FCCJ

固体高分子形燃料電池の劣化現象とその機構の解明

2022年2月

燃料電池基盤技術研究懇話会
燃料電池実用化推進協議会

PEFC劣化現象とその機構の解明

― 目 次 ―

はじめに 1

1. 自動車用燃料電池におけるMEA劣化マップ（推定） 2

2. 電解質膜（アイオノマー）の劣化 2

①パーフルオロスルホン酸(PFSA)系電解質膜の化学的劣化機構 3
②劣化要因： ラジカル源H2O2の発生 5
③劣化要因： Ptバンド 7
④劣化要因： 開回路（OCV）試験 9
⑤劣化要因： 低加湿 10
⑥ラジカル捕捉剤による劣化抑制と課題 12
⑦H2O2低減アノード触媒による膜劣化の抑制 12
⑧炭化水素系電解質の性能と耐久性：現状と課題 13
⑨電解質膜の複合的劣化（化学的劣化+機械的劣化） 16

3. 電極触媒・触媒層の劣化 18

①反応面積低下の主要因 ：溶解再析出と凝集・シンタリング 19
②カソードおよびアノードにおける炭素担体の腐食機構とその対策 26
③アイオノマー、電解質の分解生成物、不純物の吸着による活性低下とその対策 31
④カソード触媒層の濡れ 34
⑤合金触媒の活性と耐久性の両立 35
⑥触媒層のアイオノマーの劣化 40

4. 固体高分子形燃料電池の性能低下要因（推定） 41

5. まとめ 44

共著者リスト 45

はじめに

2008年7月の洞爺湖サミットにおいて、CO2の削減と省エネルギーに関する技術開発の重要性が世界的に認識された。その有力な手段として、自動車用、家庭定置用として固体高分子形燃料電池（PEFC）の開発が急ピッチで進められてきた。

高信頼性（＝低コスト）燃料電池の実現には、劣化機構を解明し、それに基づいた対策や、新材料開発が必要である。多くの研究成果が国内外で発表されるにつれて、お互いに矛盾するような結果や従来の知見からは理解が困難な現象も目立つようになってきた。

こうした背景から、わが国の大学、研究機関、燃料電池関連企業の研究者が集う燃料電池基盤技術研究懇話会では、PEFCの劣化現象、劣化機構について、

・現状で何が分かって、どこで議論が分かれているかを整理する。

・今後、研究すべき課題を明らかにする。

ことを目的に、フランクかつ集中的に議論し、その内容をNEDOシンポジウム「固体高分子形燃料電池の高性能化・高耐久化への展望と今後の技術開発の重要課題」（2008年2月7日、東京大学・安田講堂）において発表した。そして、2009年1月に追加資料を加えたPDF版を公開した。

その後、家庭定置用PEFCおよび燃料電池自動車(FCV)の商用化が着実に進んでいるが、それらの本格的普及のみでなく重負荷トラックや電車等への広範な応用には、さらなる高性能化、低コスト化、高耐久化が必須である。それには、産官学の関係者間での広範な連携に基く総力をあげた取り組みが必要である。本資料は、2009年版資料に、大学、材料メーカー、自動車会社、システムメーカーなどから提供された新たな知見を加え、集中的に議論した結果を纏めたものである。本資料が、種々の測定法（セルの運転条件を模擬したモデル実験、その場測定、可視化技術）や計算科学などを駆使した劣化機構解明研究の一助となれば幸いである。

燃料電池基盤技術研究懇話会幹事代表

山梨大学 **内田 裕之**

参　考
（FCCJ自動車）

自動車用燃料電池におけるMEA劣化マップ（推定）

部位	劣化現象	推定要因	評価モード（評価項目）	知りたい事/ほしい技術
膜	膜破断によるｶﾞｽﾘｰｸ	膨潤・収縮による機械的応力	乾湿ｻｲｸﾙ（ｶﾞｽﾘｰｸ量）	•ｸﾗｯｸ生成ﾒｶﾆｽﾞﾑ •低ｺｽﾄ補強体
膜	薄膜化によるｸﾛｽｵｰﾊﾞｰ量上昇	H_2O_2,OHﾗｼﾞｶﾙによる電解質の分解（加速因子）	開回路/保持（水素ｸﾛｽｵｰﾊﾞｰ量）	•ﾗｼﾞｶﾙ発生機構と高分子分解ﾌﾟﾛｾｽの解明と抑制/化学・熱的に安定な高分子基本構造 •ﾗｼﾞｶﾙ捕捉剤（固定化・高性能化） •ﾗｼﾞｶﾙ低減ｱﾉｰﾄﾞ触媒
アイオノマー	ｽﾙﾎﾝ酸基脱離によるﾌﾟﾛﾄﾝ伝導性低下	局所温度上昇による熱分解	高温低湿運転（水素ｸﾛｽｵｰﾊﾞｰ量）	
触媒	触媒粒成長による有効表面積低下	電気化学的溶解・再析出	電位ｽﾃｯﾌﾟｻｲｸﾙ[0.6/1.0 V (2011)]（ECA, MA）	•Pt溶解、再析出現象の機構解明と対策
触媒	触媒減耗による有効表面積低下	電気化学的溶解		•Pt合金設計指針
触媒	触媒凝集による有効表面積低下	電位上昇による担体ｶｰﾎﾞﾝ腐食	電位ｻｲｸﾙ[1.0/1.5 V (2011)]（ECA, MA） 高燃料利用率・燃料欠乏（ECA）	•耐高電位腐食担体（ｶｰﾎﾞﾝに代わる） •耐燃料欠乏ｱﾉｰﾄﾞ
触媒	触媒の被毒・ｱｲｵﾉﾏｰ吸着による活性低下	空気、燃料中微量成分の侵入 電解質及びその分解生成物の吸着	ｶﾞｽ不純物添加（H_2/O_2分極曲線）	•FCVで実施可能な性能回復手段 •電解質の劣化抑制 •新規担体材料
触媒	合金成分の溶解による活性低下	電気化学的溶解	電位ｽﾃｯﾌﾟｻｲｸﾙ[0.6/1.0 V(2011)（H_2/O_2分極曲線）	•Pt合金設計指針

電解質膜（アイオノマー）劣化マップ（推定）

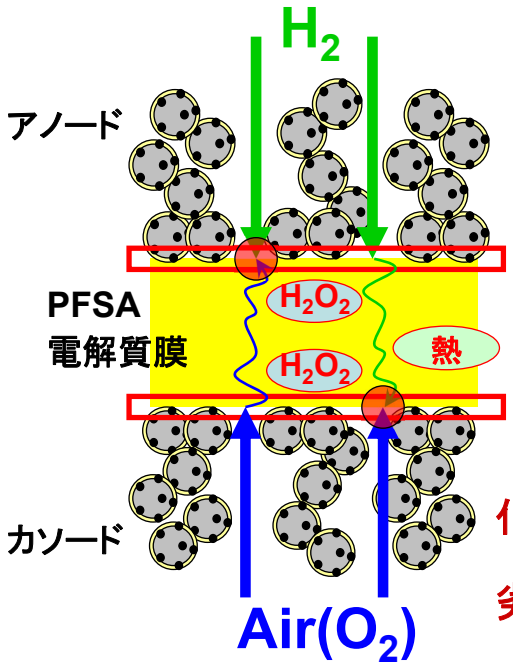
□：主に検討した要因(2008&2021)

部位	劣化現象	推定要因	劣化加速因子
膜／アイオノマー	化学的劣化	ﾗｼﾞｶﾙによる分解	低加湿(30-40%RH)
			C担体表面官能基
			保存
			高電位
			不純物(Fe)
			Ptﾊﾞﾝﾄﾞ
			高湿
		ﾗｼﾞｶﾙ捕捉剤の移動・捕捉性能不足	高温
			局所温度上昇
			ガスリーク
			極間差圧
			酸性度（ｽﾙﾎﾝ酸密度）
			含水率・酸性度増加
	機械的劣化	機械的応力	膨潤・収縮
			乾湿ｻｲｸﾙ
			温度ｻｲｸﾙ
		クリープ変形	触媒層局所脱落
			締結圧力
		微少短絡	初期品質不良

検討が必要な劣化要因(電解質)

①パーフルオロスルホン酸(PFSA)系電解質膜の化学的劣化機構

出発点:反応ガスクロスリークがPFSA分解を引き起こす.



①セル試験:
- アノード/カソードの分離困難.
- 電解質膜の種類や含水率によりクロスリーク量が異なる = "速度定数"の比較が困難.
- 評価に時間がかかる.

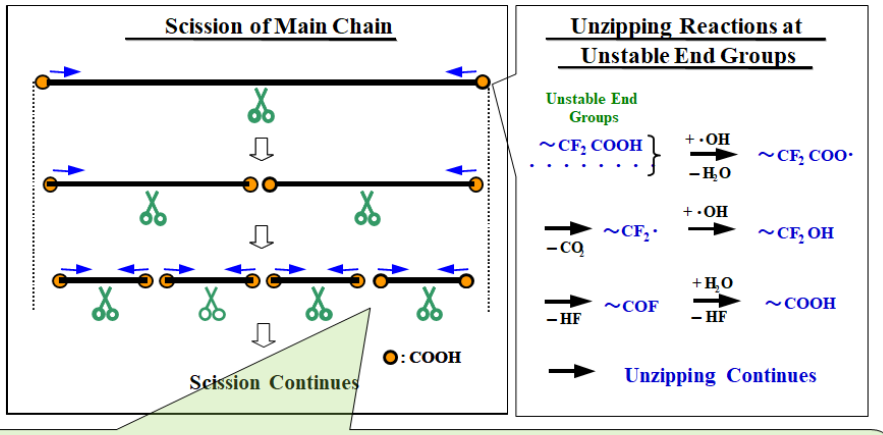
② H_2O_2浸漬試験:
- H_2O_2 (ラジカル)劣化のみを仮定.
- セル中でのH_2O_2濃度は不明.

化学劣化機構はどこまで解明された?

劣化が速いのはアノード側?カソード側?

FC中で想定されるPFSA膜の劣化機構

AGC Your Dreams, Our Challenge



低湿度下では非解離のスルホン酸基からも分解が進行 ⇒ 主鎖へ波及

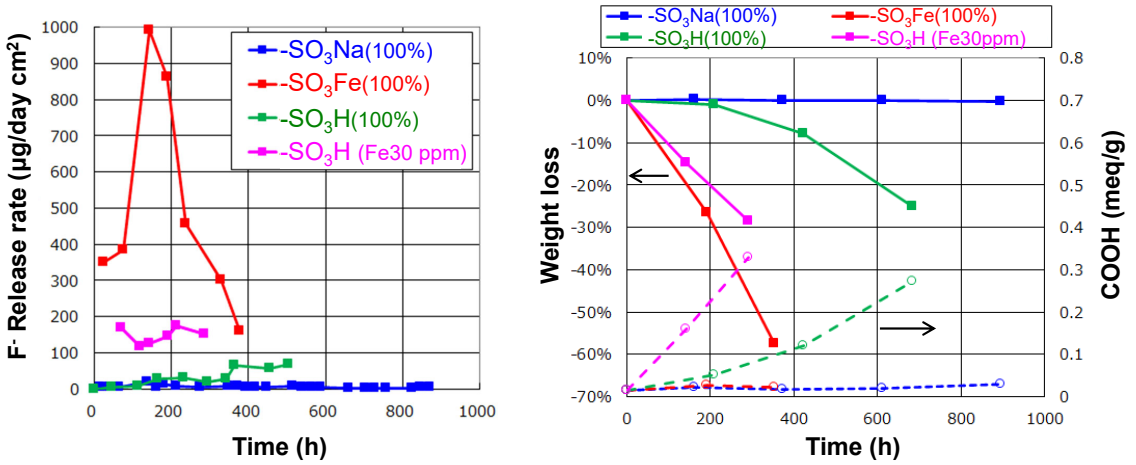
$\sim CF_2SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{+HO\cdot} \sim CF_2SO_3\cdot \xrightarrow{-SO_3} \sim CF_2\cdot \xrightarrow{+HO\cdot}$ Unzipping continues

① 不安定末端からのUnzipping Reaction
② 主鎖切断(新たに不安定末端生成)　　2つの劣化モードで進行

S. Hommura et al., *J. Electrochem. Soc.*,155, A29 (2008)より転載(Author's right), © 2008 The Electrochemical Society.

PFSA膜の劣化機構：膜中の不純物の影響

イオン交換膜(100%置換)及び一部Fe置換膜へのH_2O_2蒸気曝露試験（FCCJ評価法 III-1-7に準拠の方法による）



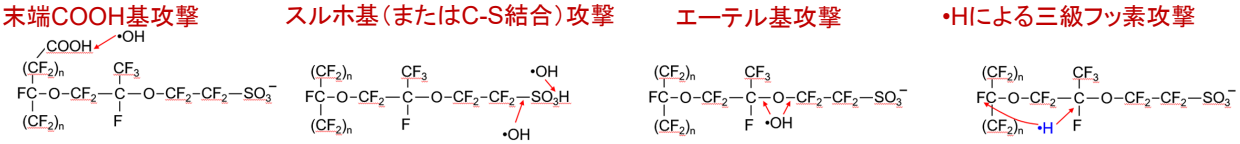
- Na置換膜はCOOH増加が無く、重量減少、FRR共に僅か　→初期に存在する両末端から、unzippingのみ僅かに進行する.
- Fe完全置換膜は猛烈に分解が進むが、COOH増加は無く、unzippingのみ進行する.
- Feコンタミ膜(30 ppm Fe)は、残存している-SO_3H基を攻撃し、主鎖切断（COOH増加）を引き起こす.

◆ OHラジカルによる側鎖の分解は、-SO_3H基の非解離の水素原子が起点と示唆される.

◆ Fe存在下でも分解モードは変わらず、-COOH/-SO_3H基以外への攻撃頻度は相対的に小さい*と推測される.
*Feによる3級炭素やエーテル部などの分解促進が無い.

PFSA膜の劣化機構：最近の総説・論文等での検討

末端COOH基攻撃　スルホ基（またはC-S結合）攻撃　エーテル基攻撃　•Hによる三級フッ素攻撃



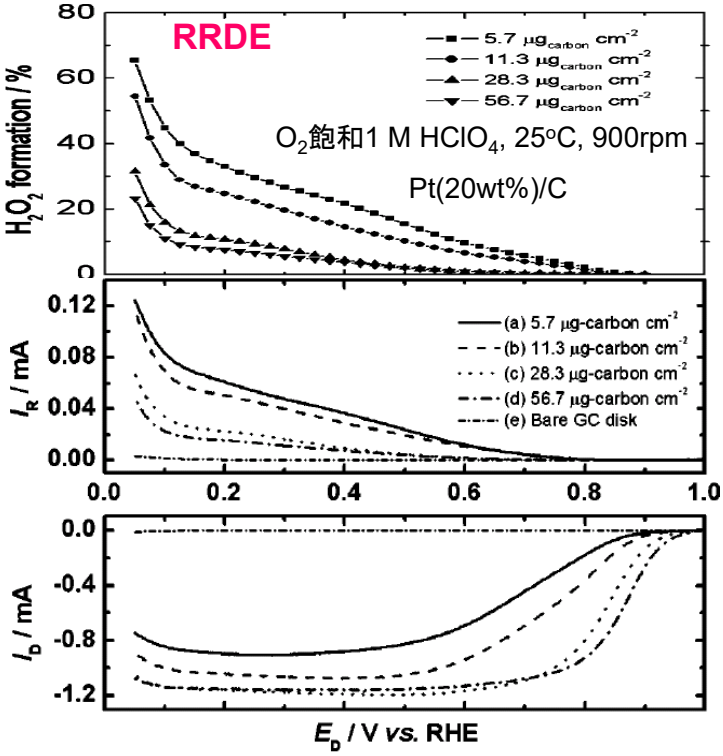
M. Zatoń, J. Rozière, and D. J. Jones, *Sustain. Energy Fuels*, 1, 409 (2017).

機構	機構を支持する結果	説明が難しい点
•OHによるスルホ基（またはC-S結合）攻撃	SO_3HからのH引抜きの障壁は低く、スルホニルラジカルからはSO_3が解離するので硫酸イオンの生成が説明できる[F. D. Coms, *ECS Trans.*, 16 (2), 235 (2008)].	・側鎖の末端から分解がUnzippingと同様の反応で進むと考えると、側鎖脱離生成物の検出が説明できない. ・Unzippingが側鎖位置まで来た時に脱落したとしても、COOH末端を持つ側鎖分解生成物が膜中に残ることはUnzippingの進行と矛盾する. ・フッ素化スルホン酸は超強酸でありλ=1でほぼ解離するので、耐久試験条件で未解離のSO_3H濃度は非常に低い.
•OHによるエーテル部攻撃	・Nafion（長側鎖）の方が短側鎖PFSAよりも•OHとの反応性が高く、エーテル部が2か所あるためと推測[M. Danilczuk et al., *Macromolecules*, 43, 3352 (2010)]. ・フェントン試験や電子線照射で生成した•OHラジカルによる劣化膜の固体NMRは側鎖のエーテル部での切断を示す [L. Gassemzadeh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 8181, 15923 (2013)].	最近の計算では反応障壁が200 kJ/mol以上とかなり高い[Y. Zhao et al., *J. Phys. Chem. C*, 122, 20135 (2018); A. Bajaj et al., *J. Phys. Chem. C*, 124, 15094 (2020)].
•Hによる三級フッ素攻撃	OCV試験条件ではH_2と•OHから•Hが生成し、F引抜きから側鎖が脱離脱離する機構で側鎖脱離生成物が説明しうる[F. D. Coms, *ECS Trans.*, 16 (2), 235 (2008)].	・（ドライ）フェントン試験での•Hの生成は考えにくいが、分解生成物はOCV試験とほぼ同じ[J. Healy et al., *Fuel Cells*, 5, 302 (2005); M. Takasaki et al., *J. Electrochem. Soc.*, 160, F413 (2013)]. ・ラジカル捕捉剤の機能は•OH/OOHで説明できるが、•Hに対する機能が説明できるか不明.

②ラジカル源のH_2O_2はアノード側？カソード側？

同志社大学 Doshisha University

Pt/C触媒におけるH_2O_2生成 (2電子ORR)



M. Inaba et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A474 (2004) より転載(Author's right), © 2004 The Electrochemical Society.

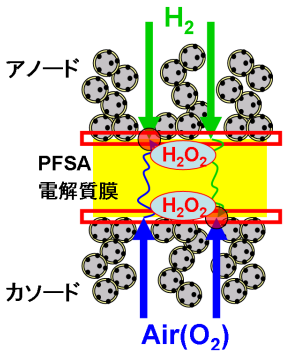
●水素電位に近くなると、H_2O_2生成率がかなり高くなる.

→ OCV試験のアノード、カソードともに絶対値が同じクロスリーク電流が流れている.

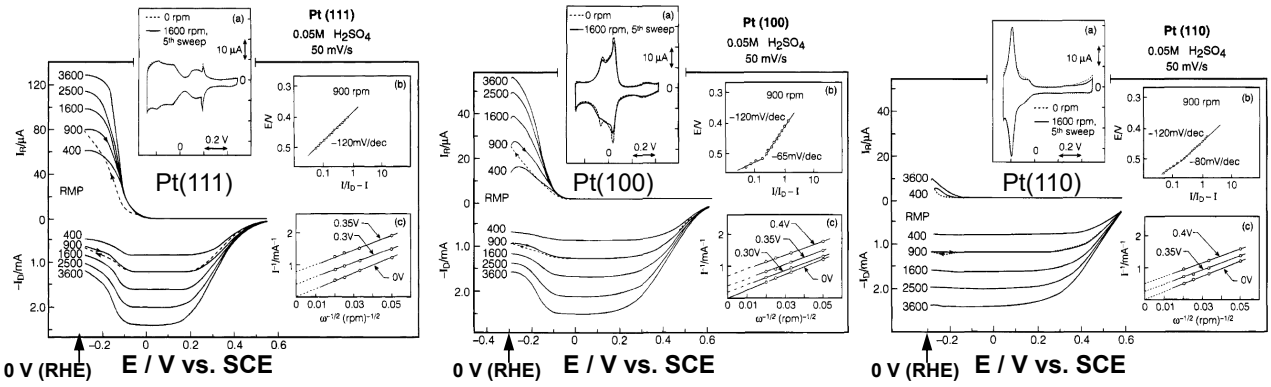
H_2O_2生成率の高いアノード側での生成速度が高いと判断できる.

●Pt/C量が多いとH_2O_2生成率は低下.

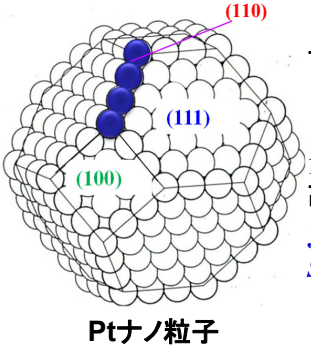
→H_2O_2はPt上で分解されやすい.



水素電位付近でのPt単結晶電極のH_2O_2生成



N. Markovic et al., *J. Phys. Chem.*, *99*, 3411 (1995)より許可を得て転載. © 1995 American Chemical Society.

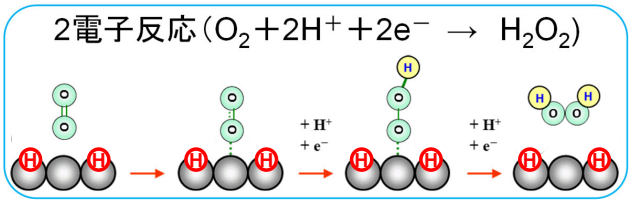


Ptナノ粒子

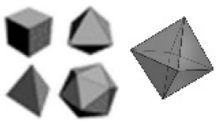
単結晶RRDEでのH_2O_2生成
(111) > (100) >> (110)

111面ではH_{ad}の被覆率が高い.

J. J. Mateo et al., *Mol. Simul.*, 34, 1065 (2008).



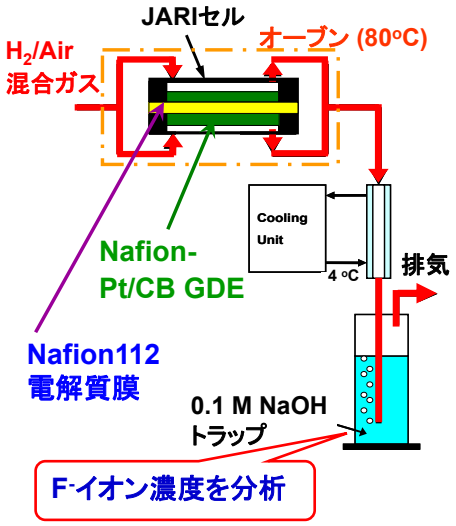
Pt(111)の$\theta(H_{UPD})\approx1$, O_2はend-on吸着. 2電子還元によるH_2O_2生成が優勢.

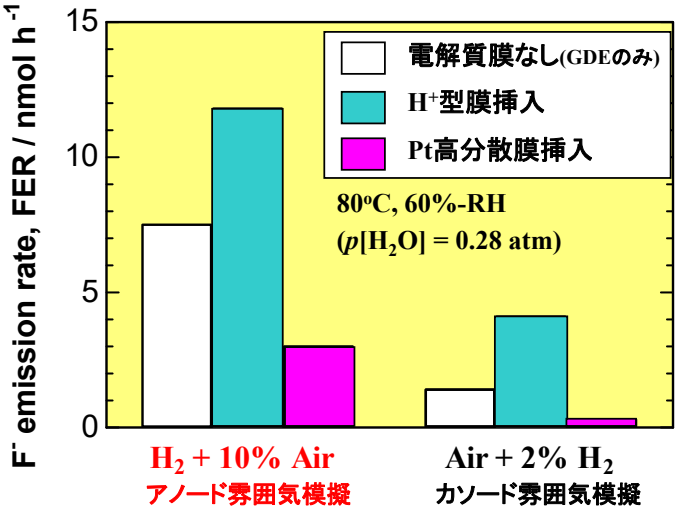


大粒径の100, 111配向粒子はH_2O_2生成しやすい.

MEA/均一雰囲気での電解質分解速度

単セルでの測定ではなく、クロスオーバー量、温度、湿度を制御して劣化速度を測定





*H_2のみ、Airのみでは分解せず.

**0.8 wt% Pt高分散 = 4.5 mol%/[SO_3H]

H^+型膜を入れるとFERが顕著に増加した. 特にアノード雰囲気で分解が速い.

Pt高分散膜を入れると、「膜なし」および「H^+型膜挿入」時よりもFERが大幅に抑制された.

H_2とO_2の反応量は膜の有無に依らず一定なので、電解質膜の分解は熱分解ではない.

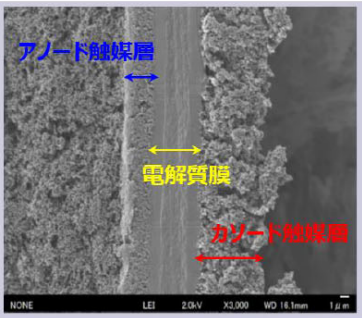
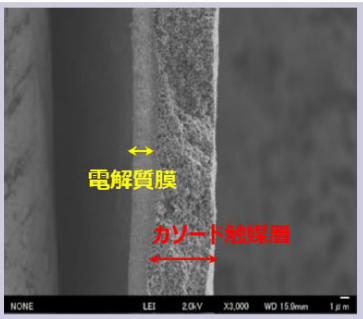
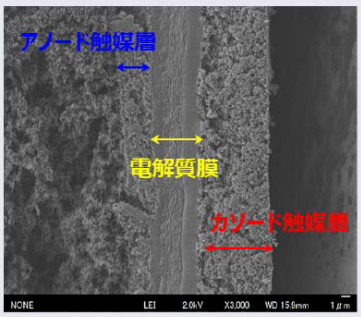
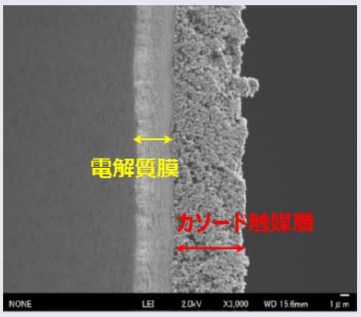
M. Aoki et al., *Electrochem. Commun.*, 8, 1509 (2006)より許可を得て転載, © 2006 Elsevier B.V.

単セル・アノード側からの膜痩せ

NEDO FCV課題共有フォーラム

雨宮一樹, 田中慎太郎, FCV用燃料電池の現状と課題 2019/1/22

TOYOTA　電解質膜加速破壊試験（トヨタ結果）　HONDA

加速破壊試験後	健全部位	局所リーク部位周辺
評価セル1		
評価セル2		

アノード側から電解質化学劣化による膜痩せが起っている傾向

検討が必要な劣化要因(電解質)

③ Ptバンドは、電解質膜劣化の要因か？
Ptバンドは、H_2O_2発生やラジカル発生の要因か？

＜Ptバンド劣化加速要因説の主要根拠＞

・予めPtバンドを生成させた膜に触媒層をつけてOCV試験すると劣化促進(豊田中研).

＜Ptバンド非加速要因説の主要根拠＞

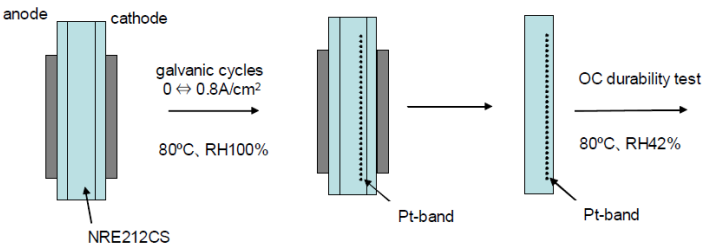
・Ptバンドを含む膜断面分析より、アノード側にカルボン酸の分布が多い(AGC).

・高加湿ほどPtバンドはできやすい(AGC):低加湿で膜が分解しやすいことと矛盾.

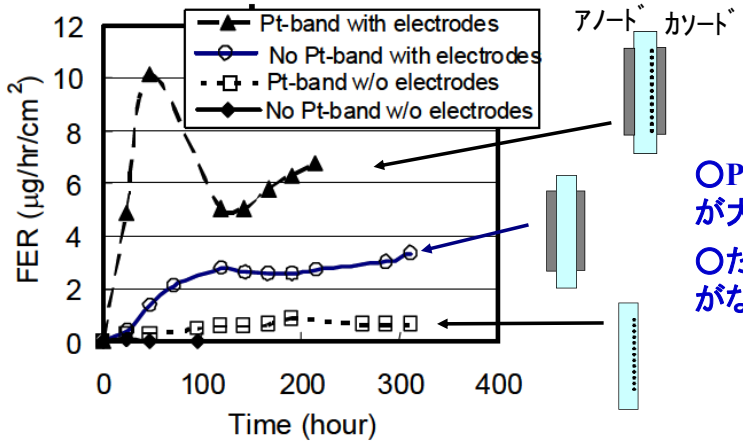
・白金微粒子は過酸化水素やOHラジカルを分解する働きがある(山梨大).

