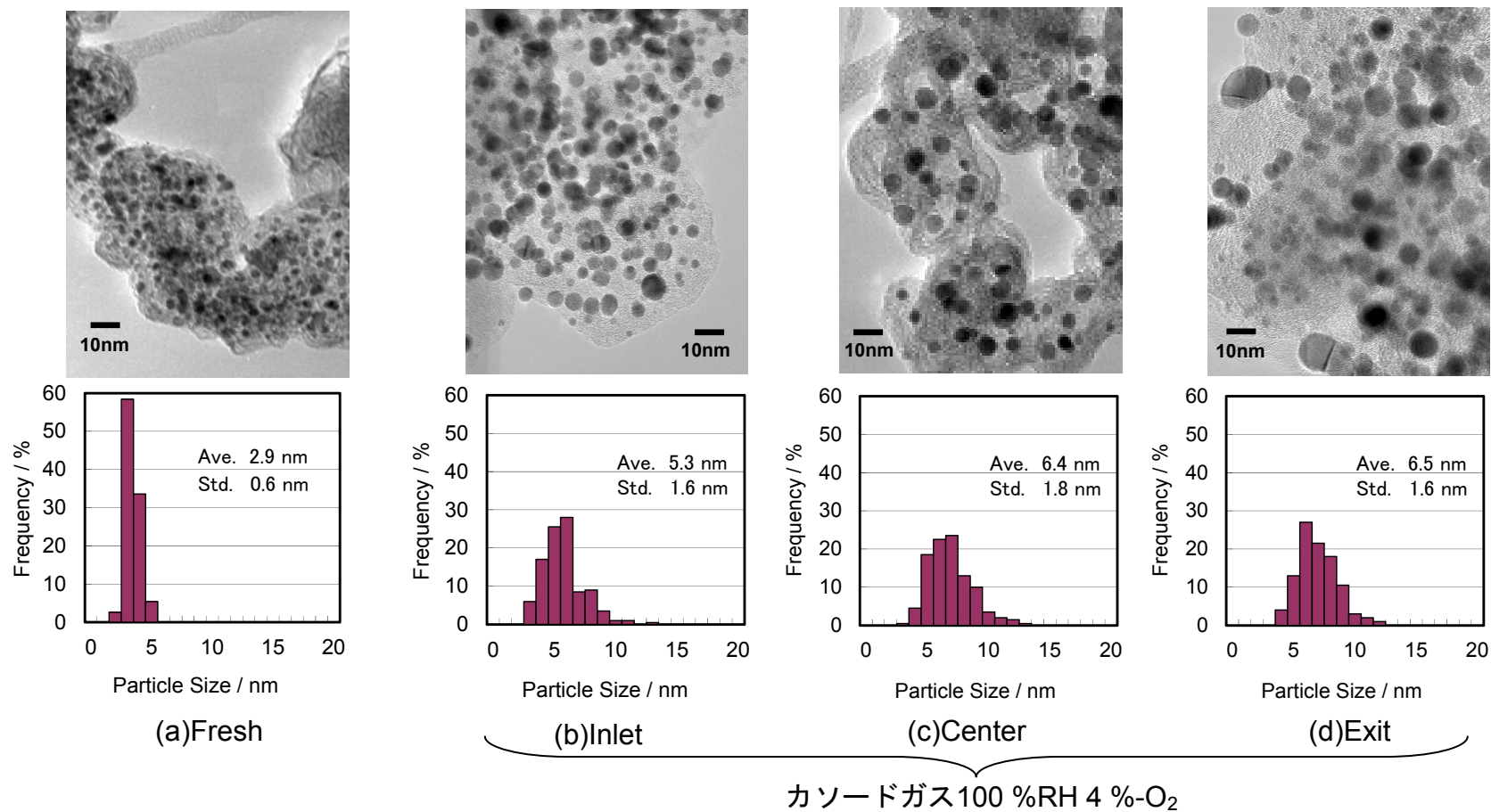
我々は当初、189 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気よりも 100 %RH O<sub>2</sub> 雰囲気の方が顕著な Pt 凝集現象が現れると予測していた。それは、①ORR により水が生成されるため 189 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気と同様に過飽和条件になり、②加えて ORR 独自の凝集機構がはたらくと考えていたからである。ところが、両条件での ECSA の減少挙動は予想に反してほぼ同じ傾向を示した。この結果は、100 %RH O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験において、ORR そのものが Pt 劣化を加速させる因子ではなく、ORR によって引き起こされる過飽和条件が Pt 凝集を加速させていることを示唆している。

それを裏付ける証拠がカソードガス 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験後の TEM 観察から得られている。100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験 10000 サイクル後、カソードガス流路に沿って入口部、中央部、出口部の電極触媒層を掻き取り、TEM 観察を実施した。単セル内部と MEA のサンプリング箇所の外観を Figure 30 に、TEM 像を Figure 31 に示す。単セル内部に設置しているカーボンプレートに約 0.5 mm の幅と深さの溝が複数本刻まれており、5 本が蛇行するサーペンタイン流路が形成されている。単セルの外観に示すカーボンプレートの左上からガスが導入され、数回蛇行したのち右下の出口から排出される。MEA はこのカーボンプレートと接触して設置される。Figure 30 の MEA はカーボンプレートから右側へ捲って剥がした様子を表しており、右上が入口、左下が出口の位置になる。TEM 観察のため図に示す入口近傍、出口近傍および中央部から触媒層をサンプリングした。次に、Figure 31 に示す TEM 像を見てみよう。ここで着目すべきは電位サイクル試験 10000 サイクル後の入口部よりも、中央部、出口部でより顕著な Pt 粒径の増大が起こっていることである。入口部、中央部、出口部の粒径はそれぞれ 5.3 nm ( $\sigma = 1.6$  nm)、6.4 nm ( $\sigma = 1.8$  nm)、6.5 nm ( $\sigma = 1.6$  nm)であった。また、4 nm 以下の粒子の比率をみると入口部で全体の約 20 %を占めているのに対し、中央部、出口部では 5 %以下まで減少していることがわかる。各箇所の雰囲気の違いを考えると、入口部では O<sub>2</sub> 分圧は供給ガスとほぼ同じで、湿度は 100 % RH に近いが、中央部、出口部では、ORR により O<sub>2</sub> が消費されるために O<sub>2</sub> 分

圧は低下し、生成水がガスの流れとともに出口部へ移動するため過飽和条件になる。Figure 31 では、 $O_2$  分圧 (ORR 活量) が高く、湿度が 100 % RH である入口部よりも、 $O_2$  分圧 (ORR 活量) が低く、湿度が過飽和条件である中央部、出口部の方が、Pt 凝集現象が顕著に表れている。このことは ORR そのものが触媒劣化を加速させるのではなく、ORR によりつくり出される過飽和条件が Pt 凝集を加速させるという説を裏付けている。



**Figure 30** 単セル内部と MEA のサンプリング箇所の外観



**Figure 31** カソードガス 100 %RH 4 %-O<sub>2</sub> での電位サイクル試験 10000 サイクル後の同一 MEA 平面の異なる場所からサンプリングした Pt/C 電極触媒層の TEM 像 ; (a)新品、(b)MEA のカソードガス入口付近、(c)MEA 中央部、(d)MEA のカソードガス出口付近

過飽和条件での Pt 凝集の促進は①水により Pt 表面が酸化されやすくなること、②液相水により電解質中に水チャンネルが増大し Pt イオン移動度が増加することの 2 つの理由によるものと考えられる。それらは既報の文献によっても示唆されている。

①については Paik ら<sup>43</sup>や Xu ら<sup>40</sup>が、気相の O<sub>2</sub> 雰囲気よりも水が Pt 表面の電気化学酸化の重要な因子となる結果を示した。彼らの結果は、Pt 表面が水の存在下でより容易に酸化されることから、過飽和条件下の電位サイクル試験で酸化した Pt 表面が還元されるときに Pt(II)が大量に生成されることを示唆している<sup>34</sup>。

②については、Bi らがカソード電極触媒層の劣化に対して O<sub>2</sub> 分圧は重要な因子ではなく、高湿条件や電解質膜の高含水率条件で Pt イオンの移動度が増加することにより劣化速度が大きくなると報告している。このことについて彼らは、液相の水により電解質膜やアイオノマに広くかつ大量に水チャンネルネットワークが形成されるためであろうと考察している<sup>17</sup>。Weber らは、電解質膜中の水が浸透圧および浸透エネルギーを保つため、液平衡した電解質膜中で水を保有するクラスターチャンネルが広がり、含水率が増加するという物理モデルの研究を行った。そこでは水蒸気は電解質膜の撥水性からチャンネル中に水を凝縮させる十分なエネルギーを与えることができず、結果として低含水率となってしまうと報告している<sup>44</sup>。

これらの報告は 100 %RH O<sub>2</sub> 雰囲気下での電位サイクル試験で ORR そのものが触媒劣化を加速させるのではなく、ORR によりつくられる過飽和条件が Pt 凝集を加速させるという我々の仮説を裏付けるものと考えられる。

しかしながら、O<sub>2</sub> 分圧がカソード劣化に影響を与えないという Bi らの結果<sup>17</sup>に反して、我々の電位サイクル試験においては Pt 凝集の度合いは O<sub>2</sub> 分圧が高くなるにつれて大きくなる結果となった。この矛盾した結果は、Bi らと我々が採用した試験条件との違いにより説明できる。Bi らの電位サイクル試験は 0.87~1.2 V vs. RHE で実施されている<sup>17</sup>。電位サイクル試験の低電位レベルが Pt 酸化物の還元電位よりも高く設定されていることから、ORR による生成水量はわずかでカソードガスとして様々な O<sub>2</sub> 濃度のガスを用いたにも関わらず

ほぼ 100 %RH の条件であったものと考えられる。一方、我々の電位サイクル試験は 0.4～1.0 V vs. RHE で実施している。電位サイクル試験の低電位レベルは Pt 酸化物の還元電位よりも低く設定されていることから、ORR による生成水量はカソードガスの O<sub>2</sub> 分圧の増加にともない大きくなる。このように、生成水量の違いで電解質膜の含水量が変化し、結果として Pt 凝集の度合いに違いが生じたものと考えられる。

3.3.1 で電位サイクル試験における Pt 凝集現象は電位サイクル数の依存性が高く、Pt 表面状態の変化が Pt 凝集に影響を与えていると考察した。この点を踏まえると、Pt 凝集のメカニズムは Pt 溶解と再析出が優位であるものと考えられる。そこで、Pt 溶解現象の有無を確認するため、電位サイクル試験時に排出されるドレン中に含まれる Pt の定量分析を実施した。Figure 32 に①189 %RH N<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験時のカソード、②100 %RH O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験時のカソード、③100 %RH O<sub>2</sub> 雰囲気での電位サイクル試験時のアノードのドレン水中の Pt 定量分析結果を示す。ここで示す Pt 量は積算値を示している。ドレン中に検出された Pt 量はサイクル数に対して一次の増加傾向を示した。

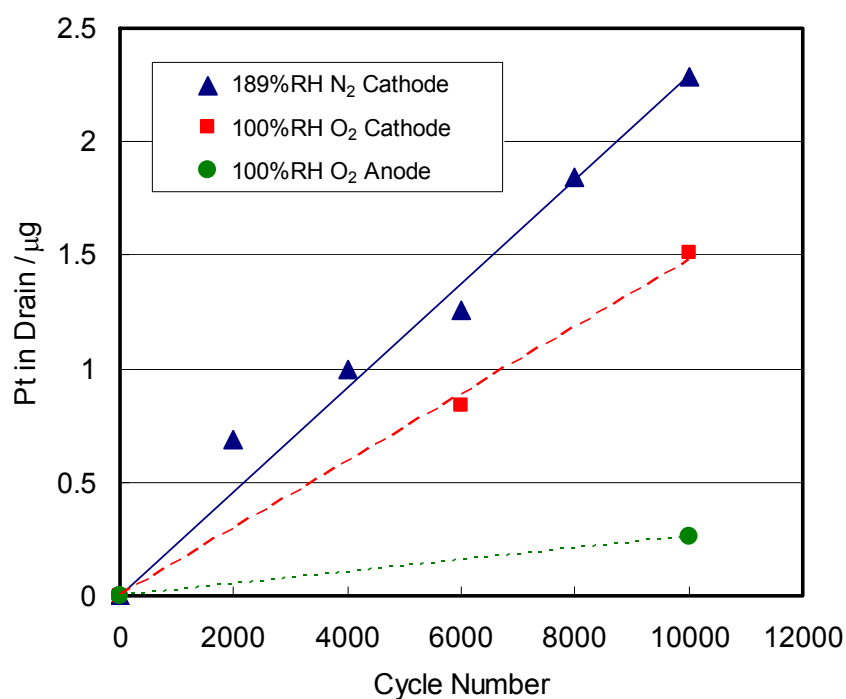
Table 2 に各ドレン中の溶解 Pt 量の初期電極上の Pt 量に対する比率を示す。ここで溶解 Pt 比率は式(15)で規定した。

$$\text{溶解Pt比率} = \frac{\text{ドレン中のPt重量[mg]}}{\text{初期の電極上のPt重量[mg]}} \quad (15)$$

189 %RH N<sub>2</sub>、100 %RH O<sub>2</sub> での溶解 Pt 比率は、それぞれ、0.0914 % (914 ppm)、0.0604 % (604 ppm)であった。一方 100 %RH O<sub>2</sub> でのアノードでの Pt 溶解比率はわずかに 0.0104 % (104 ppm)であった。このことから Pt 溶解現象は主にカソードで起こっていることがわかる。しかし、電位サイクル試験 10000 サイクル後の溶解 Pt 比率は ppm オーダーレベルと非常に小さい値であった。今回の定量分析は、セル外部に排出された Pt のみが分析対象となり、膜内や拡散層で滞留あるいは析出している Pt 溶解種は対象となっていない。これまで溶

解した Pt が電解質膜内に析出し、Pt バンドを形成する現象が報告されていることから<sup>17,45,46</sup>、電位サイクル試験で生成された Pt 溶解種はドレンとして排出されるだけでなく、Pt 粒子上に析出し Pt 凝集を起こしているか、膜やアイオノマのような電解質膜中に析出している可能性が高い。

ドレン中の溶解 Pt を定量分析することにより Pt の溶解現象が起こっていることは確認できた。しかし、それはすべての溶解 Pt を捕捉したわけではなく、溶出した Pt の一部を捉えたにすぎない。単セルでは困難であったが、何らかの方法で全 Pt 溶解量が測定できると、Pt 凝集に関与する Pt、電解質膜中に析出する Pt などの比率が明確になり、Pt 溶解・凝集現象をより正確に把握でき、電極触媒層内で起こっている凝集メカニズムの考察が可能になるものと考えられる。



**Figure 32** 電位サイクル試験後に取得したドレン水中の Pt 定量分析結果;▲:189 %RH N<sub>2</sub> のカソード、■:100 %RH O<sub>2</sub> のカソード、●: 100 %RH O<sub>2</sub> のアノード

**Table 2** 電位サイクル試験条件による溶解 Pt 比率

Pt 塗布量	0.5 mgcm <sup>-2</sup>
電極面積	6.25 cm <sup>2</sup>
初期 Pt 重量	3.125 mg

サンプル	$\Sigma w_{pt} / \mu g$	溶解 Pt 比率 / %
189 %RH N <sub>2</sub> Cathode	2.3	0.0914
100 %RH O <sub>2</sub> Cathode	1.5	0.0604
100 %RH O <sub>2</sub> Anode	0.3	0.0104

### 3.4 Pt 凝集現象のメカニズムの考察

最後に Pt 凝集現象のメカニズムについて考察する。Vion-Dury らは、これまでに提案されている Pt/C の劣化メカニズムを整理し、4 つに分類した<sup>47</sup>。Table 3 に彼らが提案した Pt/C 劣化メカニズムと粒径分布変化を示す。ここでの粒径分布は横軸に粒径、縦軸に粒子数とし、新品の Pt/C 触媒が各メカニズムにより劣化した場合の変化を劣化前：青、劣化後：赤で示したものである。各メカニズムについて説明する。

#### (1) 溶解再析出(Dissolution and Redeposition:Electrochemical Ostwald Ripening)

Pt の溶解と再析出による凝集のメカニズムで、Vion-Dury らは電気化学的 Ostwald Ripening と表現している。本研究で着目した劣化メカニズムである。この場合の粒径分布は、平均粒径は大粒径側へ大きくシフトし、小粒径側へ分布が広がる形状となる。

#### (2) Pt の溶解と電解質膜中への析出(Platinum Dissolution and Precipitation in Membrane)

Pt が溶解し、電解質膜の方へ移動し、アノードから透過してきた H<sub>2</sub> により還元され電解質膜中に析出するメカニズムである。これは Pt の凝集現象には直接影響しない。この場合の粒径分布は、Pt が溶解するため、平均粒径が小粒径側にシフトする。

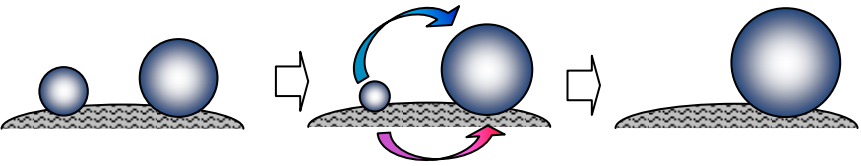
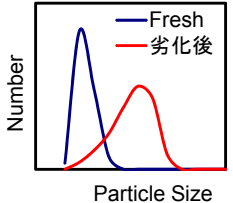
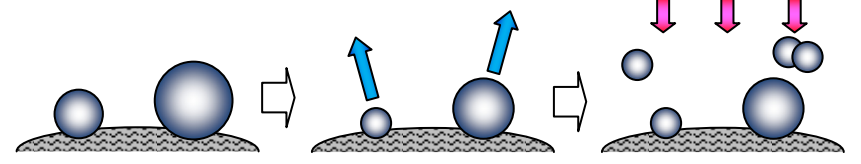
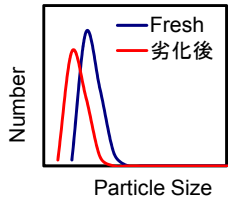
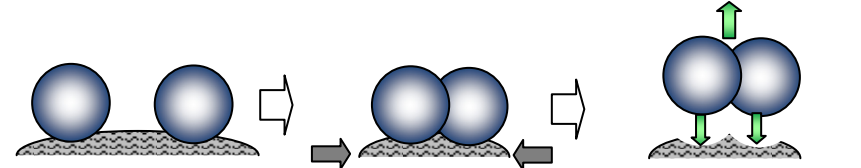
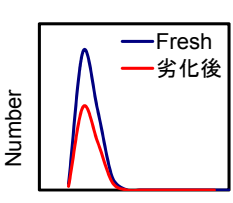
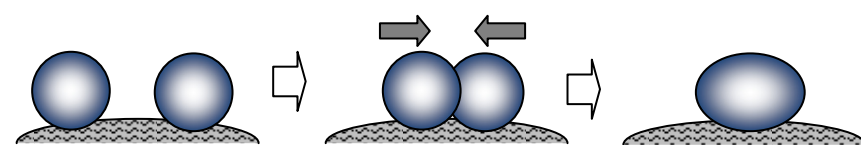
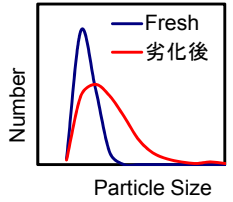
#### (3) カーボン腐食(Carbon Corrosion)

カーボン腐食により、ついには Pt が脱離するメカニズムである。担体カーボンの酸化腐食で表面積が減少するため、Pt 粒子間距離が小さくなり、一時的に(4)の Pt 粒子の合体を誘発する可能性がある。この場合の粒径分布は、平均粒径は変化せず、粒子数が減少する。

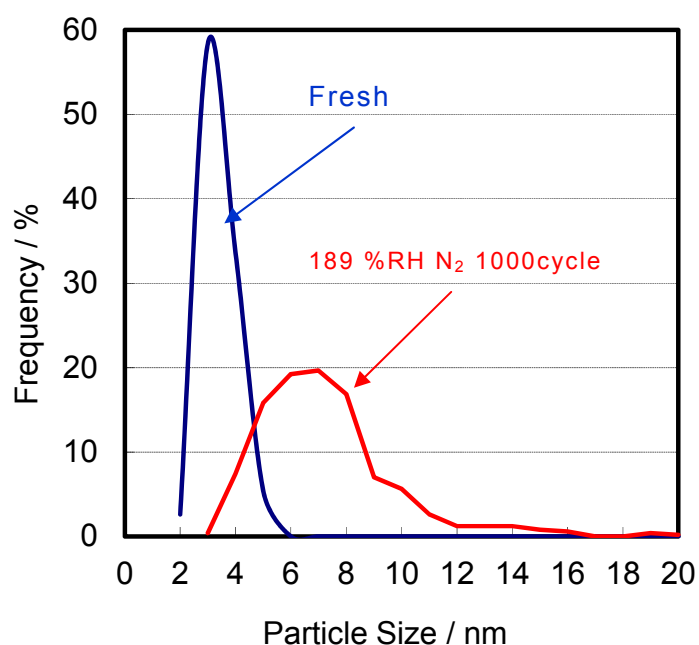
#### (4)結晶粒子の移動と合体(Crystallite Migration and Coalescence)

Pt 粒子がカーボン担体上を移動し、他の粒子と合体することにより起こる凝集のメカニズムである。この場合の粒径分布は、平均粒径が大粒径側へシフトするが、大粒径側へ分布が大きく広がる形状となる。

**Table 3 Pt/C 劣化メカニズムと粒径分布変化 <sup>47</sup>**

<p>(1) 溶解再析出 Dissolution and Redeposition Electrochemical Ostwald Ripening</p>		
<p>(2) Pt の溶解と電解質膜中への析出 Platinum Dissolution and Precipitation in Membrane</p>		
<p>(3) カーボン腐食 Carbon Corrosion</p>		
<p>(4) 結晶粒子の移動と合体 Crystallite Migration and Coalescence</p>		

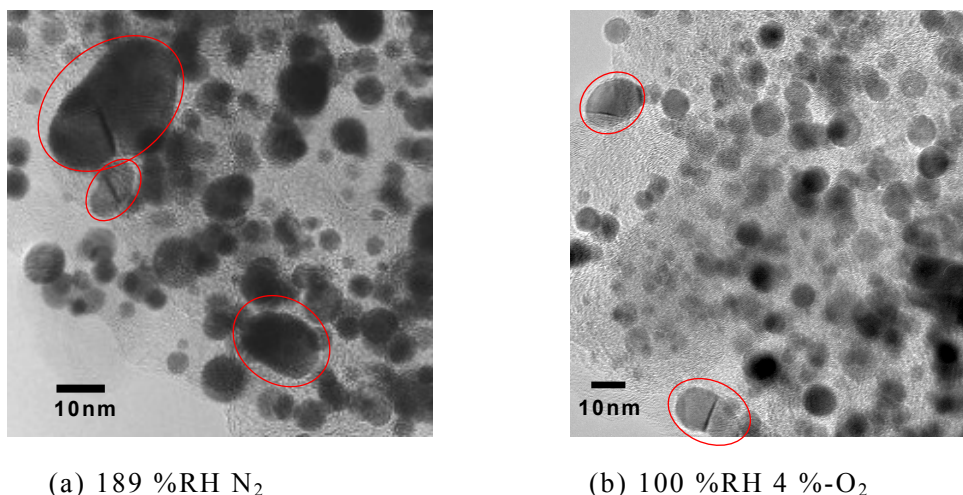
それでは、本研究での電位サイクルにともなう粒径分布の変化を見ることにより、起こっている Pt 凝集のメカニズムについて考察してみよう。Figure 33 に 189 %RH N<sub>2</sub>、10000 サイクルの電位サイクル前後の Pt の粒径分布測定結果を示す。Pt の平均粒径は電位サイクルにより大粒径側へシフトし、大粒径側への分布が広がっているのがわかる。平均粒径が大粒径側へ大きくシフトする変化は凝集・再析出の特徴と言え、大粒径側へ分布が広がる変化は、合体による凝集メカニズムの特徴と言える。



**Figure 33** 189 %RH N<sub>2</sub>、10000 サイクルの電位サイクル試験前後の Pt の粒径分布測定結果

Vion-Dury らは、粒径分布とあわせて凝集した Pt 粒子の形状にも着目し、溶解・再析出により凝集した Pt 粒子は球状に、移動・合体により凝集した Pt は楕円球状に凝集することを報告した<sup>47</sup>。次に、この観点から、本研究での Pt 凝集粒子の形状を確認してみた。

Figure 34 に(a)189 %RH N<sub>2</sub> および(b)100% RH 4 %-O<sub>2</sub> 雰囲気での10000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt/C の TEM 像を示す。図中の赤で示す Pt 粒子は楕円球状あるいは2つの粒子が合体しているような形状を示している。このような形状は10nm を超える粒子に見られる。10 nm 以下の粒子を見てみると概ね球状であることがわかる。本研究における Pt 凝集現象に関する粒径分布の変化および粒子形状の変化に基づくと、電位サイクルにともない10 nm 以下の Pt 粒子では主に溶解・析出による Ostwald Ripening による凝集が起こり、凝集した粒子が10nm を超えると、主に Pt の合体による凝集が起こるものと考察できる。



**Figure 34** 10000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt/C の TEM 像

本章で述べた電位サイクル試験条件下においては、10 nm 以上のサイズを持つ Pt 粒子が観察されるほど Pt の凝集が進行した時には、mass activity は顕著に低下しており、すでに重大な活性低下を招いていることがわかった。よって活性の低下を抑制するためには10 nm 以下で起こる Pt 凝集を抑制することが重要である。このことから我々は溶解・再析出による Pt 凝集現象を解明することを優先課題とした。この Pt 凝集現象を定量的に捉えることを目的に、次章では Pt 溶解量の測定に取り組んだ。

### 3.5 第3章のまとめ

電位サイクル試験における PEFC のカソード電極触媒層の劣化に関して、湿度および水の影響について検証を行った。ECSA は高湿度条件でより早く減少する傾向を示し、液相水の存在する過飽和条件ではより顕著に減少することがわかった。また、ECSA の減少は Pt 凝集に起因し、過飽和条件下でその減少率が増加し重大なセル特性低下を招くことを明らかにした。Pt 凝集現象は電位掃引速度よりも電位サイクル数に依存しており、電位サイクルによる Pt 表面の酸化・還元反応の繰り返しが Pt 溶解・再析出を加速させることがわかった。また、過飽和条件下で Pt 凝集が加速した理由としては、①水により Pt 表面が酸化されやすくなったこと、②液相水により電解質中に水チャンネルが増大し Pt イオン伝導度が増加したことを挙げた。

次に、ORR のカソード電極触媒層劣化に及ぼす影響を検証するため  $O_2$  分圧を変化させたガスをカソードガスとして用いた電位サイクル試験を行った。ECSA の減少は、 $O_2$  分圧を増加させるほど加速した。100 %RH  $O_2$  雰囲気での電位サイクルにともなう ECSA の減少傾向は、過飽和条件の 189 %RH  $N_2$  雰囲気でのそれとよく似た挙動を示した。この結果は 100 %RH 4 %- $O_2$  雰囲気での電位サイクル試験後の TEM 観察でも裏付けられている。このことから、 $O_2$  を用いた電位サイクル試験では ORR そのものが触媒劣化を加速させるのではなく、ORR によりつくり出される過飽和条件が Pt 凝集を加速させることがわかった。

これらの結果は、負荷変動にともなう運転条件において Pt 凝集がセル平面のフラッディング部で容易に起こってしまうことを示唆している。このことから、フラッディングを起こさない電極、MEA を開発することが不可避であり、Pt 凝集を抑制する手段として有効である。また、現行の電極、MEA を用いても、凝縮水の存在下で電極が高電位に至らないような運転モードを設定することで Pt 凝集を抑制することができると言える。具体的な方法としては、高電位時に Dry ガスでパージする方法や、擬似負荷機能を追加することにより強制的に電位を下げる方法などが挙げられる。

## 第4章 触媒溶解量測定方法の開発と溶解量測定結果に基づく Pt 凝集現象の考察

### 4.1 はじめに

第3章ではPEFCの単セルを用いて電位サイクル試験を行い、湿度が過飽和である条件においてPtの凝集現象が加速的に促進されることを示した。また、その凝集現象はPtの溶解・再析出過程と密接な関わりがあることがわかった。それでは電位サイクルによりどの程度のPtが溶解し、その内どの程度のPtが凝集現象に関与しているのだろうか。

