

Pt ストレスを指標とする燃料電池電極触媒の劣化予測

Empirical Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrocatalyst Degradation
Using Platinum Stress

山本 昌邦*

Masakuni YAMAMOTO

松森 裕史*

Hiroshi MATSUMORI

要 旨

ABSTRACT

燃料電池の起動停止および走行時の加減速による性能低下を低減するために、電極触媒劣化に基づく性能低下を予測する手法を構築した。

燃料電池スタックの電位変動による白金 (Pt) 触媒劣化への影響を表す指標として、電気化学的手法を用いて Pt ストレス指標を定義した。Pt ストレスが触媒活性低下速度に対し、累乗相関を示すことを見出し、実験的な Pt 触媒劣化の予測モデルを構築した。

構築したモデルでスタックの起動停止における性能低下を予測した結果、約 90% の予測精度を達成し、触媒劣化予測モデルとして運用が可能であることを確認した。

予測モデルに基づいた制御条件を燃料電池システム開発へ反映させた結果、起動停止時の性能低下率を従来に対し約 57 ポイント低減し、モデルの有用性を確認した。

A method of predicting polymer electrolyte fuel cell performance loss due to electrocatalyst degradation was developed in order to reduce the performance loss caused by fuel cell startup and stop and by acceleration and deceleration during driving.

An electrochemical method was used to define a platinum stress index to express the influence on platinum (Pt) catalyst degradation from potential cycles in a fuel cell stack. It was found that Pt stress shows an exponential relationship with the rate of loss of catalyst activity, and an empirical prediction model for Pt catalyst degradation was developed.

When the developed model based on Pt stress was used to predict performance loss in a stack during startup and stop, the results showed that a prediction accuracy of approximately 90% was achieved and confirmed that the model could be applied as a catalyst degradation prediction model.

Operating conditions derived from the prediction model were incorporated into fuel cell system development. The results showed that the rate of performance loss during startup and stop was reduced by approximately 57 points compared to the conventional rate, thereby confirming the usefulness of the model.

1. まえがき

水素を燃料とする燃料電池自動車 (fuel cell vehicle: FCV) は、ガソリン車に匹敵する走行性能を有すると共に、クリーンで高効率といった環境性能の高さを有する。

さらに、モータによる滑らかな走りと静粛性があることから、自動車の環境負荷低減手法の一つとして注目されている。

FCV の普及拡大のためには、燃料電池 (fuel cell: FC) スタックのさらなる高性能化、高耐久性および低コスト化が必要である。従来までの開発から、FC の耐久性のうち性能低下が課題の一つとして挙げられ、性能低下が大きいのは起動停止と走行時であることが明らかになっている (Fig. 1)。

起動停止時に性能低下が加速する要因として、起動停止による正極 (Cathode) の高電位の繰り返し操作により電極

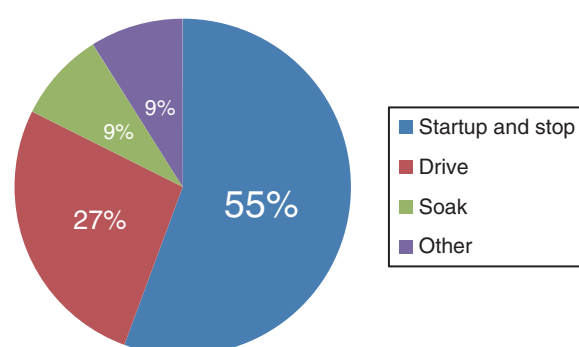


Fig. 1 Breakdown of performance loss in conventional FC stack

*四輪 R&D センター

触媒の白金 (Pt) がイオン化し、高分子電解質膜中へ溶解拡散後析出するメカニズムが提唱されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。実際に試験セルの起動停止模擬試験後の触媒を走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope: STEM) で観察すると、Fig. 2 (a) に示す試験前に微粒子状態でカーボン上に存在した Pt が高分子電解質膜中へ溶解および析出 [Fig. 2 (b) 図中の赤枠] することが確認されており (Fig. 2), 想定メカニズムと合致していることがわかっていく。

FC の耐久性向上には性能低下の主要因である電極触媒劣化の抑制技術の確立が急務である。このためには、FC システム制御に対して Pt 触媒劣化の関係を表す指標が重要となるが、制御と Pt 触媒の関係を明確に指標化した例はほとんどない。

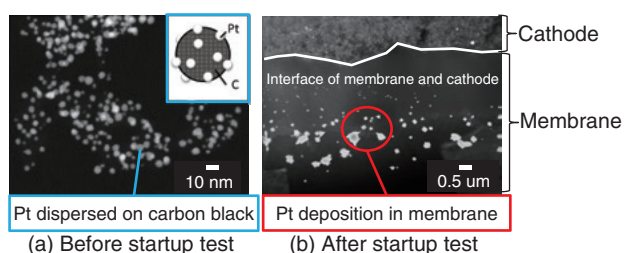


Fig. 2 STEM image of Pt catalyst on carbon black support (Pt/C) before (a) and after startup test at 1000 cycles (b)

