

論文題目：固体高分子形燃料電池のアノードに起因する電池劣化に関する研究

本論文は、固体高分子形燃料電池(PEFC)のアノードに起因する電池劣化に関する研究をまとめたもので、8章から構成されている。PEFCは、水素と酸素を用いて化学エネルギーを電気エネルギーに変換する発電機であり、排熱を有効活用することができるコジェネレーションシステムとして知られている。しかし、PEFCは長期間の発電によりセル電圧が低下していくことが観測されている。中でもアノード劣化については不明な点が多い。そこで本論文では、PEFCの劣化について、主にアノードに関わる劣化とその影響について研究した結果をまとめた。

第1章は緒論であり、PEFCの構成や劣化要因について解説している。また、本研究の背景と目的を述べている。

第2章は実験方法を記載しており、特に本研究で定められたCO耐性評価手法やアノード劣化加速試験方法が記載されている。

第3章では、CO及び酸素がアノードのCO耐性低下に与える影響について評価している。CO及び酸素がアノードに存在する条件では、アノードが劣化してCO耐性が低下することが観測された。CO濃度が高いほどCO耐性低下度が顕著となり、またアイオノマー分解に起因する、PEFCセルからのフッ化物イオン排出量が増加することが観測された。一方で、酸素が存在しない条件では、COが存在してもアノード劣化は観測されなかった。以上から、カソードから高分子電解質膜を介して透過した酸素や、COを除去するためにアノードに供給された微量酸素が、アノードで酸素還元反応(ORR)を生じることで過酸化水素(H₂O₂)を生成し、H₂O₂によってアイオノマーが劣化することでアノード触媒上の三相界面が減少してCO耐性が低下することが見出された。

第4章では、アノードにCOと酸素が存在する条件で、電流密度を変えたときのCO耐性の低下について評価している。また、ガス供給方法を変化した時のアイオノマー及び高分子電解質膜劣化について検討している。電流密度が低いほどCO耐性の低下が顕著となった。また電流密度が400 mA cm⁻²では、アノード触媒上でのCOの吸着と脱離が繰り返し生じることでセル電圧の振動が観測され、このときCO耐性低下度は、開回路時や200 mA cm⁻²で発電した時のCO耐性低下度と比較して小さかった。COストリッピングボルタモグラムから、アノード電位が低いほどCO吸着量が多いことが観測された。電流密度が小さいほどアノード電位が低くなり、その結果アノード触媒上のCO吸着量が多くなることによって触媒の有効反応面積が小さくなり、H₂O₂生成量が増加し、アイオノマー劣化が顕著となることでCO耐性が低下していることが見出された。400 mA cm⁻²の発電時にCO耐性低下が比較的抑制された原因としては、アノード触媒上でCOが吸着している時間が短いため、触媒の有効反応面積は比較的維持されており、その結果H₂O₂量は還元されることで少なくなったことが示唆された。また、第3章で示した、CO濃度が高いほどCO耐性低下度が大きくなることに

についても、CO 濃度が高いほど触媒上の CO 吸着量が多くなることが CO ストリッピングボルタモグラムから確認できた。以上の結果から、アノード触媒に吸着している CO 量が多いほどアノードで H₂O₂ 生成量が増加し、アイオノマー劣化が顕著となることで CO 耐性が低下していることを見出した。また、CO の有無と酸素の供給方法を変えることによって、アイオノマーや高分子電解質膜の劣化が異なることが示唆された。

第 5 章では、ガス流量やガス組成が電流分布とセル電圧に与える影響を評価している。カソードに供給する空気の流量を変化させることで電流分布が変化し、それによってアノード電位が上昇することが観測された。アノード及びカソードは、電流分布が変化することによって、互いの電位に影響を与えることが示された。アノードに CO を供給した試験では、CO がアノードガス上流から順番に吸着していくことが電流分布の変化から観測された。また、CO 吸着によってアノード電位が貴にシフトするだけでなく、電流分布の変化によってカソード電位が卑にシフトし、その結果セル電圧が低下することがわかった。

