

FC-Cubicの電極特性解析技術の紹介 － 新型MIRAI触媒の評価事例－

2021.12.10

第6回 FC-Cubicオープンシンポジウム

技術研究組合 FC-Cubic

片山 翔太

PEFC普及拡大のための次の開発ターゲット ⇒ 商用車

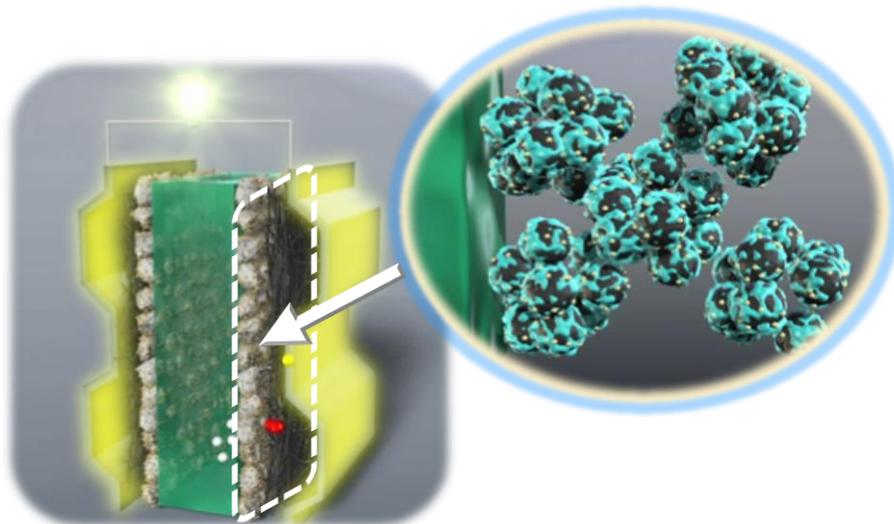
車型	求められる耐久距離	耐久時間
<p>商用車 多様な運用を想定：車両重量・運転パターン・走行距離・・・</p> <p>最も厳しい条件 大型トラック</p> 	<p>(スタック無交換の前提だと)</p> <p>約100~200万km</p>	<p>3.5万~5万 時間</p>
<p>乗用車</p> 	<p>約20~30万km</p>	<p>0.5万~1万 時間</p>

