

高性能・高耐久な担体フリー・ナノ粒子 連結触媒：燃料電池・水電解への展開

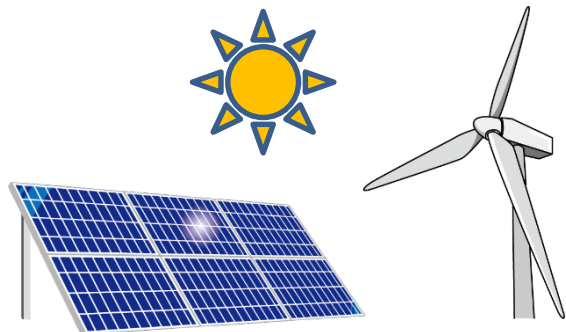
東京工業大学 科学技術創成研究院

准教授 田巻 孝敬

tamaki.t.aa@m.titech.ac.jp

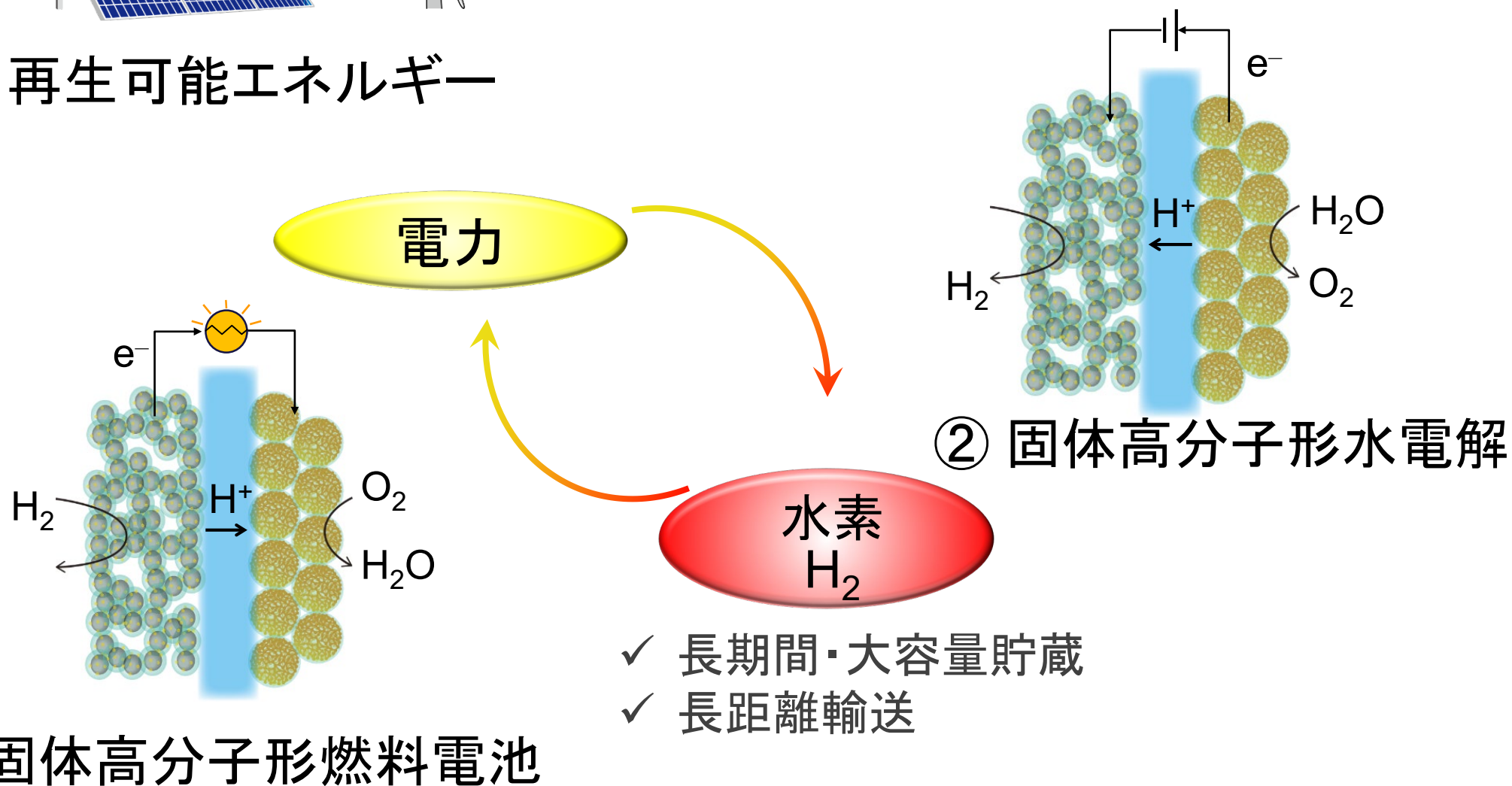
2019年11月19日

研究背景



再生可能エネルギー

- ・海外の再生可能エネルギー
急激に価格低下
太陽電池, 風力発電 ¥4/kWh~



① 固体高分子形燃料電池

② 固体高分子形水電解

従来技術の課題

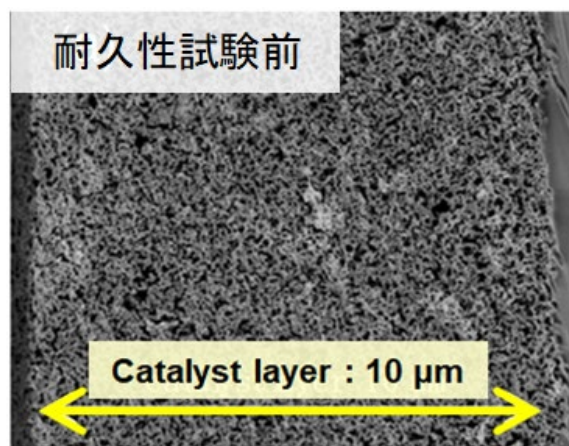
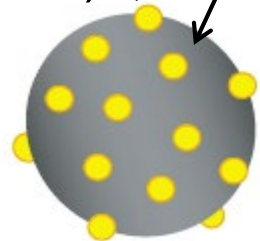
① 固体高分子形燃料電池: 酸素還元極 (O₂ reduction reaction: ORR)

