

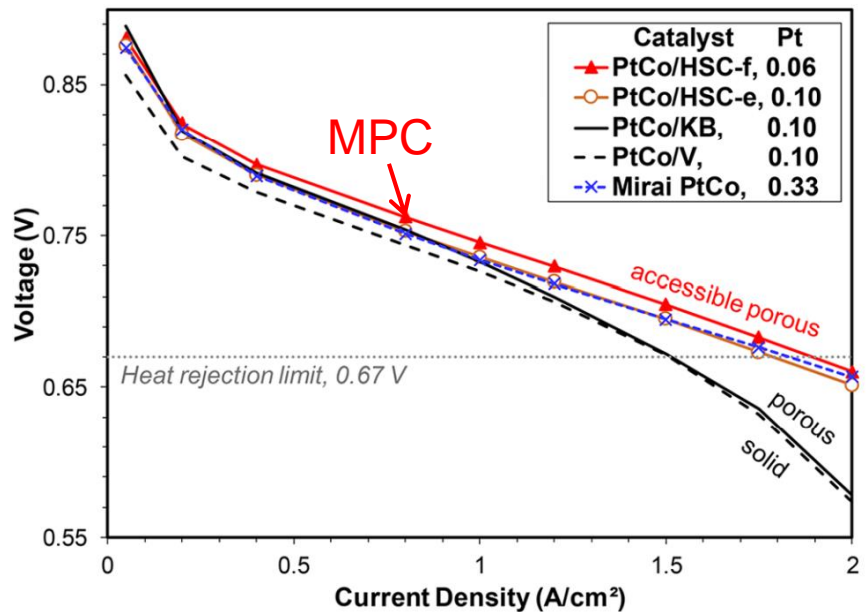
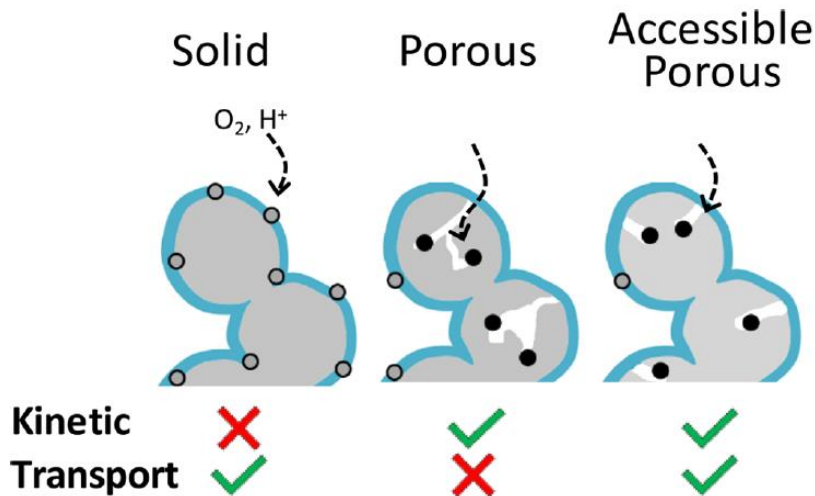
メゾポーラスカーボン担体の 耐久性向上のための劣化要因解析

技術研究組合FC-Cubic

○片山 翔太、朝岡 賢彦

近年の触媒性能向上の一端を担う担体材料

(1) V. Yarlagadda *et al.*, *ACS Energy Lett.* **3**, 618 (2018).



- 触媒へのアイオノマー被毒の抑制により高活性
- 高い酸素拡散性を確保

中実カーボン担体触媒と比較して...

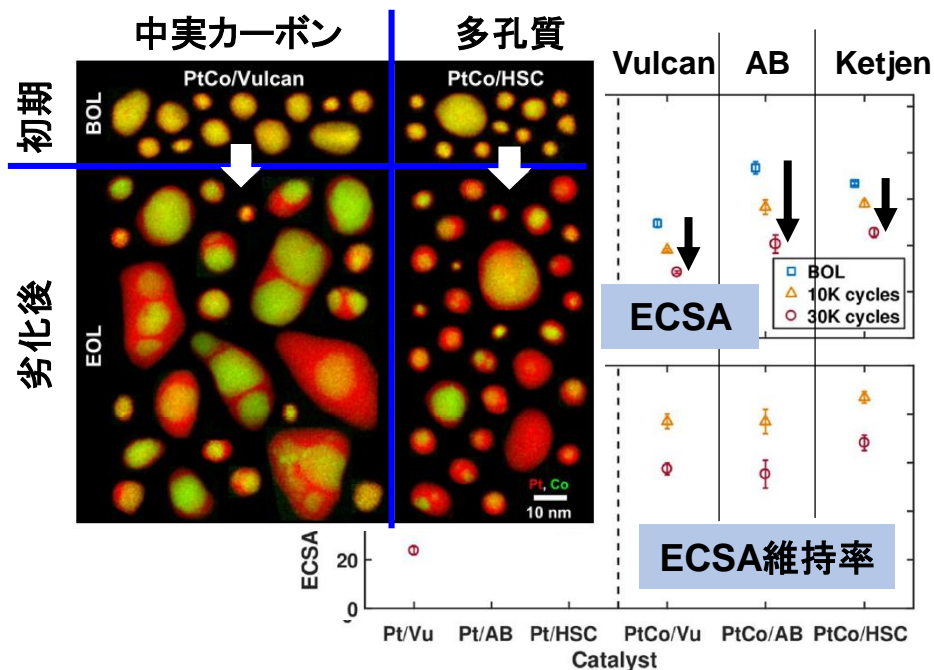
触媒金属劣化耐久性は高い傾向

負荷変動に対する耐久性

- 多孔質担体では金属粒子の凝集による粗大化が抑制

(2) E. Padgett *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **166**, F198 (2019).

(3) A. Kobayashi *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 2307 (2021).



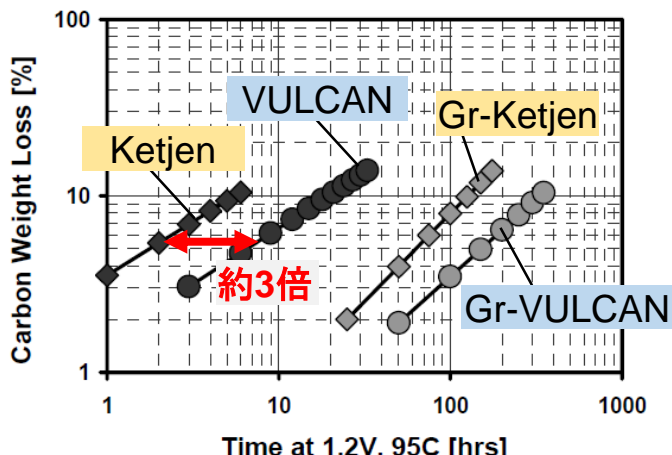
中実カーボン担体触媒と比較して...

担体カーボン腐食による劣化耐久性に懸念

カーボン腐食速度が大きい

- **カーボン比表面積が大きい**
⇒ **反応面積が大きい**

(5) P. T. Yu *et al.*, *ECS Trans.* 3(1), 797 (2006).



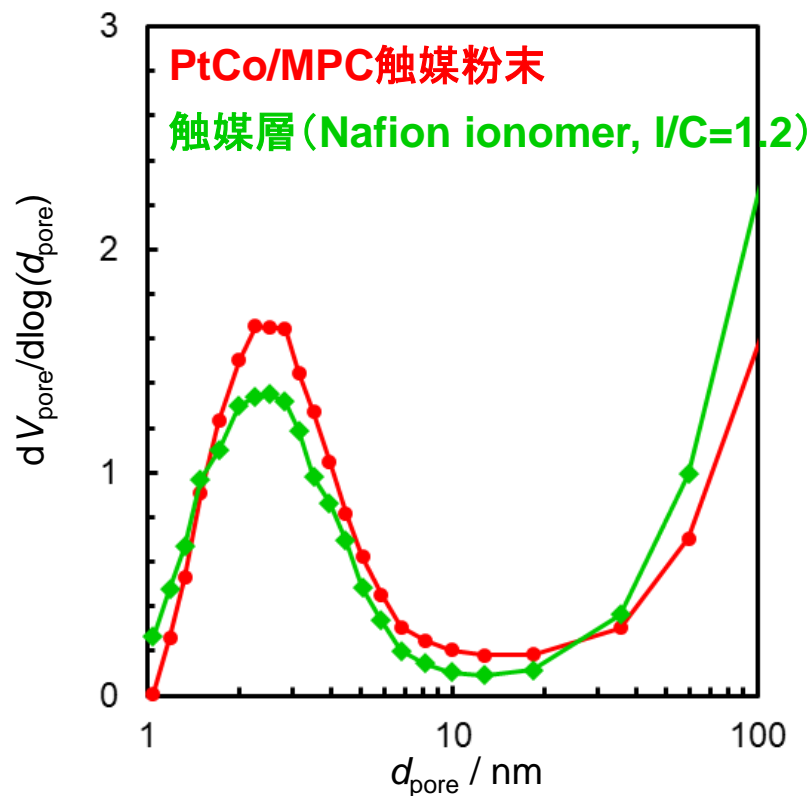
カーボン腐食が性能低下に与える影響度の違い

- 空隙率が高く構造が変化し易い？
- 細孔内部の物質輸送特性の変化？

MPC担体触媒層の
カーボン腐食耐久性・性能劣化要因を調査

- 評価対象MPC担体の構造の紹介
- MEAの担体劣化耐久性の評価
 - 加速劣化試験による発電性能低下
 - 触媒活性・物質輸送特性の変化
 - 触媒・触媒層構造の変化
 - カーボン酸化速度の評価