PEFCの単セルを用いた研究において、そのドレン水中や電解質膜内にPtが検出されていることから、電極触媒層からPtが溶け出すことは既に実験的事実として確認されている<sup>12,13</sup>。また、溶解したPtの一部はPt粒子上に再析出するものと考えられているが、その実態は現在のところ明らかになってはいない。もし、これらPtの溶解量と析出量を正確に測定することができればPt凝集現象をより定量的に捉えることができるだろう。

しかしながら、単セルを用いた実験では溶解したPtの一部が電解質膜内に析出してしまい、溶解したPtを全て捕捉することは困難である。したがって、何らかの方法によって電位サイクル試験におけるPtの溶解量を測定する必要がある。事実、これまでもPt触媒の溶解量を測定しようと試みた研究例がいくつか存在する。例えば、Brindaらはリン酸電解液中においてPtフォイルを一定電位に保持したときのPt溶解量の測定結果を報告している<sup>28</sup>。また、Ferreiraらは、硫酸電解液中で、Pt/Cを用いて一定電位におけるPt溶解量を測定し、Pt/CのPt溶解量と電位の関係についてまとめている<sup>6</sup>。しかし、これらの測定はいずれも電気化学のビーカーセル中で少量の触媒を塗布した電極を用いたものであり、実際にPEFCを運転させた場合のPt溶解現象と対応するかどうかは定かではない。

そこで本研究では、PEFCにおけるPt溶解量を測定することを目的

に、PEFC の単セルを模した専用の「触媒溶解量測定装置」を新たに開発することとした。本章では、この装置の設計・開発過程ならびにその性能について説明するとともに、この装置を用いて測定された Pt 溶解量測定結果に基づき Pt 凝集現象について考察を行った。

## 4.2 触媒溶解量測定装置の開発

### 4.2.1 触媒溶解量測定装置に求められる条件とその基本設計

まず、Pt 溶解量の定量を目的とした触媒溶解量測定装置の開発を行った。装置に望まれる仕様は以下となる。

- ① 全 Pt 溶解量が捕捉できること。
- ② アノード、カソードが隔膜などにより分離されていること。
- ③ 単セル試験で用いたものと同じ仕様の Pt/C を塗布した電極を作用極、対極に用いること。
- ④ ガスを導入でき、所定の電位を印加できること。
- ⑤ 温度を制御できること。
- ⑥ 溶解した Pt の定量分析が可能な電解液量であること。

上述の仕様を満たす触媒溶解量測定装置の基本設計を行った。

Figure 35 に触媒溶解量測定試験の装置概念図を示す。触媒溶解量測定装置の詳細設計と試作に関する詳細は 4.2.2 に後述する。

電極触媒は、前章と同じ Pt/C 触媒を用いた。Pt 溶解量測定実験に用いる電極は、MEA 作製時に調製する触媒インク (Figure 15 の①) をコントロールコータで拡散層に塗布し、乾燥することにより作製した。このように拡散層に電極触媒層を塗布した電極はガス拡散電極 (Gas Diffusion Electrode : 以降 GDE) と呼ばれている。本試験に GDE を用いるのは、CCM や MEA のように電解質膜に熱圧着した電極を用いると溶解した Pt の一部が電解質膜内に析出してしまい、全 Pt 溶解量を捕捉できないからである。上述の方法で作製した大判の GDE から所定のサイズの電極を切り抜き使用した。Pt 塗布量は  $0.5 \text{ mgcm}^{-2}$  とした。

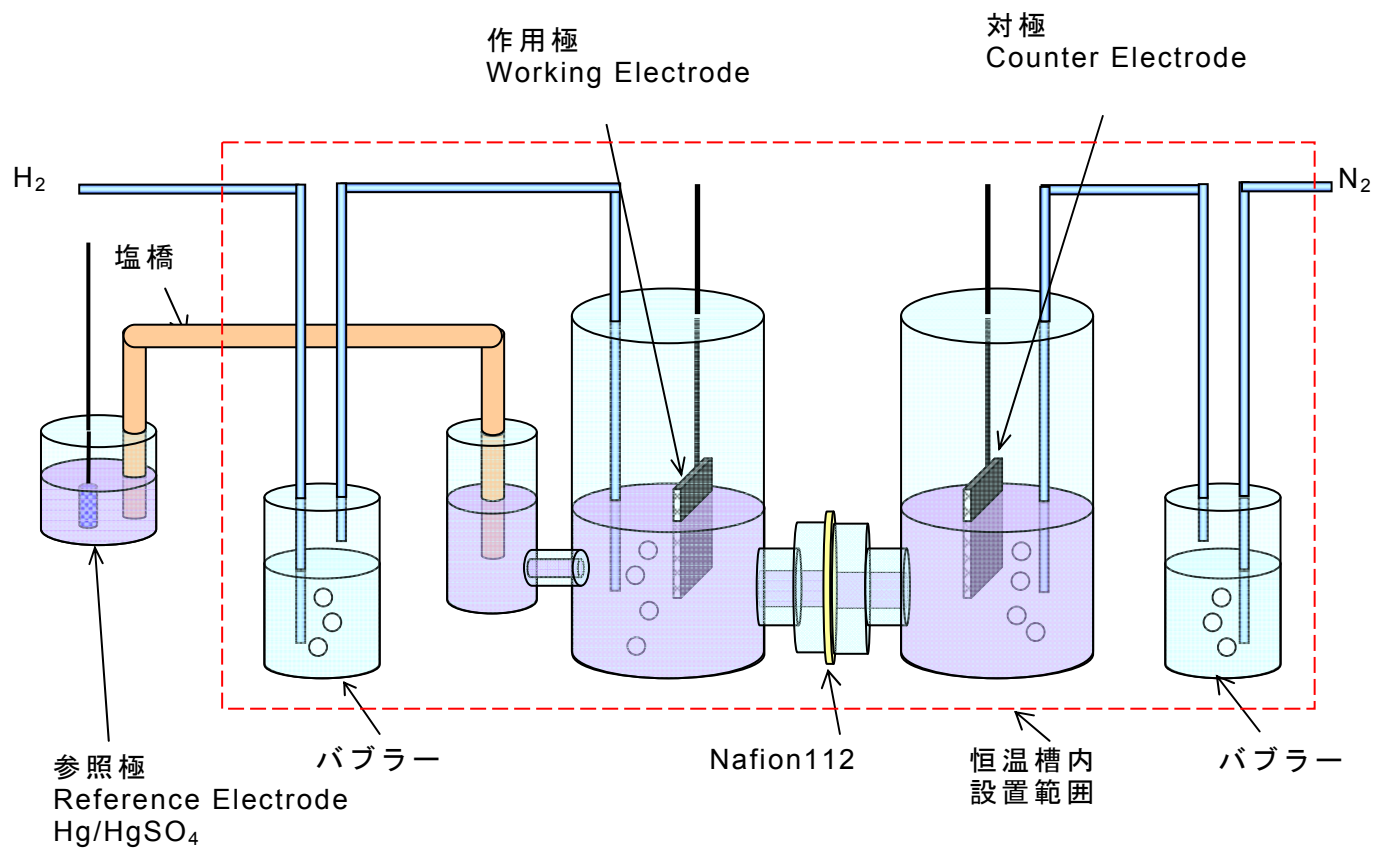


Figure 35 触媒溶解量測定試験装置の概念図

#### 4.2.2 触媒溶解量測定装置の最適化

4.2.1 で示した基本設計に基づき、詳細設計、試作、検証を繰り返すことにより、触媒溶解量測定装置の最適化を行った。最終形に至るまで A、B、C、3 種類の装置を設計・試作した。ここではその開発経緯を記述する。A から C に至るまで段階的に改良を加えたが、その詳細を説明する前に共通の仕様を以下にまとめる。

- ・全 Pt 溶解量を捕捉できるように電極を 0.5 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  電解液中に設置した。
- ・2 室構造とし、下部に取り付けられたガラス管のフランジ部分に隔壁として Nafion 112 をガスケットで挟み込んで設置することでアノード、カソードを分離した。フランジ付きガラス管の内径は 10  $\phi$  とした。
- ・単セル試験と同じ電極触媒を塗布した GDE を用いた。
- ・電極のリードと外部からガスを導入するためのテフロンチューブを引き回し、片側には  $\text{H}_2$  を、もう片方には  $\text{N}_2$  を流通させ、電解液をバブリングした。

4.2.1 に示す仕様の内、④所定の電位を印加するため、⑤温度を制御するため、⑥溶解した Pt の定量分析が可能な電解液量を設定するため、以下に示す改良を加えた。その経緯を Table 4 にまとめた。この表では各装置の外観、CV、電極面積、電解液量、特徴をまとめている。ここで記載する CV の電圧は対可逆水素電位(RHE)に換算した値を用いている。各装置の設計思想および課題をまとめる。


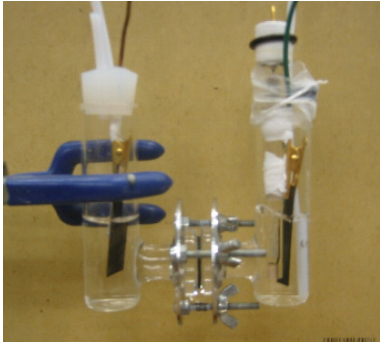

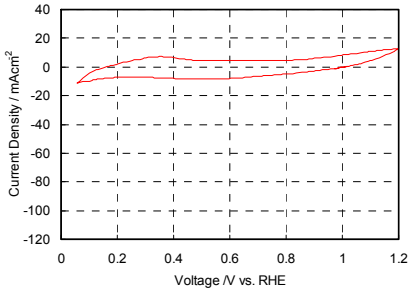
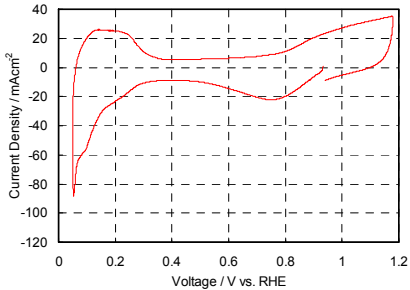
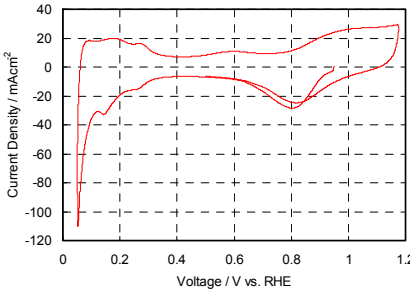
まず、装置 A においては分析精度を上げるため電極面積を単セルと同じ ( $25 \text{ cm}^2$ ) とし、Pt 溶解量を増やすことを設計思想とした。大きい電極を設置できるようにセパラブルフラスコを採用した。単セル構造を模擬するため 2 極構造とした。しかし、本装置を用いた場合、単セルと同等の CV を得ることができなかった。このとき、電流密度が小さく、掃印方向が Cathodic から Anodic へ変化する 0.05 ~ 0.4 V 付近の CV が大きく傾いていることから電解液抵抗が大きいことがわかる。本装置では電極面積を大きくとることを一義に設計・試作したが、2 極構造の電極間距離が大きいために電解液抵抗が

大きくなってしまい、評価対象となる電極に所定の電位を印加できなかった。このことが単セルと同等の CV を得られなかった原因であると結論付けた。

上記の問題点を踏まえ、改良を行ったのが装置 B である。この装置における第一の改良点は、作用極の近傍に参照極を設けることにより電解液抵抗を低減させたことである。参照極としては、 $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  を使用した。この参照極は、代表的な参照極であるカロメル電極( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )や銀/塩化銀電極( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )で問題となる  $\text{Cl}^-$  汚染を避けることができる。第二の改良点は、電極面内の電位分布の発生を避けるため電極面積を  $2.5 \text{ cm}^2$  と小さくしたことである。それにもない、作用極の電極面積に対する電解質液量も定量分析が可能なレベルまで低減させた。その結果、装置 B では単セルとほぼ同等の CV を得ることができた。作用極近傍に参照極を配置することにより電解液抵抗が低減された効果が現れていると考えられる。しかし、この装置では温度を上昇させた場合、上部の栓のシール性が低く電解液の枯渇が起こってしまう問題が発生した。また、装置のサイズが小さくなったため、セルを安定して立てておくことが困難であった。

得られた課題を解決すべく装置 C の設計を行った。第一の改良点としては装置の蓋にガラス擦りシール構造を採用したことである。これにより高温時での電解液の蒸発を防いだ。さらに設定温度の露点のガスを導入することにより蒸発する水分を補給し、高温での電解液の枯渇対策を施した。加湿にはバブラーを用いた。第二の改良点は、参照極を恒温槽外に設置し、塩橋で接続したことである。この改良により参照極と作用極の位置が規定しやすくなり、さらには参照極は恒温槽温度の影響を受けないことから安定した電位掃引ができるようになった。第三の改良点は、装置 B では小型で恒温槽内に設置するには別途スタンドなどの固定器具が必要であったが、装置 C では恒温槽内にそのまま置ける構造を採用した。構造上、電極面積は  $1 \text{ cm}^2$  を採用した。装置 C を用いて CV を確認したところ、装置 B と比較してもよりピークがシャープな CV を得ることができた。

**Table 4** 触媒溶解量測定装置の設計・試作の経緯

	装置 A	装置 B	装置 C
装置外観			
CV			
電極面積	25 cm <sup>2</sup>	2.5 cm <sup>2</sup>	1 cm <sup>2</sup>
電解液量	200 ml	50 ml	50 ml
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 2 極構造</li> <li>・ 電極間距離が大きく、電解液抵抗大 (単セルと同等の CV が得られなかった。)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 3 極構造</li> <li>・ 作用極近傍に参照極を設置し、電解液抵抗を低減</li> <li>・ シール性が低く、80 °C で電解液が蒸発</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 3 極構造</li> <li>・ 作用極近傍に参照極を設置し、電解液抵抗を低減</li> <li>・ シール性向上</li> <li>・ 加湿ガス導入により電解液の蒸発を抑制</li> </ul>

このような経緯で開発を行い、装置 C を本研究で用いる触媒溶解量測定装置として採用した。Figure 36 に触媒溶解量測定装置 C の外観を示す。(以降、「触媒溶解量測定装置」は装置 C を指すものとする。)

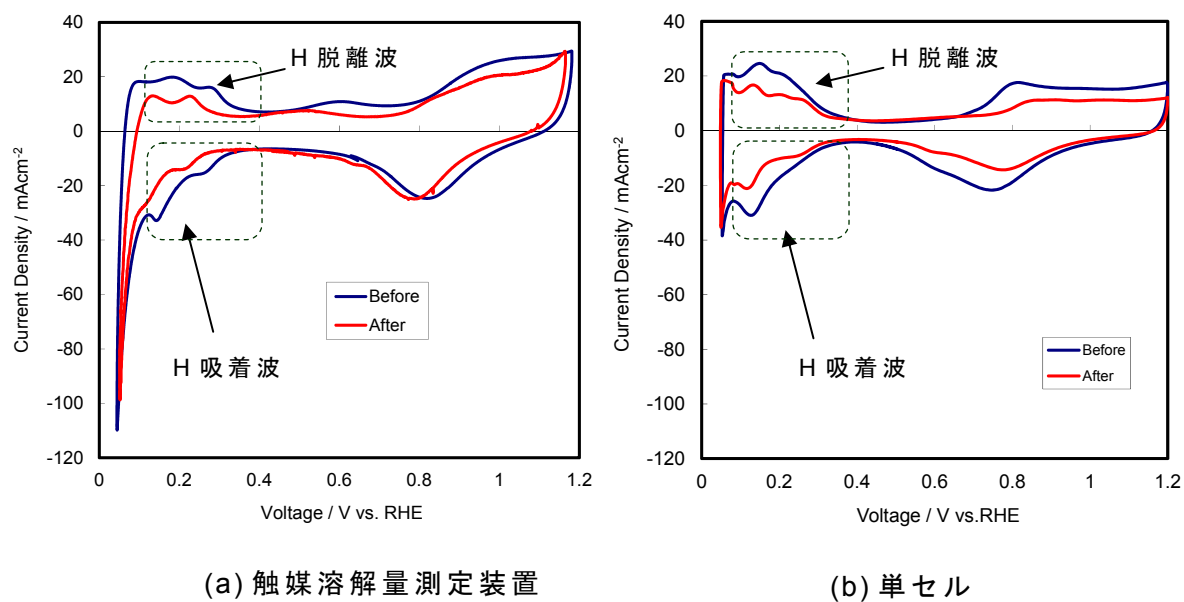


**Figure 36** 触媒溶解量測定装置 C の外観(恒温槽内に設置)

#### 4.2.3 電位サイクル試験による触媒溶解量測定装置の検証

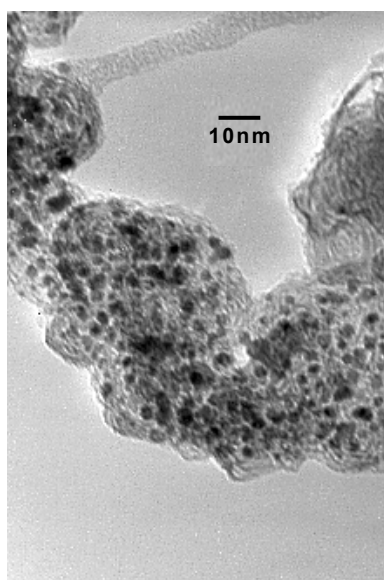
ここでは、触媒溶解量測定装置を用いて電位サイクル試験を行い、その前後の CV および電極触媒層の TEM 観察を実施した。この検証の目的は、触媒溶解量測定装置により単セルを用いた過飽和条件での電位サイクル試験を再現できるかを確認することである。

Figure 37 に 0.4~1 V、10000 サイクルの電位サイクル試験前後の CV を示す。(a)に触媒溶解量測定装置で実施した電位サイクル試験前後の CV、(b)にアノードガス 100 %RH H<sub>2</sub>、カソードガス 189 % RH N<sub>2</sub> で単セルを用いて実施した電位サイクル試験前後の CV を示す。セルにより得られた CV の形状が異なっている。これはセル構造により、電極・電解質の界面状態やガスの拡散状態が異なるためである。しかし、どちらも 0.1~0.4 V に現れる H 吸着、脱離波が、電位サイクル試験前後で顕著に減少していることがわかる。触媒溶解量測定装置を用いた 10000 サイクルの電位サイクル試験後の H 脱離波の電気量は初期と比較して 51.4 %に減少していた。これは単セルで実施した際の減少率 50 %と概ね同じであり単セルでの電位サイクル試験を再現できているものと考えられる。

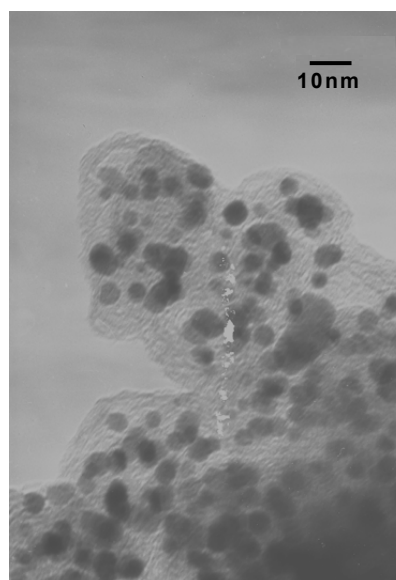


**Figure 37** 0.4~1 V、10000 サイクルの電位サイクル試験前後の CV;(a) 触媒溶解量測定装置を用いて実施した電位サイクル試験前後の CV、(b)アノードガス：100 %RH H<sub>2</sub>、カソードガス：189 %RH N<sub>2</sub> で単セルを用いて実施した電位サイクル試験前後の CV

Figure 38 に 10000 サイクルでの電位サイクル試験前後の Pt/C の TEM 観察結果を示す。初期平均粒径が約 3 nm に高分散されていた Pt が電位サイクル試験後に凝集、粗大化し、大きいものでは 10 nm 以上まで粒成長している粒子も見られる。これは前述の単セルでの電位サイクル試験結果とも合致している。このことは、開発した触媒溶解量測定装置により、単セルを用いた過飽和条件での電位サイクル試験を再現できることを示唆している。



(a)Pt/C Fresh



(b)Pt/C 0.4~1 V  
10000サイクル

**Figure 38** 0.4~1 V での電位サイクル試験 10000 サイクル後の MEA からサンプリングした Pt/C 電極触媒層の TEM 像; (a)新品、(b)10000 サイクルの電位サイクル試験後

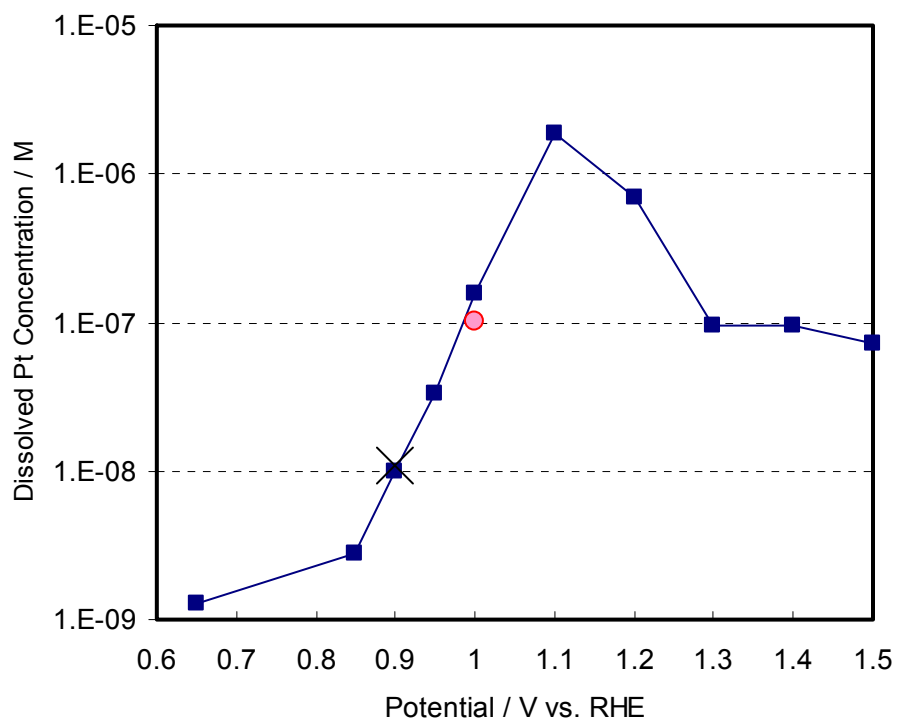
#### 4.2.4 触媒溶解量測定装置による Pt 溶解量測定値の妥当性の検証

次に触媒溶解量測定装置を用いて測定された Pt 溶解量を、過去の報告例と比較することにより、その妥当性を検証した。電位サイクルにおける Pt 溶解量を測定した報告で Pt/C を対象とした報告例がないため、ここでは一定電位保持試験を行い、過去の報告例と比較評価することにした。前述した触媒溶解量測定装置および GDE を用いて、作用極を 1 V で 18 時間の電位保持試験を行った。Pt 溶解量は、試験後の電解液中の Pt 濃度を ICP にて測定することにより求めた。過去の研究例として Wang らがまとめた Pt 溶解量と比較した<sup>29</sup>。彼らは電解質として 0.57 M の HClO<sub>4</sub> を用い、保持電位による Pt 線の Pt 溶解量を測定した。この研究では、本研究で用いた電解液(0.5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)とはその種類と濃度が異なっている。しかし、CV の形状はわずかな吸着現象の違いを除きほぼ同じであることが知られており、Pt 溶解を評価する上では大きな問題にならない。

Table 5 に Pt 溶解速度の測定例の一覧を示す<sup>29</sup>。Wang らは 10 wt%-Pt/C と Pt Wire について 0.9 V で電位保持試験を行い、ほぼ同じ溶解量であることを報告している。本研究で実施した 1 V での電位保持試験時の Pt 溶解速度は、Wang らが報告した 0.9 V の電位保持試験での Pt 溶解速度よりも一桁大きい値を示した。次に、Figure 39 に Wang らが報告した保持電位に対する Pt 溶解濃度の測定結果を示す<sup>29</sup>。本研究での 1 V 電位保持試験で得られた Pt 溶解量を溶液濃度に換算し、このグラフ上にプロットしてみると Wang らの結果とほぼ合致した。このことにより本研究で得られた Pt 溶解量はこれまで行われてきた Pt 溶解量の測定実験と同等の精度があると言える。

**Table 5 Pt 溶解速度の測定例まとめ <sup>29</sup>**

Dissolution Rate $\text{gcm}^{-2}\text{sec}^{-1}$	Pt form	Conditions	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Reference
$1.4 \times 10^{-14}$	10 wt% Pt/C	0.9 V 0.57 M $\text{HClO}_4$	23	29
$1.7 \times 10^{-14}$	Pt wire	0.9 V 0.57 M $\text{HClO}_4$	23	
$8.6 \times 10^{-13}$	50 wt% Pt/C	1 V 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	This work



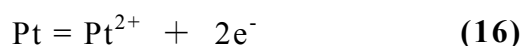
**Figure 39** 0.57 M 次亜塩素酸を電解質として用いた電位による Pt 溶解濃度の測定結果 <sup>29</sup>; Pt 線(■)、0.9 V で保持した 10 wt% Pt/C(×) <sup>29</sup>。1 V で保持した 50 wt% Pt/C (● 本研究)

## 4.3 Pt 溶解量測定結果に基づく Pt 溶解/再析出比率の見積り

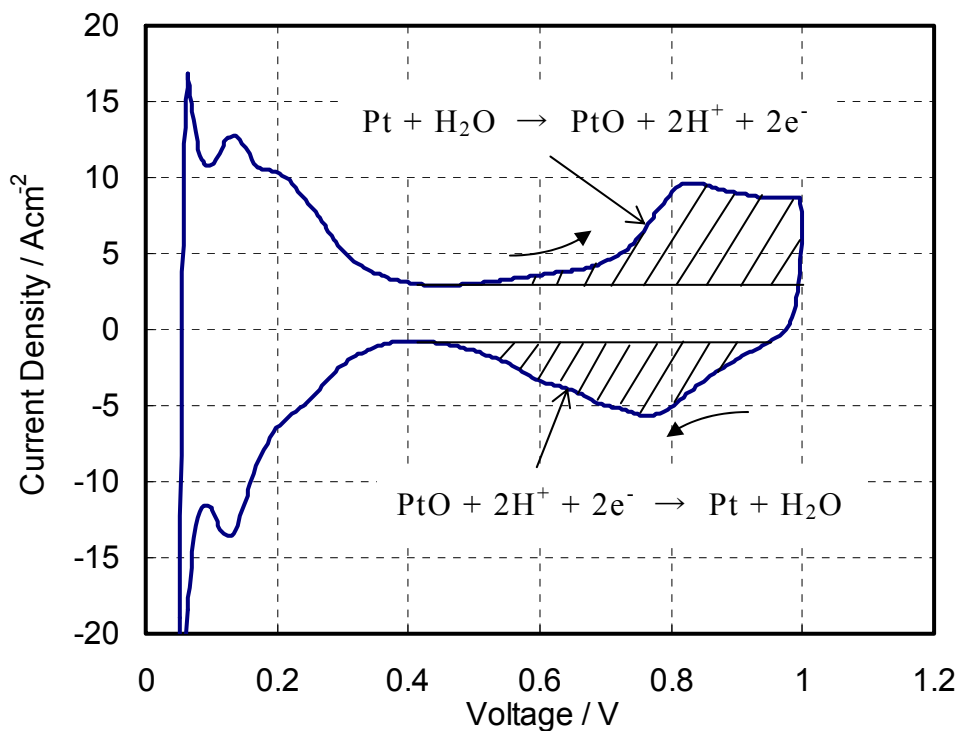
### 4.3.1 電位サイクル試験中に Pt 溶解量が最大となる電位条件の検討

既に記したように、触媒の Pt は単に溶解するばかりではなく、触媒上に再析出することがありうる。したがって、ある電位幅において電位サイクル試験をおこなった際に測定される Pt の溶解量は、必ずしもその試験において溶解した Pt の最大量を示すものではなく、そこから再析出量を差し引いたものである。これは逆にみると、ある電位サイクル試験における最大溶解量を求めることができれば、再析出量を推定できることを意味している。そこで、ここでは最大 Pt 溶解量を測定するための電位サイクル試験条件を検討した。単セルでの電位サイクル試験において溶解した Pt は①Pt 粒子上に再析出する。②溶解したまま電解質膜中に存在する(あるいは電解質膜中に析出する)。③ドレン水中に溶解し系外へ排出される。の 3 つの経路が挙げられる。4.2 で開発した触媒溶解量測定装置においては Pt 粒子上に再析出する以外は溶解した状態で捕捉できることから、②および③の Pt の定量は可能である。