起動停止に伴う**カーボン担体腐食** (~1.5 Vの高電位が印加)

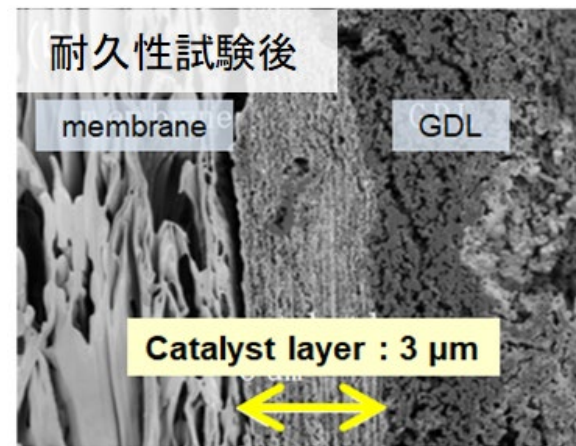
C.A. Reiser et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** 723-732 (2005)
A. Ohma et al., *ECS transactions*, **41**, 775-784 (2011)

< 従来触媒 >

Ptナノ粒子 (3~5 nm) カーボン担体 (~30 nm)



起動停止
模擬試験
→



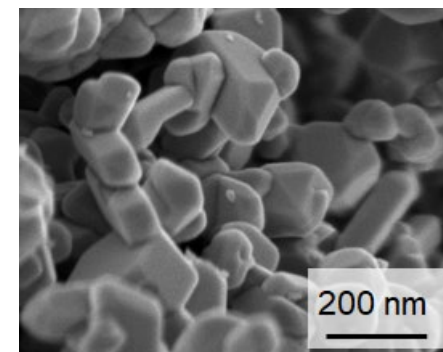
Y. Hashimasa et al., *ECS Trans.*, **50**, 723-732 (2012)