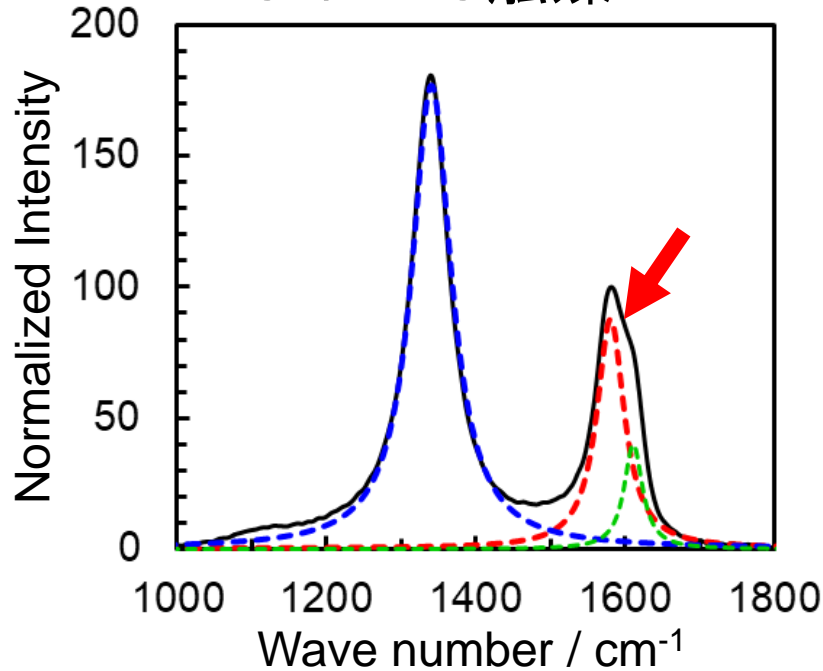
触媒担体の細孔径分布



触媒層作成時の細孔内部への
アイオノマーの侵入はわずか

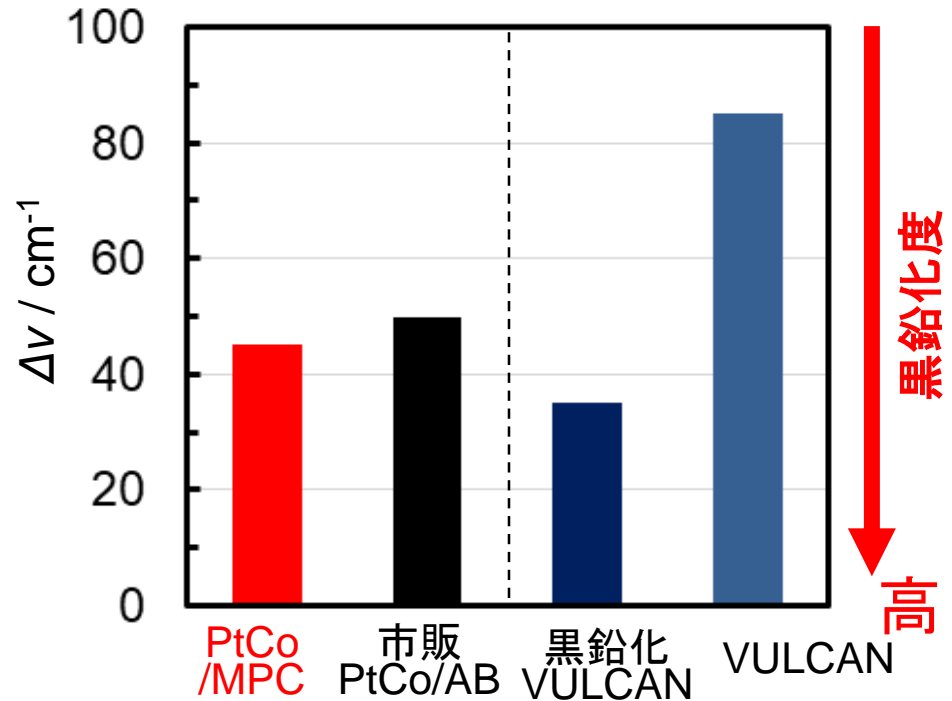
□ ラマンスペクトルによる評価

PtCo/MPC触媒



- ~1580: Ideal graphite
- ~1360: Disordered graphite
– graphene layer edge
- ~1610: Disordered graphite
– surface graphene

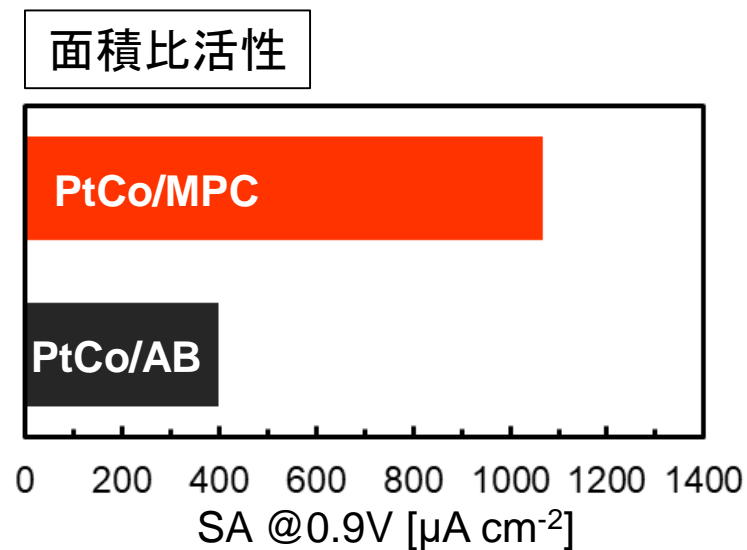
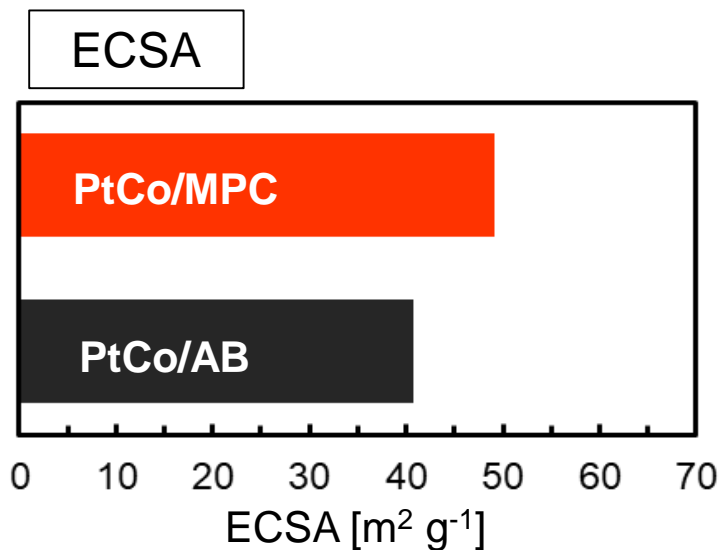
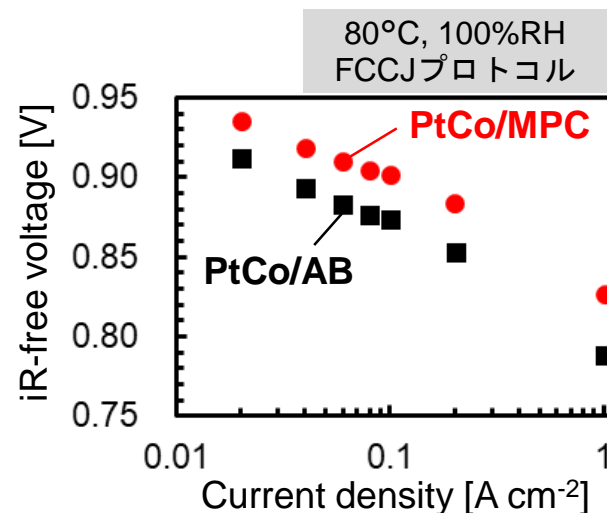
1580 cm⁻¹ピーク半値幅



従来触媒のアセチレンブラック担体と同程度の黒鉛化度

■ 従来の中実担体触媒と比較

	MPC担体MEA	中実担体MEA
カソード触媒	PtCo/MPC触媒	PtCo/AB (TEC36F52, 田中貴金属)
担体	MPC担体	アセチレンブラック担体
Pt担持量	0.19 mg _{Pt} /cm ²	0.20 mg _{Pt} /cm ²

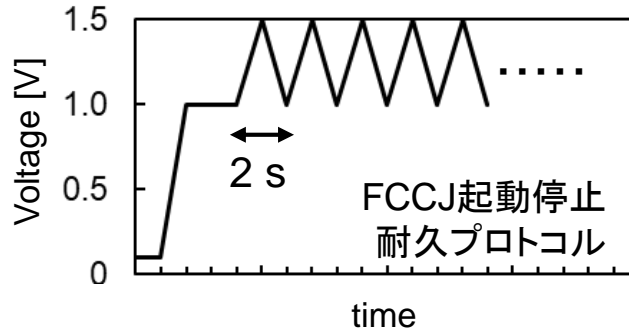


- 評価対象MPC担体の構造の紹介
- MEAの担体劣化耐久性の評価
 - 加速劣化試験による発電性能低下
 - 触媒活性・物質輸送特性の変化
 - 触媒・触媒層構造の変化
 - カーボン酸化速度の評価

