

Pt 担持硫酸化ジルコニアカソードの高電位耐性

鈴木 裕一・石原 顕光・光島 重徳・太田 健一郎

横浜国立大学大学院 工学研究院
240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

High voltage stability of Pt supported sulfated-ZrO₂ cathode for PEFC

Yuichi Suzuki, Akimitsu Ishihara, Shigenori Mitsushima, and Ken-ichiro Ota

Chemical Energy Laboratory, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501

The high voltage stabilities of Pt/sulfated-ZrO₂ and Pt/C electrocatalysts for a cathode of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have been investigated using a constant cell voltage method. The cell performance, the electrochemical surface area (ESA) of Pt, and the cell resistance of the cells with Pt/sulfated-ZrO₂ and Pt/C cathodes were measured after the cell voltage was kept at the constant voltage of 1.3 V. The severe degradation of the cell performance was observed on the Pt/C cathode. On the other hand, the cell performance and ESA of the Pt/sulfated-ZrO₂ cathode hardly deteriorated with holding the cell voltage of 1.3 V for 120 min. It was clarified that the Pt/sulfated-ZrO₂ had sufficiently higher voltage stability and might be a candidate for a stable cathode at high potential for PEFC.

Key words: Polymer electrolyte fuel cells, Catalyst degradation, Catalyst support corrosion, Metal oxide support, Sulfated zirconia

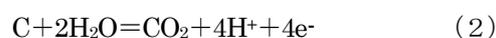
1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFCs) は、化学エネルギーを高効率で電気エネルギーへ変換できる発電装置として期待されている[1]。しかし、実用化に際して、解決しなければならない問題も多い。PEFC では、Pt 微粒子をカーボンブラック担体に高分散担持した電極触媒を、アノードとカソードともに用いている。そのうち、カソードでの Pt 担持カーボン触媒の劣化は深刻であり、電池 (セル) の長寿命化を妨げる主因となっている[2-4]。Pt 担持カーボン触媒では、まず、Pt 微粒子自体が酸性電解質中においてセルの電圧変動により凝集する[5, 6]。Pt 微粒子の凝集により反応表面積が減少し、過電圧の増大が生じ、セル性能が低下する。その凝集を防止するために、Pt の合金化、Au クラスタによる修飾などによる Pt 微粒子の安定化が検討されている[7-9]。

一方、Pt 微粒子の担体であるカーボンブラックの酸

化・消失によって Pt 粒子の凝集が加速され、それに伴いセル性能の低下が起こる。そのため、カーボンブラックの劣化に対しても研究が行われている[10-15]。

炭素の CO₂ への酸化反応は化学酸化と電気化学酸化があり、それぞれ次式で表される。



(1) 式が炭素の化学酸化である。熱力学的には室温でも自発的に進む反応であるが、100°C以下ではほとんど起こらない。しかし、100°C以上では、Pt 粒子を担持させた場合には、その Pt 粒子が触媒として働き、カーボンは乾燥空气中で酸化消失してしまう[10, 11]。

酸性電解質中で炭素は水と反応し、電気化学的に(2)式にしたがって酸化する。この反応の標準電極電位 (SHE 基準) は 25°C で 0.207 V、80°C では 0.161 V、150°C では 0.104 V である。熱力学的には炭素はこれらより高い電位で酸化するが、80°C では PEFC で酸素還元

反応が進行する 0.9 V vs. RHE (Reversible Hydrogen Electrode) 以下の電位域における反応速度は遅く、炭素の消耗は無視できる程度である。しかし PEFC の起動/停止時には、カソードは 1.0 V vs. RHE 付近の開回路電圧に保持される。またアノードへの H₂ 供給時に、カソードの電位が過渡的に開回路電圧以上の 1.2–1.5 V vs. RHE にまで上昇するというメカニズムも報告されている[16, 17]。このような高電位では炭素は容易に酸化され、セル性能は急激に低下する。セルの運転モードの制御による劣化の低減も検討されているが、負荷変動の激しい自動車用などに対しては困難である。

さらに将来、PEFC が高性能化するにしたがって、ますますカーボンブラックにとっての環境は厳しくなると考えられる。作動温度を 100°C 以上へ高温化することにより、触媒の高活性化、高イオン伝導、排熱利用の高効率化など様々なメリットが期待されるため、100°C 以上で使用できる電解質膜の開発が盛んである[18]。高温化はカーボンブラックの酸化速度の増大につながる[10, 11]。また、ガス拡散性を向上させるためには、触媒層の薄膜化が有効であるが、それには担体への Pt 担持率の増加が必要である[19]。しかし、Pt を高担持させるほど、Pt の触媒作用により、カーボンブラックの酸化は加速される[11, 12]。

カーボン担体の耐酸化性を高めるために、カーボンブラックの黒鉛化や、表面が安定なグラフェンシートで構成されるカーボンナノチューブの利用が検討されている[7, 20, 21]。しかし、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) をモデル電極として用いた研究で、Pt 触媒を担持していない状態でも、酸性溶液中で 1.0 V vs. RHE に保持すると、グラフェンシート表面が酸化されてしまうことが報告されている[14, 22]。この電位は PEFC の開回路電圧にほぼ等しく、カーボン担体は PEFC の作動環境下で、本質的に不安定で酸化・消失が避けられないと言える。したがって、より安定な触媒を作製するためには、カーボン担体に変わる新たな担体材料の開発が必要である。

耐酸化性を持つ担体として Ti₄O₇ や Indium tin oxide (ITO) のような金属酸化物の利用が提案されている[23-25]。カソード触媒は、酸化雰囲気曝されるので、酸化物は安定な担体として有望である。しかし、PEFC は酸性の電解質膜を用いるため、酸化物は本質的に溶解しやすい。筆者らは特に、バルブメタル (Ti, Zr, Ta, Nb 等) の酸化物の高い耐食性に着目した。バルブメタルは、

表面に強固な不動態酸化皮膜を形成することで、酸性溶液中でも高い耐食性を示す[26]。

電極触媒は、高い電子伝導性が必要である。したがって、触媒担体も高い電子伝導性が必要であると考えられる。しかし、バルブメタルの酸化物の多くは、2 eV 以上のバンドギャップを持つ絶縁体であり電子伝導性に乏しい。しかし、電極触媒としては、表面に触媒を担持した状態で電子伝導性を示せばよいので、金属酸化物担体上に担持する Pt 微粒子の量を増加することで、電子伝導度が確保できる可能性がある。筆者らは最近、Pt を 53wt% 担持した硫酸化ジルコニア (Sulfated-ZrO₂) が PEFC 用電極触媒として十分な電子伝導性を持つことを示した。さらに、プロトン伝導性を持つ硫酸化ジルコニアを担体として利用することにより、触媒層中のプロトン伝導度を向上させ、電解質イオノマーの低減につながる可能性があることを報告した[27]。

