

# 低白金・非白金触媒を用いた 燃料電池の電極

信州大学 繊維学部 化学・材料学科  
ファイバー材料工学コース  
准教授 福長 博

2019年8月6日

# 固体高分子形燃料電池

PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)

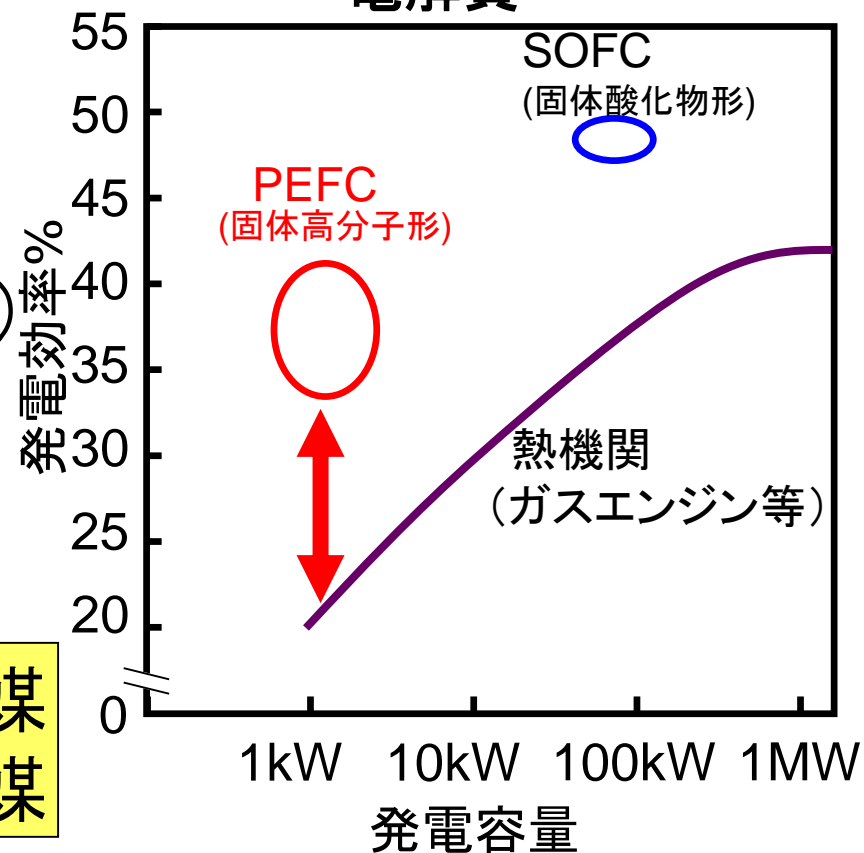
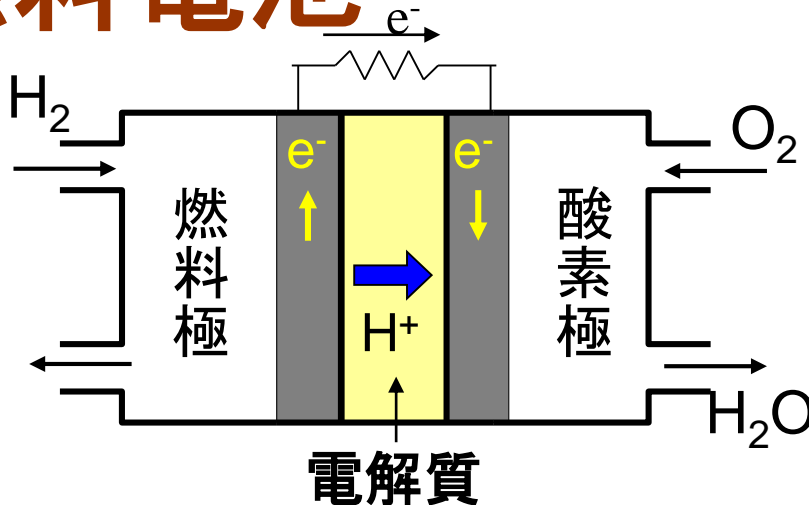
電解質 = 導電性高分子

## 特徴

- ・ 低温作動(室温~120°C)  
→ 起動停止が容易
- ・ 小規模でも高い発電効率  
→ 分散型エネルギー供給システム

○ 家庭用コージェネレーション(熱電併給)システム普及促進

○ 自動車用燃料電池  
2015年に一般販売開始



課題

白金使用量の削減



非白金触媒  
低白金触媒

# 非白金触媒 「シルク活性炭」

## 白金

### コスト

白金価格: ¥2,000/g (2000) → ¥7,000/g (2008)

FCV (100 kW)の白金使用量: Pt 100 g/台 → Ptコスト: 70万円/台

### 資源の希少性

Pt年間採掘量(2003): 200トン/年 = 200万台/年

Pt埋蔵量: 7万トン = 自動車生産量の10年分

## 白金代替材料開発が期待される

### シルク由来の炭素触媒 「シルク活性炭」

- ・高い酸素還元開始電位

(非金属触媒の中で最も高値)

- ・カソード触媒として高活性

- ・完全に金属フリー

→触媒構造の解明により、耐食性・安定性・高性能化の実現



- ・原料(屑絹)が産業廃棄物のリサイクル・安定供給

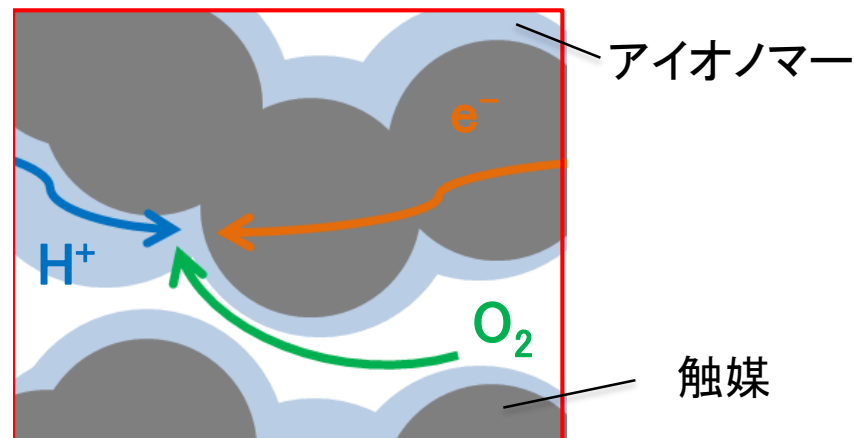
→安価な代替材料

: 実用化時のコスト低減

# 非白金触媒を用いた電極の構造

## 非白金触媒を用いたカソードの反応場の形成要因

- ① アイオノマーによる触媒の被覆
- ② 触媒粒子同士の繋がり
- ③ ガス拡散経路の確保



## カソード触媒層作製

触媒・アイオノマーを溶媒(低級アルコールや水)に分散させた触媒インクを塗布・乾燥

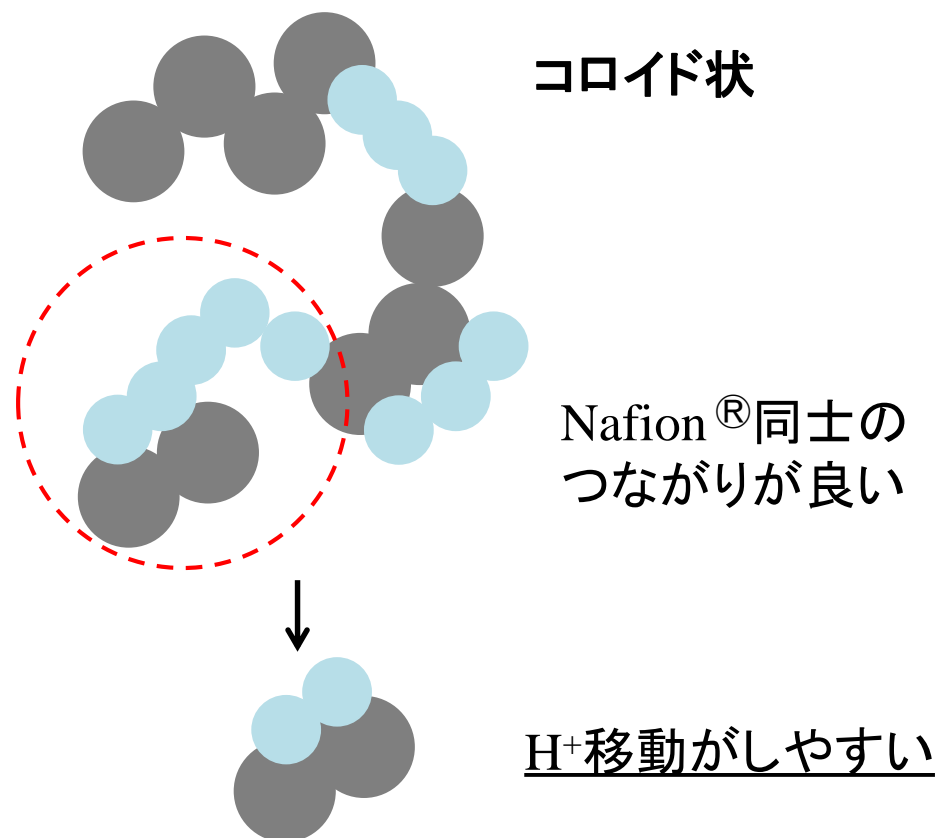
- ・触媒粒子・アイオノマーの分散状態
- ・アイオノマーと触媒粒子凝集体の形成
- ・塗布乾燥した際の構造