● 加速劣化試験

セル温度: 80°C アノード: H₂
 湿度: 100%RH カソード: N₂

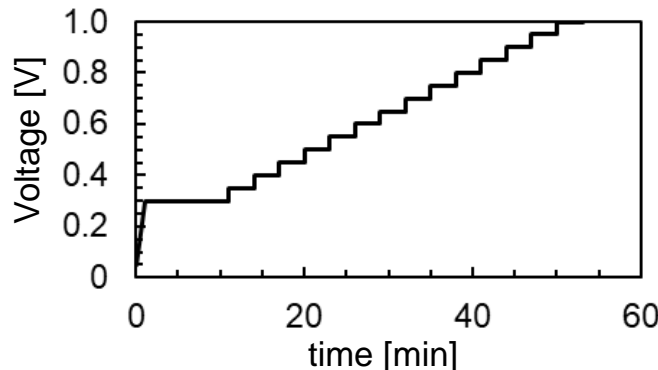
1.0-1.5 V
 0.5 V/s 三角波



● 発電性能評価

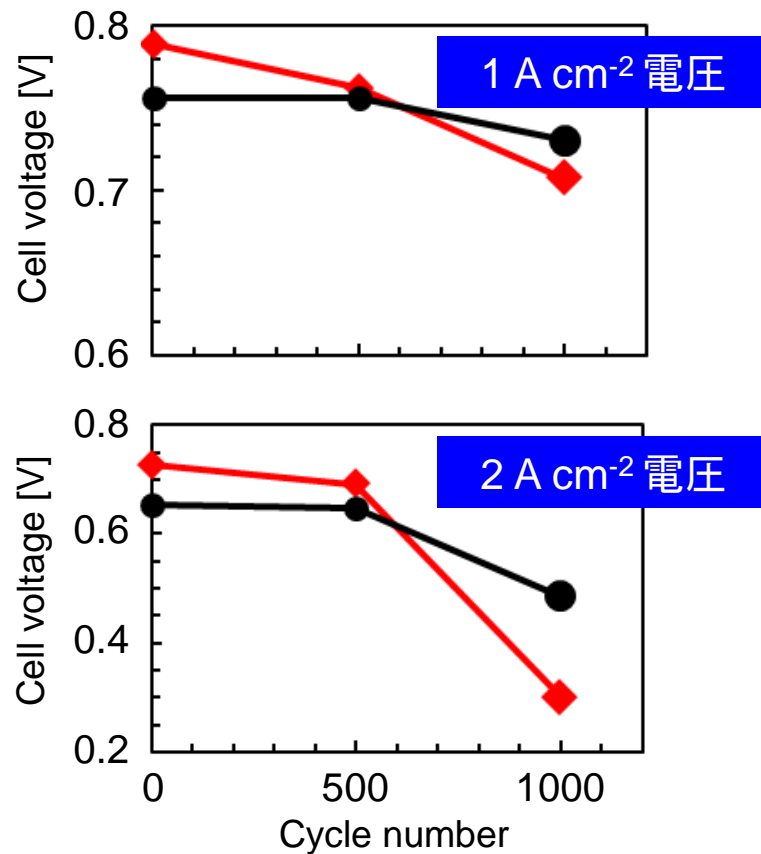
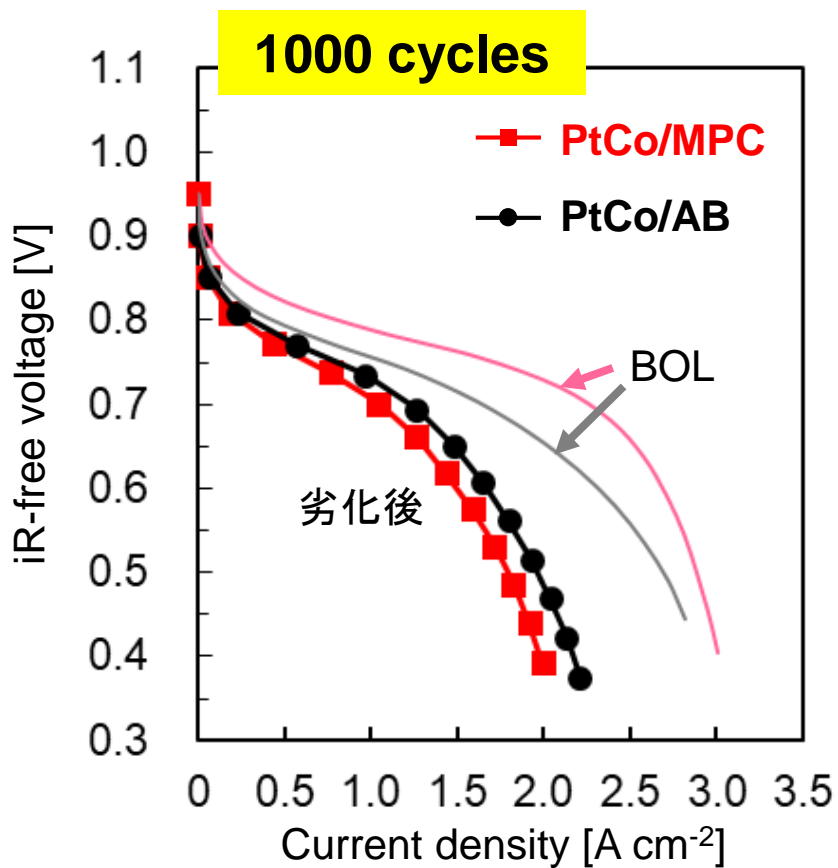
セル温度: 80°C アノード p_{H_2} : 100 kPa
 湿度: 80%RH カソード p_{O_2} : 20 kPa
 背圧: 150 kPa

0.3-1.0 V
 Anodic step



評価サンプル

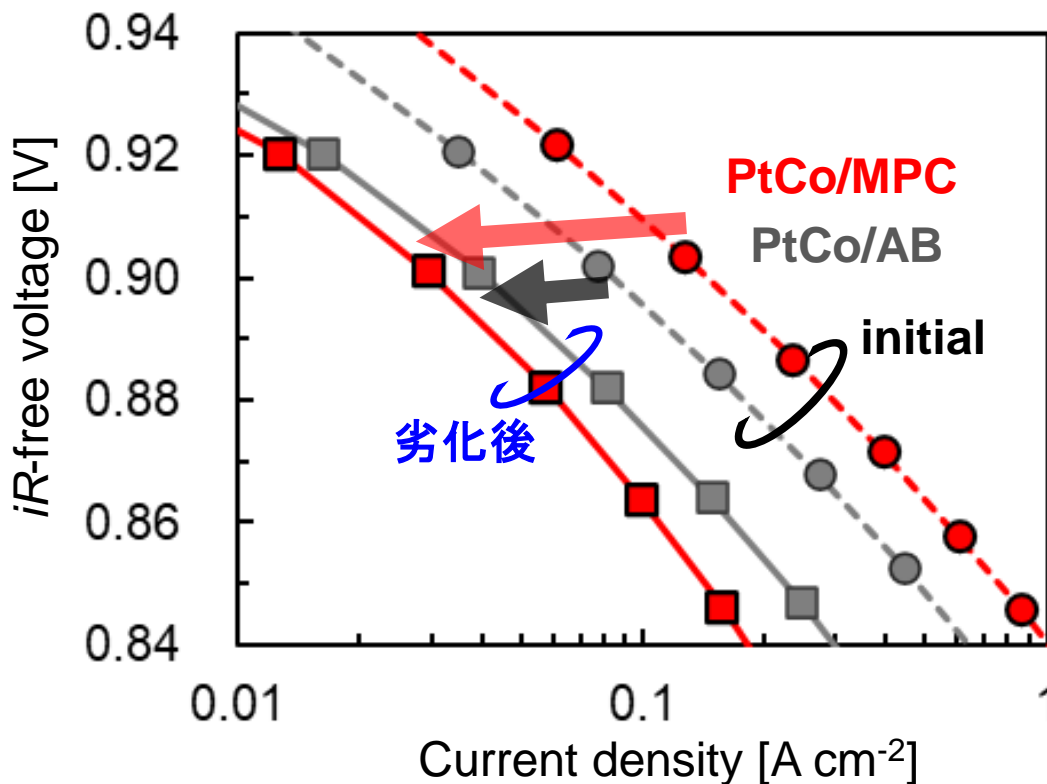
	PtCo/MPC	PtCo/AB
カソード触媒	PtCo/MPC触媒	TEC36F52
担体	MPC担体	アセチレンブラック担体
Pt担持量	0.19 mg _{Pt} /cm ²	0.20 mg _{Pt} /cm ²
Ionomer	Nafion® D2020 (chemours)	
I / C	1.2	1.0
電解質膜	GORE SELECT 12 μm (GORE)	
ガス拡散層	SIGRACET 28BC (SGL)	
アノード触媒	TEC10EA50E (田中貴金属)	