② 固体高分子形水電解: 酸素発生極 (O₂ evolution reaction: OER)

①より高電位 (通常操作で > 1.5 V)

高耐久な**導電性担体がない** = 市販触媒は大粒子・低表面積

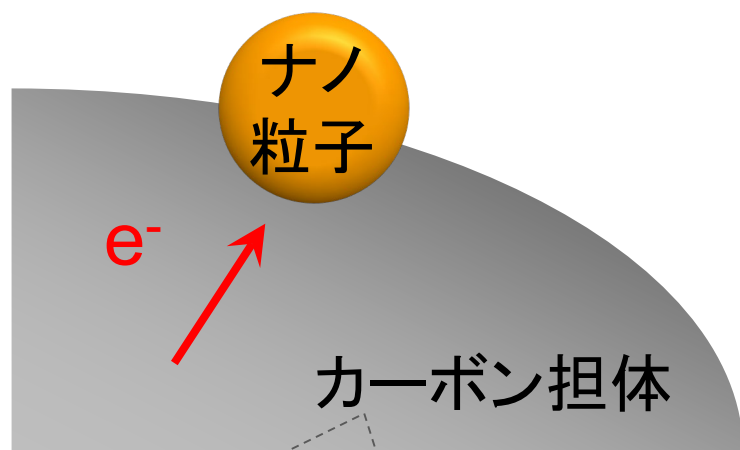
Ir / Ru 担持量: 大 ~ 2 mg/cm²



市販IrO₂

新技術の特徴

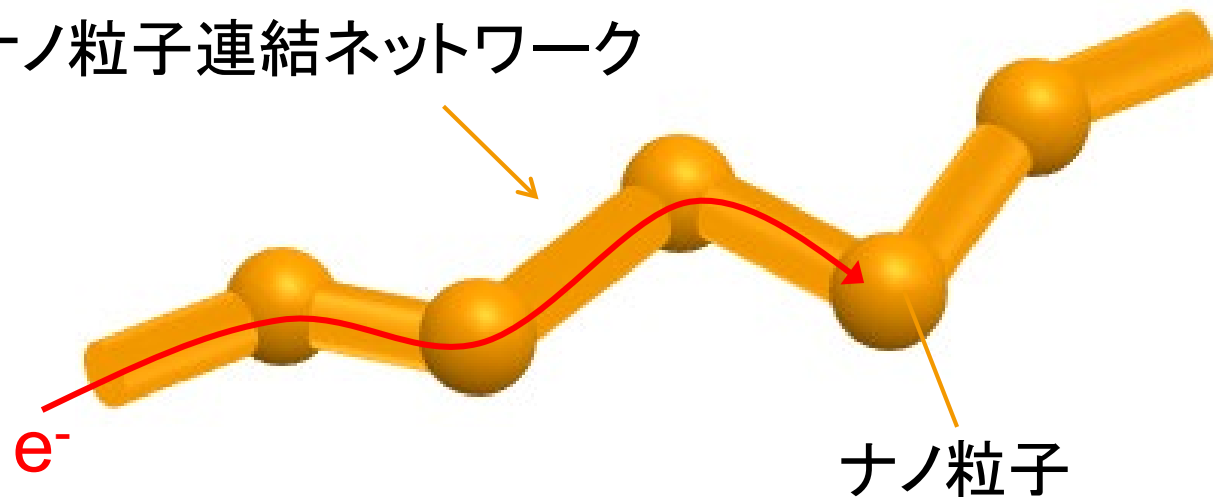
