

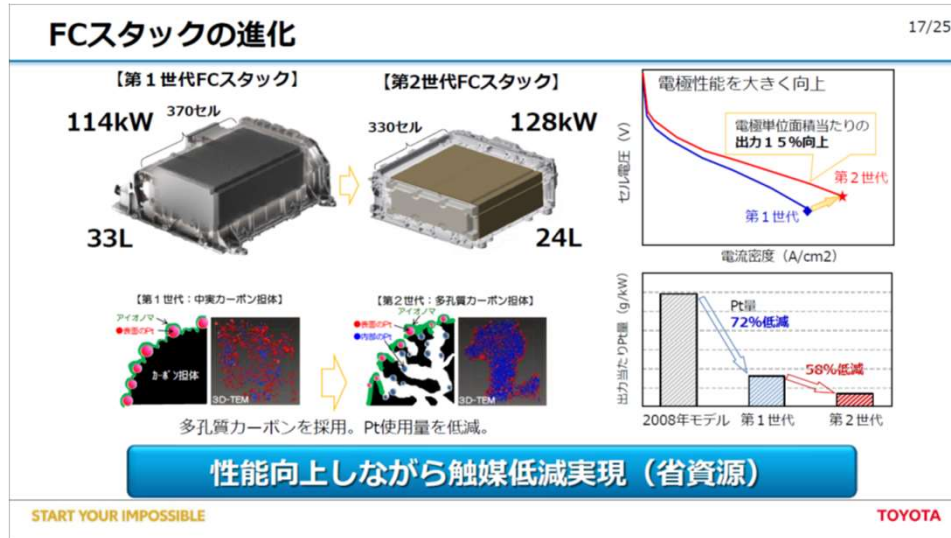
PEFCの触媒層中における 担体細孔内のプロトン移動抵抗解析手法

技術研究組合 FC-Cubic
MEA要素解析部
電極触媒分野

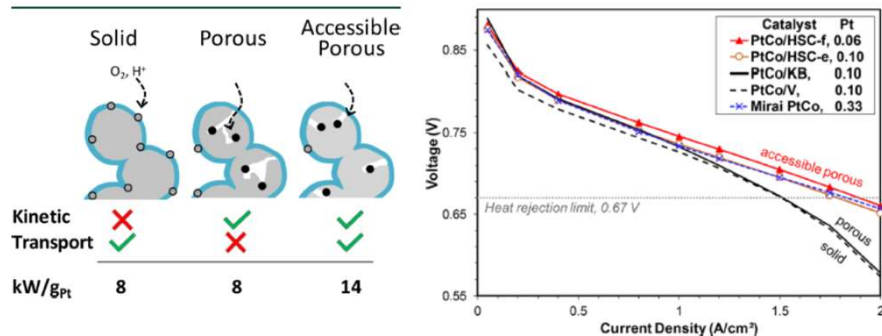
河本 将宏、片山翔太

目的

■ MPC(Meso Porous Carbon)の活用例



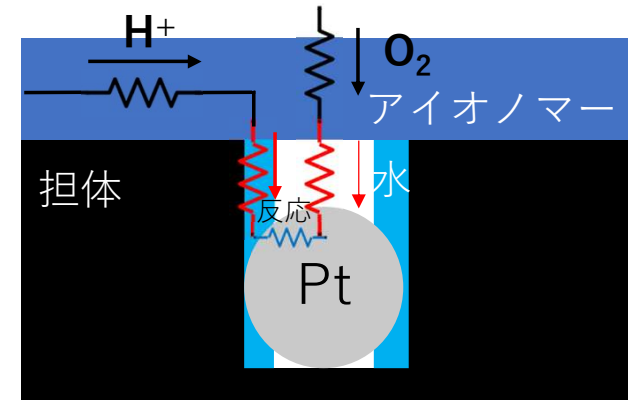
第14回日中省エネルギー・環境総合フォーラム講演資料



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

MPCを用いた触媒層は高い発電性能を示す

■ 発電性能に対する担体細孔の影響



性能向上要因

- ✓ 白金のアイオノマー被毒の低減に伴う反応抵抗の低減
- ✓ 白金近傍の拡散抵抗の低減

性能低下要因

- ✓ 担体細孔内のプロトン移動抵抗の増大
- ✓ 担体細孔内の酸素拡散抵抗の増大

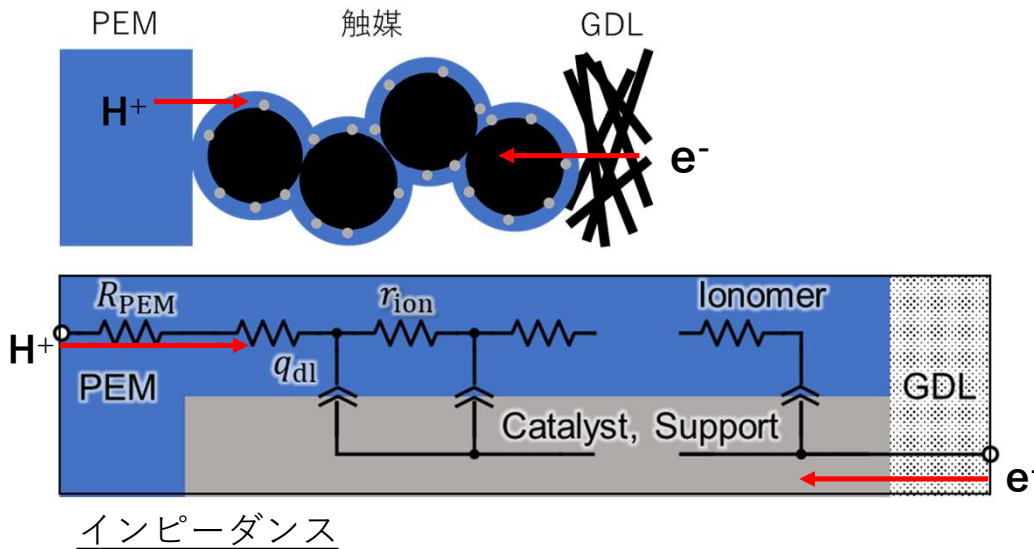
目的：担体細孔のプロトン移動抵抗の影響を解析

先行研究

■ 交流インピーダンスを利用した非発電時のプロトン移動抵抗の解析

プロトンの伝導経路を等価回路でモデル化し、交流信号に対する理論的な応答と測定結果をフィッティングする

等価回路(伝送線モデル)