2. 開発のねらい

本論文では、FC システム制御と Pt 触媒劣化の関係を表す指標を新規に開発し、指標にもとづく実験的な Pt 触媒の劣化予測の構築について述べる。

さらに、劣化予測による起動停止時の触媒劣化抑制に向けた FC システム制御の開発に関する事例について述べる。

FC システム制御と Pt 触媒劣化の関係を表す指標および触媒劣化予測モデル開発の課題として、以下の 2 点が挙げられる。

課題 1 FC の電位変動が触媒劣化に及ぼす影響の数値化方法とその指標化

課題 2 指標とスタック性能低下との相関設定

まず課題 1 を解決するために、電位変動に対する Pt 触媒の変化を把握する手法の研究が必要である。

FC の端子電圧は Cathode と負極 (Anode) の電位差で表され、Anode 電位 (reversible hydrogen electrode: RHE) は Cathode 電位の基準になる (Fig. 3 図中の Cathode potential [V vs. RHE])。

Anode では、燃料の水素酸化反応 (hydrogen oxidation reaction: HOR) が起こるため、純水素の場合の RHE はお

おむね 0 V を示す。RHE を基準とした際の Cathode 電位とスタックから流れる電流 (Fig. 3 図中の FC current) の変動パターンの例を Fig. 3⁽³⁾ に示す。Anode に燃料の水素、Cathode に酸化剤の空気を投入することにより、一般的な電池の開回路電圧 (open circuit voltage: OCV) と同様に Cathode が高電位状態になる (Fig. 3 図中の Start)。FC のアイドル状態時の低出力運転によって、わずかな電位低下が起こる (Fig. 3 図中の Idle)。その後、高出力運転による急激な電位低下 (Fig. 3 図中の High load) や加減速による電位変動サイクル (Fig. 3 図中の Acceleration or deceleration)、さらに停止時の Cathode 酸素濃度制御による低電位状態 (Fig. 3 図中の Stop) とスタックの電位変動パターンは複雑である。

これらの電圧変動に対する Pt 触媒の変化を把握するため、電気化学的手法の一つであるサイクリックボルタンメトリー (cyclic voltammetry: CV) に着目した。

CV は電位に対する Pt 触媒反応の情報を電気化学反応に由来する電流で表現することが可能である。Fig. 4 に代表的な Pt 触媒の CV による電流 - 電位曲線を示す。挿絵は Pt 触媒表面の反応を模式的に示している。0.5 V 付近

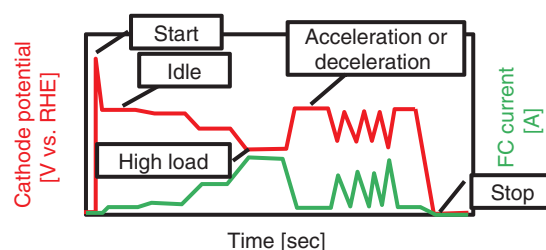


Fig. 3 Typical pattern of cathode potential cycle in FCV

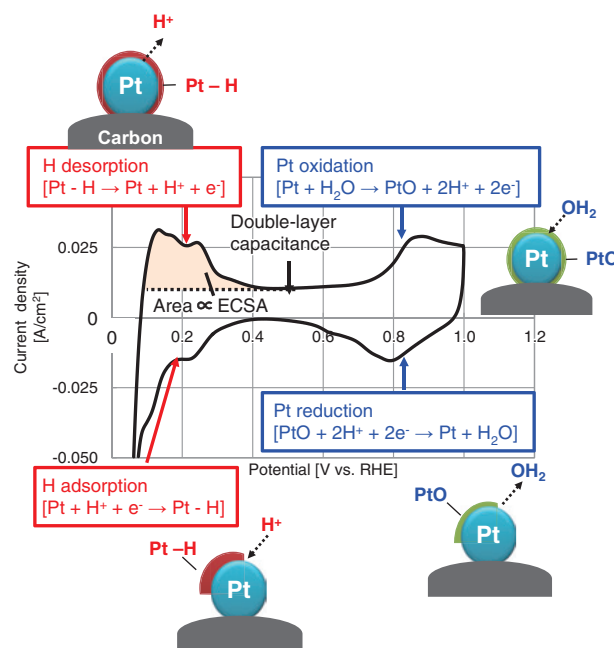


Fig. 4 General CV depicting features observed on the surface of Pt catalyst

では FC の電気化学二重層電流が観測され、0.6 から 1.0 V にかけて Pt と水の吸着反応から Pt の酸化被膜形成が起こる (Pt oxidation). 1.0 から 0.6 V の変動により、酸化被膜から Pt へ還元反応 (Pt reduction) が進み、金属状態へ戻る。

一方、0.5 V よりも低い電位 (0 から 0.45 V 付近) において、Pt 触媒上ではプロトンの吸脱着反応 (hydrogen adsorption desorption: HAD) が起こる。HAD の電気量 (q_{HAD}) と触媒の電気化学的な有効表面積 (electro chemical surface area: ECSA) は式 (1) の比例関係があるため、この電気量から Pt 触媒の有効表面積の把握が可能である。

$$ECSA [cm^2] = \frac{q_{HAD}[uC]}{210 [uC/cm^2]} \quad (1)$$

式 (1) において、210 uC/cm^2 は一般的に用いられる Pt 触媒の有効表面積の換算係数である。

以上の特徴を持つことから、FC の電位変動が触媒劣化に及ぼす影響の数値化方法に CV を採用した。

次に課題 2 を解決するには、CV を用いて数値化した指標と FC の性能を結びつける必要があった。そこで、FC の性能低下と触媒劣化の關係に着目した。

FC 性能は Fig. 5 の電流 - 電位曲線 (polarization curve: Pol. curve) を用いて評価され⁽⁴⁾、電圧低下要因は主に三つの要因に大別できる。(I) FC システムのオーム損 (iR_{loss})、(II) Cathode における酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) に関わる過電圧 (η_{ORR})、(III) Cathode 触媒への酸素輸送に関わる過電圧 (η_{tx}) が含まれる。スタックの端子電圧は、(I) から (III) の電圧低下と Anode の HOR に起因する電圧低下 (Fig. 5 図中の HOR_{loss}) の差で表される。