触媒層構造形成には触媒インクの調製条件が重要

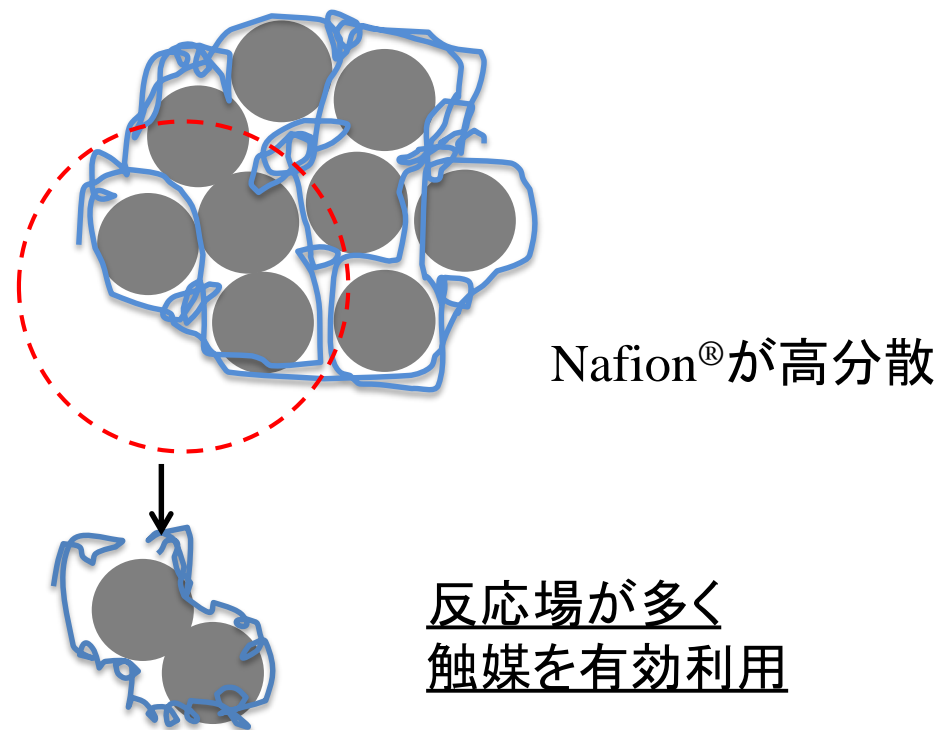
# 誘電率が触媒インクの性状に与える影響

誘電率  $\epsilon$  の違いでNafion<sup>®</sup>の形状が変わる

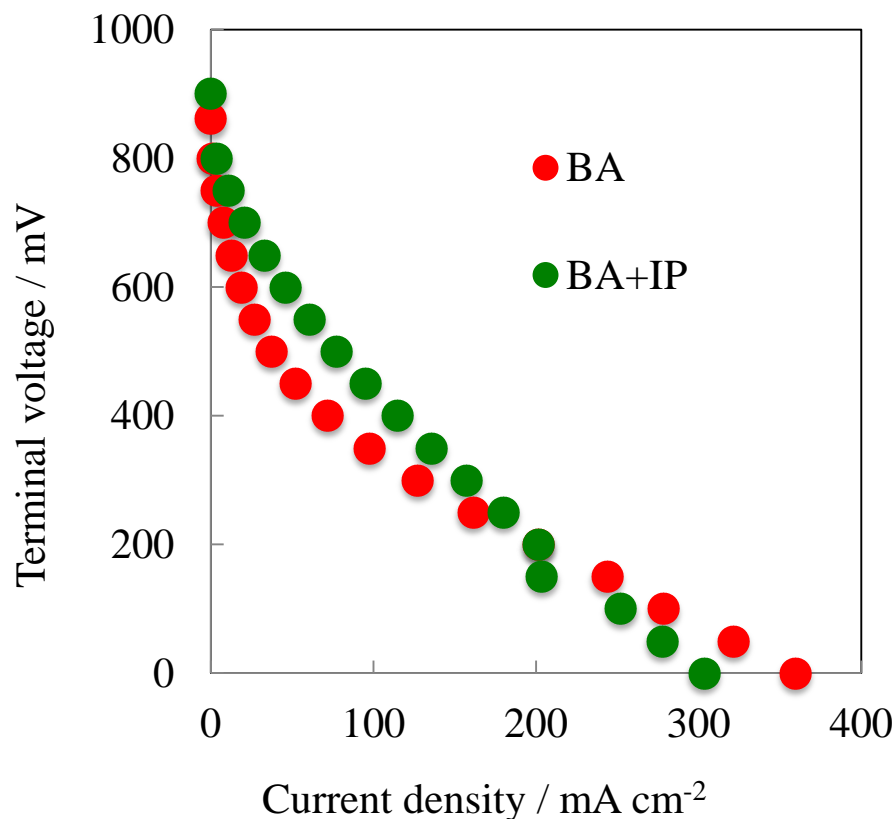
有機溶媒	酢酸ブチル (BA)	1-プロパノール (NP)
誘電率	$3 < \epsilon < 10$	$\epsilon > 10$
Nafion <sup>®</sup> の形状	コロイド状	溶液状



溶液状



# 発電特性 (溶媒の影響)



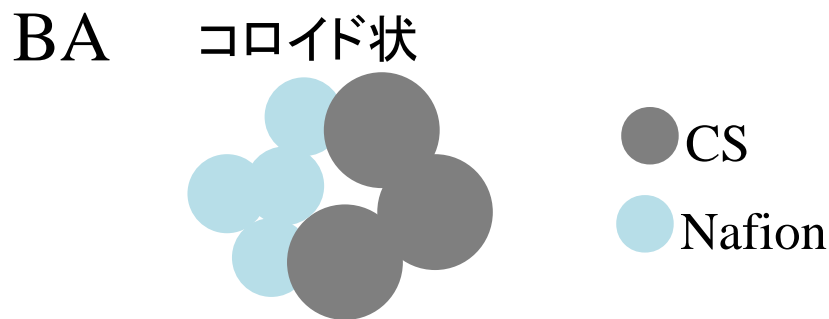
有機溶媒の違いによる性能評価

**BA単独 vs BA+NP**

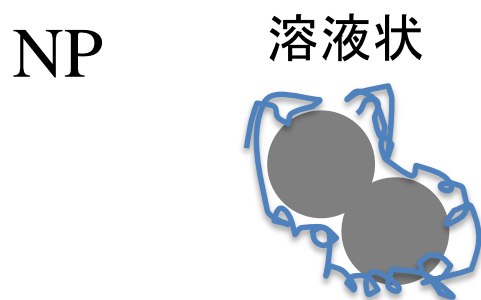
◆ 高電流密度域で性能が逆転



高電流密度域と低電流密度域で  
効果を発揮する溶媒が違う可能性



Nafion<sup>®</sup>同士のつながりが良い構造  
高電流密度域で有効



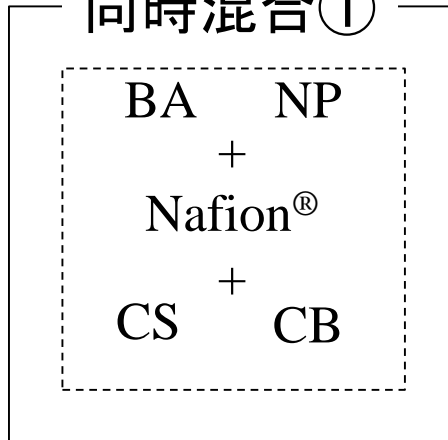
Nafion<sup>®</sup>が被覆された構造  
低電流密度域で有効

両方が有効に作用するように  
混合方法を変更

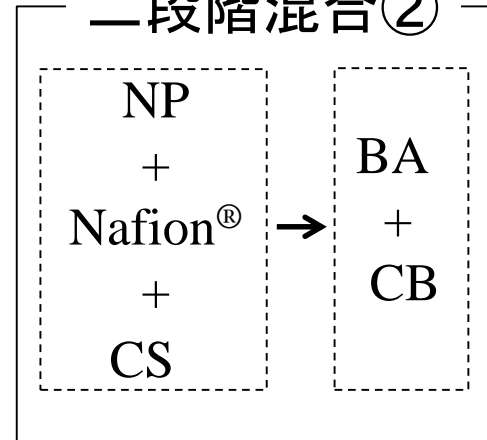
# 発電特性(インク混合方法の影響)