これまでに Pt の溶解および Pt 表面の酸化の電気化学反応に対してそれぞれ式(16)、(17)のモデル式が提唱されている<sup>30,48</sup>。



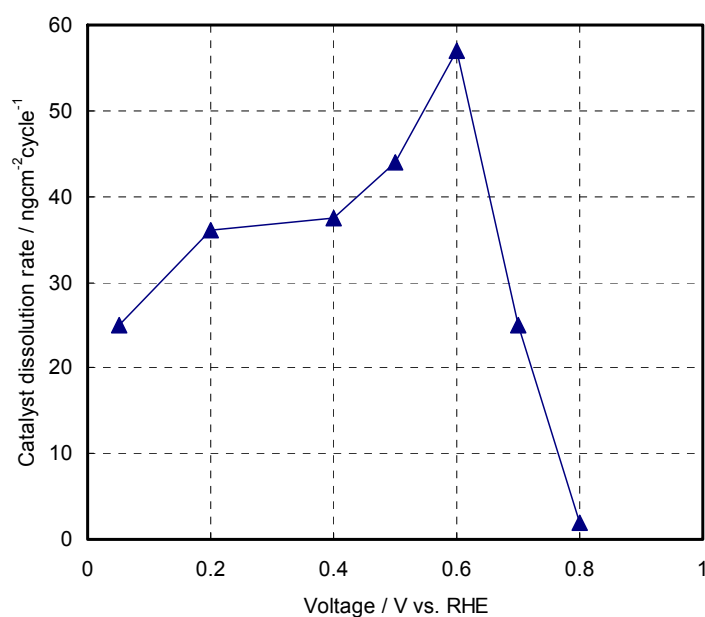
式(17)に関しては一般に Pt の CV を用いて説明することができる。Figure 40 に 0.05～1 V の Pt/C の CV を示す。電位を上昇させる掃引時に 0.6 V 以上で酸化電流が認められる。これは Pt 表面の酸化反応による電流である。逆に電位を降下させる掃引時には 0.75 V をピークにした還元電流が現れる。これは Pt 表面の酸化層の還元反応によるものと言われている。



**Figure 40** 0.05~1 V の Pt/C の CV

高電位で一定に保持した場合、その電位が高いほど式(16)による Pt 溶解が起こりやすくなるが、式(17)により Pt 表面に PtO の保護層が形成されることにより Pt 溶解反応は抑制される。一方、電位サイクルの場合、低電位時に PtO の還元反応が起こる電位条件であれば Pt 表面が晒され、電位が高電位に変動する時 Pt 溶解反応が起こりやすくなる<sup>29</sup>。この電位サイクル試験時の Pt 溶解現象に関しては、これまでもいくつか報告されている。Nagy らは高電位から低電位への掃引の再 Pt 酸化物(PtO) が還元される際に  $\text{Pt}^{2+}$  が形成されると報告している<sup>49</sup>。また、Rinaldo らは電位サイクルにおいて PtO の還元反応が起こる 0.6~0.8 V の範囲は効果的に Pt が溶解する領域であると報告している<sup>50</sup>。

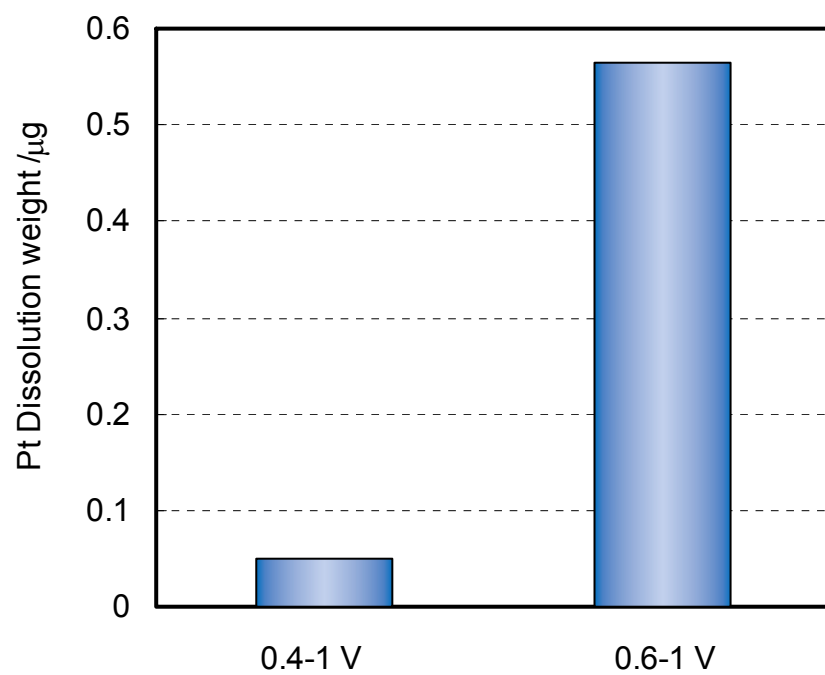
それでは電位サイクル時にどの低電位レベルで Pt 溶解量が最大になるのでしょうか。Kim らは、電解液フロー型の電気化学セルを用いて、電位サイクル試験における低電位の Pt 溶解現象に与える影響を検証した<sup>51</sup>。彼らが報告した、電位サイクル試験における低電位による触媒溶解量の変化を Figure 41 に示す。この実験は、電位サイクル試験の高電位の設定値を 1.6 V としている。この図から低電位を 0.6 V にしたときに Pt 溶解量が最大になっていることがわかる。0.6 V 以上で Pt 溶解量が減少するのは、還元反応が十分に進行せず PtO が残留したことにより表面の Pt の露出が不十分であったことが要因として考えられる。0.6 V 以下で Pt 溶解量が減少した理由について彼らは、Pt 上に  $H^+$  が吸着することにより Pt 溶解現象が抑制されたと説明している。この結果から最大 Pt 溶解量を測定するための低電位設定値は 0.6 V とした。



**Figure 41** 電位サイクル試験における低電位による触媒溶解量の変化

#### 4.3.2 電位サイクルの電位掃引幅と Pt 溶解現象

電位サイクルの電位掃引幅と Pt 溶解現象の関係を検証するため、0.4～1 V および 0.6～1 V で 10000 サイクルの電位サイクル試験を実施した。ここではセル温度は常温とし、電位サイクルの電位掃引幅は単セルでの試験条件の 0.4～1 V と、最大 Pt 溶解量が見込まれる 0.6～1 V とした。Figure 42 に各電位サイクル試験後の Pt 溶解量測定結果を示す。電位掃引幅が 0.4～1 V の場合は、0.6～1 V と比較して Pt 溶解量が顕著に小さく、0.6～1 V の約 1/11 であった。低電位設定値が Pt 溶解量に大きく影響していることが明らかになった。0.4～1 V の電位サイクル試験においても、1 V から 0.4 V への電位掃引では 0.6 V を経由する。0.6 V では Pt 溶解量が最大になるはずであるが、さらに 0.4 V まで電位を掃引すると溶解量が減少することになる。これは 1 V から 0.6 V へ掃引したときに溶解した Pt が 0.4 V になる過程で還元され、再析出したものと考えられる。このことから電位サイクルの運転条件としては、低電位が 0.6 V の場合よりも 0.4 V の場合の方がより Pt の凝集が起こりやすいものと考えられる。



**Figure 42** 触媒溶解量測定試験における電位サイクル試験後の Pt 溶解量測定結果

Table 6 に電位サイクル試験における Pt 溶解速度測定例を示す。ここでは既報のデータと比較するため、溶解量を電位サイクル試験時間で割ることにより溶解速度に換算した。本研究における溶解速度は過去の研究例のそれと比べると明らかに小さい。これまでの報告例ではサンプルとして Pt 箔や Pt 線、Pt 板などの多結晶体の Pt を用いる例が多く、また、電位サイクルの高電位設定値も 1.4~1.6 V と高いことから、本研究での定量測定結果とこれらと比較する際は十分な注意が必要である。例えば、Wang らの報告例<sup>29</sup>と比較すると、本研究での Pt 溶解速度は  $10^{-1}$ ~ $10^{-2}$  小さい値であるが、これは高電位設定値が低く、式(16)による Pt 溶解速度が小さかったことによるものと考えられる。また、サンプルに Pt ブラックを用いた Kim らの報告では低電位の設定値が異なる実験を行い、0.6~1.6 V よりも 0.4~1.6 V の Pt 溶解速度が小さい結果を示した。この結果は本研究と同じ傾向を示すものである。しかし、その溶解速度の減少比率は 0.6 倍程度であり、約 0.1 倍まで減少した本研究結果とは乖離が大きい。これは高電位設定値が 1.6 V と高く、低電位設定値の Pt 溶解速度を抑制する効果以上に高電位において Pt が溶解したためであると考えられる。

これら過去の研究例における溶解量(速度)測定の条件・方法を本研究と比較した場合、本研究は①高電位設定値、②評価対象(サンプル)、③溶解した Pt の滞留状態の 3 点において、実際の PEFC の運転において起こっている現象をより模擬していると言える。まず、高電位の設定値であるが、既報の結果はいずれも電位サイクルの高電位が 1.4~1.6 V と実際の燃料電池の運転を念頭に置くと高すぎる。従来の研究においては溶解速度を大きくし、分析精度を上げるために高電位を 1.4 V 以上の高い値に設定したのではないと思われる。本研究では電位サイクルの高電位設定値が OCV に近い 1 V であり、より実際の運転に近い条件で Pt 溶解量の測定がなされている。また、Wang らの報告<sup>29</sup>では評価対象も Pt 箔、Pt 線、Pt 板を用いており、実際の Pt/C とかけ離れていると言える。Kim らの評価対象は微粒子の Pt ではあるが Pt ブラックであり、Pt/C とは粒径が異なる。本研究では実際に使用される GDE を評価対象にしていることが特徴であ

る。次に溶解した Pt の滞留状態について述べる。本実験において、低電位設定値によって Pt 溶解速度(量)が変化する現象が確認されたが、この現象は Kim らの報告においても確認できる<sup>51</sup>。しかし、彼らはフロー型セルを用いているため、溶解した Pt が滞留せずに拡散しやすい状態になっている。実際の PEFC では電解質膜やアイオノマは固体であり、フロー型セルのように電解質が流通した状態ではない。溶解した Pt はすぐに拡散せずに電極触媒層周辺に滞留しやすく、本研究で用いたバッチ型の方がより実際の PEFC の運転状態を模擬しているものと考えられる。

本研究において Pt 溶解速度(量)は低電位設定値の影響を大きく受け、低電位設置値が 0.6 V よりも 0.4 V に設定する方が Pt 溶解速度(量)は顕著に小さくなることがわかった。これは実運転条件下において、低電位設定値が Pt 凝集現象に対して大きなカギを握っていることを意味している。また、低電位側の設定値が低い場合に Pt 溶解速度(量)が減少したという事実は、この条件において Pt の再析出が起こりやすく、結果として Pt/C 触媒の凝集劣化が進行しやすいということを示唆している。

**Table 6** 電位サイクル試験における Pt 溶解速度測定例

Dissolution Rate $\text{gcm}^{-2}\text{sec}^{-1}$	Pt form	Conditions	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Reference
$7.5 \times 10^{-11}$	Pt sheet	0.05 to 1.4 V 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	23	29
$1.0 \times 10^{-10}$	Pt wire	0.41 to 1.46 V 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	
$2.8 \times 10^{-11}$	Pt disk	0.4 to 1.4 V 0.1 M $\text{HClO}_4$	25	
$3.8 \times 10^{-11}$	Pt disk	0.4 to 1.4 V 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	
$9.5 \times 10^{-9}$	Pt Black	0.4 to 1.6 V 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	51
$1.5 \times 10^{-8}$	Pt Black	0.6 to 1.6 V 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	
$1.6 \times 10^{-13}$	50 wt% Pt/C	0.4 to 1 V 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	This work
$2.8 \times 10^{-12}$	50 wt% Pt/C	0.6 to 1 V 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	25	

#### 4.3.3 Pt 溶解・凝集現象の比率の見積り

これまでの考察と Pt 溶解量測定結果に基づき、単セルにおける Pt 溶解・凝集現象の比率の予測を行った。電位サイクルの電位掃引幅は、単セルでの電位サイクル試験と同じ 0.4～1 V とし、サイクル数は 10000 サイクルとした。ここではセル温度は 80℃とした。

Table 7 および Figure 43 に Pt 溶解量測定結果と各 Pt の比率を示す。電極の Pt 塗布量は  $0.5 \text{ mgcm}^{-2}$  であり、電極面積が  $1 \text{ cm}^2$  であることから、電極上の Pt 量は 0.5 mg となる(①)。次に 0.4～1 V、10000 サイクルにおける Pt 溶解量を測定し、 $1.6 \text{ }\mu\text{g}$  の Pt 溶解量を得た(②)。単セルでの電位サイクル試験時にドレンへ排出された Pt 量を面積で換算し、 $0.4 \text{ }\mu\text{g}$  を得た(③)。②-③により電解質膜中に拡散する Pt 量を  $1.2 \text{ }\mu\text{g}$  と算出した(④)。Figure 42 から 0.4～1 V での電位サイクル試験中の最大 Pt 溶解量は検出される Pt 溶解量の約 11 倍であることから、②×11 で  $17.6 \text{ }\mu\text{g}$  とした(⑤)。最大 Pt 溶解量の内、溶解した状態で滞留していなかった Pt は再析出したものと考えられることから凝集した Pt は  $16.0 \text{ }\mu\text{g}$  と見積った。

以上の結果より、電位サイクルにおいて、低電位の設定値が Pt の溶解、再析出および凝集現象に大きく影響を及ぼしていることがわかった。電位サイクルの低電位を 0.4 V に設定した場合は、溶解した Pt の約 90 %が還元し、再析出することにより Pt の凝集が進行すると言える。Figure 40 の CV を見ると、PtO の還元反応が 0.4 V で終了していることから、この電位では溶解した Pt の電気化学的な還元反応が進行するものと考えられる。一方、低電位を 0.6 V に設定した場合は、PtO の還元反応が進行している途中であることから、還元により再析出する Pt は顕著に減少する。よって低電位が 0.6 V の場合は Pt の凝集現象を抑制することができると言える。0.6～1 V での 10000 サイクルの電位サイクルでは、溶解した Pt は Pt 塗布量の 3.5 % となり、その内の多くは電解質膜内に析出するものと考えられる。

Table 7 Pt の溶解量結果と各 Pt の比率

		電位掃引幅	Pt 量	比率
①	Pt 塗布量		0.5 mg	
②	電位サイクルでの Pt 溶解量	0.4 to 1 V	1.6 $\mu\text{g}$	0.32 %
③	単セルでのドレン中の Pt 比率	0.4 to 1 V	0.4 $\mu\text{g}$	0.08 %
④	電解質膜中に拡散する Pt 比率 (②-③)		1.2 $\mu\text{g}$	0.24 %
⑤	最大 Pt 溶解量 (② $\times$ 11 倍)	0.6 to 1 V	17.6 $\mu\text{g}$	3.5 %
⑥	再析出により Pt 凝集した Pt 比率 (⑤-②)	0.4 to 1 V	16.0 $\mu\text{g}$	3.2 %

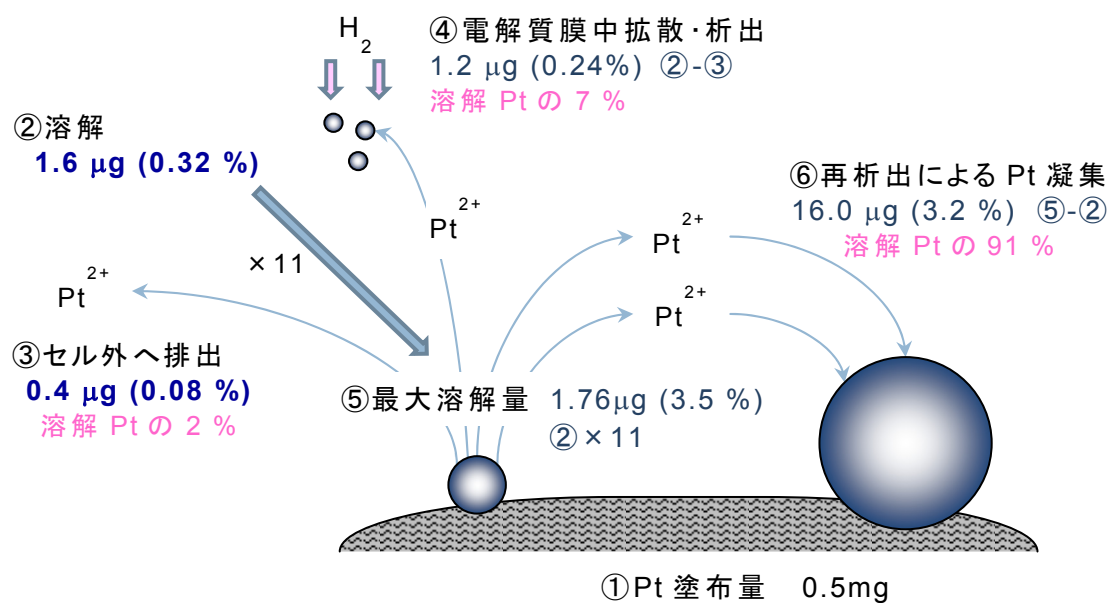


Figure 43 MEA 内の Pt 溶解・凝集の比率の模式図

この試みは、これまで現象として定性的に捉えられてきた Pt 凝集劣化に対して定量的な考察を行うものである。これは PEFC の実運転状況をより忠実に模擬することに留意して開発した触媒溶解量測定装置を用いることで可能になる。本章で実施した触媒溶解量測定は、Pt/C の凝集現象の一部を定量的に捉えることができたと言える。溶解、凝集 Pt 量の定量が可能になると①凝集劣化を回避する運転条件の選定ができる。②使用する電極触媒の材料特性(溶解しやすさや凝集しやすさ)を把握することができる。このように運用の観点からも、材料開発の観点からも電極触媒層の劣化に対して有用な情報を得ることができる。さらに、この触媒溶解量測定と電気化学評価、TEM 観察、粒径分布解析を含めた電極触媒の劣化評価手法は、他の形式の燃料電池(アルカリ形燃料電池、固体酸化物形燃料電池など)や電気化学デバイス(リチウムイオンバッテリーなどの二次電池、電気分解など)の電極の劣化解析に適用可能であり、各デバイスの劣化現象の解明に役立つことが期待できる。

#### 4.4 第4章のまとめ

第4章では Pt 溶解量の定量を目的とした専用の装置を開発し、フラッディング部を想定した電位サイクル試験にともなう Pt 溶解量の測定を行った。その結果、電位サイクルの低電位設定値により Pt 溶解量に差異がみられ、0.4～1 V での電位サイクル試験では 0.6～1 V よりも溶解量が顕著に小さく、約 1/11 であることがわかった。この低電位側の電圧は PEFC の運転において負荷をかけた時の電圧を意味する。よって負荷変動をとともなう運転をした場合、負荷が大きい(電圧が低くなる)運転を断続的に行う場合は、そうでない場合よりも Pt 溶解量が小さくなると言える。

次に 0.4～1 V での電位サイクル試験時の Pt 溶解量を測定し、電位掃引幅と Pt 溶解量の関係および単セルでのドレン水に排出された Pt の比率から、溶解した Pt の内訳を概算した。その結果、0.4～1 V、10000 サイクルの電位サイクル試験において、仕込み Pt 量の少なくとも 3.5 %が溶解し、そのうち約 3.2 % が再析出による Pt 凝集を引き起こし、約 0.24 %が電解質膜内へ拡散・析出し、約 0.08 %が外部へ排出されているものと見積もった。このことから 0.4～1 V での電位サイクル試験では、溶解した Pt 量の約 90 %が再析出による Pt 凝集に寄与しているものと考えられる。

このように PEFC の実運転状況をより忠実に模擬することに留意して開発した触媒溶解量測定装置を用い、運転条件に対する溶解 Pt 量を測定することで Pt 凝集劣化の定量的な考察が可能となった。PEFC の運用の観点から、凝集劣化を回避できる運転条件を選定する手法として適用することができる。また、材料開発において、電極触媒の溶解凝集耐性を評価する手法として期待できる。

事実、本研究においても、この手法は Pt-Co 合金触媒の溶解量測定において適用され、Pt-Co 合金触媒の凝集現象に対して有用な情報を得ることができた。その詳細については次章で述べる。

## 第5章 Pt-Co 触媒の溶解・凝集劣化現象の把握

### 5.1 はじめに

これまで議論してきたように、PEFC のコストダウンのためにはその電極触媒における Pt の使用量を可能な限り減らすことが必要である。このため、非 Pt、脱 Pt を目指した研究が積極的に行われている。しかし、現在のところ、100℃以下の温度域における非 Pt 触媒の活性は実用的なレベルからは程遠い<sup>52</sup>。結果として、Pt 使用量の低減と高い触媒活性の両立という点における最適な solution として、Pt 合金触媒が注目されている。Gasteiger らは、自動車用途の PEFC のコストターゲットに合致させるには Pt 使用量を 1/4 にする必要がある、そのためには Pt そのものの活性を上げるか、4 倍の活性をもつ Pt 合金触媒を調製する必要があると報告している<sup>53</sup>。Pt そのものの活性を上げるには Pt 粒子をさらに高分散させ、ECSA を増加させればよいのであるが、第 3 章で示した通り Pt/C は凝集劣化が起きることがわかっており、ECSA の減少比率はより大きくなってしまうものと予想される。一方、Pt の合金化による触媒活性向上に関しては数多くの研究がなされており、3d 遷移金属(Cr、Fe、Co、Ni、Cu 等)と Pt を合金化すると ORR 活性が向上することが報告されている<sup>54,55,56,57,58,59,60,61</sup>。さらに、非貴金属と合金化することにより Pt の使用量の低減も見込まれ、活性向上と合わせて二つのコストダウン効果が期待できることから注目されている。これらの中でも Co を Pt と合金化したものは特に PEFC カソード触媒として適しているとされている。Antolini、Gonzalez らは酸環境下で Pt-Cr と Pt-Co が Pt-V、Pt-Ni、Pt-Fe よりも高い安定性を示すことをレビューした<sup>62</sup>。カーボン担持 Pt-Co 触媒(Pt-Co/C)は ORR に対してより活性が高く、他の遷移金属と比較して安定性が高いことから好んで使用されているようである<sup>63</sup>。

こうした背景から、電位サイクルモードにおける Pt-Co/C 耐久性を検証することは重要な課題であると言える。Pt-Co/C の劣化については Yu らが検証しており<sup>18</sup>、Pt/C 触媒と同様に電位サイクルにともな

う ECSA の減少傾向が見られるものの、その減少率は Pt/C よりも小さいことが報告されている。また、Antolini らは、触媒粒子を合金化すると Pt の凝集を抑制する効果があることを報告している<sup>62</sup>。このように Pt-Co/C の劣化に関する研究は進められているが、特に燃料電池運転環境下で起こりうる非定常条件での劣化現象に関する報告は不十分で、そのような条件下で Pt-Co の合金化による凝集抑制効果が発現するか否かは検証されていない。

そこで本章では、まず Pt-Co/C に対して過加湿条件下での電位サイクル試験を行うことにより、非定常条件においても凝集抑制効果が発現するのか、Pt/C よりも高い ORR 活性が維持されるのかを検証した。さらに、電位サイクル試験中の Pt-Co/C の構造変化を TEM により観察すると同時に、第 4 章で開発した触媒溶解量測定装置を用いて Pt および Co の溶解量を測定することによって、電位サイクルモードにおける Pt-Co の劣化メカニズムに対するモデルを提案した。

## 5.2 Pt-Co 合金の結晶構造ならびに ORR 活性向上に関する諸説

本章では Pt-Co/C の触媒活性および耐久性について検証を行うが、その議論に入る前に Pt-Co 合金の結晶構造に関する基礎知識と、Pt-Co 合金の ORR 活性向上に関する諸説についてまとめておく。

### 5.2.1 Pt-Co 合金の結晶構造

Pt-Co 二元系合金は全率固溶体型で、すべての組成で固溶体を作る。固溶体とは2種類以上の元素が互いに溶け合い、全体が均一の固相になっているものをいう。合金の成分原子が等価の結晶格子点を互いに入り混じって占めている固溶体を置換形固溶体、金属結晶の格子点の隙間に溶質原子が入り込んだ固溶体を侵入形固溶体というが、Pt-Co 合金は置換形固溶体である。Co は六方最密構造 (hcp:hexagonal close packed) または面心立方構造 (fcc:face centered cubic) であり、Pt は fcc 構造であるので、Pt-Co 合金は組成により結晶構造が異なる<sup>64</sup>。Figure 44 に Pt-Co 合金の熱平衡状態図を示す<sup>65,66</sup>。本研究で用いた Pt-Co/C は Pt:Co が 3:1 であることから、高温で熱処理された Pt-Co 合金は Pt<sub>3</sub>Co の金属化合物を形成するものと考えられる。(本論文では表記を Pt-Co の順に記載しているので、ここでは「CoPt<sub>3</sub>」を「Pt<sub>3</sub>Co」と表現する。)

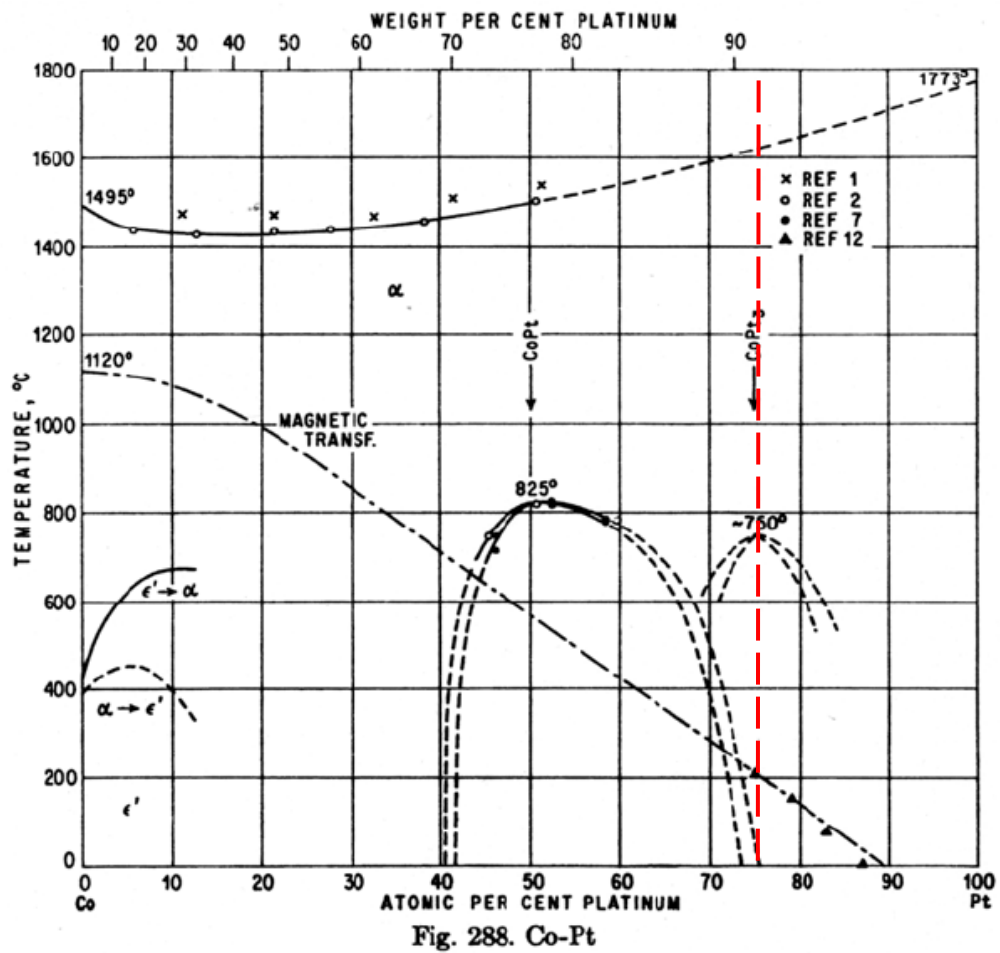
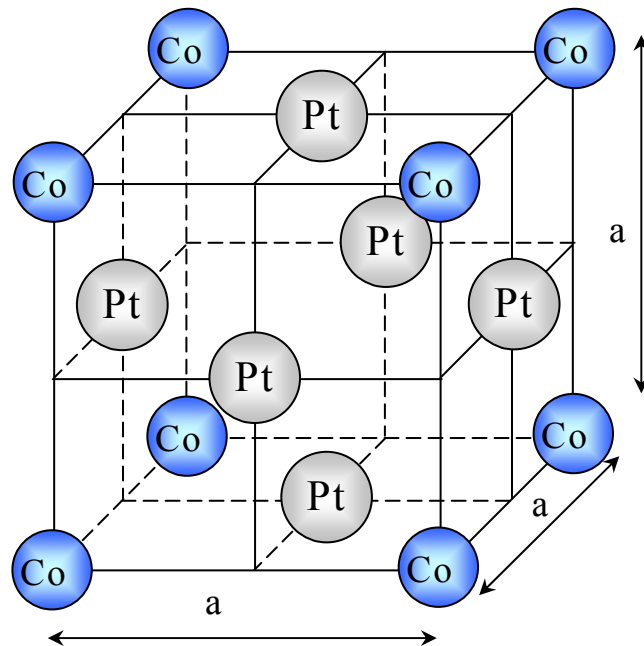