本研究では、Pt を担持した硫酸化ジルコニア (Pt/S-ZrO₂) 触媒の PEFC 用カソード触媒への応用を検討するために、特に高電位における安定性について、Pt/C 触媒との比較を行った。電極触媒の劣化加速試験では、周期的な電位の変動 (電位サイクル) による劣化試験と、開回路電位以上の高電位での保持による劣化試験が用いられる[6-9, 12, 28]。しかし、電位サイクル試験では、Pt 自身の溶解・析出による凝集も加速されるため、担体みの安定性の評価は困難である。そこで、本研究では特に担体の高電位における安定性を調査するために、セル電圧を開回路電圧よりも高い電圧に保持する劣化加速試験を行った。担体の安定性はセルの発電特性の劣化より評価した。セルの発電特性の劣化を引き起こす要因として、Pt 触媒の反応表面積の減少、触媒層と電解質膜との接触抵抗や電解質膜抵抗などの電気抵抗の和 (本稿ではこれをセル抵抗と呼ぶ) の増加、酸素ガスの供給や生成水の排出など物質移動の阻害の増加等が考えられる。これらの要因を分離して評価するために、Pt 反応表面積、セル抵抗を測定した。さらに、膜電極接合体 (MEA) の断面 SEM 観察を行った。得られた知見に基づき、セルの発電性能と担体の安定性の関係についても議論した。

2. 実験方法

2. 1 膜-電極接合体 (MEA) 作製及びセル発電条件

Pt/S-ZrO₂触媒は噴霧反応法により S-ZrO₂粉末[ca. 80 m²g⁻¹ (BET), WAKO Pure Chemical Industries]に Pt を担持して調製した[27]。Pt 担持率は触媒を王水に浸漬し Pt を溶解させ、ICP-AES (SPS 3000, Seiko Instruments) を用いて Pt 濃度を測定して求めた。調製した触媒の分析には FE-SEM (JSM-7700F, Joel)、XRD (XRD-6000, Shimadzu) を用いた。

調製した Pt/S-ZrO₂ と 47 wt% Pt/C 触媒[Pt 平均粒子径: 2.1 nm (TEM 像による評価), Tanaka Kikinokogyo]を用いて燃料電池用電極を作製した。まず、カーボンペーパー(TGP-H-090, Toray) 上にカーボンブラック(Denka Black, Denkikagaku Kogyo) と FEP (Fluoro Ethylene Propylene; ND-1, Daikin) を混合してバーコーターを用いて塗布した後、熱処理を行うことにより撥水処理したガス拡散層(GDL)を作製した。次いで、Nafion[®]イオノマー (EW=1100, Aldrich) を、Pt/S-ZrO₂ 及び Pt/C に、それぞれイオノマーと担体が 0.6 : 1 及び 1 : 1 の重量比になるように添加した。それらを、バーコーターを用いて GDL 上に塗布し、Pt/S-ZrO₂ 電極及び Pt/C 電極を作製した。GDL 上の触媒の塗布面積 (セルの電極面積) は 4 cm² とし、Pt 使用量はいずれの電極も 0.4 mg-Pt cm⁻² とした。

Pt/S-ZrO₂ 電極と Pt/C 電極を用いて 2 つの MEA を作製した。1 つは Pt/S-ZrO₂ 電極をカソードに、Pt/C 電極をアノードに用いた。これを Pt/S-ZrO₂ カソードセルと呼ぶことにする。もう 1 つはアノード・カソードともに Pt/C 電極を用いた。これを Pt/C カソードセルと呼ぶことにする。アノードとカソードの電極で Nafion[®] 112 を挟み、135°C、90 秒間、ホットプレスして MEA を作製した。単セルの発電試験は 80°C、大気圧下で行い、加湿した H₂ (RH100%) / O₂ (RH50%) ガスを 100/60 cm³ min⁻¹ で供給した。

2. 2 電気化学評価法及び劣化加速試験

単セルのカソード側の Pt/S-ZrO₂ 電極及び Pt/C 電極の電気化学的特性を調べるために、Cyclic Voltammogram (CV) を測定した。CV 測定の間、カソードには N₂ ガス、アノードには H₂ ガスをパージしておき、そのアノードを対極および参照極とした。参照極の電位は可逆水素電極 (RHE) とほぼ等しいとした。0.08-0.9 V の電位範囲を、50 mV s⁻¹ で走査した。Pt の電気化学反応表面積 (Electrochemical Surface Area: ESA) は CV における

0.08-0.4 V の電位範囲の吸着水素酸化電気量 (Q_{ad}) から次式を用いて算出した[5]。

$$ESA (cm^2) = \frac{Q_{ad} (\mu C)}{210 (\mu C \cdot cm^{-2}) \times 0.77} \quad (3)$$

発電中の各電流密度におけるセル抵抗はカレントインタラプター法により測定した。セル抵抗は電解質と電極の電気抵抗や触媒層とガス拡散層の接触抵抗など、反応抵抗や物質移動抵抗以外の電気抵抗の和となる。

劣化加速試験は、以下の手順で行った。まずセルの初期特性として発電特性、ESA、セル抵抗を測定した。次いで、開回路状態から、セル電圧を 1.3 V に変化させ 10 分間保持した。10 分間の保持後、発電特性、ESA、セル抵抗を測定した。測定後すぐさま、再びセル電圧を 1.3 V に 10 分間保持し、その後、発電特性、ESA、セル抵抗を測定した。1.3 V に保持した時間を積算し、電位保持時間とした。電位保持時間 20 分後は、電位保持時間が 120 分になるまで、20 分間隔で発電特性、ESA、セル抵抗を測定した。劣化加速試験のガス供給速度や温度などの条件は発電試験と同じである。

さらに、劣化試験前後での触媒層の変化を調べるために、SEM (SM-200, Topcon) により MEA の断面を観察した。

3. 結果と考察

3. 1 Pt/S-ZrO₂ 触媒のキャラクタリゼーション

噴霧反応法により調製した Pt/S-ZrO₂ 触媒の Pt 担持率は ICP-AES 測定の結果、60wt% であった。Pt/S-ZrO₂ 触媒の FE-SEM 像を Fig. 1 に示す。50 nm 程度の硫酸化ジルコニア粒子表面に Pt のナノ粒子が分散して担持

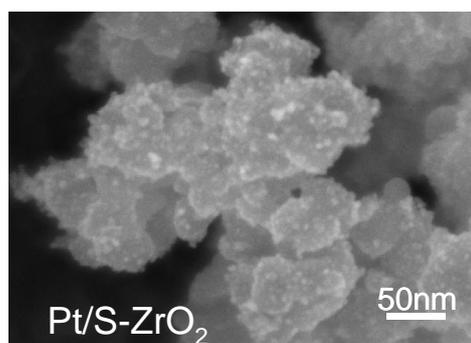


Fig. 1. FESEM image of Pt/S-ZrO₂ particles.