予めPtバンドを生成させた電解質膜でのOCV試験

TOYOTA CENTRAL R&D LABS



○最初に意図的にPtバンドを生成させたNRE212CSに、あとから触媒層をつけて、H_2/air OCVテスト(80℃, 60℃加湿)

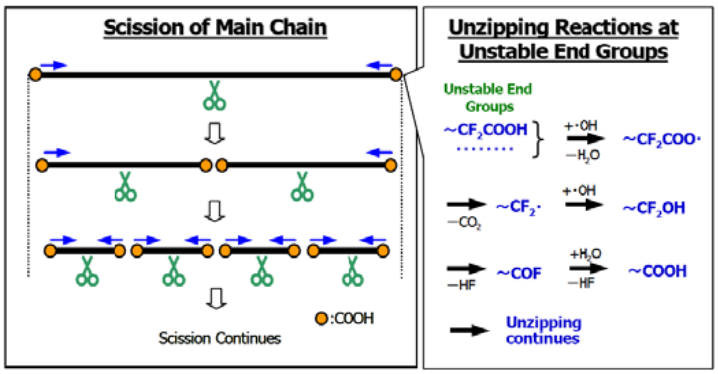


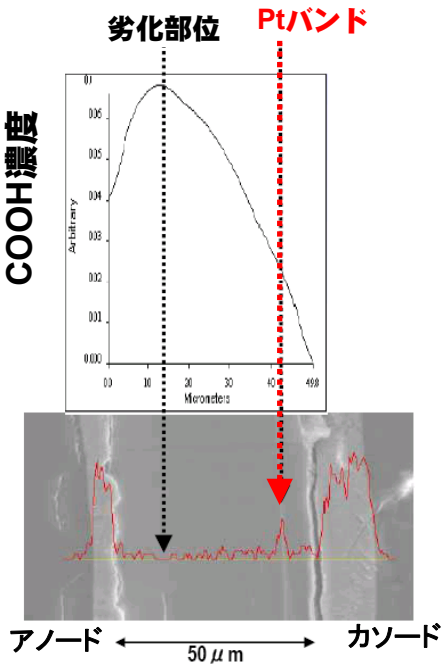
○Ptバンドをつけたサンプルの FER が大きい.

○ただし、Ptバンドがあっても触媒層がないと分解しにくい.

N. Hasegawa et al., *ECS Trans.*, 16(2), 1713 (2008) より転載(Author's right), © 2008 The Electrochemical Society.

膜劣化部位と白金バンドの位置は一致しない





○ COOHが分解のindicator.

○ 顕微FTIRで膜中のCOOHを測定.
Ptバンドの生成位置と[COOH]は一致しない.
Pt高分散PEMでOCVテストすると劣化(FER)小.
Ptバンドは膜劣化とは無関係と結論.

○精製したPt黒電極でOCVテスト: FER=0
Ketjen blackのみではFERが急増.

＊FER ; F^-放出速度

E. Endoh et al., *ECS Trans.*, 11(1), 1083 (2007)より転載(Author's right), © 2007 The Electrochemical Society.

検討が必要な劣化要因(電解質)

③ Ptバンドは、電解質膜劣化の要因か？
Ptバンドは、H_2O_2発生やラジカル発生の要因か？

＜Ptバンド劣化加速要因説の主要根拠＞
・予めPtバンドを生成させた膜に触媒層をつけてOCV試験すると劣化促進(豊田中研).

＜Ptバンド非加速要因説の主要根拠＞
・Ptバンドを含む膜断面分析より、アノード側にカルボン酸の分布が多い(AGC).
・高加湿ほどPtバンドはできやすい(AGC):低加湿で膜が分解しやすいことと矛盾.
・白金微粒子は過酸化水素やOHラジカルを分解する働きがある(山梨大).

現時点の報告・理解

・H_2O_2は、Ptバンド周辺(111配向の大粒子)、またはそれよりもアノード側で、多く発生する.
・膜内Pt粒子のサイズ、露出面に依存し、大粒子が膜寿命延長. N. Macauley et al., *J. Power Sources*, 299, 139 (2015).
・Ptバンド自体は、ラジカル発生の主因ではない(Ptはラジカルを分解する).
・Ptが多く存在する触媒層のアイオノマーは分解しにくい.
・Ptバンド生成膜にはPt^{2+}/Pt^{4+}が含まれ、これがラジカル生成中心となっている可能性がある.
J. Péron et al., *J. Power Sources*, 185, 1209 (2008).

$H_2O_2+Fe^{2+}\rightarrow \cdot OH+OH^-+Fe^{3+}$
$H_2O_2+½Pt^{2+}\rightarrow \cdot OH+OH^-+½Pt^{4+}$

電解質膜の劣化機構はかなり解明されてきたが、いまだ相反する結果も示されている.
今後、より定量的な実験、計算等によって解析を進め、現象の理解の促進が必要である.

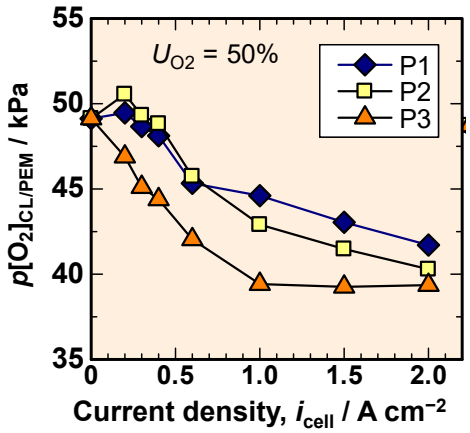
検討が必要な劣化要因(電解質)

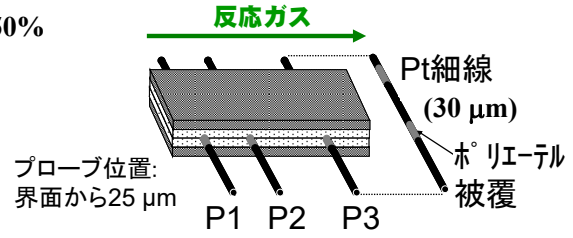
④ OCV試験によって、何故、膜劣化が加速されるか？

＜現状での理解＞
- ガスリーク量が多い(電極反応でガスが消費されないため$p[O_2]$, $p[H_2]$が高い).
- アノードでのH_2O_2生成速度が0 Vで最大となる.
- 放電時にはH^+/H_2O移動によりSO_3H基の解離度が増加し、攻撃されにくくなる.

ｶｿｰﾄﾞ触媒層／電解質膜界面の$p[O_2]_{CL/PEM}$を膜中に挿入したPt細線の酸素還元電流で実際に測定.

80 °C, $p[O_2]_{gas}$ = 53.6 kPa, 100% RH, U = 50%

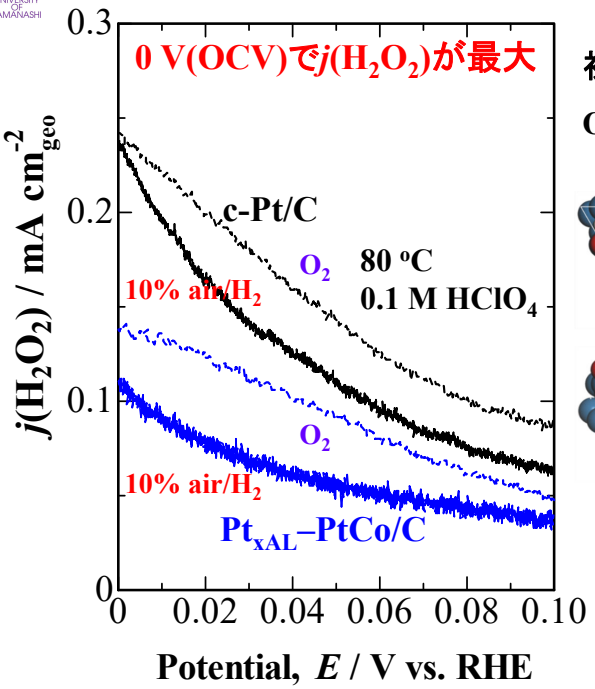


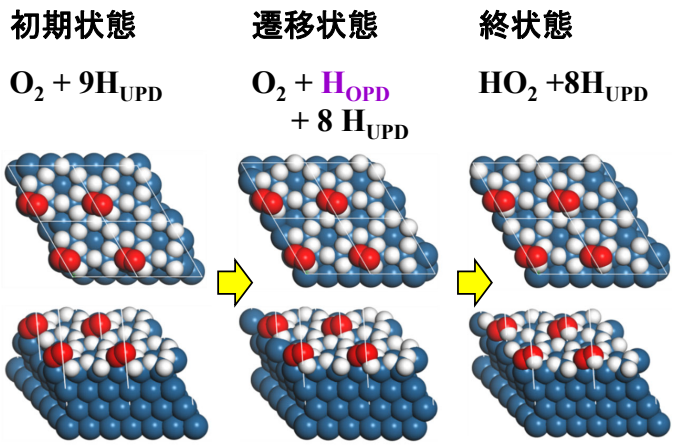


- $p[O_2]_{CL/PEM}$は最大値となる(アノードへの透過速度は最大).
- ただし、1 A cm^{-2}で、OCVから20%程度しか低下しない.

S. Takaichi et al., *Electrochim. Acta*, 53, 4699 (2008)より許可を得て転載, © 2008 Elsevier Ltd.

OCV(0 V)で最大のH_2O_2生成速度：HORおよびORR中のH_2O_2生成速度





H_{OPD}: Overpotentially deposited hydrogen
H_{UPD}: Underpotentially deposited hydrogen

G. Shi et al., *J. Mater. Chem. A*, 8, 1091 (2020): open access, Royal Society of Chemistry, CC-BY-NC.

- 0 V vs. RHE(OCV)でH_2O_2生成速度が最大：H_{OPD}とO_2との反応.
- O_2濃度が50倍に増えても$j(H_2O_2)$はそれほど増加しない：H_{ad}支配？

V. A. Sethuraman et al., *J. Electrochem. Soc.*, 155, B50 (2008)と矛盾しない結果.

検討が必要な劣化要因(電解質)

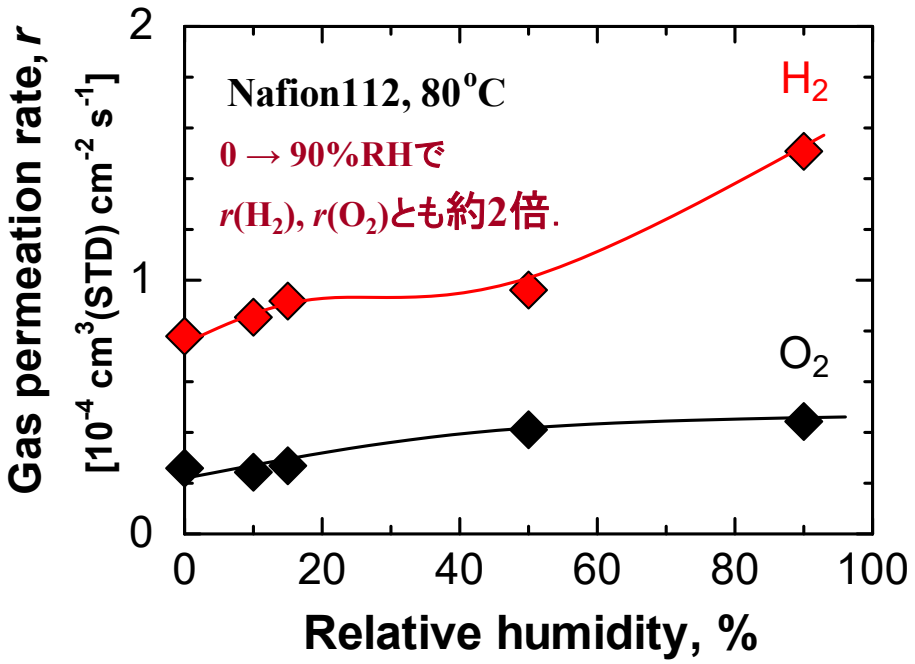
⑤ 低加湿によって、何故、膜劣化が加速されるか？

＜現状での理解＞

- H_2O_2が加湿水により希釈されない(ただし証明は困難).
- H_2O_2の沸点がH_2Oよりも高いので、低RHで濃縮されやすい.
- 極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される.
  - 低RHでガスリークが少ない.
  - 触媒が充分に濡れていないと、H_2O_2ができにくい?
  - 低加湿では、スルホン酸基が解離しにくく、ラジカル発生源としての酸触媒として機能しにくい？
- 膜の劣化反応に水が関与している？
- 未解離のSO_3H基が・OHラジカルにより攻撃され、側鎖分解が起こる(AGC).
- 30～40%RHでMaxとなる(ガス透過率 vs 未解離のSO_3H基分解).

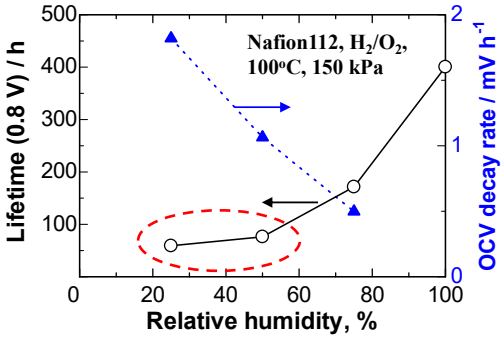
ナフィオン中のガス透過速度の湿度依存性

データの出典:N. Asano et al., *J. Am. Chem. Soc*, 128, 1762 (2006).

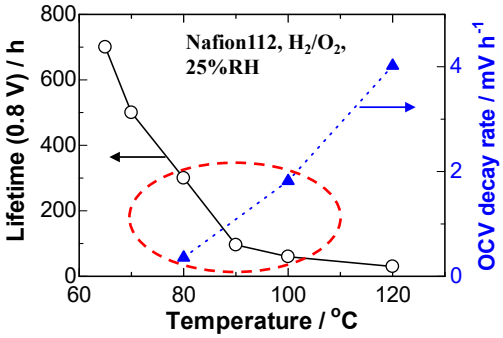


低湿度でガスリークが少ない.

膜劣化速度のRH&温度依存性

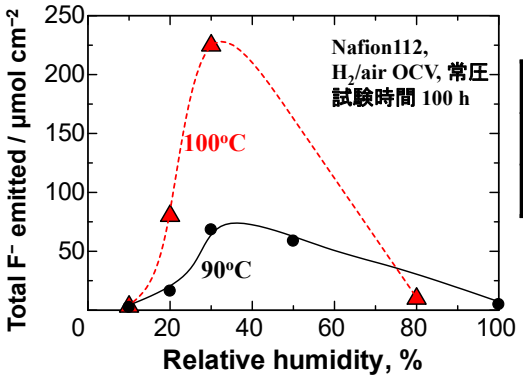


25→50%RHで寿命はほぼ同じ



80→90°Cで寿命1/3

データ出典: V. A. Sethuraman et al., *J. Electrochem. Soc.*, 155, B119 (2008).



P. Rodgers et al., *216th ECS Meeting Abstr.* MA2009-02 1110 (2009).
FER vs. time dataを積分して作成.

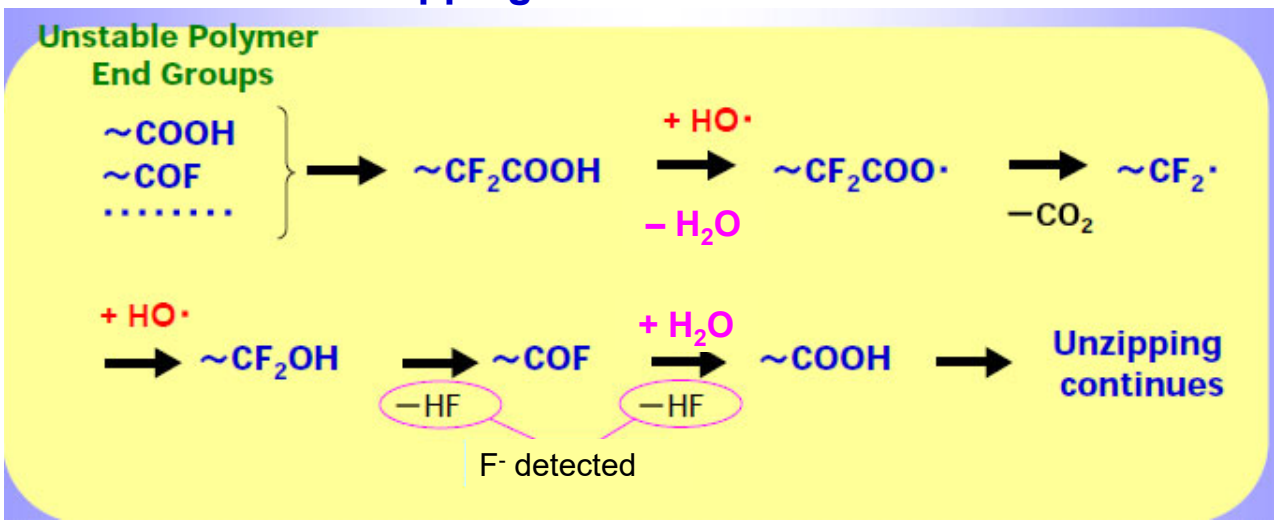
	低RH (≤ 30%)	高RH (≥ 50%)
ｶﾞｽｸﾛｽｵｰﾊﾞｰ速度	Low	High
ｶﾞｽのﾓﾙ分率	High	Low

30～40%RHで分解速度が極大となる(実験&計算).
ただし、モル分率のみが低RH側の加速要因ではない.

P. Rodgers et al., *ECS Trans.*, 58(1), 129 (2013).

フッ素系電解質膜分解に対する湿度の影響

Unzipping Reaction at PFSA



極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される.
完全dryでは分解しないとのコメント有り.

→ **膜の劣化に水が関与している.**

S. Hommura et al., *J. Electrochem. Soc.*,155, A29 (2008)より転載(Author's right),
© 2008 The Electrochemical Society.

⑥ ラジカル捕捉剤による劣化抑制と課題

低加湿で未解離のSO_3H基が•OHラジカルに攻撃される.

$-CF_2SO_3H + HO• \rightarrow -CF_2SO_3• + H_2O$

$-CF_2SO_3• \rightarrow -CF_2• + SO_3$

$-CF_2• + HO• \rightarrow -CF_2OH \rightarrow$ Unzipping反応継続

＊パーフロロ電解質の種々の結合エネルギーを計算し、F_3C-SO_3Hが最も弱いと結論.
F. D. Coms (GM), *ECS Trans.*, 16(2), 235 (2008).

対策： 膜中にラジカル分解作用のある捕捉剤Ce^{3+}イオン等を含有させる.

1. ・OHラジカルのクエンチ： $•OH + Ce^{3+} + H^+ \rightarrow Ce^{4+} + H_2O$

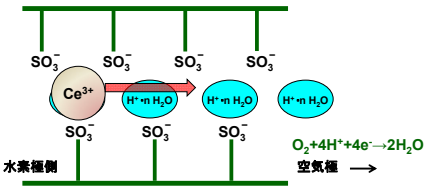
2. 透過H_2によるCe^{3+}への再生： $Ce^{4+} + ½H_2 \rightarrow Ce^{3+} + H^+$

120℃、18%RHでのOCV試験および50%RHでの0.2 A/cm²連続放電で耐久性を実証.
E. Endoh（AGC）, *ECS Trans.*, 16(2), 1229 (2008)

○Ce^{3+}/Ce^{4+}, Mn^{2+}/Mn^{3+}のラジカル分解作用を確認. OCV試験で白金バンドが生成しても膜は薄くならなかった. F. D. Coms et al., *ECS Trans.*, 16(2), 1735 (2008).

ラジカル捕捉剤の課題

- Ce^{3+}イオン交換により膜とアイオノマーのH^+伝導率減少, イオン架橋による物性変化.
  M. A. Baker (LANL) et al., *Appl. Polym. Mater.*, 2, 3642 (2020).
- 運転中に、Ceイオンが水素極側から空気極側に移動.
  (特にDry/Wet cycle) :ラジカル捕捉効果が減少.
- 空気極側にCeイオンが増加すると、酸素還元性能が低下.
  M. A. Baker et al., *J. Electrochem. Soc.*, 163, F1023 (2016); 164, F1272 (2017).
- 水分分布によるCeイオンの面内分布も起こる.

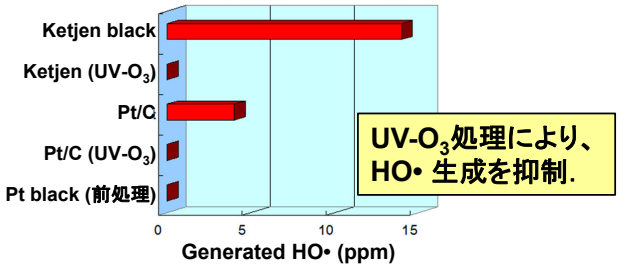


⑦ H_2O_2(ラジカル源)低減アノード触媒による膜劣化の抑制

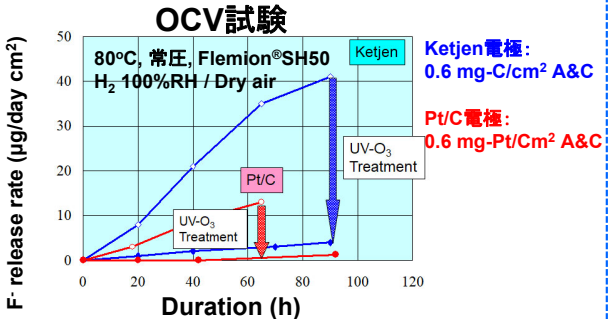
触媒担体への修飾効果

HO• 生成試験

Sample + DMPO/H_2O, H_2(1.3%)/Air 20分, 濾液をESR測定



OCV試験

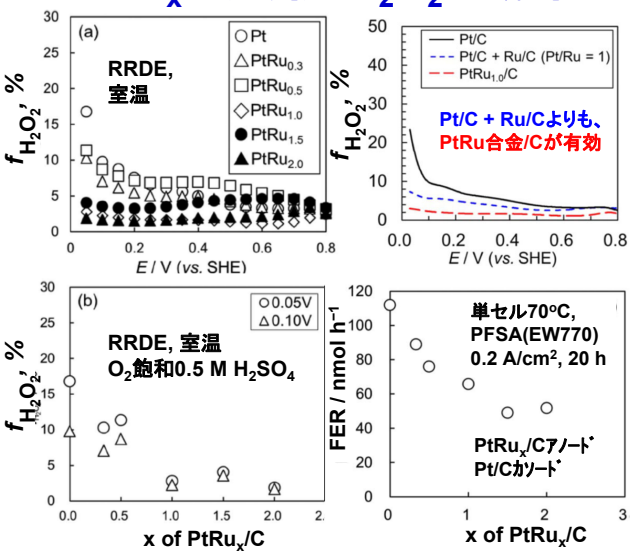


触媒のUV-O_3処理により、膜劣化を大幅に抑制.

遠藤榮治ら、電気化学会第74回大会, 要旨集p.101 (2007,千葉).

東芝エネルギーシステムズ(株)

$PtRu_x/C$触媒のH_2O_2生成抑制



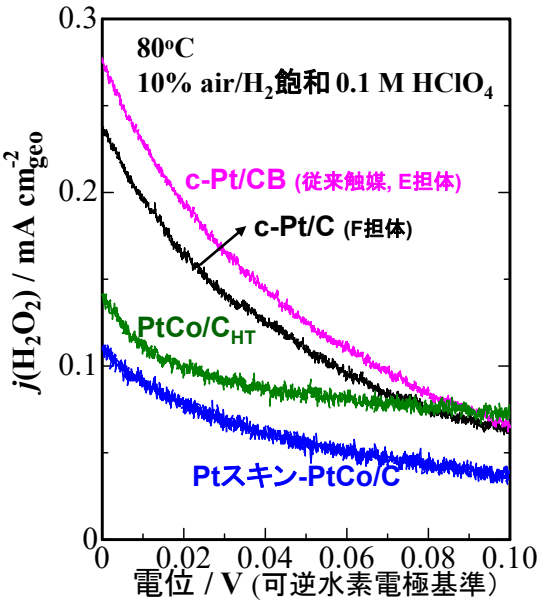
・x=1.0～2.0の$PtRu_x/C$アノード触媒は水素電位近傍でH_2O_2生成が抑制される.
・単セルで電解質分解速度(FER)低下を確認.

Y. Nakamori et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F463 (2018)より転載
(Author's right), © 2018 The Electrochemical Society.

H_2O_2生成抑制、高い水素酸化活性と耐酸化性を有するPtCo合金触媒

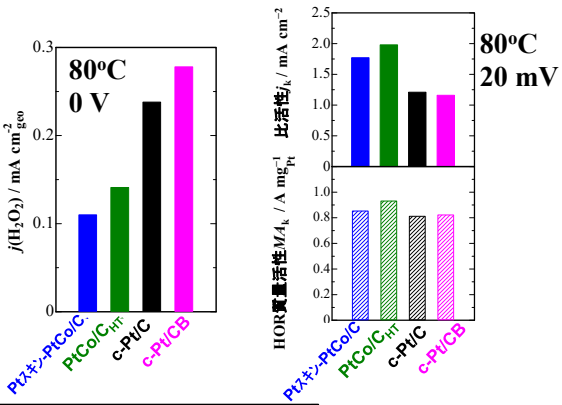
G. Shi et al., *J. Mater. Chem. Chem. A*, 8, 1091 (2020): open access, Royal Society of Chemistry, CC-BY-NC.

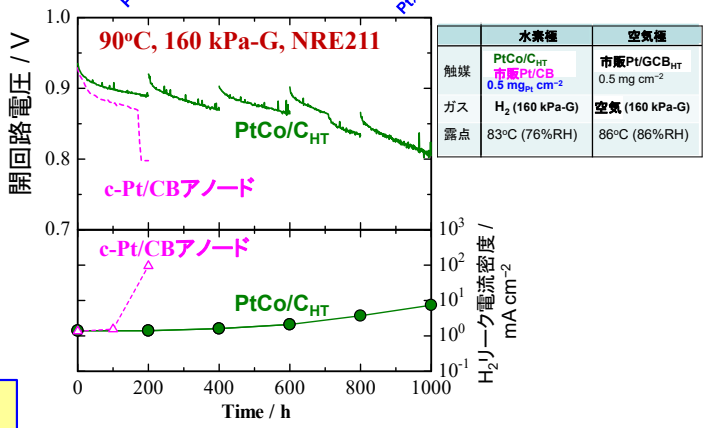
必要な特性【高い水素酸化活性、耐酸化性（空気曝露）、不純物耐性】を全て満し、H_2O_2発生を抑制できるアノード触媒を開発.



実用電位(0.06 V以下)でPtスキン-PtCo触媒はH_2O_2発生を1/2以下に抑制可能.

空気曝露を模擬した電位掃引にも高い耐久性.





	水素極	空気極
触媒	$PtCo/C_{HT}$ 市販Pt/CB 0.5 mg_{Pt} cm^{-2}	市販Pt/GCB_{HT} 0.5 mg cm^{-2}
ガス	H_2 (160 kPa-G)	空気 (160 kPa-G)
露点	83°C (76%RH)	86°C (86%RH)

H_2O_2生成抑制$PtCo/C_{HT}$アノード触媒による電解質膜の高耐久化を加圧OCV試験により実証できた.

⑧ 炭化水素系電解質の性能と耐久性： 現状と課題

＜現状＞

- フッ素系よりも、H_2とO_2ガスの透過率が低い（OCVが高い）.
- 破断強度が高く、高温域まで使用可能.
- OCV試験において高い耐久性（東レ、山梨大）.
- Ptバンドが生成しにくい（東レ）.
- 分子設計によりフェントン反応で分解せず、伝導率も高い膜を合成可能（東レ、山梨大）.

＜課題＞

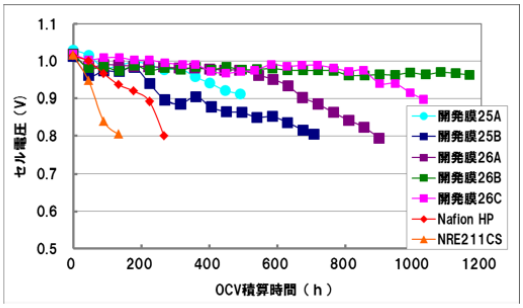
- 乾湿サイクルへの耐久性（エッジ部の保護、補強膜）.
- 高いガス透過率のアイオノマー（バインダー）開発.

高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発

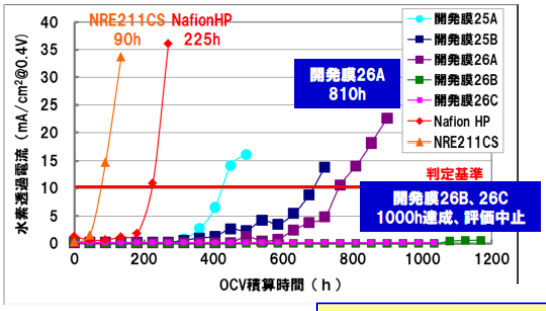
TORAY Innovation by Chemistry

化学的耐久性の評価状況（NEDOプロトコル：酸素OCV45h@100℃47%RH ⇔ DWサイクル）

■ セル電圧評価
（O_2 OCVの45h終了時、Tda/Tcell/Tdc=80/100/80(℃)）



■ 水素リーク評価
（0.4V保持時、Tda/Tcell/Tdc=80/100/80(℃)）



項目		H26年度最終目標	評価条件	NRE211 CS	NafionHP	開発膜25B	開発膜26A	開発膜26B	開発膜26C	達成度
初期性能	発電性能[1]	Nafion HPと同等以上	100℃30%RH（0.9A/cm²の電圧で比較）	発電不可	0.24V	0.42V	0.41V	0.43V	0.43V	◎ H26最終目標達成
初期性能	膜抵抗[1] mΩ・cm²	25mΩ・cm²以下	100℃30%RH	140	118	58	60	56	23[2]（39）	○
化学的耐久性[1]		Nafion HPと同等以上	NEDOプロトコル	90h	225h	720h	810h	>1170h（1000h達成、評価中止）	>1013h（1000h達成、評価中止）	◎ H26最終目標達成
機械的耐久性[1]		>10,000回（>20,000回見通し）	FCCJプロトコル	11,000	>20,000	>20,000	(>20,000)	(>20,000)	未評価	◎ H26最終目標達成
低コスト		1,000円/m²以下	量産時（想定生産量1,000万m²/年以上）	–	–	1,000円/m²以下、見通し	←	←	←	○

1）市販のGDE、東レセル、エッジシール有りでの相対評価　2）低加湿プロトン伝導度からの換算値（開発膜25B対比）

1. 有機系過酸化物分解触媒を適用した開発膜25A～26Cにより、化学的耐久性をNafion HP比2～5.2倍に向上できた.