Figure 44 Pt-Co 合金の熱平衡状態図<sup>65,66</sup>

$\text{Pt}_3\text{Co}$  は、700 °Cで規則化させると  $\text{Cu}_3\text{Au}$  形の規則格子になる。これは Figure 45 に示すように fcc の体隅を Co, 面心を Pt が占めた構造となる<sup>64</sup>。



**Figure 45**  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金の結晶構造<sup>64</sup>

Figure 46 に金属含有率に対する Pt 固溶体の格子定数の関係を示す<sup>65</sup>。同じく fcc 構造を持つ Pt は  $a=3.923 \text{ \AA}$  に対して、 $\text{Pt}_3\text{Co}$  は  $a=3.831 \text{ \AA}$  となる。

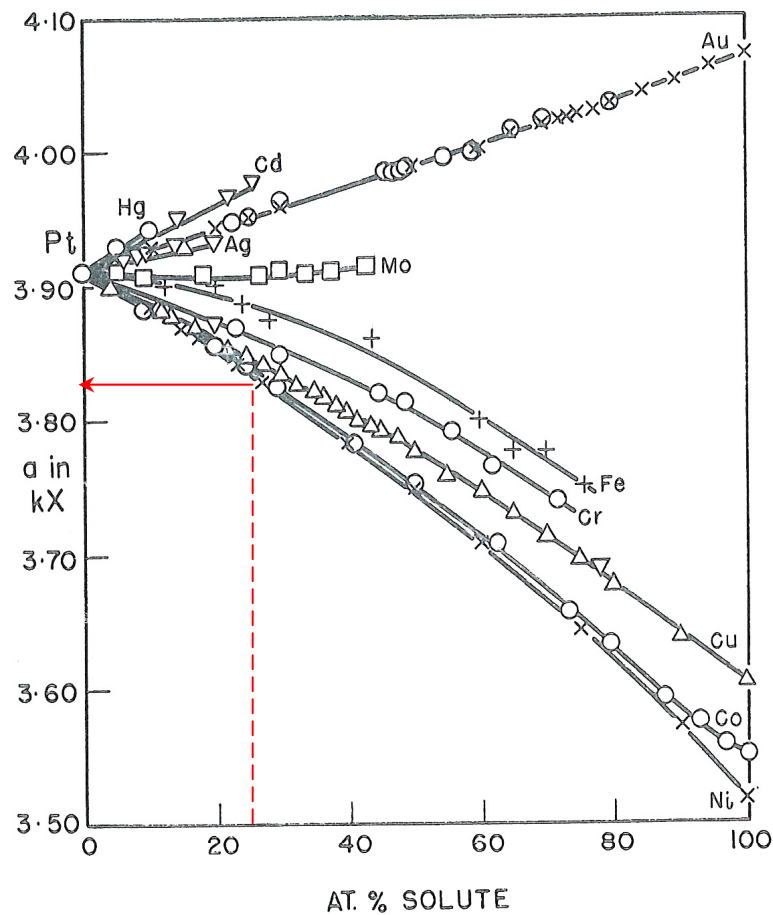


Fig. 157. Lattice spacings of platinum solid solutions:

- Pt-Ag**  $\triangle$  JOHANSSON and LINDE (1930).  
 $\nabla$  SCHNEIDER and ESCH (1943).  
**Pt-Au**  $\times$  GRUBE, SCHNEIDER, and ESCH (1951).  
 $\circ$  DARLING, MINTERN, and CHASTON (1952).  
**Pt-Cd**  $\nabla$  NOWOTNY, BAUER, and STEMPL (1952).  
**Pt-Co**  $\circ$  GEBHARDT and KÖSTER (1940).  
**Pt-Cr**  $\circ$  GEBHARDT and KÖSTER (1940).  
**Pt-Cu**  $\triangle$  SCHNEIDER and ESCH (1944).  
 $\nabla$  LINDE (1937).  
**Pt-Fe**  $+$  KUSSMANN and v. RITBERG (1950).  
**Pt-Hg**  $\circ$  BAUER, NOWOTNY, and STEMPL (1953).  
**Pt-Mo**  $\square$  RAUB (1954).  
**Pt-Ni**  $\times$  SCHNEIDER and ESCH (1944).

Figure 46 金属含有率に対する Pt 固溶体の格子定数の関係 <sup>65</sup>

### 5.2.2 Pt-Co/C の ORR 活性向上に関する諸説

前述したとおり 3d 遷移金属と Pt を合金化すると ORR 活性が向上することが報告されている。この理由については、これまでも検証が行われており、いくつかの仮説が立てられている。Gasteiger らのレビュー<sup>53</sup>によると、合金触媒(Pt-M/C)の活性向上に関する仮説は以下の 5 つにまとめられるようである。

#### (1)合金化による Pt-Pt 結合距離の減少

合金金属が Pt 金属と置換されることにより Pt-Pt 結合距離が小さくなり、その結果として吸着した酸素の解離が促進され、ORR 活性が向上するという仮説である。前述のとおり fcc 構造をもつ Pt の結晶構造は、3d 遷移金属との合金化により格子定数が小さくなる。この Pt 原子間距離の減少と ORR 活性に強い相関があることが報告されている<sup>67</sup>。

#### (2)構造的なアニオン吸着の抑制

合金化により特定の結晶面の Pt が形成されることで、触媒活性の低下要因の一つである Pt 表面へのアニオン吸着が抑制されるという仮説である。OH<sup>-</sup>や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などのアニオンが Pt 触媒表面に吸着し、ORR 反応が阻害されると言われている。Markovic らは特定の Pt 結晶面に対してアニオンの吸着状態が異なり、ORR 活性が変化することを報告している<sup>68</sup>。Pt<sub>3</sub>Co 合金は、Pt 上の OH 形成を抑制するため Pt 多結晶よりも数倍活性が高くなると報告されている<sup>69</sup>。

#### (3)合金表面荒れによる表面積の増加

より酸化しやすい合金金属が溶解や除去されることにより触媒金属の表面が荒れ、表面積が増加することにより活性が上がるという仮説である。Paffett ら<sup>70</sup>はこのメカニズムに関して報告している。

#### (4)合金化による 5d 電子空孔増加の効果

3d 遷移金属と合金化した Pt は遷移金属の電子状態の影響を受けて Pt 単体よりも高い原子価(5d 電子空孔)状態にあり、それが高い触媒活性の発現に寄与しているという仮説である<sup>58,59,71</sup>。Mukerjee らは合金化により 5d 電子空孔が増加することと Pt-Pt 結合距離が

減少することの相関について報告している<sup>57</sup>。

#### (5)合金粒子表面における Pt の再配列

合金表面に Pt 層が形成され、内部の合金により電子的に修飾された Pt 層が OH の吸着を弱めることにより ORR 活性が向上する仮説である。合金金属が溶解したり除去されたりした後、Pt が再配列され、活性が高まることが考察されている<sup>69,72</sup>。

最近の研究において、Pt-M/C の中では Pt-Co/C 触媒が上述の合金効果を強く示し、その処理によって最も高い活性を発現することがわかってきている。Jayasayee らは、PEFC のカソード触媒として Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Cu の ORR 活性について系統立てた実験を行い、Pt-Co と Pt-Cu の活性が高いことを報告した<sup>73</sup>。Jeon らは  $Pt_3M$  と  $PtM$  の構造をもつ Pt-Co、Pt-Cr の ORR 活性を検証し、900 °C での熱処理をしたときに最も高い活性を示すことを見出した<sup>74</sup>。このように、既報の研究から Pt-Co/C はその合金効果を発現し、Pt/C と比較して高い活性を示すことがわかる。

### 5.3 Pt-Co 触媒の耐久性検証の実験条件

前述に示す背景のもと、我々は Pt-Co/C に着目し、電位サイクルモードにおいて Pt-Co/C の耐久性を評価した。ここでは、その実験条件についてまとめる。

#### 5.3.1 Pt-Co/C を用いた MEA の調製

カソード電極触媒としてカーボンブラックを担体とした Pt-Co/C (田中貴金属工業製、Pt 担持率約 47 wt%、Co 担持率約 4.7 wt%、Pt-Co モル比=3 : 1)を用いた。アノード電極触媒は前述した Pt/C (田中貴金属工業製、Pt 担持率約 47 wt%)を用い、Figure 15 に示す方法で電位サイクル試験に用いる MEA を作製した。電極触媒層の触媒金属塗布量は  $0.4 \text{ mgcm}^{-2}$  とし、拡散層として撥水層を有するカーボンペーパー(SGL カーボン社製)を用いた。電極サイズは  $25 \text{ cm}^2$  とした。また、比較サンプルとして両極 Pt/C の MEA も同様の方法で作製した。

#### 5.3.2 Pt-Co/C の電位サイクル試験

電位サイクル試験は作製した MEA を燃料電池評価用セルホルダーに挟持し、燃料電池評価試験装置(チノー社製 FC5100)にて、流量およびセル温度、加湿温度を制御し、負荷変動を模擬するため、ポテンショ・ガルバナスタットとファンクションジェネレータで電位を掃引した。Table 8 に Pt-Co/C の電位サイクル試験条件を示す。ここでは Pt/C において加速的な凝集現象が認められた過飽和条件下で、Pt-Co/C に対して電位サイクル試験を行うことで、その耐久性を評価した。実験条件は第 3 章で実施した過飽和条件(189 %RH)での電位サイクル試験と同じとした。電位掃引幅は  $0.4 \sim 1 \text{ V vs.RHE}$ 、掃引速度は  $200 \text{ mVsec}^{-1}$  とした。カソードガスとして  $\text{N}_2$  を用い、湿度は過飽和条件である 189 %RH とした。電位サイクル試験のサイクル数は最大 50000 サイクルとした。

### 5.3.3 Pt-Co/C の電位サイクル試験の単位サイクルごとの診断試験

10000 サイクルまでは 2000 回毎に、10000 サイクル以降は 20000、30000、50000 サイクル後に CV を取得した。CV 条件は、セル温度 30 °C、アノードに 100 %RH H<sub>2</sub>、カソードに 100 %RH N<sub>2</sub>を流通させ、掃引幅 0.05~0.9 V、掃引速度 50 mVsec<sup>-1</sup>とした。CV から水素脱離波の面積より単位触媒金属重量当たりの ECSA を算出し、電位サイクルにともなう変化を検証した。

ECSA と合わせて *I-V* 特性試験を実施した。*I-V* 特性はアノードガスに H<sub>2</sub>、カソードガスに O<sub>2</sub> を用い、湿度は両極 100 %RH とした。ORR 活性を評価する指標として 0.9 V での電流密度を activity とし、mass activity(単位触媒金属重量当たりの activity ; Ag<sup>-1</sup>-metal)、EC-specific activity(単位 ECSA 当たりの activity ; Am<sup>-2</sup>)に換算した。mass activity は、電極触媒層の ORR 活性の評価軸として使用し、EC-specific activity は触媒粒子そのものの ORR 活性のポテンシャルを示す指標とした。

**Table 8 Pt-Co/C の電位サイクル試験条件**

項目		試験条件
セル温度		75 °C
湿度	アノード	100 %RH H <sub>2</sub>
	カソード	189 %RH N <sub>2</sub>
電位掃引幅		0.4~1 V
電位掃引速度		200 mVsec <sup>-1</sup>
サイクル数		50000 サイクル

#### 5.3.4 Pt-Co/C の透過型電子顕微鏡観察

電位サイクル試験後の Pt-Co/C の微構造の変化を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。新品および電位サイクル試験後の MEA のカソード電極触媒層表面を、カミソリ状の治具を用いて掻き取り、サンプル粉末とした。得られた粉末を溶媒に分散させ、カーボン/銅グリッドに滴下させることにより TEM 観察用サンプルとした。装置は日立製 H-7100 形電子顕微鏡を用い、加速電圧は 300 kV とした。

Pt-Co 触媒粒子の粒径分布を得るために、任意の 300 個の球状粒子の直径を測定した。Pt-Co/C の電位サイクル試験後の構造変化、格子間距離の変化を調べるため、電子回折パターンおよび格子像を観察した。

#### 5.3.5 Pt-Co/C の触媒溶解量測定

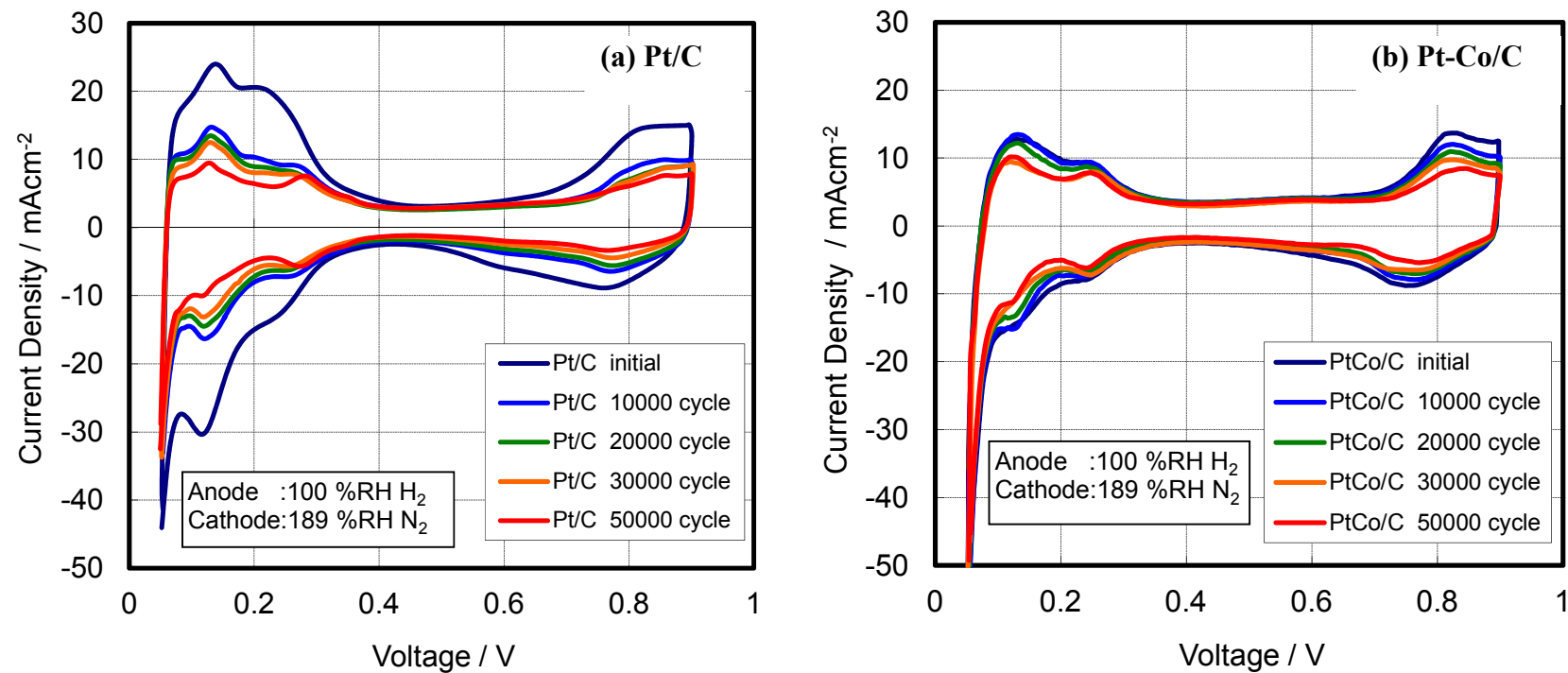
第 4 章で開発した触媒溶解量測定装置を用いて、電位サイクル試験にともなう Pt および Co の溶解量を測定した。GDE は、Pt 溶解量測定用電極の調製と同じ方法で作製した。作用極に Pt-Co/C の電極触媒層を塗布した GDE を、対極に Pt/C の電極触媒層を塗布した GDE を用いた。電極サイズは  $1\text{ cm}^2$  とした。作製した GDE を専用の触媒溶解量測定装置に設置し、電位サイクル試験を実施した。電位掃引幅は Table 8 に準じ、10000 サイクル後の電解液の Pt、Co 濃度を ICP 分析で測定することにより Pt、Co の溶解量を定量した。

## 5.4 Pt-Co 触媒の耐久性検証

### 5.4.1 Pt-Co/C の電位サイクル試験における電気化学特性の挙動

ここでは過飽和条件において、50000 サイクルの電位サイクル試験にともなう Pt-Co/C の ECSA の変化挙動を検証した。その結果、Pt-Co/C の ECSA は電位サイクルにともない減少したが、その減少速度は Pt/C と比較してより緩やかであることがわかった。この挙動は既報の Pt-Co/C の耐久性に関する結果と同様であるが、本研究では過飽和条件においても Pt-Co/C の ECSA 減少率が Pt/C よりも小さく、20000 サイクル以降はほぼ同じ大きさの ECSA になることが明らかになった。以下にその詳細を記載する。

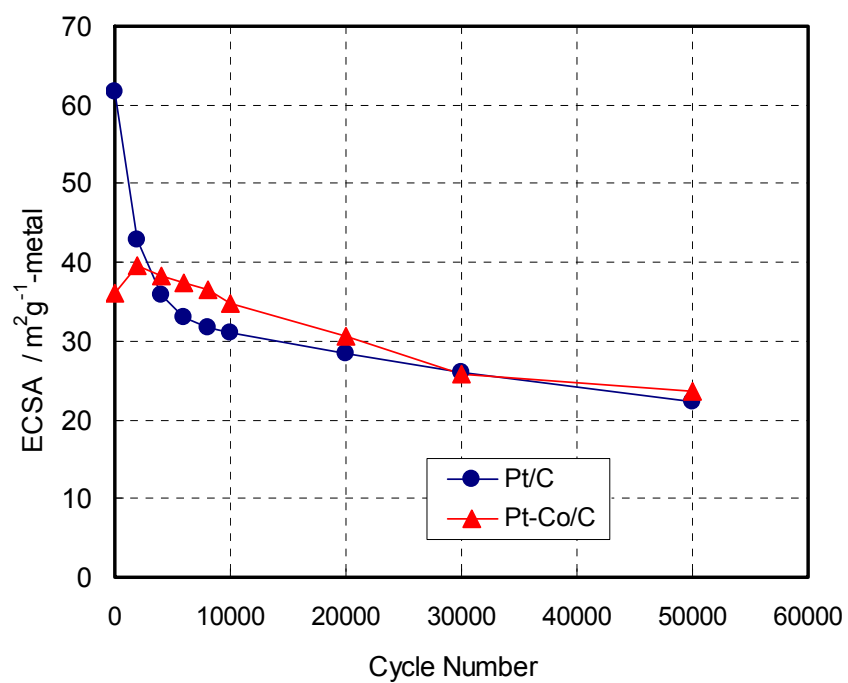
Figure 47 に電位サイクル試験時の CV の変化を示す。(a)は Pt/C を、(b)は Pt-Co/C を示す。同じ触媒金属塗布量にも関わらず、Pt-Co/C の初期 CV の H 脱離波の(0.1 V 付近の)ピーク電流は Pt/C の初期 CV の約 1/2 である。したがって、本実験で用いた Pt-Co/C と Pt/C 試料を比較すると、Pt-Co/C の ECSA は、Pt/C の初期の ECSA よりも小さいことが示唆される。次に電位サイクル数にともなう CV の変化挙動に着目してみる。Pt/C の CV は、電位サイクル数にともない顕著に変化しており、電気化学比表面積 ECSA が顕著に減少していることがわかる(Figure 47(a))。一方、Pt-Co/C の CV の変化挙動は、サイクル数の増加にともない電流密度が減少傾向を示しているものの、その変化は Pt/C と比べて小さいことがわかる(Figure 47 (b))。



**Figure 47** 過飽和条件下での電位サイクルにともなう CV の変化 ; カソード触媒 : (a) Pt/C、(b)Pt-Co/C。電位サイクル試験条件 ; セル温度 : 75 ℃、アノード : 100 % RH H<sub>2</sub>、カソード : 189 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅 : 0.4~1 V、掃引速度 : 200 mVsec<sup>-1</sup>  
CV 条件 ; セル温度 30 ℃、アノード : 100 % RH H<sub>2</sub>、カソード : 100 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅 : 0.05~0.9 V、掃引速度 : 50 mVsec<sup>-1</sup>

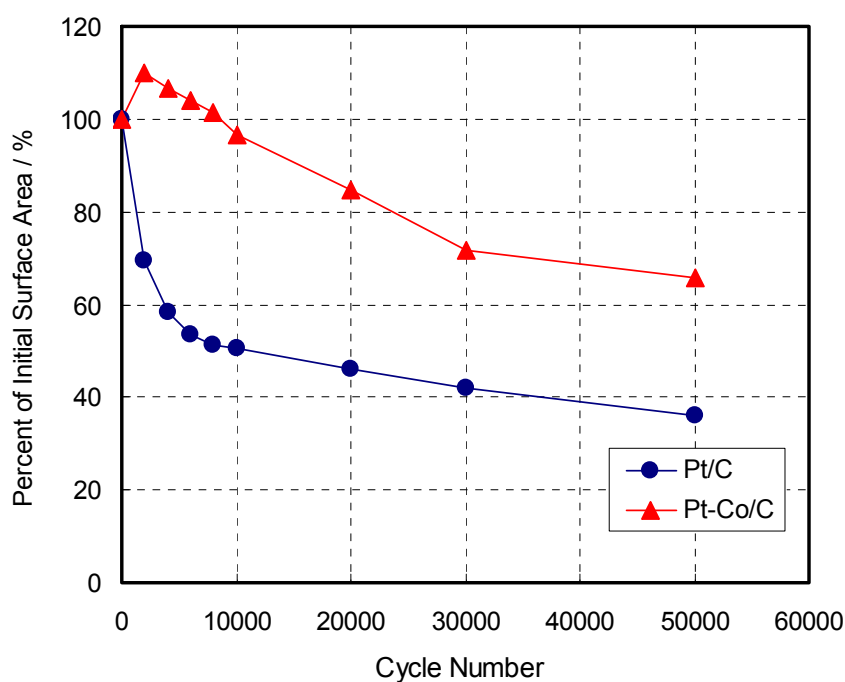
Figure 48 に Pt-Co/C と Pt/C の電位サイクルにともなう ECSA の変化を示す。Pt/C の初期 ECSA は  $62 \text{ m}^2/\text{g-metal}$  を示したが、10000 サイクルまで急激に減少し、それ以降もサイクルを重ねるごとに徐々に減少傾向を示した。次に Pt-Co/C の初期 ECSA は  $36 \text{ m}^2/\text{g-metal}$  と Pt/C の半分近い値を示した。これは Figure 47 において Pt-Co/C の CV の H 脱離波のピーク電流が Pt/C よりも顕著に小さかったことと相関している。一方、電位サイクルにともなう ECSA の変化を見てみると 2000 サイクルでは逆に  $40 \text{ m}^2/\text{g-metal}$  まで増加傾向が見られ、その後サイクルにともない減少傾向を示した。20000 サイクル以降は Pt/C と Pt-Co/C の ECSA は概ね同等の大きさを示した。

ここで見られた電位サイクル試験の初期段階における ECSA の上昇傾向については再現性があり、その増加量も有意なものである。しかしながら、この現象は Pt-Co/C 触媒の一般的な特徴ではなく、本研究で用いた Pt-Co/C 触媒の固有の特徴のようである。事実、Pt-Co/C 触媒を独自に調製した Yu らの報告では ECSA 上昇傾向は見られなかったが<sup>18</sup>、本研究と同じ製品の Pt-Co/C を用いた Hidai らの報告では、電位サイクル試験条件は異なるものの同様の傾向が見られた<sup>75</sup>。したがって、この ECSA の上昇は、本研究や Hidai らが用いた Pt-Co/C 触媒に共通するなんらかの特徴が、電位サイクル試験の初期段階に ECSA が増加した原因であるものと考えられる。この挙動に関しては一般的なものではなく、ここで用いた触媒試料固有の特徴と考えられるため、本研究では特に研究対象として取り上げず、以降言及しないこととした。



**Figure 48** Pt-Co/C と Pt/C のカソードガス 189 %RH N<sub>2</sub> での電位サイ  
クル試験にともなう ECSA の変化

Figure 49 に初期 ECSA を 100 と規格化したときの ECSA 比率の変化挙動を示した。Pt/C では 2000 サイクルで初期の約 70 %まで ECSA が減少し、サイクルにともない更に減少し続け、10000 サイクルで約 50 %、50000 サイクルで初期の約 39 %まで減少した。一方、Pt-Co/C では 2000 サイクルで初期の約 110 %まで ECSA が一旦上昇するが、以降サイクルにともない減少傾向を示した。初期 ECSA からの減少率は Pt/C と比較すると小さく、10000 サイクルで初期の約 97 %、50000 サイクルで初期の約 66 %であった。Pt-Co/C の ECSA 減少率が、Pt/C と比較して小さくなった要因としては、(1)Pt/C と比較して初期から粒径が大きいいため減少率が小さくなった、(2)Co の凝集抑制効果により減少率が小さくなった、などが挙げられる<sup>62</sup>。

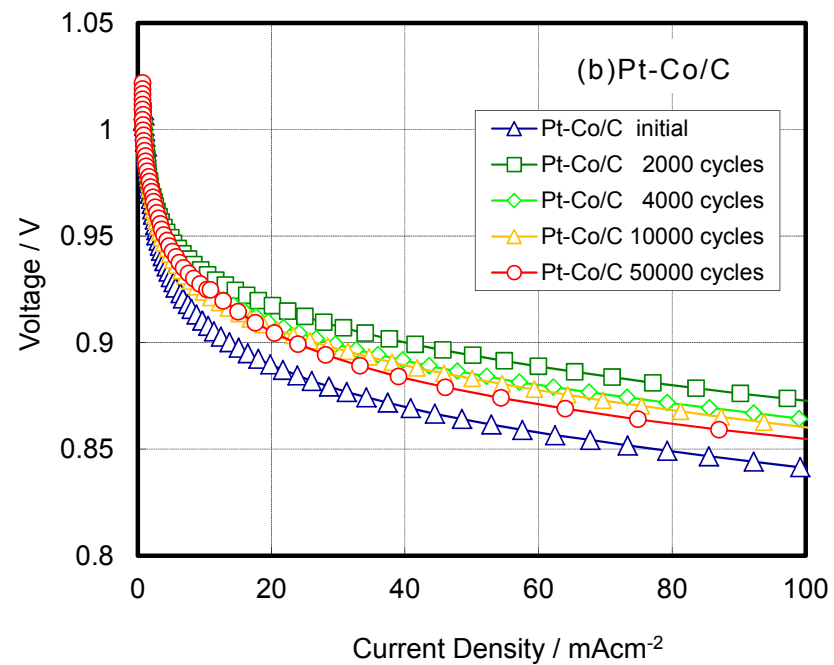
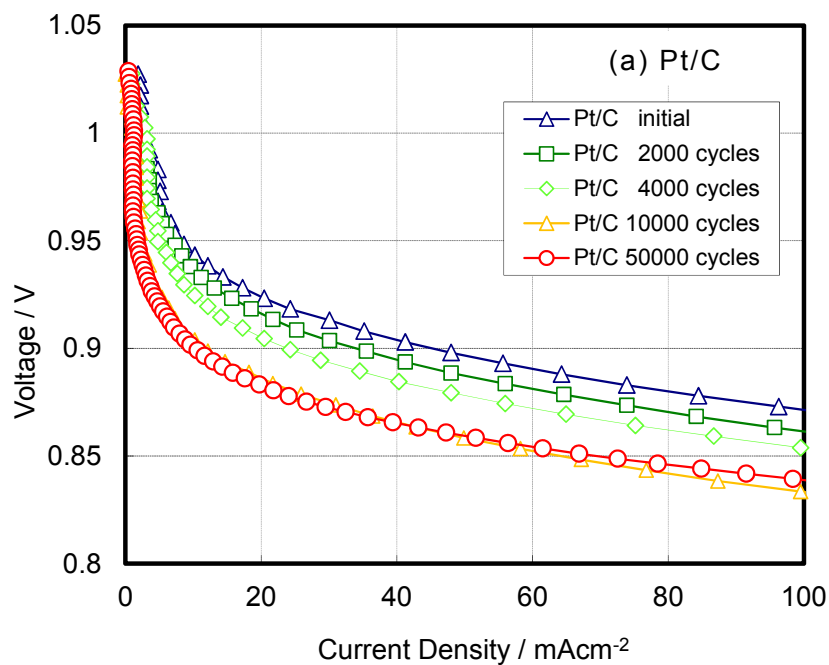