## BAとNP混合方法

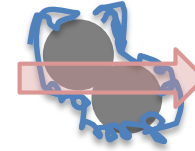
### 同時混合①



### 二段階混合②

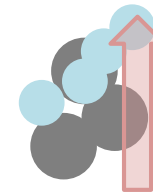


CSにNafion®を被覆させる

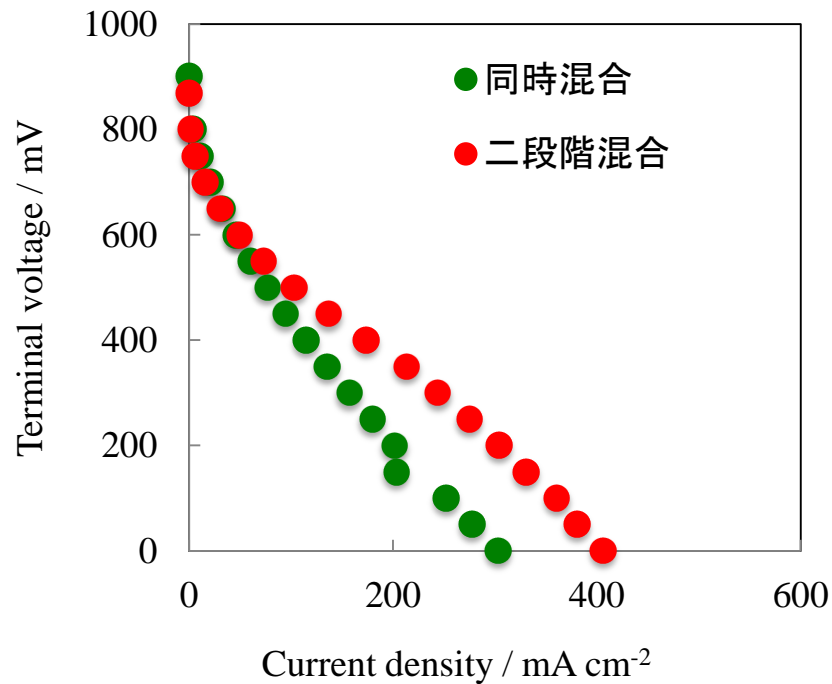


粒子近傍に  
反応場を増やす

Nafion® 同士のつながりを良くする

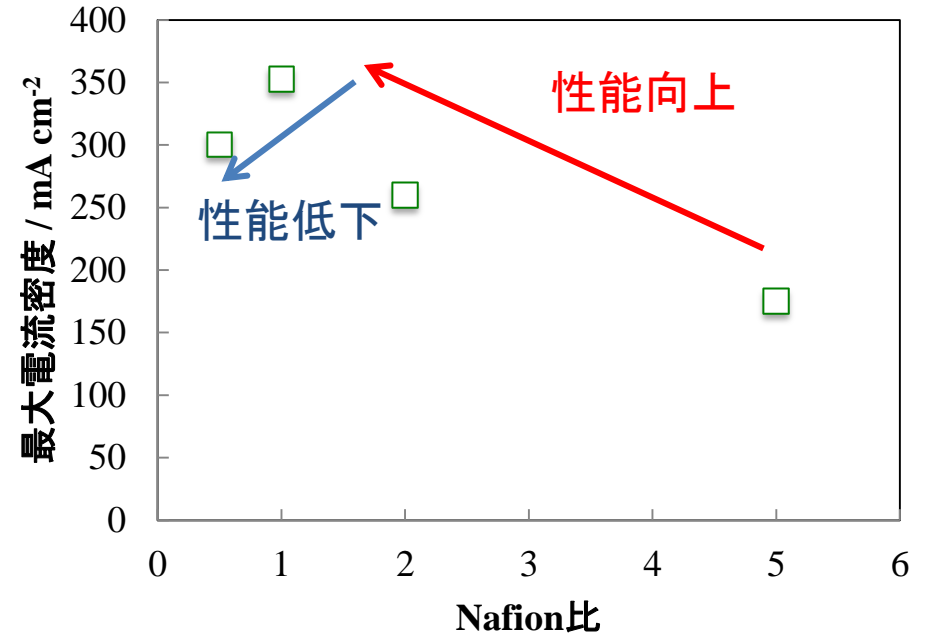
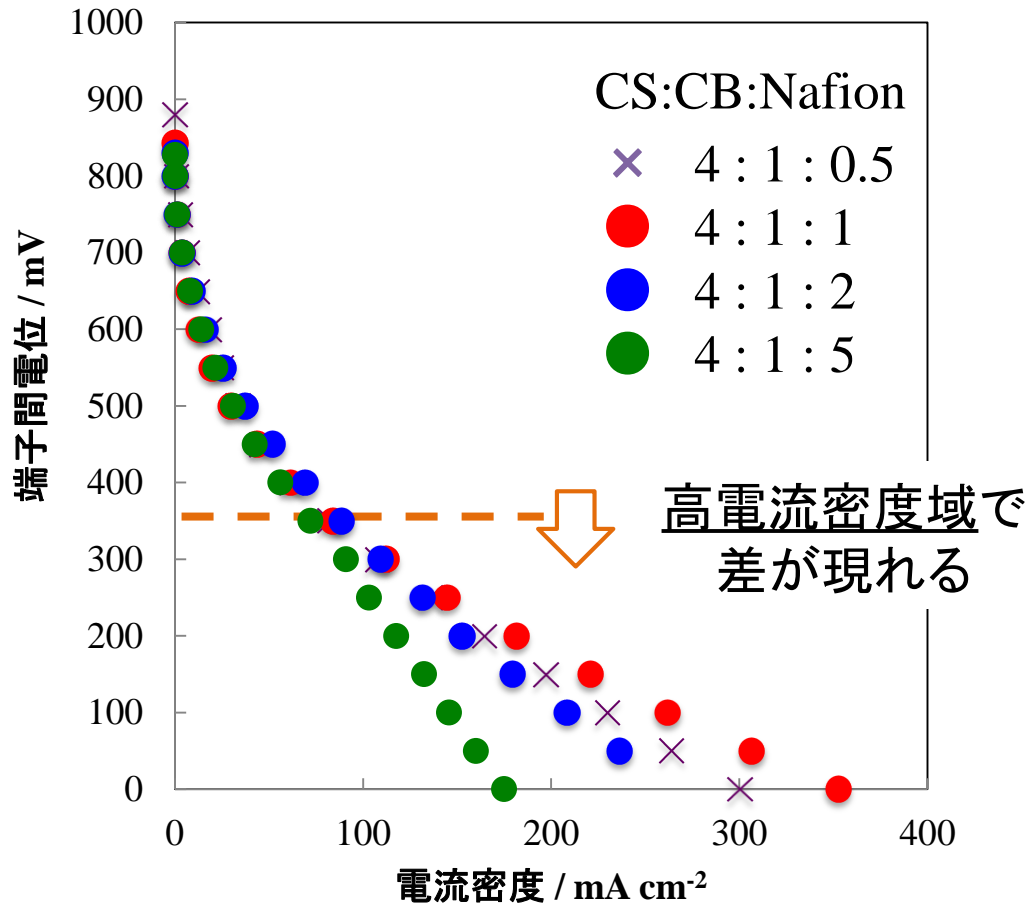