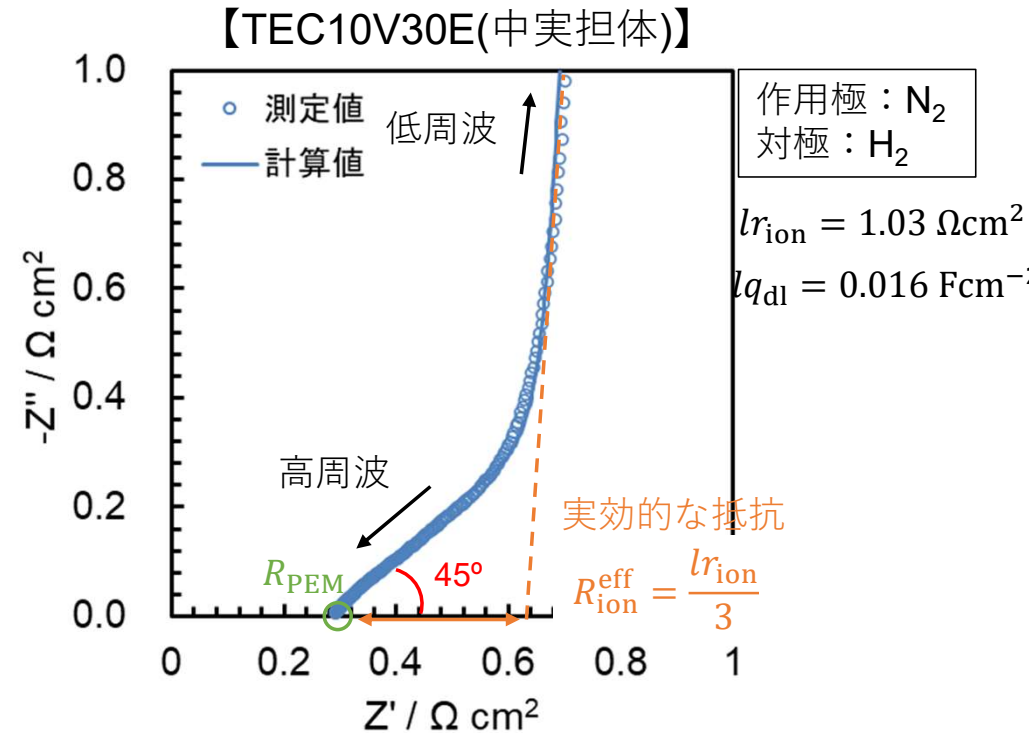


$$Z = R_{PEM} + \sqrt{\frac{r_{ion}}{(j\omega)^\alpha j\omega q_{dl}}} \coth l \sqrt{r_{ion}(j\omega)^\alpha q_{dl}}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z = R_{PEM}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_{PEM} + \frac{lr_{ion}}{3} + \frac{1}{lq_{dl}(j\omega)^\alpha}$$