されている。XRD パターンから Scherrer の式を用いて算出した Pt 粒子の結晶子径は 8 nm であった。Pt/C 触媒の Pt 粒子径は約 2.1 nm であることから、Pt/S-ZrO₂ 触媒の Pt 粒子径は Pt/C 触媒よりも約 4 倍大きい。いずれの Pt 粒子も球状であると仮定すると、球体の体積、表面積、密度 (ρ) の関係から、粒子の重量当たりの面積 (S_w) と粒子サイズ (R) の間には次のような関係が成り立つ。

$$S_w = \frac{6}{\rho \cdot R} \quad (4)$$

よって同じ質量の Pt では、Pt/S-ZrO₂ 触媒の表面積は Pt/C 触媒の 1/4 程度であると考えられる。

3. 2 劣化加速試験

作製した 2 つの H₂-O₂ セルの開回路電圧はいずれも 1.0 V 程度であった。したがって、セル電圧を開回路電圧以上の 1.3 V に保持する劣化加速試験では、発電セルのアノードで還元反応が、カソードで酸化反応が進行することになる。セルのアノードでの還元反応は、水素発生反応 (HER) であると考えられる。Fig. 2 に、開回路状態から 1.3 V に電圧を変化させ、10 分間保持した時の Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極の酸化電流の経時変化を示した。1.3 V に電圧を変化させた直後は、瞬間的に最大で Pt/C 電極において約 0.6 A cm⁻² のアノード電流が流れた。このアノード電流の大部分は、電気二重層の充電と Pt の表面酸化物形成によるものと考えられる。アノード電流密度は密度は、1 秒後には 20 mA cm⁻² 以下に急速に減衰し、2 分後には Pt/C 電極で約 6 mA cm⁻²、Pt/S-ZrO₂ 電極で約 0.1 mA cm⁻² で一定となった。この定常酸化電流は、担体等の酸化反応に基づくファラデー電流であると考えられる。2 回目以降の 1.3 V の電圧保持において流れた電流もほぼ同じであった。

ここで、1.3 V に制御しているのはセル電圧であり、それは発電セルのアノード電極の HER 過電圧とカソード電極での反応過電圧を含んでいる。カソード電極での反応を検討するためには、セル電圧ではなく、カソード電極の電位で議論することが必要である。そのためには、セル電圧を 1.3 V に保持した時の HER 過電圧が見積もればよい。アノード電流がより大きく流れた Pt/C カソードセルにおいても、1.3 V に保持した 1 秒後には、20 mA cm⁻² 以下の電流密度であった。そこで大きく見積もって、セルに 100 mA cm⁻² の電流を流した場合の HER

過電圧を見積もった。Pt/C 電極をアノードとカソードに用いたセルのアノードとカソードのいずれにも飽和加湿の H₂ ガスを供給し、100 mA cm⁻² の電流を流した。このときセルのアノードで HER、カソードで水素酸化反応が進行するため、そのセル電圧は、HER と水素発生反応の過電圧の和に相当する。実際のセル電圧は 10 mV であった。したがって、HER 過電圧は少なくとも 10 mV 以下である。したがって、セル電圧を 1.3 V に保持した時の HER 過電圧は 10 mV 以下であり、セル電圧はほぼ可逆水素電極を基準としたカソード電極の電位 (1.3 V vs. RHE) に等しいとみなすことができる。

Fig. 2 から明らかのように、Pt/C 電極で Pt/S-ZrO₂ 電極より 10 倍以上大きな酸化電流が定常的に観測された。1.3 V の電位保持において、定常的に流れる酸化電流の原因としては担体材料の酸化、GDL 中のカーボンの酸化、クロスオーバーでアノード電極側から透過した水素の酸化、さらに、水からの酸素発生反応 (80°C での標準電極電位が 1.18 V vs. RHE) も起こりうる。しかし、Pt/C 電極と Pt/S-ZrO₂ 電極では、担体は異なるが、触媒は共通の Pt であり、電解質膜も同じなので、GDL 中のカーボンの酸化、クロスオーバーによる水素酸化や酸素発生反応に対する条件は同等である。したがって、酸化電流の違いは担体の違いに基づくものであり、Pt/C 電極における酸化電流は、担体であるカーボンブラックの酸化によると推察される。

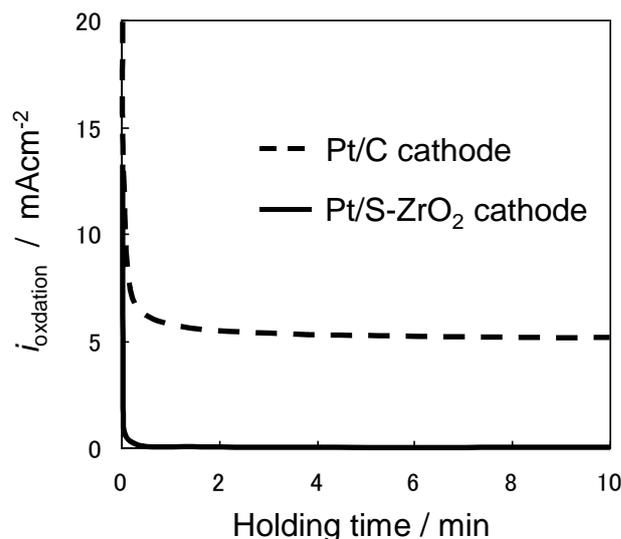


Fig. 2. Anodic current densities of the Pt/S-ZrO₂ and the Pt/C electrodes after the cell voltage was changed from OCV to 1.3 V. Pt loading of both electrodes is 0.4 mg cm⁻². H₂ (RH100%) / O₂ (RH50%) = 100/60 ml min⁻¹. $\theta=80^\circ\text{C}$ and $p_{\text{H}_2}=p_{\text{O}_2}=\text{ambient pressure}$.