これら三つの要因のうち電圧低下の寄与が大きいのが (II) である。(II) は ORR の速度に依存するため触媒活性の影響が支配的であり、Pt 触媒の ECSA 低下が大きく寄与する。一般的な触媒と同様に、FC における Pt 触媒も気体の酸素が Pt 表面で吸着脱離することで ORR が起きる。そのため ORR 速度を高めるには、Pt 触媒の反応活性点を示す ECSA が重要な物性になる。触媒反応の速度式から導出される η_{ORR} は、理論的にターフェルの式 (2) で表され、ECSA と対数的な關係を示すことが知られている⁽⁵⁾。

$$\eta_{ORR} = \frac{2.303 \times RT}{\alpha F} \times \log \left(\frac{ECSA \times i_0}{i} \right) \quad (2)$$

R は気体定数、 T は絶対温度、 α はカソードの移動係数、 F はファラデー定数、 i は反応電流、 $ECSA \times i_0$ は触媒の有効交換電流密度に相当する。

Fig. 5 および式 (2) の關係から、ECSA 低下の予測が可能な触媒劣化モデルを構築することで、性能低下を見積もることが可能になると考えた。そのために FC の電位変動

による触媒劣化を表す指標と触媒機能である ECSA の相關性を明らかにするために、ECSA の想定劣化メカニズムを仮定した。

1 章で示したように、ECSA 低下は既報⁽¹⁾で提唱されている Pt 溶解および析出に起因する Pt 微粒子の粒径増大が支配要因であることがわかり、電位による触媒活性の低下が基本メカニズムであると考えた。

さらに、Fig. 3 に示した FC の起動停止および走行の加速減速による電位変動に対応するため、電位の要素を到達電位、到達電位の保持時間および電位の変動速度の三つに細分化した。

この三つの要素による Pt 触媒への影響に対して数値化を検討した。

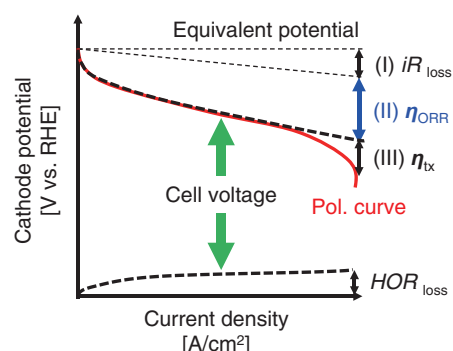


Fig. 5 Diagram of relationship between FC polarization curve and voltage loss

3. 電位変動が触媒劣化に及ぼす影響の数値化

3.1. 実験方法

電位による Pt 触媒への影響を数値化するため、試験セルを用いた CV 計測を実施した。

評価した膜電極接合体 (membrane electrode assembly: MEA) は、市販の触媒層および高分子電解質膜 (catalyst coating membrane: CCM) とガス拡散層 (gas diffusion layer: GDL) を用いて一体化処理したものを使用した (Fig. 6)。

試験セル運転条件を Table 1 に示す。

運転の基本条件は既報⁽⁶⁾を参考に設定をした。セル温度を熱電対で 70℃ に制御し、加湿器を用いて Anode および Cathode の相対湿度 (relative humidity: RH) を調整した。ガスは Anode に純水素を 0.3 NL/M, Cathode に 2 NL/M の不活性ガス (N_2) を流通させ、Anode 230 kPa および Cathode 200 kPa の圧力で CV 計測を実施した。

Cathode を作用極 (working electrode: WE)、Anode を参照極および対極 (reference and counter electrode: RE and CE) に設定し、Anode の RHE に対して WE の電位制御をポテンショガルバノスタット (potentiogalvanostat: PGS)

Table 1 Operating conditions of single cell

Operating condition	Anode (RE/CE)	Cathode (WE)
Atmosphere (flow rate) [NLM]	H ₂ (0.3)	N ₂ (2)
Pressure [kPa]	230	200
Temperature [°C]	70	
RH [%]	50	73

を用いて実施し、Pt 触媒上の反応電流を計測した。測定系の概略図を Fig. 6 に示す。

CV の電位制御条件は、掃引速度 50 mV s^{-1} を固定し、電位変動プロファイルは電位の各要素 (到達電位および到達電位の保持時間) より設定した。

3.2. 起動停止による最高到達電位とその保持時間による影響の数値化

はじめに、起動時の高電位を想定した最高到達電位 (upper level potential: ULP) の影響を確認した。検証例として Fig. 7 に $\text{ULP} = 0.9 \text{ V}$ および 1.0 V に設定した際の電位変動プロファイルおよびその電流 - 電位曲線を示す。

Fig. 4 で述べたとおり、0 から 0.45 V 付近の水素吸脱着による反応電流は、ULP に対して依存性が小さい結果である。

これに対して、 0.6 から 1.0 V に得られる Pt 触媒と酸素の還元電流の依存性が大きいことを確認した。

ULP が高いほど電位上昇により形成される PtO 被膜の還元電流が増加し、Pt と酸素の電気化学的な酸化反応が進行する。同様の傾向は既報⁽⁷⁾においても確認されており、ULP は Pt 触媒の酸化を加速する主要素であることがわかった。