より高いレベルの耐久性が求められる

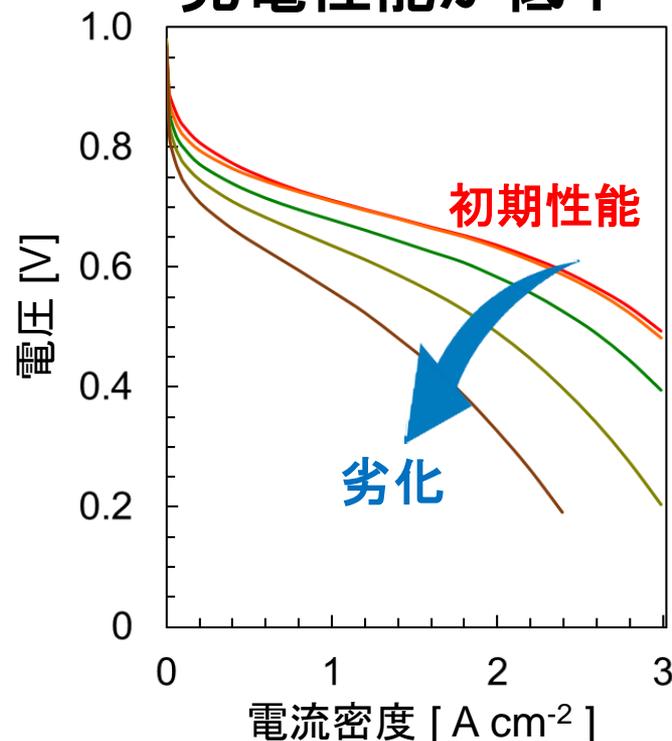
MEA劣化による発電性能低下

MEAの劣化

- 触媒層の劣化
- 電解質膜の劣化



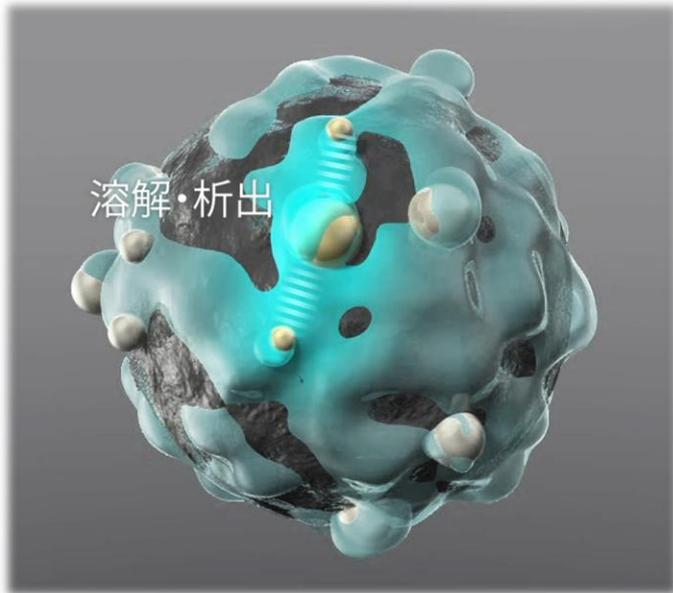
触媒層の劣化が起こると 発電性能が低下



触媒層の中の触媒金属やカーボン担体の劣化によりセル出力が低下

● 触媒金属の劣化

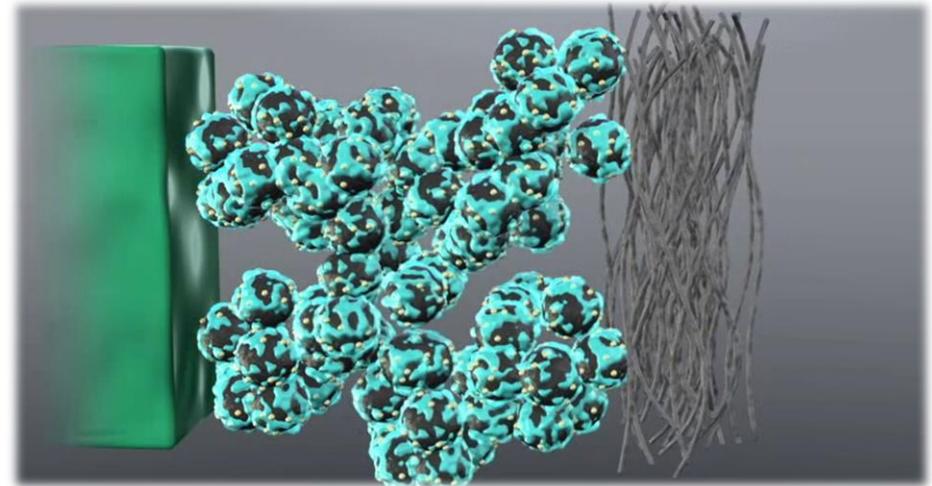
- 粗大化（溶解・再析出、凝集）
- 脱落
- 合金元素の溶出



➔ 触媒の活性の低下

● 担体カーボンの劣化

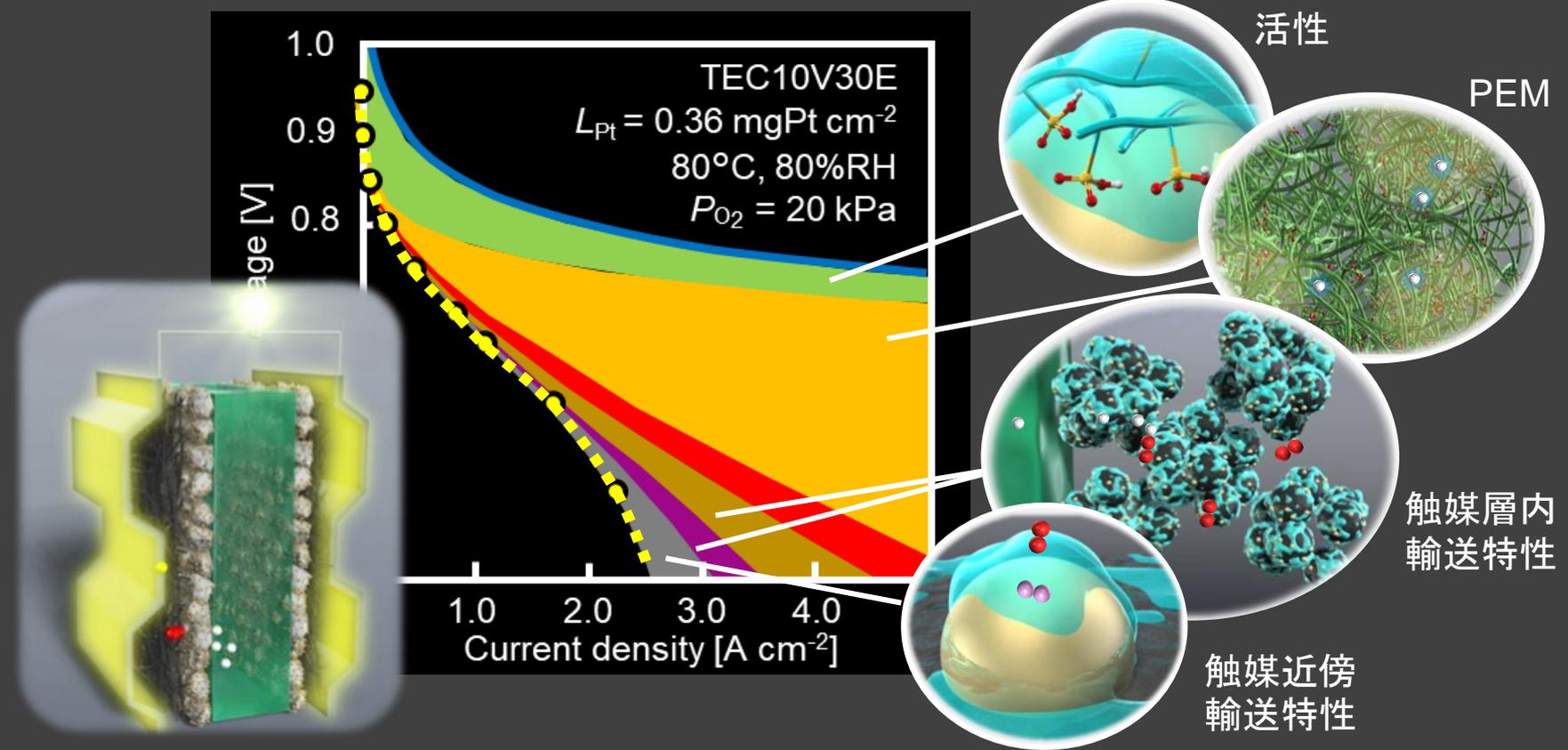
- 担体空隙・アイオノマーの設計構造が崩れる
- 粒子間の接合性が悪化



➔ 酸素・プロトン・電子の輸送特性が悪化

高耐久化の設計指針を得るには
各劣化現象の性能低下への影響度を知る必要

MEA内部の発電損失のイメージ

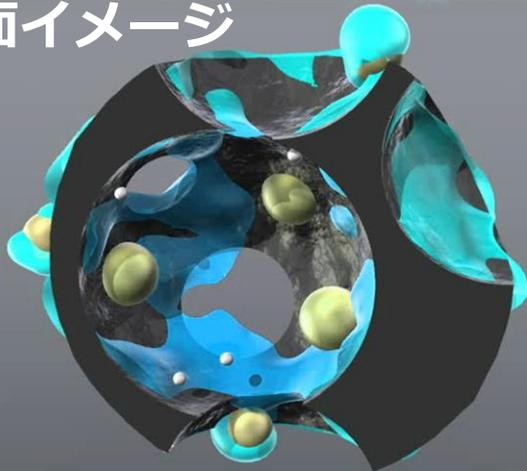


現在の取組み

実用材料の性能解析・設計指針
 + 耐久性向上指針のための劣化解析

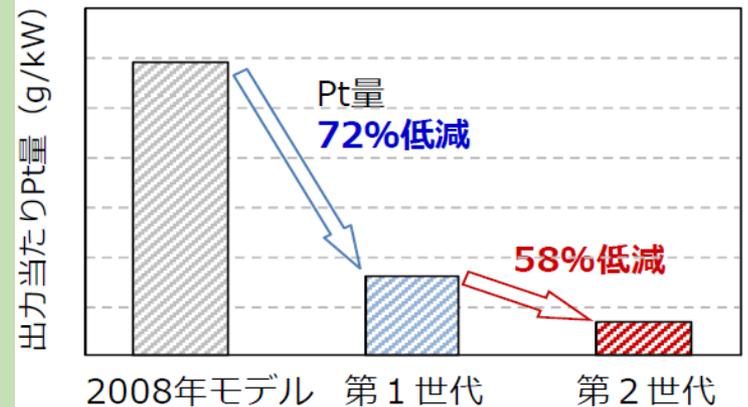
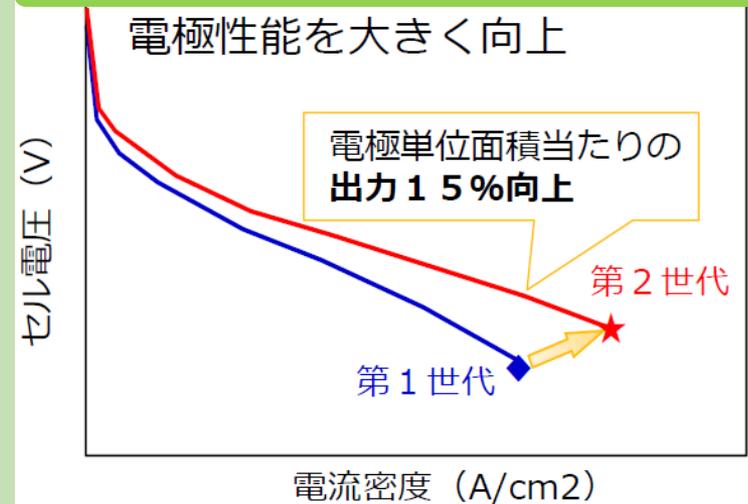
触媒性能向上の一端を担う カーボン担体