膜厚方向に  
反応場を増やす



二段階混合により  
最大電流密度が増加

# 発電特性(アイオノマー混合比の影響)

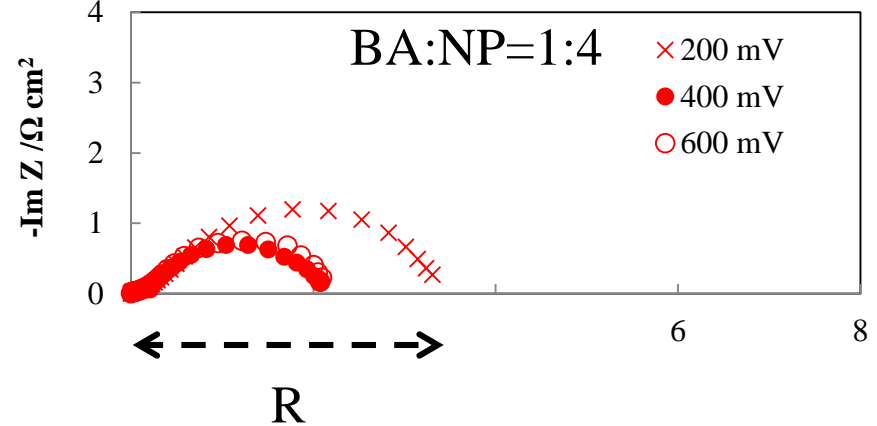
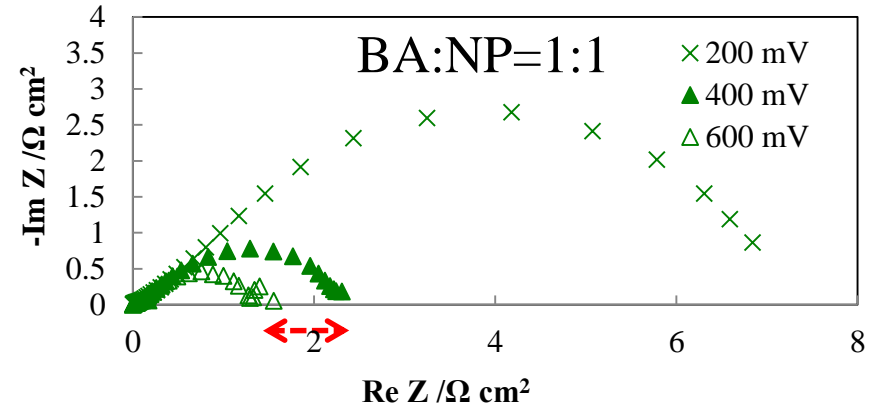
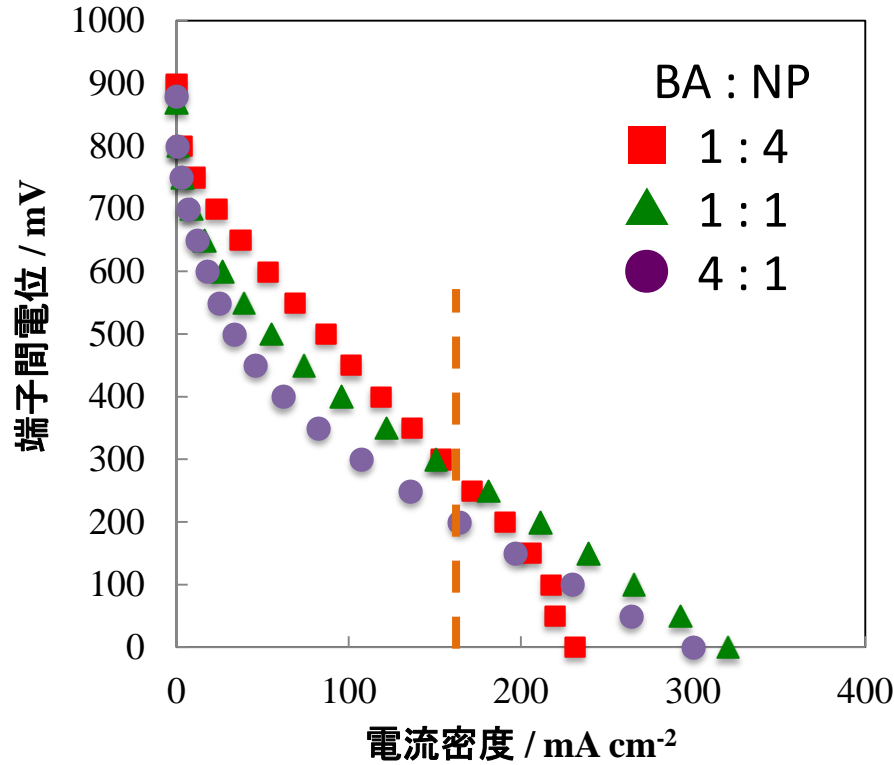


Nafion<sup>®</sup>比を減らすと  
性能は向上するが、0.5では低下



# 発電特性(溶媒の混合比)

インピーダンス測定



低電流密度域

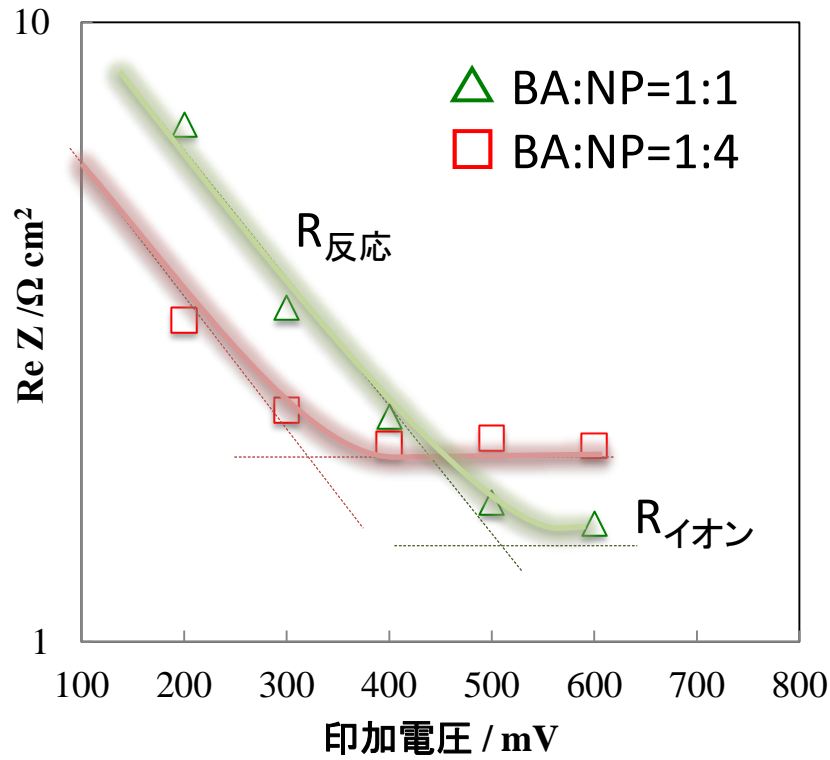
高電流密度域

高いNP比  
有効に作用

高いBA比  
有効に作用

電圧をかけても過電圧に差がない

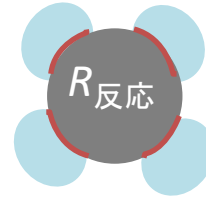
反応に起因する  
界面抵抗が小さくなっている



BA:NP=1:1

BA:NP=1:4

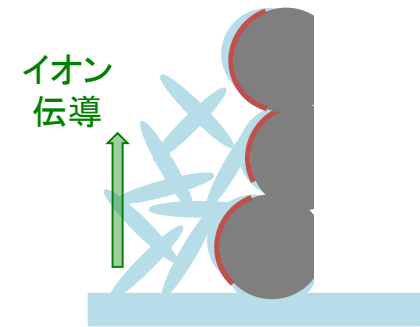
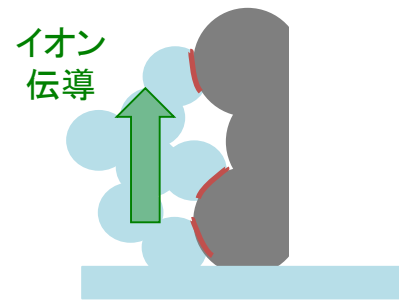
低電流  
 $R_{\text{反応}}$  大  $R_{\text{反応}}$  支配的  $R_{\text{反応}}$  小