3. 3 セルの発電特性の低下

Fig. 3 に Pt/C 電極及び Pt/S-ZrO₂ 電極をカソードとする単セルの初期特性と、1.3 V での電位保持時間 80 分後、120 分後の発電特性をそれぞれ示した。初期特性において Pt/S-ZrO₂ カソードセルは、Pt/C カソードセルより、0.3 A cm⁻² 以上の電流密度域で 40 mV 程度性能が低い。この電流密度域は Tafel 領域である。この過電圧の差と ESA の違いとの相関を考える。まず、アノードでの水素酸化反応の反応速度は十分に速く、その過電圧の電流依存性は無視することができる[29]。そのとき過電圧の変化の原因としては酸素還元反応のみを考えればよいことになる。したがって、ESA が S₁ から S₂ に変化した場合の過電圧 η の変化 Δη は

$$\Delta\eta = b \log \left(\frac{S_2}{S_1} \right) \quad (5)$$

で与えられる。ここで b は酸素還元反応のターフェルスロープであり、次式で与えられる。

$$b = 2.303 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (6)$$

ここで、R は気体定数 (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)、T は絶対温度 (K)、α は移動係数 (0.5)、n はみかけの反応電子数 (2)、F はファラデー定数 (96485 C mol⁻¹) であり、b は 80°C のとき低電流密度で 70 mV dec⁻¹ となる。Pt の粒子径の差から想定される Pt/S-ZrO₂ と Pt/C の反応表面積の比は 1 : 4 である。この差によって生じる過電圧の増加は (5) 式より、40mV となる。この値は、Pt/C カソ

ードセルと Pt/S-ZrO₂ カソードセルの初期特性の差と一致し、初期特性の電圧差は Pt 粒子径の差に起因したものであると考えられる。

Fig. 3 から明らかなように、Pt/C カソードセルでは電位保持時間とともにセル性能が大きく低下した。Pt/C カソードセルのセル電圧は、特に高い電流密度において大きく低下し、80 分の電位保持において、0.5 A cm⁻² 以上の電流密度では Pt/S-ZrO₂ カソードセルの発電特性を下回った。一方、Pt/S-ZrO₂ カソードセルは 80 分の電位保持において、初期特性からのわずかな低下が観察された

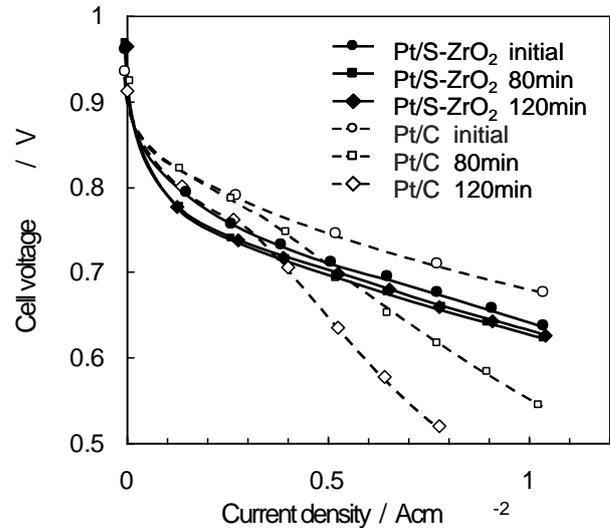


Fig. 3. Time variation of the cell performance of single cells with the Pt/S-ZrO₂ and the Pt/C cathodes during the cell voltage was kept at 1.3 V. Cell condition is equal to Fig. 2.

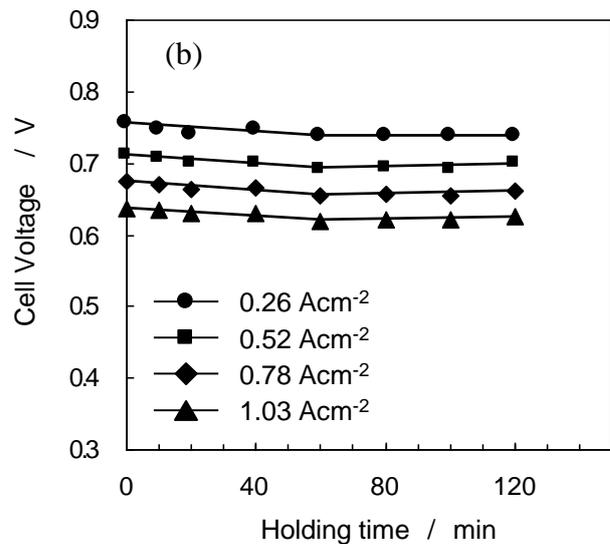
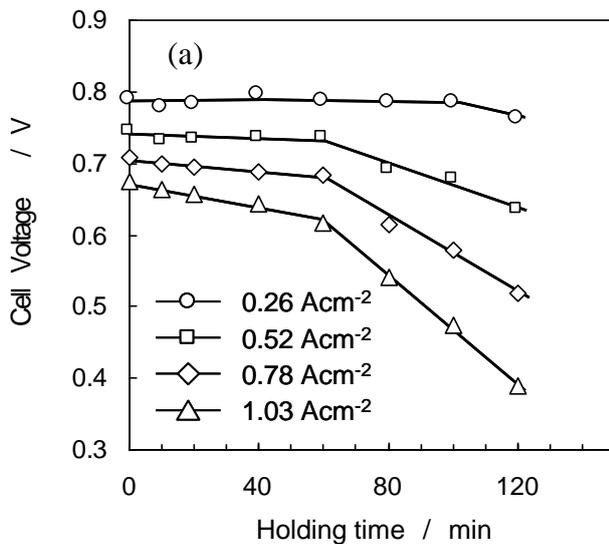


Fig. 4. Dependence of the cell voltage on the holding time of the cell voltage at 1.3 V. Conditions of the cell operation is the same as that shown in Fig. 2.

Fig. 4. Dependence of the cell voltage on the holding time of the cell voltage at 1.3 V, (b) Pt/S-ZrO₂ cathode. Cell condition is equal to Fig. 2.

が、その後 120 分までほとんど変化がない。

いくつかの電流密度におけるセル電圧の経時変化を、Fig. 4 に示した。Pt/C カソードセルのセル電圧は、電流密度が高い方が短い保持時間から低下が開始し、低下の程度が大きい。また、セル電圧低下の傾向は、60 分を境に変化した。60 分までは 0.78 A cm^{-2} 以上の電流密度でセル電圧が徐々に低下した。60 分以降では 0.52 A cm^{-2} 以上の電流密度でセル電圧は急激に低下した。最終的に 120 分になると、 0.25 A cm^{-2} の低電流密度でも僅かにセル電圧の低下が観察された。最も低下の激しい 1.03 A cm^{-2} での電圧低下速度は 0–60 分の範囲では 0.8 mV min^{-1} であったが、60–120 分では 3.7 mV min^{-1} と約 5 倍に増加した。

一方、Pt/S-ZrO₂ カソードセルでは 60 分まで、全ての電流密度域で、僅かにセル電圧が低下したが、Pt/C カソードセルに比べればその変化は小さかった。また 60 分以降ではセル電圧は安定し、120 分まで低下しなかった。 1.03 A cm^{-2} での劣化速度は 0–60 分で 0.3 mV min^{-1} であり、それ以降は 0 mV min^{-1} であった。Pt/C カソードセルと比較して、Pt/S-ZrO₂ カソードセルは、1.3 V の定電位保持において、はるかに高い安定性を示すことが分かった。

3. 4 Pt 反応表面積 (ESA)