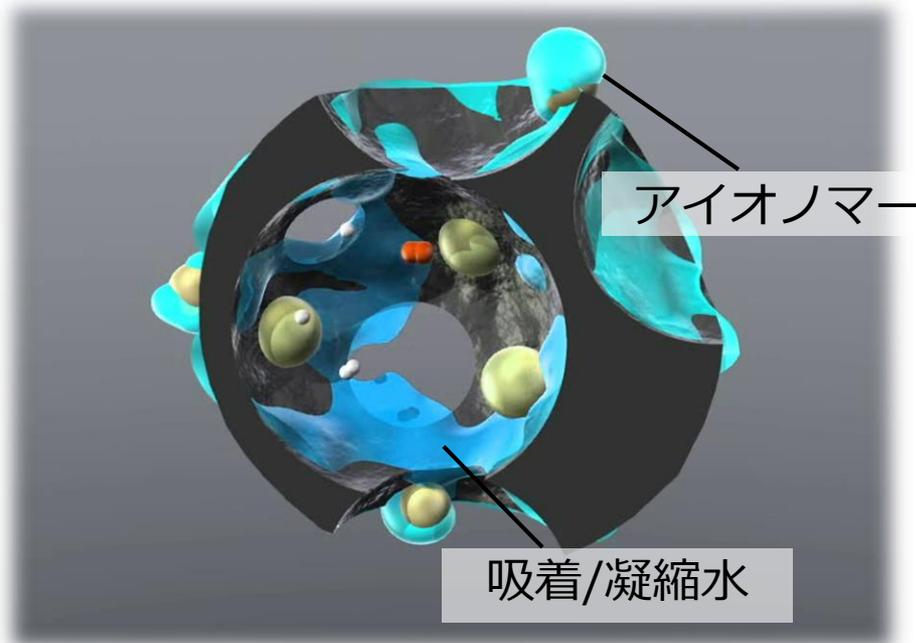
断面イメージ



中空構造のカーボン

2020年新型MIRAIの触媒で採用





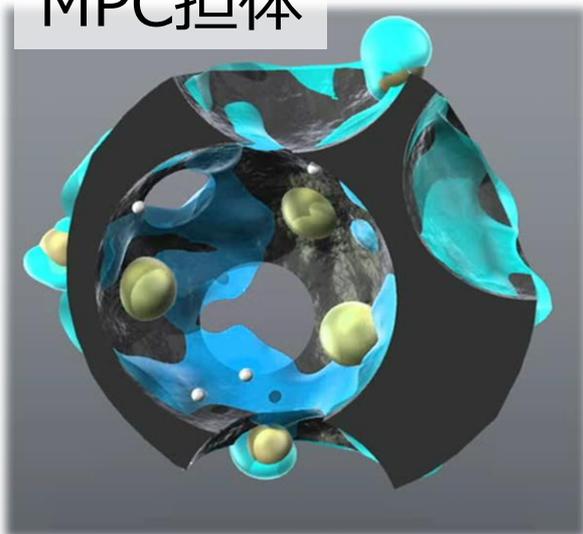
メリット

- **高い触媒活性**
触媒表面へのアイオノマー吸着を抑制
- **高い酸素拡散性**
適切な細孔径の設計

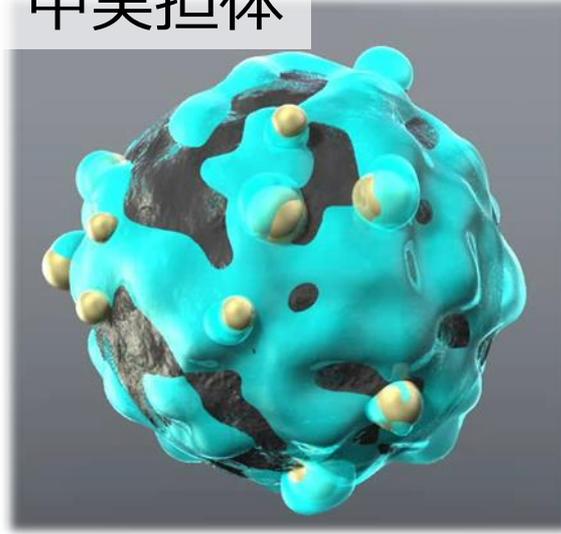
懸念点・課題

- **細孔内部へのプロトン輸送損失**
・アイオノマーによる伝導パスが無い
- **細孔内抵抗の評価法が確立されていない**

MPC担体



中実担体



触媒金属の耐久性メリット

- 凝集による粗大化・脱落の抑制
- 粒子間距離が離れていることで溶解再析出が進行しづらい

担体劣化耐久性の懸念点

- 腐食が発生するカーボン表面の面積が大きい
- 空隙率が高く、触媒層構造が変化し易い可能性？

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

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

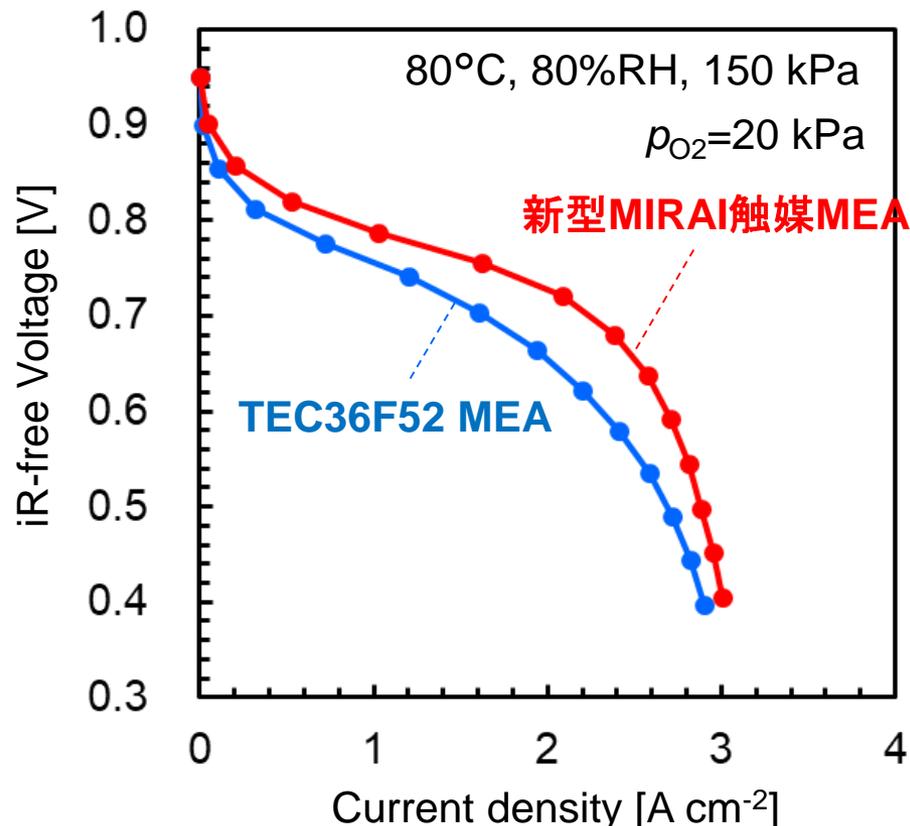
FC-Cubicの評価・解析技術の紹介

- 新型MIRAI触媒の発電性能解析
 - メソポーラスカーボン(MPC)担体の設計コンセプトの有効性を確認
 - 担体細孔内の物質輸送特性
- 担体劣化による性能低下要因の解析
 - 中実担体MEAの劣化解析の事例
 - MPC担体の劣化解析に向けた着目点

◆ サンプル情報

	新型MIRAI触媒 MEA	市販PtCo合金 触媒MEA
カソード 触媒	新型MIRAI触媒	TEC36F52 (田中貴金属)
担体	MPC担体	中実炭素担体
Pt担持量	~ 0.2 mg _{Pt} /cm ²	
Ionomer	Nafion® D2020 (Chemours)	
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)	

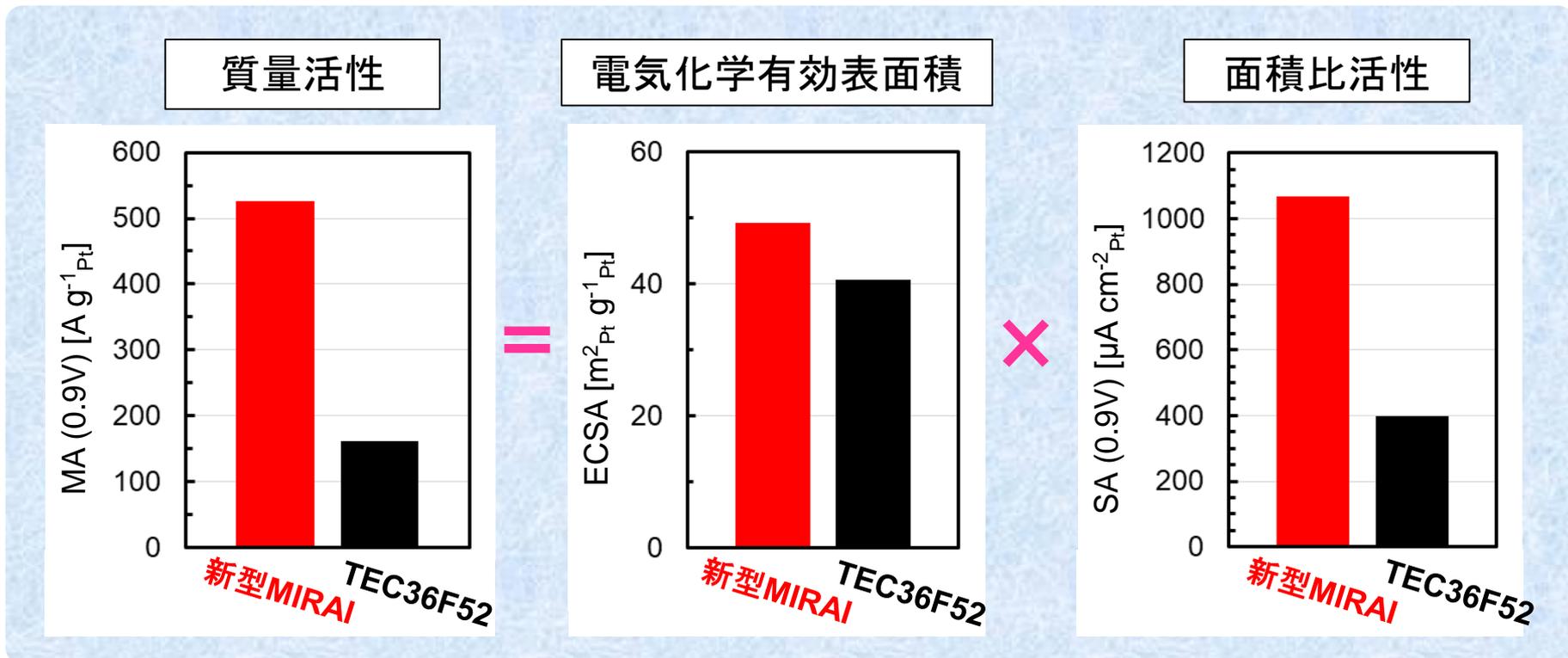
◆ 発電性能



従来の市販合金触媒と比較して高い発電性能

⇒ 性能向上の要因を解析

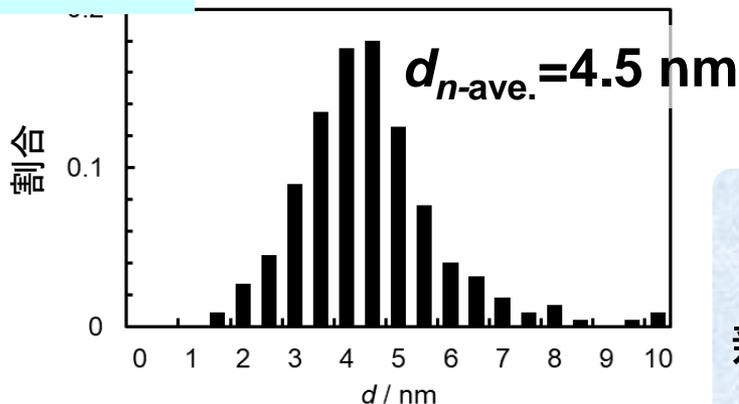
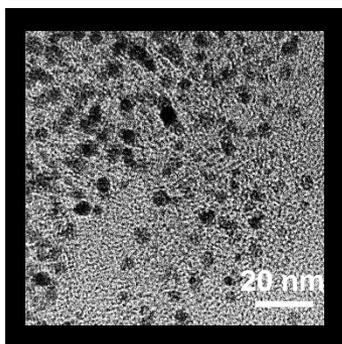
FCCJ評価プロトコル準拠, 80°C, RH100%, $P=150$ kPa, H_2/O_2