**Figure 49** Pt-Co/C と Pt/C のカソードガス 189 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験にともなう対初期 ECSA 比率の変化

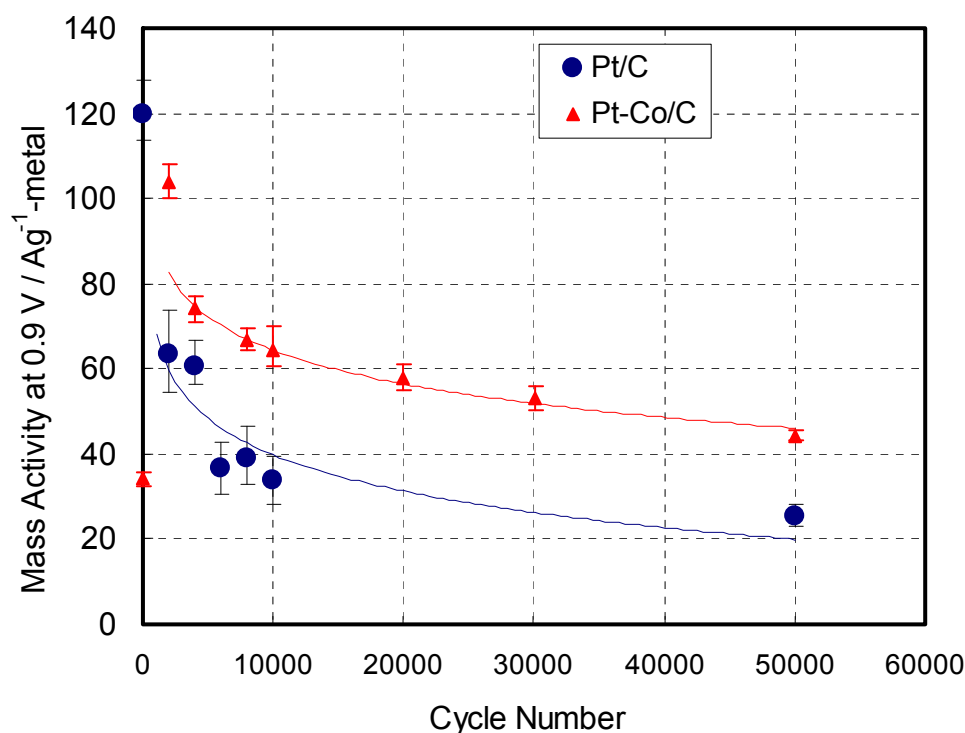
次に電位サイクル数にともなう mass activity の変化について検証した。その結果、50000 サイクルの電位サイクル試験を通して Pt-Co/Cの方が Pt/C よりも高い mass activity を示した。このことから、Pt-Co/C は Pt/C と比較して ORR 活性が高く、電位サイクル試験に対して高い耐久性を示すことがわかった。詳細を以下に示す。

Figure 50 にカソード電極触媒に(a)Pt/C および(b)Pt-Co/C を用いた MEA の電位サイクル試験にともなう  $I$ - $V$  特性の変化を示す。 $I$ - $V$  特性は拡散分極の影響を極力小さくするため、カソードガスとして  $O_2$  を用いた。触媒活性の評価を行うため  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  以下の電流密度の  $I$ - $V$  特性に着目した。まず、Pt/C の  $I$ - $V$  特性を見てみると、サイクル数の増加にともない  $I$ - $V$  特性が顕著に低下していることがわかる。一方、Pt-Co/C では、初期の  $I$ - $V$  特性は Pt/C の初期と比較して顕著に低かったものの、2000 サイクル後に上昇し、Pt/C の初期とほぼ同等の  $I$ - $V$  特性を示した。2000 サイクル以降、Pt-Co/C の  $I$ - $V$  特性は低下傾向を示すが、50000 サイクルまで Pt/C よりも高い  $I$ - $V$  特性を示した。Pt-Co/C の 50000 サイクル後の  $I$ - $V$  特性は Pt/C の 4000 サイクル後のものとよく似た特性を示した。

Figure 51 に電位サイクル数に対する mass activity の変化を示す。前述したようにセル電圧 0.9 V の電流密度を触媒活性の指標とし、その電流密度をカソード電極触媒層に塗布されている触媒金属重量あたりの電流値を mass activity とした。Pt/C の場合は Pt 重量あたりの、Pt-Co/C は Pt と Co の合算の金属重量あたりの電流値ということになる。Pt/C の初期 mass activity は、 $120 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$  と全測定中最大の値を示したが、2000 サイクルで  $62 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$  まで急激に減少した。その後、電位サイクル数にともない対数関数的に減少し、10000 サイクルで  $34 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$ 、50000 サイクルで  $26 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$  となった。一方、Pt-Co/C の mass activity は、初期に  $40 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$  と Pt/C の初期 mass activity の 1/3 の値を示したが、2000 サイクルで  $100 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$  まで増加した。その後、Pt-Co/C でも同様に対数関数的な減少傾向を示したが、Pt/C よりも大きい mass activity を示した。10000 サイクルで  $64 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$ 、50000 サイクルで  $44 \text{ Ag}^{-1}\text{-metal}$  であった。



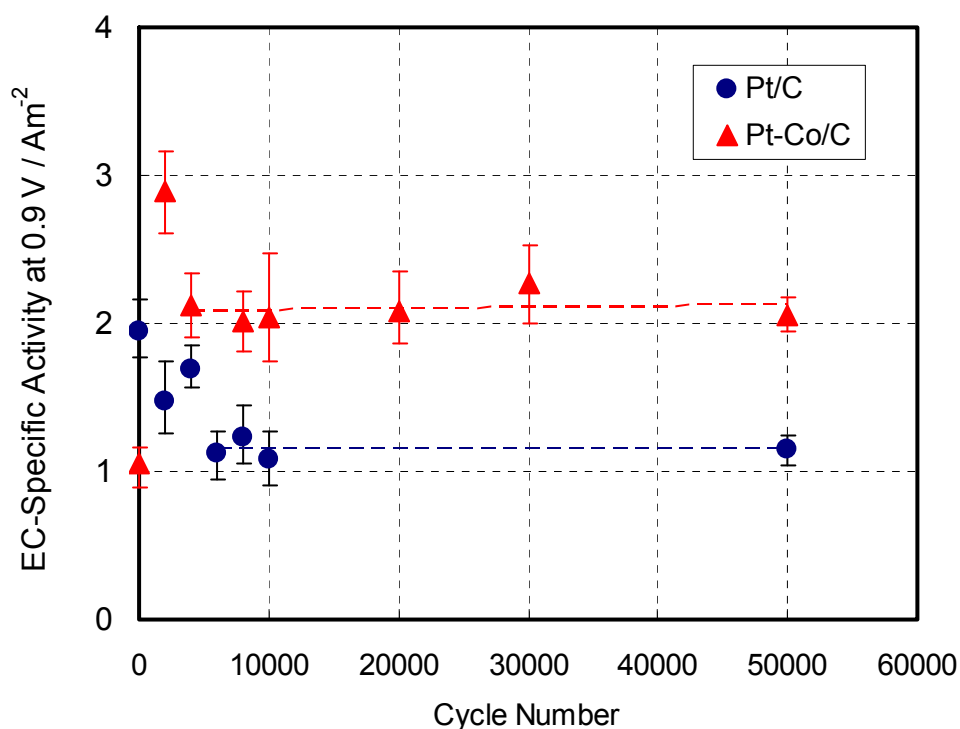
**Figure 50** 過飽和条件下での電位サイクルにともなう  $I$ - $V$  特性の変化；カソード触媒：(a) Pt/C、(b) Pt-Co/C  
 電位サイクル試験条件；セル温度：75 °C、アノード：100 % RH H<sub>2</sub>、カソード：189 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅：0.4~1 V、掃引速度：200 mVsec<sup>-1</sup>  
 $I$ - $V$  条件；セル温度 75 °C、アノード：100 % RH H<sub>2</sub>、カソード：100 % RH O<sub>2</sub>



**Figure 51** 過飽和条件下での電位サイクルにともなう mass activity の変化; mass activity は  $I$ - $V$  特性の 0.9 V での電流密度を単位触媒金属重量あたりの電流値に換算したもの。

以上の結果から、電位サイクル試験の初期を除いては Pt-Co/C と Pt/C の ECSA に大きな差異は見られず、20000 サイクル以降はほぼ同等の値を示した。しかしながら、①50000 サイクルの電位サイクル試験を通して Pt-Co/C の mass activity が Pt/C の 2 倍近い値を示し、②50000 サイクル終了時点の Pt-Co/C の mass activity は Pt/C の 5000 サイクル終了時点相当で、Pt-Co/C の mass activity の減少率が小さいことがわかった。このことから、Pt-Co/C は、Pt/C と比較して高い ORR 活性と耐久性を有していると結論付けた。

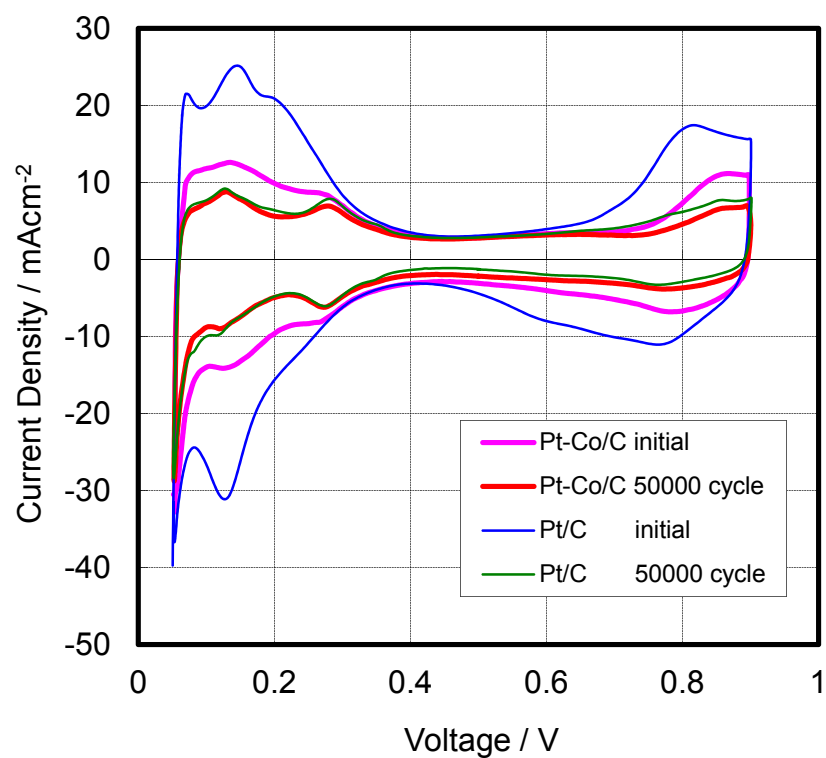
次に Pt-Co/C が本来有する活性について EC-specific activity を用いて検討した。ここでは Pt-Co/C は合金化により触媒粒子そのものの活性が増加し、50000 サイクルの電位サイクルにおいても、その効果が持続することがわかった。Figure 52 に電位サイクルにともなう Pt-Co/C および Pt/C の EC-specific activity の変化を示す。EC-specific activity は、 $I$ - $V$  特性の 0.9 V の電流密度を単位 ECSA 当たりの電流に換算したものである。Pt-Co/C の EC-specific activity は初期から 2000 サイクルで約 3 倍 ( $1.1 \text{ Am}^{-2}$  から  $2.9 \text{ Am}^{-2}$ ) に増加し、2000 サイクルから 4000 サイクルで 30 % 減少した。4000 サイクル以降 50000 サイクルまで、Pt-Co/C の EC-specific activity は Pt/C の約 2 倍の値で一定に推移した。



**Figure 52** 過飽和条件下での電位サイクルにともなう EC-specific activity の変化；EC-specific activity は  $I$ - $V$  特性の 0.9 V での電流密度を単位 ECSA あたりの電流値に換算したものの。

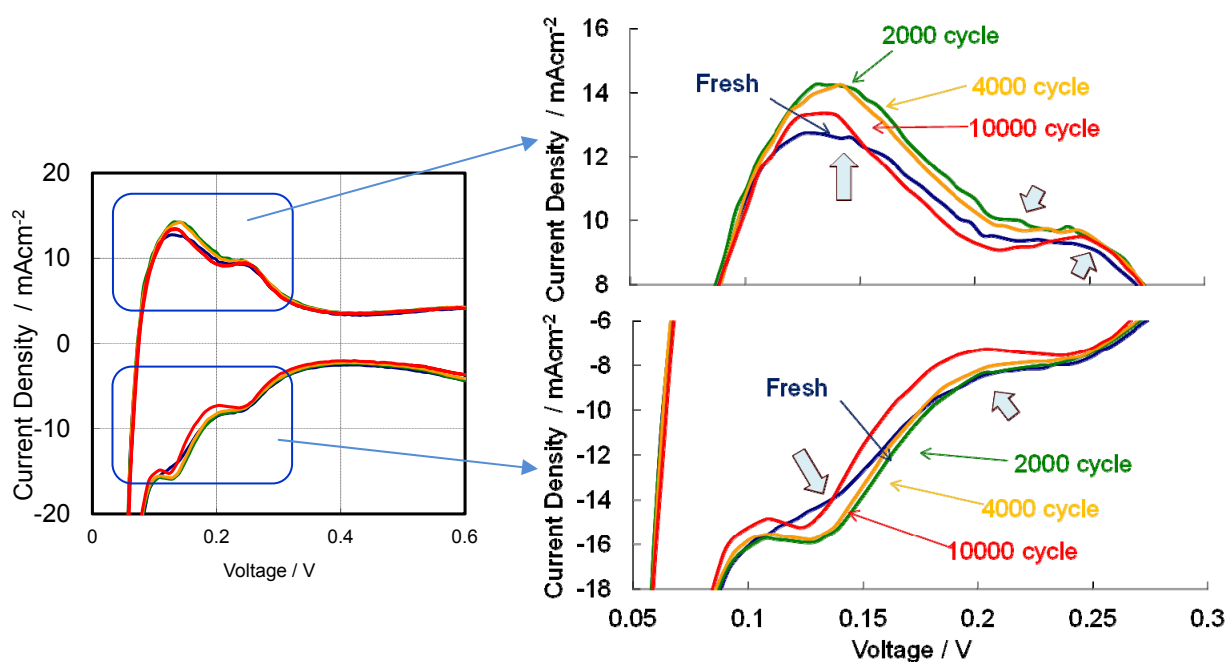
Chen と Gasteiger らは 10000 サイクルの電位サイクル試験で EC-specific activity が 25 % 減少すると報告している<sup>76</sup>。我々の研究で EC-specific activity は最大値  $2.9 \text{ Am}^{-2}$  から 10000 サイクルで  $2.0 \text{ Am}^{-2}$  に 29 % 減少しており、やや大きい値を示した。これは過加湿条件により劣化が促進されているためではないかと考える。我々の研究ではさらに 50000 サイクルまでの検証を行い、4000 サイクル以降、50000 サイクルまで EC-specific activity が一定であるという注目すべき結果を得た。これらの結果は、Pt-Co の合金化により Pt 単味の活性を増加させることができ、50000 サイクルの範囲でその活性を維持できることを示唆している。

最後に Pt-Co/C と Pt/C の 50000 サイクルの電位サイクル試験後の CV を比較した。ECSA が同じでも触媒の表面構造・状態が異なれば CV の形状に反映されることが予想される。Figure 53 に Pt-Co/C と Pt/C の初期および 50000 サイクルの電位サイクル試験後の CV を示す。Pt-Co/C と Pt/C の初期 CV を比べると電流値および CV の形状が大きく異なっている。前述したとおり Pt-Co/C の CV は Pt/C と比較して H 吸着・脱離を示すピークが押しつぶされたような形状をしている。しかし、50000 サイクルの電位サイクル試験後はいずれも 0.13 V と 0.28 V 付近にシャープなピークが見られ、ほぼ同じ形状を示した。電気化学反応は触媒粒子の表面にある反応サイトで起こっていることから、50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co/C の触媒金属表面は Pt/C とほぼ同じ組成、構造の Pt 層が形成されているものと考えられる<sup>77,78</sup>。



**Figure 53** 過飽和条件下での 50000 サイクルの電位サイクル試験における Pt-Co/C と Pt/C の CV 比較；カソード触媒： Pt-Co/C および Pt/C。電位サイクル試験条件；セル温度：75 ℃、アノード：100 % RH H<sub>2</sub>、カソード：189 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅：0.4～1 V、掃引速度：200 mVsec<sup>-1</sup> CV 条件；セル温度 30 ℃、アノード：100 % RH H<sub>2</sub>、カソード：100 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅：0.05～0.9 V、掃引速度：50 mVsec<sup>-1</sup>

我々はさらに、Pt-Co/C の CV 曲線における H の脱離・吸着波の形状に注目し、その電位サイクルにともなう変化を調査した。Dubauらは触媒粒子の最表面の Co の溶解により Pt スケルトン構造を形成した後、さらに長時間運転すると Pt 比率の高いシェルと Pt-Co のコアでできたコア・シェル構造に変化することを示した<sup>77,79</sup>。彼らは Pt-Co/C の CV の形状が運転時間の増加とともに Pt/C のそれに近づくことから、この現象が起こる可能性を示唆した。さらには、エネルギー分散型 X 線分光分析、誘導結合プラズマ発光分光分析を用いて運転時間にともない Pt-Co/C の Co 含有量が低下していること、表面の Co 含有量が小さいことを裏付けた<sup>77,79</sup>。これと同様の CV の形状変化が我々の研究でも見られている。Figure 54 に Pt-Co/C の初期と 2000 サイクル、4000 サイクル、10000 サイクル時の CV を示す。Pt-Co/C の初期では、0.05~0.4 V に見られる H 吸着波、脱離波のピークが押しつぶられたような形状になっているが、2000 サイクルの電位サイクル試験により、CV の 0.1~0.2 V 付近の Pt 上の H 吸着・脱離波に対応するピークが大きくなっている。このことから Pt-Co/C 表面に Pt 層が増加していることがわかる。その後、4000 サイクル、10000 サイクルとサイクル数が増加するとともに H の吸着、脱離を示すピークがよりシャープになっていることがわかる。この事実は、10000 サイクルまでの電位サイクルにより Pt-Co 粒子の表面がより Pt と類似した構造に変化していくことを示唆している。



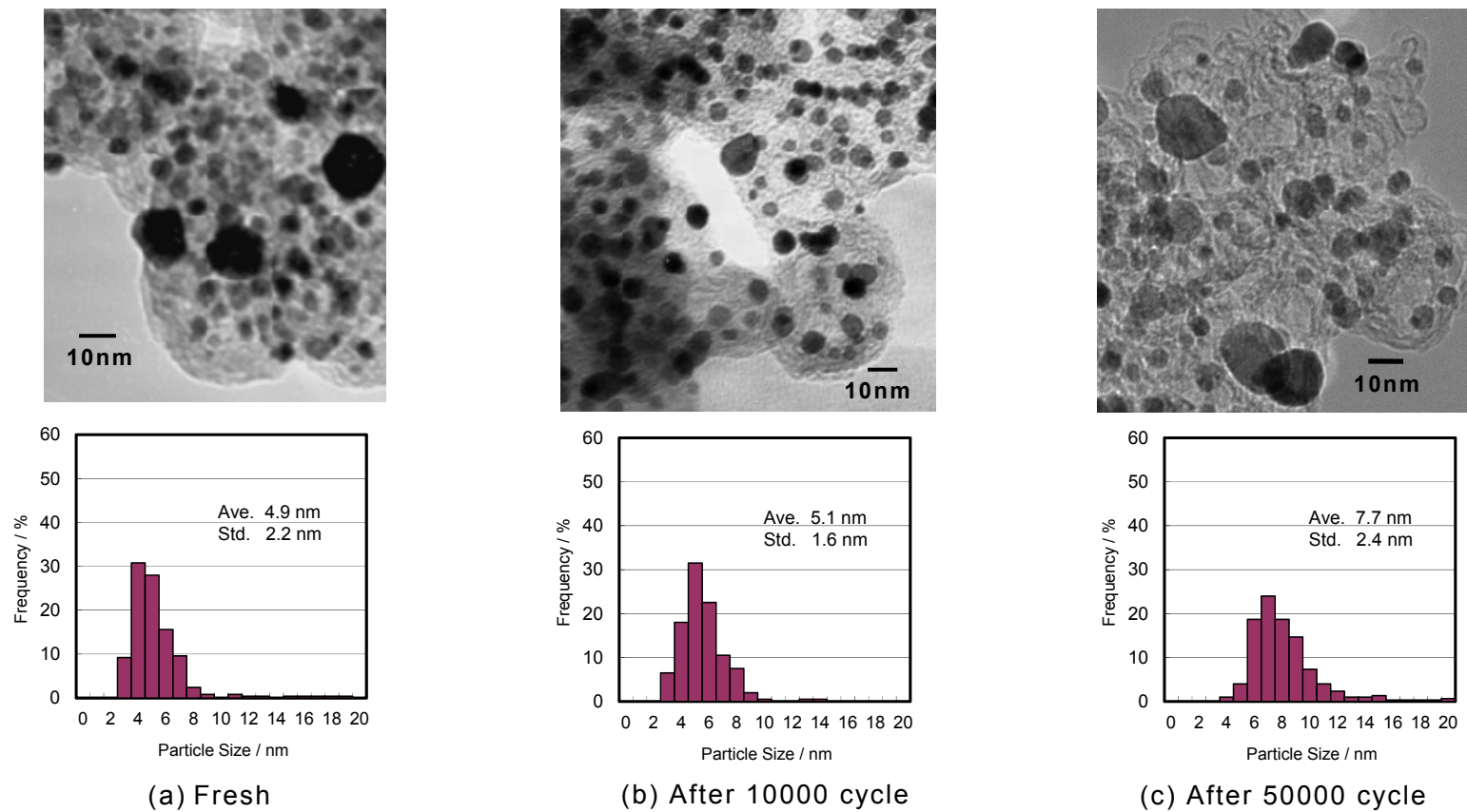
**Figure 54** 過飽和条件下での電位サイクル初期、2000 サイクル、4000 サイクル、10000 サイクルの CV の詳細比較；カソード触媒：Pt-Co/C。電位サイクル試験条件；セル温度：75 °C、アノード：100 % RH H<sub>2</sub>、カソード：189 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅：0.4～1 V、掃引速度：200 mVsec<sup>-1</sup> CV 条件；セル温度 30 °C、アノード：100 % RH H<sub>2</sub>、カソード：100 % RH N<sub>2</sub>、電位掃引幅：0.05～0.9 V、掃引速度：50 mVsec<sup>-1</sup>

#### 5.4.2 電位サイクル試験における Pt-Co の微構造変化

本研究の Pt-Co/C の電位サイクル試験で注目すべきことは、① Pt-Co/C の mass activity、EC-specific activity が電位サイクル試験後も Pt/C の約 2 倍の特性を示したこと、② 4000 サイクル以降、50000 サイクルまで EC-specific activity は変化しなくなったことの 2 点である。我々は、TEM 観察によりこれら電気化学的挙動が電位サイクルにともなう Pt-Co の構造変化に起因するものであると考察した。

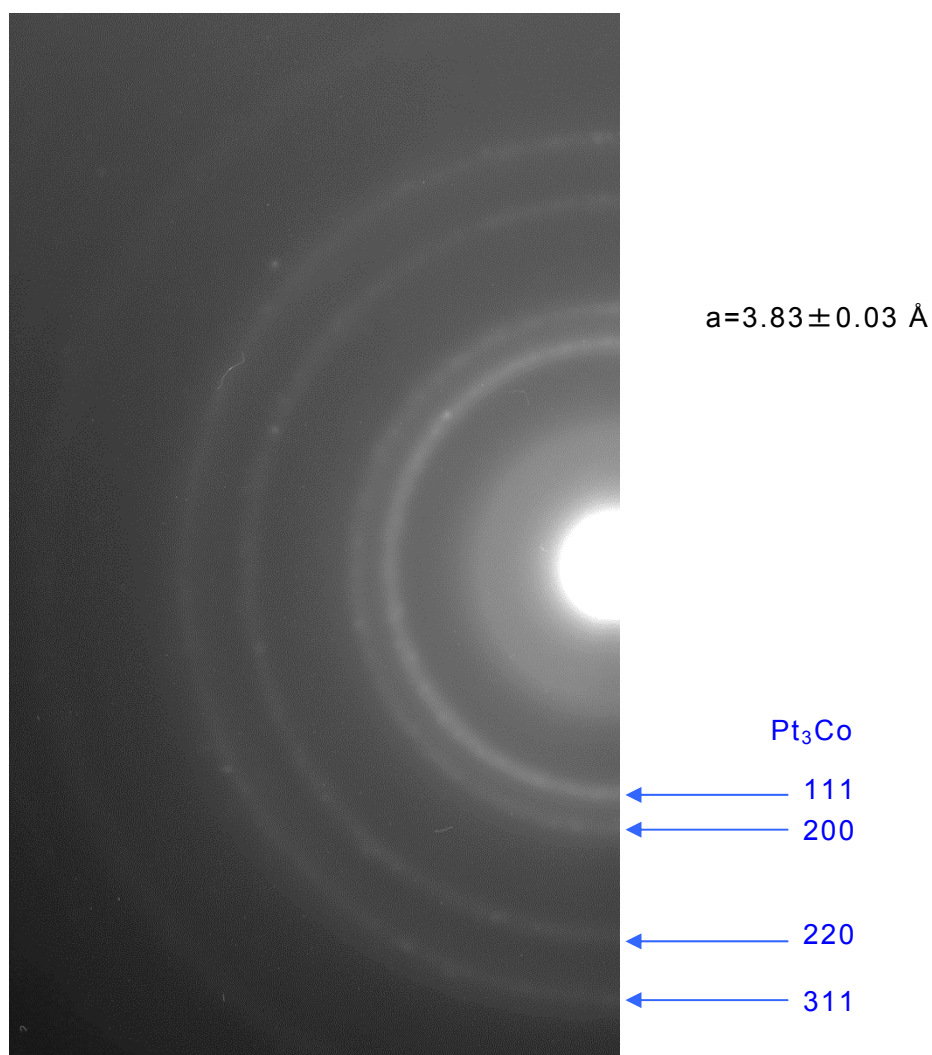
Figure 55 に初期および 10000、50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co/C の TEM 像ならびに粒径分布を示す。新品の Pt-Co/C は Pt/C(Figure 21)に比べて粒径が大きく、20 nm 弱の粗大な粒子も見られる。これは Pt-Co/C が Pt/C に比べて小さな ECSA しか持たない理由である。10000 サイクルの電位サイクル試験後、Pt-Co 粒子に顕著な凝集は認められず、平均粒径は 4.9 nm から 5.1 nm に約 4 %増加した程度であった。このことから Pt-Co/C は初期から粒径が大きいいため、Pt/C と比較して相対的に Pt-Co/C の ECSA 減少率が小さくなったと言える。Pt-Co の粒径のばらつきに注目してみると、新品の Pt-Co/C に見られた 20 nm 弱の粗大な粒子は 10000 サイクルの電位サイクル試験後に消失し、むしろ粒径が揃っているように見える。粒径分布測定においてもその傾向は現れており、標準偏差は 2.2 nm から 1.6 nm に減少している。Pt/C の凝集現象については主に Ostwald-ripening に従い小さな粒子が大きな粒子に合体していくとされているが<sup>2</sup>、今回の結果は、それとは逆の傾向を示している。これは Pt-Co/C においては、電位サイクルにともなう Pt、Co の溶解・析出過程やそれによってもなっている Pt-Co 粒子の構造変化が Pt/C の場合とは異なっていることを強く示唆している。一方、50000 サイクルの電位サイクル試験後では、平均粒径は 7.7 nm、標準偏差は 2.4 nm であった。10000 サイクル以降、50000 サイクルで電位サイクルにともなう凝集現象が確認された。