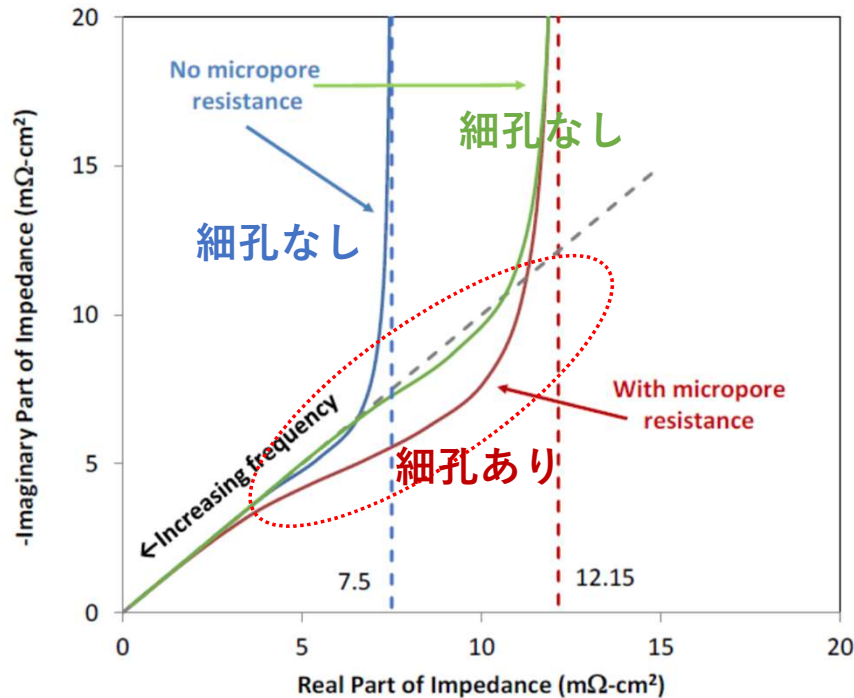
実測データの解析



中実担体ではスペクトルの解析により触媒層のプロトン移動抵抗を定量可能

先行研究

■ 担体細孔を考慮したモデルによるシミュレーション

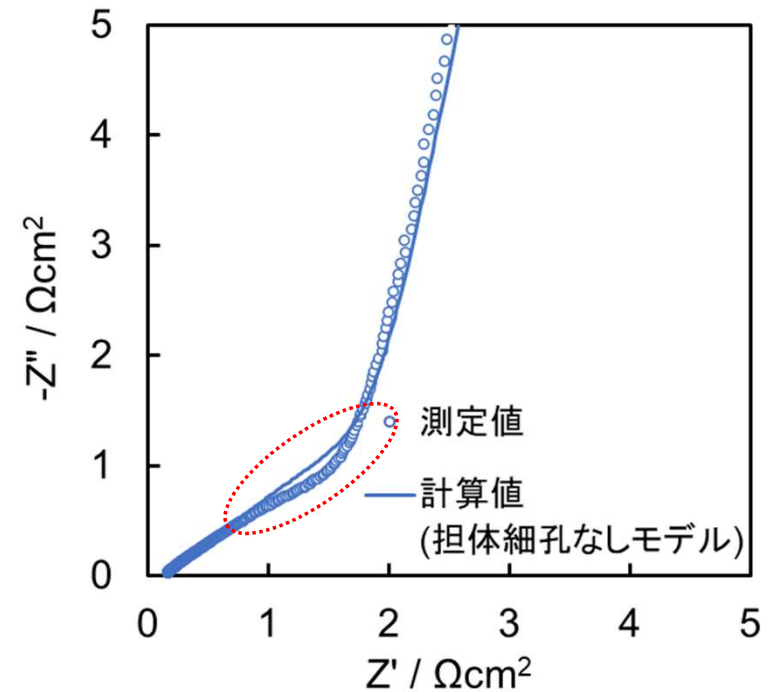


R. M. Darling et al., 239th ECS Meeting, I01A-2132 (2020).

担体細孔の影響によりナイキストプロットの高周波域が低角度側にずれる

■ 担体細孔を有する触媒の実測データ

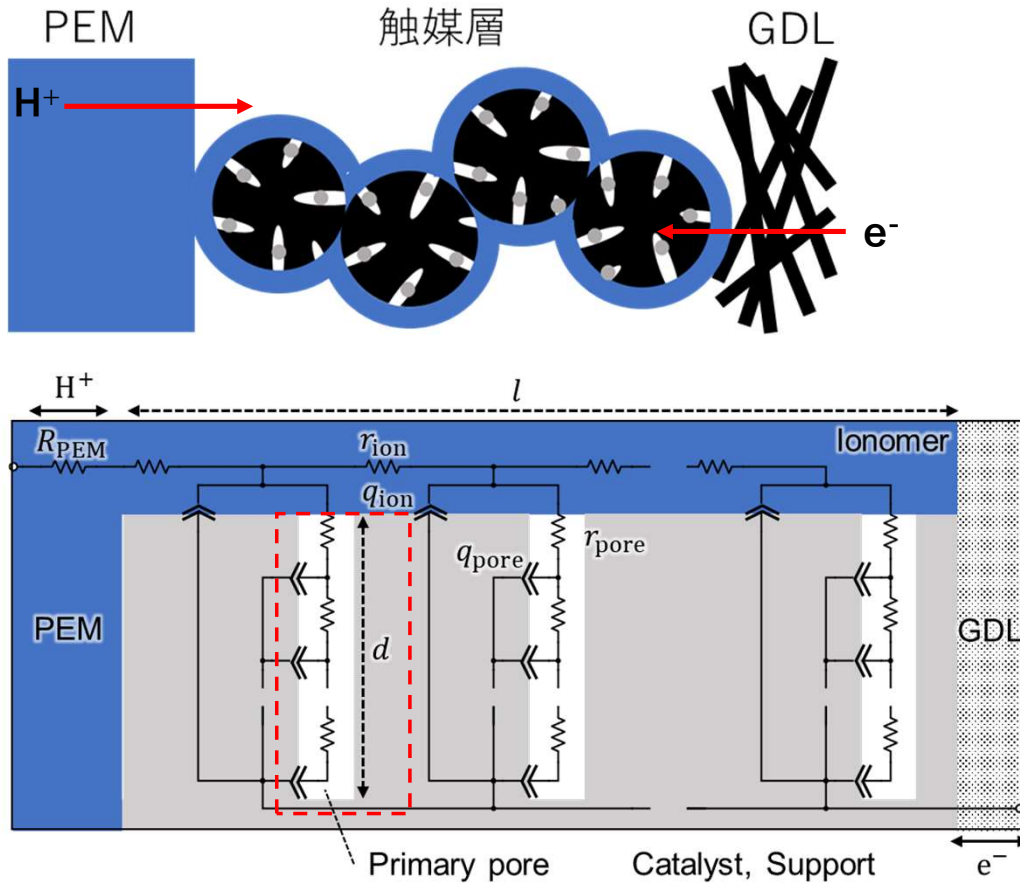
【TEC10E30E(多孔質担体)】



多孔質担体触媒の測定値は先行研究のシミュレーションと形状が類似

解析モデル

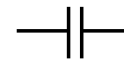
■ 等価回路



- アイオノマー中のプロトン伝導、細孔内のプロトン伝導それぞれを伝送線モデルで表現
- 電子抵抗はプロトン抵抗に比べて十分小さいと仮定して無視
- 低周波域における傾きを表現するため、キャパシタンスの代わりにCPE(Constant Phase Element)*を採用

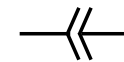
*C. H. Hsu et al., Corrosion, **57**, 747 (2001).