セル電圧低下の要因の 1 つとして、Pt 反応表面積の低下が考えられる。Pt 反応表面積の変化を CV 測定により、評価した。Fig. 5 は 1.3 V での電位保持時間の経過に伴う (a) Pt/C 電極、(b) Pt/S-ZrO₂ 電極の CV である。初期には Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極とも典型的な Pt の CV の挙動 (低電位での水素吸着脱離及び高電位での Pt 酸化物の形成と還元反応) を示した。CV では、Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極とも、Pt の電気化学的特性以外のピークは見られなかった。水素酸化電流量から算出した Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極の初期の ESA はそれぞれ $208 \text{ cm}^2\text{-Pt cm}^{-2}$ 及び $65 \text{ cm}^2\text{-Pt cm}^{-2}$ であり、Pt/S-ZrO₂ カソードの ESA は Pt/C カソードの 1/3.2 であった。これは Pt/S-ZrO₂ 電極の Pt 粒子径が大きく、Pt の重量当たりの表面積が小さいためである。またその比は、前述の Pt 粒子径の違いから見積もられる 1/4 に近く、セルの初期特性の違いが Pt 粒子径の違いに基づくことを支持している。

また Pt/S-ZrO₂ 電極の CV は、Pt/C 電極に比べ電気二

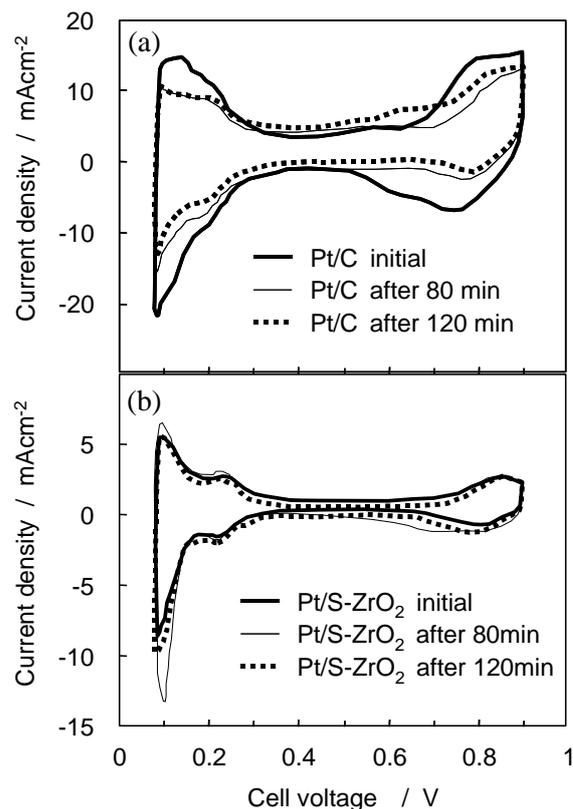


Fig. 5. Time change of the cyclic voltammograms of (a) Pt/C and (b) Pt/S-ZrO₂ electrodes during the degradation test.

重層の充放電電流が小さく、水素吸脱着のピークも鋭く、Bulk-Pt に近い。これは Pt/C 電極では Pt 以外にカーボン担体の電気二重層容量が大きいのにに対し、Pt/S-ZrO₂ 電極では ZrO₂ 担体の電気二重層容量が小さいためであると考えられる。Fig. 5(a) に見られるように、Pt/C 電極では電位保持時間とともに水素吸着脱離電流と Pt 酸化物形成及び還元電流が減少した。それに対して、Fig. 5(b) の Pt/S-ZrO₂ 電極では 120 分までに電流値や CV 形状の変化はほとんど見られなかった。

Fig. 6 に各カソードの水素脱離電流量から算出した ESA の経時変化を比較した。相対的に比較するために、ESA の変化は劣化試験前の初期値に対する割合で示した。Pt/S-ZrO₂ 電極では ESA は保持時間によらず、ほとんど変化しない。これは、Pt/S-ZrO₂ 電極では Pt 微粒子が 1.3 V の電位保持でも凝集せず、安定であることを示している。この Pt 微粒子の安定性は Pt/S-ZrO₂ カソードセルの発電特性が 1.3 V の電位保持でも低下しないことを保証する一要因である。

一方、Pt/C 電極の ESA は電位保持時間 10 分で 90%、20 分で 73%まで急激に低下した。20 分以降は ESA の

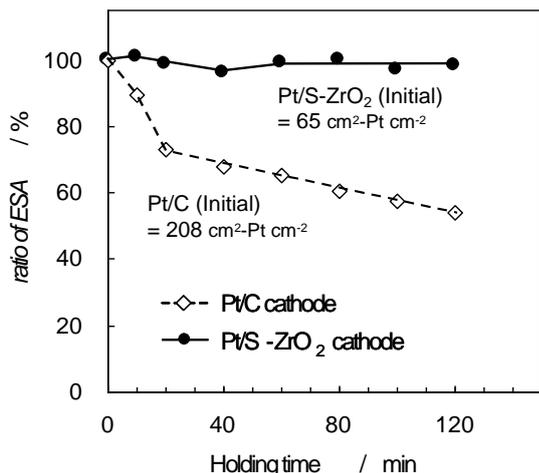


Fig. 6. ESA change of the Pt/C and the Pt/S-ZrO₂ cathodes during the degradation test.

減少速度は小さくなったが、120分後には54%まで低下した。これらはPt/C電極にのみ生じることから、担体カーボンの酸化消失によるPt粒子の凝集が原因であると考えられる。

発電試験において、Pt/Cカソードセルのセル電圧は電位保持開始直後から少し低下した。ESAの73%への低下は、約10mVの過電圧増加に相当する。電位保持開始後10~20分における、セル電圧の低下はESAの減少に起因すると考えられる。20分以降もセル電圧は低下を続け、さらに60分を過ぎて急激に低下している。それに対して、ESAの減少は20分以降緩やかになっており、20分以降のセル電圧の低下や60分以降の電圧低下速度の増加を、ESAの減少から説明することはできない。

3.5 セル抵抗

Fig. 7に、カレントインタラプター法で測定した、セル電流密度0.5 A cm⁻²でのセル抵抗と電位保持時間の関係を示す。Pt/C及びPt/S-ZrO₂カソードセルの初期のセル抵抗はそれぞれ0.080及び0.079 Ω cm⁻²ではほぼ同等であった。Pt/Cカソードセルのセル抵抗は電位保持時間10分で急激に増加し、その後60分まで徐々に増加し、初期特性の約1.5倍に達し一定となった。一方、Pt/S-ZrO₂カソードセルにおいても、60分までセル抵抗は徐々に増加し、初期特性の約1.3倍で一定になった。

発電試験におけるセル電圧の低下とセル抵抗の関係を考える。そのため、急激なESAの低下とセル抵抗の増加が収まった電位保持時間40分での1.03 A cm⁻²のときのセル電圧の減少を定量的に扱う。後述のように、電位