次に、ULP の保持時間による Pt 触媒の酸化影響を明ら

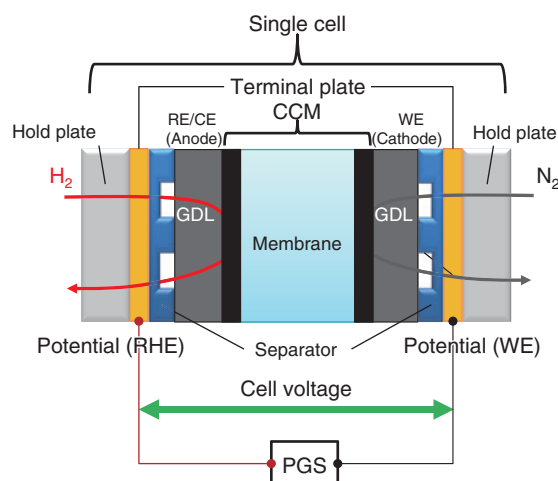


Fig. 6 Schematic drawing of electrochemical system using single cell

かにするため、ULP を固定してその保持時間を変更させた電位変動プロファイル (Fig. 8) で測定を実施した。Fig. 8 の CV 計測結果から、電流 - 電位曲線の破線部が示すように ULP が同じ 1.0 V であっても Pt 触媒と酸素の還元電流に差が生じることがわかった。ULP の保持時間に対し還元電流が増大していることから、Pt 触媒表面の電気化学的な酸化反応が時間依存性を示すことが明らかとなった。

3.3. 走行時の加減速による最低到達電位およびその保持時間による影響の数値化

次に走行時の加減速による電位変動の影響を数値化するため、加速時の変動による最低到達電位 (lower level potential by drive: LLP) を設定した場合の CV を取得した。検証例として Fig. 9 に $\text{ULP} = 1.0 \text{ V}$, 10 sec 保持, $\text{LLP} = 0.8 \text{ V}$ で 100 sec 保持した場合の電位変動プロファイルと CV から得られた電流 - 電位曲線を示した。Fig. 9 における LLP は加減速時の負荷による電位低下を想定してい

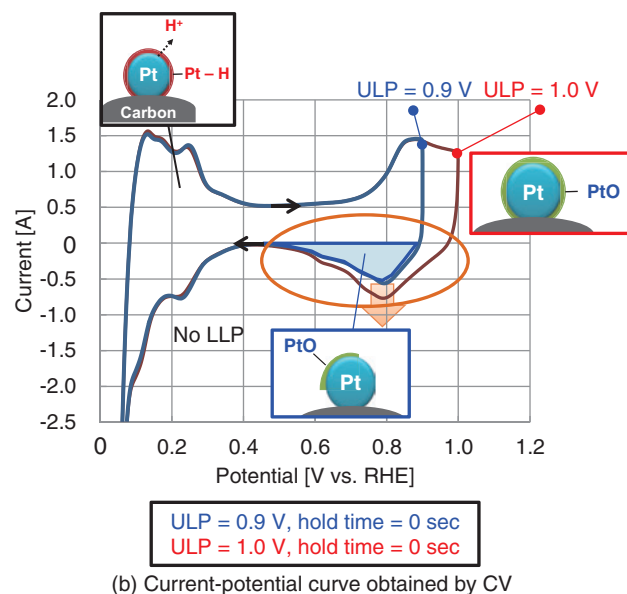
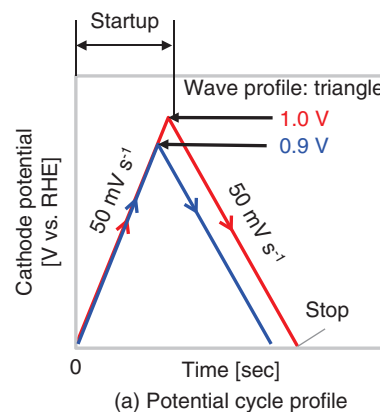


Fig. 7 Graph of WE potential trend, showing changed ULP levels using CV (a). CVs obtained at each ULP from 0.05 V up to 0.9 V (blue solid line), up to 1.0 V (red solid line) (b).

る。起動停止を想定した上述の Fig. 8 と、加減速による電位変動を模擬した Fig. 9 の比較から、LLP 操作がない Fig. 8 では、起動想定 ULP による Pt 酸化反応の全反応量が、PtO 被膜の還元反応による電気量 (Fig. 8 図中の Q_1) として得られる。

一方、加減速時の電位変動を想定した LLP = 0.8 V の操作を入れた場合は、ULP による Q_1 が LLP の保持によって Fig. 9 に示す a から b まで減少する。加減速の負荷による LLP 保持によって、ULP で形成された Pt 触媒表面の酸化被膜が還元されて、一部金属状態へ戻るため電気量が減少したと考える。

ここまでの取り組みから、FC の電位変動が Pt 触媒に及ぼす影響に対して、CV を用いて数値化の検討をした結果、CV の PtO 被膜による電気量 (Fig. 4 図中の Pt reduction 反応電流) が強い依存性を示し、電位の ULP および LLP とその保持時間によって増減することが明らかとなった。