キャパシタンス

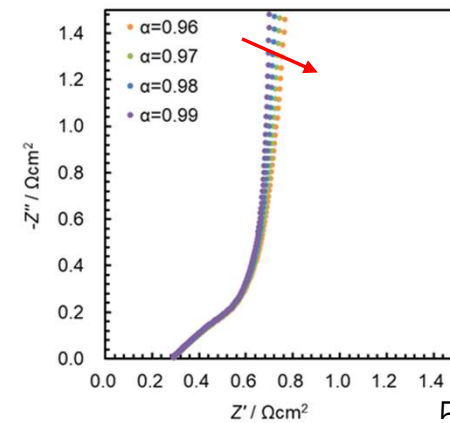


$$\frac{1}{j\omega C}$$

CPE



$$\frac{1}{(j\omega)^{\alpha} C}$$



解析モデル

■ 計算式

インピーダンス

$$Z = R_{PEM} + \sqrt{r_{ion} \left(\frac{1}{(j\omega)^\alpha q_{ion} + \frac{1}{z_{pore}}} \right) \coth l} \sqrt{r_{ion} \left((j\omega)^\alpha q_{ion} + \frac{1}{z_{pore}} \right)}$$

$$z_{pore} = \sqrt{\frac{r_{pore}}{(j\omega)^\alpha q_{pore}}} \coth d \sqrt{r_{pore} (j\omega)^\alpha q_{pore}}$$



$$r'_{pore} = dr_{pore}$$

$$q'_{pore} = dq_{pore}$$

細孔深さを含めたパラメータとして扱う

$$Z = R_{PEM} + \sqrt{r_{ion} \left(\frac{1}{(j\omega)^\alpha q_{ion} + \frac{1}{z_{pore}}} \right) \coth l} \sqrt{r_{ion} \left((j\omega)^\alpha q_{ion} + \frac{1}{z_{pore}} \right)}$$

$$z_{pore} = \sqrt{\frac{r'_{pore}}{(j\omega)^\alpha q'_{pore}}} \coth d \sqrt{r'_{pore} (j\omega)^\alpha q'_{pore}}$$

フィッティングパラメーター
 $R_{PEM}, r_{ion}, q_{ion}, r'_{pore}, q'_{pore}, \alpha$

周波数極限

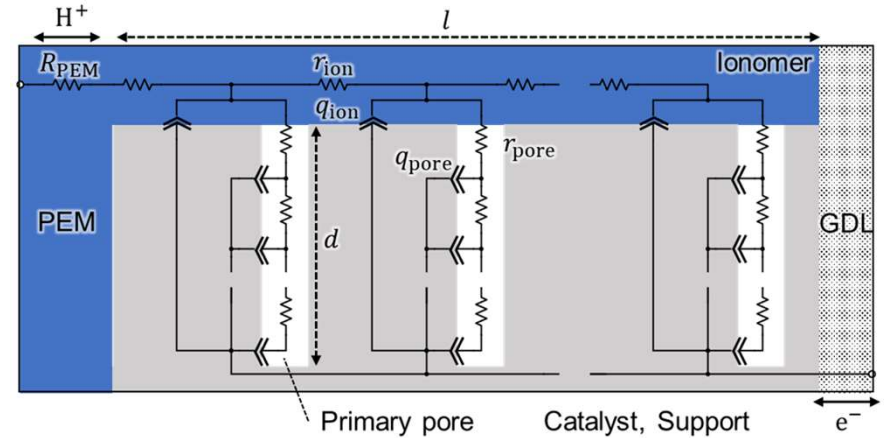
$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z = R_{PEM}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_{PEM} + \frac{lr_{ion}}{3} + \frac{r'_{pore}}{3l} \frac{q'_{pore}{}^2}{(q'_{pore} + q_{ion})^2} + \frac{1}{l(q'_{pore} + q_{ion})(j\omega)^\alpha}$$