< 従来触媒 >



- 触媒粒子の高分散化
- 電子伝導
- △ 電極構造形成 (体積の大半を占有)
- × **カーボン腐食**

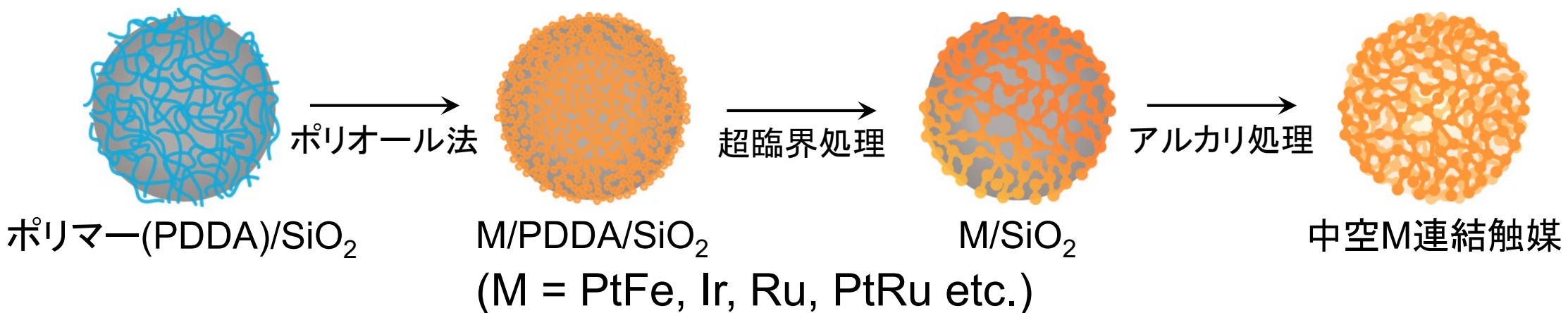
< ナノ粒子連結触媒 >

ナノ粒子連結ネットワーク

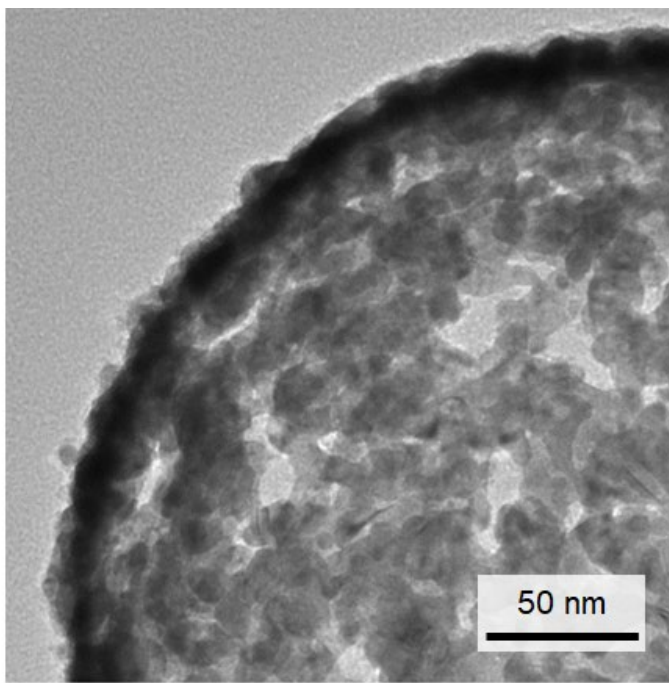
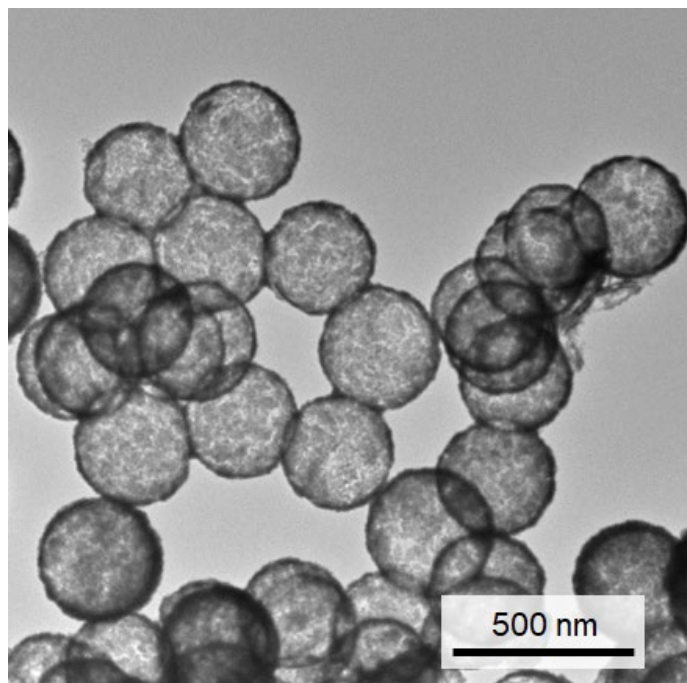