保持時間60分以降では、物質移動の影響が見られ始めるためである。電位保持時間40分では、1.03 A cm⁻²でのPt/Cカソードセルのセル抵抗は初期値よりも0.017 Ω cm⁻²増加した。このセル抵抗の増加に基づく過電圧の増加は、1.03 A cm⁻²のとき18 mVである。Pt/C電極の場合、ESAも減少し、40分ではESAは初期値の68%となる。したがって、電位保持時間40分では、1.03 A cm⁻²のとき、ESAの減少に起因する12 mVとセル抵抗の増加に起因する18 mVの過電圧の増加、すなわちトータルとして30 mVのセル電圧の減少が見積もられる。Fig. 4 (a)より、実測の電位保持時間40分の、1.03 A cm⁻²での初期電圧からの低下は約31 mVであり、両者はよく一致する。したがって、Pt/Cカソードセルの、電位保持時間40分までのセル性能の低下はESAの減少とセル抵抗の増加が主因であると推定できた。

一方、Pt/S-ZrO₂カソードセルの場合は、Fig. 4 (b)より電位保持時間60分までの電圧低下は電流密度に依存しない。したがって、セル抵抗の増加のみが原因ではないように思われるが、セル電圧の低下がもともと少ないので、定量的な議論は困難である。

セル抵抗増加の原因としては

- ①担体の消失による触媒層内の電子伝導パスの減少
- ②接触抵抗の増加（ガス拡散層-触媒層界面や触媒層-電解質膜界面など）
- ③触媒層内イオノマーの劣化によるイオン伝導性の低下などが考えられる。電位保持時間10分までの急激なセル抵抗の増加は、Pt/Cカソードセルのみで観察される。

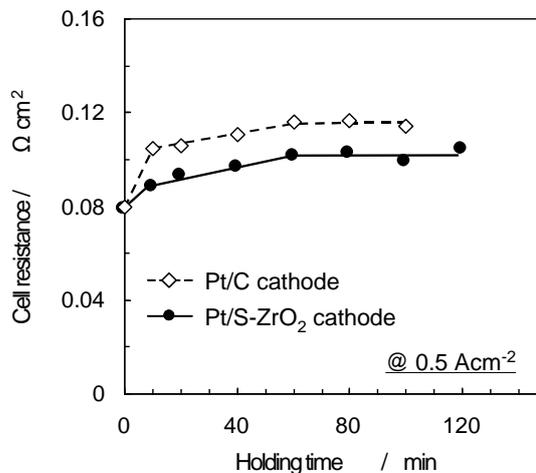


Fig. 7. Time change of cell resistance at 0.5 A cm⁻² of the Pt/C and Pt/S-ZrO₂ cathodes using current interrupter method during the degradation test.

したがって、ESA の電位保持初期の低下と同様に、カーボン担体の酸化消失が進行し、そのため触媒層内の電子伝導パスが減少したと考えられる。一方、10 分から 60 分までのセル抵抗の緩やかな増加は、Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ カソードセルともに観測されるため、この増加は担体以外の要因による。Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ カソードに共通な要素で、1.3 V の定電位保持で変化が考えられるのは、ガス拡散層のカーボンの微量酸化である。担体のカーボンではなく、ガス拡散層の撥水処理したカーボンブラックが微量酸化することにより、ガス拡散層と触媒層の接触が悪化し、接触抵抗が若干増加したことが考えられる。

3. 6. ターフェルプロットでの解析

電位保持時間 40 分以降のセルの発電特性の低下について解析するため、ESA とセル抵抗を用いてセル電圧と電流密度の補正を試みた。ESA の減少とセル抵抗の増加に基づく過電圧の増加を補償することにより、他の要因を解析することができる。

まずセル電圧に関して、セル抵抗から iR 降下に基づく過電圧を算出し補正した。補正したセル電圧は反応に基づく過電圧のみを反映する。また、電流に関して、セルの発電試験時の ESA の実測値を用いて、次式により実反応面積基準の電流密度に補正することにより、ESA の減少に基づく過電圧の増加を補償した。

$$i_{corrected} (A cm^{-2}) = i (A cm^{-2}) \times \frac{ESA_{initial} (cm^2)}{ESA (cm^2)} \quad (7)$$

これらの補正した電圧と電流を用いたターフェルプロットは、ESA とセル抵抗の変化が補償されており、発電特性の低下が ESA の減少とセル抵抗の増加によるものだけであれば、一本の直線になるはずである。Fig. 8 (a) 及び (b) に、Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ カソードセルについて補償されたターフェルプロットをそれぞれ示した。

まず Fig. 8 (b) より、Pt/S-ZrO₂ カソードセルの補償されたターフェルプロットは、電位保持時間によらずほぼひとつの直線で表された。もともと Pt/S-ZrO₂ カソードセルの発電特性の低下は少ないので、これは当然予想される結果である。

それに対して、Pt/C カソードセルの初期特性のターフェルプロットは一本の直線で表され、その傾きは約 92 mV dec⁻¹であった。これは酸素還元反応に対して理論的に求められる傾き 70 mV dec⁻¹より少し大きい。これは発電試験において、電流密度が増加するにしたがい、実効反応表面積が減少するために生じると考えられる[30]。

初期特性から 1.3 V の定電位保持 40 分までの Pt/C カソードセルのプロットはひとつの直線で表され、大きな変化はなかった。すなわち、電位保持時間 40 分までの、Pt/C カソードセルの発電特性の低下は、ESA の減少とセル抵抗の増加が主因であることを示している。しかし、40 分を過ぎ 60 分になると高電流密度で電圧の低下が見られ始める。低下の程度は、60 分以降保持時間と