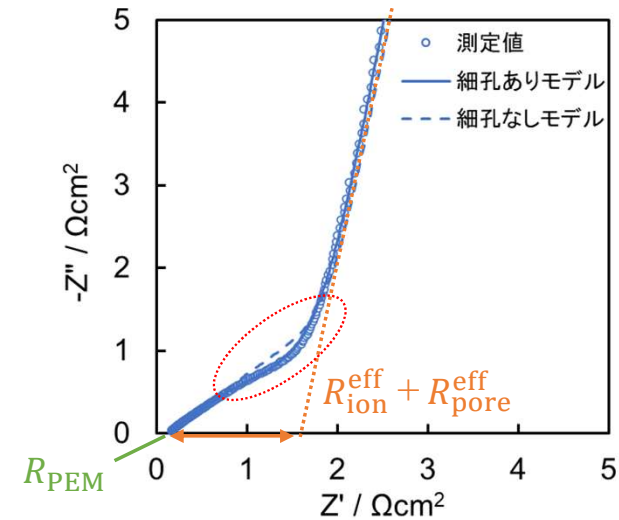
R_{ion}^{eff}

R_{pore}^{eff}

実効的な抵抗



【TEC10E30E(多孔質担体)】



多孔質担体のスペクトルを再現可能

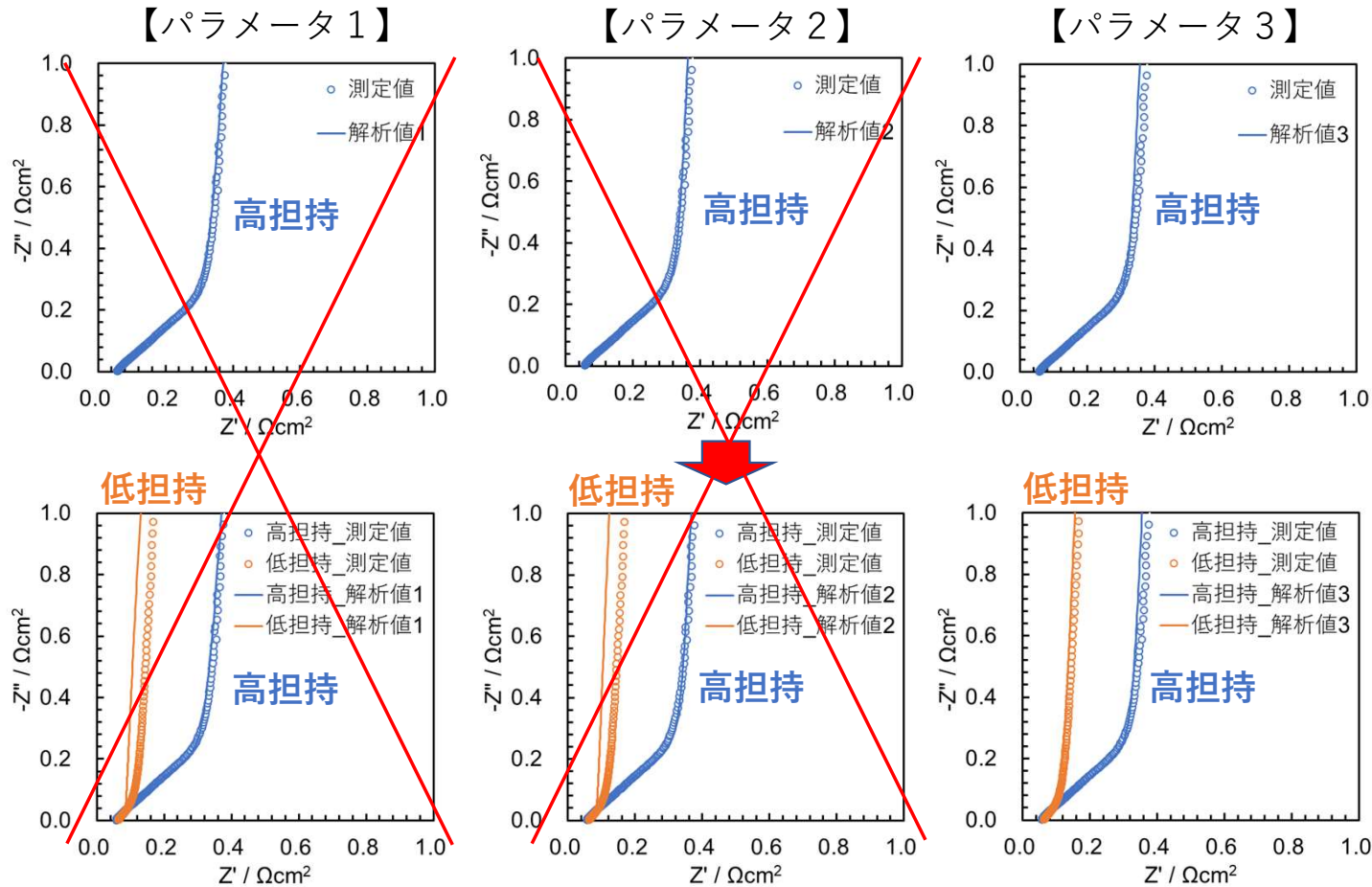
フィッティング

■ パラメータ決定の自由度低減

細孔のないモデルに比べパラメータの自由度が増加

$R_{PEM}, r_{ion}, q_{ion}, r'_{pore}, q'_{pore}, \alpha$ 追加されたパラメータ

MEA1枚での
解析結果



フィッティングは
最小二乗法

上記パラメーターで
低担持を計算

触媒層厚さ(担持密度)の異なる2枚MEAのデータを用いることでパラメータ決定精度を向上

インピーダンス測定

■ 測定プロトコル ~CO吸着測定~

窒素/水素雰囲気で行う主な現象

- ・ 電解質膜のプロトン伝導
- ・ 触媒層のプロトン伝導
- ・ クロスオーバー水素の酸化
- ・ 白金表面への水素、酸化物の吸着

測定対象

誤差要因

白金にCO吸着させて
誤差要因の影響を低減

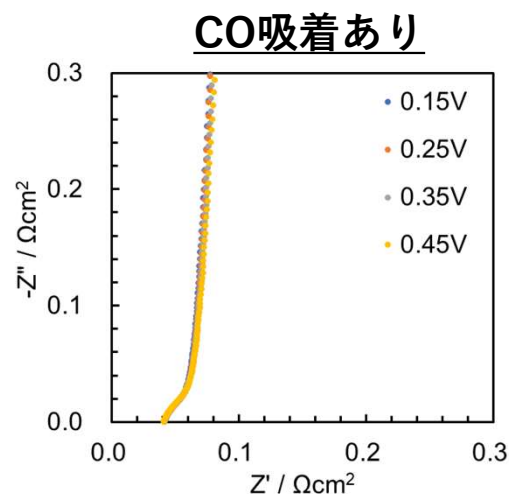
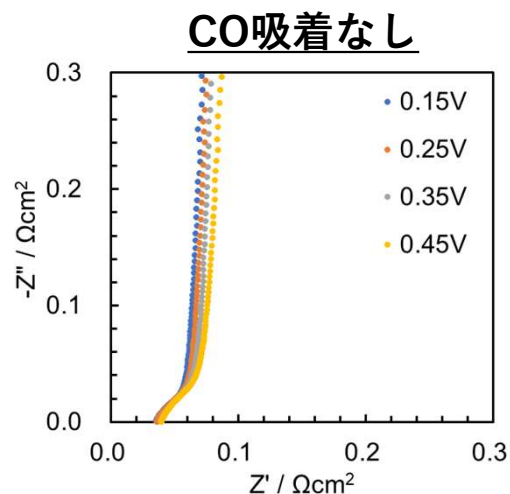
■ 測定雰囲気

	作用極	対極
温度	40°C	
湿度	20, 40, 60, 80, 100%RH	
ガス	N ₂	H ₂
流量	0.2 NL/min	1 NL/min
背圧	100 kPa-abs	