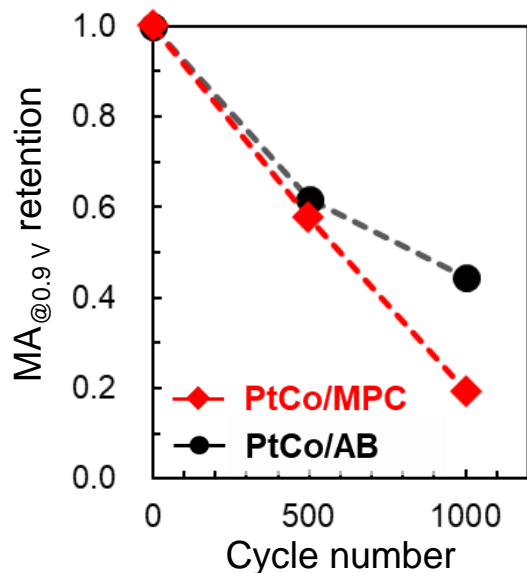
PtCo/MPC触媒層は比較的性能低下が早い

➤ 性能低下要因の違いを解析

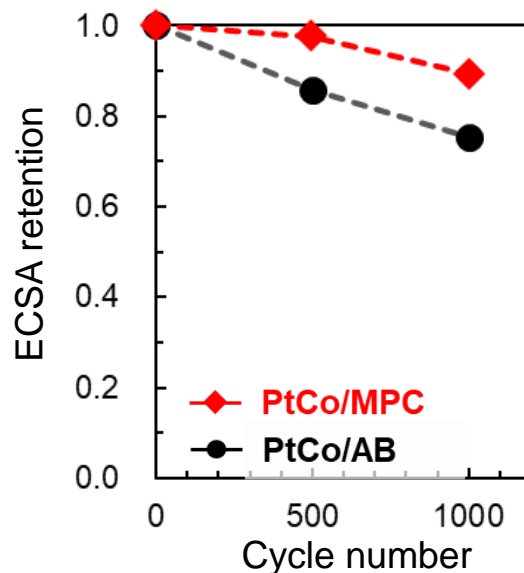
80°C, 100%RH, Anodic potentiostatic



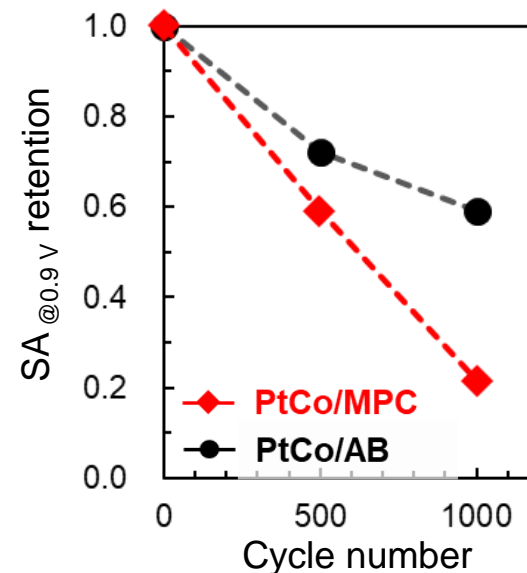
活性の維持率



ECSA維持率

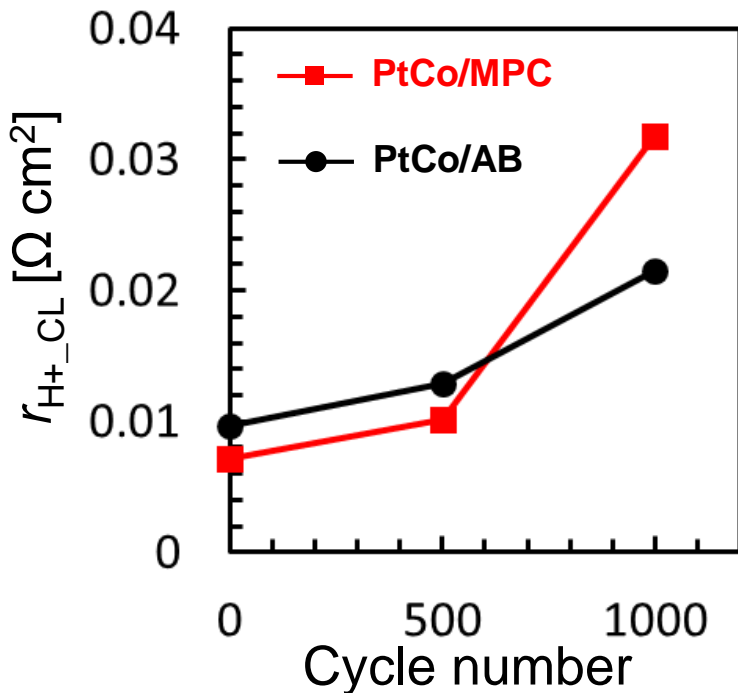


面積比活性維持率



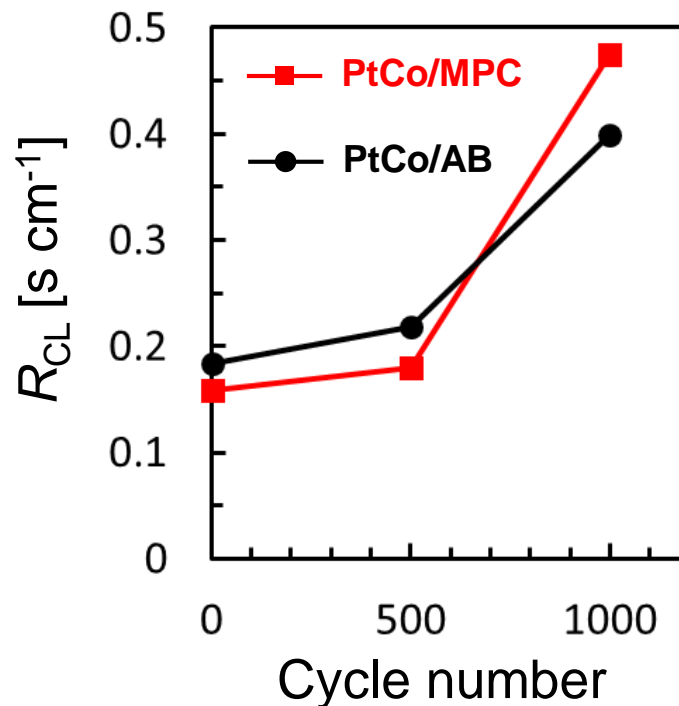
MPC担体の活性低下要因として
ECSA低下よりも面積比活性の低下が顕著

■ 触媒層内のプロトン抵抗



※I-V特性から抽出

■ 触媒層内の拡散抵抗

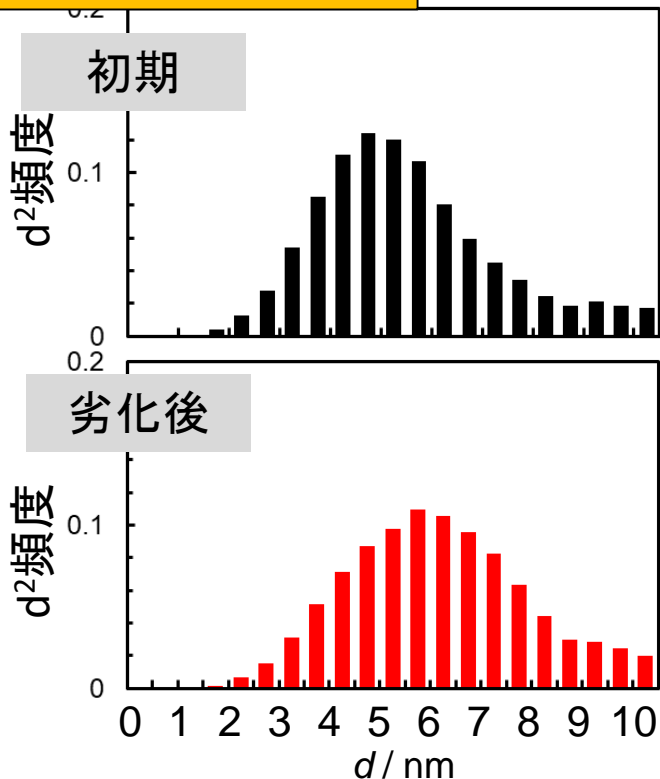


※限界電流法により抽出

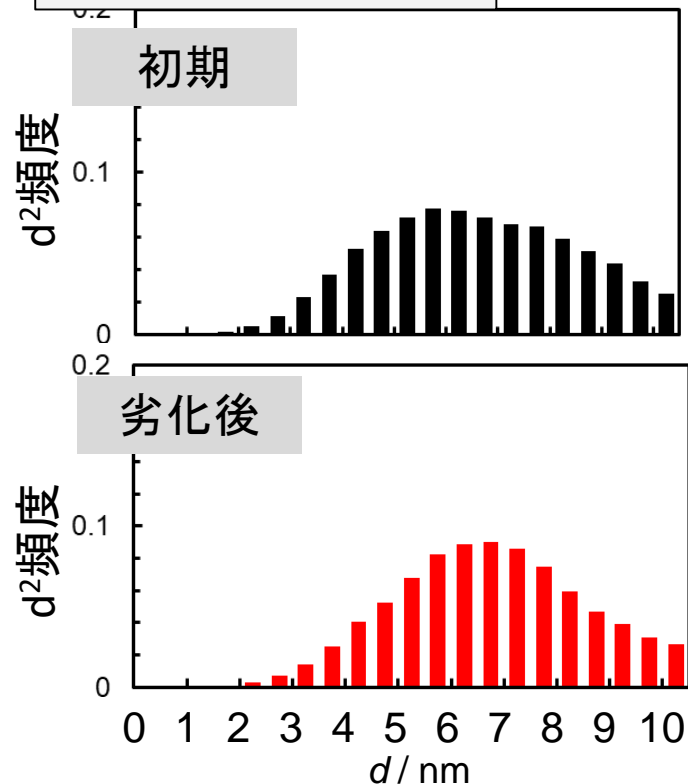
PtCo/MPC触媒層の方が
プロトン・酸素輸送特性の劣化が早い

- 評価対象MPC担体の構造の紹介
- MPC担体触媒層は性能低下が比較的早い
 - ・ ECSA低下は微小
 - ・ 面積比活性の低下幅が大きい
 - ・ 酸素・プロトン抵抗の増大
- 触媒・触媒層構造の変化
- カーボン酸化速度の評価

PtCo/MPC触媒層



PtCo/AB触媒層



PtCo/MPC

PtCo/AB

面積平均粒径から計算
される比表面積の維持率

88%

94%

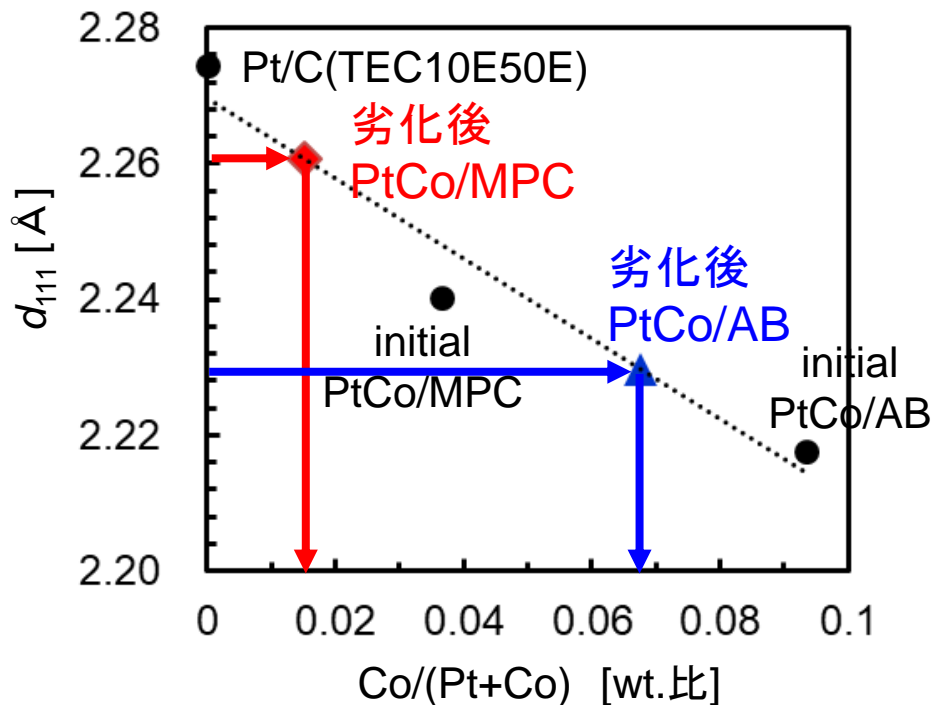
触媒脱落?