新型MIRAI触媒は市販合金触媒よりも
電気化学有効表面積 (ECSA) と面積比活性が高い

透過型電子顕微鏡観察による触媒粒径評価

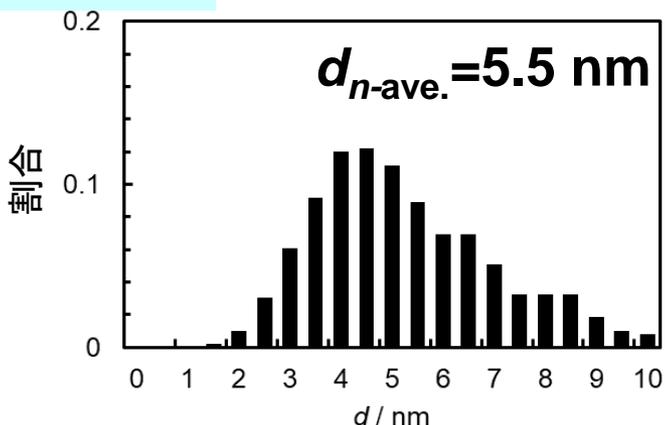
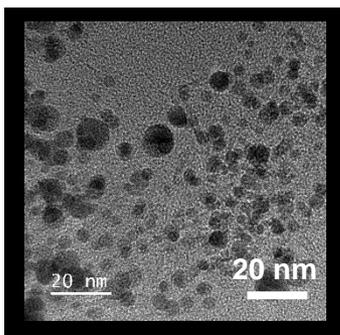
新型MIRAI 触媒層



TEM粒径から概算した
比表面積とECSAの関係

	比表面積(TEM)	ECSA
新型MIRAI	51 m ² /g	50 m ² /g
TEC36F52	38 m ² /g	40 m ² /g

TEC36F52 触媒層

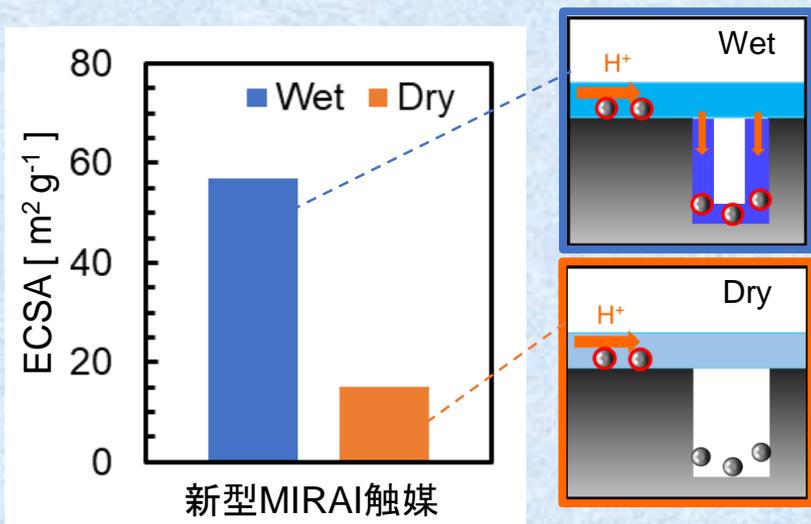


PtCo合金ナノ粒子の
粒径微細化の効果

面積比活性の向上の要因

電気化学評価手法により触媒分布とアニオン吸着率を評価

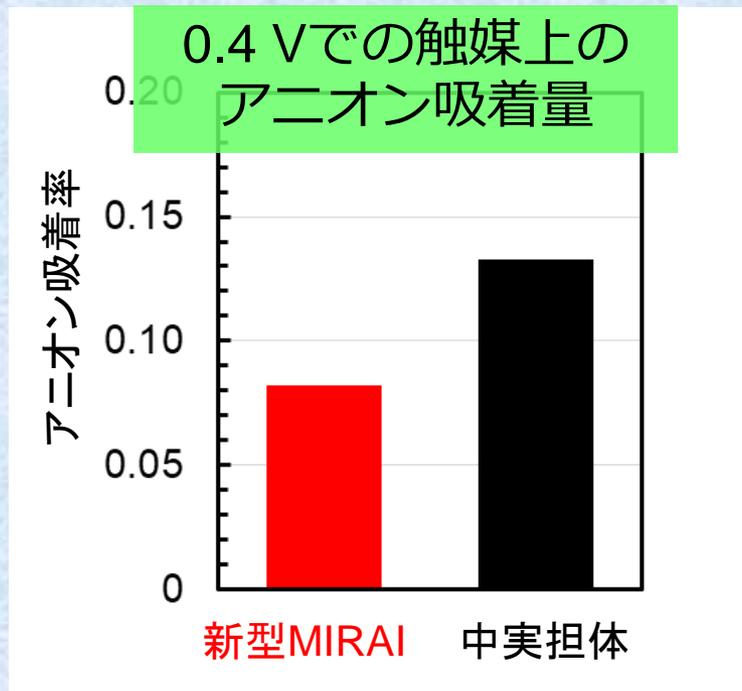
● COストリッピング測定



外表面担持割合 : Dry / Wet = 0.26

**触媒の細孔内部の担持割合は
約75%**

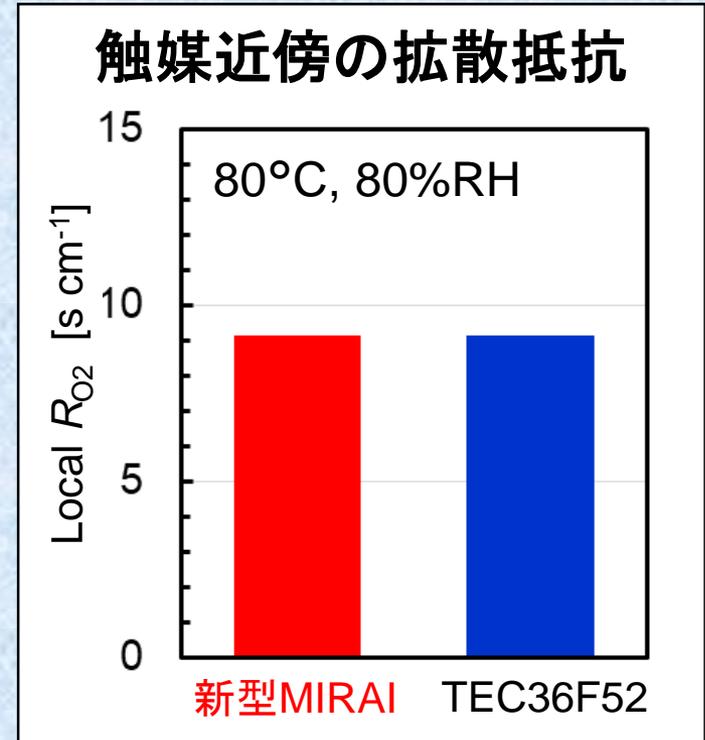
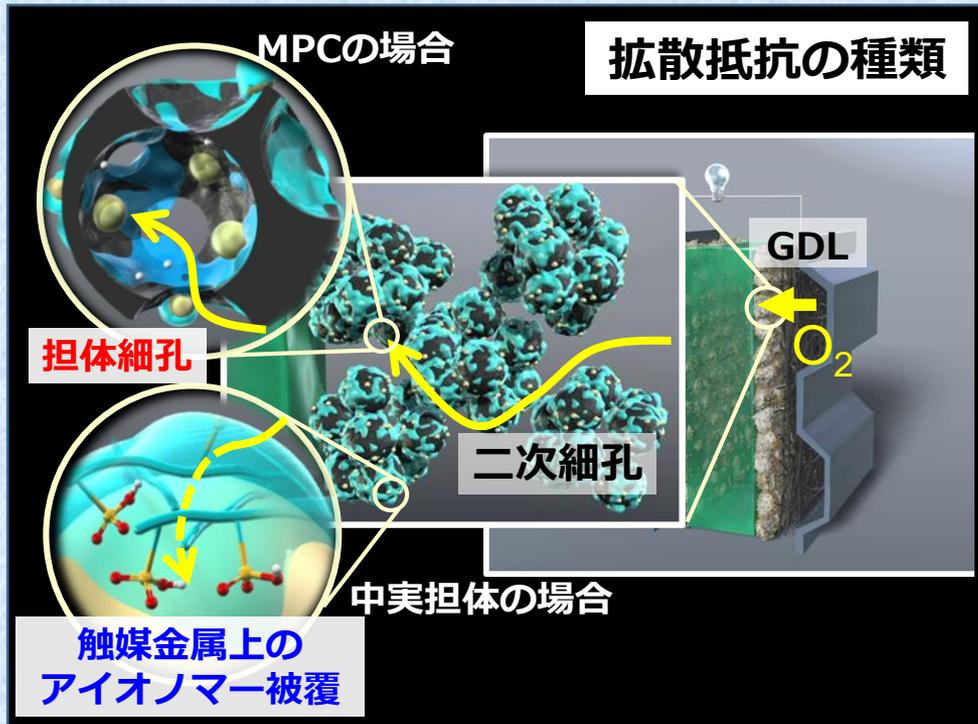
● CO置換電流計測