Nafion®被覆  
不十分

Nafion®被覆  
良好

高電流  
 $R_{\text{イオン}}$  小  $R_{\text{イオン}}$  支配的  $R_{\text{イオン}}$  大



イオン伝導体の  
繋がりが良い

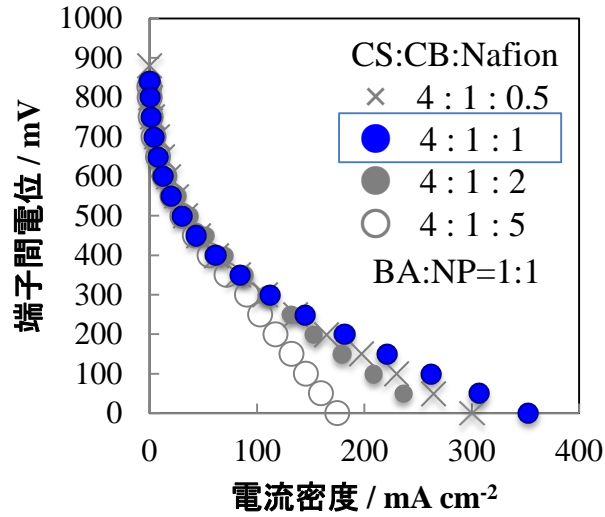
イオン伝導体の  
繋がりが悪い

低電流密度域と高電流密度域で  
支配的な過程が入れ替わる

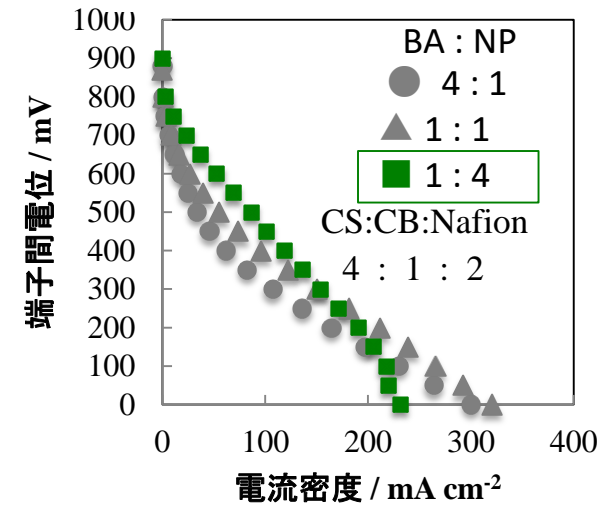
$R_{\text{反応}}$  : 反応に起因した抵抗  
電圧に依存

$R_{\text{イオン}}$  : 膜厚方向に起因する抵抗  
電圧に依存しない

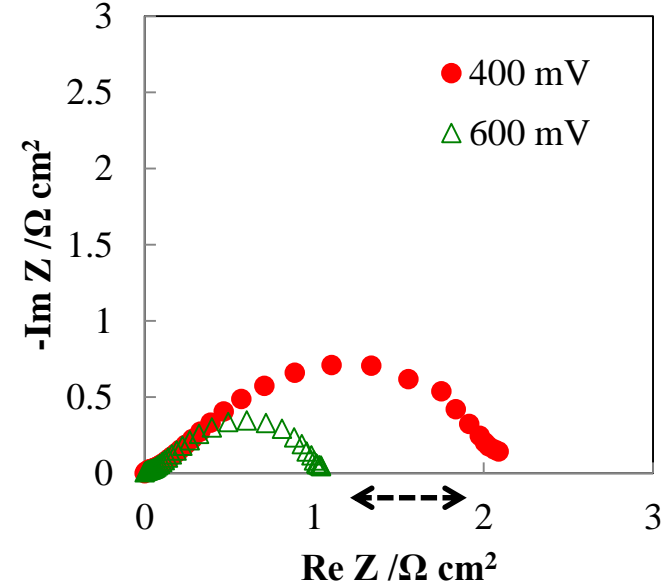
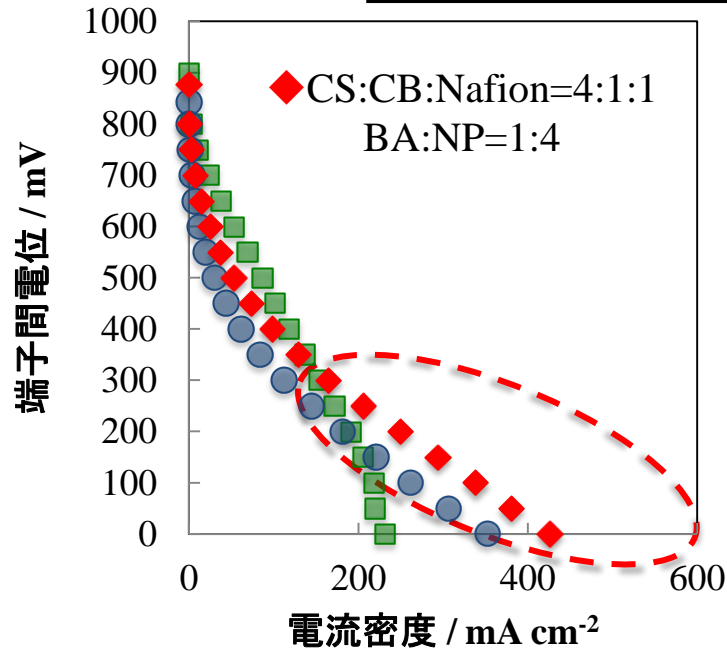
◆ Nafion® 混合比



◆ BAとNPの混合比



**Nafion®を減らしNPを多くした触媒を作製**

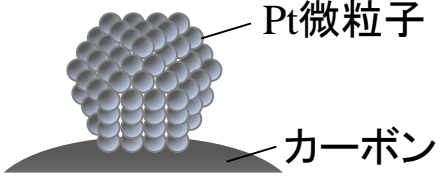
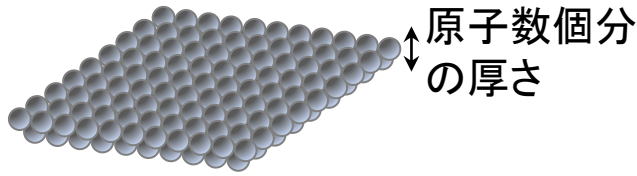
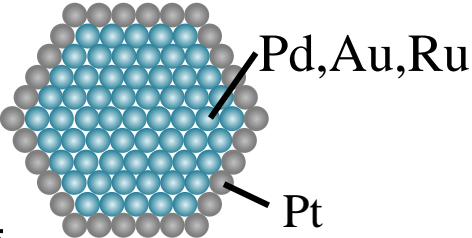
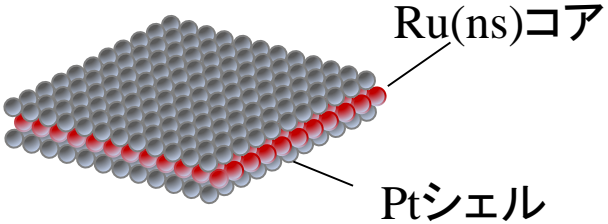


高電流密度域で性能が向上

過電圧に差

**Nafion®を減らしNPを多くしたことで性能は向上**

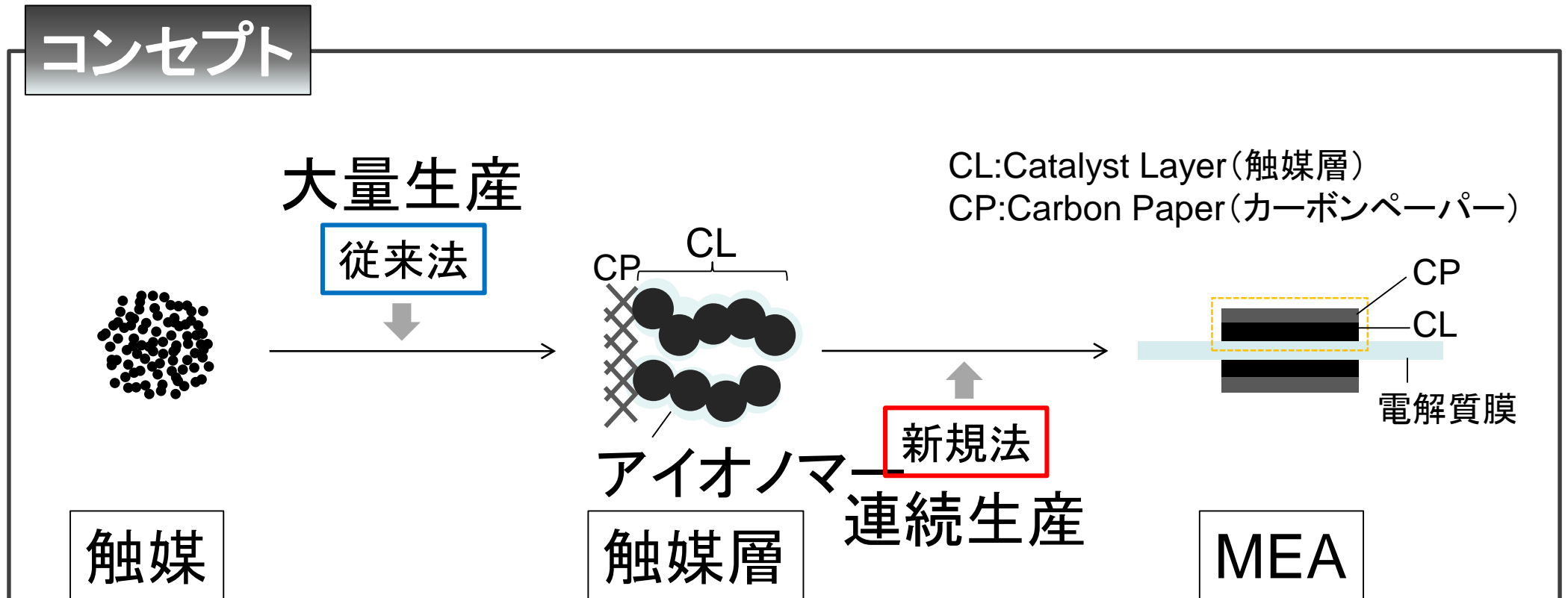
# 低白金触媒

Pt/Cの微粒子化	Pt(ns) ナノシート触媒
 <p>Pt微粒子 カーボン</p> <p>内部原子が存在→利用率: <b>低</b></p> <p>耐久性に課題</p>	 <p>原子数個分の厚さ</p> <p>内部原子がほぼ無い→ 利用率: <b>高</b> 比活性: <b>高</b></p> <p>・表面エネルギー: 小 → <b>高耐久性</b></p>
Pd@Pt/C (コアシェル触媒)	Ru@Pt(ns)
 <p>Pd, Au, Ru Pt</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・高Pt利用率</li> <li>・高ORR活性<sup>1)</sup> PdコアとPtの相互作用</li> <li>・高質量活性 Pt<sub>M</sub>/Pd/C Pt/Cの4~8倍<sup>2,3)</sup></li> </ul>	 <p>Ru(ns)コア Ptシェル</p> <p>コアとなる金属酸化物ナノシート →層状化合物の剥離により調製可能</p> <p>D. Takimoto <i>et al.</i>, <i>J. Catal.</i>, <b>345</b>, 207 (2017)</p>