以上の結果をもとに、起動停止および走行時の加減速による電位変動の影響を区別するため、以下の式 (3) に示す触媒劣化の指標として Pt ストレスを定義した。

$$\text{Pt ストレス} \equiv \Delta Q = Q_1 - Q_2 \quad (3)$$

Q_1 は起動停止時の電位変動を想定した PtO 被膜の電気量、 Q_2 は走行時の電位変動により還元された PtO 被膜の電気量残り (Fig. 9 図中の Q_2) である。Pt ストレスは電気化学反応にもとづくこれらの電気量から決定され、モードによる電位変動影響 (ULP, LLP および保持時間) を変化量 (ΔQ) で表現する。CV を用いた既報⁽⁷⁾の結果に対して、Pt ストレスは電位変動に伴う LLP の影響を PtO 被膜の電気量変化で定義することで、その影響を定量的に表現することが可能である。

以上のことから、Pt ストレスを指標とすることで FC の電位変動が及ぼす触媒劣化への影響を定量的に取り扱うことを可能にした。以後、Pt ストレスを ΔQ とする。

ΔQ を指標に Fig. 3 に示したような FC 運転時の電位変動に対応させるため、ULP, LLP およびそれらの保持時間を変化させて CV を取得し、 ΔQ の電位依存性をマップ化した (Fig. 10)。Fig. 10 を使用することで、Fig. 3 に示したような実機の電位変動の影響の数値化が可能となった。

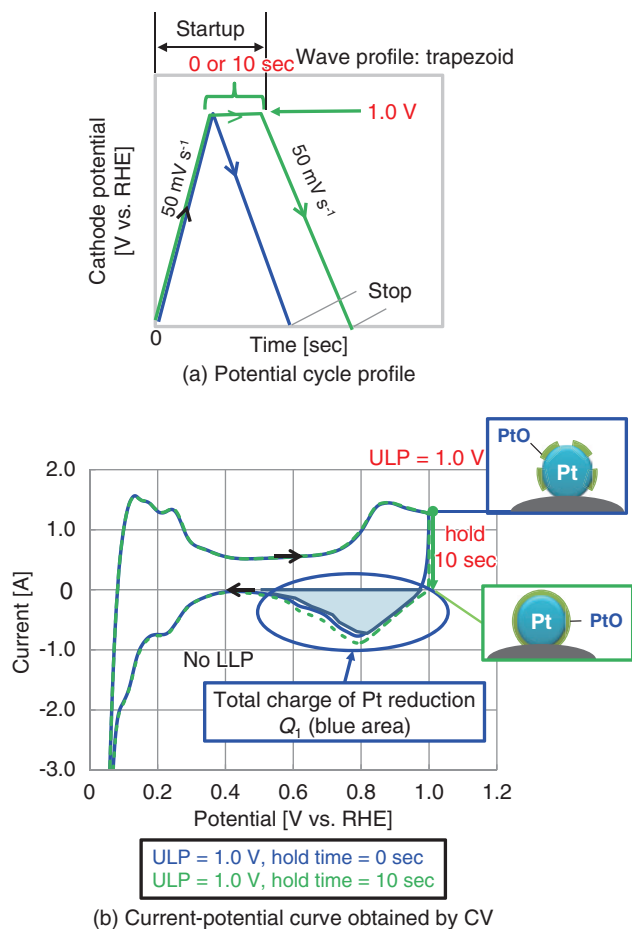


Fig. 8 Potential trend at cathode in CV (a). CVs obtained at same ULP from 0.05 V up to 1.0 V (blue solid line), and hold at 1.0 V for 10 sec (green dotted line) (b).

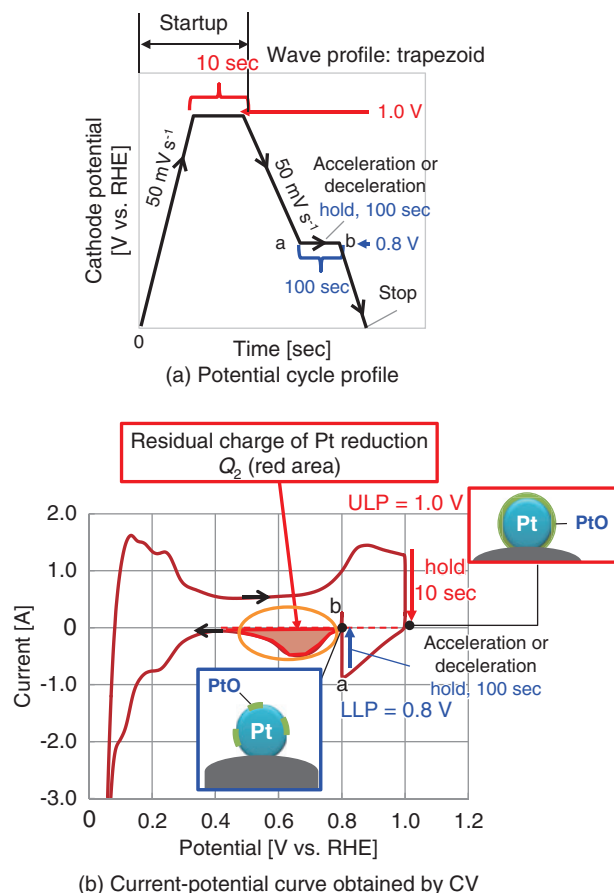


Fig. 9 Potential trend at cathode in CV (a). CV measured by 10 sec hold at ULP = 1.0 V, and 100 sec hold at LLP = 0.8 V (b)