**担体細孔内への触媒担持による
アイオノマー被毒抑制効果を実際に確認**

触媒層内の酸素拡散性

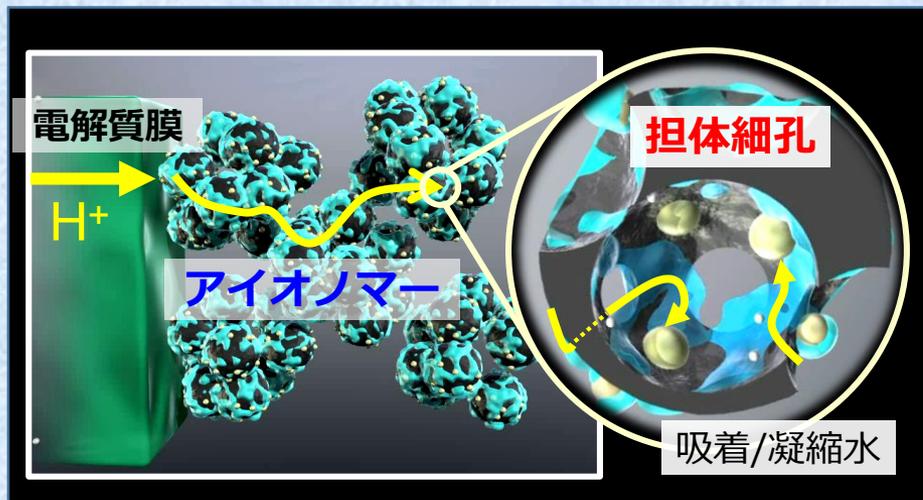
MEAの酸素拡散抵抗を部位ごとの寄与に解析



新型MIRAI触媒の触媒近傍の酸素拡散性は中実担体触媒に劣らない

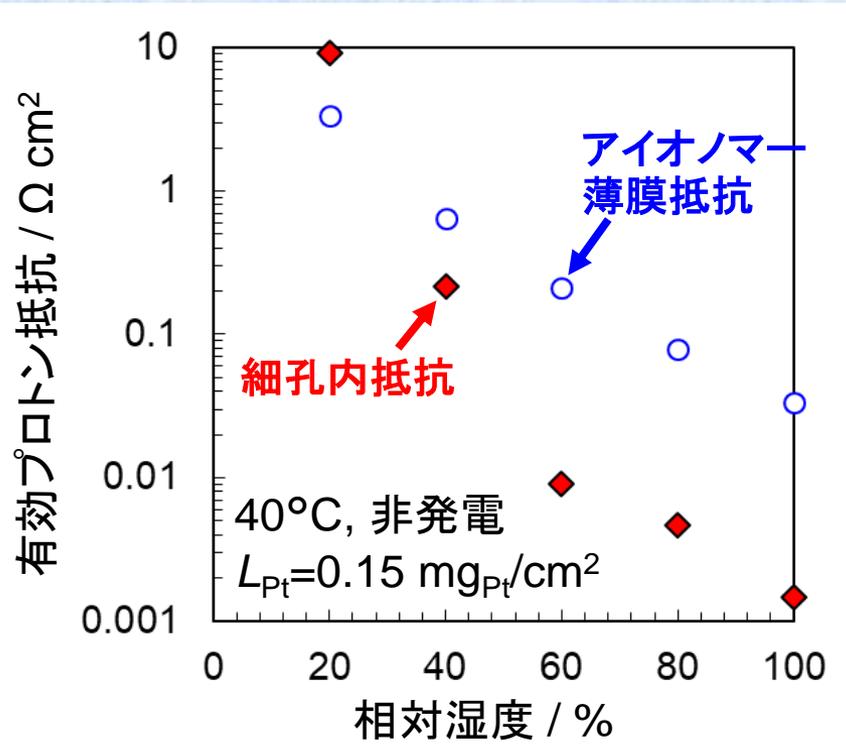
触媒層内のプロトン伝導抵抗

細孔内部の抵抗を解析するための新たな手法を開発中



※手法の詳細はポスターにて

「PEFC触媒層中における
担体細孔内のプロトン移動抵抗解析手法」



低加湿条件では細孔内プロトン抵抗の寄与が大きい
⇒ 高温低加湿運転時には課題となる可能性

- 新型MIRAI触媒の発電性能解析

- 😊 MPC担体触媒の設計コンセプトの有効性を確認
- 😊 触媒付近の酸素拡散性は中実担体に劣らない
- 😐 高温低加湿運転時には担体細孔内部のプロトン輸送性が課題となる可能性

FC・Platform

実証・産業界

新規材料

材料研究グループ



P/F全体統括
マネジメントGr

材料分析/解析Gr

シミュレータの検証

- ◆ MEA内部の現象を表現する数理モデルのバリデーション
- ◆ モデルに組み込むべき現象の提案

発電性能シミュレータ

NEDO事業受託大学・研究機関で構成

評価解析プラットフォーム

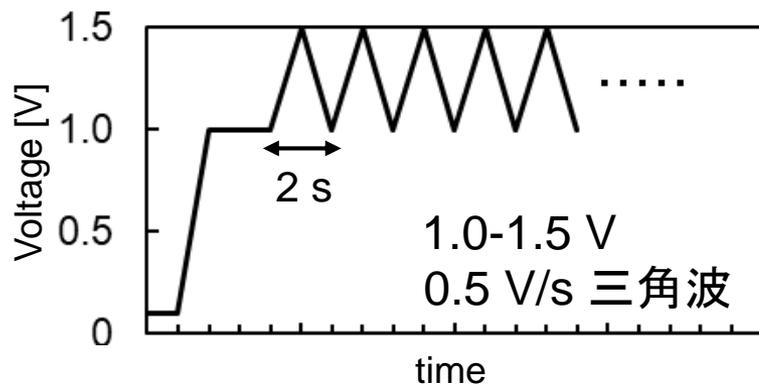
METI水素・燃料電池戦略 / NEDO事業

FC-Cubicの評価・解析技術の紹介

- 新型MIRAI触媒の発電性能解析
 - メソポーラスカーボン(MPC)担体の設計コンセプトの有効性の確認
 - 担体細孔内の物質輸送特性
- 担体劣化による性能低下要因の解析
 - 中実担体MEAの劣化解析の事例
 - MPC担体の劣化解析に向けた着目点

カーボン酸化の加速劣化試験

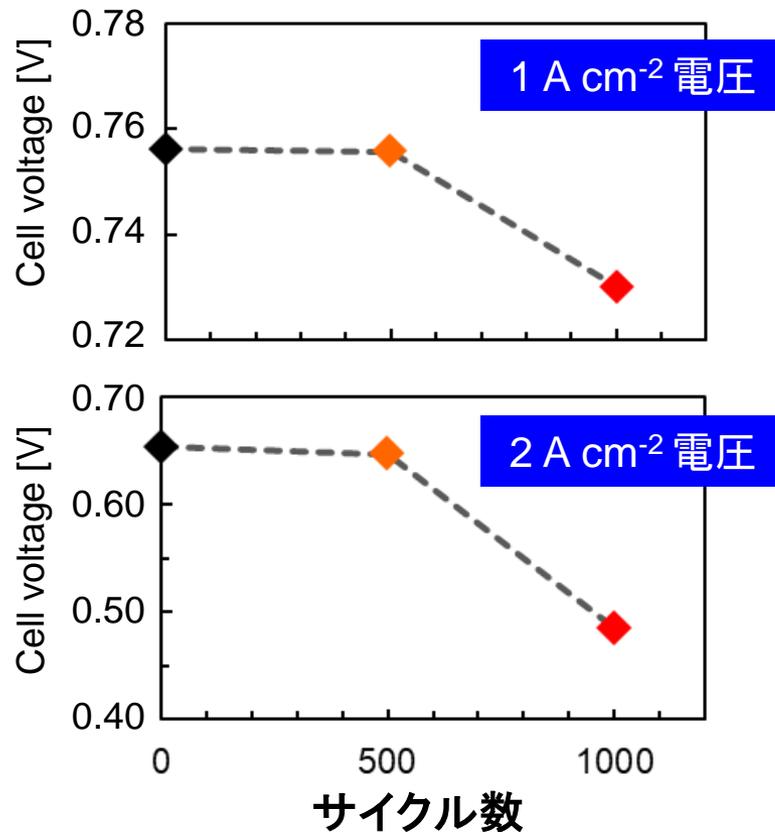
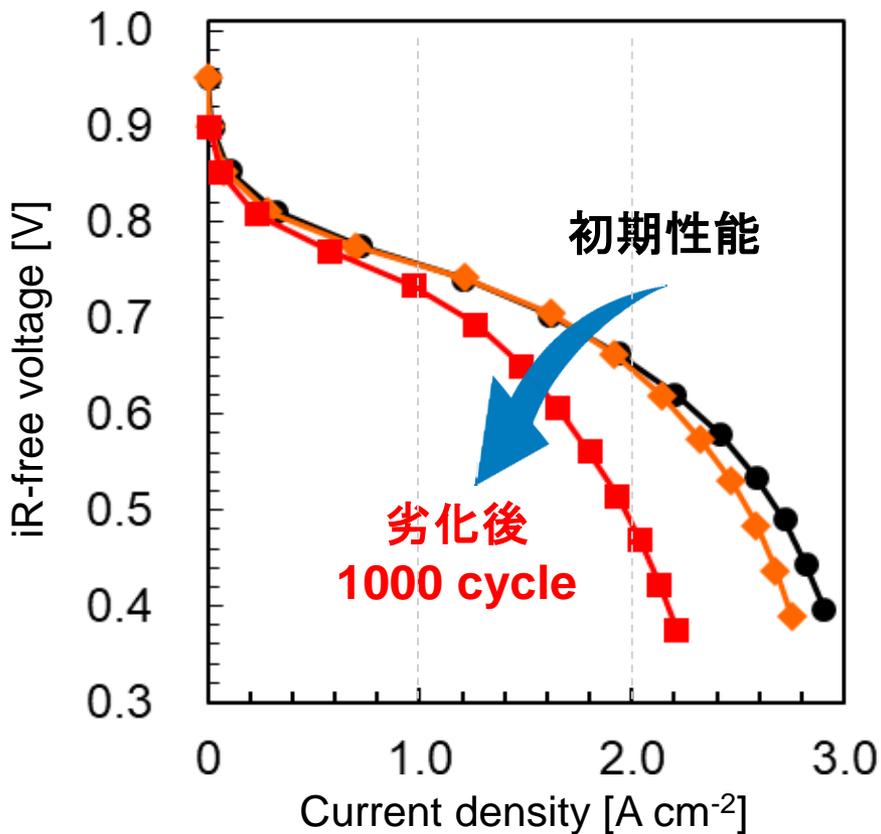
セル温度: 80°C アノード: H₂
 湿度: 100%RH カソード: N₂