■ インピーダンス測定条件

電位 : 0.45 V vs. RHE
周波数 : 20k ~ 0.2 Hz
振幅 : 10 mV

湿度依存性より解析手法の妥当性を
定性的に検証

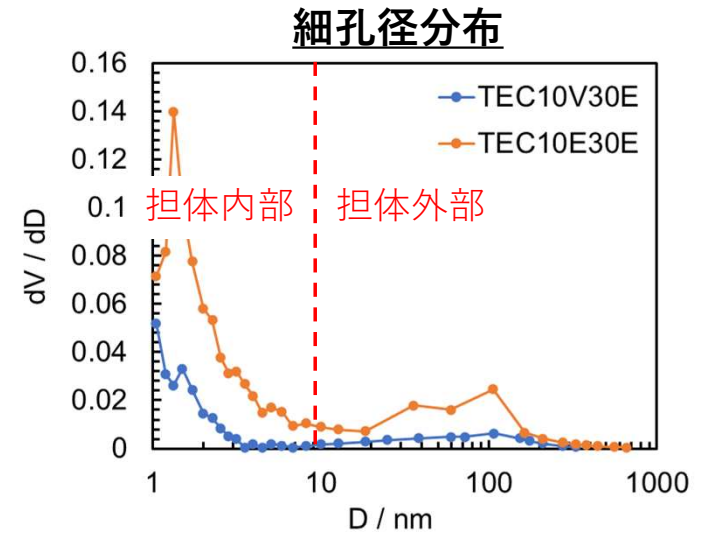


サンプル

■ 触媒層仕様

	Vulcan担体	Ketjen担体
触媒	TEC10V30E(TKK)	TEC10E30E(TKK)
白金担持密度	0.202 mg _{Pt} /cm ²	0.314 mg _{Pt} /cm ²
アイオノマー	Nafion D2020	
I / C	0.7	1.0
電解質膜	Gore-Select 15μm	
GDL	SIGRACET 28BC	

■ 細孔構造

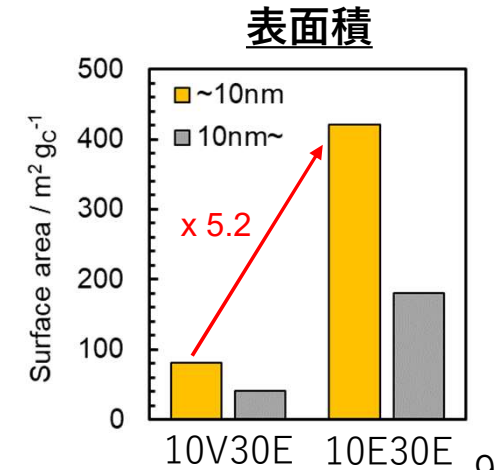
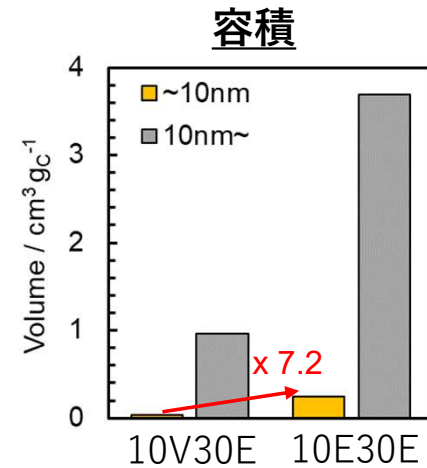


- パルススプレー塗布で作製
- I/Cはアイオノマー体積分率が約0.2になるように調整
アイオノマーの抵抗率

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon}$$

σ : 伝導度
τ : 屈曲度
ε : 体積分率

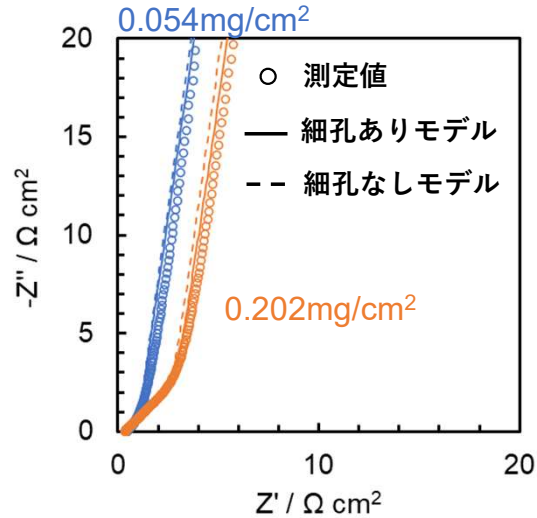
- 対極はTEC10EA50E, I/C=1.0, 約0.3 mg_{Pt}/cm²