以上の傾向から 10000 サイクルまでとそれ以降では電位サイクルにともなう凝集現象の傾向が異なるように見える。このことは Pt および Co の溶解量測定結果とともに後述する。



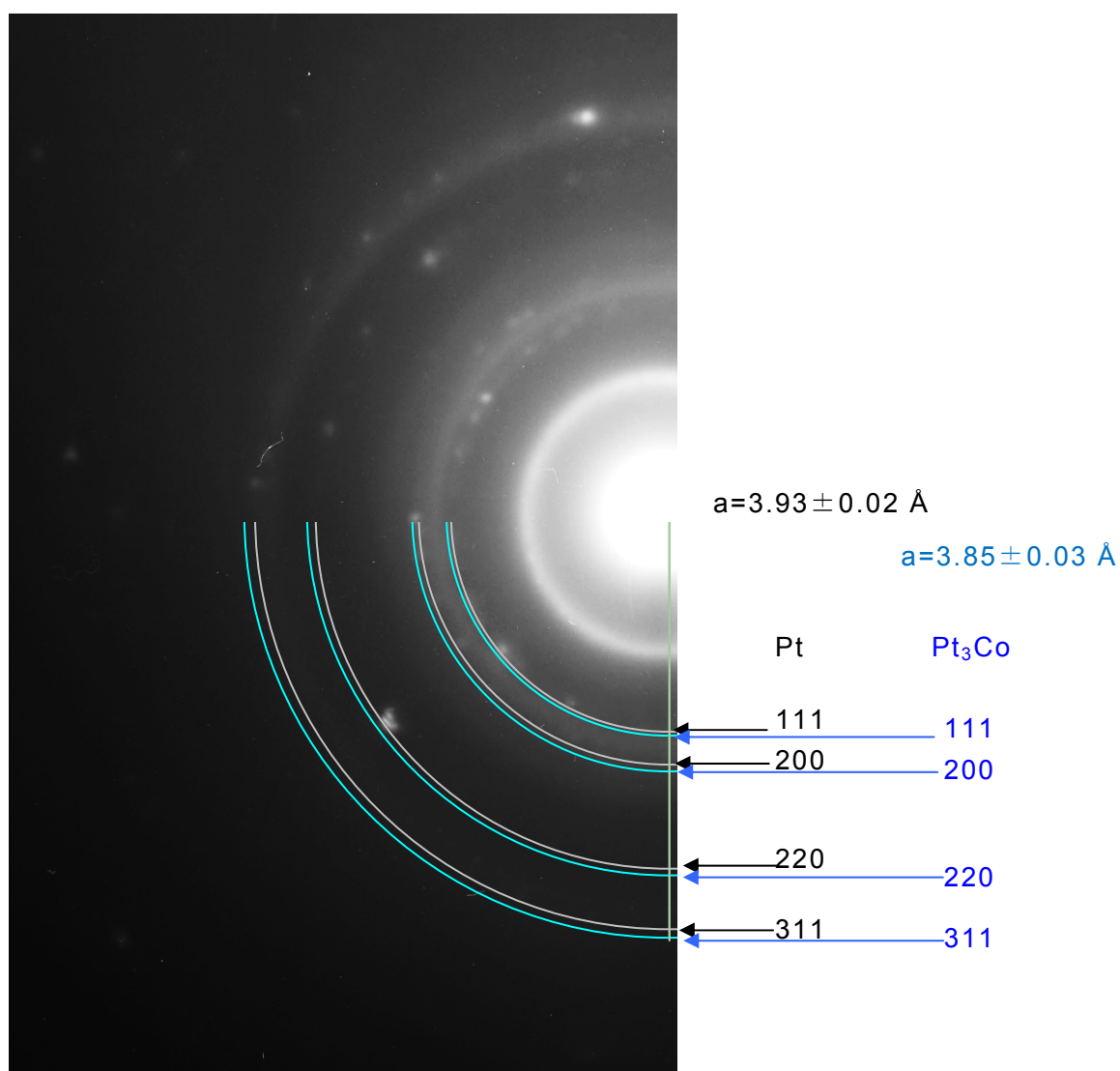
**Figure 55** 電位サイクル試験前後の Pt-Co/C の TEM 観察結果ならびに Pt-Co/C の粒径分布の測定結果 ; (a) 新品、(b) 189 %RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験 10000 サイクル後、(c)189 % RH N<sub>2</sub> での電位サイクル試験 50000 サイクル後

Pt-Co/C の構造変化は電位サイクル試験前後の Pt-Co/C の TEM 観察からも確認できた。Figure 56 に初期の Pt-Co/C の電子回折パターンを示す。この回折パターンはほぼ  $\text{Pt}_3\text{Co}$  の  $d$  値と一致した。回折パターンの径を計測することにより得られる  $d$  値から格子間隔  $a$  を算出すると  $3.83 \pm 0.03 \text{ \AA}$  であった。



**Figure 56** 初期 Pt-Co/C の回折パターン ;  $\text{Pt}_3\text{Co}$  の  $d$  と近い回折リング径を示した。

次に 50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co/C の回折パターンを Figure 57 に示す。この回折パターンにおいては Figure 56 とほぼ同じく  $\text{Pt}_3\text{Co}$  に相当する回折リングが見えるが、その内側にも反射が見える。これは Pt の面指数に対する回折リングに非常に近い。格子間隔  $a$  を算出するとそれぞれ  $3.85 \pm 0.03 \text{ \AA}$  と  $3.93 \pm 0.02 \text{ \AA}$  であった。



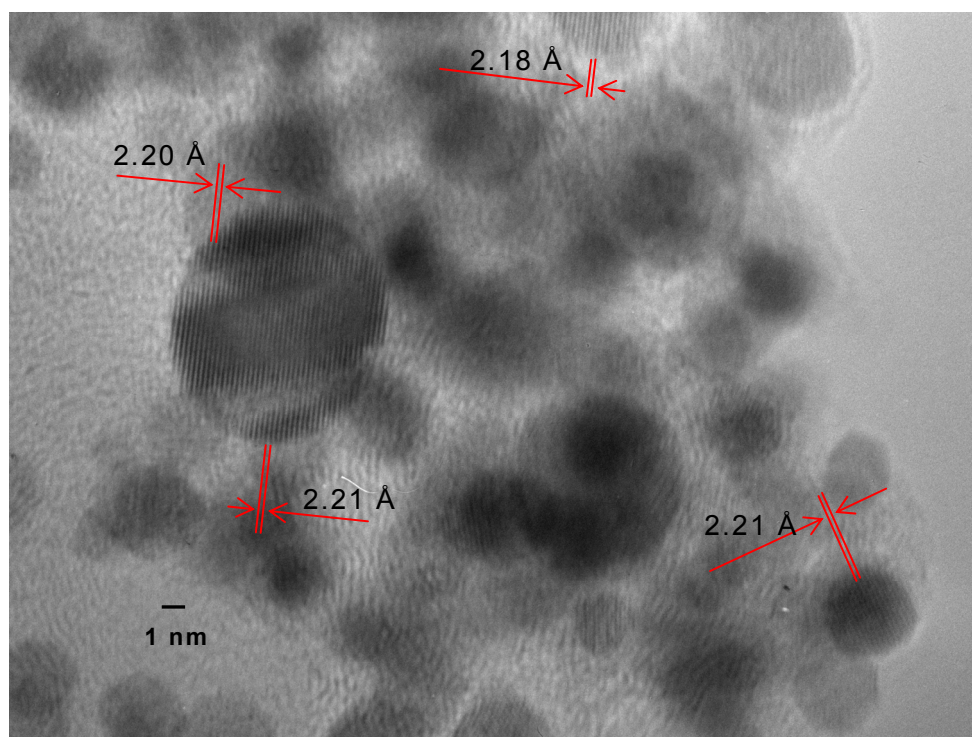
**Figure 57** 50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co/C の回折パターン； $\text{Pt}_3\text{Co}$  に近い回折リングの内側に回折リングが見える。Pt の回折リングと思われる。

Table 9 に Pt、Co、Pt<sub>3</sub>Co の面指数に対する結晶面間隔 d と初期および 50000 サイクルの Pt-Co/C の回折パターンの実測値を示す。Co の d は fcc 構造のものを記載している。Figure 46 の合金金属の含有比率に従い格子定数 a は変化する。Pt の a が 3.923 Å に対して Pt<sub>3</sub>Co は 3.831 Å である。前述のとおり、初期 Pt-Co/C の回折パターンの実測値はほぼ Pt<sub>3</sub>Co の d 値と一致し、a も Figure 46 から得られる Pt-Co のものと概ね合致する。また回折パターンはやや拡散しているが、Pt や Co 単体の回折パターンは認められなかった。このことから初期の Pt-Co/C は Pt<sub>3</sub>Co の形態であるものと考えられる。一方、50000 サイクル後の Pt-Co/C の回折パターンの実測値は Pt および Pt<sub>3</sub>Co の d 値と概ね合致した。a も Pt および Pt<sub>3</sub>Co のものと近い値を示した。このことは電位サイクル試験後の Pt-Co/C には Pt が単体で存在していることを示唆している。

**Table 9 Pt<sub>3</sub>Co、Pt、Co の格子定数と結晶面間隔**

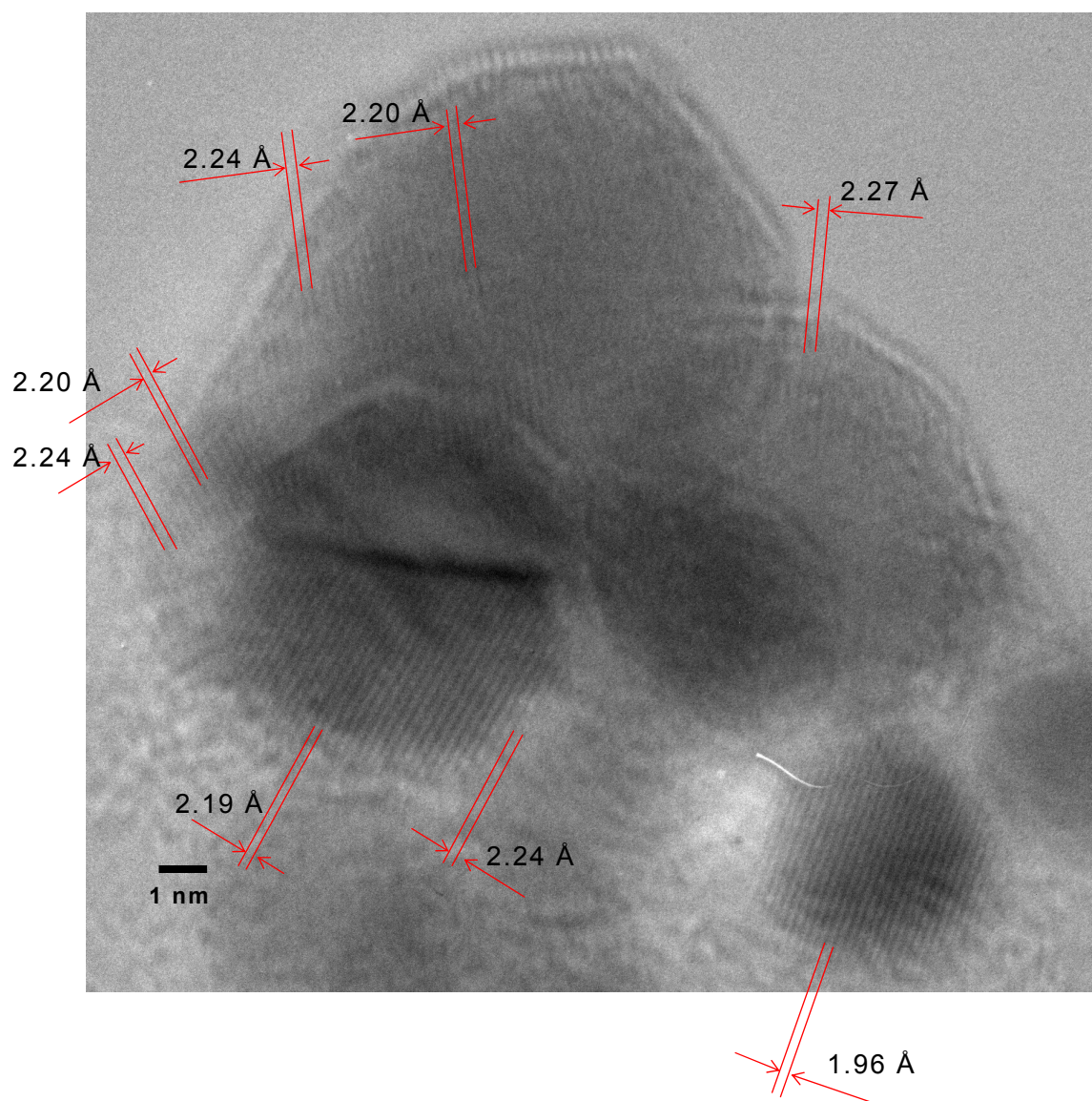
	Pt		Co (Cubic)		Pt <sub>3</sub> Co	初期 Pt-Co/C	50000 サイクル後の Pt-Co/C	
a	3.923 Å		3.5447 Å		3.831 Å	3.83 ± 0.03 Å	3.93 ± 0.02 Å	3.85 ± 0.03 Å
hkl	d Å	I/I <sub>max</sub>	d Å	I/I <sub>max</sub>	d Å	d Å	d Å	d Å
111	2.265	100	2.0467	100	2.281	2.203	2.261	2.200
200	1.962	53	1.7723	40	1.982	1.912	1.970	1.941
220	1.387	31	1.2532	25	1.398	1.347	1.395	1.361
311	1.1826	33	1.0688	30	1.195	1.150	1.193	1.168
222	1.1325	12	1.0233	12	—	—	—	—
400	0.9808	6			—	—	—	—
331	0.9000	22			—	—	—	—
420	0.8773	20			—	—	—	—
422	0.8008	29			—	—	—	—

Figure 58 に初期 Pt-Co/C の格子像を示す。得られた結晶面間隔はいずれも約 2.2 Å を示し、Pt<sub>3</sub>Co の(111)面に近い値を示している。これは先の回折パターンの結果ともよく合致しており、初期 Pt-Co/C は Pt<sub>3</sub>Co の構造をもつことを裏付けている。



**Figure 58** 初期 Pt-Co/C の格子像 ; Pt<sub>3</sub>Co の(111)の結晶面間隔が得られた。それ以外の結晶面間隔は見られなかった。

Figure 59 に 50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co/C の格子像を示す。粒子中央部に近い格子像からその原子間距離を測定してみると 2.19~2.20 Å であった。これは Pt<sub>3</sub>Co の(111)に相当すると考えられる。中央部が 2.19~2.20 Å であった触媒粒子の表面に近い原子間距離は若干大きく、2.24 Å を示した。他にも原子間距離が 2.27 Å、1.96 Å の粒子も観察することができた。これらの値はそれぞれ Pt の(111)、(200)の原子間距離と非常に近く、算出される格子定数は 3.88~3.93 Å である。これは純粋な Pt 単体の格子定数に近い値である。この結果は Figure 57 の回折パターンの解析結果ともよく合致している。以上のことから Pt<sub>3</sub>Co に近い構造を持つ Pt-Co/C は 50000 サイクルの電位サイクル試験により、一部 Pt 構造に変化することを示している。また、Pt<sub>3</sub>Co と同定できる触媒粒子表面の結晶面間隔はわずかに大きく、表面に Pt が存在しているものと考えられる。このことは電位サイクル試験により Pt<sub>3</sub>Co が Pt シェル、Pt-Co コアのコア・シェル構造に変化している直接的な証拠と言えるであろう。



**Figure 59** 50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co/C の格子像 ; Pt<sub>3</sub>Co の(111)面を持つ粒子の表面の面間隔が若干大きく見える。Pt(111)の結晶面間隔(2.26 Å)に近い値を示した。他の粒子では Pt の(111)、(200)に相当する結晶面間隔が認められた。

Chen と Gasteiger らは 10000 サイクルの電位サイクル試験(セル温度 80 °C、電位掃引幅 0.65~1.05 V)後、Pt-Co がコア・シェル構造に変化することを報告している。彼らは試験後の電極触媒を走査透過型電子顕微鏡やエネルギー分散型 X 線分光分析などを用いて分析し、Pt がシェル、Pt-Co がコアのコア・シェル構造に変化していることを確認した<sup>76</sup>。Hidai らも X 線光電子分光分析を用いて、電位サイクル試験後の Pt-Co 表面に Co が欠損していることを確認し、Pt のシェルの下に Pt-Co のコアが安定して存在していることを報告した<sup>75</sup>。

我々の研究では 4000 サイクル以降、50000 サイクルまで EC-specific activity が一定であるという注目すべき結果を得た。これは電位サイクルにより Pt シェル、Pt-Co コアのコア・シェル構造が形成され、その構造が電位サイクルに対して非常に安定であると解釈できる。さらにコア部の Pt-Co 合金により ORR 活性も増加させることができ、50000 サイクルの範囲でその活性を維持できることを示唆している。

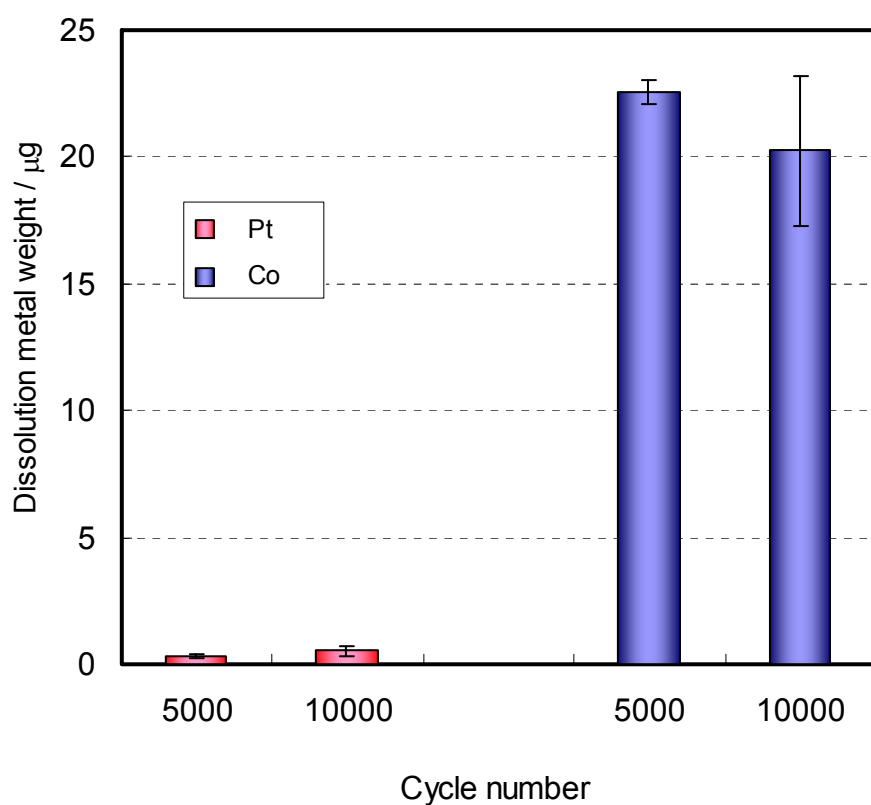
### 5.4.3 電位サイクル試験における Pt および Co 溶解量測定

10000 サイクルまでの電位サイクル試験で Pt-Co/C の CV が Pt/C の形状に変化した。また、粒径分布では 10000 サイクルで平均粒径が変化せず、標準偏差が小さくなった。これは、Ostwald-ripening が起きている場合とは逆の傾向である。これらは Pt、Co の溶解現象と密接な関係があるものと考えられる。そこで、10000 サイクルまでの電位サイクルにともなう変化に着目し、第 4 章で開発した触媒溶解量測定装置を用いて Pt および Co の溶解量を測定した。電位変動幅は単セル試験を同じ 0.4~1.0 V とした。Pt および Co の溶解量は、電位サイクル試験後の電解液中の Pt、Co 濃度を ICP 分析により測定することにより定量した。Figure 60 にセル温度 80 °C、5000 および 10000 サイクルでの Pt-Co/C の Pt および Co の金属溶解量測定結果を示す。Pt-Co/C の Pt 溶解量は 5000、10000 サイクルでそれぞれ 0.34、0.51  $\mu\text{g}$  であった。一方 Pt-Co/C の Co 溶解量は 5000、10000 サイクルでそれぞれ 22.6、20.3  $\mu\text{g}$  であった。Co の溶解量が Pt 溶解量と比較して圧倒的に大きいことがわかる。この電位サイクル試験後に電解液中に検出された金属重量を、電極に塗布された電極触媒層中の金属量(仕込み量)で除した値を金属溶解率と規定すると、Co の溶解率は 40.7 % であった。また、5000 サイクルと 10000 サイクルで Co 溶解量は概ね同程度であることがわかった。この結果から 5000 サイクル以降、Co の溶解が止まっている、もしくは顕著に減少しているものと考えられる。この現象は、5000 サイクルまでは選択的に Co が溶解し、5000 サイクルまでに Pt シェル構造が形成され、その結果、Co の溶解量が急激に低下したと仮定すると説明ができる。

Yu らは Pt-Co/C に対して 0.87~1.2 V の電位サイクル試験を行い、最初の 400 サイクルにおいて最も多量に  $\text{Co}^{2+}$  が溶解することを報告している(400 サイクル毎の電解液中の  $\text{Co}^{2+}$  濃度; 400 サイクル: 13.9 mol%、800 サイクル以降約 6 mol%)<sup>18</sup>。また、Hoshi らは  $\text{H}_2\text{SO}_4$  電解液中、0~1.0 V の電位サイクルでの Pt-M(M: Cu, Co, Ni, Fe)合金の溶解挙動について検証し、触媒金属表面に 2~3 原子分の Pt リッチ層を形成されることを報告している<sup>80,81</sup>。これらは電位サイクル試験初

期に Co の溶解が起こったとする仮説を裏付けるものである。

以上のことから、本研究において 10000 サイクルまでの電位サイクル試験で見られた Pt-Co/C の CV ならびに触媒粒子の粒径分布の変化は、5000 サイクルまでの電位サイクルにおいて Co が選択的に溶解し、Pt シェル構造が形成されるために起こっているものと考えられる。また、10000 サイクルでの Pt-Co/C の TEM 観察結果では平均粒径は変化せず、標準偏差は減少したが、これは 5000 サイクルまでの電位サイクルにおいて Co が選択的に溶解したことによるものと考えられる。



**Figure 60** 5000、10000 サイクルでの Pt-Co/C の Pt および Co 溶解量

## 5.5 Pt-Co/C の溶解・凝集劣化メカニズムと耐久性の考察

### 5.5.1 Pt-Co/C 構造変化メカニズムの考察

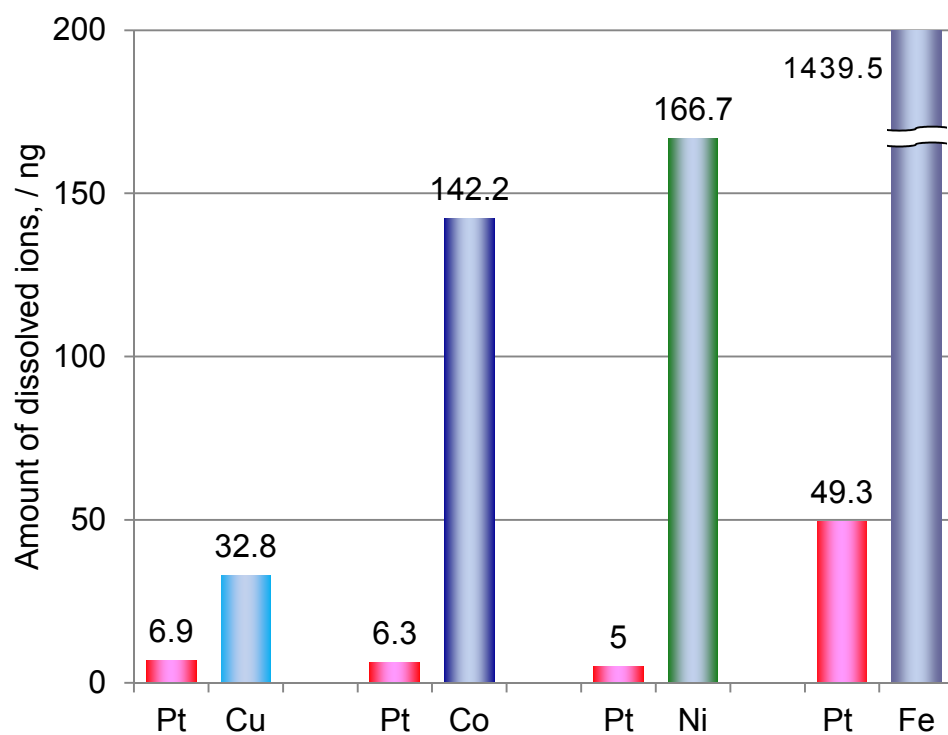
Pt-Co/C に対して過飽和条件における電位サイクル試験を行い、電気化学評価、TEM による微構造観察、Pt および Co の溶解量測定を行ったところ以下の知見を得た。

- ・電位サイクルにともない、H の脱離・吸着波の形状が Pt/C 触媒のそれに近づいていく。
- ・その一部が  $\text{Pt}_3\text{Co}$  構造から Pt の fcc 構造に変化する。また、それらは触媒微粒子の表面近傍に存在する可能性が高い。
- ・電位サイクル試験の初期(～5000 サイクル)に、Co が選択的に溶解する。

これらの事実は、Pt のコア・シェル構造の形成を強く示唆するものである。

Gasteiger は合金金属(ここでは Co)の溶解について 3 つの可能性があると報告している。；①カーボン担体上に析出した過剰な Co の溶解、②処理温度が低く、配列が不十分な状態で存在する Co の溶解、③配列された合金状態で存在する Co の溶解(Pt-Co 表面から浸み出して溶解すると記載されている。) <sup>53</sup>。Figure 56 の初期 Pt-Co/C の回折パターン、Figure 58 の初期 Pt-Co/C の格子像では、Co 単体や  $\text{Pt}_3\text{Co}$  構造以外の Pt-Co 合金の存在は確認できなかった。Pt : Co 比率による格子定数の変化は小さいため、回折パターンや格子像のみで配列が不十分な Pt-Co 合金の存在を完全に否定することはできないが、初期の Pt-Co/C は概ね  $\text{Pt}_3\text{Co}$  金属化合物の構造をもつと判断できる。このことから、本研究で検知された Co の溶解は、③配列された合金で存在する Co の溶解により起こっているものと考えられる。Pickering らは二元系の合金の溶解に関する基礎研究を行った <sup>82,83,84</sup>。彼らは Cu-Zn や Au-Cu などの合金の溶解に関して研究を行い、溶解のメカニズムには同時に溶解するタイプと、選択的に一方が溶解するタイプの 2 つがあることを明らかにした。この 2 つのタイプは 2 種の金属の溶解反応の標準電位差と非貴金属の比率で分類でき、そ