- サイクル前後の触媒層特性評価
- 排気ガス分析によるカーボン腐食量の評価 (CO₂濃度)

評価サンプル

	PtCo/AB MEA
カソード触媒	TEC36F52
担体	アセチレンブラック担体
Pt担持量	0.20 mg _{Pt} /cm ²
Ionomer	Nafion® D2020 (Chemours)
I / C	1.2
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)

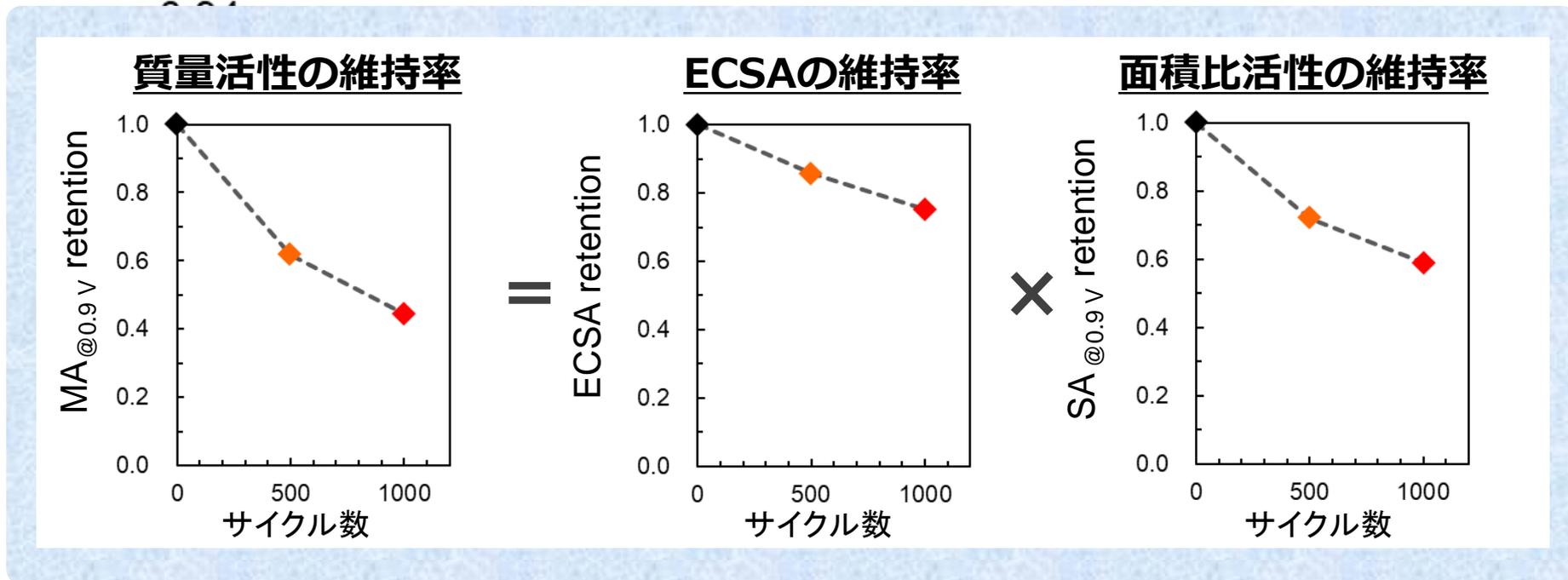


劣化後には幅広い電流密度域で出力が低下

➤ 性能低下要因を解析

活性の低下

80°C, 100%RH, 150 kPa, $p_{O_2}=100$ kPa

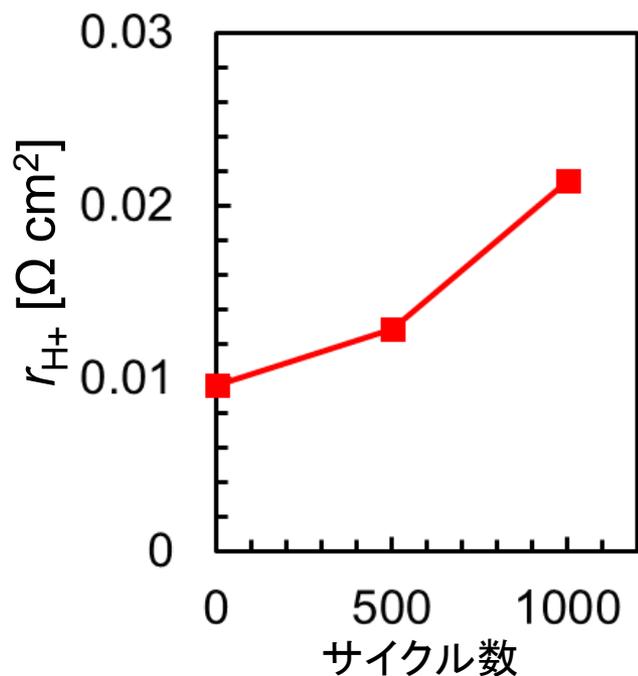


0.01 0.1 1

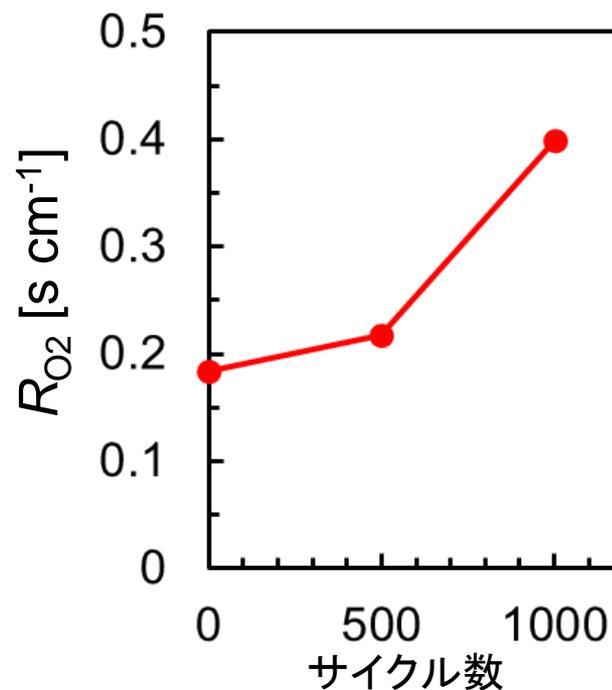
ECDSA、面積比活性がそれぞれ低下

触媒層のプロトン・酸素輸送性の悪化

■ 触媒層内のプロトン抵抗



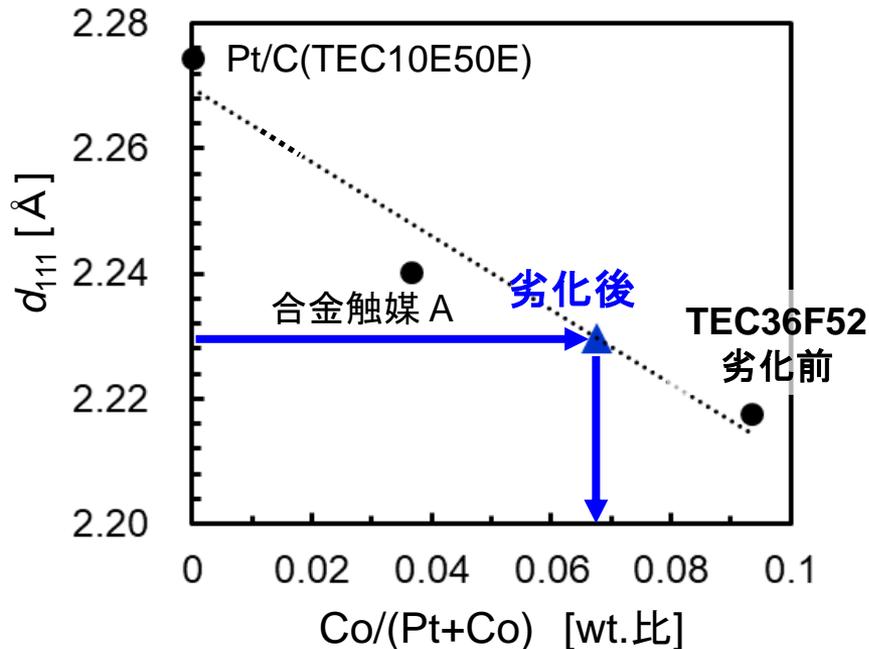