# 新規電極作製コンセプト

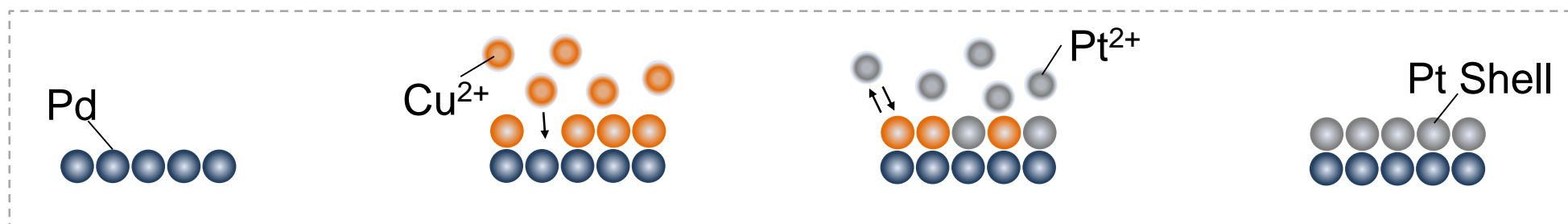
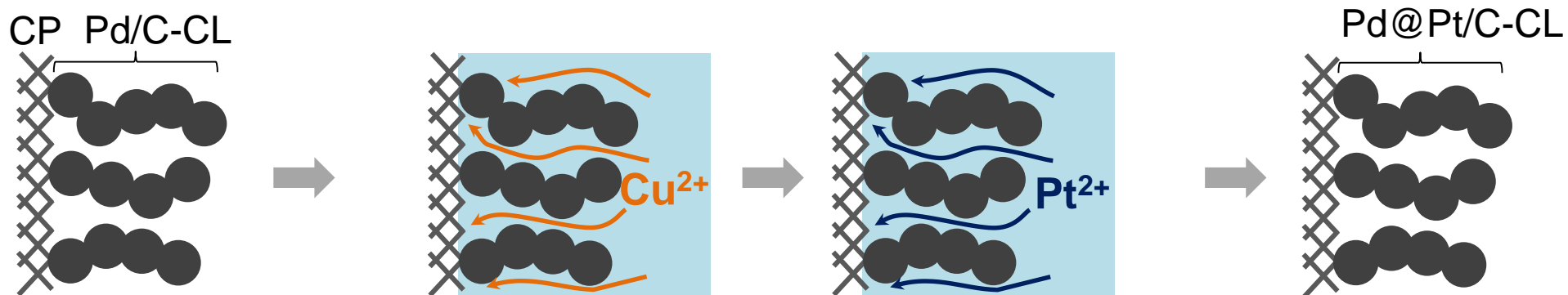
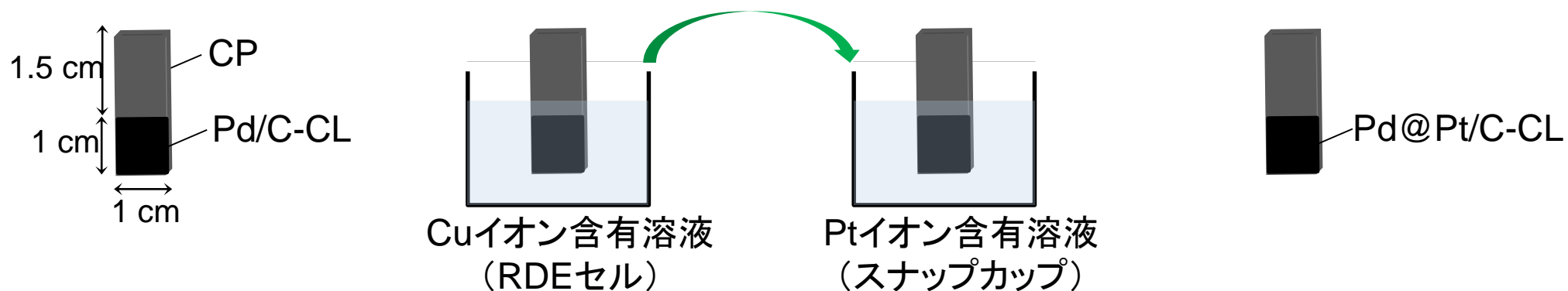
## 触媒層に対して直接UPDを利用して コアシェル化を行う新規製造法の確立