ECSAの維持率

89%

75%

◆ 合金組成 XRD面間隔評価からの推定



Co濃度の維持率

PtCo/MPC ~40%

PtCo/AB ~70%

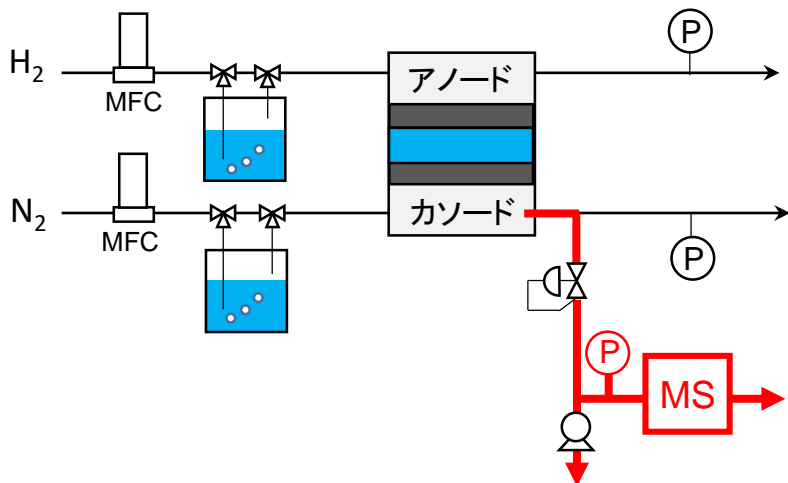
Co溶出が活性低下の一因か

☞ 触媒金属の特徴？

◆ その他の要因 (評価中)

- 細孔内部の金属担持割合の変化
- アイオノマー被毒の影響度 (CO置換電流)

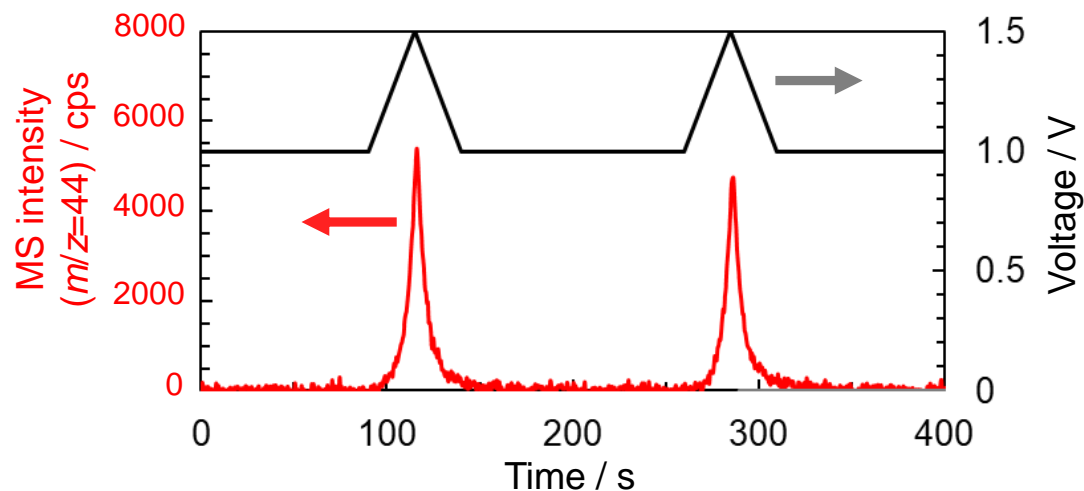
セル出口ガスの質量分析によりCO₂排出速度を測定



セル温度 : 80°C
 湿度 : 120%RH
 アノード : H₂, 1 L/min
 カソード : N₂, 0.1 L/min

電極面積 : 5 cm²
 触媒担持量 : 0.2 mg_{Pt} cm⁻²

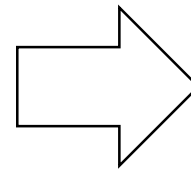
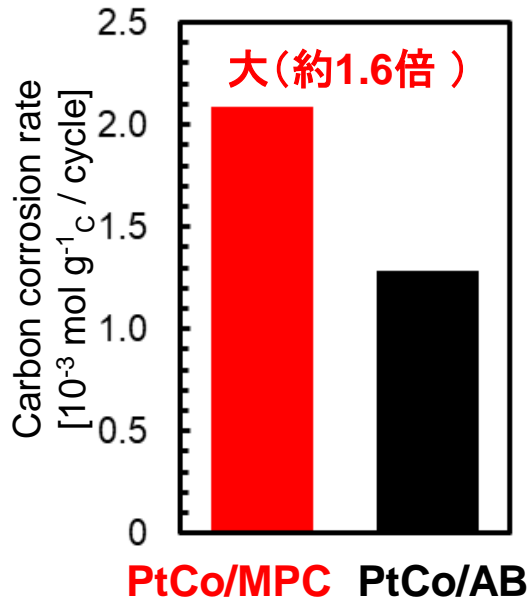
測定データの一例 1.0 V – 1.5 Vの三角波(20 mV/s)



高電位での
カーボン酸化を定量

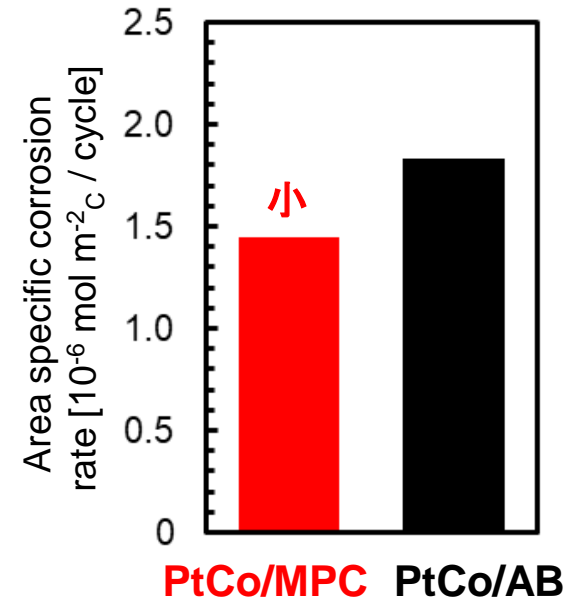
1.0 V-1.5 V サイクル(20 mV/s)のカーボン腐食速度

◆ カーボン重量あたり



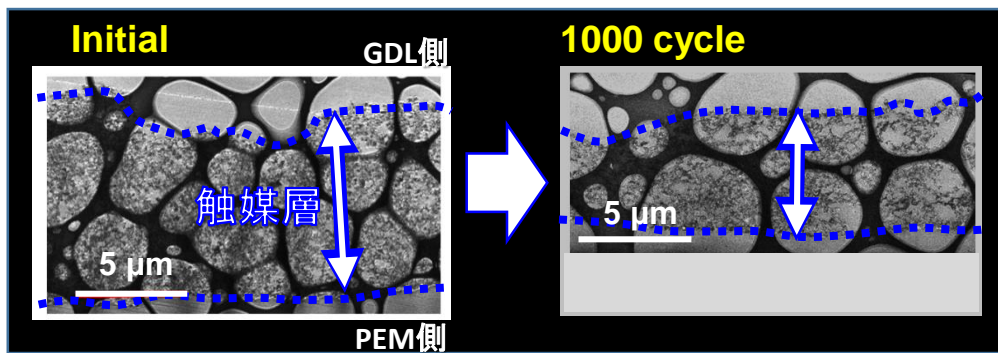
窒素吸着
表面積で
規格化

◆ カーボン表面積あたり

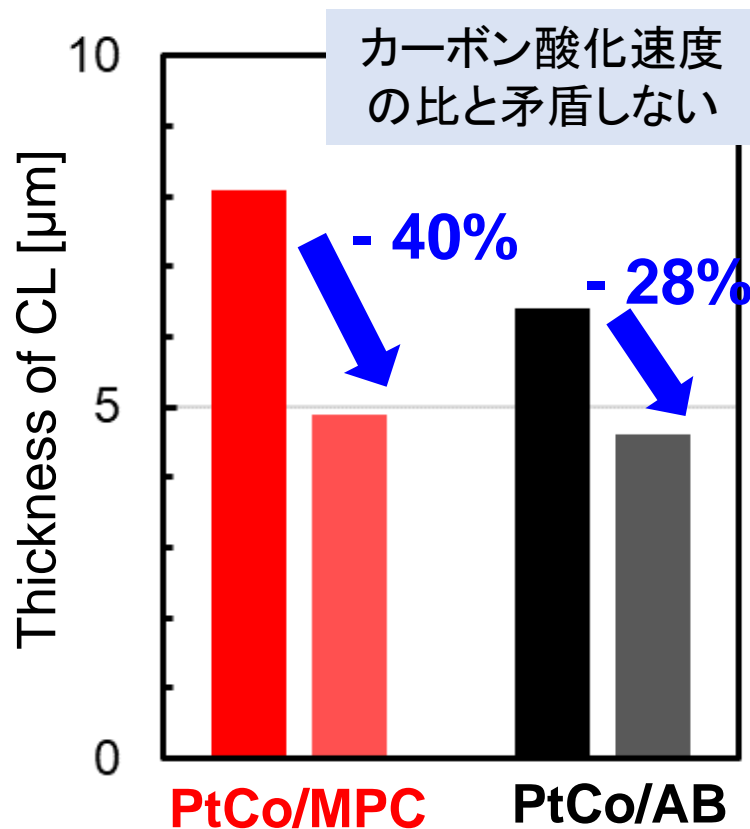
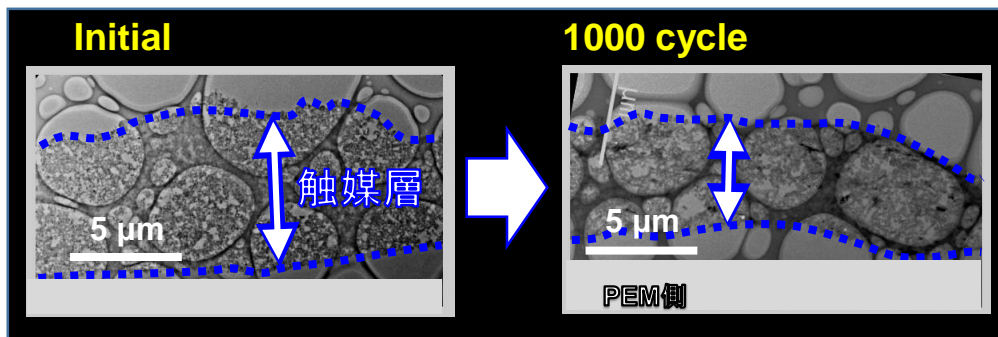


**PtCo/MPC触媒層は高比表面積に由来して
カーボン腐食速度が大きい**

PtCo/MPC カソード触媒層



PtCo/AB カソード触媒層



触媒層のかさ体積減少(厚さ)