■ 触媒層内の酸素拡散抵抗



カーボン酸化による触媒層内の輸送特性の悪化を定量的に評価

面積比活性低下の考察

触媒劣化の影響：合金組成をXRD測定により推定



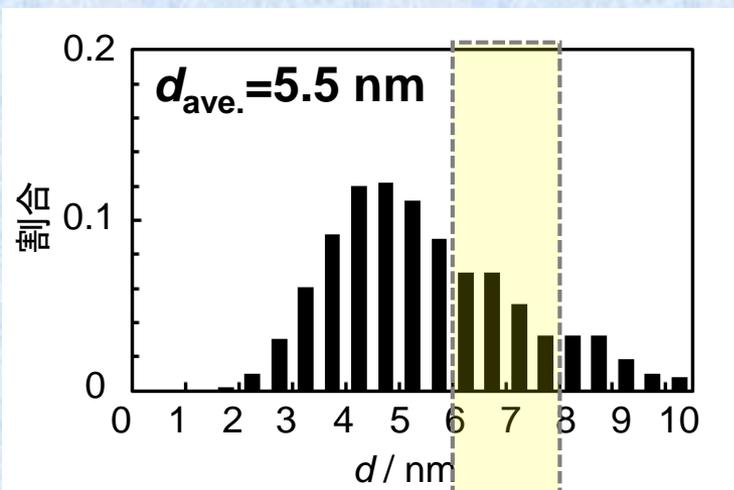
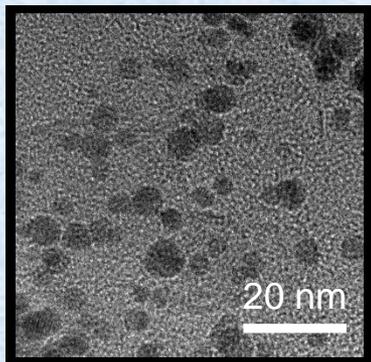
Co濃度が低下
~70%

面積比活性低下
の一因

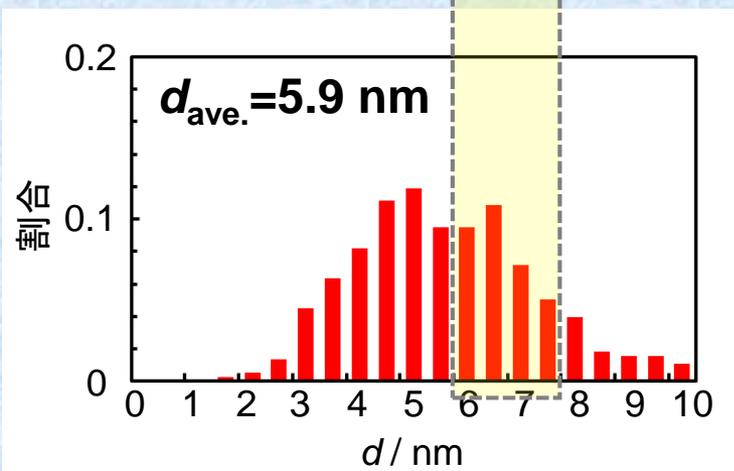
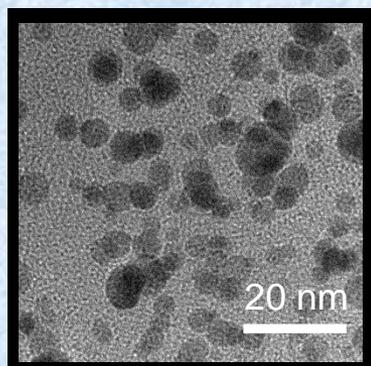
担体劣化の影響

- 劣化生成物による被毒：アニオン吸着率増大傾向あり
- 担体－金属間の相互作用の変化（未解明）

初期



劣化後



面積平均粒径から
比表面積を概算

比表面積の維持率

粒径解析	94%
ECSA	75%

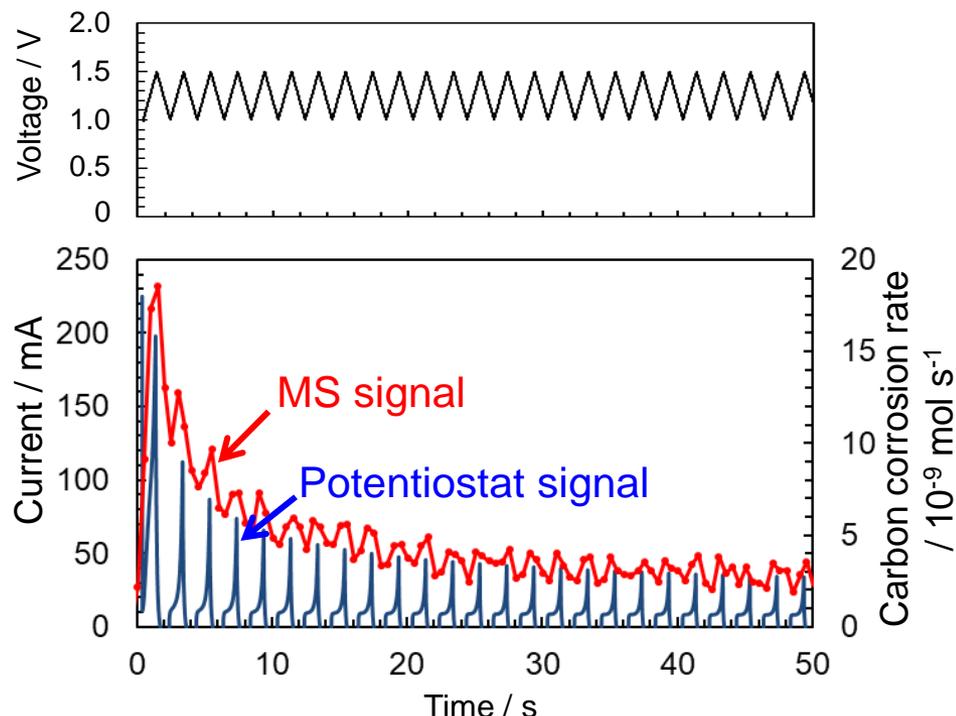
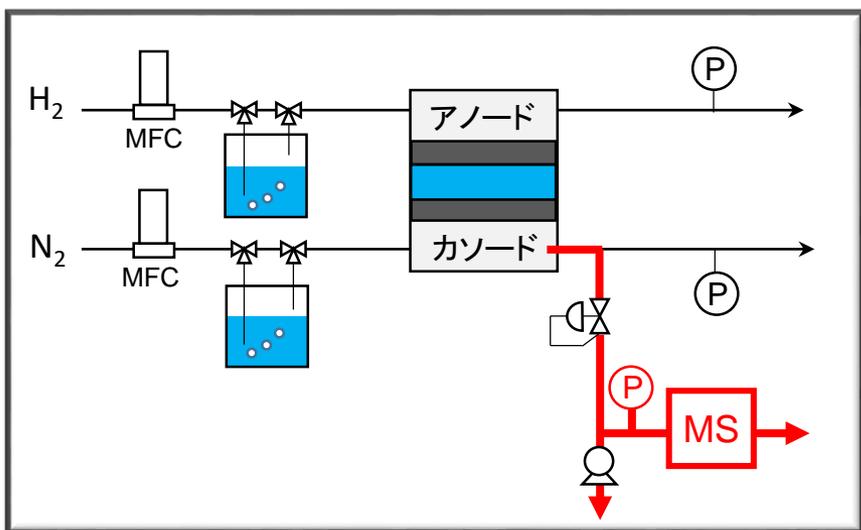
ECSA低下率は触媒金属の粗大化では説明できない