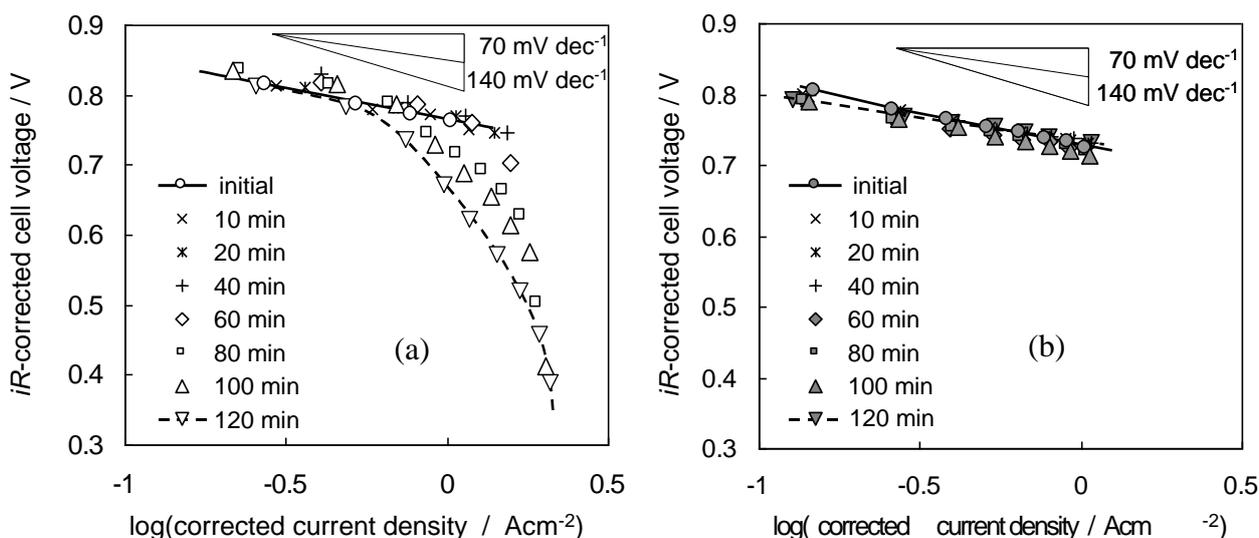


Fig. 8. Corrected Tafel plot of (a) Pt/C cathode and (b) Pt/S-ZrO₂ cathode in PEFC. Conditions of the cell operation is the same as that shown in the caption of Fig. 2.

ともに増大する。このターフェル直線からのずれは、物質移動に関する影響によって生じる[31, 32]。すなわち、Ptの単位表面積あたりの酸素ガスの供給速度が40分以降に、低下していることを示している。酸素ガスの供給を阻害する主な原因として、酸素還元反応によって生成した水が排出されず、触媒層やガス拡散層にとどまり、ガス供給パスが減少することが考えられる。生成した水は、触媒層やガス拡散層の親水性が高まるほど層内に滞留し、排出されにくくなる。触媒層やガス拡散層の親水性が高まる要因として、以下のことが挙げられる。

- ①カーボン担体の酸化消失による触媒層の薄膜化に伴う、高分子イオノマーの高密度化
- ②カーボン担体の酸化による表面官能基の増加[13, 14]
- ③ガス拡散層内のカーボンの酸化による表面官能基の増加[13, 14]

このうち、③は Pt/S-ZrO₂ 電極にも考えられる。Pt/S-ZrO₂ 電極では、ターフェル直線からのずれは見られないので、Pt/C 電極では、①と②の要因により、酸素ガスの供給が妨害され、高電流密度域で特に発電特性が低下したと考えられる。

3. 7 MEAの断面SEM像及びPt/C電極の劣化挙動

Fig. 9 (a) 及び(c) に劣化試験前の Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極近傍の MEA の断面 SEM 像を示した。劣

化試験前の Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極触媒層の厚さは、それぞれ約 12 及び 4 μm であった。触媒層の単位面積あたりの白金塗布量は等しいが、カーボンの密度が小さいため、触媒層は約 3 倍厚くなる。Fig. 9 (b) 及び (d) は 1.3 V に 120 分間電位保持後の Pt/C 及び Pt/S-ZrO₂ 電極近傍の MEA の断面 SEM 像である。Pt/S-ZrO₂ 触媒層の厚さは 4 μm 程度と変化は観察されなかった。それに対して、Pt/C 触媒層の厚さは試験前の約 1/3 となる 4 μm 程度まで減少していた。これは 1.3 V に 120 分間保持したために、担体のカーボンブラックが酸化消失した結果、触媒層の厚さが減少したものと考えられる。触媒層中のイオノマーは 1.3 V 程度の電位保持では分解・消失しないと考えられるので、触媒層の薄膜化は、触媒層内のイオノマー密度の大きな増加をもたらしているであろう。その結果、触媒層内の酸素ガス供給パスが大幅に減少したと予想される。

これまでのことをまとめると、Pt/C 電極の劣化挙動は次のように考えられる。まず 1.3 V での定電位保持開始から電位保持時間 40 分までは、カーボン担体の酸化により、ESA が 68% まで減少しセル抵抗が 1.4 倍に増加する。そのため、それらに起因する過電圧の増加による発電性能の低下が起こる。40 分以降は、ESA は緩やかに減少するが、セル抵抗は増加しない。その代わりに、カーボン担体の酸化による表面官能基の増加や、カーボン担体の酸化消失による触媒層の薄膜化に伴うイオノマー密

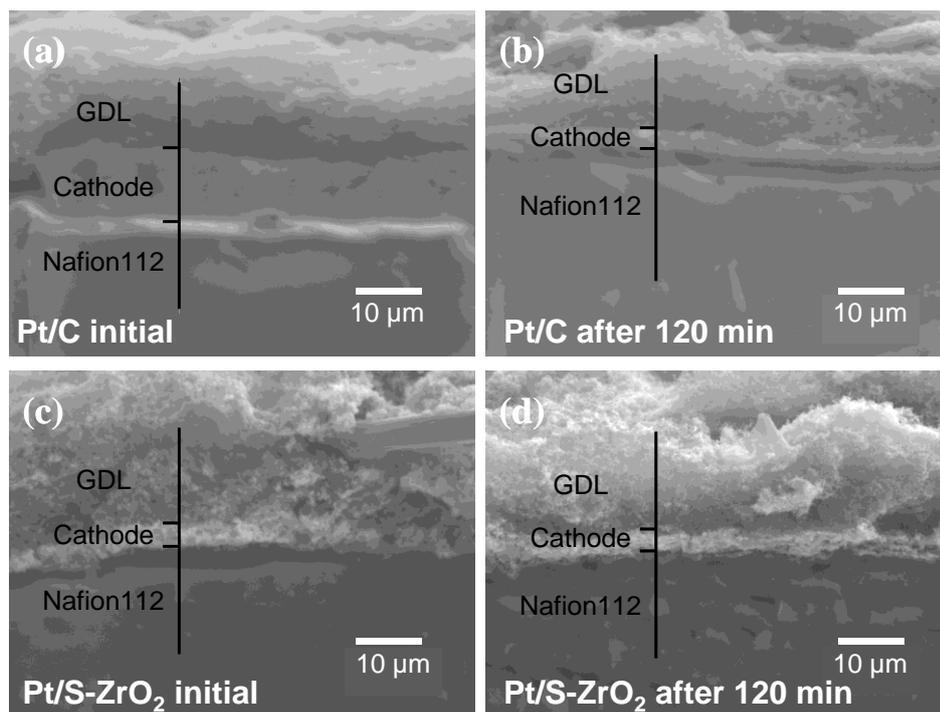


Fig. 9. SEM images of the cross-sectional MEA with Pt/C and Pt/S-ZrO₂ cathode before and after the degradation test (1.3 V, 120 min holding). (a) initial Pt/C, (b) Pt/C after the test, (c) initial Pt/S-ZrO₂, (d) Pt/S-ZrO₂ after the test.