2. 開発膜26Cにより、低加湿プロトン伝導性を25B膜の2.5倍に向上し、25 mΩ cm²達成の見通しを得た.

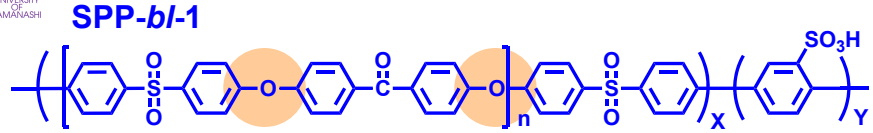
3. 低材料コストであり、低コスト量産技術の開発により、量産時コスト1000円/m²を達成できる見通し.

NEDO成果報告会（2015年8月31日, 9月1日）, 要旨集F2-1-2.

化学的に極めて安定な炭化水素系電解質SPP-QP

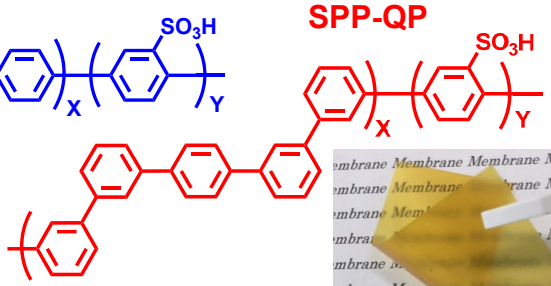
山梨大学

SPP-*bl*-1

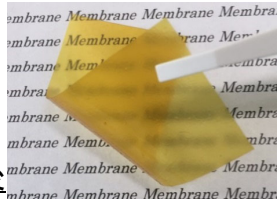


結合の弱い部分が主鎖切断

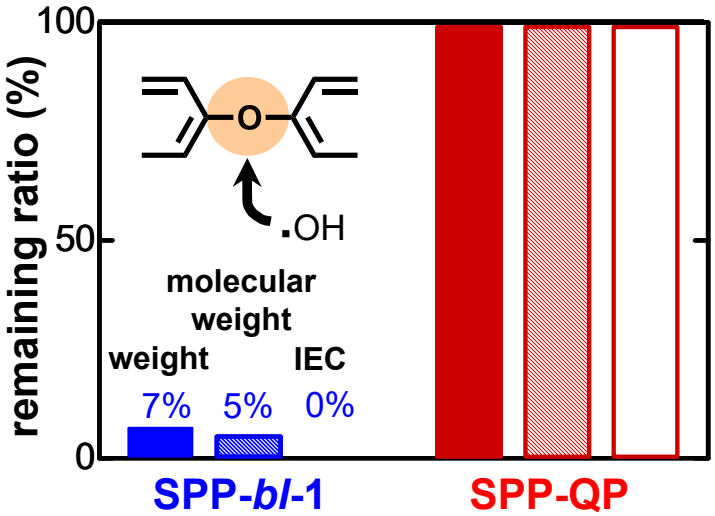
SPP-QP



Fenton試験（加速劣化試験）
Fenton溶液(2ppm Fe^{2+}, 3% H_2O_2)
に膜を80℃、1時間浸漬



Fenton試験後



SPP-bl-1膜は粉々に破断し、重量・分子量・IECが著しく減少.

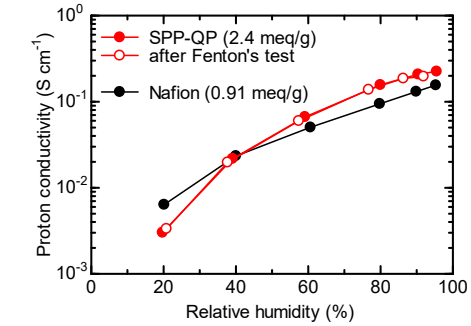
SPP-QP膜は形状・柔軟性を維持し、重量・分子量・IECは、ほぼ変化せず.

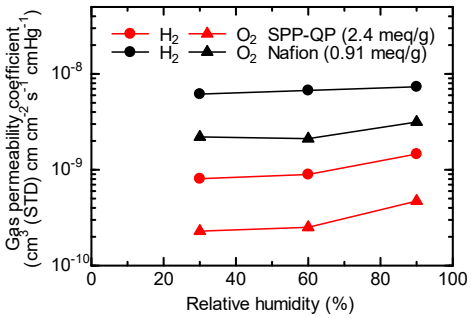
芳香族系膜の酸化分解耐性を向上
→疎水部も含めた全構成要素が重要.

化学的に極めて安定な炭化水素系電解質材料の設計指針を見出した.

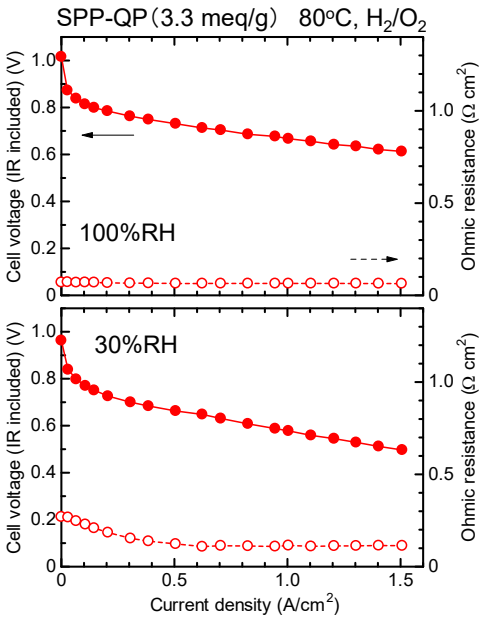
飯山明裕ら（山梨大学）, 2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会, FC2-8, p.28 (2019年7月19日).
J. Miyake et al., *Sci. Adv.*, 3: eaao0476 (2017).

SPP-QP膜のプロトン伝導率、ガス透過率、単セルでの性能　山梨大学





SPP-QP膜はフッ素系電解質膜と同等以上のプロトン伝導率と一桁程度低い気体透過率を示した.

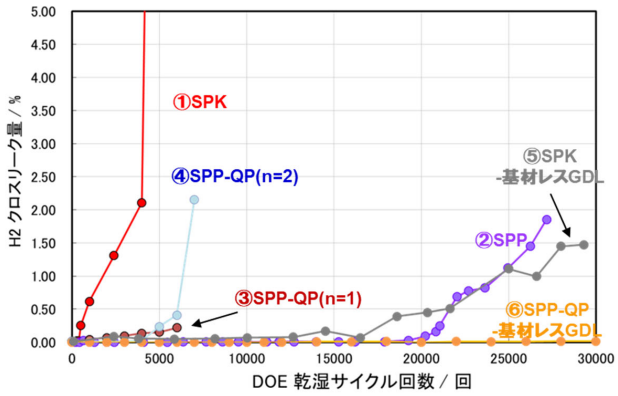


SPP-QP膜は高湿度、低湿度いずれの条件でも優れた発電性能を示した.

飯山明裕ら(山梨大学), 2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会, FC2-8, p.28 (2019年7月19日).
J. Miyake et al., *Sci. Adv.*, 3: eaao0476 (2017).

乾湿サイクルと加圧OCV試験でのSPP-QP膜の耐久性　山梨大学

■ DOE乾湿サイクル試験



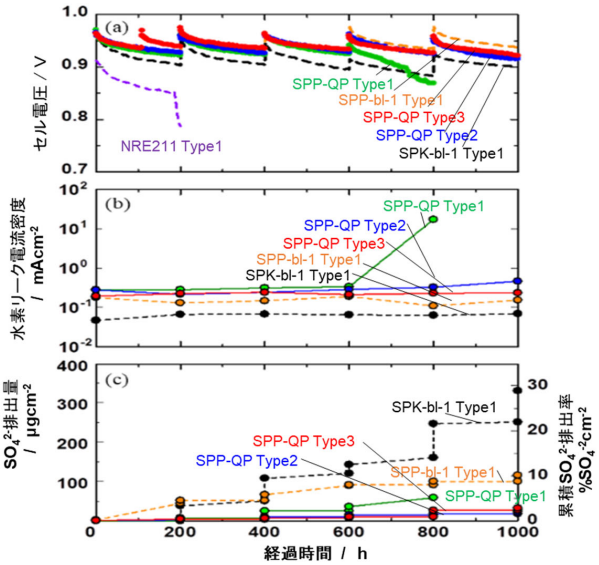
SPP-QP膜において基材レスGDLを適用することで、H_2リーク量は試験終了（30,000サイクル）までほとんど変化せず、優れた機械安定性を示した.

T. Tanaka et al., *J. Power Sources Adv.*, 10, 100063 (2021).

新型炭化水素系電解質材料が極めて高い機械安定性(乾湿サイクル耐性)・化学的耐久性を示すことを実証した.

■ 加圧OCV耐久試験　評価法:本田技研@成果活用共同研究

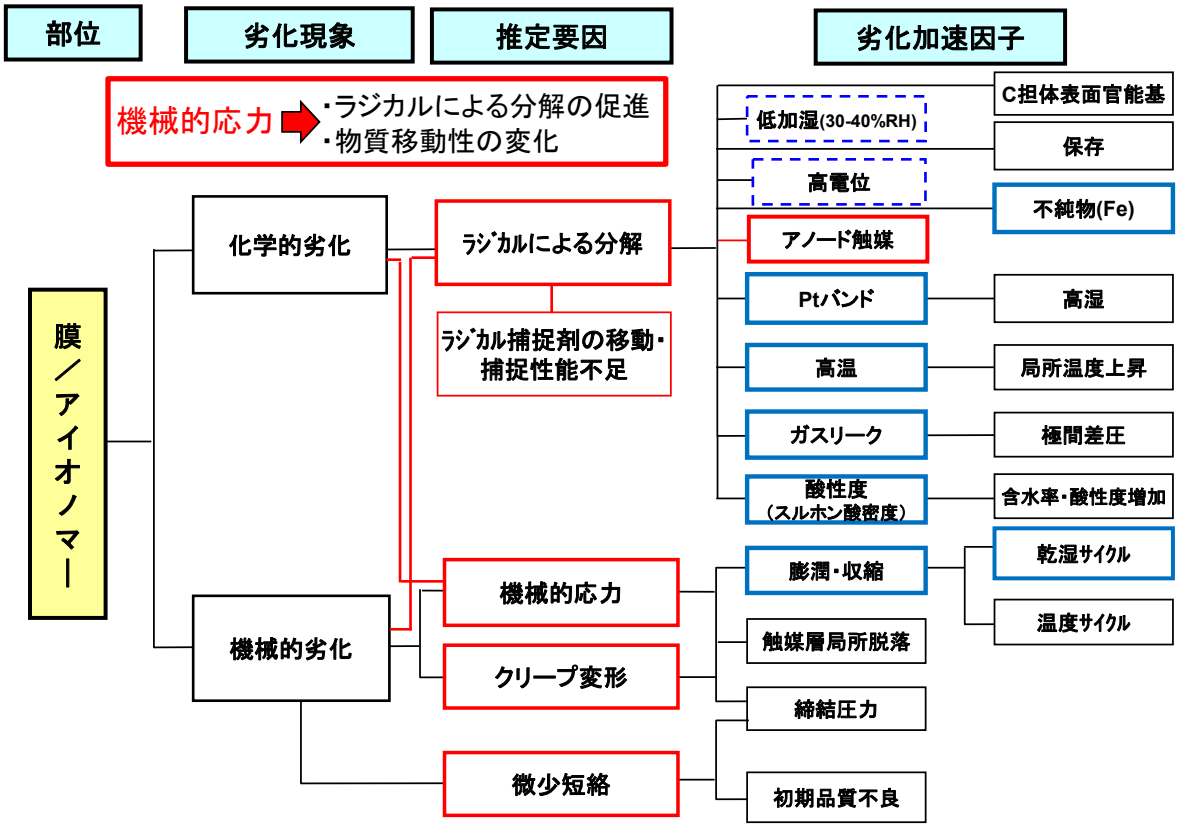
(90 °C, アノード H_2 76%RH, カソード Air 86%RH, 200 mL/min, 260 kPa_{abs}, JARI-Cell)



SPP-QP type2（基材レスGDL), type3（PTFEガスケット）セルにおいて1000時間後でも、高いセル電圧、低いH_2クロスリーク量、低いSO_4^{2-}排出量を維持し、優れた化学安定性を示した.

R. Shimizu et al., *J. Electrochem. Soc.*, 166, F3105 (2019)より転載
(Author's right), © 2019 The Electrochemical Society.

⑨ 電解質膜(アイオノマー)の複合的劣化



ASTと実際のDrive cycleでの膜劣化：OCV(化学劣化)+乾湿サイクル(機械劣化)

Table I. AST and drive cycle test protocols used in this study.

	Parameter					
Protocol	*Temperature*	*Anode/cathode reactant gas*	*Relative humidity*	*Current density*	*Anode/cathode gas flow rate*	*Anode/cathode outlet pressure*
OCV	90°C	H_2/air	30%	0 A/cm^2	0.7/1.67 SLPM	250/200 kPa$_{abs}$
RHC	80°C	air/air	2 min dry/2 min 90°C dew point	0 A/cm^2	2/2 SLPM	101/101 kPa$_{abs}$
2m/2m OCV RHC	90°C	H_2/air	2 min dry/2 min 92°C dew point	0 A/cm^2	1/1 SLPM	101/101 kPa$_{abs}$
30s/45s OCV RHC	90°C	H_2/air	30 sec dry/45 sec 92°C dew point	0 A/cm^2	1/1 SLPM	101/101 kPa$_{abs}$
U.S. Drive drive cycle	80°C	H_2/air	Wet phase [a,b]: 50% RH	30 sec 0.02 A/cm^2/30 sec 1.2 A/cm^2	96/1.6 stoich, 108/1.8 stoich	101/101 kPa$_{abs}$
			Dry phase [c]: 83°C dew point	30 sec 0.1 A/cm^2/30 sec 1.2 A/cm^2	5/25 stoich, 5/25 stoich	101/101 kPa$_{abs}$
Wet U.S. Drive drive cycle	80°C	H_2/air	83°C dew point[a]	30 sec 0.02 A/cm^2/30 sec 1.2 A/cm^2	96/1.6 stoich, 108/1.8 stoich	101/101 kPa$_{abs}$

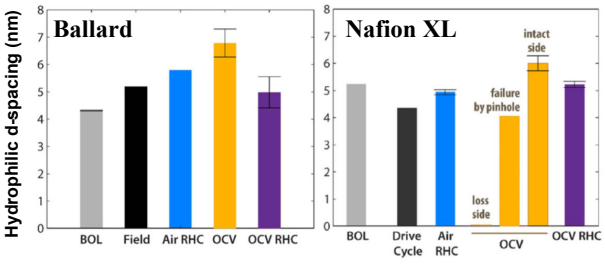
[a]anode and cathode inlets at 85°C.
[b]transition after wet phase in H_2/air with 70°C dew points, 0.6 A/cm^2, for 2 minutes or until dry phase dew points are reached.
[c]anode and cathode inlets at 80°C.

MEAs
1. Ballard P5 (50 μm) for bus stack, Pt 1.05 mg/cm^2
(field testing from 2002, in Germany, ca. 3,000 hours)

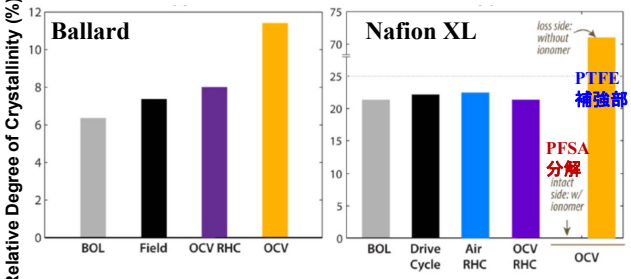
2. Ballard HD6 (25 μm) for bus stack, Pt 1 mg/cm^2
(testing from 2007, in the lab. on an Orange County Transit Authority drive cycle for 6,842)

3. Nafion XL (+Ce, PTFE補強)
A: 0.2 mg/cm^2, C: 0.1 mg/cm^2

親水ドメインの間隔(SAXS) 化学劣化による間隔*d*の増加



結晶化度(WAXSでの相対値)：劣化により減少



OCVでのRH cycle: field test/drive cycle testでの膜厚変化、ナノ構造変化とよく一致している.
OCV RHC 30s/45sの方が加速度が高い.

R. Mukundan (LANL) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F3085 (2018): open access CC-BY-NC-ND.

複合劣化（化学劣化+機械劣化）に関する最近の研究例

実験

1. W. Yoon and X. Huang (USC), "Acceleration of Chemical Degradation of Perfluorosulfonic Acid Ionomer Membrane by Mechanical Stress: Experimental Evidence", *ECS Trans.* 33 (1), 907 (2010).

気相Fenton試験で、Mechanical StressによってPFSA膜の化学劣化が加速された．末端のCOOH増加も検出．

2. A. Z. Weberのｸﾞﾙｰﾌﾟ, A. Kusoglu et al., "Effect of Mechanical Compression on Chemical Degradation of Nafion Membranes", *ECS Electrochem. Lett.*, 3, F33 (2014).

溶液中で、NafionにCompressionを加えると化学劣化促進(5 MPaでmax)．domain構造の変化によるものと考察．

3. M. Robert et al., "Effects of Conjoint Mechanical and Chemical Stress on Perfluorosulfonic-Acid Membranes for Fuel Cells", *J. Power Sources*, 476, 228662 (2020).

加圧下化学劣化(Fenton)試験で、Cyclic Compression(0～5 MPa, 0.1 Hz)を加えると化学劣化促進．

4. M. Robert et al., "The Impact of Chemical-Mechanical Ex Situ Aging on PFSA Membranes for Fuel Cells", *Membranes*, 11, 366 (2021): open access.

No.3と同じ試験(80°C, max.5 or 10 MPa, 0 or 0.1 Hz)で、NRE211, Nafion XLともに化学劣化促進．

5. Y-H. Lai et al., "Chemical Degradation of Fuel Cell Membranes Subjected to Mechanical Stresses in a Hydrogen Peroxide Vapor Test", *240th ECS Meeting*, I01C-1128 (2021).

気相Fenton試験で、Tensile Stressを差圧により膜に与えFERを測定．化学劣化の促進は観測されていない．

モデリング

5. A. Z. Weberのｸﾞﾙｰﾌﾟ, A. Kusoglu et al., "Electrochemical/Mechanical Coupling in Ion-Conducting Soft Matter", *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 4547 (2015).

6. A. Z. Weberのｸﾞﾙｰﾌﾟ, V. M. Ethlinger, "Modeling Coupled Durability and Performance in Polymer-Electrolyte Fuel Cells: Membrane Effects", *J. Electrochem. Soc.*, 166, F3255 (2019).

種々のｻｲｸﾙ下における膜劣化を説明するため、化学/機械複合劣化の非線形性と重要性を表すモデル．

7. N. S. Khattra et al., "Estimating the Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes Using a Fracture Percolation Model", *J. Electrochem. Soc.*, 167, 013528 (2020).

化学劣化, 機械劣化, 化学/機械複合劣化の3ﾓｰﾄﾞでの膜の寿命を見積もるモデル．

化学劣化+機械劣化のAST

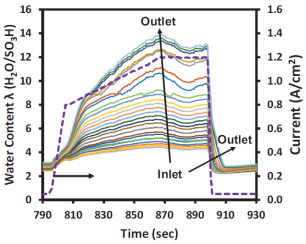
Fuel Cell Technical Team Roadmap, p.23, U.S. DRIVE (United States Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability) Partnership (2017)

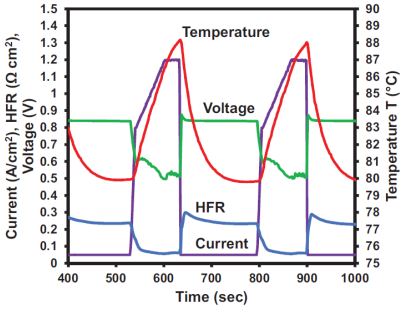
Membrane Combined Chemical/Mechanical Cycle and Metrics (Test Using an MEA)		
Cycle	90°C, 0% RH (30 s)↔100%RH (45 s), 単セル25−50 cm^2	
試験時間	H_2ｸﾛｽｵｰﾊﾞｰが15 mA/cm^2 を超えるまで or 20,000 cycles (> 417 h)	
燃料/酸化剤	H_2/air, 両方とも40 sccm/cm^2, 常圧（背圧無し）	
Metric (評価法)	測定頻度	判定基準
F^-放出量 or 等価な量（非フッ素膜）	少なくとも 24 h毎	無し（モニターする）
H_2 クロスオーバー	24 h毎(80°C, 100%RH, H_2/N_2) 測定法注意あり	< 15 mA/cm^2
OCV	連続	初期値 >0.95 V, 試験中< 20%減少
高周波数抵抗(HFR)	24 h毎 @ 0.2 A/cm^2	無し（モニターする）
短絡抵抗	24 h毎(0.5 V, 80°C, 100%RH, H_2/N_2)	> 1,000 ohm cm^2

"Highly Accelerated Stress Test (HAST)" for the combined chemical mechanical degradation: 265 sec HAST + 1.5 h 評価

50 cm^2単セル,
温度: 70, 80, 90°C
燃料: H_2, 30%RH/ 700 sccm/ 300 kPa_{abs}
酸化剤: air, 30%RH/1,500 sccm/ 300 kPa_{abs}
電流密度:0.05→0.8→1.2→0.05 A/cm^2

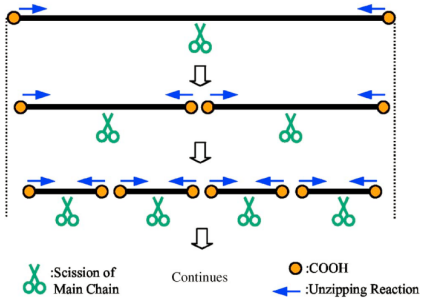
3Mが使用 (2021 DOEAMR, FC334), M2FCTも採用を計画．



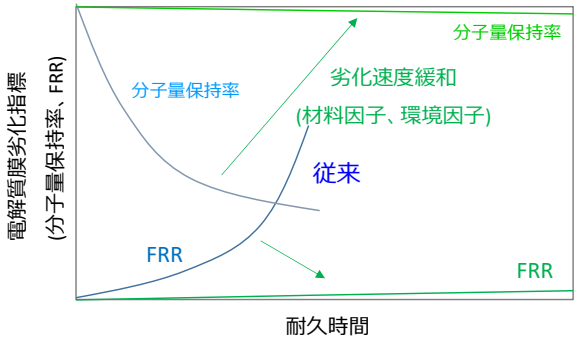


Y-H. Lai (GM) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F3217 (2018): open access CC-BY-NC-ND.

今後の課題：電解質膜化学劣化進行状態の高感度定量手法



S. Hommura et al., *J. Electrochem. Soc.*,155, A29 (2008)より転載
(Author's right), © 2008 The Electrochemical Society.



ニーズ：Scission、Unzippingそれぞれの進行状態に着目した膜劣化進行度の高感度定量手法

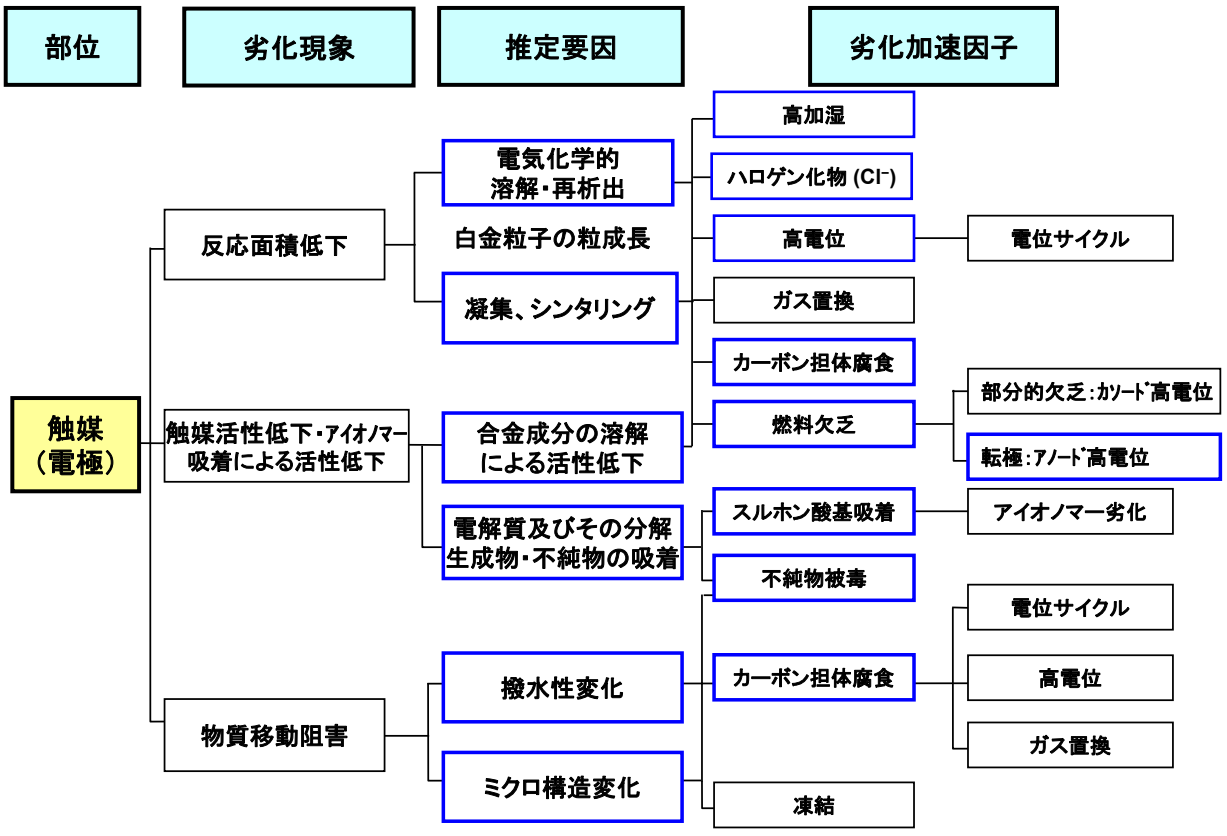
- 材料進化、制御環境改善により製品寿命は長期化.
- 長期にわたり劣化進行度が定量困難となり、短期間での製品寿命の見通し・検証が困難.
- Scission、Unzippingという劣化形態それぞれの進行度を定量することができれば加速試験の構築にあたっても有用な知見となり、短期間での効率的な開発につながる.

ニーズ：機械劣化進行度の定量手法（および機械劣化進行メカニズムのモデル化）

- 現状電解質膜の機械タフネスは主に一般的な乾湿サイクル試験にて破断に至るまでのサイクル数で評価しているが、試験中のポリマー状態の変化を定量する手法が確立されていない.
- 機械劣化の進行度を定量化できれば、短期間での寿命見通し検証や機械劣化と化学劣化進行の相互作用に関する研究への有用な情報となる.
- また機械劣化進行に関わるメカニズムの解明も研究要素である.

触媒劣化マップ（推定）

□：主に検討した要因(2008&2021)



検討が必要な劣化要因(触媒)

①反応面積低下の主要因: 溶解再析出と凝集・シンタリング

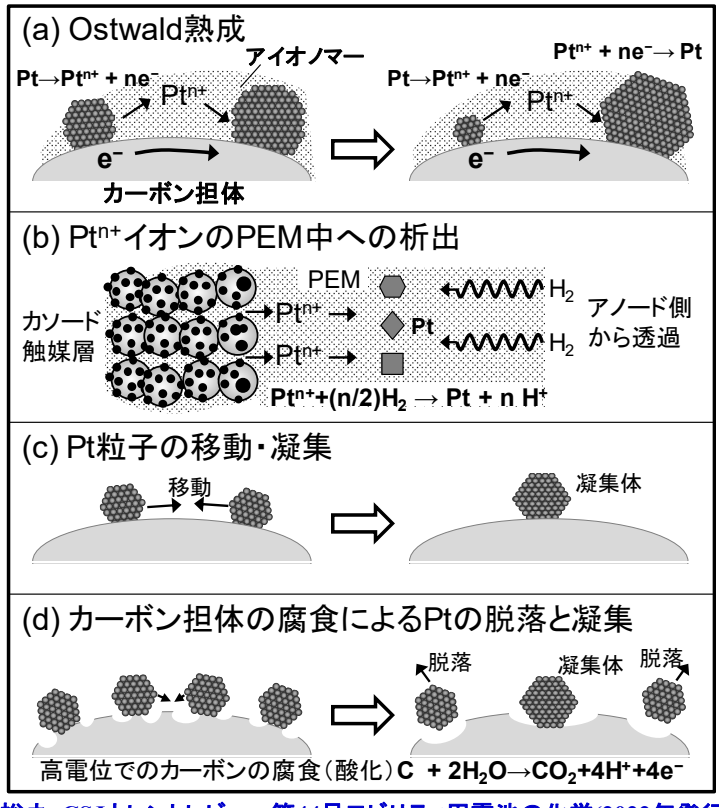
＜溶解析出要因説の主要根拠＞
- XAFS／電気化学測定より、Pt粒径によって電子状態が変化することを確認(京都大学).
- Pt溶解度測定(横浜国大)→Pt酸化物が溶解する. 低電位では溶解しない？
- 電位走査範囲によって、Pt表面積変化に影響を及ぼす. 酸化物形成時にPt溶出(横浜国大、長岡技科大、日産、東工大).
- Pt粒径を揃えればOstwald熟成が抑制されて、ECA減少を抑制(山梨大).
- 溶解再析出によるECA減少をモデル化可能 (豊田中研: PRiME2008, Abstract#800) .