40%

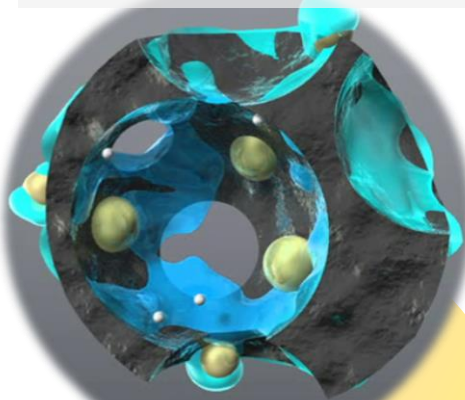
排出CO₂から見積もられた
カーボン酸化重量割合

17%

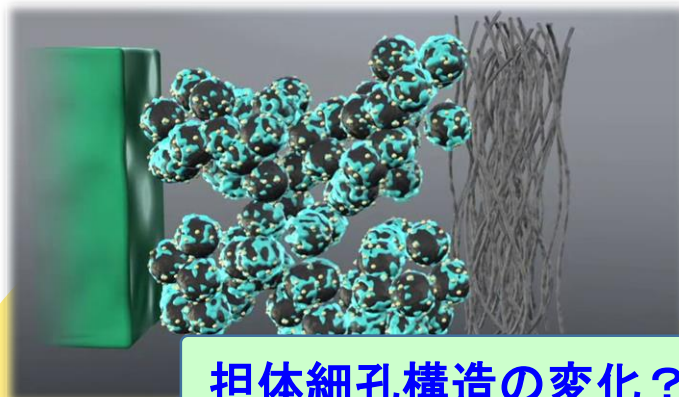
カーボン骨格構造の
変化を伴う
(空隙率低下)

MPC劣化要因の解釈／今後の追究点

担体が高比表面積

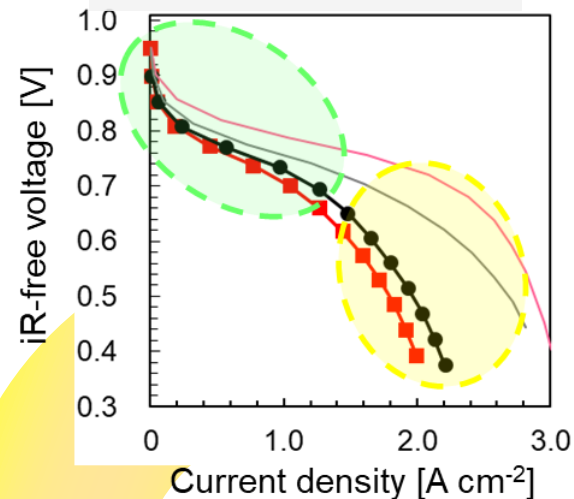


触媒層構造の劣化が早い

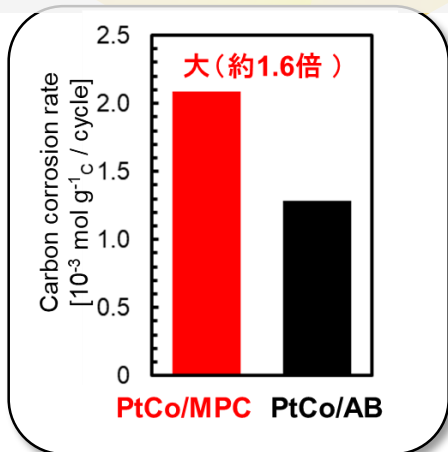


担体細孔構造の変化？

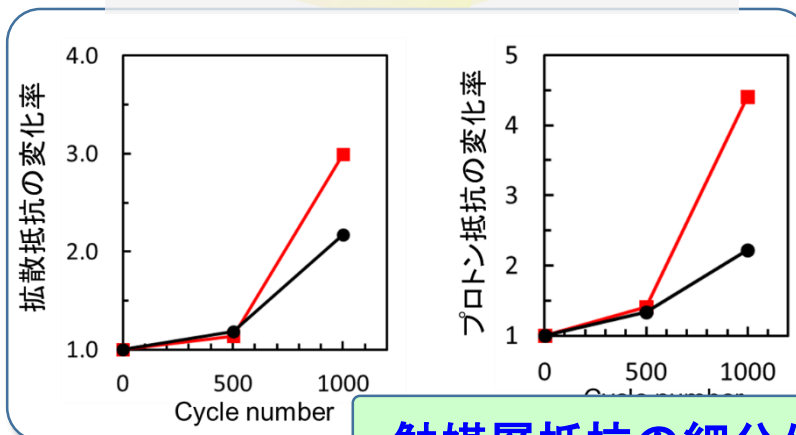
発電性能低下



カーボン腐食速度大

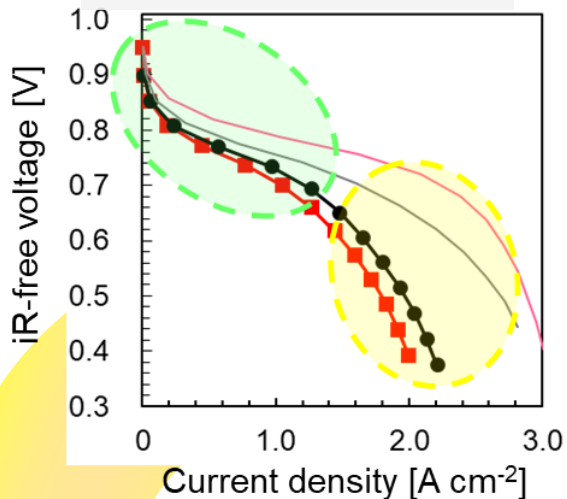


触媒層輸送抵抗の増大

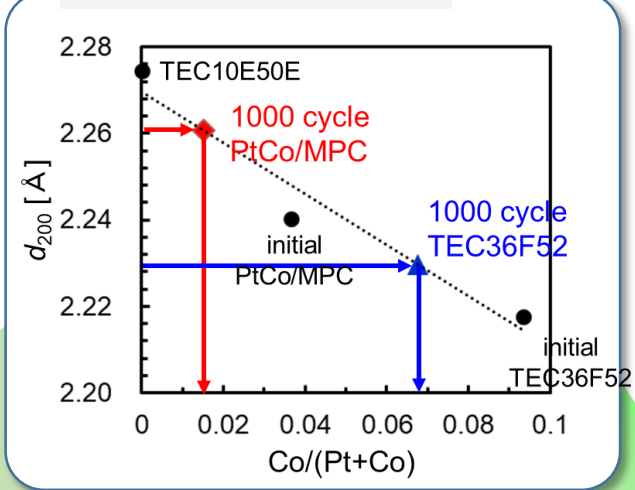


触媒層抵抗の細分化

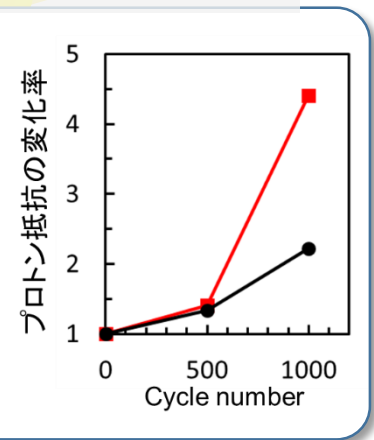
発電性能低下



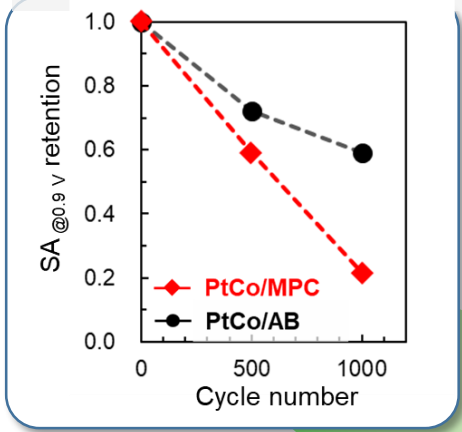
合金元素の溶出



抵抗の増大



面積比活性の低下



劣化を助長する MPC担体の特徴の有無？

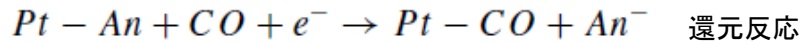
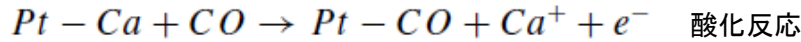
- その他の活性低下要因
- ◆ 触媒の分布変化
 - ◆ アイオノマー被毒

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けて実施された。関係各位に感謝する。

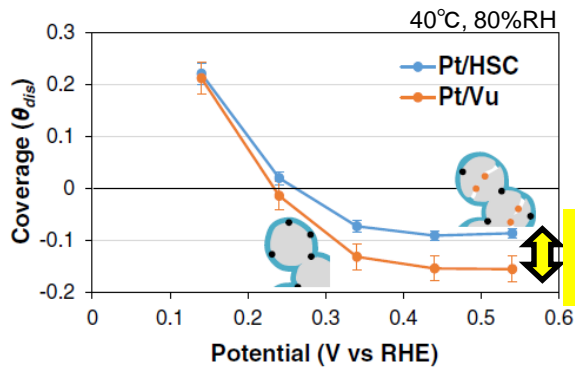
Appendix

CO置換電流測定 (CO-displacement)^[2]



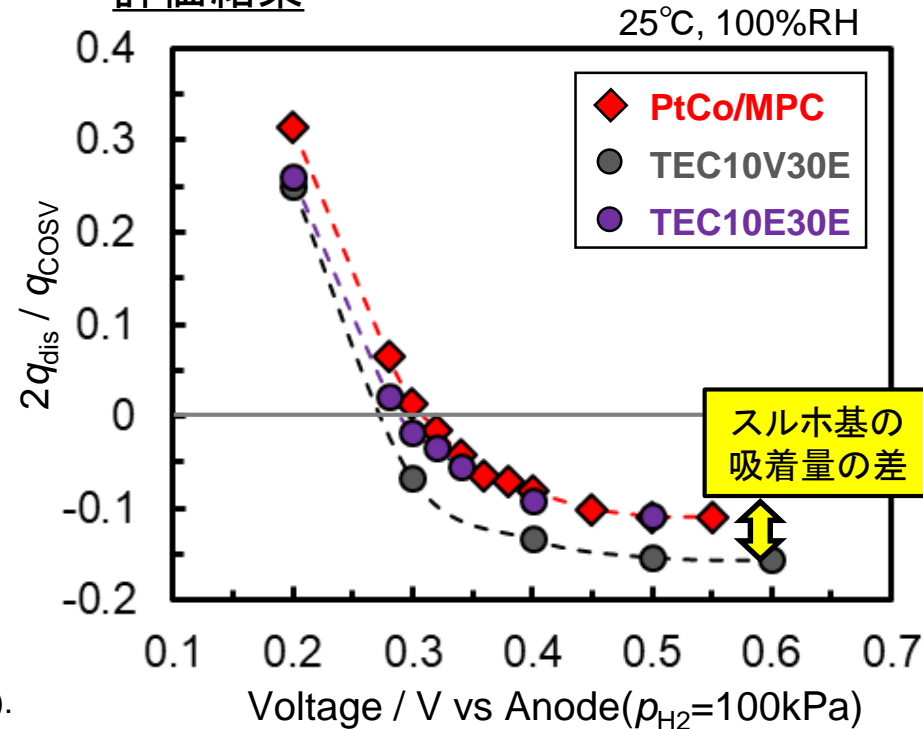
$$\theta_{dis} = \frac{2 \times q_{dis}}{q_{strip}}$$