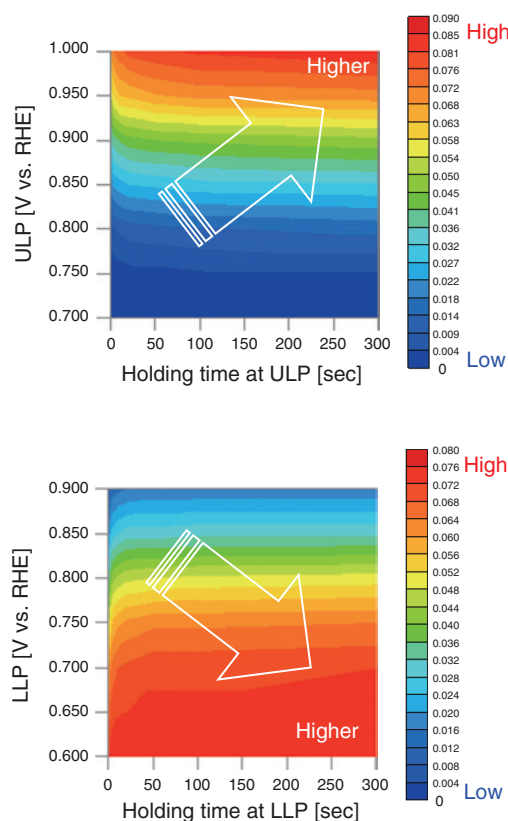


Fig. 10 Dependence of ΔQ on ULP, LLP and holding time at each potential. CVs obtained by the same conditions as Table 1

4. ΔQ とスタック性能との相関設定

3章までに指標化した ΔQ と FC スタックの性能低下の相関を明らかにするため、ORR による電圧降下を支配する ECSA と ΔQ の依存性を確認した。

ECSA の ΔQ に対する依存性を確認するため、試験セルによる電位サイクルテストを実施し、ECSA の低下速度との依存性を検証した。CV 計測条件は 3.1 節と同様の条件で実施し、電位サイクルテストの ΔQ は実機の電位変動を模擬した Table 2 の条件で変化させた。モード IV から VII は起動停止を想定した電位および温度を反映し、残りのモードは走行の加減速を想定した条件とした。

走行の加減速を想定したモード VIII および IX を比較した結果を Fig. 11 に示す。

ULP, LLP および保持時間によって、同じ加減速モードでも単位サイクルあたりの ΔQ で約 2.5 倍の差が存在する。

ΔQ が約 2.5 倍異なる加減速を想定した電位サイクル試験を所定回数繰り返し、Pt の電気化学的な有効表面積である ECSA の低下速度の推移を確認した。

Fig. 12 に ΔQ と ECSA 低下速度の関係を示す。

ΔQ が約 2.5 倍異なる電位変動時の ECSA 低下速度は、2 桁以上変化することが明らかになった。同様に ΔQ を Table 2 に従って変化させた結果、ECSA の低下速度は累

Table 2 List of accelerated stress test (AST) by potential cycling mode using single cell

Mode	Assumption	Cell temperature [°C]	RH [%]		Potential [V vs. RHE]		Wave profile	Holding time [sec]
			An.	Ca.	ULP	LLP		
Load cycle-I	Drive low RH	70	50	40	0.90	0.70	Rectangle	4
Load cycle-II	Drive middle RH	70	50	73	0.90	0.70	Rectangle	4
Load cycle-III	Drive high RH	70	50	100	0.90	0.70	Rectangle	4
Potential cycle-IV	Start up middle ULP	45	100	100	0.95	0.80	Trapezoid	4
Potential cycle-V	Start up high ULP-1	45	100	100	1.20	0.80	Trapezoid	4
Potential cycle-VI	Air Start up	45	100	100	1.40	0.80	Trapezoid	5
Potential cycle-VII	Fuel starvation	45	100	100	1.60	0.80	Trapezoid	5
Potential cycle-VIII	High load	70	50	73	0.95	0.65	Trapezoid	4
Potential cycle-IX	Middle load	70	50	73	0.90	0.70	Triangle	0

乗相関を示すことが判明した。ただし、Fig. 12 の相関精度 (相関係数; $R^2 = 0.975$) は高いが実測値との差異がみられる。原因としては、Table 2 で設定した起動停止模擬の条件 (IV から VII) において、ECSA が低下した要因に Pt の劣化はもちろんのこと、担体カーボンの劣化影響が含まれるため相関性からの差異が生じたと考察する。

担体カーボンの劣化影響の分離はできていないが、Fig. 12 の結果によって各運転モードによる ECSA の低下速度が ΔQ で管理することが可能となり、性能低下が大きい起動停止と走行の触媒劣化の違いを明確にすることができた。

さらに、Fig. 10 のマップを使用すれば実機の制御要素 (ULP, LLP, 保持時間) から ΔQ を計算することで触媒の ECSA 低下を推定することが可能となる。