＜凝集・シンタリング説の主要根拠＞
- 定格連続運転(～0.7 V)でも、反応面積は確実に低下する.
- カーボン腐食により、Ptが凝集する.
- カーボン担体上で白金微粒子は移動しやすい(京都大学、立命館大).
- (Pt粒径を揃えれば)カーボン担体表面溝構造により移動凝集を抑制(山梨大).

＜両方を示唆＞
- メソ孔を有するカーボン担体によりPt/Pd/CのECSA減少抑制(同志社大、石福金属).
- Pt/Pd/C(メソ孔有り)のADT上限電位を下げると、ECSA, ORR活性低下抑制(同志社大、石福金属).

両方起こっているので、それぞれに対策が必要.

Ptナノ粒子触媒の劣化機構

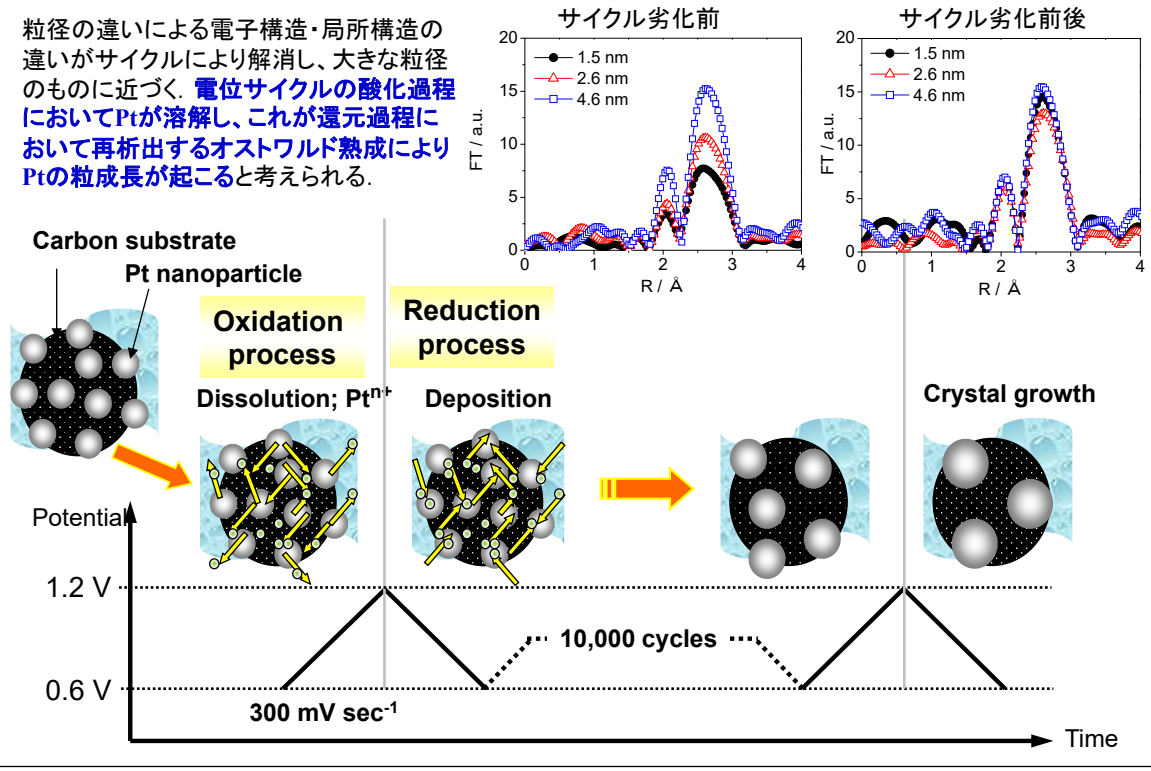


参考: Y. Shao-Horn et al., *Top. Catal.*, 46, 285 (2007).

内田裕之, CSJカレントレビュー第44号モビリティ用電池の化学(2022年発行)より
許可を得て転載, ©The Chemical Society of Japan 2022.

EXAFSにより推定されたPt劣化機構

粒径の違いによる電子構造・局所構造の違いがサイクルにより解消し、大きな粒径のものに近づく. **電位サイクルの酸化過程においてPtが溶解し、これが還元過程において再析出するオストワルド熟成によりPtの粒成長が起こる**と考えられる.



内本喜晴ら(京都大学), 平成19年度NEDO成果報告会(2007年6月23～26日).

EXAFSによるPt溶出種の解析

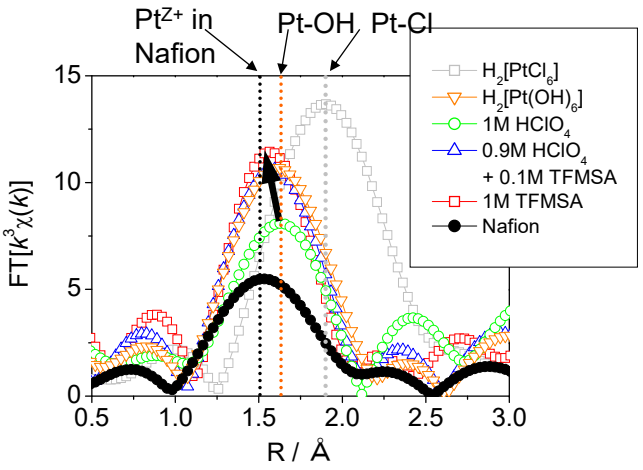
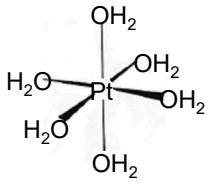


Fig. Radial structure functions obtained by Fourier transform of Pt-L_{III} edge EXAFS of Pt^{Z+} in Nafion117 and references.

$H_2[Pt(OH)_6]$ と1M $HClO_4$中に溶解したPt溶存種のピーク位置がほぼ一致. また、XANESからも両者の電子構造が類似していることがわかった. したがって、1M **$HClO_4$中のPt^{Z+}の構造は、Pt(Ⅳ)で、6配位**



であると推定される. $HClO_4$にTFMSAを加えるにつれて結合距離が低距離側へシフト. これは、上記の構造のH_2O配位子が$CF_3SO_3^-$基に置換されたためだと考えられる.

そして、Nafion中のPt^{Z+}はTFMSAに溶解したものと距離が近い. ただし、DW値が大きく、局所構造は乱れている. 以上の結果を踏まえて、Nafion117中のPt^{Z+}の構造は、配位子としてスルホ基が一部配位した構造であると考えられる. 構造に歪みが大きい要因は、Nafion鎖の立体的要因により、理想的な構造を取れないためだと考えられる.

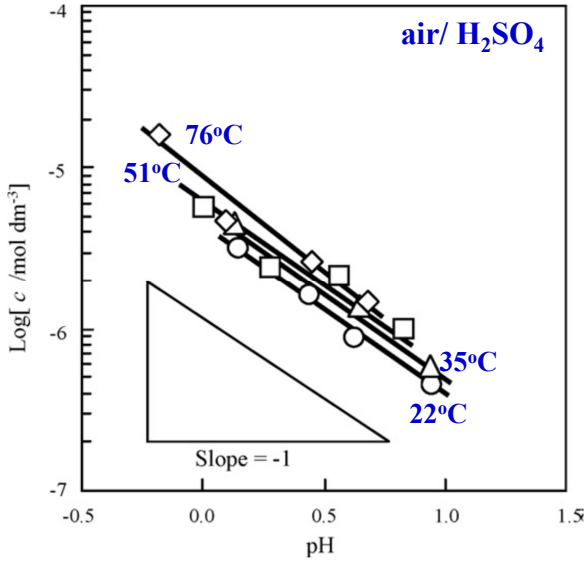
内本喜晴ら(京都大学), 平成19年度NEDO成果報告会(2007年6月23～26日).

Ptの酸性溶解　$C_{Pt/PtOx}$のpH依存性

酸性溶解

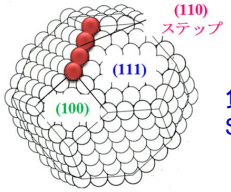
$PtO_2 + H_2O + H^+ \rightarrow Pt(OH)_3^+$　　$[Pt(OH)_3^+] = K\,[H^+]$

$PtO + H_2O + ½O_2 + H^+ \rightarrow Pt(OH)_3^+$　　$[Pt(OH)_3^+] = K'\,[H^+]\,p_{O_2}^{1/2}$



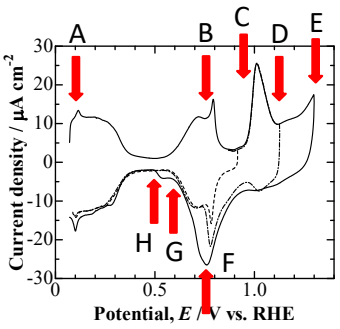
S. Mitsushima et al., *Electrochim. Acta*, 54, 455 (2008)より許可を得て転載, © 2008 Elsevier Ltd.

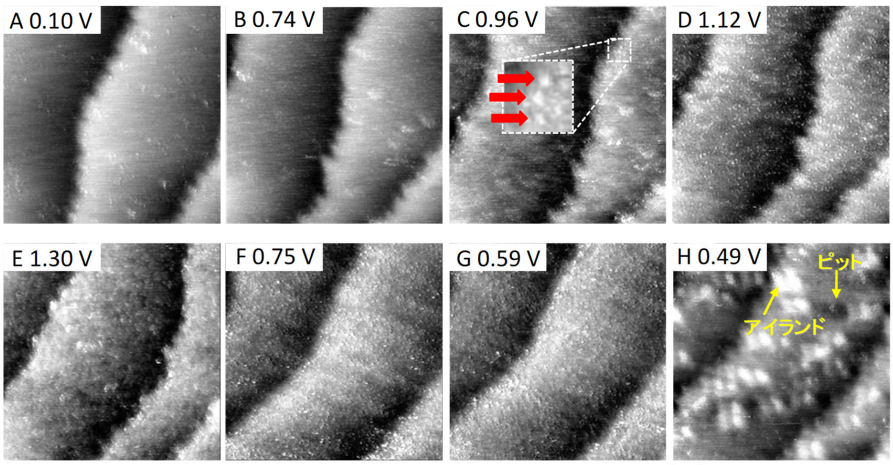
Ptの酸化還元による構造変化：Pt(111)の電気化学STM

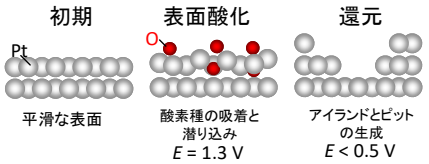


Ptナノ触媒表面は低指数面から構成されている.

負荷変動・起動停止によりPt触媒活性表面積が減少する機構を、Pt(111)単結晶の電気化学STMによりその場解析： 10 mM HF溶液, 40 nm ×40 nm.







➢0.9 VからO$_{ad}$が生成し、1.3 Vから酸素種の潜り込みにより表面に凸凹ができる.
➢負掃引時0.5 V以下で突然、Pt単原子高さのアイランドとピットが生成する. 掃引を繰り返すとアイランドが増え、サイズも大きくなる. ステップエッジはギザギザに変化（構造変化の他に、溶解・再析出を示唆）.

M. Wakisaka, S. Ashizawa, H. Uchida, and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 4184 (2010)より転載 (Author's right), ©2010 Royal Society of Chemistry.

塩化物イオンによるPtの溶解加速：Pt単結晶RDE＋on-line ICP-MS

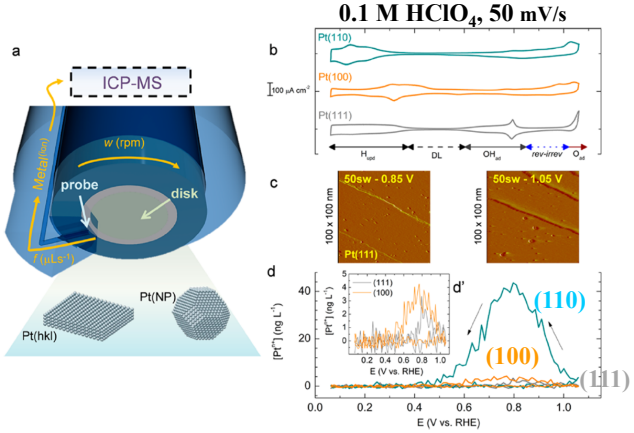
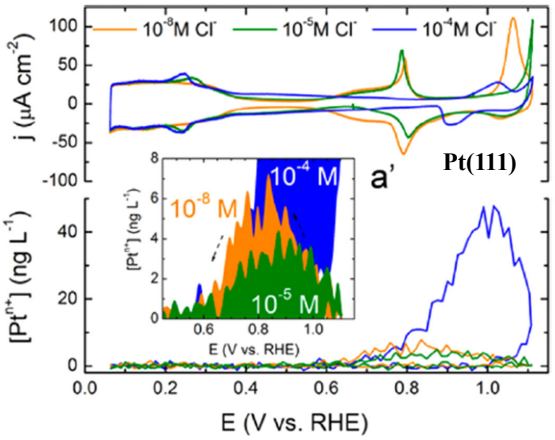


Table 1. Summary of the Total Pt Loss over One Potential Cycle up to 1.05 V for Distinct Pt Surface Morphologies, Indicating the Stability Trend Follows the Coordination Number of the Surface Sites

	surface				
	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)	Pt(Poly)	Pt(Nano)
$\theta_{Pt\text{-}dis}{}^{a}$ / μML cycle^{-1}	2 ± 1	7 ± 1	83 ± 4	36 ± 3	103 ± 10

[a]Calculated on the basis of average surface atomic densities and Pt molecular mass, giving 487, 422, 298, and 425 ng cm^{-2} for (111), (100), (110), (Poly), and (Nano). Poly and Nano were assumed to have the same average surface atomic densities.



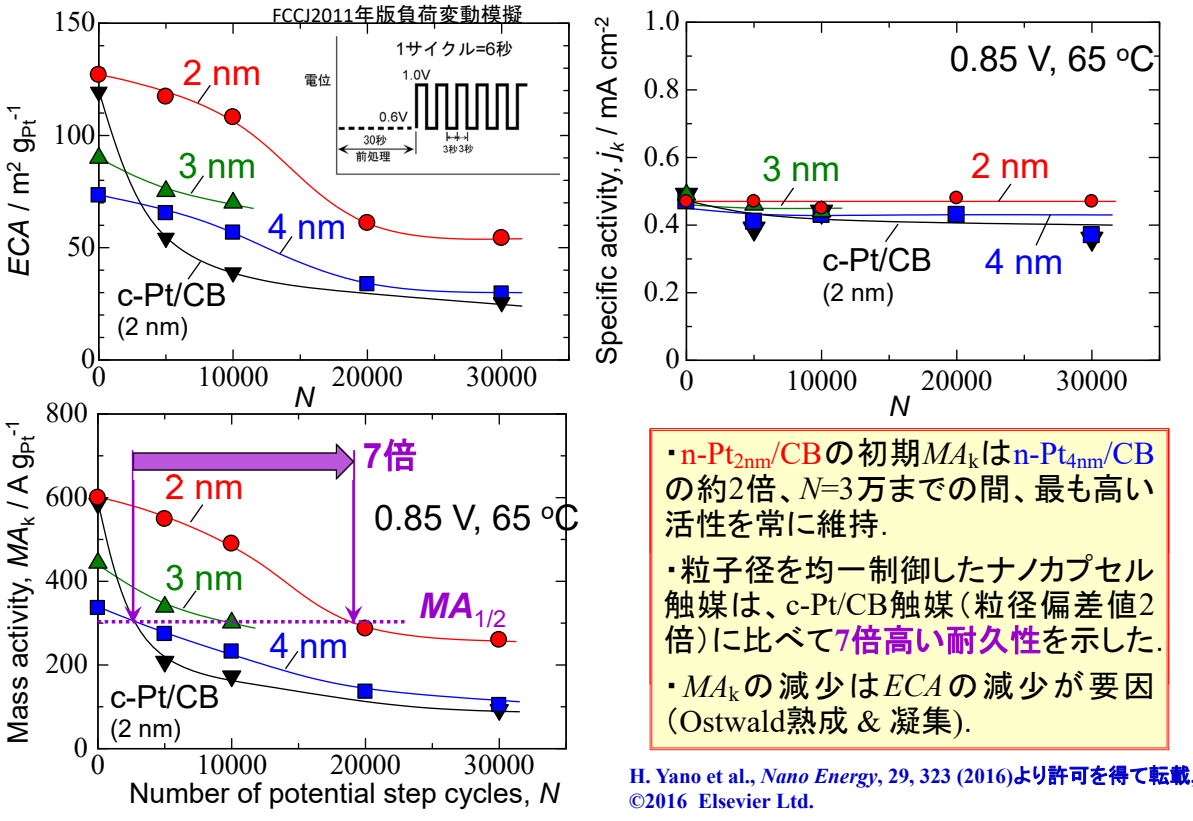
・**1.05 Vまでの1サイクル溶解量**
Pt(111)< Pt(100)<< Pt(110) < Pt(Nano)
・**Cl$^-$イオンはPtに強く吸着し、錯体形成により溶解が加速される.**

Cl$^-$によるPtの溶解:
B. R. Shrestha et al., *Electrochim. Acta*, 143, 161 (2014).
S. Geiger et al., *Electrochim. Acta*, 179, 24 (2015).

P. P. Lopes et al., *ACS Catal.*, 6, 2536 (2016)より許可を得て転載, ©2016 American Chemical Society

Pt粒径の均一制御によるOstwald熟成の抑制

電位ステップ：N_2脱気0.1 M $HClO_4$, 65 °C,　　ORR活性評価：O_2飽和0.1 M $HClO_4$, 65 °C



・n-Pt$_{2nm}$/CBの初期MA_kはn-Pt$_{4nm}$/CBの約2倍、N=3万までの間、最も高い活性を常に維持.
・粒子径を均一制御したナノカプセル触媒は、c-Pt/CB触媒（粒径偏差値2倍）に比べて**7倍高い耐久性**を示した.
・MA_kの減少はECAの減少が要因（Ostwald熟成 & 凝集）.

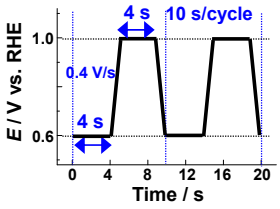
H. Yano et al., *Nano Energy*, 29, 323 (2016)より許可を得て転載, ©2016 Elsevier Ltd.

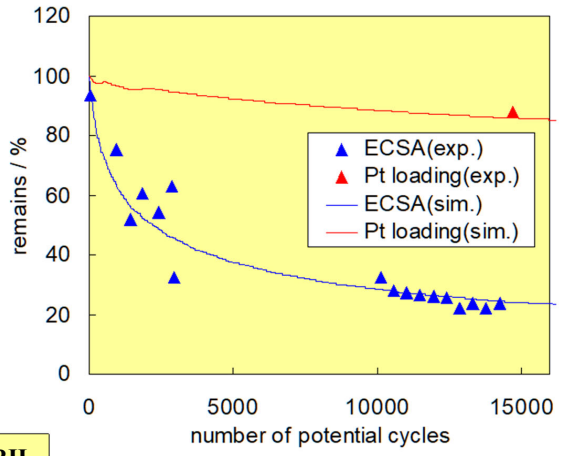
負荷変動模擬電位変動でのPt/C触媒の劣化解析

TOYOTA CENTRAL R&D LABS

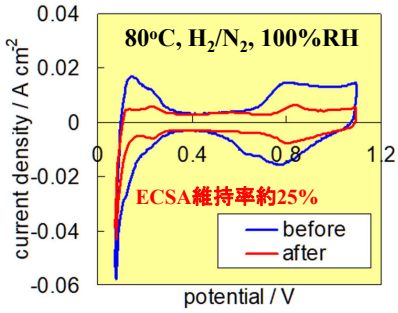
MEA
- 電解質膜: Nafion®112
- 触媒: Pt/C
- 電極面積: 13 cm^2

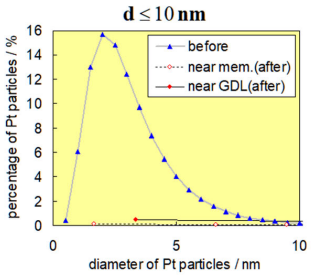
電位変動試験
80°C, H_2/N_2, 100%RH

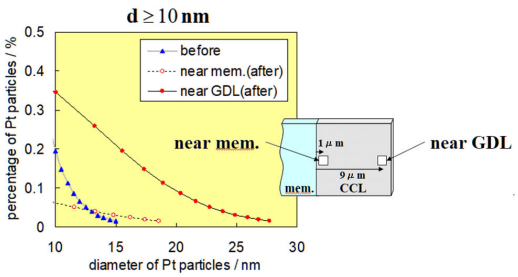




TEM観察と1Dマクロモデル・シミュレーションにより、
- カソード触媒層の電解質膜近傍では、Pt-loading減少＝Pt溶解と膜中への析出.
- カソード触媒層全体では、Ostwald熟成により粒径増大. これがESCA減少の主な原因である.







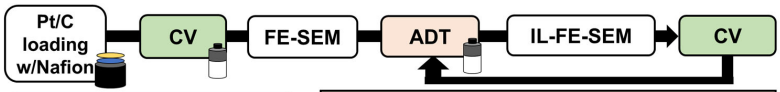
T. Takeshita et al., *214th ECS Meeting* (PRiME2008), (Oct. 12-17, 2008, Hawaii); *ECS Trans.*, 16 (2), 367 (2008).

同一箇所FE-SEM(IL-FE-SEM)観察によるPt/C触媒の劣化解析

OITA UNIVERSITY

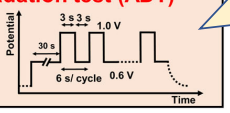
FE-SEMで特定のPt/C触媒(TEC10E50E)の劣化挙動を、ICP-MSで0.1 M $HClO_4$中への白金溶出量を調査

フロー＝ADT中にFE-SEMで同一視野を観察

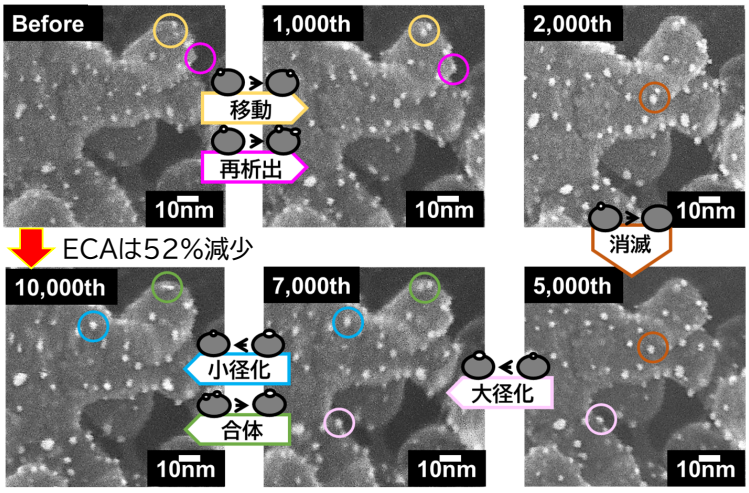


Cyclic voltammetry(CV)
N_2, 60°C
0.05-1.2 V *vs.* RHE
50サイクル

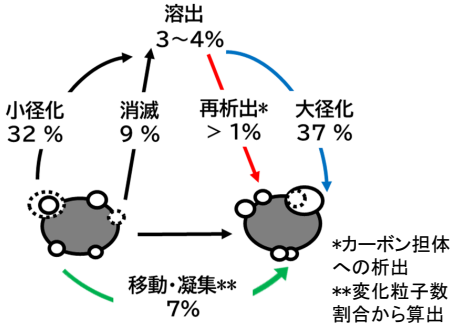
Accelerated degradation test (ADT)
N_2, 60°C
0.6-1.0 V *vs.* RHE
10,000パルス



所定パルス回数後に電解液(0.1 M $HClO_4$)中の白金量を定量



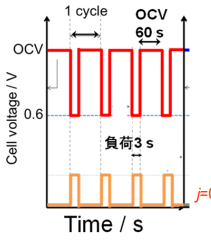
- IL-FE-SEM観察で溶解再析出と移動凝集を区別できた。
- 粒径変化等からPt原子数の変化を求め、Ptの物質収支を計算(下図)。



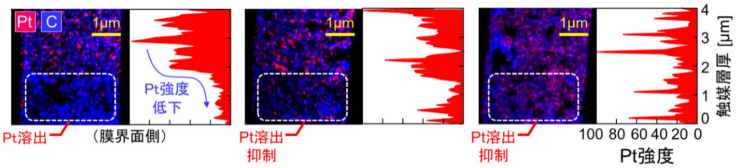
◎0.6-1.0 VのADTでは、Ostwald熟成による粒径変化が支配的.

渡邊実希ら(大分大学), 第58回化学関連支部合同九州大会, EC-4-018 (2021年7月3日).

Pt/GCBを用いた触媒層の実負荷変動に対する高耐久化



Pt担持グラファイト化カーボンブラック(Pt/GCB)を用いたカソード触媒層の実負荷変動耐久試験後の断面観察

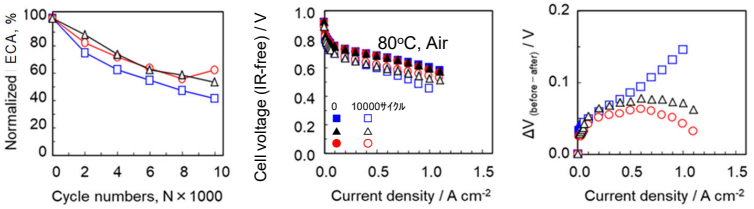


a) 高加湿、高電流密度負荷 100% RH , 0.5 A cm^{-2}　b)高加湿, 低電流密度負荷 100%RH, 0.1 A cm^{-2}　c)低加湿, 中電流密度負荷 50%RH, 0.2 A cm^{-2}

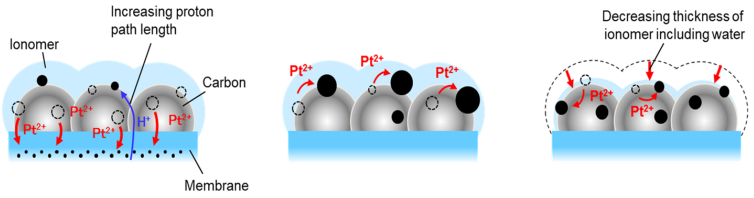
- 高加湿・高電流密度負荷: PtO_x還元時にPt溶出が激しい.
- 高加湿・低電流密度負荷: 生成水が少なくPt溶出が抑制され、再析出により粒径増大.
- 低加湿・中電流密度負荷: 含水率低下し、Pt溶出と再析出がともに抑制される.

→OCVの長時間保持を回避し、低加湿制御を取り入れることで、大幅な耐久性向上が期待できる.

発電を伴う実負荷変動において高性能かつ高耐久を両立する触媒層の重要な運転指針.



□ 高加湿、高電流密度負荷:100%RH, 0.5 A cm^{-2} (OCV↔ca. 0.63 V)
△ 高加湿、低電流密度負荷:100%RH, 0.1 A cm^{-2} (OCV↔ca. 0.73 V)
○ 低加湿、中電流密度負荷: 50%RH, 0.2 A cm^{-2} (OCV↔ca. 0.63 V)



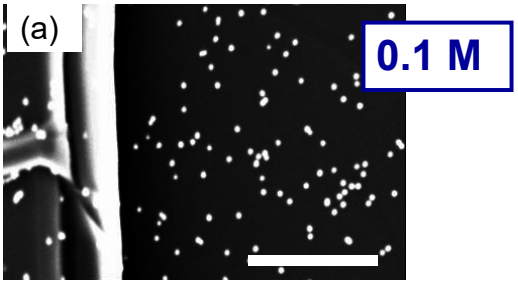
a) 高加湿、高電流密度負荷 Pt溶出加速　b)高加湿、低電流密度負荷 Pt再析出・粒径増大　c)低加湿、中電流密度負荷 Pt溶出・再析出の抑制

C. Takei et al., *J. Power Sources*, 324, 729 (2016): open access CC-BY.

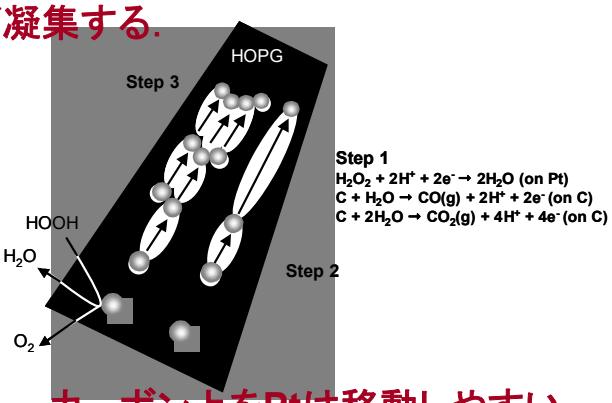
硫酸中でのH_2O_2によるHOPGの酸化とPtの移動凝集

Pt/HOPG, 酸素飽和1 M H_2SO_4, 室温, 15h

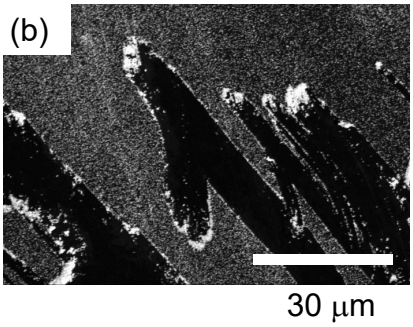
カーボンが腐食してPtが凝集する.