の両方が増加するほど選択的な溶解が起こるとしている<sup>82</sup>。HoshiらはPt-M合金について非貴金属Mの溶解反応の標準電位 $E_{M^{n+}/M}^0$ と電位サイクルに対するMの溶解量の関係を整理した<sup>80</sup>。彼らはアーク溶射で作製したPt-M合金(Pt:M=1:1)サンプルに対して25℃、0.5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で電位サイクル試験を行い、100サイクル後のM溶解量を測定した(Figure 61)。この図から、Mの溶解量の大きさはPt-Cu<Pt-Co<Pt-Ni<Pt-Feの順で、彼らはこの溶解量は各非貴金属の溶解標準電位、 $E_{Cu^{2+}/Cu}^0=0.340$  V、 $E_{Co^{2+}/Co}^0=-0.277$  V、 $E_{Ni^{2+}/Ni}^0=-0.257$  V、 $E_{Fe^{2+}/Fe}^0=-0.440$  V<sup>85</sup>に依存すると説明している<sup>80</sup>。Coの溶解反応の標準電位は-0.277 Vであることから、本研究で行った0.4~1 Vでの掃引電圧ではCoの再析出反応は起こらず、電解質に晒されると容易に溶解してしまう。一方、Ptは0.4~1 Vにおいて再析出することからCoが選択的に溶解したものと考えられる。また、彼らはPickeringの研究結果<sup>82</sup>を参考にCoの溶解には2つの段階があるとしている。それは、①露出したCoが電解質に晒されることにより選択的に溶解する段階と、Coの選択的な溶解の進行により合金粒子表面がPtリッチ層に覆われ、②Coの溶解がPtリッチ層におけるCoの拡散速度律速になる段階の2つである<sup>86</sup>。この報告結果は、本研究において5000サイクルまでにPtリッチ層が形成されたことを裏付けており、5000サイクルを境にCoの溶解の律速段階が変化したものと考えられる。



**Figure 61** 電位サイクルにおける Pt-M 合金の M の溶解量<sup>80</sup>；サンプル：アーク溶射で作製した Pt-M 合金(Pt:M=1:1)、25 °C、0.5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、0～1.4 V の電位サイクル 100 サイクル。

本研究において前述した触媒溶解量測定結果から 5000 サイクルまでに Co の溶解が選択的に起こっていることは明らかである。また、同時に Pt も溶解している測定結果が得られたことから、溶解した Co、Pt のうち Pt のみが Pt-Co 表面に再析出し、再配列することにより Pt シェル構造を形成するモデルを提案したい(Figure 62)。このモデルは、Pt<sub>3</sub>Co 金属化合物の構造で存在している Pt-Co/C が、①0～2000 サイクルで Co が選択的に溶解するとともに Pt も溶解し、②2000～4000 サイクルで Pt のみが再析出し、表面で再配列し始め、③4000 サイクル以降、Pt の再配列がさらに進行し、Pt-Co コア、Pt シェルのコア・シェル構造を形成し Co の溶解が抑制され安定化する、というものである。

Watanabe や Uchida らは非貴金属比率 x % の Pt-M 合金の Pt および M の溶解量から Pt 皮膜の厚さ  $t_{Pt}$  を算出した<sup>71,87</sup>。Pt および Co 溶解量を  $w_{Pt}$ 、 $w_{Co}$  とした計算式を以下に示す。

$$t_{Pt} = \left( \frac{w_{Co}(100-x)M_{Pt}}{xM_{Co}} - w_{Pt} \right) \times \frac{1}{d_{Pt} \cdot R_f} \quad (18)$$

$M_{Pt}$ 、 $M_{Co}$ 、 $d_{Pt}$ 、 $R_f$  はそれぞれ Pt の原子量(195.1)、Co の原子量(58.9)、Pt の密度(21.4gcm<sup>-3</sup>)、ラフネスファクタ(電極 1cm<sup>2</sup> あたりの Pt 表面積)を示す。 $t_{Pt}$  は 5000 サイクルで 0.64nm、10000 サイクルで 0.66nm であった。電位サイクル試験後における Pt-Co/C 触媒の Pt シェル構造は現段階ではあくまで仮説であり、その構造の詳細は明らかではないが、上記の値は、Pt(111)の面間隔を基準とするとおおよそ 3 原子層に相当する。

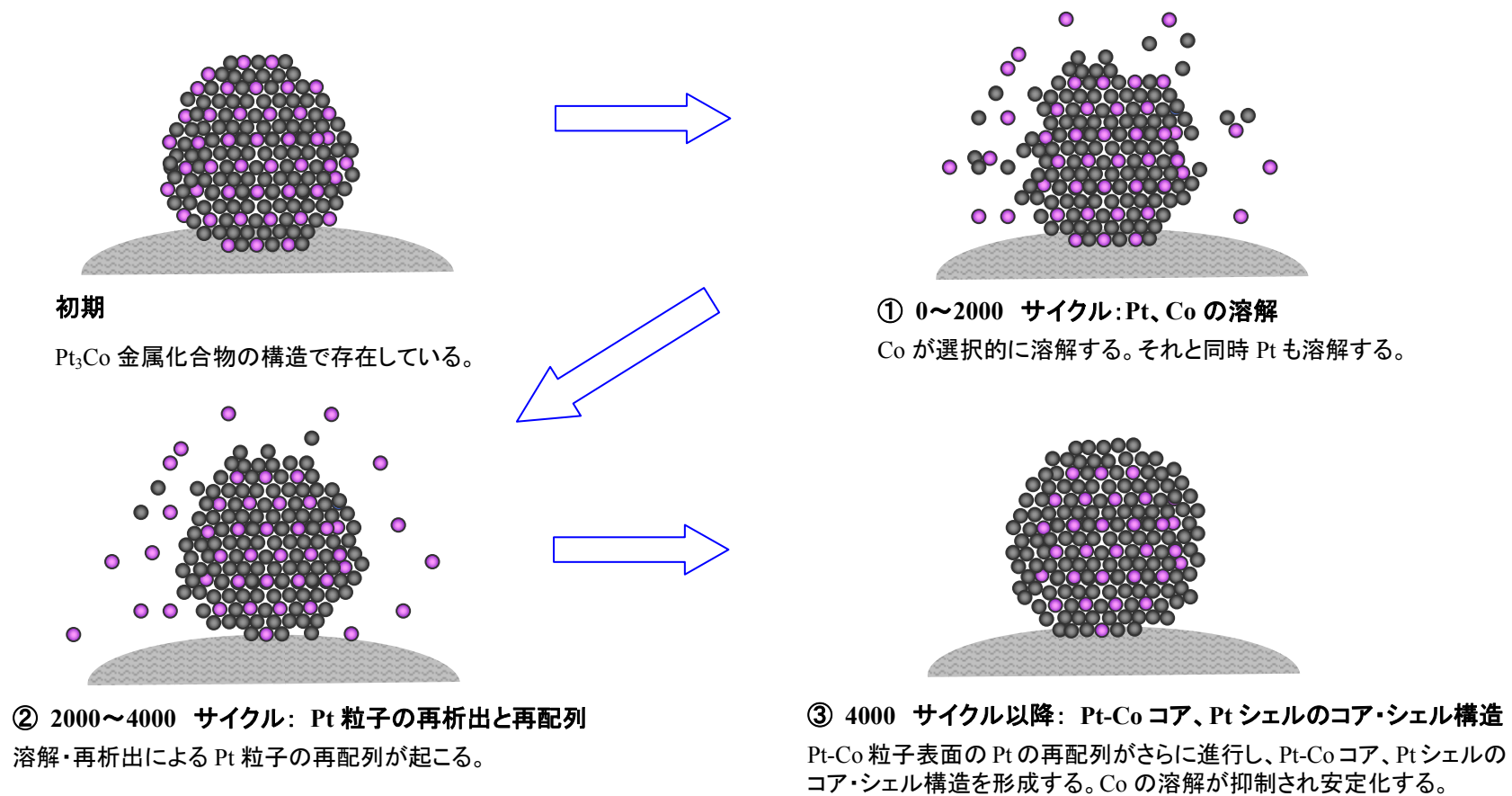


Figure 62 電位サイクルにともなう Pt-Co/C 触媒表面の構造変化のモデル

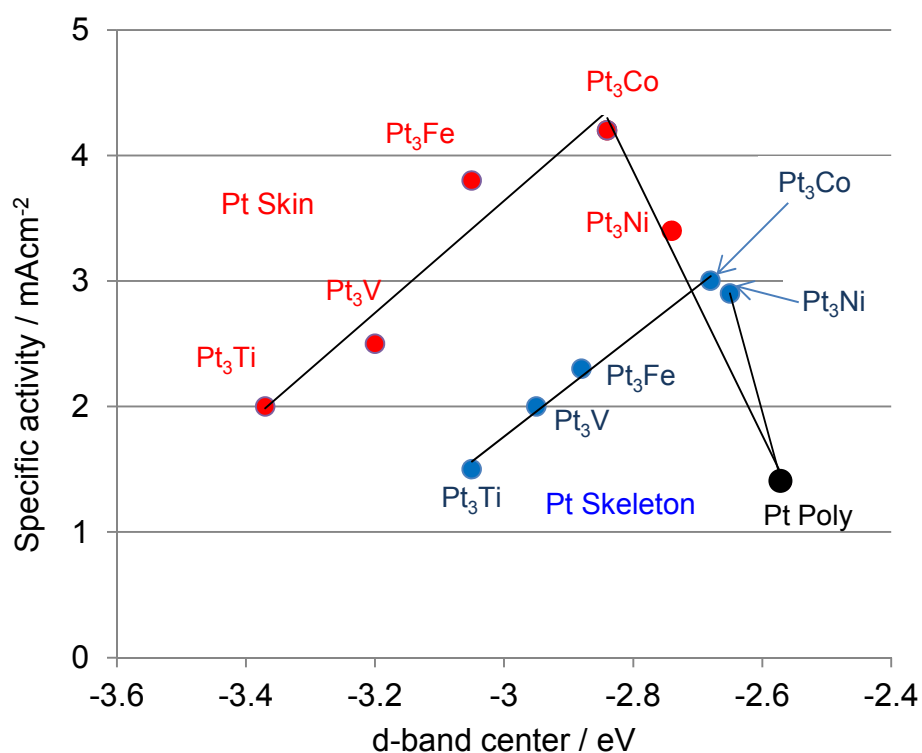
### 5.5.2 EC-specific activity と Pt-Co/C の表面構造変化の関係

本研究において電位サイクル試験時の Pt-Co/C の EC-specific activity は Pt/C の約 2 倍であった。これは触媒粒子表面に Pt 層が形成しても Pt-Co 合金による何らかの活性向上効果が触媒粒子表面まで及んでいるものと考えられる。ここでは既報の報告例を参照し、Pt-Co/C の構造変化と ORR 活性の関係について考察する。

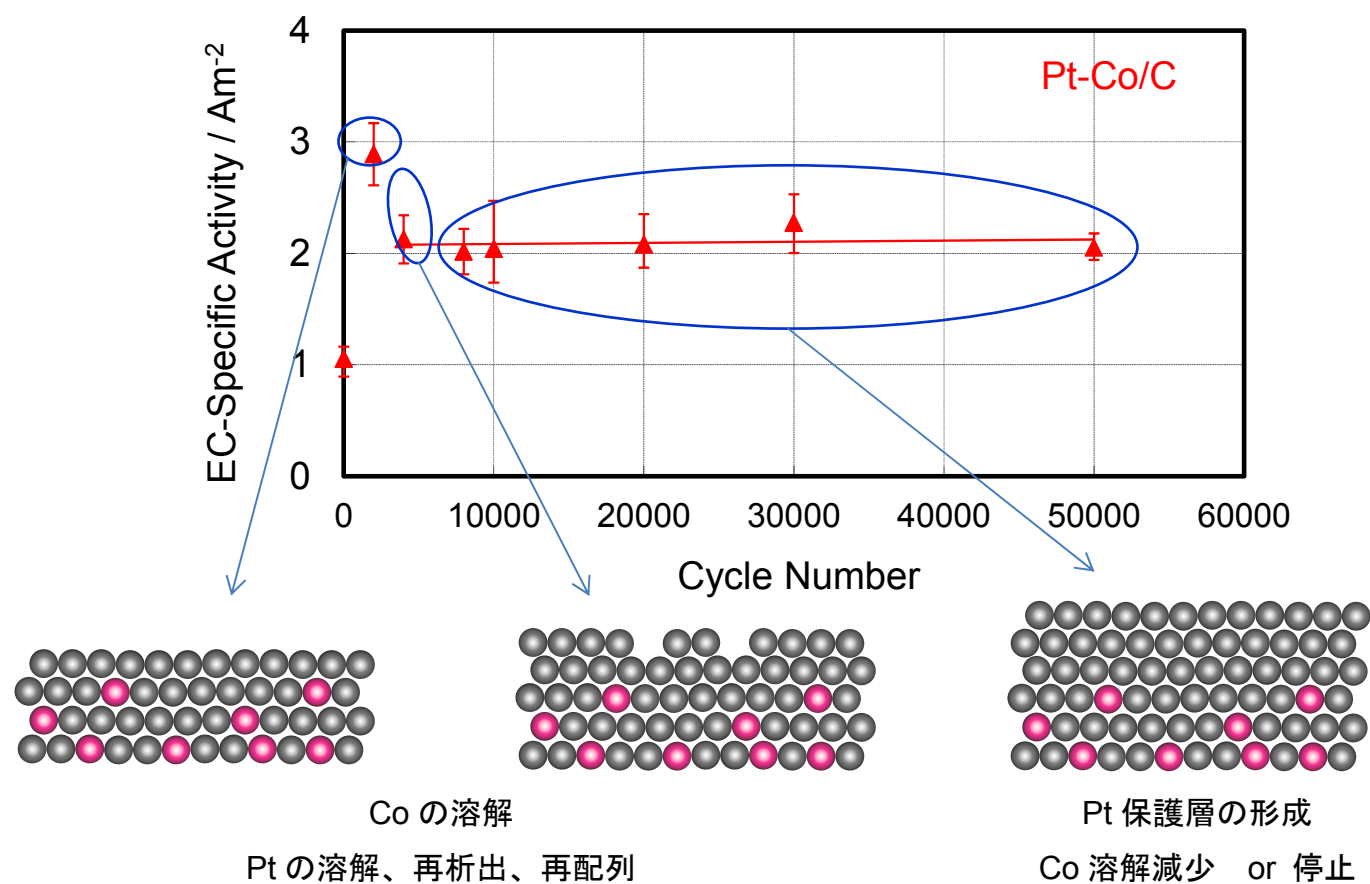
Stamenkovic はスパッタ法で  $\text{Pt}_3\text{M}$  の模擬電極を調製し、 $\text{Pt}_3\text{M}$  の構造に対する ORR 活性に関する報告を行った<sup>88</sup>。彼らはスパッタ法で調製した  $\text{Pt}_3\text{M}$  に対して酸処理することで Pt skeleton 構造の模擬電極を、さらに熱処理することで Pt skin 構造の模擬電極を作製し、電気化学評価により specific activity を取得した。Figure 63 に彼らが報告した  $\text{Pt}_3\text{M}$  に対する specific activity の関係と Pt skeleton 構造と Pt skin 構造のイメージ図を示す。彼らは各模擬電極を作製するとともに d バンドセンターを取得し、d バンドセンターに対して specific activity を整理している。ここから合金種の中で  $\text{Pt}_3\text{Co}$  が最も高い活性を示すことがわかる。また、specific activity は表面の構造により異なり、Pt 多結晶と比較すると Pt skeleton 構造で約 2 倍、Pt skin 構造で約 3 倍の specific activity を示した。

本研究では Pt-Co/C の EC-specific activity が Pt/C の 2 倍であったが、Pt skeleton 構造を形成したのではなく、Pt 単原子層が数層重なった Pt skin 構造を形成したものと考えた。まず、Chen らは局所解像型エネルギー分散 X 線分光法を用いて、Pt-Co/C が酸処理で Pt skeleton 構造に変化し、10000 サイクルの電位サイクル試験で Pt skin 構造に変化することを明らかにした<sup>76</sup>。このことから、本研究において 50000 サイクルの電位サイクル試験中、Pt skeleton 構造が維持されているとは考えにくく、Pt skin 構造に変化しているものと考えられる。この仮説は、Stamenkovic が報告した「Pt skin 構造を持つ  $\text{Pt}_3\text{Co}$  は Pt 多結晶の 3 倍の specific activity を有する」という結果とは矛盾するが、これは形成される Pt skin 層の厚さにより説明ができる。Toda らは、コア・シェル構造の PtM 触媒において Pt 層が厚くなると合金による活性向上効果が小さくなると報告している<sup>58</sup>。これを踏まえ

ると、4000 サイクルまでは Co および Pt が溶解し、Pt が再析出・再配列することで Pt 層が形成され、4000 サイクル以降は EC-specific activity が Pt の約 2 倍となる厚みの Pt 保護層(前述の試算では 3 単原子層相当)が形成され、安定化するモデルが立てられる(Figure 66)。



**Figure 63** 触媒活性と Pt<sub>3</sub>M の電氣的構造との関係；電気化学評価条件：0.1 M HClO<sub>4</sub>、60 °C。



**Figure 64** Pt-Co/C の EC-specific activity と電位サイクルにともなう Pt-Co 表面構造の変化のモデル

### 5.5.3 Pt-Co/C の ORR 活性向上のメカニズムの考察

次に、前述した諸説を踏まえて Pt-Co/C で見られた ORR 活性向上のメカニズムに関して考察する。合金触媒(Pt-M/C)の活性向上に関する仮説は以下の 5 つにまとめられる。

- (1)合金化による Pt-Pt 結合距離の減少
- (2)構造的なアニオン吸着の抑制
- (3)合金表面荒れによる表面積の増加
- (4)合金化による 5d 電子空孔増加の効果
- (5)合金粒子表面における Pt の再配列

Pt-Co/C の ORR 活性向上は、「(4)合金による 5d 電子空孔増加の効果」と「(5)合金粒子表面における Pt の再配列」の 2 つのメカニズムで成り立っていると仮定すると、本研究の検証結果を説明することができる。

まず、他のメカニズムに対して考察してみよう。「(1) 合金化による Pt-Pt 結合距離の減少」は、Pt<sub>3</sub>Co 合金では Pt-Pt 結合距離は減少するが、Pt 単分子層が数層形成しているのであれば表面の Pt-Pt 距離は Pt と同じだと考えるのが妥当であり、再表面の Pt の結晶距離が減少するとは考えにくい。次に、「(2) 構造的なアニオン吸着の抑制」は Pt の特定の結晶面において現れることがわかっているが、50000 サイクル後の Pt-Co/C の回折像では Pt の結晶面に相当する 4 つの回折リングが確認されていることから、電位サイクルにより表面の Pt 層が特定の結晶面に配向しているとは考えにくい。また、ECSA 増加により活性が向上しているならば、mass activity が Pt/C よりも高い値を示しても EC-specific activity は Pt/C と同じになるはずである。しかし、本研究において Pt-Co/C の EC-specific activity は Pt/C の 2 倍であることから「(3)合金表面荒れによる表面積の増加による活性向上」も考えにくい。

Toda らは合金化により表面の Pt 原子の 5d 軌道の空孔(5d 空孔)の増加が ORR 活性の向上に寄与するメカニズムを提案しており(Figure 65)<sup>58</sup>、我々の研究結果を裏付けることができる。まず、彼らは、ORR の 4 電子反応が次のように進むと考えた。(a)O<sub>2</sub> の 2π 軌道から Pt 原

子表面の空の  $5d_{z^2}$  軌道へ電子を供与する相互作用により  $O_2$  が Pt 表面に吸着し、(b)部分的に満たされた Pt の  $5d_{xz}$ 、 $5d_{yz}$  軌道から  $O_2$  の  $2\pi^*$  へ電子が 1 つ逆供与され、(c)(d)引き続き Pt から電子が供与されることにより ORR の 4 電子反応が完了する。彼らは、合金化により  $5d$  空孔が増加し、 $O_2$  の解離が促進されることで ORR 活性が向上すると説明した<sup>58,59</sup>。Pt を Co などと合金化することにより、触媒粒子表面の  $5d$  空孔は増加する。これは、Co が Pt よりも多くの  $5d$  空孔をもつからである。この  $5d$  空孔の増加は  $O_2$  から Pt 表面への  $2\pi$  電子供与を導き、結果として  $O_2$  吸着が増加し、O-O 結合が弱くなることにより ORR が促進される。

Toda らは、合金表面が Pt 単分子層に覆われていても、その層が薄い場合は合金効果が発現するが、Pt 層が厚くなるにつれてその効果は小さくなることを報告している<sup>58</sup>。このメカニズムは本研究の結果とも合致する。Toda らの報告では、この傾向は、Co のみならず、Ni や Fe でも現れることを示している<sup>58</sup>。Figure 66 に合金金属比率に対する 0.76V での ORR の電流密度を示す。この図から、すべての合金種において 30～50atm%の比率で電流密度の最大値をとることがわかる。合金比率が最適値に到達するまでは電子供与の増加の効果により ORR 活性が増加する。しかし、合金比率が最適値を超えると、電極の  $5d$  空孔の増加にともない Pt-O 結合はより強くなり、電子の逆供与が起こりにくくなる。結果として Pt 表面に酸化物を形成することにより ORR が抑制されてしまうと報告している<sup>58</sup>。

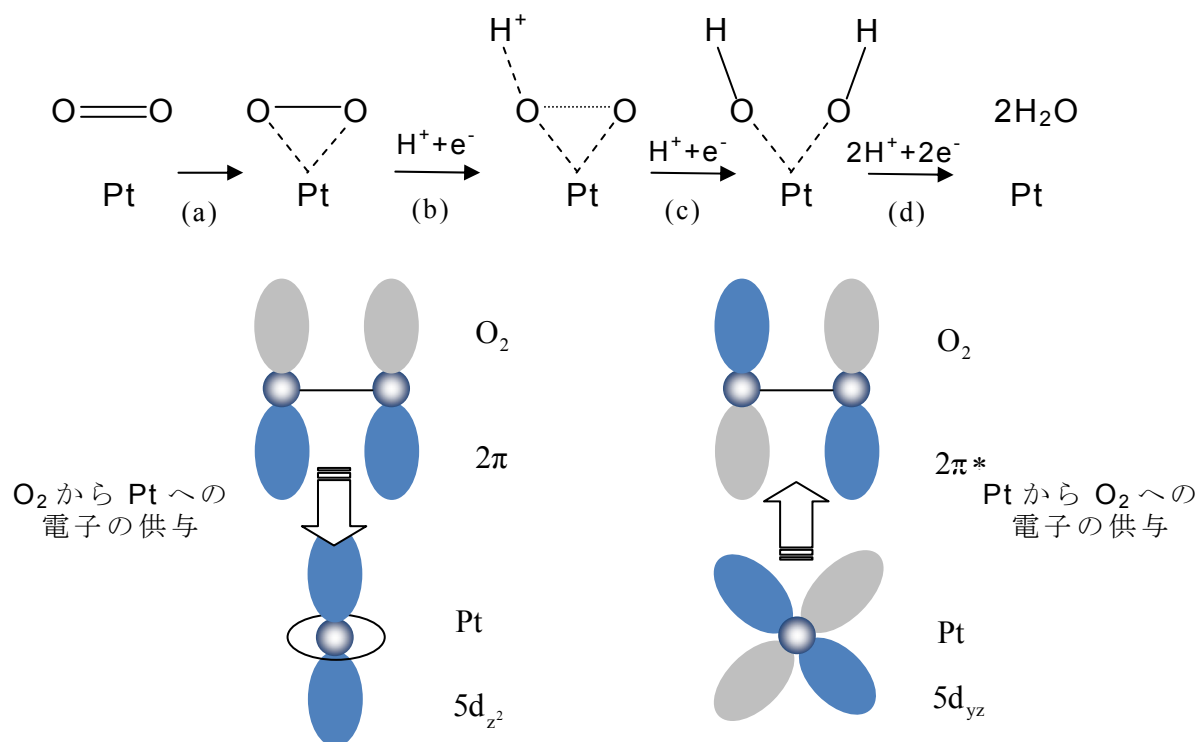


Figure 65 Pt-M の ORR 活性向上のメカニズム説明図 <sup>58</sup>

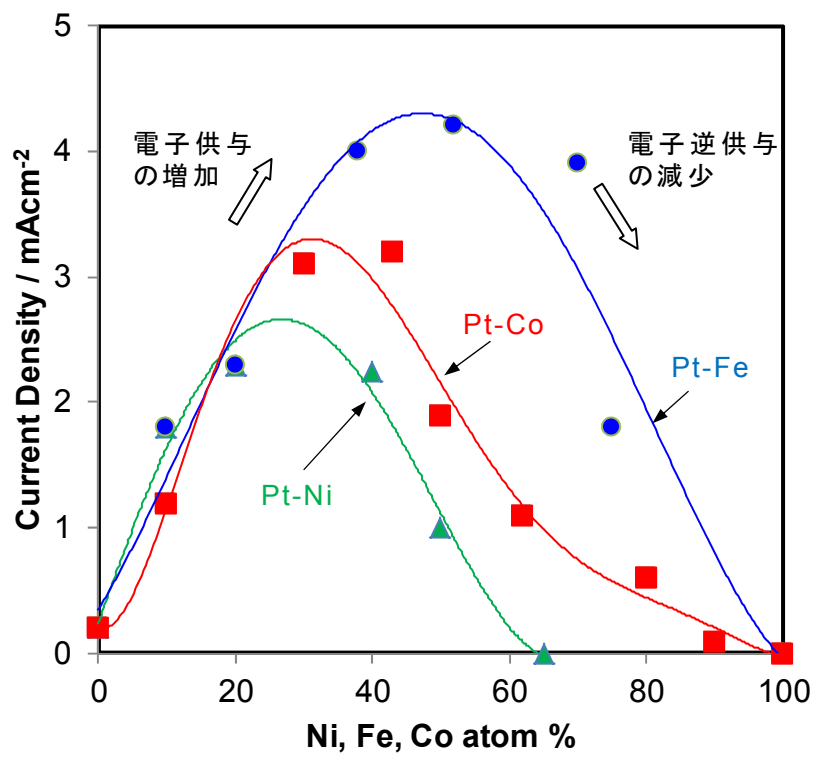


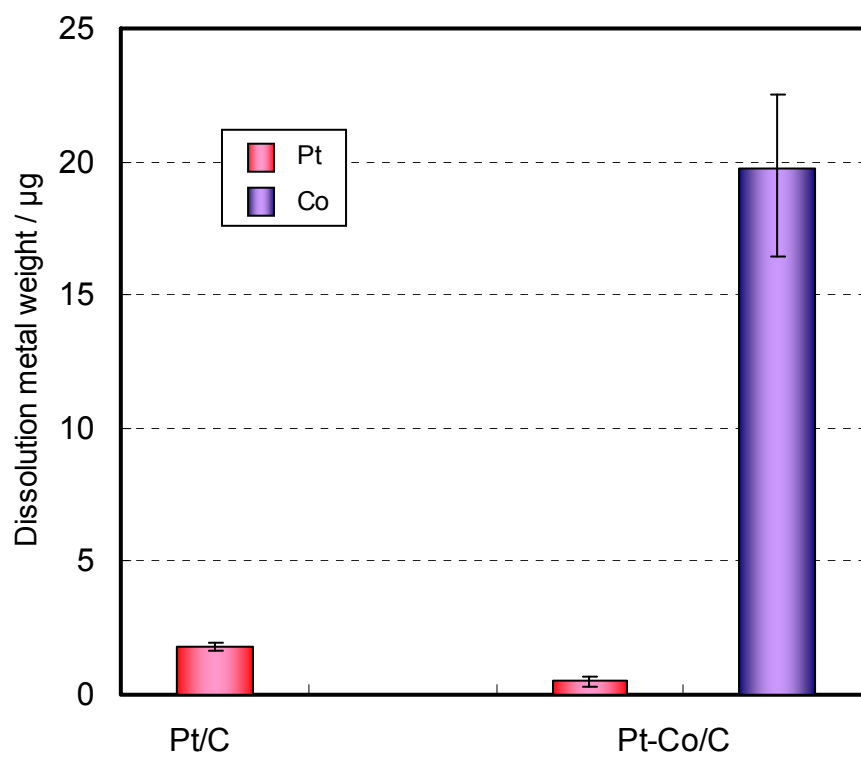
Figure 66 合金金属比率に対する 0.76V での ORR の電流密度 <sup>58</sup>

#### 5.5.4 Pt-Co/C の凝集抑制効果に関する考察

Pt-Co/C の mass activity および EC-specific activity は、50000 サイクルの電位サイクル試験後も Pt/C の約 2 倍の値を示し、Pt-Co/C の活性向上効果が維持されることを確認した。この要因として合金化により Pt 溶解量が抑制されたことが挙げられる。