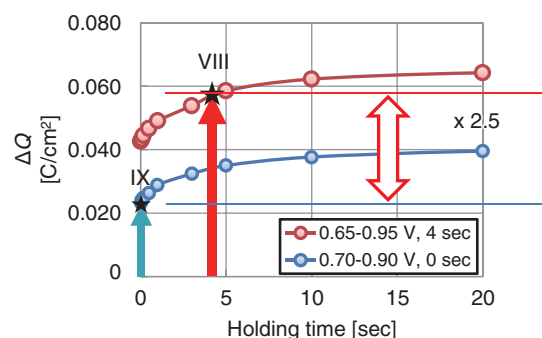


Fig. 11 Comparison of ΔQ under operating conditions of modes VIII and IX

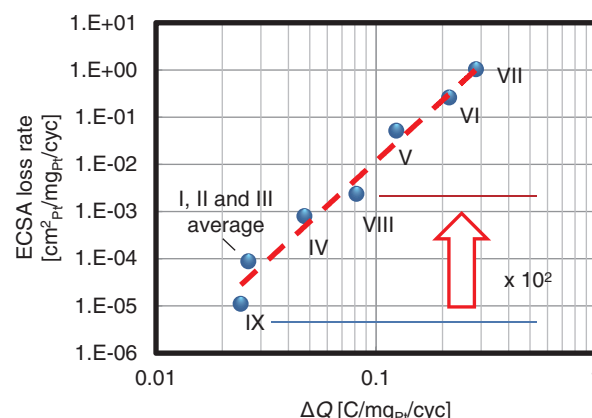


Fig. 12 Correlation of ΔQ and ECSA loss rate

5. Pt ストレスを指標とした FC システム制御

5.1. 触媒劣化予測モデルの検証

前章までに構築した触媒劣化予測のモデル精度を確認するため、スタック単体の起動停止模擬試験における性能低下に対して検証した。

起動停止模擬試験におけるスタックの平均電圧プロファイルを図 13 に示す。

両極のガス環境制御により 0 V から運転が開始され、起動時の Cathode への Air 投入によって電圧上昇が起こる。所定時間 Cathode は OCV で保持され、停止時の酸素濃度制御により 0 V へ戻る構成になっている。そのため、Pt 触媒には 0 V から 1 V の変動が繰り返される。

Fig. 13 の電位変動による ΔQ を見積もるため、Fig. 14 のフローシートに従って起動停止模擬試験における触媒劣化を予測した。

Fig. 13 に示したスタックの平均電圧プロファイルから、起動停止による ULP および ULP の保持時間を抽出する。(Fig. 14 図中の ULP = 1.0 V, holding time = 100 sec) これらの電位要素と Fig. 10 に示した ΔQ のマップから、起動停止による ΔQ を計算した。計算した ΔQ を Cathode の Pt 使用量あたりの数値へ換算し、Fig. 12 の累乗相関を使用する

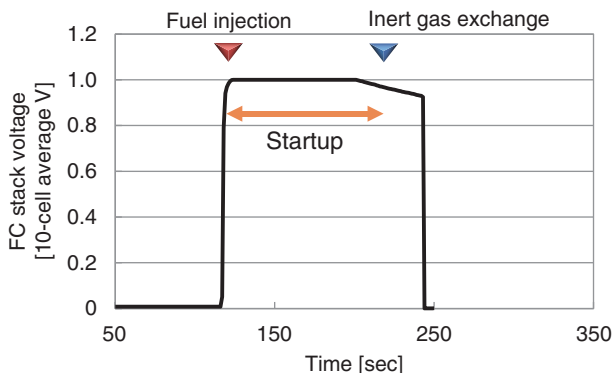


Fig. 13 Average voltage profile of FC stack at startup

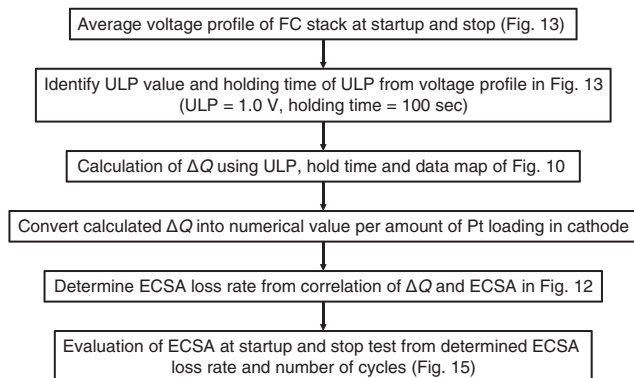


Fig. 14 Prediction flow of catalyst degradation in FC stack using empirical model based on ΔQ

ことでスタック中の Pt 触媒の ECSA 低下速度を推定した。

Fig. 14 において推定した ECSA の低下速度に起動停止模擬試験の回数を乗算することで、各起動停止回数における ECSA を予測した。劣化予測モデルによる推定線 (Fig. 15 図中の破線) およびスタックを用いた CV 計測による ECSA の実測値 (Fig. 15 図中のマル印) との比較結果を図 15 に示す。

試験の最終サイクル (end of test: EOT) における ECSA 低下率を比べた結果、モデルの予測精度として約 90% の一致性を得た。この結果から、試験セルで構築した本モデルによって実機の FC スタックにおける触媒劣化の推定が可能であることを実証した。

5.2. Pt ストレスを指標とした FC システム制御の効果検証

構築モデルのスタックに対する適用性が確認できたことから、実験的な触媒劣化予測モデルが完成した。本モデルを用いて、従来スタックの課題である起動停止時における性能低下の低減に向けた触媒劣化の抑制モードを検討した。

Fig. 13 に示したとおり、起動停止時は 0 から 1 V の高電位が繰り返される。触媒劣化抑制の方向性として、起動停止時の ΔQ を低下させることが重要になる。そこで、起動時の OCV による ULP を低減する制御が必要と考えた。