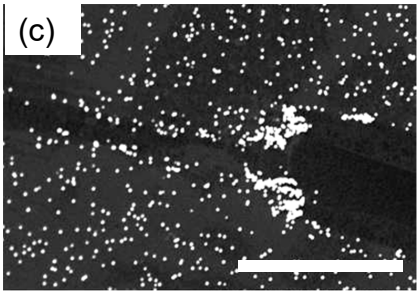
H_2O_2



カーボン上をPtは移動しやすい.



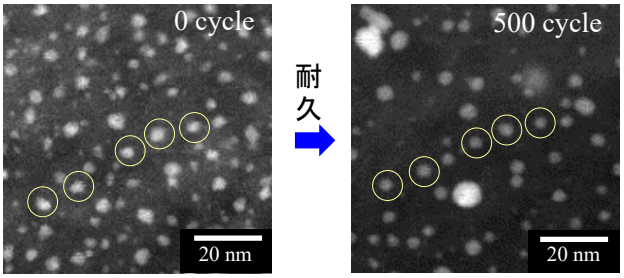
1.0 M



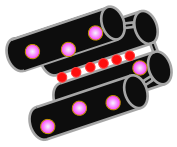
小久見善八ら(京都大学), 平成19年度NEDO成果報告会 (2007年6月23～26日).

カーボン担体表面溝構造によるPt微粒子移動凝集抑制効果

耐久試験中のPt微粒子の移動凝集挙動同一視野観察



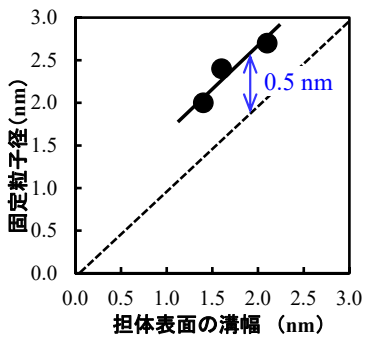
Pt／メソポーラスカーボン（CMK-3）
（Pt担持：アークプラズマ蒸着法）

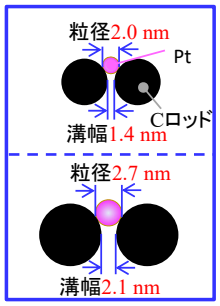


耐久試験後、担体の溝に沿ってPt微粒子が残存し、担体表面溝構造とPt微粒子間の複数接点が移動凝集を抑制していると考察.

耐久試験：0.1M $HClO_4$中、65℃、FCCJ負荷変動模擬電位変動プロトコル(0.6↔1.0 V)に準拠

担体溝幅と固定Pt粒子サイズの相関

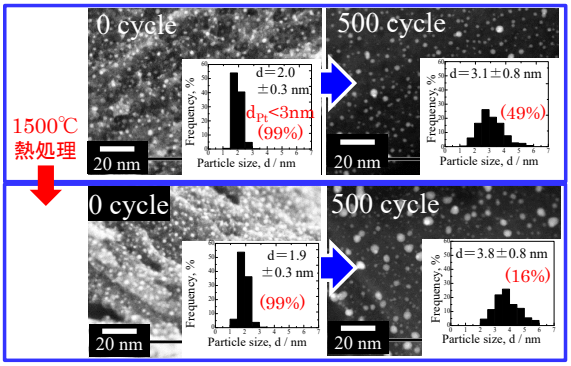




Pt固定の断面モデル図

担体溝上で固定されたPtナノ粒子のサイズは溝幅に強く依存し、溝幅の1.3~1.4倍のPt粒子が固定される傾向を見出した.

担体表面官能基のPt粒子固定効果

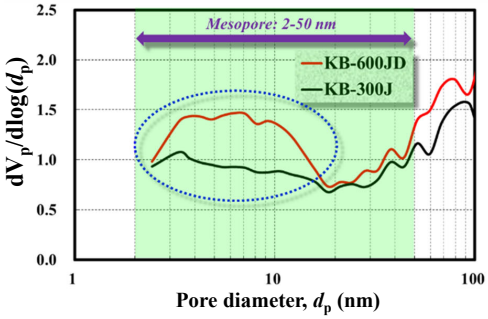


表面官能基除去で一部のPt粒子凝集が進行することから、表面官能基もPt粒子固定に効果的である.

飯山明裕ら（山梨大学）, 2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会, FC2-8, p.11 (2019年7月19日).

メソ孔を含むカーボン担体によるPt/Pd/Cの劣化抑制

同志社大学 Doshisha University ISHIFUKU



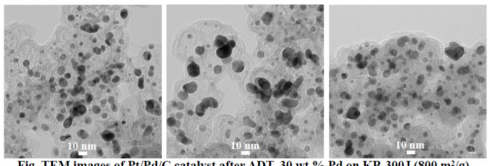


Fig. TEM images of Pt/Pd/C catalyst after ADT, 30 wt.% Pd on KB-300J (800 m²/g).

KB-300J (800 m²/g)

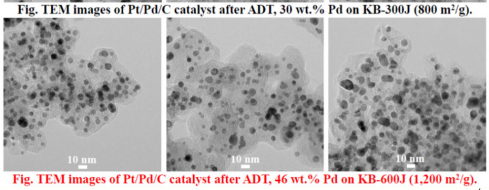
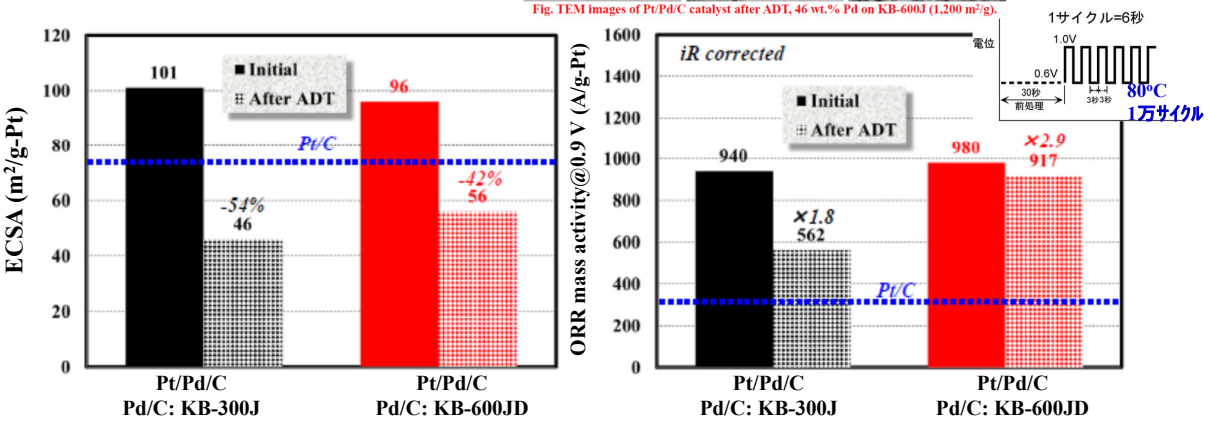


Fig. TEM images of Pt/Pd/C catalyst after ADT, 46 wt.% Pd on KB-600J (1,200 m²/g).

KB-600JD (1,200 m²/g)



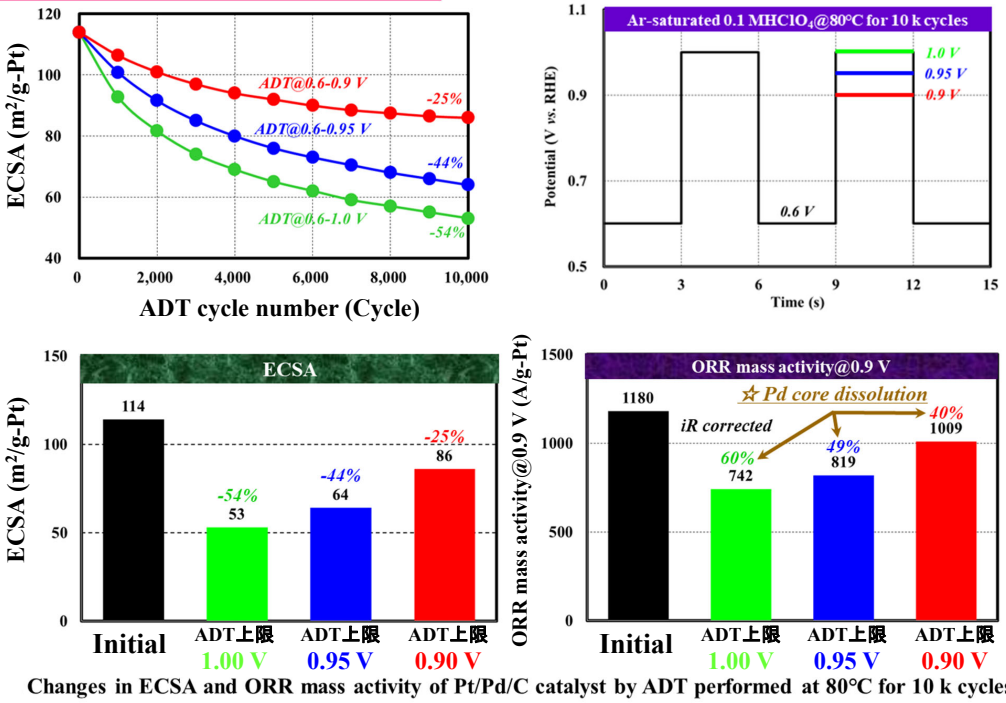
KB-600JDに担持したPt/Pd粒子は粗大化が抑制され、ORR活性減少が抑制された.

大門英夫, 長谷川裕哉, 宮崎俊哉, 西尾 渉, 土井貴之, 稲葉 稔,「直接置換法で合成したPt/Pd/C コアシェル触媒の電気化学特性と耐久性」電気化学会第87回大会, 1A20 (2020年3月17日, 名古屋).

Pt/Pd/Cの劣化に対する電位変動・上限電位の影響

同志社大学 Doshisha University ISHIFUKU

Pt/Pd/KB-600JD ($Pt_{30}Pd_{70}$ in at.%), 5.4 nm in size



Changes in ECSA and ORR mass activity of Pt/Pd/C catalyst by ADT performed at 80°C for 10 k cycles.

ADTの上限電位を下げると、ECSA, ORR質量活性とPd溶解が抑制された.

H. Daimon, Y. Sakai, W. Nishio, T. Doi, and M. Inaba, "Electrochemical Properties and Cell Performance of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized by Direct Displacement Reaction Method", *PRiME* 2020, # I01D-2309 (Oct. 4-9, 2020, Hawaii, USA).

検討が必要な劣化要因(触媒)

② カソードおよびアノードにおける炭素担体の腐食機構とその対策

＜炭素担体の腐食:従来での理解＞

【カソード、アノード共通】

- $C+2H_2O = CO_2+4H^+ +4e^-$ E^o = +0.207 V (25°C) 炭素のみでは腐食速度は小さいが、Ptにより大幅に加速される:L. M. Roen et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A19 (2004).

【カソード】

- 起動・停止や部分的燃料欠乏による逆電流機構[C. A. Reiser et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A273 (2005)]で生じる高電位により、C担体が腐食してPtが凝集・脱落する.
- 黒鉛化度の高いGCB担体等を使用し、Ptを均一分散することが抑制に有効 (山梨大).
- OCV↔負荷運転の繰り返しでも腐食し、触媒層の厚さが減少してガス拡散性が低下(東芝、LANL). その原因と対策は?

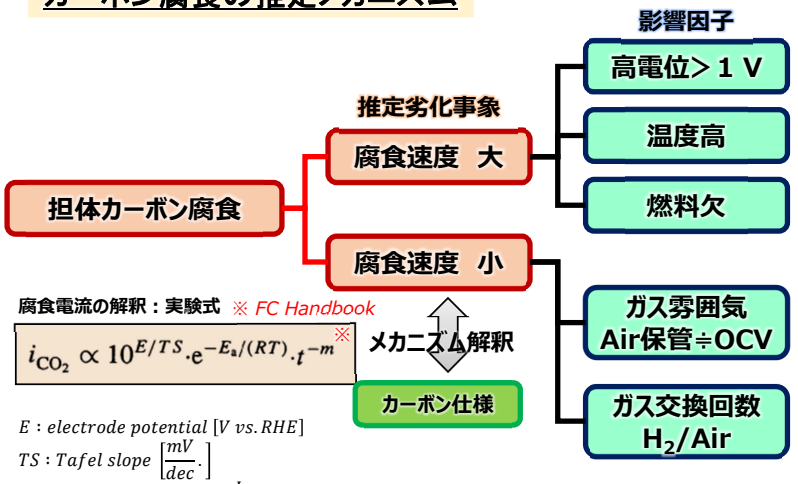
【アノード】

- スタック中の一部のセルで燃料欠乏すると、アノードの炭素が酸化されて深刻なダメージ[転極現象Cell reversal:T. Taniguchi et al., *J. Power Sources*, 130, 42 (2004)].
- H_2OからO_2発生反応(OER)するIrO_x触媒等を加えたReversal tolerant anode (RTA)を研究開発中. ただし、Irは高価なため、可能な限り低減する必要がある.

担体カーボン腐食メカニズムの解釈(Air Storageを含む)

HONDA

カーボン腐食の推定メカニズム



腐食電流の解釈：実験式 ※ FC Handbook

$$i_{CO_2} \propto 10^{E/TS} \cdot e^{-E_a/(RT)} \cdot t^{-m}$$ ※

E : electrode potential [V vs. RHE]

TS : Tafel slope $\left[\frac{mV}{dec}\right]$

Ea : activation energy $\left[\frac{J}{mol}\right]$

R : ideal gas constant $\left[\frac{J}{mol\,K}\right]$

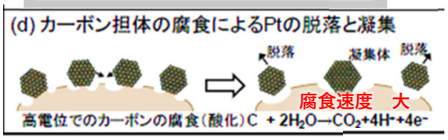
m : power coefficient for time impact [N.D.]

T : absolute temperature [Kelvin]

カーボン仕様と腐食劣化メカニズムの関係を知りたい.
(発電耐久性の長時間化に対するデザインポイントを知りたい)

知見多い

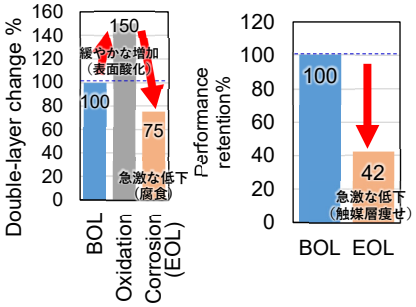
一般的な解釈：高電位酸化腐食



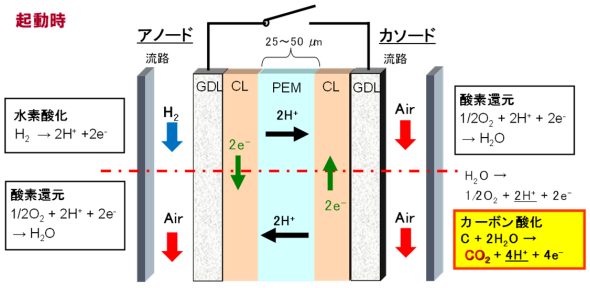
知見少ない

議論：腐食速度が遅い劣化（Air保管）

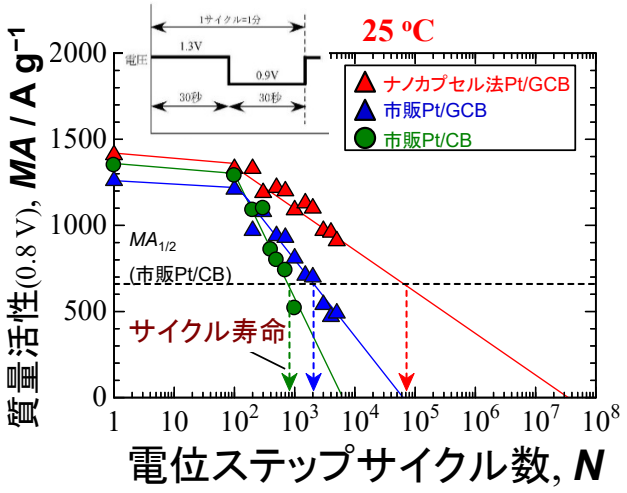
Air storage at 70°C, 100%RH

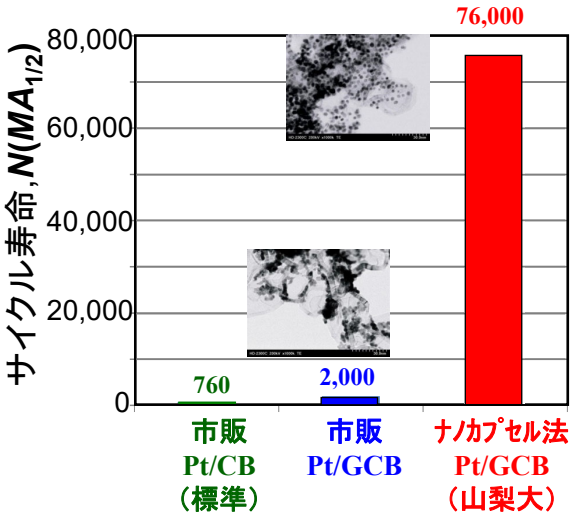


起動時の炭素腐食機構とGCB担体へのPt均一分散による劣化抑制



C.A. Reiser et al., *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A273 (2005)の図を参考に作成.

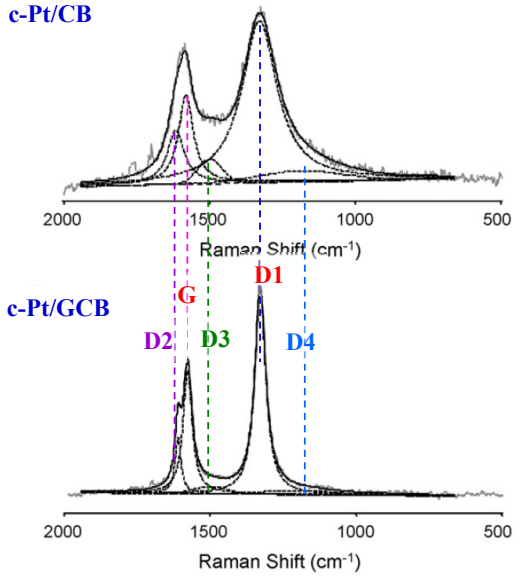


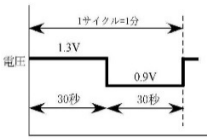


Ptを均一分散したナノカプセル法Pt/GCBは25°Cにおいて市販Pt/CBの100倍もサイクル寿命が長い.

H. Yano et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 3806 (2010).

Pt/CB, Pt/GCBの高電位劣化のRaman分光解析





65°C, H_2/N_2, 100%RH

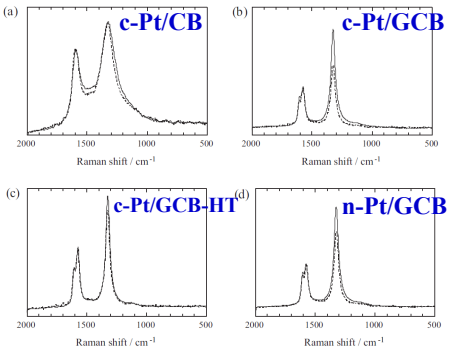


Table 3
Vibration modes of Raman bands reported for carbon black and graphite.

Band	Raman shift	Vibration mode
G	ca. 1575 cm^{-1}	Ideal graphitic lattice [29,36,37]
D1	ca. 1325 cm^{-1}	Disordered graphitic lattice-graphene layer edge [29,36,37]
D2	ca. 1610 cm^{-1}	Disordered graphitic lattice-surface graphene layer [29,36]
D3	ca. 1495 cm^{-1}	Amorphous carbon [30,34–37]
D4	ca. 1190 cm^{-1}	Polyenes [35,36], ionic impurities [30]

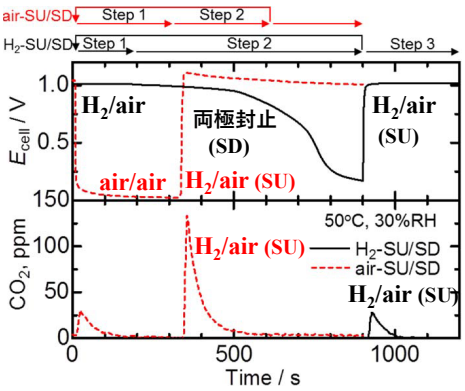
Table 4
Relative band area ratios of the D1–D4 bands to the G band, $A_{Dx\text{-band}}/A_{G\text{-band}}$ (x = 1–4), calculated from the Raman spectra for the c-Pt/CB, c-Pt/GCB, Pt/GCB-HT, and n-Pt/GCB catalysts obtained before and after the durability testing (N = 10,000, except N = 3000 for c-Pt/CB).

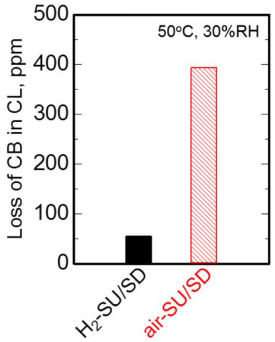
	Pt/CB	c-Pt/GCB	Pt/GCB-HT	n-Pt/GCB
$A_{D1\text{-band}}/A_{G\text{-band}}$				
Before	4.170	2.143	2.328	2.274
After	4.112	3.916	2.526	3.264
Ratio change	0.986	1.827	1.085	1.435
$A_{D2\text{-band}}/A_{G\text{-band}}$				
Before	0.693	0.362	0.387	0.323
After	0.589	0.555	0.350	0.424
Ratio change	0.851	1.535	0.904	1.312
$A_{D3\text{-band}}/A_{G\text{-band}}$				
Before	0.314	0.145	0.214	0.136
After	1.256	0.290	0.202	0.164
Ratio change	3.997	2.006	0.942	1.209
$A_{D4\text{-band}}/A_{G\text{-band}}$				
Before	0.435	0.261	0.254	0.410
After	1.106	0.582	0.398	0.774
Ratio change	2.543	2.229	1.566	1.886

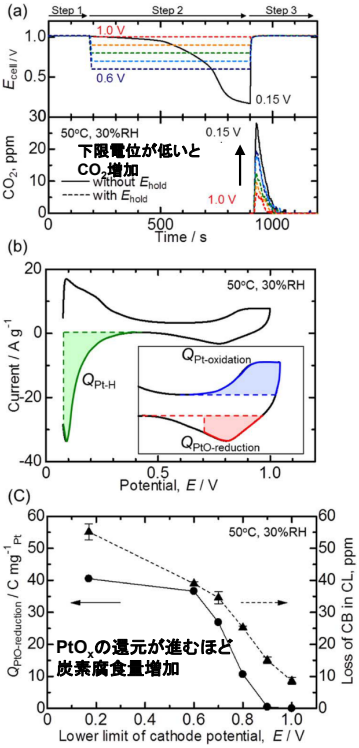
Ratio change = after/before. **炭素腐食によりD3, D4バンド強度が増加.**

M. Hara et al., *Electrochim. Acta*, 70, 171 (2012)より許可を得て転載, © 2012 Elsevier Ltd.

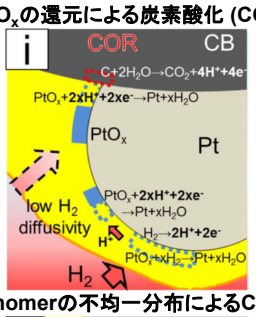
水素起動/停止での炭素担体劣化機構



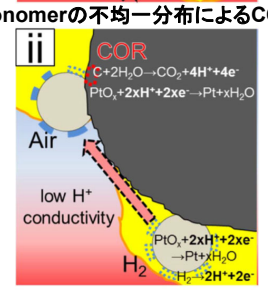




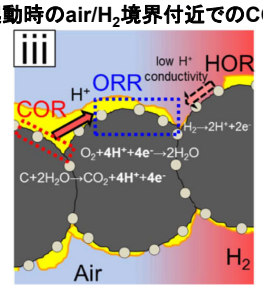
PtO_xの還元による炭素酸化 (COR)



ionomerの不均一分布によるCOR



起動時のair/H_2境界付近でのCOR



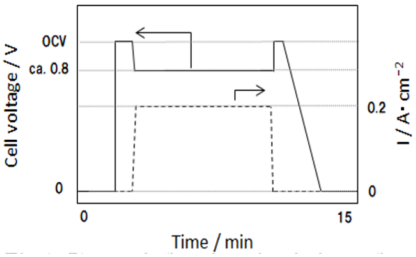
水素起動での触媒劣化機構: 空気起動に替わる水素透過起動停止法において、Ptや触媒層ionomerの不均一な分布により局部電池が形成されてカーボンが酸化される.

Y. Yamashita et al., *J. Electrochem. Soc.*, 164, F181 (2017): open access CC-BY.

定置用FC起動停止による触媒劣化

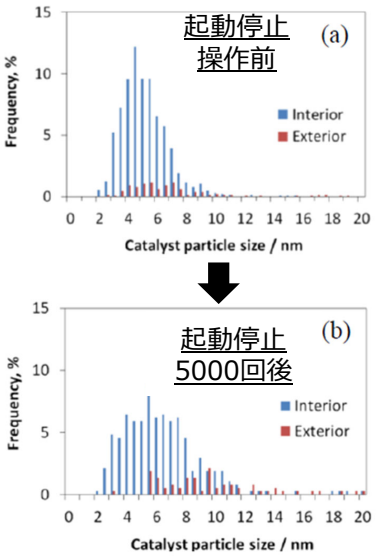
Panasonic

１回の起動停止操作プロトコル



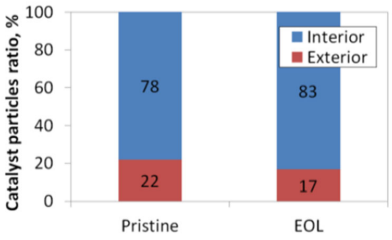
カソードは高電位にならない

触媒粒子径の変化



粒子径増加

カーボン担体の内部と外部に存在する触媒粒子の割合



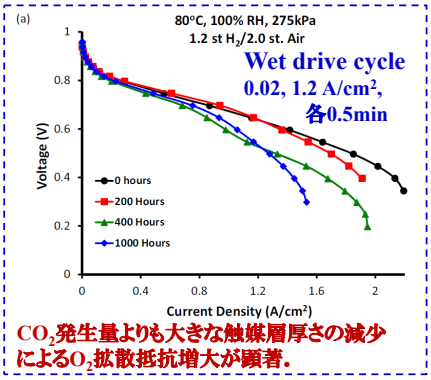
担体外部に担持された触媒粒子の存在比率が減少
（アイオノマー接触によるイオン化促進!?）

（出典）
藤井隆宏ら、電気化学会第85回大会,
1A18 (2018,東京)
PEFCの起動停止運転におけるカソード触媒層の劣化機構の検討

（その他）定置スタックの課題

起動停止1回当たりの連続発電時間が長く、連続運転時の電圧低下も課題.

負荷変動による炭素担体の腐食と触媒層厚さの変化



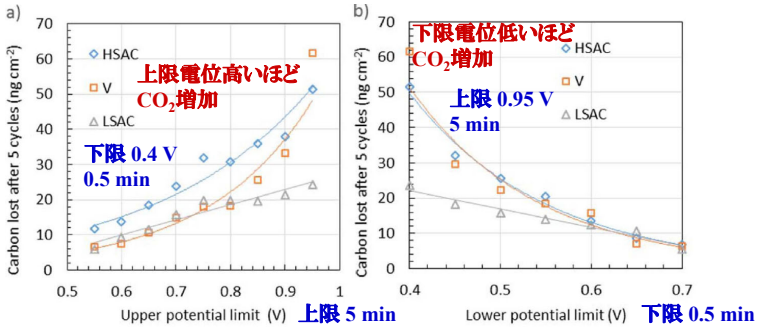


Figure 4. Carbon corrosion during 5 cycles as function of a) high cell potential and carbon type: low cell potential: 0.4 V (0.5 min.); high cell potential: 0.55–0.95 V (5 min.); b) low cell potential and carbon type: low cell potential: 0.40–0.7 V (0.5 min.); high cell potential: 0.95 V (5 min.).

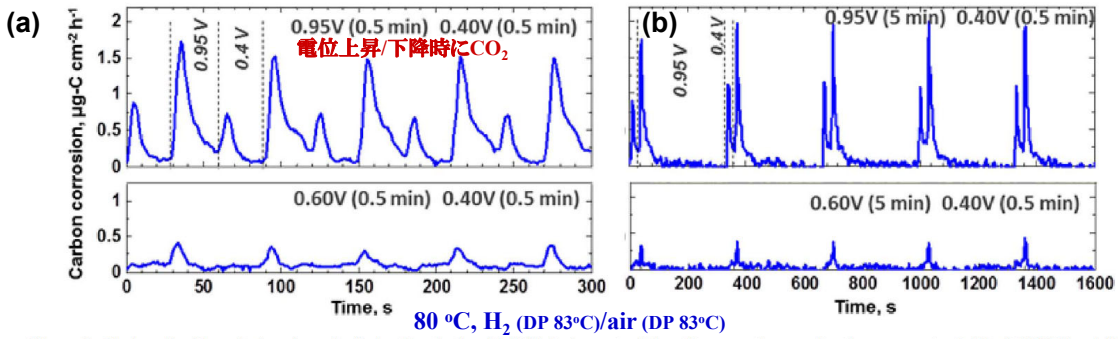


Figure 3. Carbon dioxide emissions from the fuel cell cathode with Pt/V during potential cycling operation varying the upper potential limit (0.95 V and 0.60 V (0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.70, 0.65 V – not shown)) and constant lower potential of 0.4 V. Figure 3a has 0.5 min. hold times at both upper and lower potential, while Figure 3b has 5 min. hold times at the upper potential limit, and 0.5 min. hold at the lower potential limit. Similar trends for the three types of carbon types were observed, with the trend in corrosion following HSAC > V > LSAC.