### コンセプト



実用的な製造法となる可能性

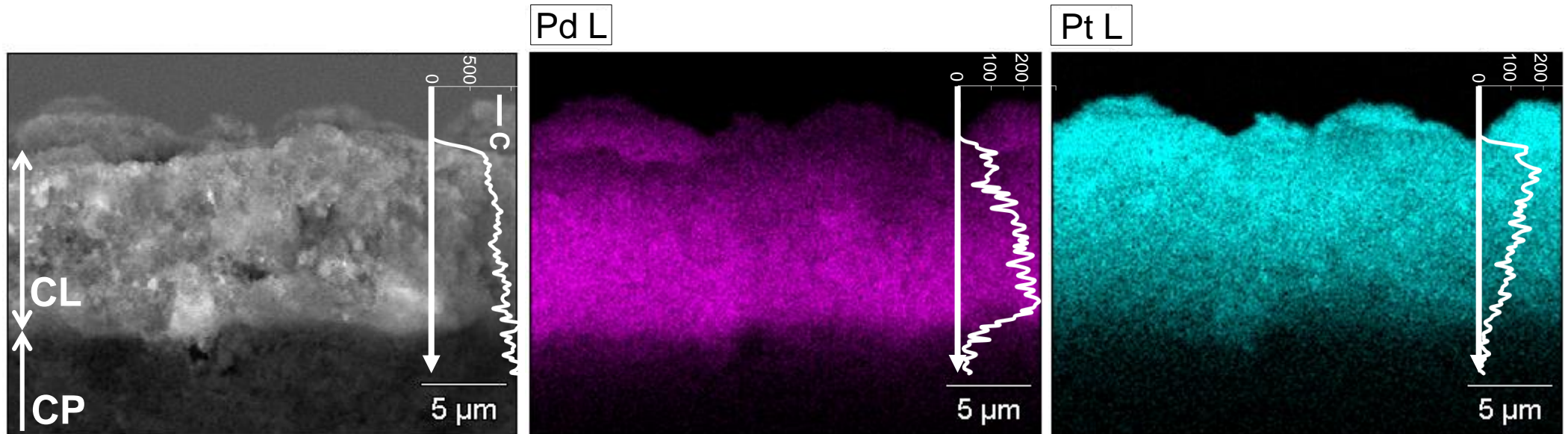
# 新規法によるコアシェル化の手順



Cu-UPD

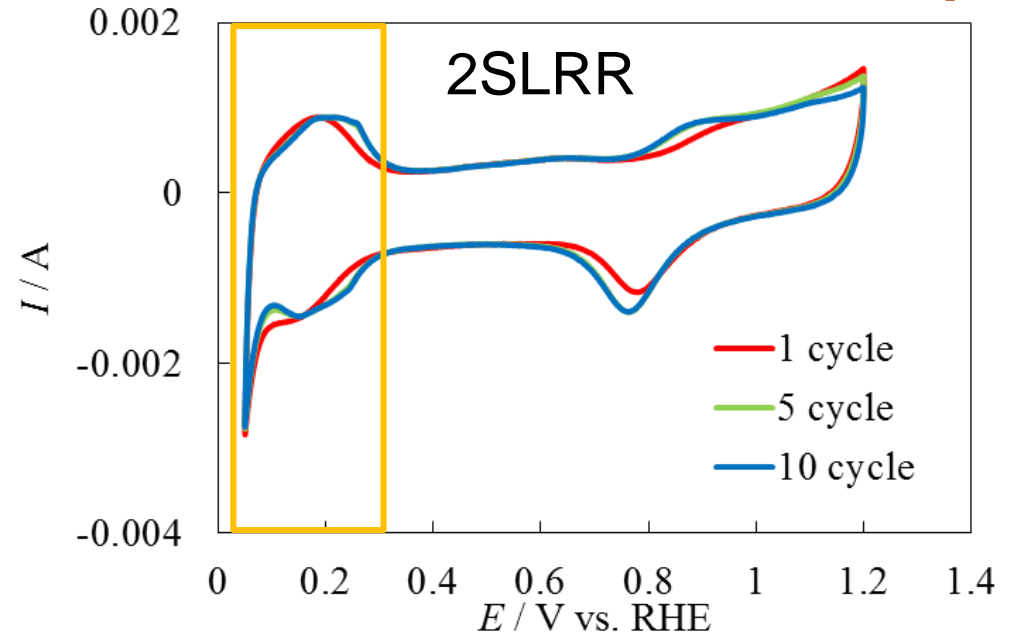
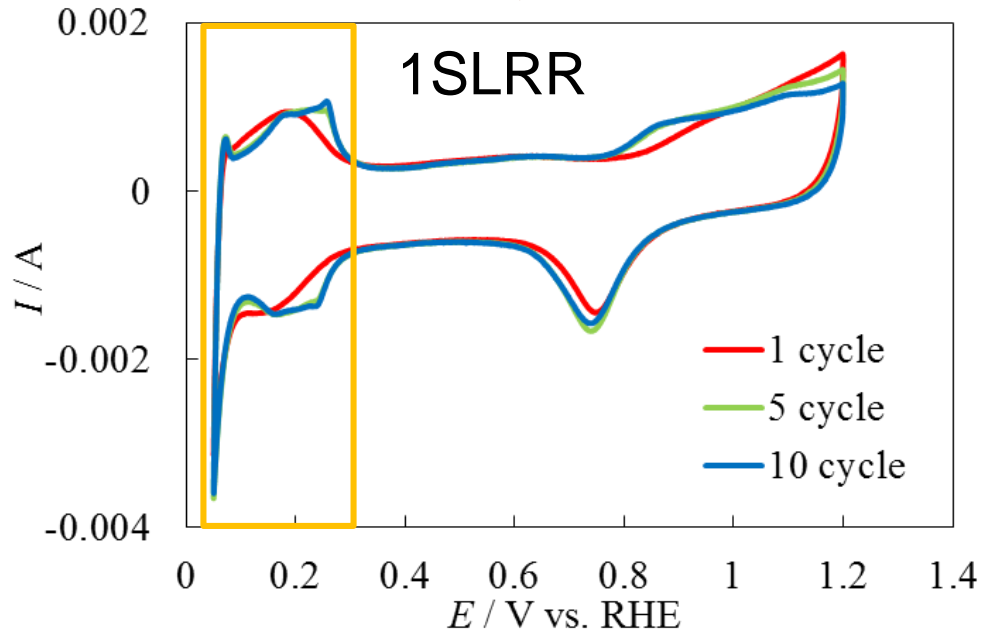
Cu/Pt置換

# コアシェル化した触媒層の断面EDX観察



- ・表面からCPとの接合面: Pd、Ptの分布が一致
  - ▶ 触媒層全体がコアシェル化
- ・触媒層内部: Pt濃度 低
  - ▶ 触媒層内にPtの分布差

# SLRRの回数がコアシェル化に及ぼす影響



【水素吸脱着のピーク形状 (0.05~0.30 V vs. RHE)】

1SLRR

2SLRR

Pt由来

1cycle

Pt由来

↓  
Pd由来

10cycle

↓  
一部Pd由来

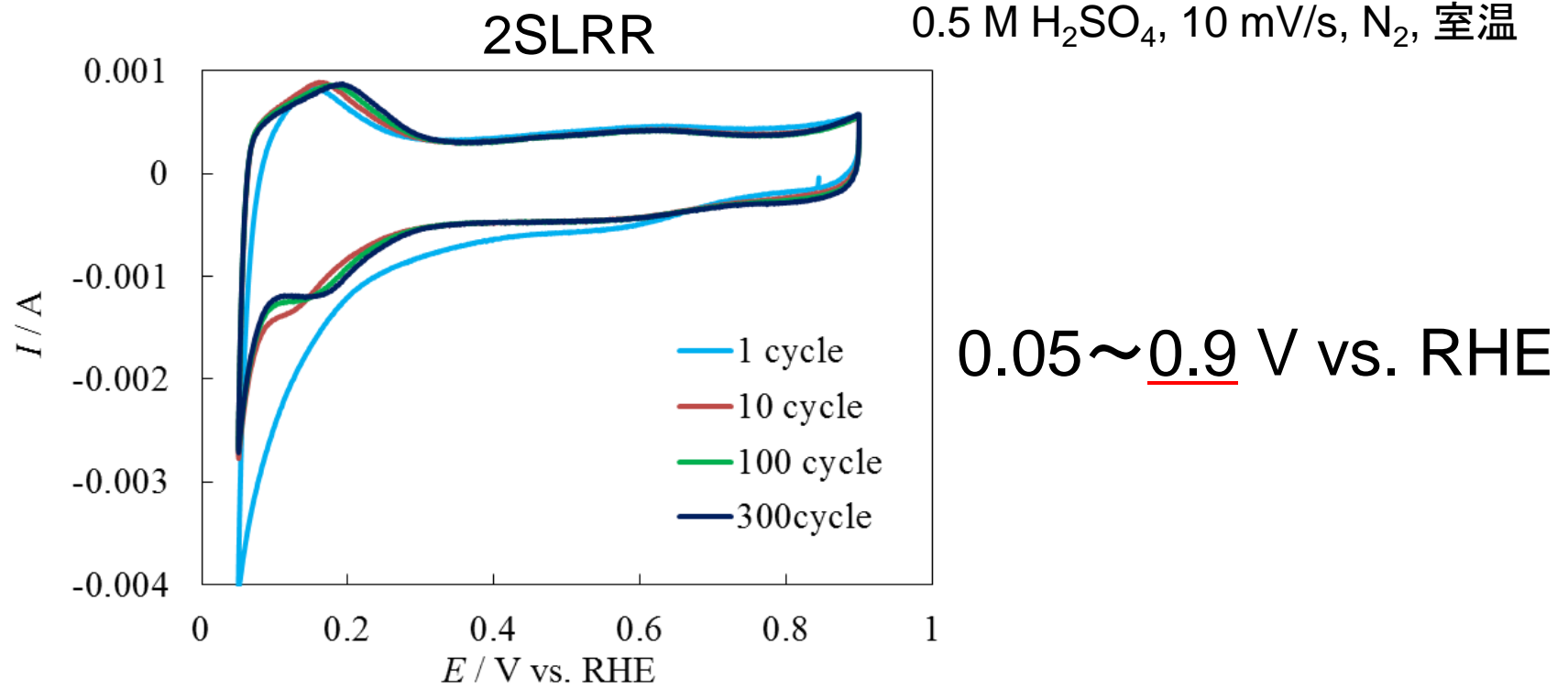
0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
10 mV/s, N<sub>2</sub>, 室温