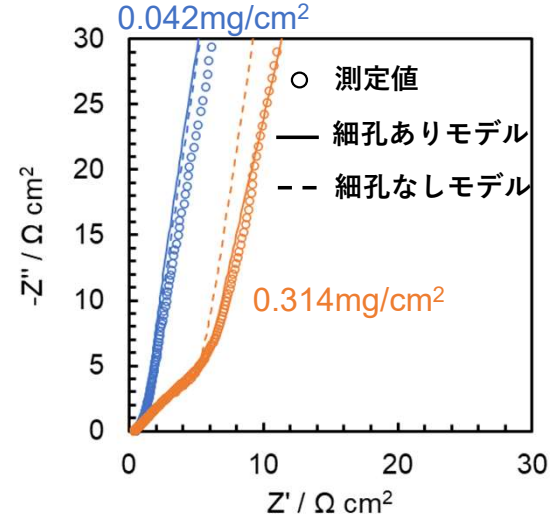
フィッティング結果 ~湿度依存性~

RH 20%

【TEC10V30E】

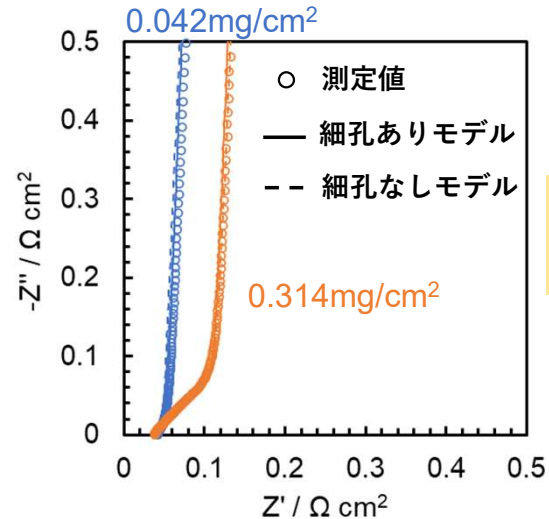
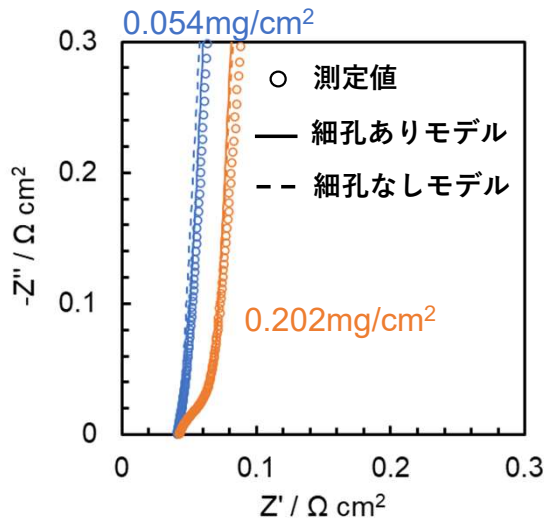


【TEC10E30E】



乾燥条件では細孔ありモデルの
ほうが解離が小さい

RH 100%

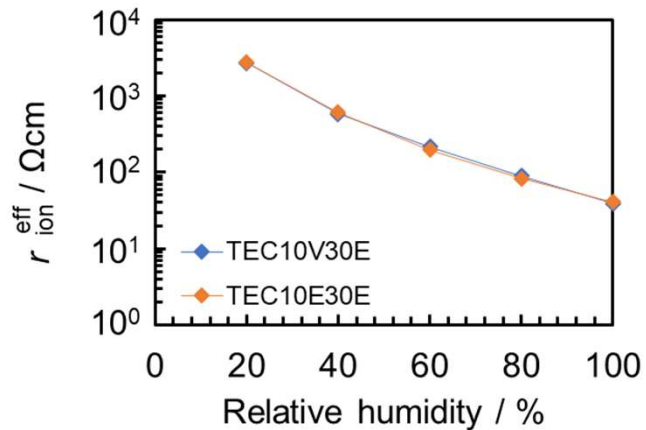


湿潤条件ではモデルによる差
は小さい

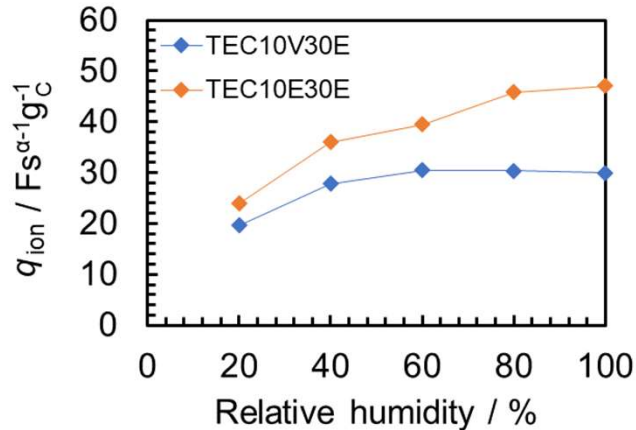
解析結果 ~湿度依存性~

■ フィッティングパラメータ (40°C, 0.45V)