- **高表面積** (ナノサイズの維持)
- 電子伝導 (導電ネットワーク)
- 触媒層の薄膜化
- **担体フリー = 高耐久**
(担体由来の劣化無し)

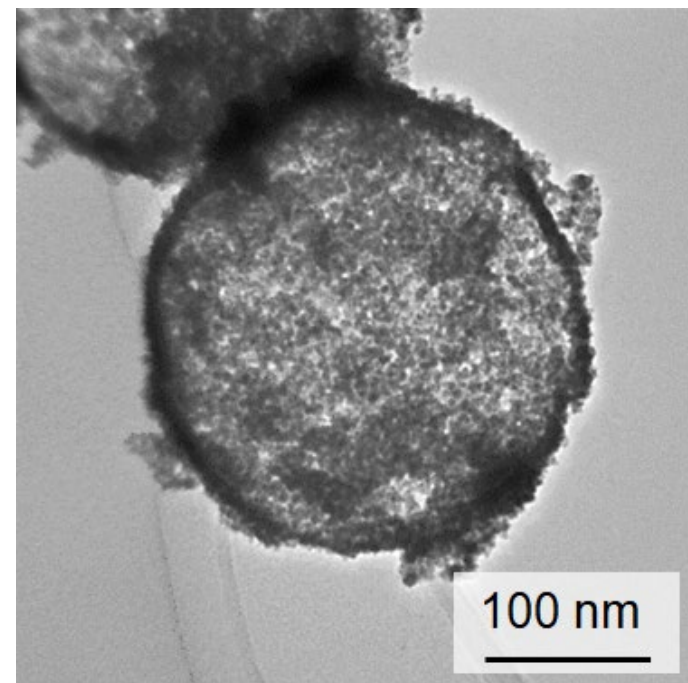