Figure 67 に 10000 サイクルでの Pt/C および Pt-Co/C の金属溶解量の測定結果を示す。Pt/C と Pt-Co/C を比較すると Pt-Co/C の Pt 溶解量は Pt/C の約 1/3 であった。溶解率に換算すると、Pt/C で約 4.5% であったのに対して Pt-Co/C では約 1.4 % であり、Pt-Co/C の Pt 溶解率が顕著に小さいことがわかる。これは①Pt-Co/C は初期的に粒径が大きく溶解量が小さい、②Pt-Co/C では結果として Co が選択的に溶解することに起因していると考えられる。

また、Figure 55 の TEM 観察では初期から 10000 サイクルで Pt-Co の凝集が認められず、標準偏差が減少した。これは Co の溶解が起因しているものと考えられる。また、10000～50000 サイクルで Pt-Co 粒子の凝集は進行しているものの、Pt 溶解量が Pt/C よりも抑制されたことにより、その凝集速度は Pt/C よりも小さくなったものと考察できる。これは Pt-Co 合金のもう一つの凝集抑制効果で、Pt-Co/C 触媒の高耐久性につながっていると言える。



**Figure 67** セル温度 80 ℃、10000 サイクルでの Pt/C および Pt-Co/C の触媒金属溶解量

#### 5.5.5 合金触媒評価方法の発展性

最後に本章の研究成果の一つを合金触媒評価方法とした場合、その発展性について述べておきたい。

本章では PEFC の電極触媒として Pt-Co/C に焦点をあて、電位サイクルにおける Pt-Co/C の耐久性に関して検証を行った。この評価方法は同様の 3d 遷移金属を合金金属とした燃料電池触媒はもちろんのこと、近年注目されている Pt-Au 系、三元系の合金触媒にも適用可能である。新たに開発された合金触媒に対して、本研究で開発された評価方法を適用することにより、その触媒の特性、耐久性を横並びで評価することができる。

また、本研究は燃料電池電極触媒の劣化現象を解明することを目的に行ったものであるが、この評価方法は、合金比率や熱処理、雰囲気などによる合金形態の変化を捉えたものであり、他の用途の材料の評価にも適応できるだろう。特に、本研究で用いた Pt や Au のような貴金属電極をはじめとする電極に関しては同様の評価が可能である。基材表面に貴金属がコーティングされているような部材には最適であろう。また、電気化学的な腐食と雰囲気による腐食の要因を切り分けることにより多元系の金属ではステンレスを代表される非鉄金属の評価にも応用可能である。このように本研究で用いた評価方法は、他の用途部材の劣化解明に対して参考になる手法であると信じている。

## 5.6 第 5 章のまとめ

本章では、Pt-Co/C をカソード電極触媒とした MEA を用いて単セルによる電位サイクル試験を行い、Pt-Co/C の耐久性の検証を行った。電位サイクル試験は第 3 章において Pt/C に顕著な凝集現象が認められた過飽和条件(セル温度 75℃、カソード湿度 189 %RH、電位変動 0.4 ~1.0 V)で行った。その結果、Pt/C と比較し 3 つの異なる傾向が認められた。1 つ目は Pt-Co/C の初期 ECSA が Pt/C の約 60 %程度と小さく、サイクル数にともなう減少率が Pt/C よりも小さいことである。これは Pt-Co/C の触媒粒子が初期から大きい粒径をもつことから相対的に減少率が小さくなったと言える。Pt-Co/C と Pt/C の ECSA は、電位サイクル数にともなう減少傾向が異なるものの、4000 サイクル以降は顕著な差異は見られず、20000 サイクル以降はほぼ同じ値を示した。2 つ目は ECSA に大きな差異が見られないのに反して Pt-Co/C の mass activity が Pt/C よりも顕著に大きいことである。50000 サイクル後で Pt/C の約 2 倍を示し、Pt-Co/C の ORR 活性の高さを示している。3 つ目は EC-specific activity が 4000 サイクル以降 50000 サイクルまでは変化がなかったことである。EC-specific activity は触媒本来の活性を示す指標であるため、この変化は Pt-Co の構造変化によるものであると考察した。

電位サイクルにともなう Pt-Co の構造変化をより詳細に検証するため、試験前後の Pt-Co/C に対して TEM 観察、電気化学評価および第 4 章で開発した触媒溶解量測定装置を用いた Pt-Co/C の金属溶解量の測定を行った。まず TEM 観察の回折パターン、格子像から初期 Pt-Co/C は Pt<sub>3</sub>Co 金属化合物に近い構造で、50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co は Pt シェル、Pt-Co コアのコア・シェル構造に変化していることがわかった。この構造は 4000 サイクル以降、50000 サイクルまで EC-specific activity が一定である要因で、その構造が電位サイクルに対して非常に安定であると解釈できる。さらにコア部の Pt-Co 合金により ORR 活性も増加させることができ、50000 サイクルの範囲でその活性を維持できることがわかった。

Pt、Co の溶解量測定により 5000 サイクルまでに Co の溶解が顕著

に起こっており、Pt シェル構造を形成していることがわかった。Co の溶解の際は Pt も溶解し、Pt の再析出、再配列により Ostwald-ripening に従い Pt シェルが形成されるモデルを提案した。また、10000 サイクルでの Pt-Co/C の Pt の溶解量は、Pt/C の Pt 溶解量よりも小さい値を示した。これは Pt-Co/C が Pt/C よりも凝集しにくい要因の一つと考えられる。以上のことから、Pt-Co/C は Pt/C と比較して、PEFC のカソード触媒としてより耐久性の高い触媒であると言える。

本研究で用いた合金触媒の劣化評価手法は Pt-Co/C のみならず、他の電極触媒に対しても適用可能である。今後、三元系や新たな構造の合金触媒を評価する上でも有効な評価方法になりうると言える。さらに、微構造、バルクなどの形態の違いや雰囲気、電位などの劣化要因を整理することにより、本研究手法を他の用途部材の劣化解明に役立つことが期待できる。

## 第6章 総括

PEFC は、次世代自動車用の動力源の第一候補として注目されているが、要求される高い出力密度、高い電圧を得るためには電極触媒として貴金属の Pt を使用する必要がある。PEFC を普及させるためにはコストダウンと耐久性の向上が最重要課題であり、そのためには Pt 使用量を低減させ、さらにその初期性能を長時間維持させることが重要である。こうした背景のもと、PEFC が実際に運転される条件下における電極触媒層の劣化現象を定量的に把握し、低コスト化、耐久性向上につながる可能性を検証することを本研究の大目的とした。この大目的を念頭に、本論文では以下の 3 つの目的を分け、それぞれについて検証を行った。

1. 電位サイクルモードにおいて湿度と  $O_2$  分圧の Pt 凝集劣化に及ぼす影響を検証すること
2. 電位サイクルにともなう触媒金属の溶解量を定量する手法を開発すること。
3. Pt-Co/C について電位サイクルモードでの凝集劣化現象を検証し、Pt-Co の溶解量の定量により Pt-Co/C 触媒の耐久性に関する要因を考察すること。

第 3 章で電位サイクル試験における湿度と  $O_2$  分圧の影響を検証した。これは湿度と  $O_2$  分圧の Pt 凝集に及ぼす影響を切り分けることを目的とした、既報にない新しい取り組みである。湿度の影響の検証では、ECSA が高湿度条件でより早く減少する傾向を示し、液相の水の存在する過飽和条件ではより顕著に減少することがわかった。この ECSA の減少は Pt 凝集に起因し、過飽和条件において Pt 凝集が顕著に起こるため重大なセル特性低下を招くことが明らかになった。また、Pt 凝集現象は電位掃引速度よりも電位サイクル数に依存していることから、電位サイクルによる Pt 表面の酸化・還元反応の繰り返しが Pt 溶解・再析出を加速させることがわかった。一方、 $O_2$  分圧の影響の検証では、 $O_2$  分圧(濃度)を増加させるほど ECSA の減少は加速すること

がわかった。しかし、100 %RH、O<sub>2</sub>での 10000 サイクルの電位サイクル試験後の ECSA の減少傾向は、過飽和条件の 189 %RH N<sub>2</sub>でのそれとよく似た挙動を示したことから、Pt の凝集は、ORR そのものより、ORR により作り出される過飽和条件の影響により Pt 凝集が加速されているものと結論付けた。このように導き出された結論は、負荷変動にともなう運転条件において Pt 凝集がセル平面のフラiddiング部で容易に起こってしまうことを示唆しており、これまでに報告例のない、本研究による新しい知見と言える。本章での検証結果は電極、MEA の開発および Pt 凝集を抑制するための運転方法の指針となりうる。例えば、セルや MEA の開発ではフラiddiングが起こりにくい構造を第一に検討する必要がある、運転方法では電位が低くならない条件を設定することが重要であると言える。

次に、第 4 章で Pt 溶解量の測定を目的とした専用の装置を開発した。この装置において電極面積、電極間距離、シールを改良した。この Pt 溶解量測定方法は既報のものと比較して、より実際のセルに近い部材を使用でき、より実際の運転条件を模擬できることが特徴である。この装置を用いて、フラiddiング部を想定した電位サイクル試験にともなう Pt 溶解量の測定を行った。その結果、電位サイクルにおける低電位の設定値により溶解した Pt の再析出量が変化し、低い値に設定するほど Pt 再析出量が増加することがわかった。これは、電位サイクルの際に電位が低下すると Pt 凝集劣化が加速されることを示唆している。逆に電位サイクルの際、0.6 V 以下に電位を低下させないようにすることにより Pt 凝集現象を抑制することができると言える。また、0.4 ~ 1 V、10000 サイクルの電位サイクル試験での Pt 溶解量測定結果に基づき、溶解した Pt の内訳を概算したところ、仕込み Pt 量の約 3.5 %が溶解し、溶解した Pt のうち約 90 %が再析出による Pt 凝集に寄与していることがわかった。

第 5 章では Pt/C よりも高い ORR 活性が期待されている Pt-Co/C の凝集現象に関する検証を行った。Pt-Co/C に対して過飽和条件で電位サイクル試験を実施した。その結果、Pt/C と比較し 3 つの異なる傾向が認められた。1 つ目は Pt-Co/C のサイクル数にともなう ECSA の減少率が Pt/C よりも小さいことである。これは Pt-Co/C の触媒粒子が初期か

ら大きい粒径をもつことから相対的に減少率が小さくなったと言える。Pt-Co/C と Pt/C の ECSA はサイクル数を重ねながら近づいていき 20000 サイクル以降はほぼ同じ値を示した。2 つ目は ECSA がほぼ同等であったのに反して Pt-Co/C の mass activity が Pt/C の 2 倍程度大きいことである。50000 サイクル後も Pt-Co/C の ORR 活性は Pt/C よりも高く保たれている結果となった。3 つ目は Pt-Co/C の EC-specific activity が 4000 サイクル以降 50000 サイクルまで変化しなかったことである。EC-specific activity は触媒本来の活性を示す指標であるため、この変化は Pt-Co の構造変化によるものであると考察した。電位サイクルにともなう Pt-Co の構造変化をより詳細に検証するため、TEM 観察、電気化学評価、金属溶解量の測定を行った。まず、TEM 観察の回折パターン、格子像、電気化学評価から初期 Pt-Co/C は  $\text{Pt}_3\text{Co}$  金属化合物に近い構造をもち、50000 サイクルの電位サイクル試験後の Pt-Co は Pt シェル、Pt-Co コアのコア・シェル構造に変化していることがわかった。電位サイクルにより Pt-Co がこの構造まで変化してしまうと安定化し、EC-specific activity が一定になったと解釈できる。Pt、Co の溶解量測定により 5000 サイクルで Co の溶解が顕著に起こっており、電位サイクル試験の初期段階で Pt シェル構造を形成していることがわかった。以上の結果から、Co の溶解の際は Pt も溶解し、Pt の再析出、再配列により Ostwald-ripening に従い Pt シェルが形成されるモデルを提案した。

本研究により見出された Pt 凝集現象を加速させる運転条件(湿度、 $\text{O}_2$  分圧)は耐久性を向上させるための運転条件を設定する際に重要な情報であると言える。また、本研究で開発された触媒溶解量測定方法は Pt 使用量を低減させた電極触媒の評価方法として適用でき、コストダウンや耐久性向上を目指した電極触媒を開発するうえで強力なツールになり得るものと確信している。また、Pt-Co/C の溶解・凝集現象に対するモデルは今後の電極触媒層の開発に対して一つの指針になると言える。本研究の成果が PEFC のコストダウン、耐久性向上の一助となり、実用化、商用化に貢献できれば幸いである。さらには本研究手法を劣化解析方法の一例とし、他の電極材料や合金系の構造材料など、他の用途の部材の劣化解明に役立つことが期待できる。

## 謝辞

まず、本研究をまとめるにあたり、立命館大学理工学部・墻内千尋教授に終始懇切なご指導、ご助言、ご鞭撻を賜ったことに対し、心から感謝の意を表します。墻内先生には特に TEM 観察、構造解析を中心に電極触媒の構造変化に関してご指導いただきました。これまで電気化学的なアプローチが中心であった私の燃料電池の研究に、物理的なアプローチを加えることができ、より詳細な解析が可能となりました。本当にありがとうございました。

本研究の主査を受けていただき、論文作成に関して多大なご指導いただきました立命館大学理工学部物理科学科の中田俊隆教授に心より感謝申し上げます。中田先生には本論文の技術的内容に関してのみならず、論文の構成や作文技術についても懇切丁寧にご指導いただきました。特に「論文は未知なる読者にあてて書くもの」とのご指導をいただいたことが印象的で、論文に対する考え方を主観的なものから客観的なものへ変えることができました。このことは、これからの社会人としての業務にも大きく役立つことだと思います。本当にありがとうございました。

また、本研究の副査を受けていただき、お忙しい中、本論文をご精読いただきました立命館大学理工学部物理科学科の城戸義明名誉教授、難波秀利教授に深く感謝申し上げます。物理的観点から多くのご助言をいただき、本研究の結果を深く考察することができました。ありがとうございました。

本研究の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業開発機構 (NEDO)「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発事業」「基礎的・共通的課題に関する技術開発」「水管理によるセル劣化対策の研究」のご委託により実施したものであります。そのプロジェクトリーダーである大同大学・堀美知郎教授には多大なるご助言、ご指導を賜りましたこと深く感謝いたします。また本開発事業における網治登元主任研究員、小上泰司元主査ならびに NEDO 関係者各位、信州大学・村上泰教授、東京電機大学・西川尚男教授に多大なご指導・ご助言をいた

だきましたこと深く感謝の意を表します。

また、上記 NEDO 開発事業の共同研究者であり、燃料電池研究の全般に亘り、長年のご指導、ご助言を賜りました株式会社 KRI 元副社長・森川茂 博士、佐々木達佳執行役員、電気化学デバイス研究室長・松田敏彦 博士、研究を共同で進めていただいた井関洋平主任研究員、研究推進にご協力いただいた株式会社 KRI 関係者各位に心から深く感謝の意を表します。

最後に、本研究を進めるに当たり、温かく見守り、支えてくれた家族に感謝いたします。

## 業績一覧

### 論文目録

- (1) “Effects of operating conditions on durability of polymer electrolyte membrane fuel cell Pt cathode catalyst layer”  
S. Ohyagi, T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki, C. Kaito, Journal of Power Sources, 196 (2011) 3743-3749.
- (2) “Durability of a PEMFC Pt-Co cathode catalyst layer during voltage tests under supersaturated humidity conditions”  
S. Ohyagi, T. Sasaki, Eletctochimica Acta, 102 (2013) 336-341.
- (3) 「Pt 電極触媒の凝集に及ぼすセル運転条件ならびに炭素担体の影響」  
森川 茂、大八木晋輔、塙内千尋、燃料電池, vol.6, No.3 (2007) 22-27.
- (4) 「電極触媒の溶解と凝集に及ぼすセル運転条件の影響の評価」  
大八木晋輔、松田敏彦、井関洋平、中島仁、佐々木達佳  
NEDO「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／基礎的・共通的課題に関する技術開発／水管理によるセル劣化対策の研究（水管理によるセル部品の劣化対策の研究）」平成17年度～平成18年度成果報告書.
- (5) 「第5章 セル劣化」  
西川尚男著, 「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 84-86.
- (6) “Formation of Pt Clusters Covered with Carbon Layer and Origin of the Generation of Electricity”  
A. Kumamoto, S. Ohyagi, C. Kaito, H. Shingu, H. Suzuki, ECS

Transactions, 17 (1) (2009) 431-437.

- (7) “Structural Alteration of Nanostructure Carbon Particles Carrying Pt Clusters in H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Gases”

C. Kaito, R. Ono, R. Sakao, A. Kumamoto, M. Saito, Y. Kimura, S. Ohyagi, Japanese Journal of Applied Physics, 46 (2007) L1141-L1142.

- (8) “Structural Alterations of Carbon Particles in Saturated Water Vapor”

C. Kaito, M. Shintaku, R. Sakao, A. Kumamoto, M. Saito, Y. Kimura, S. Ohyagi, S. Morikawa, H. Suzuki, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 8 (2008) 6588-6591.

- (9) “Electric field effect for Pt particle on carbon particle”, H. Suzuki, H.

Shingu, S. Morikawa, S. Ohyagi, Y. Kimura, M. Shintaku, A. Kumamoto, C. Kaito, ECS Transactions, 5 (1) (2007) 79-87.

## 学会発表目録

- (1)「固体高分子形燃料電池における特性評価およびその劣化解析手法へのアプローチ ―拡散分極定量化への試み―」  
大八木晋輔、松田敏彦、森川茂  
第 45 回電池討論会、国立京都国際会館、11 月/2004.
- (2)「固体高分子形燃料電池における特性評価およびその劣化解析手法へのアプローチ ―運転条件の拡散分極へ与える影響―」  
大八木晋輔、松田敏彦、平瀬辰朗、佐々木達佳、森川茂  
第 46 回電池討論会、名古屋国際会議場、11 月/2005.
- (3)「Pt 電極触媒の溶解と凝集に及ぼすセル運転条件ならびに炭素担体の影響」  
大八木晋輔、佐々木達佳、松田敏彦、井関洋平、中島仁、森川茂、鈴木仁志、塙内千尋  
第 13 回燃料電池シンポジウム、タワーホール船堀、5 月/2006.
- (4)「PEFC 水管理による劣化対策 ―Pt 電極触媒の溶解と凝集に及ぼすセル運転条件の影響―」  
大八木晋輔、佐々木達佳、松田敏彦、井関洋平、中島仁、森川茂、塙内千尋  
第 47 回電池討論会、タワーホール船堀、11 月/2006.
- (5)「PEFC の水管理によるセル劣化対策 ―電位変動条件下における Pt 溶解現象の定量化」  
井関洋平、大八木晋輔、松田敏彦、中島仁、佐々木達佳、森川茂  
第 14 回燃料電池シンポジウム、タワーホール船堀、5 月/2007.

## 記号リスト

記号	名称	単位
$\varepsilon$	理論発電効率, %	%
$\Delta H$	エンタルピー	$\text{kJmol}^{-1}$
$\Delta G$	Gibbs の自由エネルギー	$\text{kJmol}^{-1}$
$\Delta S$	エントロピー	$\text{kJK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$n$	電子数	
$F$	Faraday 定数	$96.48410^6 \text{ Ckmol}^{-1}$
$E_{\text{cell}}$	セル電圧	V
$E_0$	標準起電力	V
$\eta_{\text{act}}$	活性化分極	V
$\eta_{\text{ohm}}$	抵抗分極	V
$\eta_{\text{diff}}$	拡散分極	V
$\eta_{\text{Leak}}$	リークによる電圧低下分	V
$T$	温度, K	K or °C
$R$	気体定数	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$p_{\text{H}_2}$	H <sub>2</sub> 分圧,	kPa
$p_{\text{O}_2}$	O <sub>2</sub> 分圧	kPa
$p^*_{\text{H}_2}$	基準となる H <sub>2</sub> 分圧	kPa
$p^*_{\text{O}_2}$	基準となる O <sub>2</sub> 分圧	kPa
$b$	Tafel スロープ	V
$i$	電流密度	$\text{Acm}^{-2}$
$i_0$	交換電流密度	$\text{Acm}^{-2}$
$\alpha$	電荷移動係数	
$r$	バルク抵抗	$\Omega$
$i_{\text{lim}}$	限界電流密度	$\text{Acm}^{-2}$
$i_{\text{Leak}}$	リーク電流密度	$\text{Acm}^{-2}$

記号	意味	単位
$A$	反応面積	$\text{m}^2$
$k$	反応速度定数	
$C$	反応種の濃度	%
$Q$	H 脱離電荷容量	C
$dV/dt$	掃引速度	$\text{mVsec}^{-1}$
$L$	Pt 塗布量	$\text{mgPtcm}^{-2}$
$t_{\text{Pt}}$	Pt 皮膜の厚さ	nm
$w_{\text{Pt}}$	Pt 溶解量	$\mu\text{gcm}^{-2}$
$w_{\text{Co}}$	Co 溶解量	$\mu\text{gcm}^{-2}$
$M_{\text{Pt}}$	Pt の原子量	g
$M_{\text{Co}}$	Co の原子量	g
$d_{\text{Pt}}$	Pt の密度	$\text{gcm}^{-3}$
$R_f$	電極 $1\text{cm}^2$ あたりの Pt 表面積	$\text{cm}^2\text{cm}^{-2}$

## 参考文献

- 1 高橋武彦著, '燃料電池', 共立出版.
- 2 Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, J. Power Sources, 171 (2007) 558.
- 3 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、燃料電池・水素技術開発部、燃料電池・水素技術開発ロードマップ、2008.
- 4 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、燃料電池・水素技術開発部、燃料電池・水素技術開発ロードマップ、2010.
- 5 J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A1011.
- 6 P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A2256.
- 7 S. Y. Ahn, S. J. Shin, H. Y. Ha, S. A. Hong, Y. C. Lee, T. W. Lim, I. H. Oh, J. Power Sources, 106 (2002) 295.
- 8 E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B96.
- 9 A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 355.
- 10 M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2659.
- 11 G. A. Gruber, R. F. Pascoe, H. R. Kunz, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1219.
- 12 A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B757.
- 13 A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Power Sources, 182 (2008) 39.
- 14 J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao, J. Power Sources, 171 (2007) 331.
- 15 Y. Shao, R. Kou, J. Wang, V. V. Voswanathan, J. H. Kwak, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, J. Power Sources, 185 (2008) 280.

- 
- 16 下井亮一、青山尚志、松永亮、飯山明裕、自動車技術会論文集 40 (5) (2009) 1249.
- 17 W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T. F. Fuller, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1826.
- 18 P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse, *J. Power Sources*, 144 (2005) 11.
- 19 K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (10) (2006) A1955.
- 20 J. Laminie, A. Dicks, 鎚屋治紀訳、「燃料電池システム Fuel Cell Systems Explained」.
- 21 A. Weber, R. Darling, J. Meyers, J. Newman, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, Wiley, New York, 7 (2003) 47.
- 22 M. Watanabe, P. Stonehart, M. Inoue, H. Fukui, K. Miwa, *Chem. Lett.*, (1989) 1441.
- 23 G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, et al., *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 1449.
- 24 T. E. Springer, I. D. Raistrick, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (6) (1989) 1594.
- 25 H. A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M. F. Mathias, B. Sompalli, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, Wiley, New York, 7 (2003) 593.
- 26 K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 48 (1973) 157.
- 27 A. A. Franco, M. Guinard, B. Barthe, O. Lemaire, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5267.
- 28 P. Bindra, S. J. Clouser, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1631.
- 29 X. Wang, R. Kumar, D. J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A225.
- 30 R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1523.
- 31 R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A242.

- 
- 32 B. Merzougui, S. Swathirajan, J. Electrochem. Soc., 153 (12) (2006) A2220.
- 33 C. H. Paik, G. S. Saloka, G. W. Graham, Electrochem. Solid-State Lett., 10 (2) (2007) B39.
- 34 D. C. Johnson, D. T. Napp, S. Bruckenstein, Electrochim. Acta, 15 (1970) 1493.
- 35 P. N. Ross Jr., in: E.E. Petersen, A.T. Bell (Eds.), Catalyst Deactivation, Marcel Dekker, New York, 1987, p. 165.
- 36 R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, J. Power Sources, 163 (2006) 76.
- 37 R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, J. Power Sources, 163 (2006) 76.
- 38 M. Sogaard, M. Odgaard, E. M. Skou, Solid State Ionics, 145 (2001) 31.
- 39 D. A. Stevens, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A770.
- 40 H. Xu, R. Kunz, J. M. Fenton, Electrochem. Solid-State Lett., 10 (1) (2007) B1.
- 41 H. Xu, Y. Song, H. R. Kunz, J. M. Fenton, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A1828.
- 42 F. A. Uribe, T. A. Zawodzinski Jr., Electrochim. Acta, 47 (2002) 3799.
- 43 C. H. Paik, T. D. Jarvi, W. E. O'Grady, Electrochem. Solid-State Lett., 7 (4) (2004) A82.
- 44 A. Z. Weber, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 150 (7) (2003) A1008.
- 45 A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B757.
- 46 A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Power Sources, 182 (2008) 39.
- 47 B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guetaz, F. Maillard, ECS Transactions, 41 (2011) 697.
- 48 W. Bi, T. F. Fuller, J. Power Sources, 178 (2008) 188.

- 
- 49 Z. Nagy, H. You, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3037.
- 50 S. G. Renaldo, W. Lee, J. Stumper, M. Eikerling, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14 (5) (2011) B47.
- 51 S. Kim, J. P. Meyers, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 8387.
- 52 岸本武亮、鎌田浩司、佐藤鉄太郎、第 51 回電池討論会講演要旨集 (2010) 419.
- 53 H. A. Gastgeiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B-Environ.*, 56 (2005) 9.
- 54 L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. Andre, E. Rossinot, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 776.
- 55 M. T. Paffertt, K. A. Daube, S. Gottesfeld, C. T. Campbell, J. *Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 269.
- 56 M. T. Paffett, J. G. Beery, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1431.
- 57 S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriage, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1409.
- 58 T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3750.
- 59 T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 4185.
- 60 F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J. M. Leger, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3431.
- 61 M. T. Paffett, J. G. Beery, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1431.
- 62 E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gozalez, *J. Power Sources*, 160 (2006) 957.
- 63 J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *J. Power Sources*, 184 (2008) 104.
- 64 村林 亮平、平成 17 年度 三重大学工学部物理工学科 卒業論文.

- 
- 65 W. Pearson, International series of monographs on metal and physics and physical metallurgy.
- 66 H. Okamoto, Desk Handbook, Phase diagrams for binary alloys, ASM international.
- 67 V. Jalan, E. J. Taylor, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2299.
- 68 N. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1591.
- 69 V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11970.
- 70 U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Sherrer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, Electrochim. Acta, 47 (2002) 3787.
- 71 渡辺政廣、「高温運転メタノール直接型燃料電池の開発」、平成16年 CREST 成果報告書.
- 72 W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, Wiley, New York, 2 (2003) 465.
- 73 K. Jayasayee, J.A.R.V. Veen, T.G. Manivasagam, S. Celebi, E.J.M. Hensen, F.A. de Bruijn, Appl. Catal. B-Environ., 111-112 (2012) 515.
- 74 M.K. Jeon, P.J. McGinn, Electrochim. Acta 64 (2012) 147.
- 75 S. Hidai, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Harada, M. Ohshima, Y. Nakamori, T. Aoki, J. Power Sources, 196 (2011) 8340.
- 76 S. Chen, H. A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada, Y. Shao-Horn, J. Electrochem. Soc., 157 (1) (2010) A82.
- 77 L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guetaz, J. Andre, E. Rossinot, J. Electrochem. Soc., 157 (12) (2010) B1887.
- 78 L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guetaz, J. Andre, E. Rossinot, Electrochim. Acta 56 (2011) 10658.
- 79 L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. Andre, E. Rossinot, Electrochim. Acta, 56 (2010) 776.
- 80 Y. Hoshi, T. Yoshida, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochim. Acta, 56 (2011) 5302.

- 
- 81 Y. Hoshi, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 268.
- 82 H. W. Pickering, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 7.
- 83 H. W. Pickering, Y. S. Kim, *Corros. Sci.* 22 (1982) 7.
- 84 H. W. Pickering, *Corros. Sci* 23 (1982) 10.
- 85 M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4310.
- 86 Y. Hoshi, R. Ozawa, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.* 65 (2012) 512.
- 87 H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3629.
- 88 V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nature Mater.* 6 (2007) 241.