N. Macauley (R. L. Borup, LANL) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F3148 (2018): open access CC-BY.

負荷変動による炭素担体の腐食

東芝エネルギーシステムズ(株)

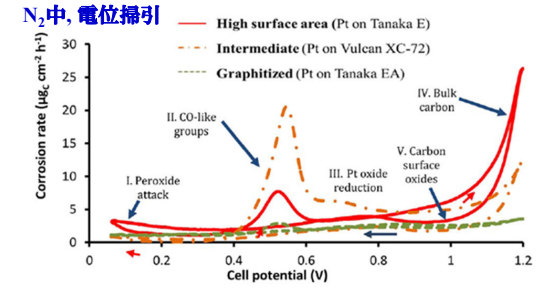
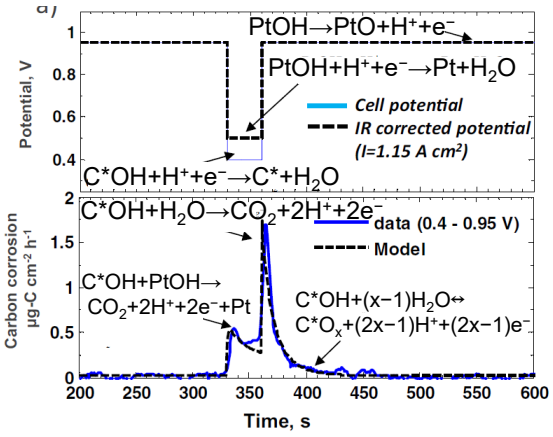
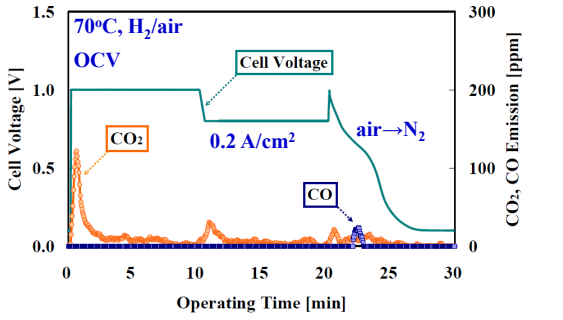
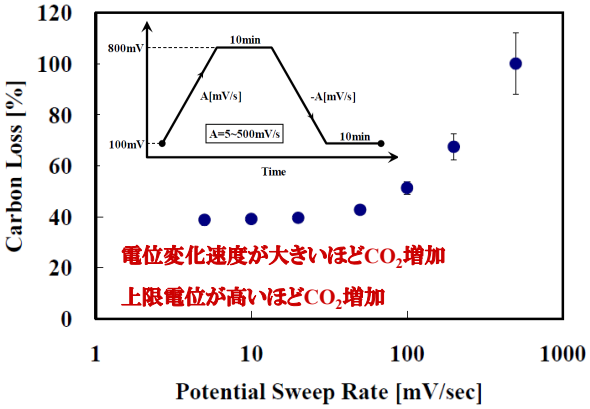


Figure 5. CO_2 evolution from three different types of carbon used in the CCLs (HSAC, V, and LSAC) during potentiodynamic sweeps under N_2. The various corrosion steps are labeled according to the model proposed by Maass et al.[19]



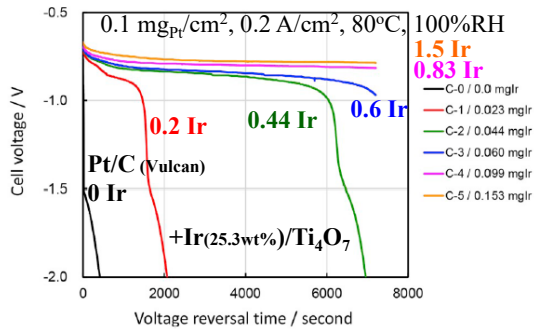
N. Macauley et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, 3148 (2018): open access CC-BY.





H. Chizawa et al., *ECS Trans.*, 11(1), 981 (2007)より転載 (Author's right), © 2007 The Electrochemical Society.

燃料欠乏耐性アノードの研究例



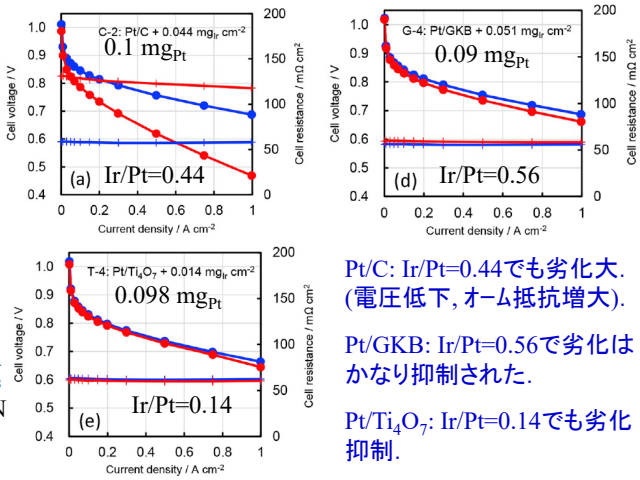


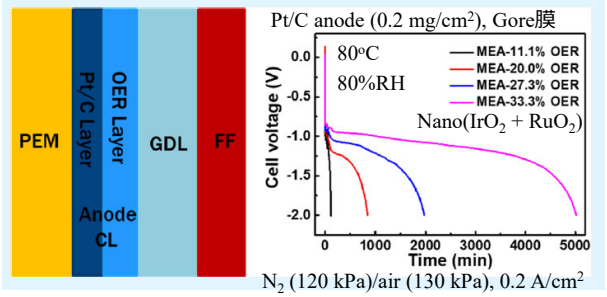
Fig. 3. Chronopotentiometric measurements at a constant current of 0.2 A cm^{-2} of the MEAs using Pt/C-based RTA with various Ir contents under gross H_2-starved conditions at 80 °C. NR-212, N_2/O_2 置換後に電流ON

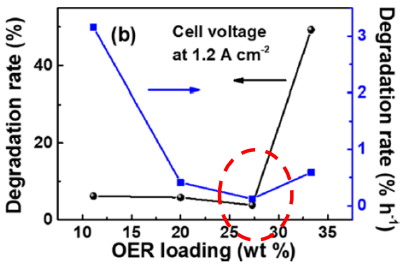
Pt/C: Ir/Pt=0.44でも劣化大. (電圧低下, オーム抵抗増大).

Pt/GKB: Ir/Pt=0.56で劣化はかなり抑制された.

Pt/Ti_4O_7: Ir/Pt=0.14でも劣化抑制.

T. Ioroi et al., *J. Power Sources*, 450, 227656 (2020)より許可を得て転載, © 2020 Elsevier B.V.





X. Zhou et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 2455 (2021)より許可を得て転載, ©2021 American Chemical Society.

検討が必要な劣化要因(触媒)

③ アイオノマー、電解質の分解生成物、不純物の吸着による活性低下とその対策

＜現状での理解＞

【アイオノマー、電解質の分解生成物】

・高電位域でPt系触媒にアイオノマーや電解質分解生成物(硫酸)が特異吸着して、活性が低下する.

・アイオノマーや分解生成物の特異吸着は、高加湿、高温、分子設計により緩和される.

・Pt系触媒をアイオノマーに直接接触させないアクセシブルカーボン担体が有望視されている.

【燃料中の不純物】

・FCVのH_2純度には厳しい基準があるが、低白金化とともにわずかに含まれるCO(< 0.2 ppm)、アンモニア(< 0.1 ppm)、H_2S(< 4 ppb)等の不純物の影響を受けにやすい. 運転方法や低貴金属量で水素酸化反応(HOR)活性が高いアノード触媒開発が望ましい.

・定置用燃料電池には、微量のCO(< 10 ppm)存在下でもHOR活性を維持できるPt-Ru合金/Cアノード触媒を使用. ただし、Pt-Ru合金のHOR活性はPtほど高くはなく、0.8 V以上の高電位でRuが溶出しやすい欠点がある:CO耐性、高いHOR質量活性、耐酸化性アノードが望まれる.

【空気中の不純物】

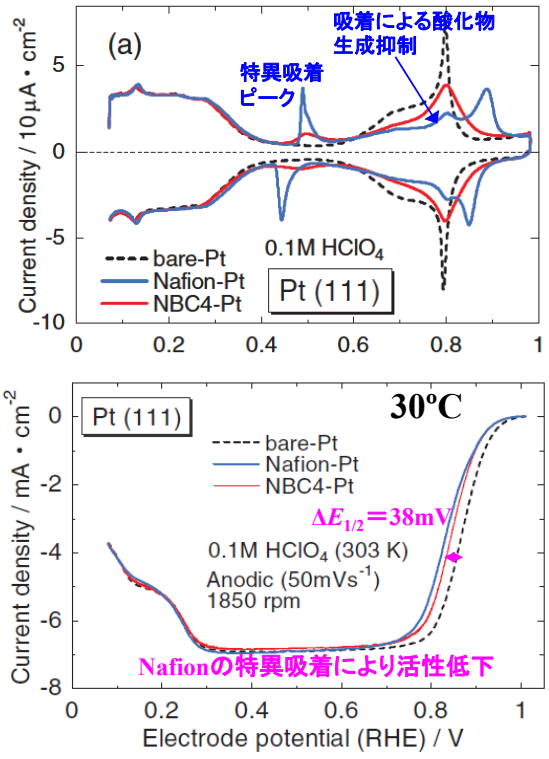
・空気中のSO_2によるカソード触媒被毒機構の解明と回復方法の解明が必要.

＜課題＞

・触媒層の設計(アイオノマーと炭素担体)が非常に重要.

・不純物の効果と回復法のさらなる検討が必要.

アイオノマーの特異吸着によるORR活性低下



K. Kodama et al., *J. Electrochem. Soc.*, 161, F649 (2014)より転載 (Author's right), © 2014 The Electrochemical Society.

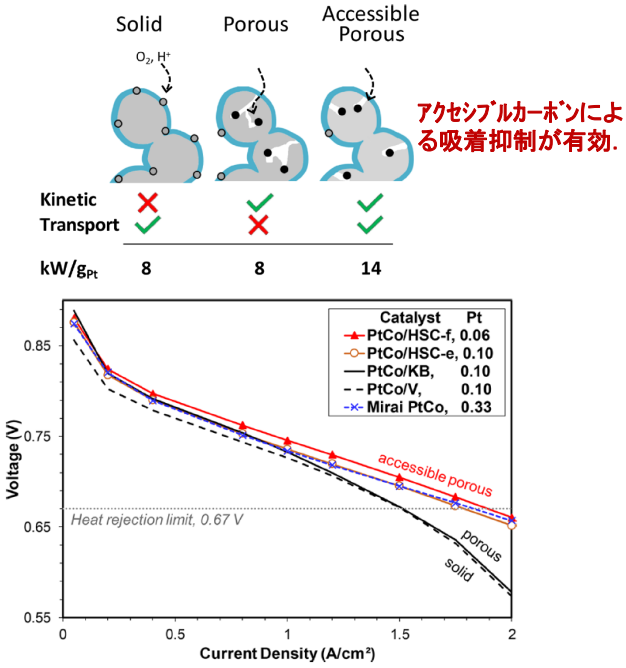
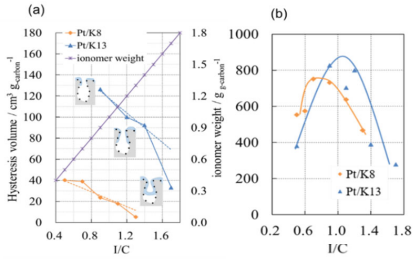


Figure 3. Fuel cell performance comparison of PtCo catalysts on different carbons. Anode Pt loadings were 0.025 mg_{Pt}/cm^2, and cathode Pt loadings are indicated in the legend. Operating conditions in the order of anode/cathode: H_2/air, 94 °C, 65/65% RH, 250/250 $kPa_{abs,outlet}$, stoichiometries of 1.5/2, 50 cm^2 active area.

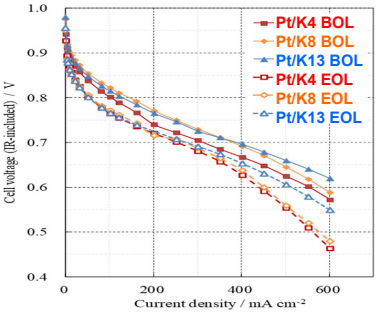
V. Yalagadda et al., *ACS Energy Lett.*, 3, 618 (2018)より許可を得て転載, ©2018 American Chemical Society.

高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発 山梨大学・パナソニック

➢ 比表面積が約800 m²/g (K8)と約1300 m²/g (K13)のケッチェンブラック担体の比較



高分子電解質とCBの重量比（I/C）での(a)P/P0 = 0.5のヒステリシス体積と(b)0.60Vでの電流密度

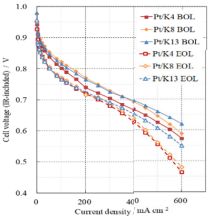


実負荷耐久試験前(BOL)後(EOL)の発電性能

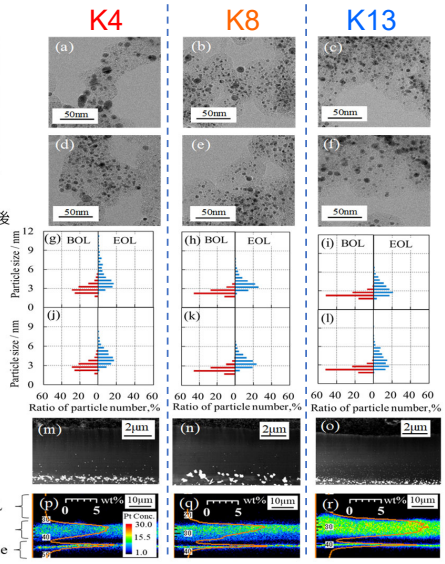
・カーボン担体の一次粒子内のナノ細孔内のPtを有効に利用するための細孔容積と高分子電解質量との関係を紐解く指標として、ナノ細孔のヒステリシス容積の有効性を明らかにした.

・触媒の細孔に蓋をしないように高分子電解質を被覆し、Pt粒子間距離を長くすることで発電性能と耐久性を向上できることが分かった.

➢ ケッチェンブラック担体の比表面積による耐久性の変化（K4:約400, K8:約800, K13 : 約1300 m²/g）



実負荷耐久試験前(BOL)後(EOL)の発電性能



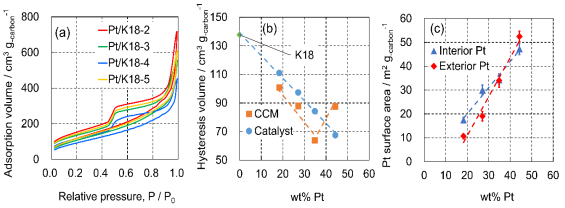
耐久試験前(BOL)後(EOL)のPt分散状態
（上：TEM像、中：Ptサイズ分布、下触媒層断面のPt分布(EPMA)）

・カーボン担体の一次粒子内のナノ容積を大きくすることにより、Pt粒子間距離を長くすることができて発電性能と耐久性を向上できることが分かった.

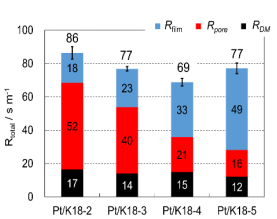
A. Kobayashi et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 4, 2307 (2021): open access *ACS* CC-BY.

性能・耐久性に対する触媒層のPtとアイオノマー分布の効果 山梨大学・パナソニック

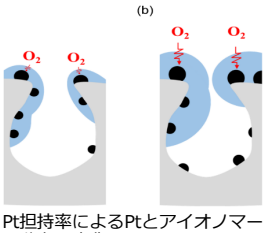
➢ 高比表面積ケッチェンブラック(約1800 m²/g, K18)担体のナノ細孔容積とPt&アイオノマー分布の最適化



(a)触媒層のN_2吸着等線、(b)P/P_0=0.5のヒステリシス体積とPt担持率の関係、(c)Ptの細孔内外比表面積比率のPt担持率依存性.



各Pt担持率(20-50 wt%)のカソード濃度過電圧の変化(R_{film}: アイオノマー, R_{pore}: 細孔, R_{DM}: 拡散層).

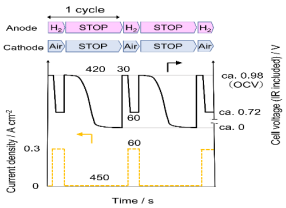


Pt担持率によるPtとアイオノマーの分布の変化.
(a) K18-2(Pt 20 wt%)
(b) K18-5(Pt 50 wt%)

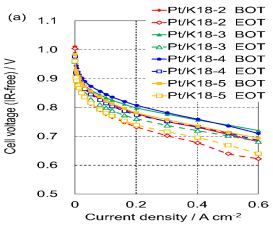
・カーボン担体の一次粒子内のナノ細孔内外のPtは担持率に依存して分布が変化。担持率を過剰に増やすと外表面Ptの粒子サイズが増大し、アイオノマーの偏在を促進する。

・Pt担持率40 wt%で、細孔の入口を塞がないようにアイオノマーで被覆すると発電性能を向上できる。

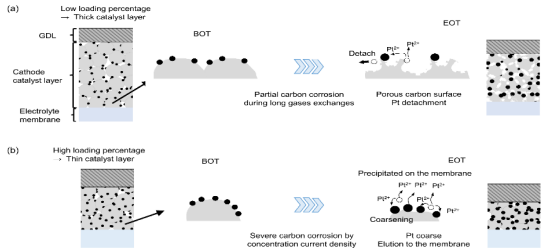
➢ 水素ソーク停止&ガス置換起動&実負荷耐久評価



水素ソーク起動停止&実負荷複合耐久試験.



耐久試験前(BOL)後(EOL)の発電性能.



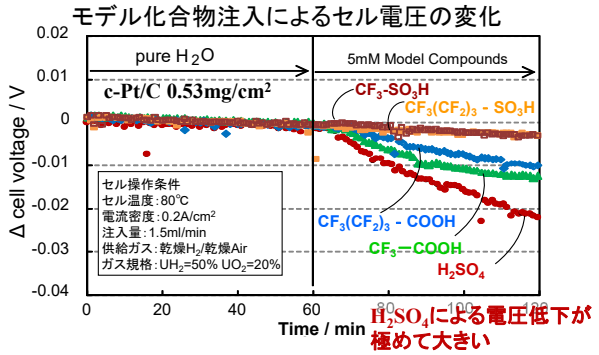
耐久試験前(BOL)後(EOL)のPt分散状態とカーボン劣化の概略図.
a : K18-2(Pt 20 wt%)、b : K18-5(Pt 50 wt%)
（カソード触媒層の厚み変化とPtサイズ分布、カーボン劣化）

・ナノ細孔容積の大きい高比表面積カーボン担体触媒は
(a)低Pt担持： 起動停止時の水素と酸素の置換時間が長くなって、カーボン劣化が促進される.
(b)高Pt担持： 表面Ptの比率が増大し、Pt粒子の凝集とそのPt粒子によるカーボン劣化が進行する.

⇒Pt担持率40 wt%が高効率＆高耐久化に最適.

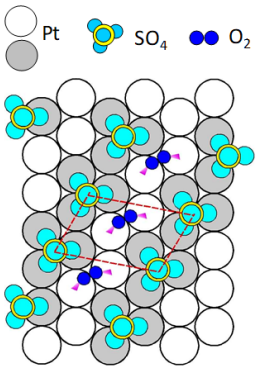
A. Kobayashi et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 316 (2022): open access *ACS* CC-BY.

硫酸（電解質分解生成物）吸着によるPt系触媒の活性低下と対策



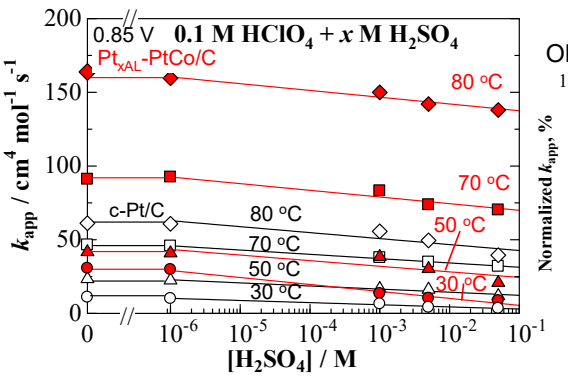
H_2SO_4による電圧低下が極めて大きい

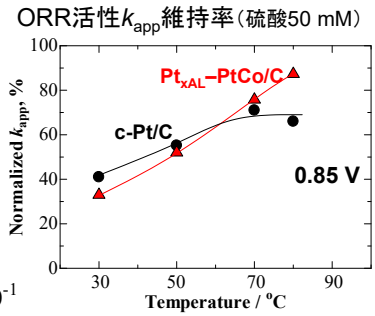
A. Kabasawa et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11,B190 (2008).



SO_4^{2-}のPt(111)への吸着構造
$(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^o$
被覆率21.8%
A. M. Funtikov et al., *Surf. Sci.*, **324**, L343 (1995).

SO_4^{2-}は3サイト占有するので約65%がブロックされる.





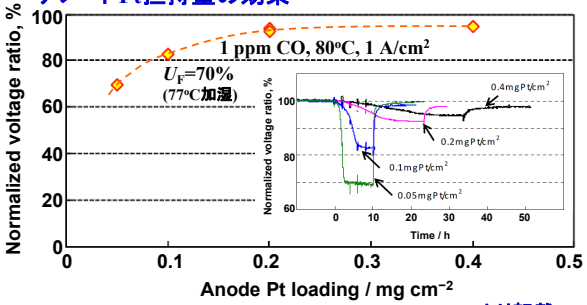
10^{-6} M 以上でH_2SO_4濃度の対数に比例して活性k_{app}が低下：
Frumkin-Temkin吸着でサイトブロック.

- PtスキンPtCo(Pt_{xAL}–PtCo/C)は全H_2SO_4濃度範囲で、c-Pt/Cよりも高い活性を維持. 80°Cでは50 mM硫酸存在下でも90%のORR活性が維持できる.
- 温度上昇により特異吸着の影響が緩和され活性維持率が向上する.
- 高電流密度運転（生成水で希釈. 発熱で温度上昇, 電位低下）で性能回復できる.

H. Nishikawa et al., *Langmuir*, 34, 13558 (2018)より許可を得て転載, © 2018 American Chemical Society.

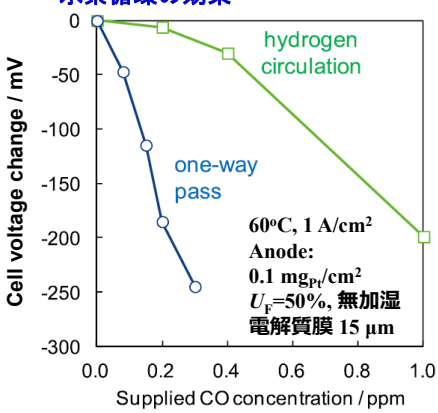
水素中のCOによるPt/C触媒の被毒

アノードPt担持量の効果



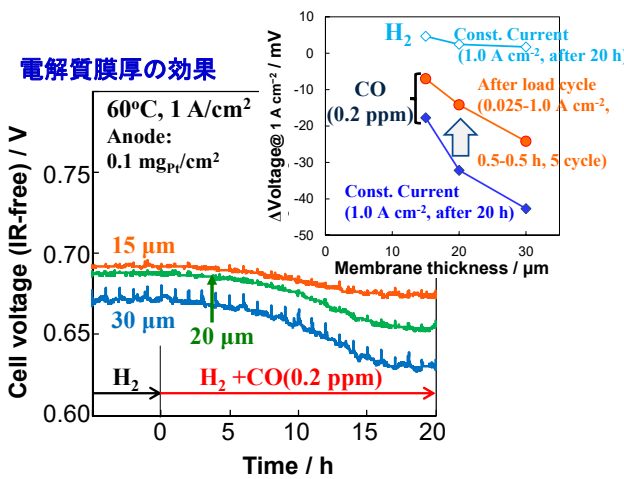
Y. Hashimasa et al., *ECS Trans.*, 26(1), 131 (2010)より転載 (Author's right), © 2010 The Electrochemical Society.

水素循環の効果



Y. Matsuda et al., *J. Electrochem. Soc.*, 167, 044509 (2020): open access, CC-BY

電解質膜厚の効果



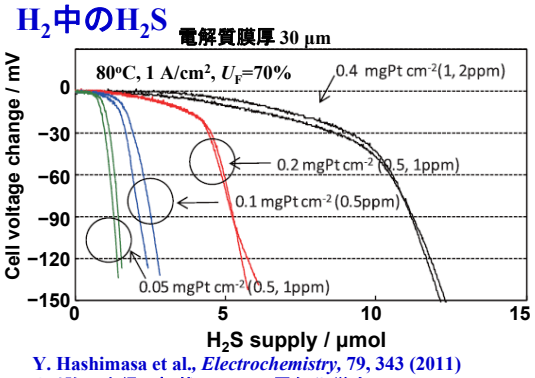
松田佳之ら, 2020 HESS特別講演会・要旨集（2021年3月18日）

- アノードへのPt担持量が少ないほど、急激に電圧降下（CO被覆率が急激に増加）.
- 電解質膜厚が薄いほど、O_2透過速度が大きいためCOが酸化除去される（CO_2生成を確認）.
- 負荷変動により、COによる電圧降下が軽減（低電流密度でアノードのO_2濃度が増大しCO酸化促進）.
- H_2利用率が同じでも、H_2循環によりCOがCO_2に酸化されやすく、被毒を抑制できる.

＊PtスキンPtCo/C触媒は、CO耐性、HOR質量活性、耐酸化性が高い：ハーフセル、単セルで確認.
飯山明裕ら（山梨大学）, 2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会, FC2-8, p.42 (2019年7月19日).

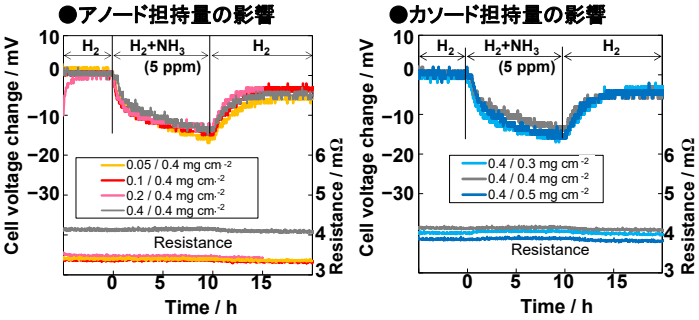
H_2S、NH_3(H_2中)、SO_2(空気中)によるPt/C触媒の被毒

H_2中のH_2S



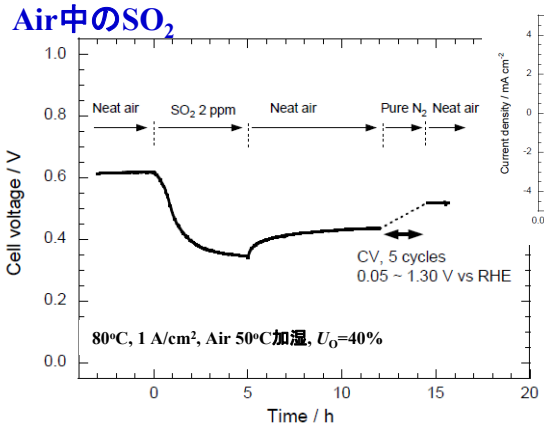
Y. Hashimasa et al., *Electrochemistry*, 79, 343 (2011)
より許可を得て転載 , © 2011 電気化学会.

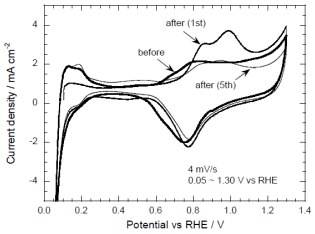
H_2中のNH_3



Y. Matsuda et al., *JARI Research Journal*, 1204 (2013).

Air中のSO_2





D. Imamura and Y. Hashimasa, *ECS Trans.*, 11(1), 853 (2007)より転載
(Author's right), © 2007 The Electrochemical Society.

- アノードへのPt担持量が少ないほど、H_2Sにより急激に電圧降下. OCVに戻しても回復しない.
- 同じ量のNH_3を供給した際の電圧降下はアノード・カソードPt担持量に殆ど依存しない: NH_4^+として電解質またはionomerに蓄積して、H^+減少による性能低下を示唆.
- 空気中のSO_2により電圧は大幅に低下. 1.3 Vまで電位掃引しても回復しない.

検討が必要な劣化要因(触媒)

④ カソード触媒層の濡れ: 触媒層、MPL、GDLの親水性と撥水性

＜現状での理解＞

- 現象としてはGDLに凝縮水が溜まり、フラッディングが起こることが示されている(LANL、豊田中研).
- 初期特性におけるフラッディング抑制には、GDLの選択が効果的である(パナソニック).
- 触媒層の担体の酸化により、酸素の拡散性の低下が加速される(東芝、大阪市工研).
- MPLの撥水性低下も、フラッディングの起こりやすさへの影響大.
- GDLに凝縮水が溜まるような状態でも、触媒層は完全に水没しない可能性もある?
  →触媒層の温度は、周囲より数度程度高いので水没しない(京都大学).
- セパレーターまでイオンでつながっている一局部電池を構成している(部品総研、トヨタ).
- MPLの親水化により出力性能が向上する(AGC, ソウル国立大, 茨城大)

- 最適な含水率とフラッディングの発生箇所は、スタック構造、カーボン材料、運転条件によって異なる.