度の増加などにより、触媒層内での親水性が増す。その結果、生成水が触媒層内に滞留し、反応物である酸素ガスの供給が阻害される。酸素ガスの供給が阻害されるために、特に高電流密度域において、ESA の緩やかな減少から予想されるよりはるかに大きなセル電圧の急激な低下が生じると考えられる。

このように、Pt/C 電極においてカーボン担体の酸化消失や酸化による表面官能基の増加が、劣化を引き起こす重要な誘引因子であることが明らかとなった。つまり、担体が酸化消失せず安定であることが、PEFC の耐久性の向上に必要な不可欠であることが分かった。S-ZrO₂ 担体はカーボン担体のように酸化消失したり、酸化により親水化が進行したりすることがない。したがって、Pt 粒子の凝集は抑制され、生成水の滞留も起こらず、電池性能の低下は進行しない。このように硫酸化ジルコニアは高い高電位安定性を持ち、新しい PEFC カソードの触媒担体として可能性があることが分かった。

4. 結言

本研究では、Pt を担持した硫酸化ジルコニア (Pt/S-ZrO₂) 触媒の PEFC 用カソード触媒への応用を検討するために、特に高電位における安定性について、Pt/C 触媒との比較を行った。Pt/C 触媒と Pt/ S-ZrO₂ 触媒をカソードに用いた MEA を作製し、単セルを組んでセル電圧を 1.3 V に保持する定電位試験を行った。

Pt/S-ZrO₂ カソードセルでは、1.3 V に 120 分間保持しても、ほとんど発電特性の低下は観察されなかった。電位保持時間 60 分まで、セル抵抗の若干の増加が観察されたが、それは S-ZrO₂ 担体ではなく、ガス拡散層内のカーボンブラックの酸化に基づくと推定され、Pt/S-ZrO₂ 触媒そのものの劣化は観察されない。Pt 粒子の ESA の減少や触媒層の薄膜化も起こらず、酸素ガスの拡散性も変化がなかった。これらのことから Pt/ S-ZrO₂ 電極は 1.3 V の電位でも安定に存在することが分かった。

一方、Pt/C カソードセルでは、1.3 V の電位保持により発電特性の大幅な低下が観察された。Pt/C カソードセルのセル電圧は、特に高い電流密度において大きく低下し、80 分の電位保持において、0.5 A cm⁻² 以上の電流密度では Pt/S-ZrO₂ カソードセルの発電特性を下回った。特性低下の原因は、電位保持時間 40 分まではカーボン担体の酸化消失に伴う ECA の減少、セル抵抗の増加の

寄与が大きく、60 分以降は酸素ガスの供給が阻害されたために、高電流密度域において発電特性が低下したと推察された。これは、カーボンブラック担体の酸化による官能基の生成及び担体の酸化消失による触媒層の薄膜化に伴うイオンマー密度の増加が原因となり、触媒層の親水性が高まり、生成水が排出されにくくなったことよると考えられた。実際に劣化試験前後での MEA の断面 SEM 観察により、Pt/C カソード触媒層の厚さは、12 μm から 4 μm に減少していた。

これらのことから、高電位保持による担体の酸化・消失は、Pt 粒子の ESA の低下、セル抵抗の増加、ガス拡散性の低下を引き起こし、セルの発電特性の低下を引き起こす。担体の高電位での安定性は電極性能の長寿化のために必須な条件であり、硫酸化ジルコニアはカーボンに代わる可能性を持つ新規担体材料であると言える。

参考文献

1. K.-I. Ota, A. Ishihara, S. Mitsushima, K. Lee, Y. Suzuki, N. Horibe, T. Nakagawa and N. Kamiya, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **8**, 25 (2005).
2. T. Tada, in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, Vol. 3, W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, Editors, p. 481, John Wiley & Sons, New York (2003).
3. M. S. Wilson, F. Garzon, K. E. Sickafus, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872 (1993).
4. 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. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, and N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, (10), pp 3904–3951.
5. R. Woods, in *Electroanalytical Chemistry A Series of Advance*, vol. 9, A. J. Bard, Editor, p.25, Marcel Dekker, New York (1976).
6. B. Merzougui, and S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2220 (2006).
7. M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, and P. I. T. Yu,

- The Electrochemical Society Interface*, **14**, 25 (2005).
8. P. Yu, M. Pemberton, and P. Plasse, *J. Power Sources*, **144**, 11 (2005).
 9. J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, and R. R. Adzic, *Science*, **315**, 220 (2007).
 10. O. A. Baturina, S. R. Aubuchon, and K. J. Wynne, *Chem. Mater.*, **18**, 1498 (2006).
 11. D. A. Stevens, and J. R. Dahn, *Carbon*, **43**, 179 (2005).
 12. D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2309 (2005).
 13. K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, and T. D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E125 (2004).
 14. H.-S. Choo, T. Kinumoto, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1017 (2007).
 15. J. P. Meyers, and R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1432 (2006).
 16. C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D.L. Yang, M.L. Perry and T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8** A273 (2005).
 17. H. Tang, Z.G. Qi, M. Ramani and J.F. Elter, *J. Power Sources*, **158**, 1306 (2006).
 18. J. L. Zhang, Z. Xie, J. J. Zhang, Y. H. Tanga, C. J. Song, T. Navessin, Z. Q. Shi, D. T. Song, H. J. Wang, D. P. Wilkinson, Z. S. Liu and S. Holdcroft, *J. Power Sources*, **160**, 872 (2006).
 19. G. J. M. Janssen and E. F. Sitters, *J. Power Sources*, **171**, 8 (2007).
 20. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro, and F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir*, **10**, 750 (1994).
 21. P. Serp, M. Corrias and P. Kalck, *Appl. Catal. A: General*, **253**, 337 (2003).
 22. Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, Y. Miyazaki, M. Inaba, and A. Tasaka, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1153 (2005).
 23. T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, and K. Yasuda, *Electrochem. Commun.*, **7**, 183 (2005).
 24. H. Chhina, S. Campbell, and O. Kesler, *J. Power Sources*, **161**, 893 (2006).
 25. G. Chen, S. R. Bare, and T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1092 (2002).
 26. G. C. Palit and K. Elauaperumal, *Corros. Sci.*, **18**, 169 (1978).
 27. Y. Suzuki, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-I. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.* **8**, A156 (2005).
 28. R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood and M. A. Inbody, *Journal of Power Sources*, **163**, 76 (2006).
 29. M. V. Williams, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A635 (2005).
 30. K. C. Neyerlin, Wenbin Gu, Jacob Jorne, Alfred Clark, Jr., and Hubert A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B279 (2007).
 31. H. Yamada, T. Hatanaka, H. Murata, and Y. Morimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1748 (2006).
 32. P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, **51**, 5853 (2006).