また停止時の電圧下降によって、即座にスタック電圧が

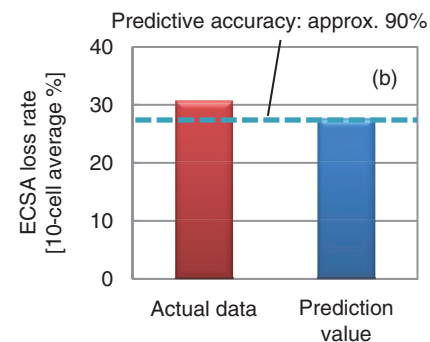
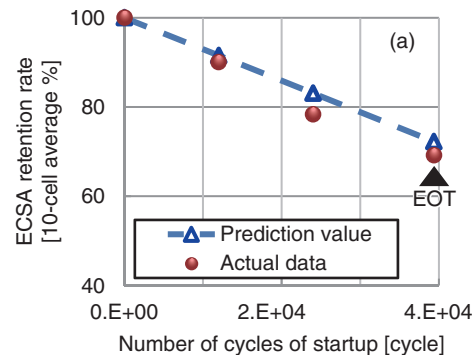


Fig. 15 Actual data of ECSA during startup cycle and prediction line (a). Comparison of actual data and predicted data at EOT (b)

0 V まで低下することで ΔQ の増加が起きている。そこで起動による電位保持後の電圧低下幅を少なくする、つまり LLP を高く保持する制御から ΔQ の低減を試みた。

モデルで推定した方向性と FC システム制御の成立性から、これらを実現するために起動停止時にスタックの電圧制御を導入し、 ΔQ の低減を実現した。電圧制御により、起動時の OCV を回避した結果、ULP による Pt 触媒の劣化指標である ΔQ への影響を低減した。さらに停止時の下降電圧を制御することで LLP の適正化した。

対策制御によって、 ΔQ は従来に対して起動時に約 10%、停止時に約 20% 低減され、触媒劣化が抑制されたことで起動停止時のスタック性能低下率の約 57 ポイントの低減を実現した (Fig. 16)。

以上の検討から、新規に構築した Pt 触媒の劣化予測モデルにもとづく性能低下の低減制御を、FC システム開発において実証し、その有用性が確認できた。

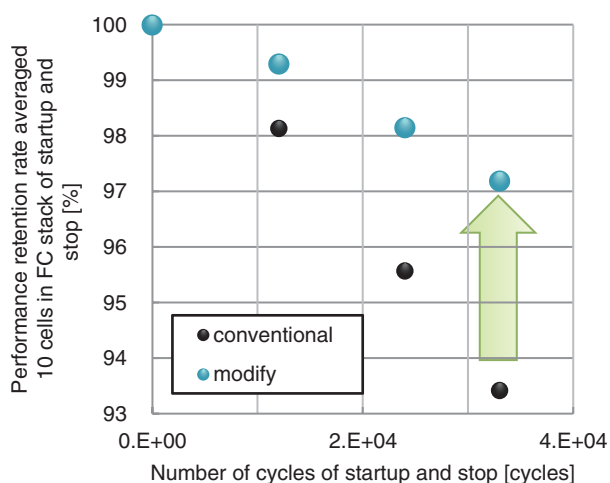


Fig. 16 Verification result of effect to performance loss in FC stack by modify mode at startup and stop

6. まとめ

- (1) FC の電位変動が触媒劣化に及ぼす影響度を数値化する Pt ストレスを新規に開発し、各モードの影響度の定量化を可能にした。
- (2) ECSA 低下速度と Pt ストレスの相関性を新規に見出した。この相関性を用いることで、モード条件から Pt ストレスを算出し、ECSA の低下挙動を迅速に推定することが可能になった。
- (3) 構築した実験的な触媒劣化予測モデルを使用することで、実機の FC スタックにおける触媒劣化の推定が可能になり、一致精度の高いモデルであることを確認した。触媒と運転条件を結び付けられる本モデルで触媒視点の劣化抑制条件の試算が可能となり、制御開発

へ活かせる技術であることからその有用性が確認できた。

謝 辞

本研究の初期よりコンセプトの設計、評価手法の構築を先導された中川薫生氏 (故人) に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) Ferreira P. J., la O', G. J., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S., Gasteiger, H. A.: Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells; Journal of The Electrochemical Society, 152 (11), A2256-A2271, (2005)
- (2) Shao-Horn, Y., Ferreira, P. J., la O', G. J., Gasteiger, H. A., Makharia, R.: Coarsening of Pt Nanoparticles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Upon Potential Cycling, ECS Transactions, 1 (8), p.185-195, (2006)
- (3) Iiyama, A., Shinohara, K., Iguchi, S., Daimaru, A.: Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells, Handbook of Fuel Cells, Vol. 6, Chapter 61, (2010)
- (4) 石原顕光, 太田健一郎: 第4章 電気化学システムの特長, 原理からとらえる電気化学, 株式会社裳華房, p.123, (2006)
- (5) 城森慎司, 野々山順朗, 吉田利彦: PEMFC の劣化解析—酸素透過度の影響—, 自動車技術会学術講演会前刷集, No. 60-12, p. 1-4, (2012)
- (6) 燃料電池実用推進協議会: 固体高分子型燃料電池の目標・研究開発課題と評価手法の提案, p. 23, (2011)
- (7) Subramanian, N. P., Greszler, T. A., Zhang, J., Gu, W., Makharia, R.: Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics; Journal of The Electrochemical Society, 159 (5), B531-B540, (2012)

■ 著 者 ■



山本 昌邦



松森 裕史