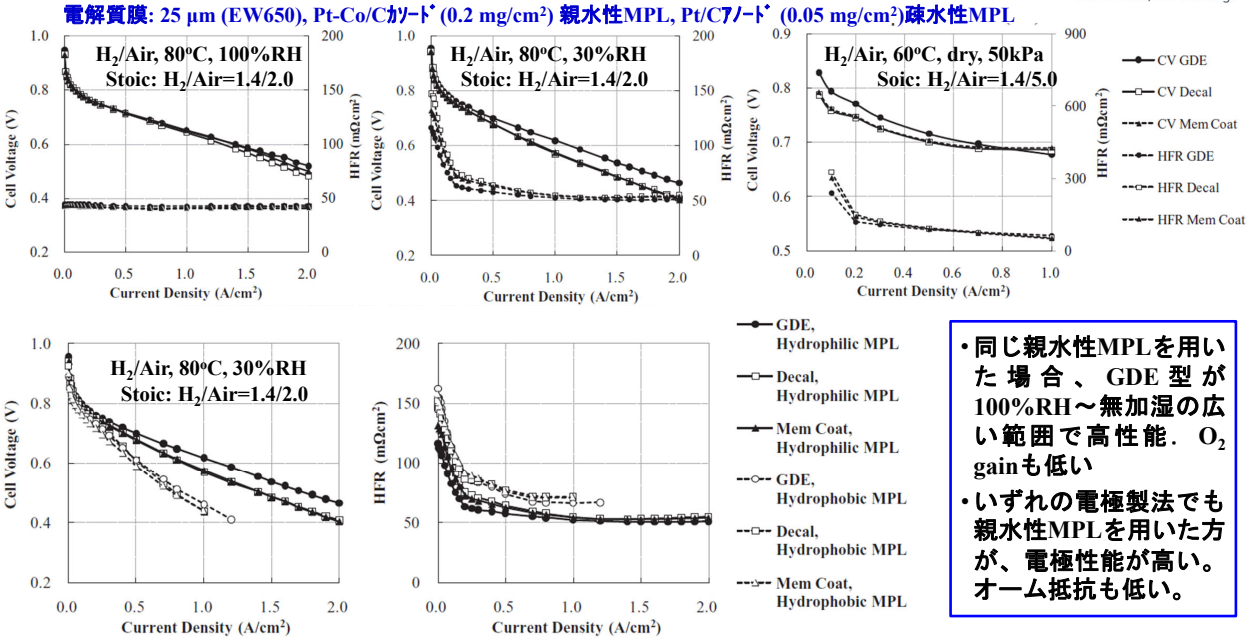
＜課題＞

- 現時点では、何を解明すれば解決するかが明確でないため、対処療法となっている.
- 撥水性低下に対する加速手法を検討する必要がある.
- MPLの親水化による触媒層の含水率制御効果を解析・検討する必要がある.

カソードMPLの親水化による性能向上

AGC
Your Dreams, Our Challenge

電解質膜: 25 μm (EW650), Pt-Co/Cカソード (0.2 mg/cm²) 親水性MPL, Pt/Cアノード (0.05 mg/cm²)疎水性MPL



- 同じ親水性MPLを用いた場合、GDE型が100%RH～無加湿の広い範囲で高性能．O_2 gainも低い
- いずれの電極製法でも親水性MPLを用いた方が、電極性能が高い。オーム抵抗も低い。

T. Tanuma and S. Kinoshita, *J. Electrochem.* Soc., 161, F94 (2014)より転載(Author's right), © 2014 The Electrochemical Society.

MPL，GDLの親水化効果に関する報告

M. Ahn et al (ソウル国立大)., *Electrochim. Acta*, 56, 2450 (2011).
- MPLにNafion溶液を塗布して親水化すると、高電位域の特性向上（オーム抵抗も減少）．ただし、高電流密度では出力密度低下.
- 室温、無加湿運転では、全電流密度域で親水化MPLの方が性能向上.

S. Sakaida et al (茨城大)., *J. Power Sources*, 518, 230730 (2022).
- NafionによるGDL表面の親水化で高電流密度域向上 (0.4 mg_{Pt}/cm^2, 60ºC, 100%RH) .

検討が必要な劣化要因(触媒)

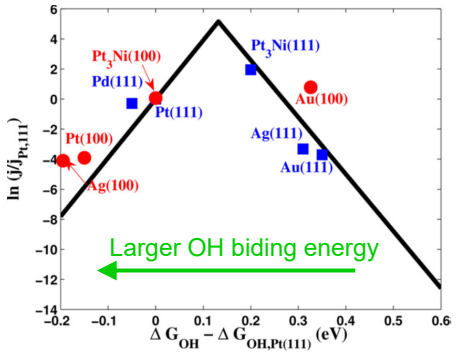
⑤ 合金触媒の活性と耐久性は両立可能か？

＜現状の理解＞

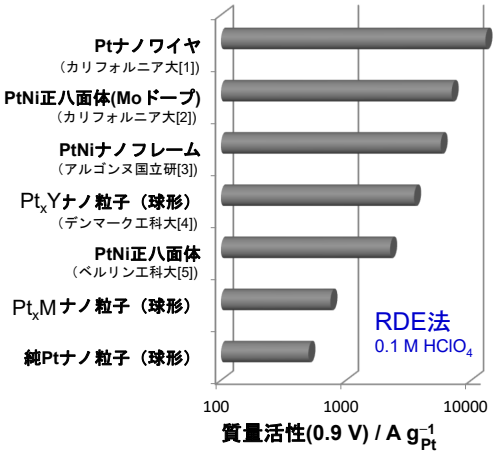
- 合金成分や形態制御によるORR活性向上機構の理解は進んでいる.
- RDE法(半セル)と単セルでの活性・耐久性にはギャップがある.
- PtCo合金のCo成分は溶出しやすいが、耐久性は合金化度にも依存する.
- 脱合金後、Co:Pt＝1：4～5程度で安定化する傾向も見られる.
- 電位変動により、形態制御触媒はより安定な球形粒子に変化しやすい.

⇨ 今後、さらなる検討が必要.

合金化、形態制御による高活性化：活性向上機構の理解



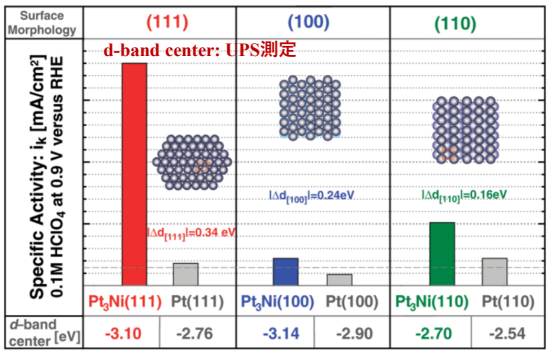
V. Viswanathan et al., *ACS Catal.*, 2, 1654 (2012): open access ACS *AuthorChoice*, CC NC.



1. M. Li et al., *Science,* **354**, 1414 (2016).
2. X. Huang et al., Science, **348**, 1230 (2012).
3. C. Chen et al., *Science*, **343**, 1339 (2014) .
4. P. Hernandez-Fernandez et al., *Nat. Chem.*, **6**, 732 (2014)
5. S-I. Choi, *Nano Lett.*, **13**, 3420 (2013).

更に詳しい活性比較（総説）：
M. Escudero-Edcribano et al., *Curr. Opin. Electrochem.*, **8**, 135 (2018).

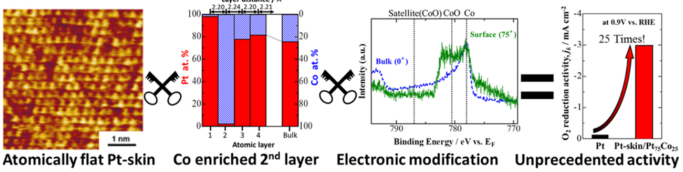
作成：豊田中央研究所



V. Stamenkovic et al., *Science*, 315, 493 (2007) より許可を得て転載, ©2007 American Association for the Advancement of Science.

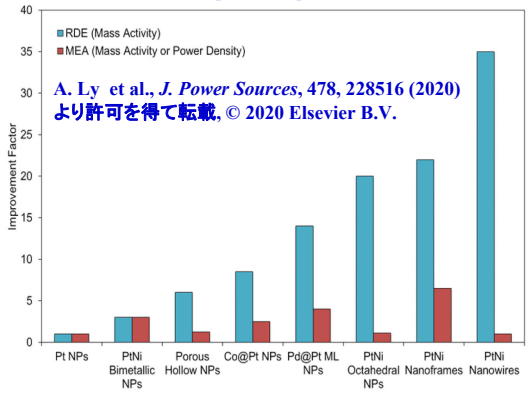
ORR活性とOH結合エネルギー（バルク的性質）やdバンド中心（UPS測定：表面層）との相関性が報告されている.

他方、Pt_3Co(111)単結晶の原子的に平坦なPtスキン層直下の第2層にCo含有量が極めて高いこと、および表面付近のCoの特異な電子状態が見出された：表面層の解析が重要.



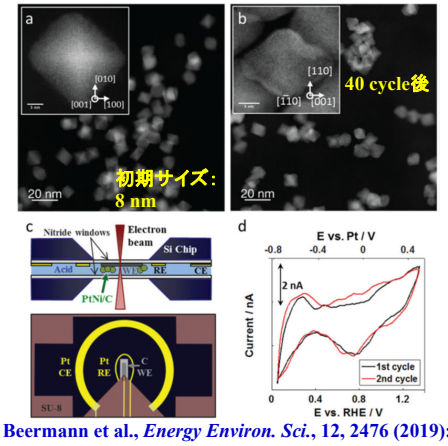
S. Kobayashi et al., *ACS Omega*, 3, 154 (2018): open access ACS *Editors' Choice*, CC NC.

RDE法と単セル性能のギャップ



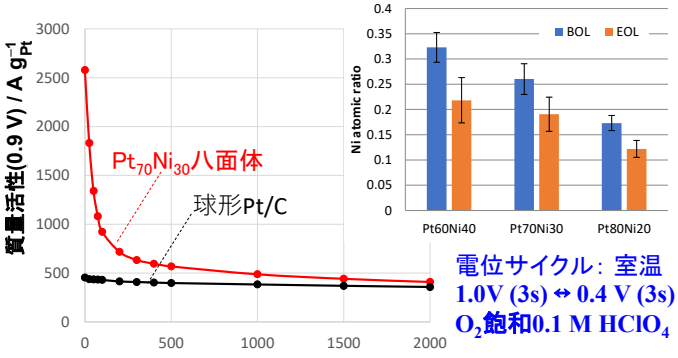
A. Ly et al., *J. Power Sources*, 478, 228516 (2020) より許可を得て転載, © 2020 Elsevier B.V.

$Pt_{62}Ni_{38}$八面体触媒の劣化(ベルリン工科大)

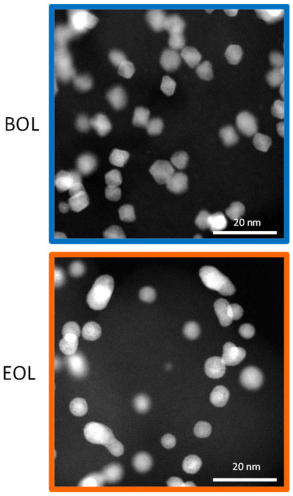


V. Beermann et al., *Energy Environ. Sci.*, 12, 2476 (2019): open access *RSC*, CC NC.

$Pt_{100-x}Ni_x$八面体触媒の劣化(豊田中央研究所)



電位サイクル：室温
1.0V (3s) ↔ 0.4 V (3s)
O_2飽和0.1 M $HClO_4$

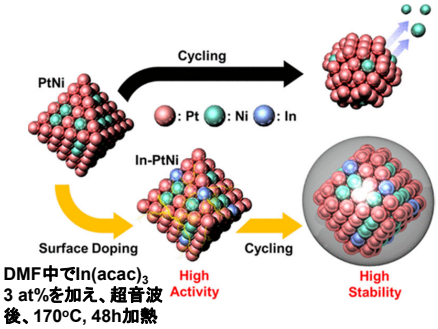


- x=8～34 atom%全ての組成で電位サイクル（室温）初期200 cycleで70%以上もORR質量活性が急低下し、最終的にPt/Cと同等になる.
- ECSAは初期にむしろ増加. Niの減少は30%程度（脱合金は少ない部類）.
- 顕著な変化は、（組成や粒子径には依らず）八面体構造が崩れて球形近くなる.

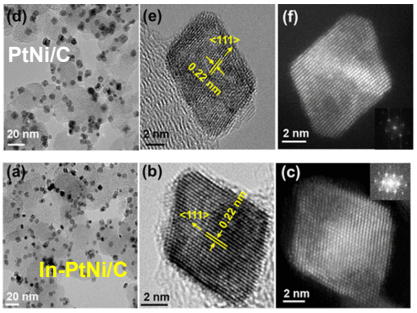
T. Nagai and K. Kodama, *J. Electrochem. Soc.*, 168, 024514 (2021) より転載(Author's right), © 2021 The Electrochemical Society.

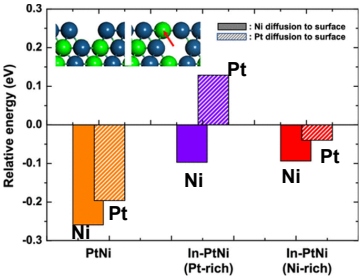
TOYOTA CENTRAL R&D LABS

Inドープによる PtNi八面体触媒の安定化

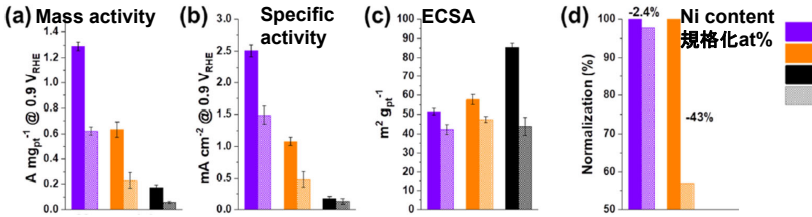


DMF中で$In(acac)_3$ 3 at%を加え、超音波後、170°C, 48h加熱

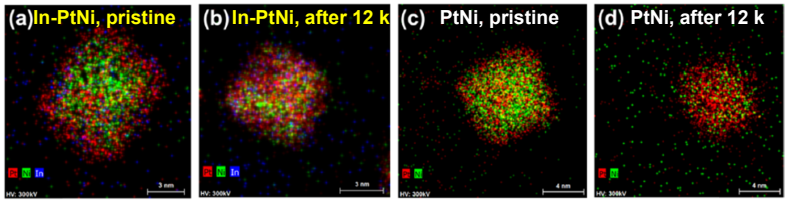




DFT計算：Niの拡散エネルギーがInドープにより減少.



AST: 0.6 ⇔ 1.1 V, 50 mV/s, O_2飽和0.1 M $HClO_4$, 室温



(a)	(b)	(c)	(d)
Pt 58.9 at%	Pt 76.4 at%	Pt 54.5 at%	Pt 89.4 at%
Ni 38.4	Ni 23.5	Ni 45.5	Ni 10.6
In 2.6	In 0.1		

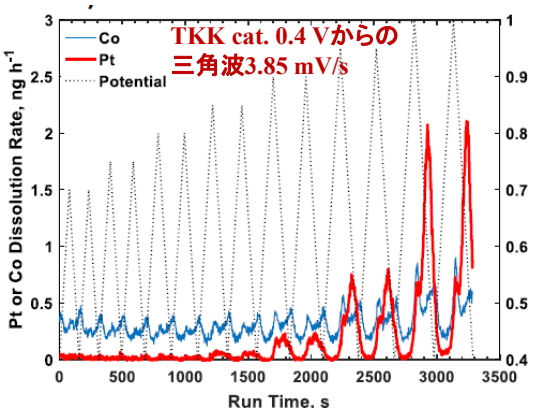
○In-PtNi/Cの初期特性
MA: PtNi/C ×2.1, Pt/C ×7.9
SA: PtNi/C ×2.4, Pt/C ×13.4
注意: Pt/C, PtNi/Cの活性は従来の報告値(p.73)よりかなり低い(約1/2).

○Inドープにより、ASTによる球状化、脱合金が抑制されている.
注意：多数粒子の観察が必要.

注意：室温のみの実験であり、ASTプロトコルも異なるので、今後の検証が必要.

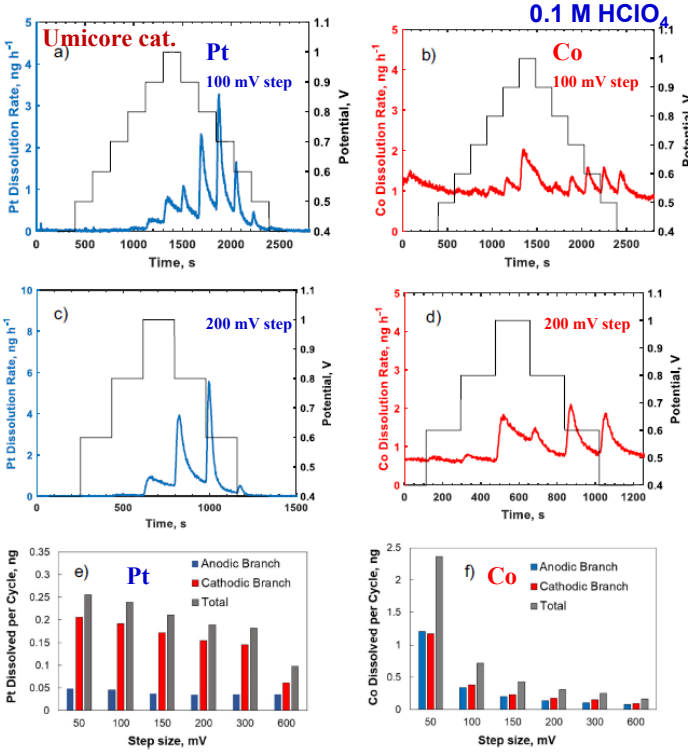
J. Lim (KAST) et al., *Chem. Mater.*, 33, 8895 (2021)より許可を得て転載, © 2021 American Chemical Society.

PtCo/C溶解速度の電位依存性：フローセル+on-line ICP-MS



○上限電位(UPL)≥0.85 VからPt溶解,
≥0.9Vでｱﾉｰﾄﾞ及びｶｿｰﾄﾞ掃引両方で溶解.
○Coは全てのUPLで両方の掃引で溶解.
UPL 0.6 Vでもｶｿｰﾄﾞ掃引で溶解.
UPL > 0.7 Vまではｱﾉｰﾄﾞ掃引での溶解は
○Pt, CoともにUPL, LPLの増加と共に溶解増.

0.1 M $HClO_4$



$$Pt \overset{d_1}{\leftrightarrow} Pt^{2+} + 2e^- \quad [17]$$

ｱﾉｰﾄﾞ溶解

$$PtOH + H^+ \overset{d_2}{\leftrightarrow} Pt^{2+} + H_2O + e^- \quad [18]$$

$$PtO + 2H^+ \overset{d_3}{\leftrightarrow} Pt^{2+} + H_2O \quad [19]$$

ｶｿｰﾄﾞ溶解

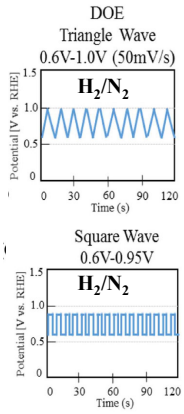
$$PtO_x + 2xH^+ + 2(x-1)e^- \overset{d_4}{\rightarrow} Pt^{2+} + xH_2O \quad [20]$$

○UPL≥0.9 VでPt溶解はｶｿｰﾄﾞｽﾃｯﾌﾟの方が顕著に大.
○Co溶解はｱﾉｰﾄﾞ、ｶｿｰﾄﾞで変化小. Ptより1桁多い溶解量.
○Pt, CoともにUPL, LPLの増加と共に溶解増加.

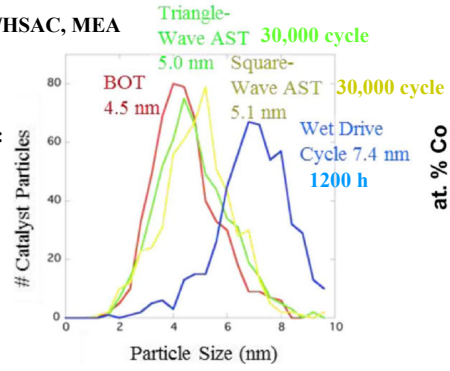
R. K. Ahluwalia (ANL) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F3024 (2018): open access CC-BY.

MEAでのCo脱合金の影響の検証

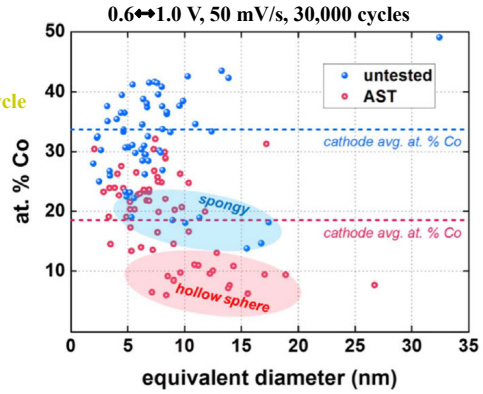
総説： R. L. Borup (LANL) et al., *Curr. Opin. Electrochem.*, 21, 192 (2020).



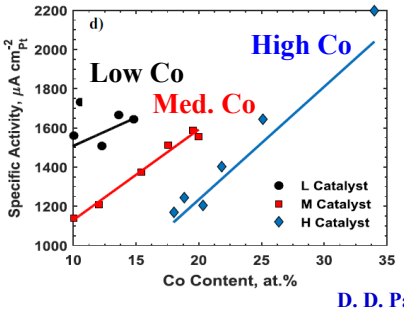
Wet Drive Cycle:
H_2/air
100%RH,
0.02 A/cm² (30s)
1.2 A/cm² (30 s)

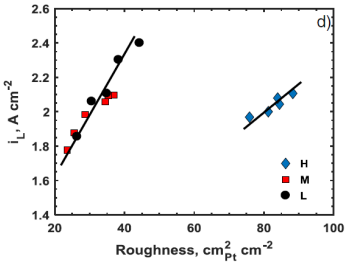


S. Stariba (LANL) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F492 (2018): open access CC BY.



B.T. Sneed (LANL) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F3078 (2018): open access CC BY.





○ECA減少によりi_L減少.

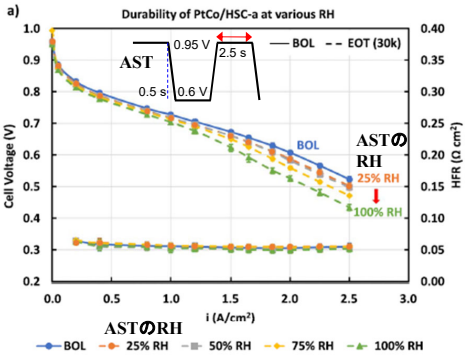
BOLで粒径分布幅、組成分布を狭くする必要あり.

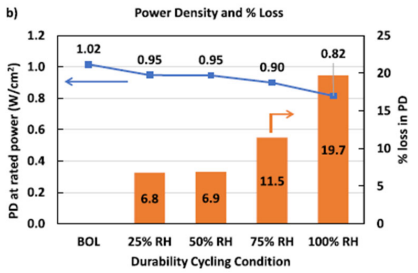
Co脱合金を如何にして抑制するか？

D. D. Papadias et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F3166 (2018): open access CC BY-NC-ND.

低加湿運転によるPtCo/Cの劣化抑制

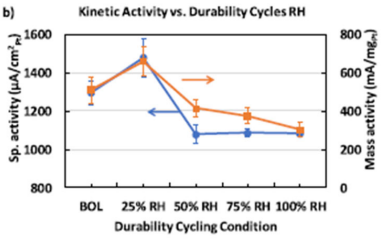
PtCo/HSA-a: , Pt/Co =3, KB-300J (800 m²/g), 0.1 mg_{Pt}/cm^2; Anode Pt/C, 0.05 mg_{Pt}/cm^2; 12μm PEM (EW800), 5 cm^2 active area
AST: 80°C, H_2/N_2 0.6 – 0.95 V 3万サイクル (各2.5 s保持, 0.5 s勾配, 台形波, 1サイクル=6 s), セル性能評価.: 94°C, H_2/air, 65%RH, 250 kPa_{abs}

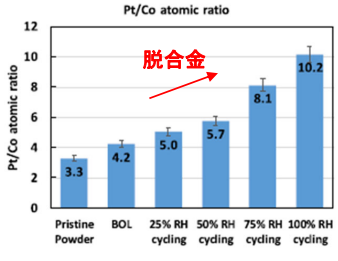


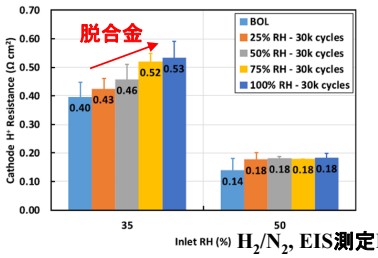


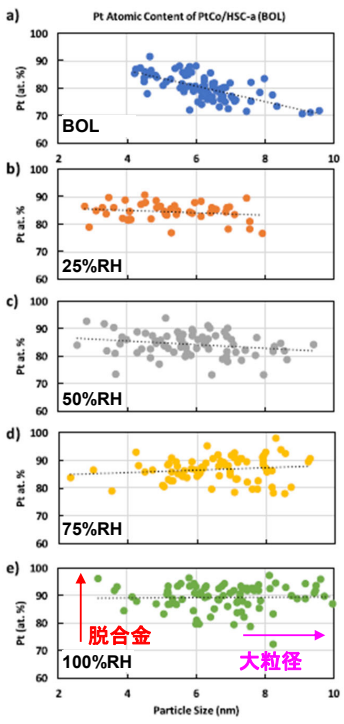
○低RHでのAST：劣化抑制.

Co脱合金と溶解・再析出が抑制され、ionomerのCo汚染も抑制.





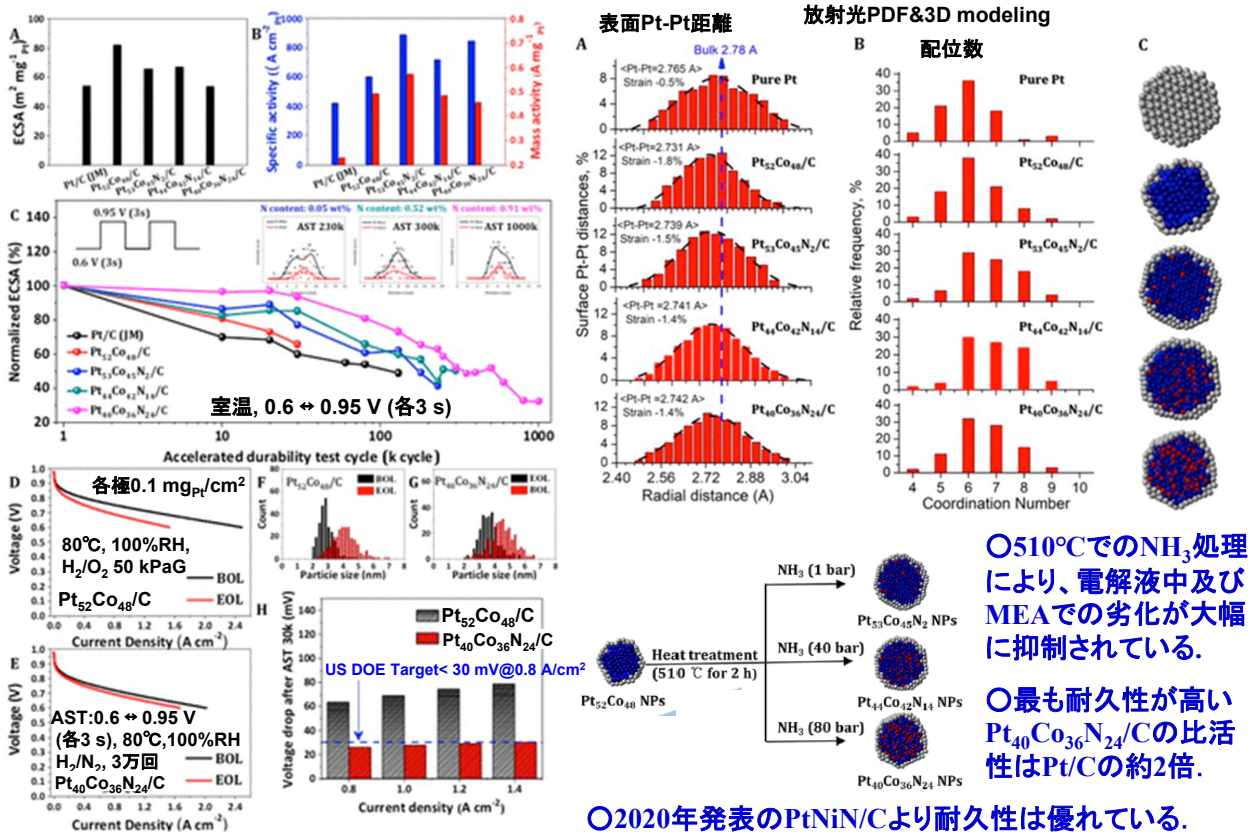




p.48のPt/GCBと同様の結果.

N. Ramaswamy (GM) et al., *J. Electrochem. Soc.*, 168, 124512 (2021): open access CC BY-NC-ND.

窒素ドープによるPtCo/Cの安定化



○510℃でのNH_3処理により、電解液中及びMEAでの劣化が大幅に抑制されている.