ナノ粒子連結触媒の製造



中空PtFeナノ粒子連結触媒

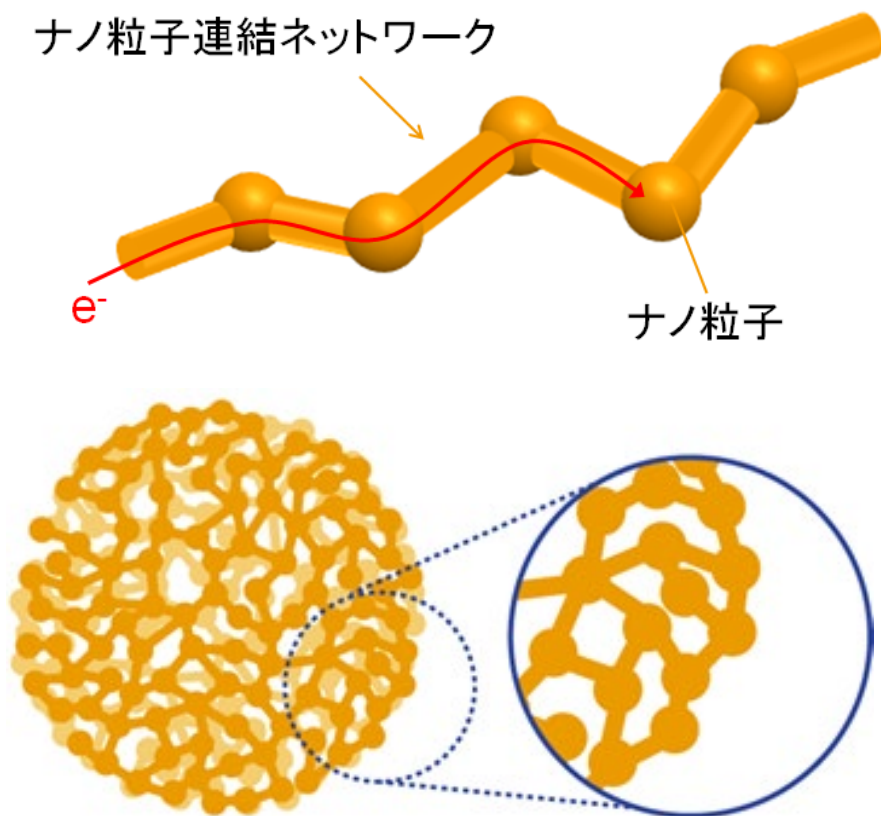


中空Irナノ粒子連結触媒



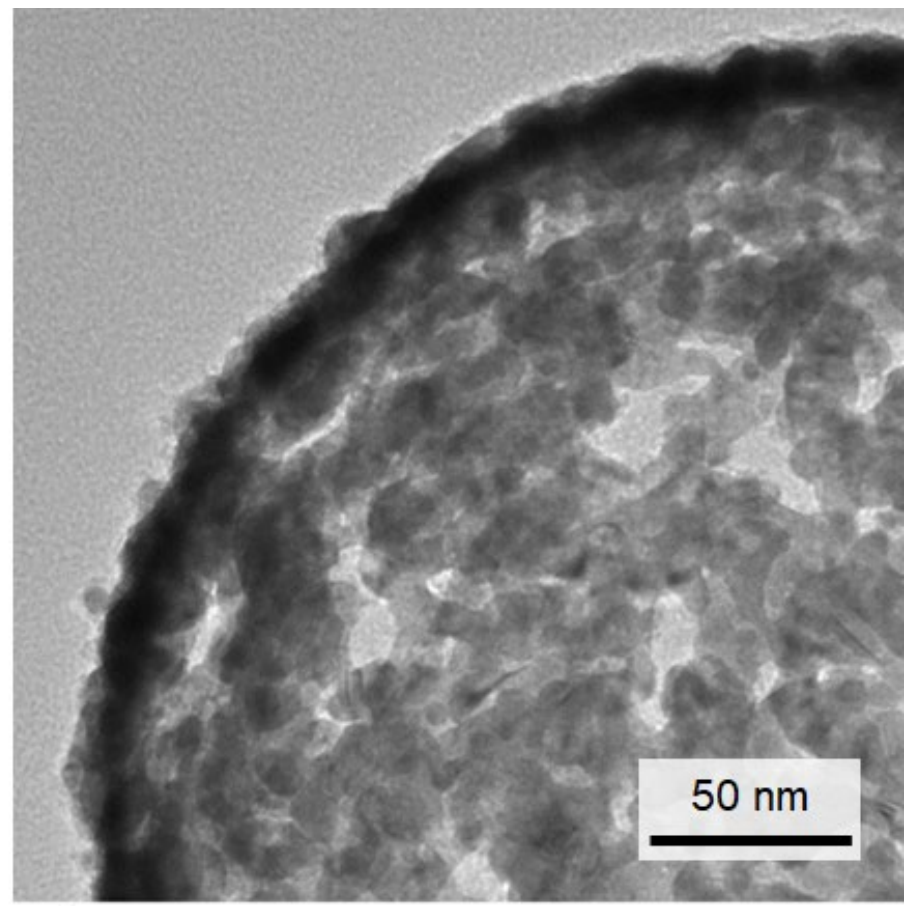