担体劣化による触媒脱落の可能性

加速劣化試験によるカーボン酸化量

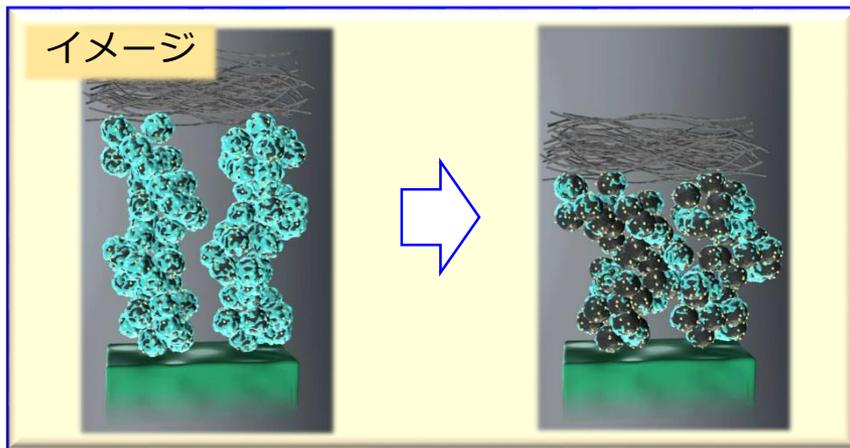
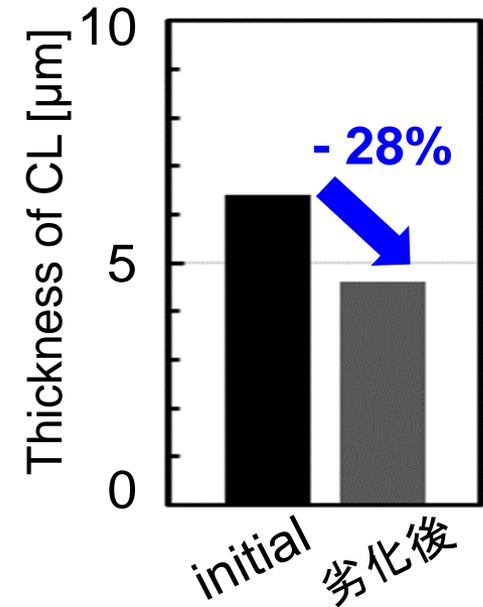
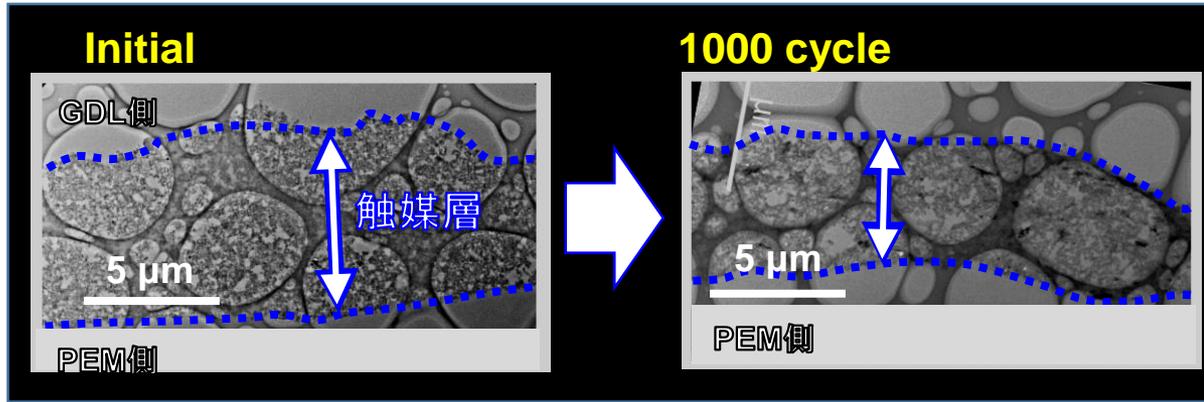
劣化サイクル中のCO₂排出量を測定しカーボン酸化速度に換算

■ カソード出口に質量分析装置を配置



合計カーボン酸化量
(担持量に対する割合) **14%**

■ 触媒層構造の変化



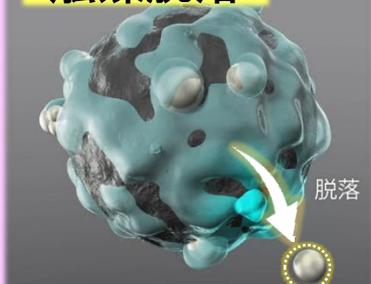
触媒層のかさ体積の減少 **28%**

カーボンの酸化重量 **14%**

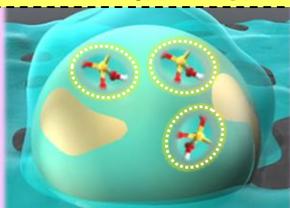
カーボン骨格構造の変化を伴う
・空隙率減少、屈曲度増大など

カーボン酸化

触媒脱落

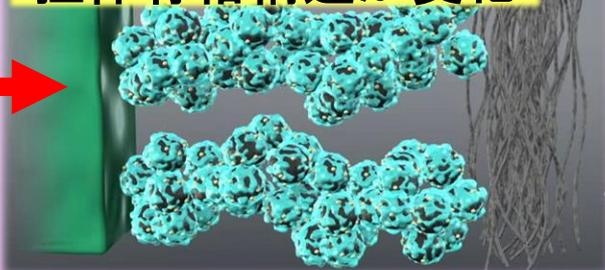


劣化生成物の被毒？



触媒-担体相互作用？

担体骨格構造が変化



触媒劣化

合金Co溶出

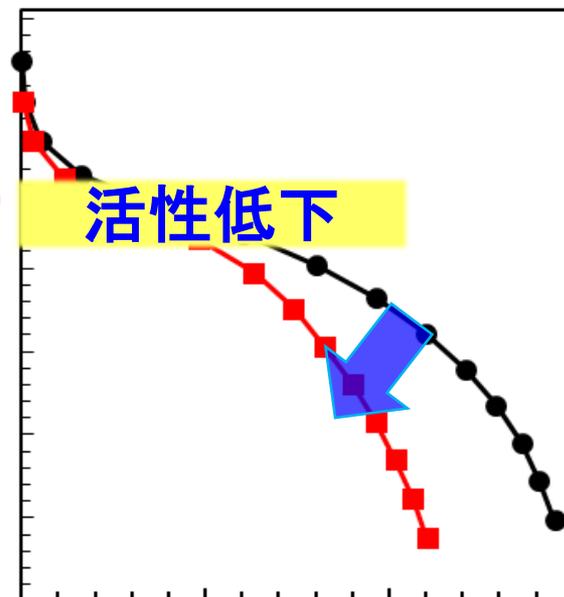
➤ ECSA低下

➤ 面積比活性低下

➤ 空隙率低下

➤ アイオノマーの屈曲度が增大？

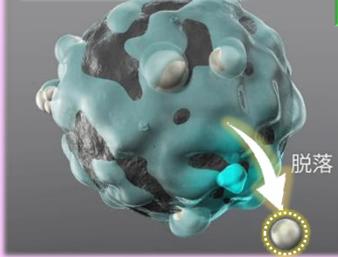
発電性能の低下



酸素拡散抵抗増大
プロトン抵抗増大

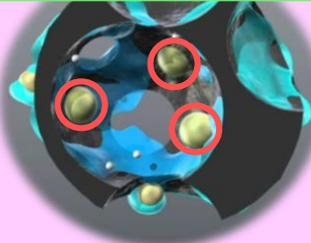
カーボン酸化

触媒脱落



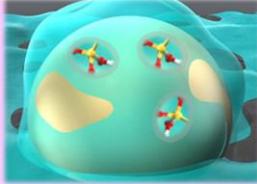
脱落

細孔内の触媒の維持率



アイオノマー被毒

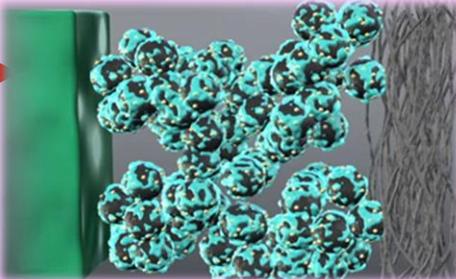
劣化生成物の被毒



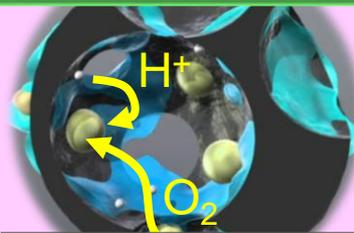
触媒-担体相互作用

細孔内触媒の利用率

担体骨格構造の変化



細孔構造の変化

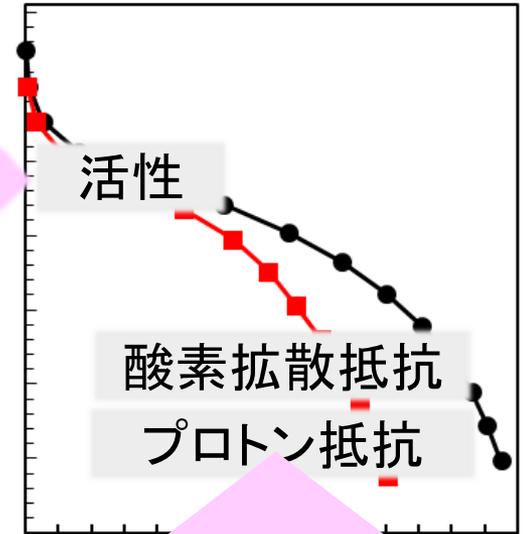


細孔径、親水性...

触媒劣化

- ECSA低下
- 面積比活性低下

発電性能の低下



- 空隙O₂拡散
- 細孔内O₂拡散
- アイオノマーH⁺伝導
- 細孔内H⁺伝導

FC-Cubicの電気化学評価／構造評価技術を 評価事例を通して紹介した

- 新型MIRAI触媒の性能解析

- ✓ MPC担体触媒の設計コンセプトの有効性を確認
- ✓ 担体細孔内プロトン輸送性が高温低加湿運転時の課題か

- 担体劣化現象の解析

- ✓ 担体劣化による性能低下を触媒層特性・構造変化から解釈
- ✓ MPC担体劣化解析のため細孔内輸送特性の定量が重要

現在の取り組み

性能解析技術を活用した**MPC担体劣化メカニズムの解明**