

Investigation of Fundamental Degradation Mechanism toward Developing Highly Durable Electrocatalysts for PEFC

趙, 暁静

<https://doi.org/10.15017/1441235>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



氏 名 : 趙 暁静

論文題名 : Investigation of Fundamental Degradation Mechanism toward Developing Highly Durable Electrocatalysts for PEFC
(高耐久性 PEFC 電極触媒の開発に向けた劣化抑制メカニズムの検討)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、持続的発展可能な社会に不可欠なテクノロジーの一つである固体高分子形燃料電池 (PEFC) に着目し、電極触媒の耐久性向上に向けた劣化抑制メカニズムの解明に取り組んだ。PEFC は定置用、自動車用と実用化されている一方で、本格的普及に向けては、低コスト化や耐久性の向上など解決すべき課題がある。特に自動車用 PEFC の劣化要因の一つとして、触媒層内のカーボンが酸化腐食され、Pt 粒子が凝集・脱離し、出力が低下することが知られている。カーボン腐食の抑制に向けた様々な取り組みの中で、その一つにグラファイト化表面の形成が劣化抑制に有効であることが報告されている。しかしながら、グラファイト化度がどのように電極触媒の耐久性に影響するかについての詳細な検討は、これまでに行われていなかった。そこで、本研究では、市販のカーボン材料を、異なる温度で熱処理することより、グラファイト化度を制御し、得られた触媒の耐久性について評価した。更に、耐久性試験前後のナノ構造変化を詳細に観察することで電極触媒の劣化メカニズムの検討を行った。

本研究の結果、カーボン腐食と Pt 粒子のモビリティの抑制を同時に実現できるグラファイト化表面形成のための最適な熱処理条件を明らかにし、電極触媒の耐久性を大幅に向上した。更に、実際の PEFC 作動温度条件下においても、耐久性を向上させることに成功した。また、触媒のナノ構造を詳細に観察し、劣化メカニズムについて検討した結果、Pt 粒子の成長や溶解以外に、カーボン担体への Pt 粒子の埋没という新しいメカニズムを見出した。

以下、本論文の構成について説明する。

第1章では、研究の背景、PEFC の本格的普及に向けた課題、本研究の目的について述べた。

第2章では、カーボン担体および電極触媒の合成とその材料評価法、電気化学的手法を用いた電極触媒の活性および耐久性評価法、燃料電池の作製とその活性および耐久性評価法、また本研究で新たに導入した電子顕微鏡による電極触媒の劣化過程のその場観察法など、実験方法の詳細について述べた。

第3章では電極触媒担体材料として広く用いられている、比較的表面積が小さい Vulcan XC-72 (VC) と、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える高い表面積を有する Ketjen Black EC600-JD (KB) を用いて、異なる温度 (1100°C , 1600°C , 2000°C) で熱処理することより、表面グラファイト化度を制御したカーボン材料を合成した。その後、Pt を担持して電極触媒を作製した。窒素吸着と X 線回折測定の結果から、熱処理温度を上げるほど、グラファイト化度は高くなることが分かった。一方で、グラファイト化度の高い滑らかなカーボン表面では、Pt 粒子のモビリティが上がり、カーボン上への固定化が難しくなることも分かった。

第4章では、燃料電池自動車の起動停止を模擬した電位サイクルプロトコル(1.0 V-1.5 V vs. RHE, 2 s/cycle)に基づき、加速劣化試験を行い、試験前後のPtの活性表面積(ECA)と酸素還元特性(ORR)の変化を解析した。その結果、カーボン表面をグラファイト化することで、カーボン腐食劣化を抑制できる一方で、Ptのモビリティが同時に向上し、それがPt触媒劣化を促進することが明らかとなった。そこで、カーボン腐食とPt粒子のモビリティの抑制を同時に実現できるグラファイト化表面の最適化を行った結果、本研究の条件下では、1600℃の熱処理が最適であることが分かった。

第5章では、実際の燃料電池を作製し、その性能及び耐久性を評価した。初期性能において、熱処理の有無で差はほとんど無かったが、耐久性に関しては、1600℃熱処理のものはより高い耐久性を示した。カーボンを最適な温度で熱処理することより、実際のPEFC作動温度条件下でも、耐久性を向上させることに成功した。

第6章では、電極触媒の劣化メカニズムについて検討した。電極触媒の性能劣化とナノ構造変化の相関性を明らかにするために、耐久性試験前後のナノ構造変化を詳細に観察した結果から、1600℃で熱処理したカーボン表面にグラファイト層が形成され、それと同時にPtがカーボン上で十分な相互作用により固定されていることにより、耐久性が向上したことが確認できた。また、電極触媒の劣化は、単に耐久性試験後のPt粒子の凝集と成長の結果からだけでは説明することはできず、特に表面積の大きなカーボン担体上では、Ptの溶解が大きな劣化要因であることが分かった。更に、新しく導入した雰囲気制御高温その場観察用の電子顕微鏡による電極触媒の劣化過程のその場観察では、空気導入下で加熱するという加速劣化試験下で、グラファイト化されていない表面では、カーボン表面が腐食され、Pt粒子が埋没していく様子が観察され、埋没によるPt活性サイトの減少が劣化の大きな要因であることが分かった。また、電位サイクル耐久性試験後のサンプルを、再度詳細に検討することで、Pt粒子が埋没する劣化メカニズムに関しては、電位サイクル劣化試験においても同様であると結論づけた。

第7章では結論として、本研究によって明らかとなった、高耐久性化のための最適な熱処理条件と、劣化メカニズムについてまとめた。最後に、得られた知見を踏まえて高耐久性PEFC電極触媒の設計指針について提案した。