

## 計算化学手法による PEFC のカソード触媒層劣化現象の解析

○金 桐賢<sup>1</sup>、金 寶英<sup>1</sup>、鈴木 愛<sup>2</sup>、坪井 秀行<sup>1</sup>、遠藤 明<sup>1</sup>、畠山 望<sup>1</sup>、  
高羽 洋充<sup>1</sup>、久保 百司<sup>1</sup>、宮本 明<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

<sup>2</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

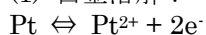
### 【緒言】

次世代エネルギー変換技術として期待されている固体高分子形燃料電池(PEFC)の商用化に向け、電池の性能低下は課題となっている。電池の性能低下の原因として、カソード触媒層における白金粒子の溶解/析出、電解質膜での白金バンド形成、白金粒子の成長による触媒性能劣化が挙げられる[1,2]。このような問題を解決するために、白金の利用効率の向上と白金劣化現象の解析が必要であり、その中でも、電極電位が触媒劣化に及ぼす影響について調べる必要がある。そこで、本研究では計算化学手法を用いて電極電位と運転環境が触媒劣化に与える影響について解析を行った。

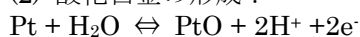
### 【実験方法】

本研究では、以下に示した 3 つの素反応による白金劣化を考慮した。

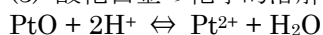
(1) 白金溶解：



(2) 酸化白金の形成：



(3) 酸化白金の化学的溶解：



各反応速度はバトラー・ボルマー式に基づいて求めた。また、モデルは均一で各反応速度、白金粒子と白金イオン(Pt<sup>2+</sup>)の物質収支を考慮した。そのとき、物質移動は考慮していない。また、含水率とプロトン濃度は一定と仮定した。白金半径 3.0 nm、空隙率 0.33、含水率 14 の初期モデルを用いて電極電位 0.9 V、1.0 V、1.1 V 電池運転を 10000 s 間運転した際の白金半径を算出した。また、0.9 V-1.1V、10s 間隔及び 50s 間隔で 20 cycles 運転した時の白金半径を求めた。

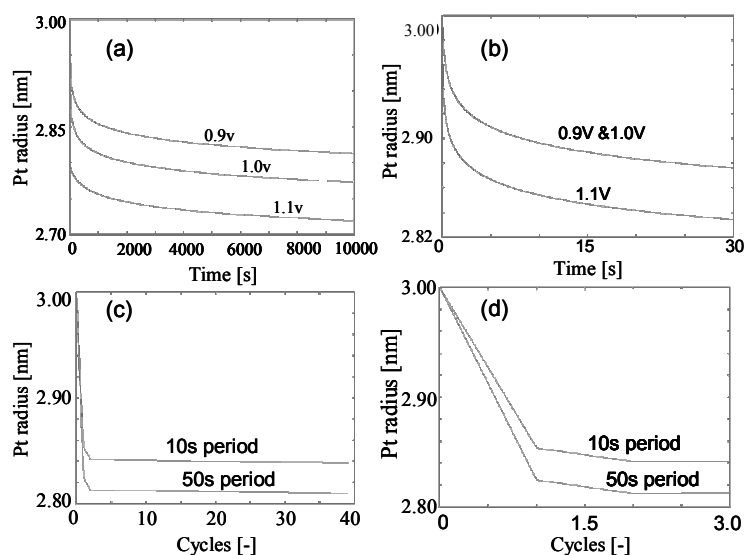


Fig1. radius of platinum particle (a) operating at 0.9, 1.0, 1.1V during 10000s (b) focus on range 0-30s (c) 0.9 V-1.1V ; 10s and 50s ;20 cycles (d) focus on range 0-3.0cycles

### 【結果と考察】

それぞれの条件で求めた結果を図 1 に示す。図 1(a)より定電位で運転する場合、電極電位が増加するにつれて白金粒子半径の減少が大きくなることが分る。これは電極電位が白金溶解反応を活性化するためであると考えられる。図 1(c)より電位変更間隔が 50s の方が 10s の場合に比べて白金粒径の減少が大きいことが分かる。また、定電位運転と可変電位運転において粒径の変化が激しい運転初期段階での粒径変化の比較を行ったところ (図 1(b)と(d))、電池運転において定電位ではないとき、白金の溶解が促進される可能性があることが示唆された。以上より、数値モデルを用いて、白金劣化挙動について解析することに成功し、電極電位や電池の運転条件が触媒劣化に与える影響について検討することができた。詳細は当日報告する。

### 【参考文献】

[1] P. J. Ferreira et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A2256-2271.

[2] X. P. Wang, R. Kumar, D. J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9**, A225-227