※各置換反応を
1電子反応と仮定



アニオン種の吸着量が多いと負にシフト

評価結果



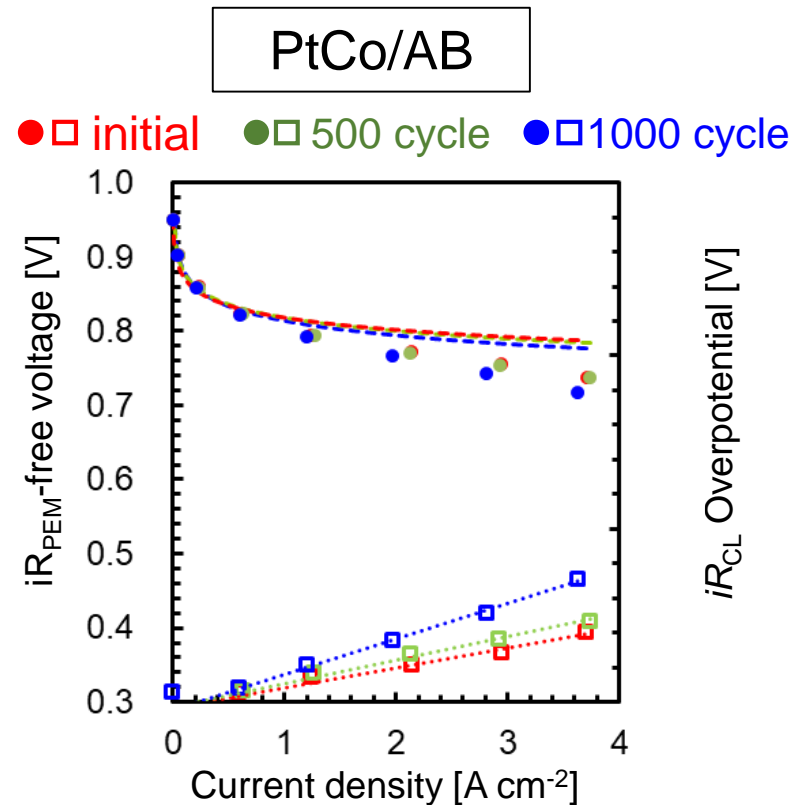
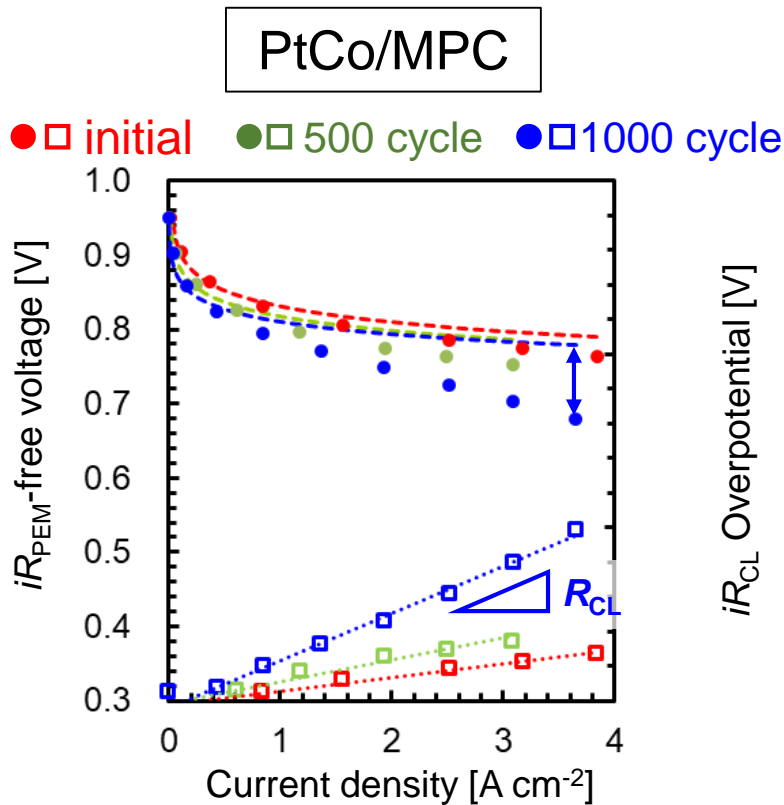
スルホ基の吸着量の差

[2] T. R. Garrick, et al., *J. Electrochem. Soc.* **164**, F60-F64(2017).

PtCo/MPC触媒層は中実担体触媒と比べてアイオノマー吸着が抑制

触媒層プロトン抵抗の抽出

- 高酸素分圧 ($p_{O_2}=100\text{kPa}$) のI-V特性から**プロトン抵抗**を抽出



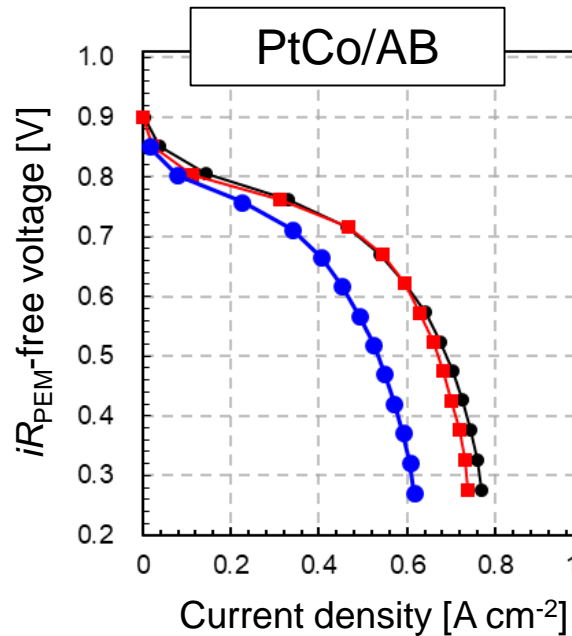
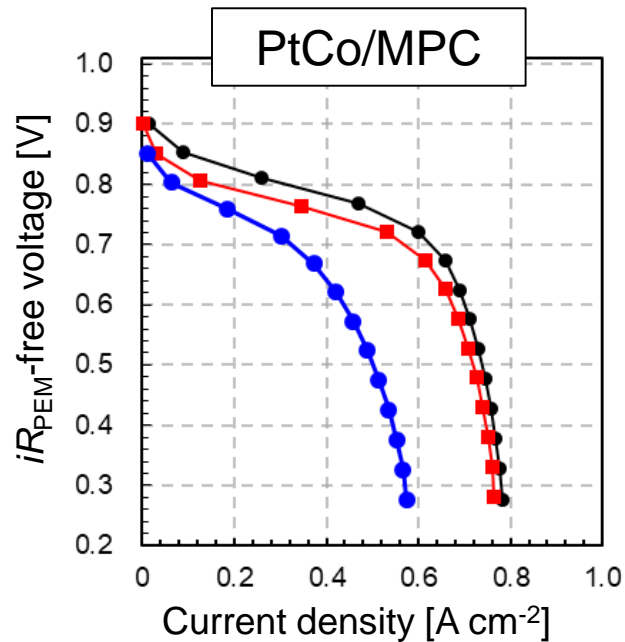
仮定