▶ Pt被覆が不十分な可能性

通常より過酷な条件(0.05~1.2 V vs. RHE)でPtが溶解した可能性



# SLRRの回数がコアシェル化に及ぼす影響



## ピーク形状

Pd特有の尖ったピーク: なし

## ピーク位置

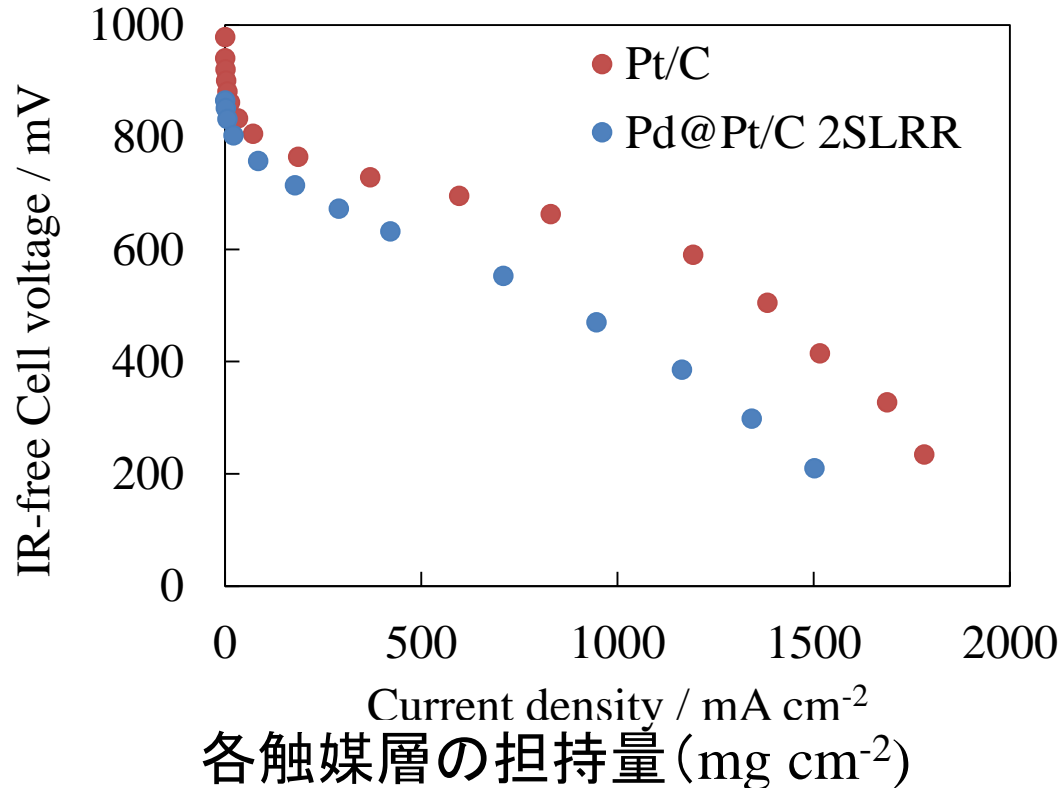
サイクル数の増加と共に右にシフト

▶ Pd由来の形状に近づいた

実際の耐久試験: 数万サイクル ↔ 本実験: 300サイクルまで

今後、Ptシェルの被覆率や安定性は要検討

# 新規法で作製した電池の発電特性



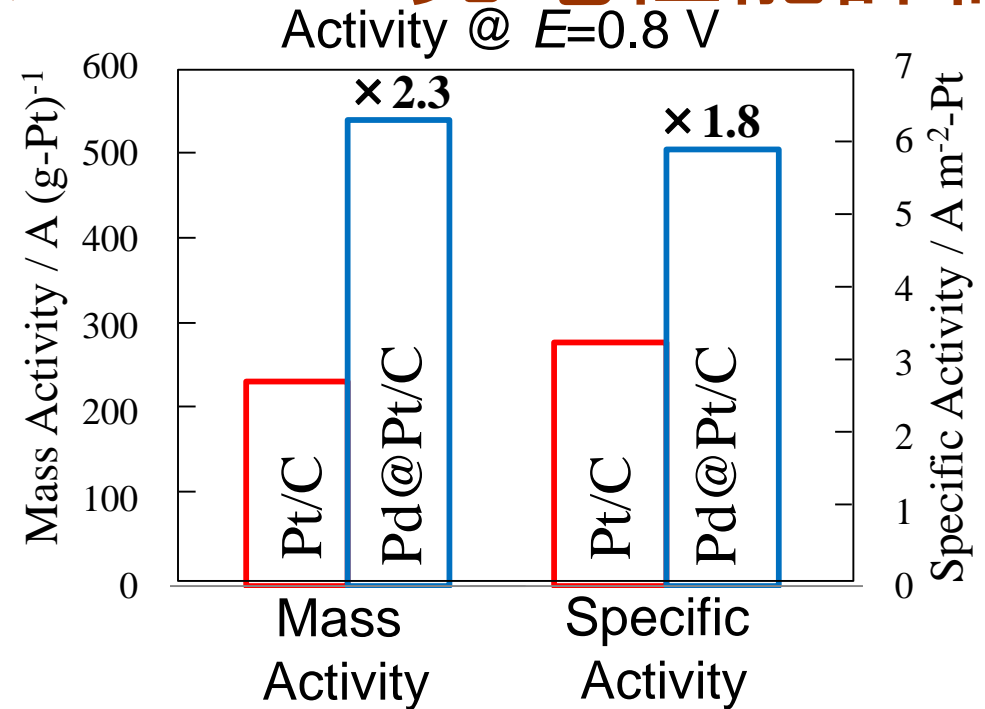
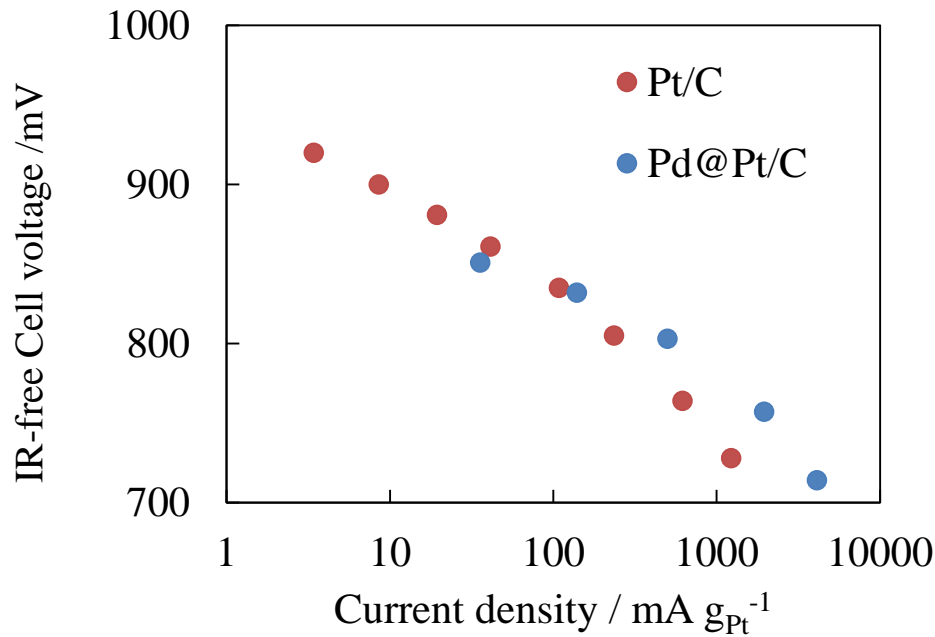
作動温度: 80 °C  
 Anode: H<sub>2</sub> 200 ccm  
 (100 %RH)  
 Cathode: Air 950 ccm  
 (100 %RH)

	Pt/C	=	Pd@Pt/C
カーボン	0.34	=	0.34
Pd	—		0.15
<b>Pt</b>	<b>0.30</b>	<b>≫</b>	<b>0.04</b>

カーボン担持量  
(膜厚)を揃えた

Ptの質量あたりで活性を比較する必要

# Pd@Pt/C触媒層を用いたMEAの発電性能評価



## Pd@Pt/C

・質量活性: 2.3倍

・表面活性: 1.8倍

・ECSA (MEA): 約90 m<sup>2</sup>/g-Pt  
既報: 70 m<sup>2</sup>/g-Pt (Khateeb et al.)<sup>5)</sup>

▶ 従来法と同等のレベルでコアシェル化に成功

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、反応場が小さいことによる低い生産速度の改良に成功した。
- 従来は、電極と接した触媒しか反応しないため生産速度が限られていたが、触媒層形成後に反応させることで反応場が3次元的に分布し、生産速度の向上が見込まれる。

# 想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、電極の連続生産に適用することで生産速度向上のメリットが大きいと考えられる。
- 燃料電池以外にも、コアシェル構造をもつ触媒の触媒層作製の生産速度向上に効果が得られることも期待される。

# 実用化に向けた課題

- 触媒層作製後のコアシェル化反応について高性能化が可能なところまで開発済み。しかし、実際のプロセスへの展開が未解決である。
- 今後、被覆の均一化について実験データを取得し、コアシェル化反応のメカニズムの解析を行っていく。
- 実用化に向けて、実験室スケールからパイロットスケールまでスケールアップできるよう技術を確立する必要もあり。

## 企業への期待

- 実験室レベルのコアシェル化触媒の生産速度向上については、既存のメッキ技術の応用により克服できると考えている。
- メッキの技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、コアシェル触媒を開発中の企業、電池・燃料電池分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：電極触媒層及びその形成方法並びに  
電極触媒層形成用インクの製造方法
- 公開番号 : 2018-137184
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 福長 博
  
- 発明の名称：コアシェル構造型触媒層の製造方法
- 出願番号 : 2018-030220
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 福長 博、杉本 渉



# お問い合わせ先

株式会社信州TLO



**T E L 0268-25-5181**

**F A X 0268-25-5188**

**e-mail [info@shinshu-tlo.co.jp](mailto:info@shinshu-tlo.co.jp)**

# 謝辞

本研究の一部は、NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発/普及拡大化基盤技術開発/カソード高機能化に資する相界面設計」の助成を受けて実施されました。

関係者各位に感謝申し上げます。