第 6 章では、アノード触媒である Pt-Ru/C 触媒上での H₂O₂ 生成量について、触媒中の Ru 含有量の影響を評価している。Pt/C 触媒及び PtRu_x/C(x = 0.3, 0.5)触媒は、0.1 V vs. SHE 以下で H₂O₂ 生成率の増加が観測された。これは、0.1 V 以下で水素が触媒に吸着するため、H₂O₂ が還元され難くなり、その結果 H₂O₂ が増加している。一方で、PtRu_x/C(x = 1.0, 1.5, 2.0)触媒については、いずれの電位でも H₂O₂ 生成率はほとんど変化しないことが観測された。これは 0.1 V 以下でも H₂O₂ が Ru 上で還元されるためであることが見出された。Pt/C 触媒及び PtRu_x/C(x = 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)触媒を PEFC セルのアノードに適用して OCV 試験を実施したところ、Ru 量が多い触媒を適用したセルからは、フッ化物イオン排出量が少ないことがわかった。以上の結果から、PtRu_x/C 触媒は Ru 含有量が $x \geq 1$ であれば H₂O₂ 生成量は少なく、高分子電解質膜劣化を抑制できることがわかった。一般に PtRu_x/C 触媒は CO 耐性が高いことから、都市ガスや LP ガスを改質して燃料として使用するエネファームのアノード触媒として使用されるが、本結果から、純水素を燃料とする燃料電池システムにおいても、アノード触媒として PtRu_x/C 触媒を使用することで、高分子電解質膜劣化を抑制し、PEFC を高耐久化とすることが示された。

第 7 章では、カソードにおける水素発生について評価している。カソード電位が極端に低下して 0.1 V より低くなると、アノードからカソードへの水素ポンプが発生することが観測された。カソードの白金酸化物を還元する電池回復操作を実施する際は、カソード電位を 0.1 V を下回らないように制御することが、水素の有効活用の上で重要であることがわかった。

第 8 章では結論であり、本論文で得られた成果について要約している。本論文で、CO 吸着量や酸素の影響でアノードのアイオノマー劣化が加速し、CO 耐性が低下することがわかった。また、アノード分極はカソード分極と比較して小さく、セル電圧に

与える影響は小さいと考えられるが、アノードが劣化することによって電流分布が変化し、電流分布が変化することでカソード電位が低下し、その結果セル電圧を顕著に低下させることがわかった。アノード劣化を抑制することが PEFC の高耐久化に対して重要な効果があることがわかった。

参考文献

- S. J. Lee, S. Mukerjee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **44**, 3283 (1999).
- G. Bender, M. Angelo, K. Bethune, R. Rocheleau, *J. Power Sources*, **228**, 159 (2013).
- J. Zhang, T. Thampan, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A765 (2002).
- M. Inaba, M. Sugishita, J. Wada, K. Matsuzawa, H. Yamada, A. Tasaka, *J. Power Sources*, **178**, 699 (2008).
- NEDO 技術開発ロードマップ(家庭用燃料電池)
<http://www.nedo.go.jp/content/100871973.pdf>
- NEDO 技術開発ロードマップ(業務用・産業用燃料電池)
<http://www.nedo.go.jp/content/100871974.pdf>
- NEDO 技術開発ロードマップ(FCV・移動体)
<http://www.nedo.go.jp/content/100871975.pdf>
- R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Shiroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
- D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, M. E. Tisack, *J. Power Sources*, **131**, 41 (2004).
- W. Schmittinger, A. Vahidi, *J. Power Sources*, **180**, 1 (2008)
- A. Hakenjos, H. Muentner, U. Wittstadt, C. Hebling, *J. Power Sources*, **131**, 213 (2004).
- M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1509 (2006).

- H. Uchida, K. Izumi, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21924 (2006).
- H. A. Gasteiger, N. M. Marković, P. N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem.*, **99**, 8290 (1995).
- P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 97 (1975).
- T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **158**, 1222 (2006).
- M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A474 (2004).
- W. Liu, D. Zuckerbrod, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1165 (2005).
- T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Takasu, *Electrochemistry*, **78**(1), 36 (2010).
- F. A. de Bruijn, V. A. T. Dan, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells*, **8**, 3 (2008).
- M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **51**, 5746 (2006).
- D. Kurniawan, H. Arai, S. Morita, K. Kitagawa, *Microchem. J.*, **106**, 384 (2013).
- S. Shironita, T. Sakai, M. Umeda, *Electrochim. Acta*, **113**, 773 (2013).
- Y. Tsutusmi, S. Ono, M. Eguchi, *Electrical Engineering in Japan*, **172**, 10 (2010).
- T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2620 (2000).
- F. Hajbolouri, B. Andreaus, G. G. Scherer, A. Wokaun, *Fuel Cells*, **4**, 160 (2004).
- U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).