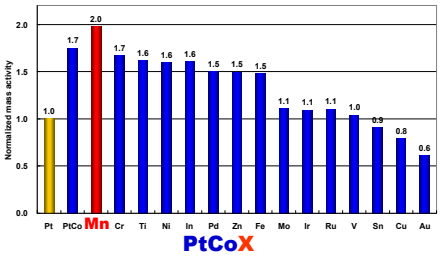
○最も耐久性が高い$Pt_{40}Co_{36}N_{24}$/Cの比活性はPt/Cの約2倍.

○2020年発表のPtNiN/Cより耐久性は優れている.

E. Lee (BNL, Sasaki, Adzic) et al., *ACS Catal.*, 11, 5525 (2021): open access *ACS AuthorChoice*, CC BY.

表面保護層によるPtCoMn/C触媒の耐久性向上

TANAKA
TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.

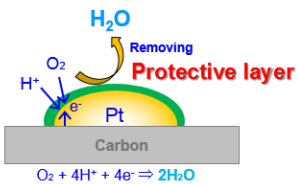


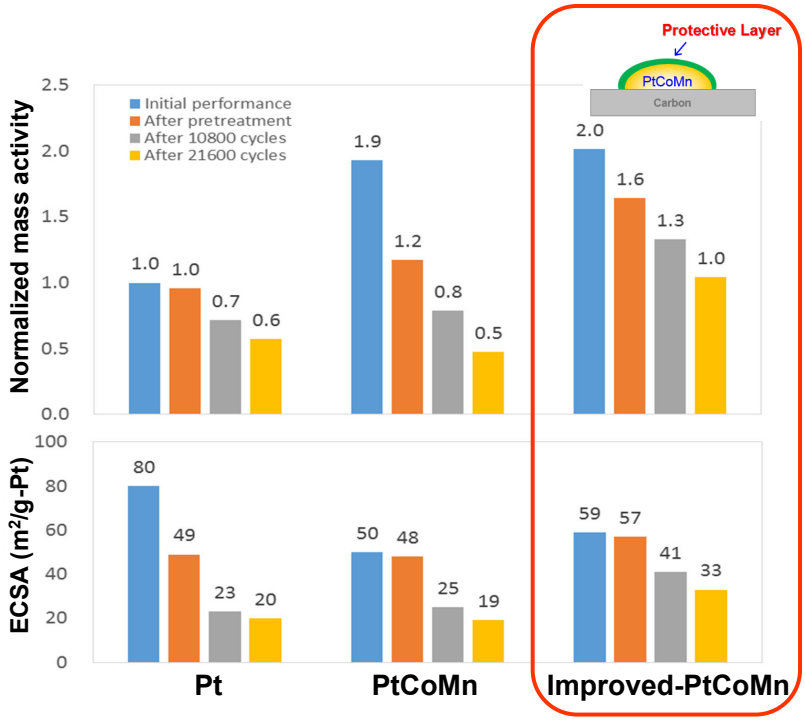
セル温度: 80°C

電位サイクル: 0.65↔1.05 V, 0.1 V/s
(10,800 cycle or 21,600 cycle)

H_2 / N_2 加湿温度85°C

セル性能評価(25 cm^2 MEA)
H_2 (90°C加湿)/O_2(dry), 常圧

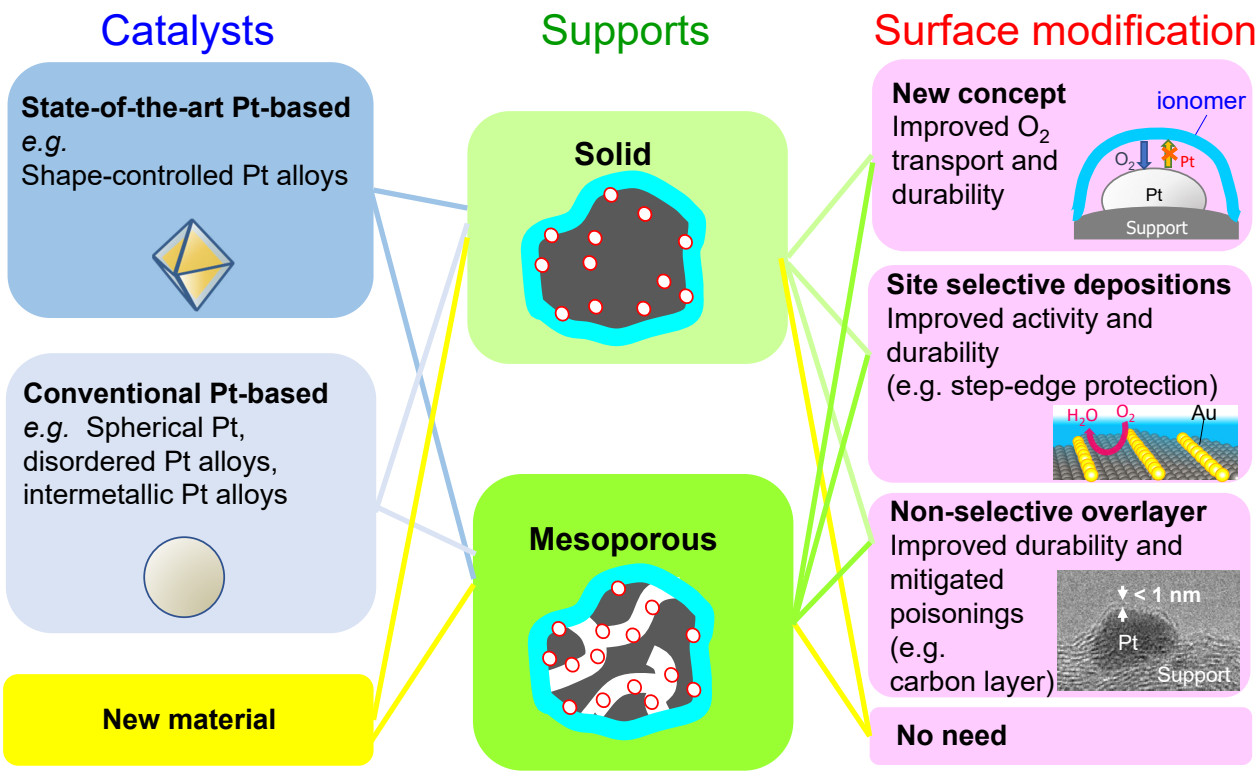




・PtCoMn/Cの初期質量活性(MA)はPt/Cの1.9倍. 前処理中の脱合金, 電位掃引での粗大化によりMA低下.
・撥水性の保護層により、耐久性が大幅に向上.
・膜中へのPt溶解と触媒粒子の粗大化の抑制を観察＝保護層によるPtの酸化と溶解が抑制された.

触媒、担体、表面修飾による活性・耐久性向上

TOYOTA CENTRAL R&D LABS



K. Kodama et al., *Nat. Nanotech.*, 16, 140 (2021)より転載, ©2021 The authors (K. Kodama, T. Nagai, A. Kuwaki, R. Jinnouchi, Y. Morimoto), under exclusive license to Springer Nature Limited.

⑥ 触媒層のアイオノマーは劣化するか？

＜これまでの理解＞

- 周辺にPtが多いため、劣化抑制効果がある.
- アイオノマーが溶け出るか？ → ほとんどない.
- 炭化水素系膜にフッ素系アイオノマーを用いても、F^-イオンは検出できない（富士電機、山梨大）:
  M. Aoki et al., *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1154 (2006).
- 炭化水素系膜にフッ素系アイオノマーを用いたカソードがS系不純物で被毒されると、アイオノマーが分解されやすくなる(JARI, 電池討論会2008, ECS Trans. 2009).
- **通常の運転では、アイオノマーは、ほとんど劣化していないと思われる.**
- **アイオノマーの劣化による触媒被毒（劣化）への影響は少ない.**

＜相反する報告＞

- OCV試験、負荷変動試験(0.3-0.01A/cm², 60秒サイクル)後の触媒層抽出物から側鎖由来成分を検出[M. Takasaki et al., *J. Electrochem. Soc.*, 160, F413 (2013)].

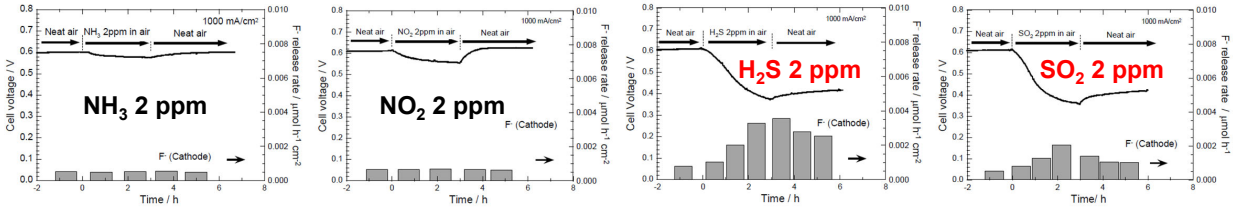
▲分解生成物が電解質膜由来かどうか区別していない. OCVで分解が多いのは膜由来か？ OCV, 負荷変動共にカソード側のFER、分解生成物が多い理由の説明無し.

- 110セル・スタックで定電流試験（0.23 A/cm², 60℃, dry H_2/70%RH air, 10400 h）. 膜厚(30 μm)は変化なかったが、GDE触媒層はいずれも薄くなった(特に空気出口側). GDEの抽出物からのみ側鎖由来成分を検出[A. El Kaddouri et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 15386 (2018)].

▲分解生成物が電解質膜由来かどうか区別していない. 定電流密度運転で触媒層が薄くなるのはp.60, 61でも報告有り. 膜厚が厚いので変化が捉えにくい？アイオノマーがどの程度分解して厚さが薄くなったのか、定量的な説明無し.

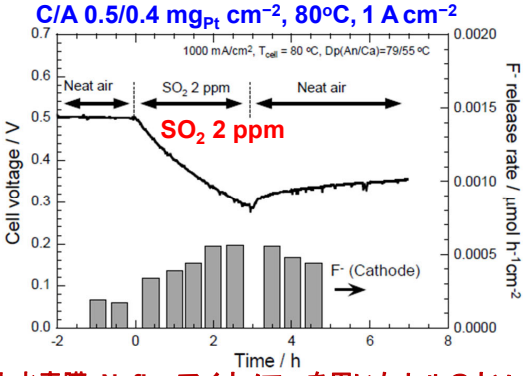
カソードのSO_2被毒によるアイオノマーの劣化

NRE-212CS膜(50 μm), Nafionｱｲｵﾉﾏｰ, C/A 0.4 mg_{Pt} cm^{-2}, 80°C (77°C加湿), 1 A cm^{-2}

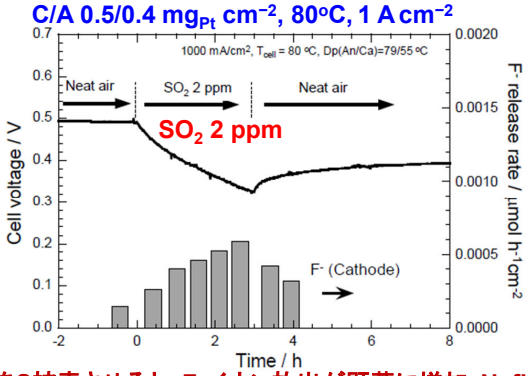


Nafion膜, Nafionアイオノマーを用いたセルのカソードをS被毒させると、F^-イオン放出が顕著に増加.

NRE-212CS膜(50 μm), Nafionｱｲｵﾉﾏｰ,
C/A 0.5/0.4 mg_{Pt} cm^{-2}, 80°C, 1 A cm^{-2}



ｽﾙﾎﾝ酸化ﾎﾟﾘｱﾘﾚﾝｴｰﾃﾙ膜(30 μm), Nafionｱｲｵﾉﾏｰ,
C/A 0.5/0.4 mg_{Pt} cm^{-2}, 80°C, 1 A cm^{-2}

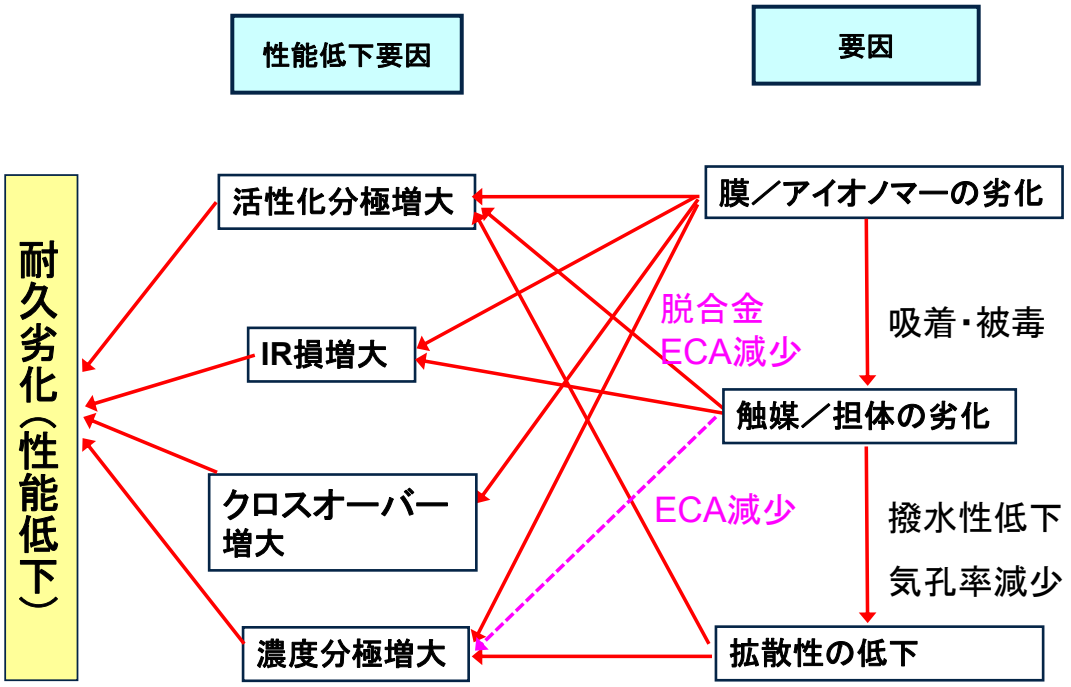


炭化水素膜, Nafionアイオノマーを用いたセルのカソードをS被毒させると、F^-イオン放出が顕著に増加:Nafionアイオノマーが分解劣化している.

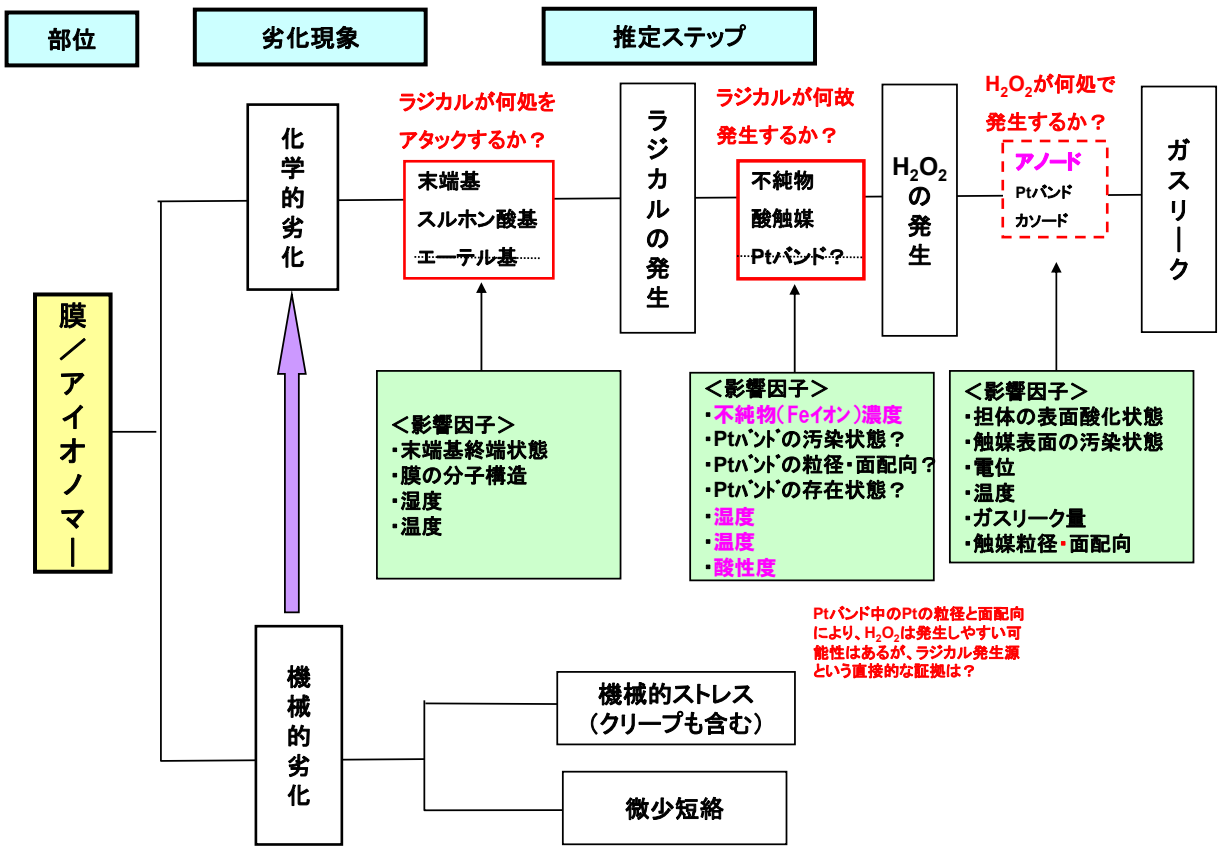
*触媒層条件は不明であるが、50 wt% Pt/C, I/C=0.7と仮定すると、0.5 mg_{Pt} cm^{-2}でのアイオノマー中のF量=約13 μmol cm^{-2}: 分解速度0.002 μmol cm^{-2} h^{-1} × 1000 hで約10%分解, 低Pt (0.1 mg_{Pt} cm^{-2})なら更に深刻. SO_2, H_2S濃度が高い加速実験であるが、注意が必要.

D. Imamura et al., *ECS Trans.*, 25(1), 813 (2009)より転載, (Author's right), ©2009 The Electrochemical Society.

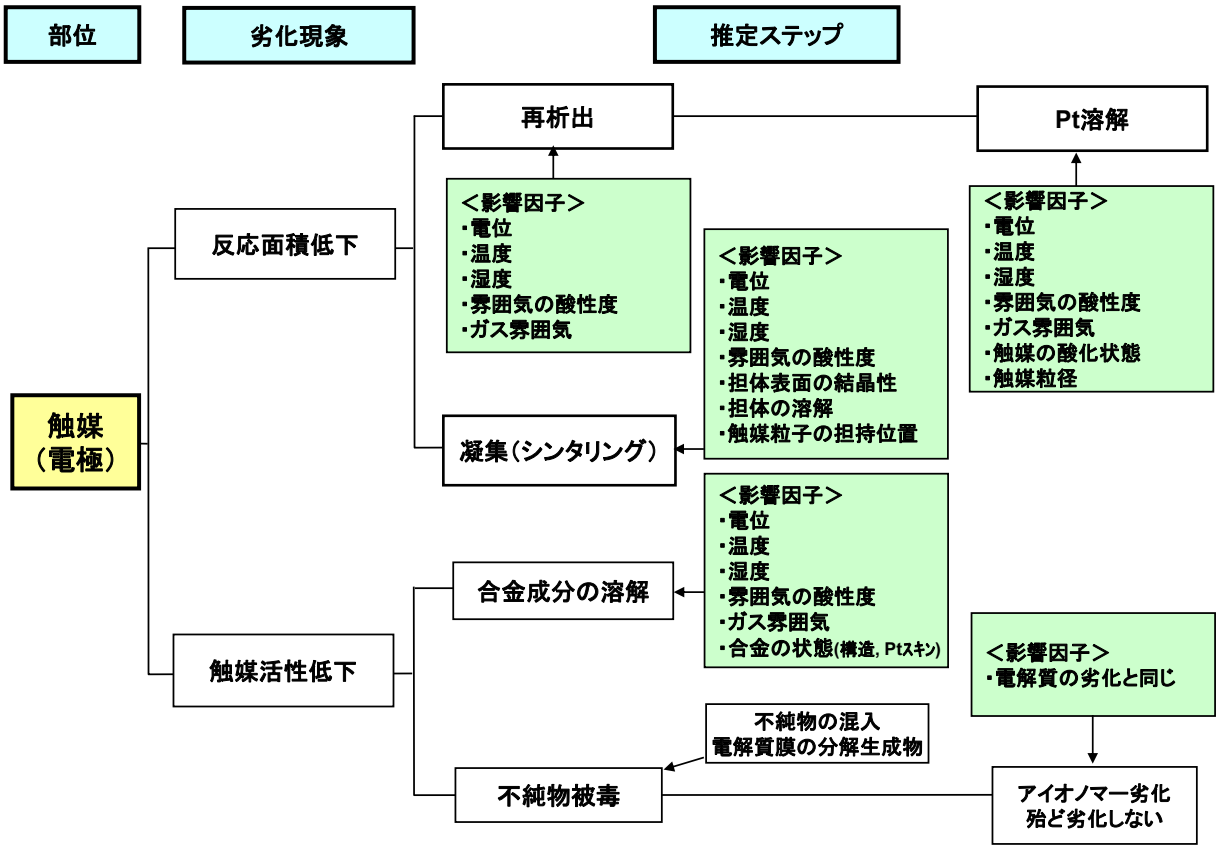
固体高分子形燃料電池の性能低下要因(推定)



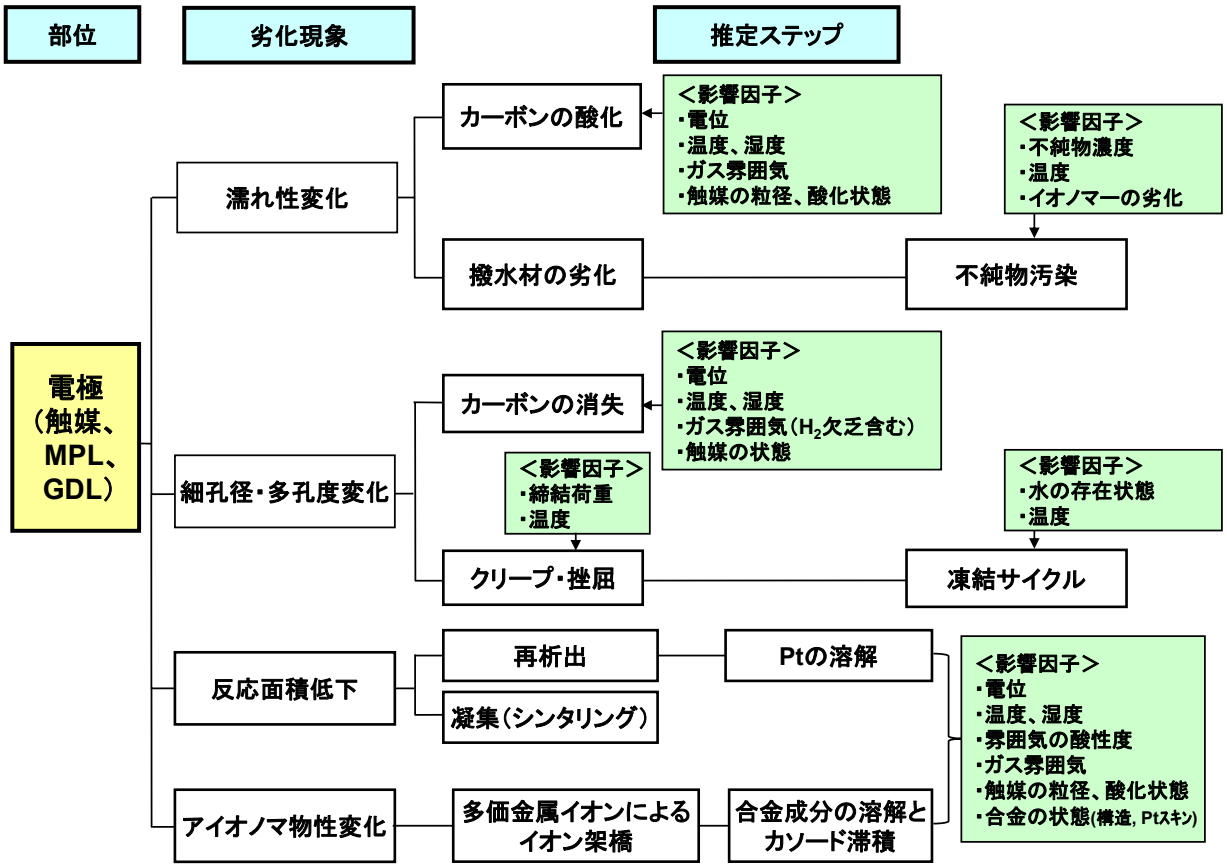
電解質膜(アイオノマー)劣化ステップ(イメージ案)



触媒劣化ステップ(イメージ案)



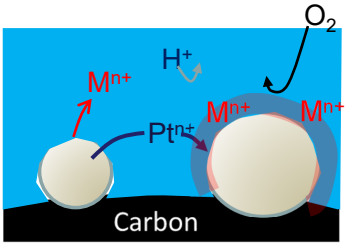
拡散性変化による劣化ステップ（イメージ案）



触媒劣化が酸素拡散性に与える影響

TOYOTA CENTRAL R&D LABS

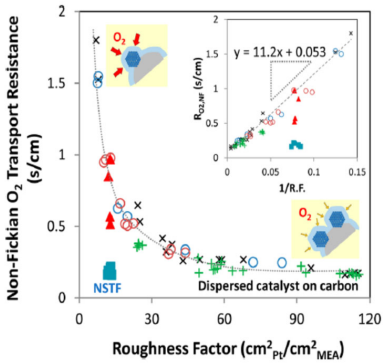
反応面積低下と溶出M^{n+}によるアイオノマーの汚染



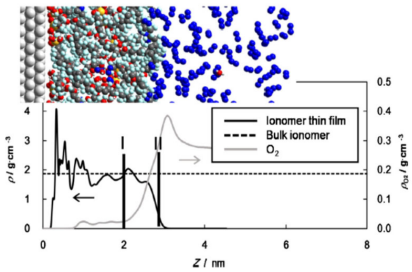
K. Kodama et al., *Nat. Nanotech.*, 16, 140 (2021)より転載, ©2021 The authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

＊Pt-Co/Cの脱合金による拡散限界電流密度低下のデータはp.76参照

①活性面積低下によるO_2移動抵抗の増大



A. Kongkanand and M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 1127 (2016)より許可を得て転載, © 2016 American Chemical Society.



Pt近傍にアイオノマーの高密度層が存在するため、活性面積が低下するとO_2移動抵抗が増大.

R. Jinnouchi et al., *Electrochim. Acta*, 188, 767 (2016)より許可を得て転載, © 2016 Elsevier Ltd.

②アイオノマーの物性変化

電気泳動による触媒表面近傍への金属カチオン滞積
→ イオン架橋による硬化でO_2移動抵抗増大

J. P. Braaten et al., *J. Electrochem. Soc.*, 166, F1337 (2019)

まとめ

- 劣化機構を解明し、それに基づいた対策、新材料開発により、高信頼性（＝低コスト）燃料電池が実現する. このような認識のもとで産官学の真の協力関係の構築が必要である。
- PEFC材料の劣化現象、劣化機構についての議論により、現時点で理解が進んでいる点と、今後の課題（電解質、電極触媒／担体、MEA）が整理できた。
- 劣化に関する実験では、影響する因子を整理し、実験条件をできる限り開示して共同で議論することが重要である。
- セル試験・運転条件を模擬したモデル実験、その場測定、可視化技術や計算科学などの多角的な解析結果を体系的に議論したい。

謝 辞

劣化現象の真の理解のため、フランクなご意見を頂いた有識者の皆様、貴重なデータをご提供頂いた全ての研究グループの皆様に深く感謝いたします。

共著者リスト

【掲載順】

Hiroyuki Uchida (University of Yamanashi)
Satroru Hommura (AGC Inc.)
Toshihiro Tanuma (AGC Inc.)
Makoto Yamaguchi (FC-Cubic TRA)
Kazuhiko Shinohara (FC-Cubic TRA)
Minoru Inaba (Doshisha University)
KazukiAmemiya (Toyota Motor Corp.)
Masaki Ando (Toyota Motor Corp.)
Shintaro Tanaka (Honda R&D Co., Ltd.)
Jun Takano (Honda R&D Co., Ltd.)
Akihiro Noda (Honda R&D Co., Ltd.)
Akira Nakahara (Honda R&D Co., Ltd.)
Masakuni Yamamoto (Honda R&D Co., Ltd.)
Naoki Hasegawa (Toyota Central R&D Labs., Inc.)
Kensaku Kodama (Toyota Central R&D Labs., Inc.)
Tomohiro Takeshita (Toyota Central R&D Labs., Inc.)
Ryosuke Jinnouchi (Toyota Central R&D Labs., Inc.)
Hiroshi Chizawa (Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.)
Yoji Nakamori (Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.)
Daisuke Izuhara（Toray Industries)
Akihiro Iiyama (University of Yamanashi)
Makoto Uchida (University of Yamanashi)
Yoshiharu Uchimoto (Kyoto University)
Taro Kinumoto (Oita University)
Zen-pachi Ogumi (Kyoto University)
Shigenori Mitsushima (Yokohama National University)
Hideo Inoue (Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.)
Masaki Yamauchi (Panasonic Corp.)
Tsutomu Ioroi (AIST)
Yoshiyuki Hashimasa (Japan Automobile Research Institute)
Daichi Imamura (Japan Automobile Research Institute)
Koichi Matsutani (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.)



本資料の他への配布及び転載は、堅くお断りさせていただきます。
ダウンロードされた方の個人的な閲覧に限定させていただきます。

燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）
電話:03-5979-7355　E-mail:info@fccj.jp