- 濃度過電圧は無視可能
- 活性はTafel近似

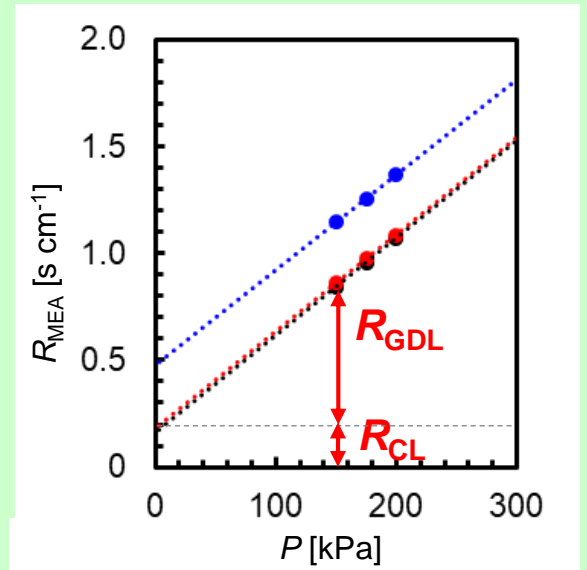
⇒ 半定量的な議論にとどめる

触媒層酸素拡散抵抗の抽出

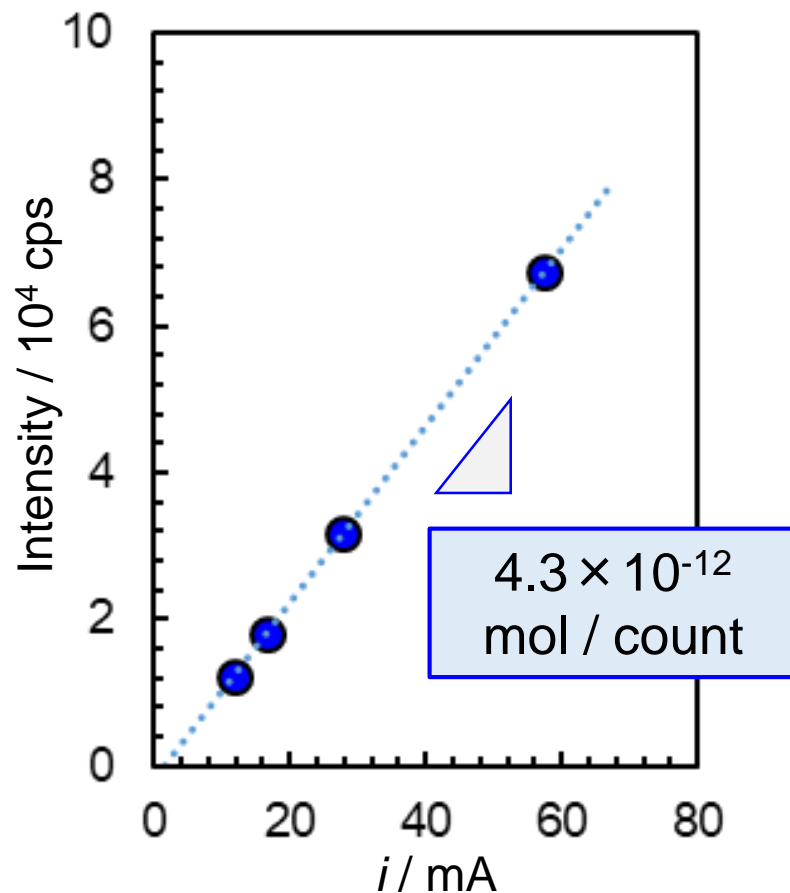
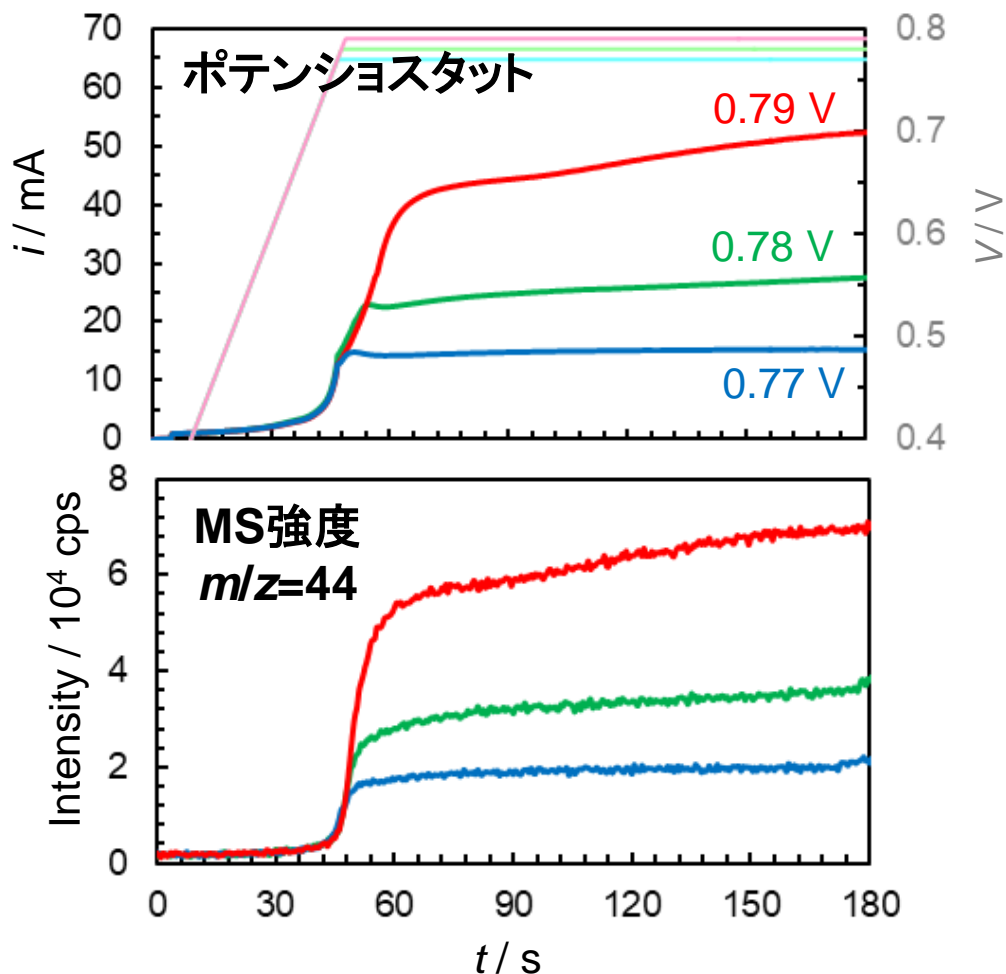
- 低酸素分圧 ($p_{O_2}=5$ kPa) の限界電流から評価



MEAの酸素拡散抵抗の圧力感度
 ⇒ 触媒層内の拡散抵抗を抽出

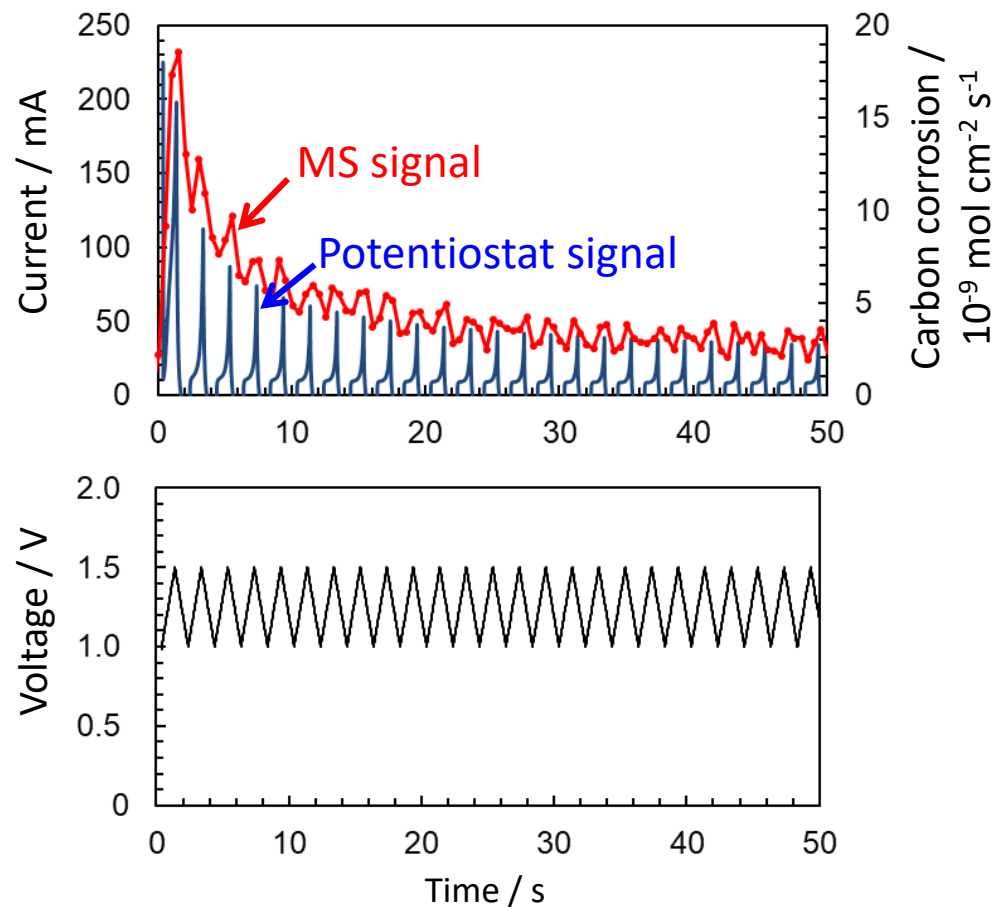


- **CO酸化反応の計測: 2%-CO flow(N₂ buff.), 0.1 L/min**



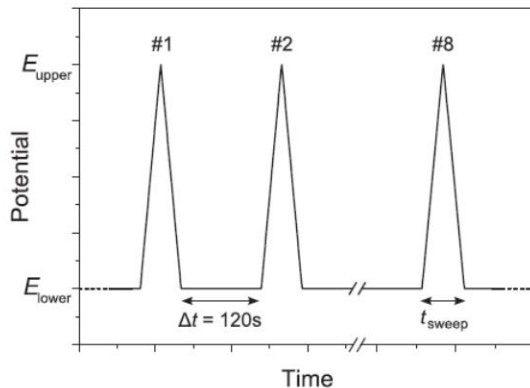
⇔ セル内のCO₂生成速度 mol / s

高電位サイクル中のカーボン腐食速度

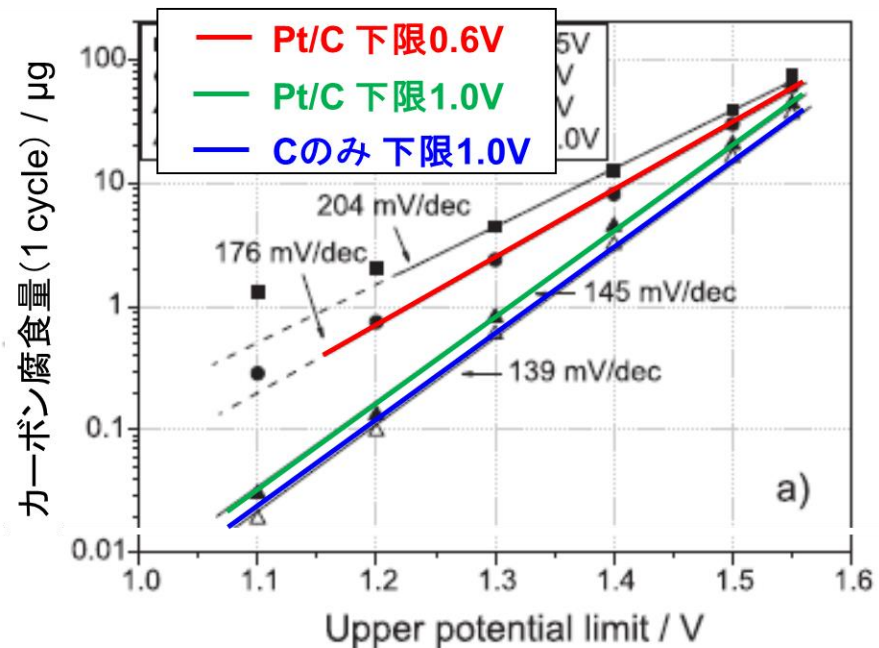


カーボン劣化への触媒の影響

N. Linse et al., *Electrochimica Acta* **56**(2011)7541.



三角波の上限・下限電位を系統的に変化させた実験



白金酸化物が還元しない電位範囲の起動停止耐久サイクル(1 V – 1.5 V)ではカーボン劣化へ触媒の寄与は小さい