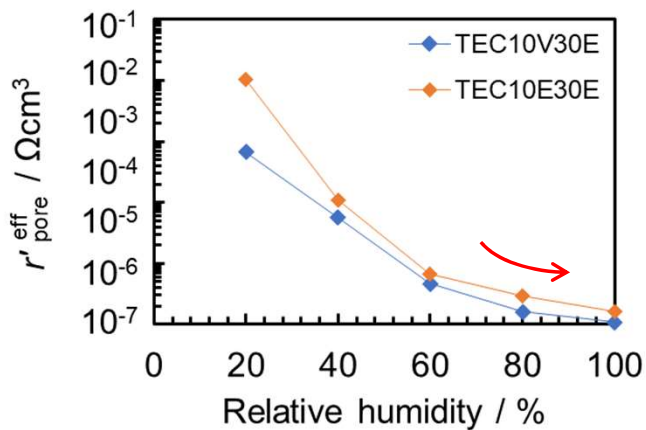
アイオノマー抵抗



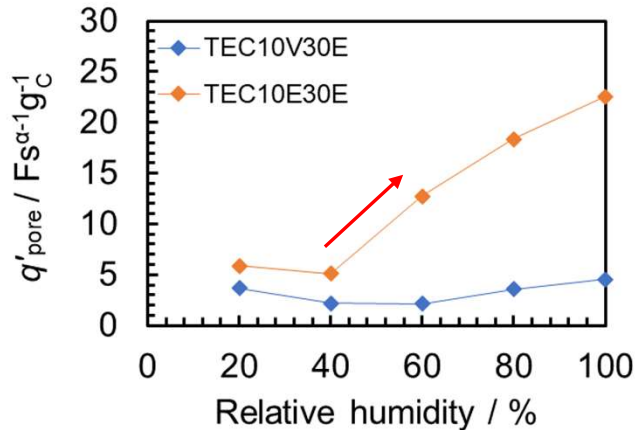
担体表面CPE



担体細孔抵抗



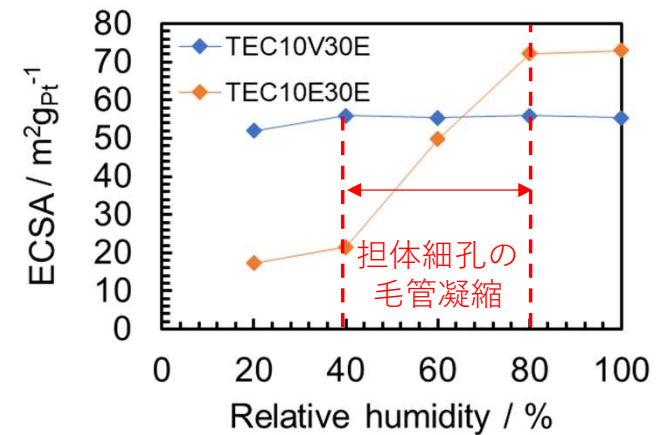
担体細孔CPE



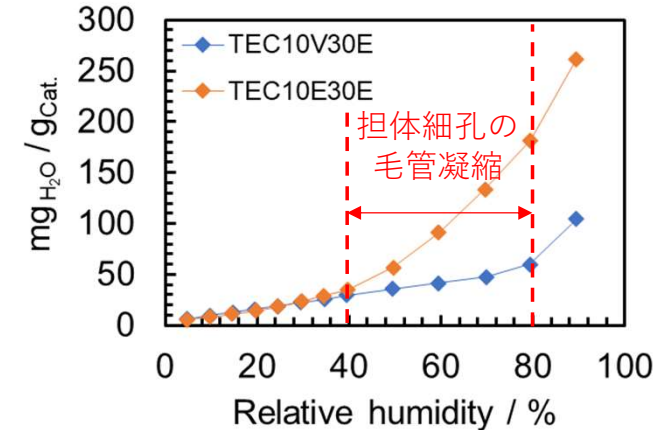
解析値の湿度依存性は触媒の特性と概ね一致

■ 触媒特性 (40°C)

ECSA(触媒層)

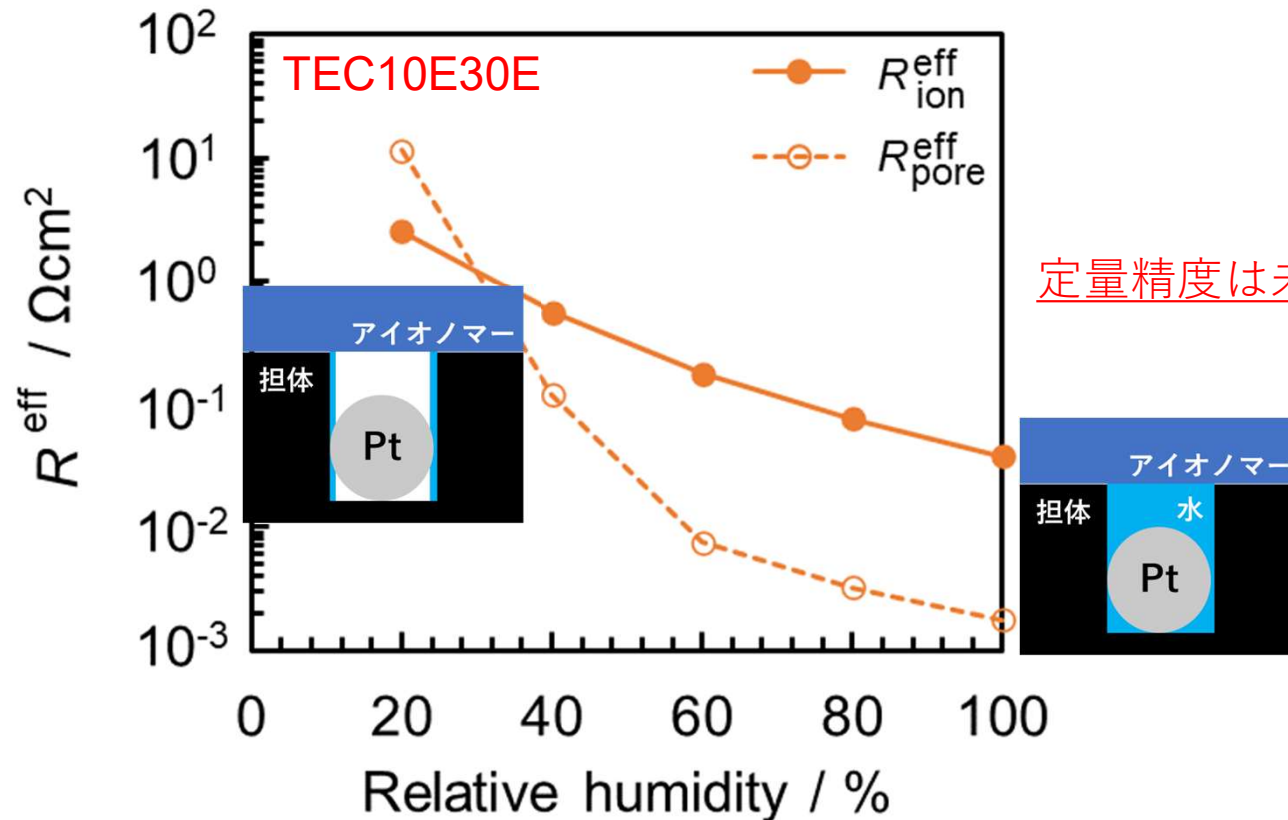


水蒸気吸着量(粉末)



発電性能への影響

担持密度 $0.15 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ とした場合の抵抗



定量精度は未検証

- セル内相対湿度が高い場合は担体細孔抵抗の影響は小さい
- 低加湿条件では担体細孔の抵抗も無視できない

高温(100°C 以上)環境下では発電時の性能に大きく影響？

まとめ

■ まとめ

- 担体細孔のプロトン抵抗を考慮した伝送線モデルを実測データに適用した解析値の湿度感度は定性的には妥当であると考えられる
- 細孔内が液水で満たされるような運転環境下では担体細孔のプロトン抵抗の影響は小さいことが示唆された
- 細孔内の液水がなくなる条件下では担体細孔のプロトン抵抗の影響が無視できない可能性がある

■ 課題

- 定量精度の検討
- 適用可能範囲(担体種、触媒層仕様、温度)の確認

■ 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施された。関係各位に謝意を表す。