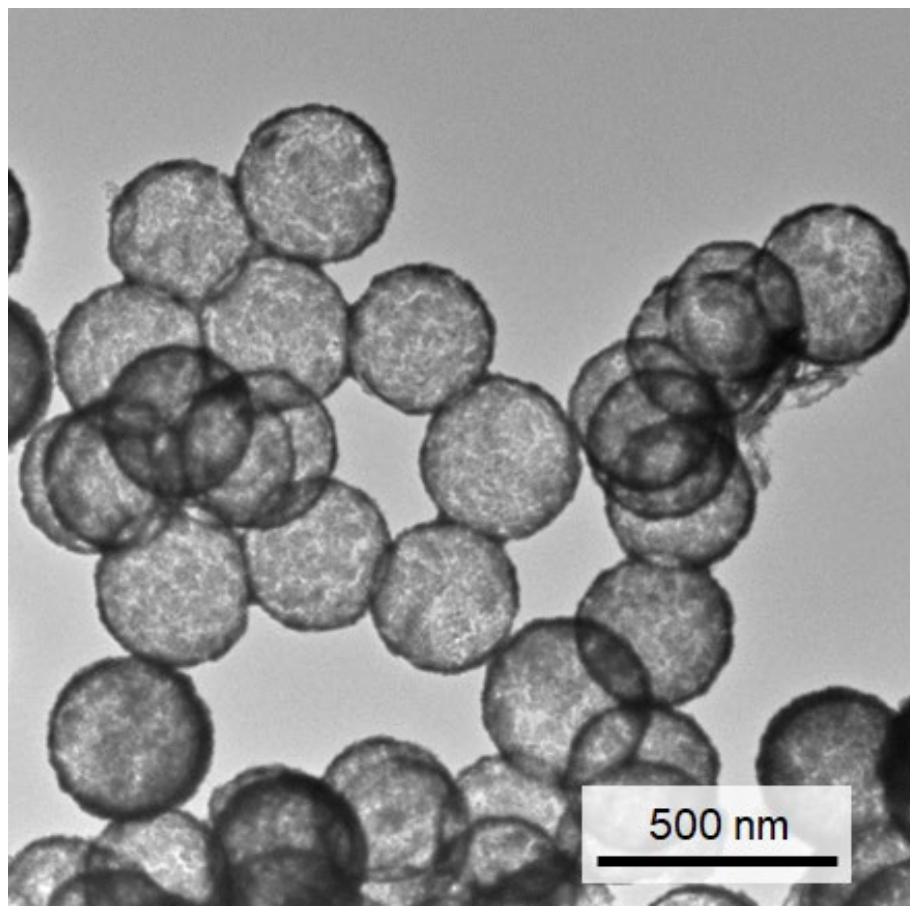
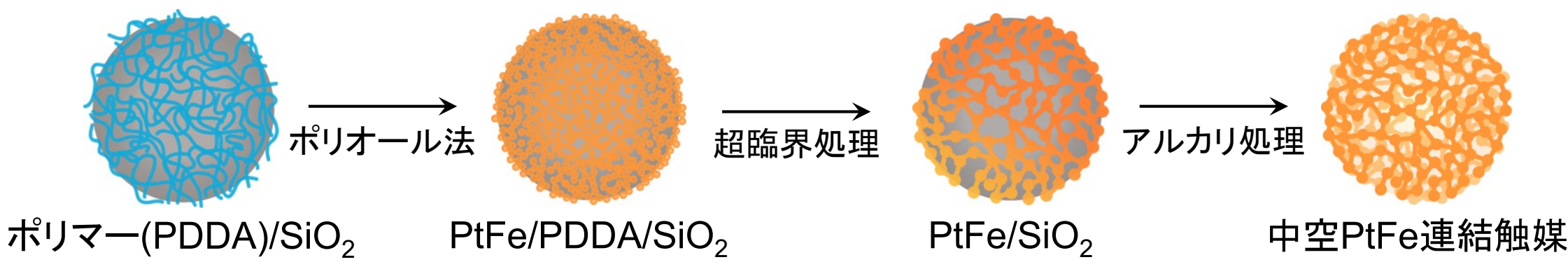
本日紹介するトピックス

< ナノ粒子連結触媒 >



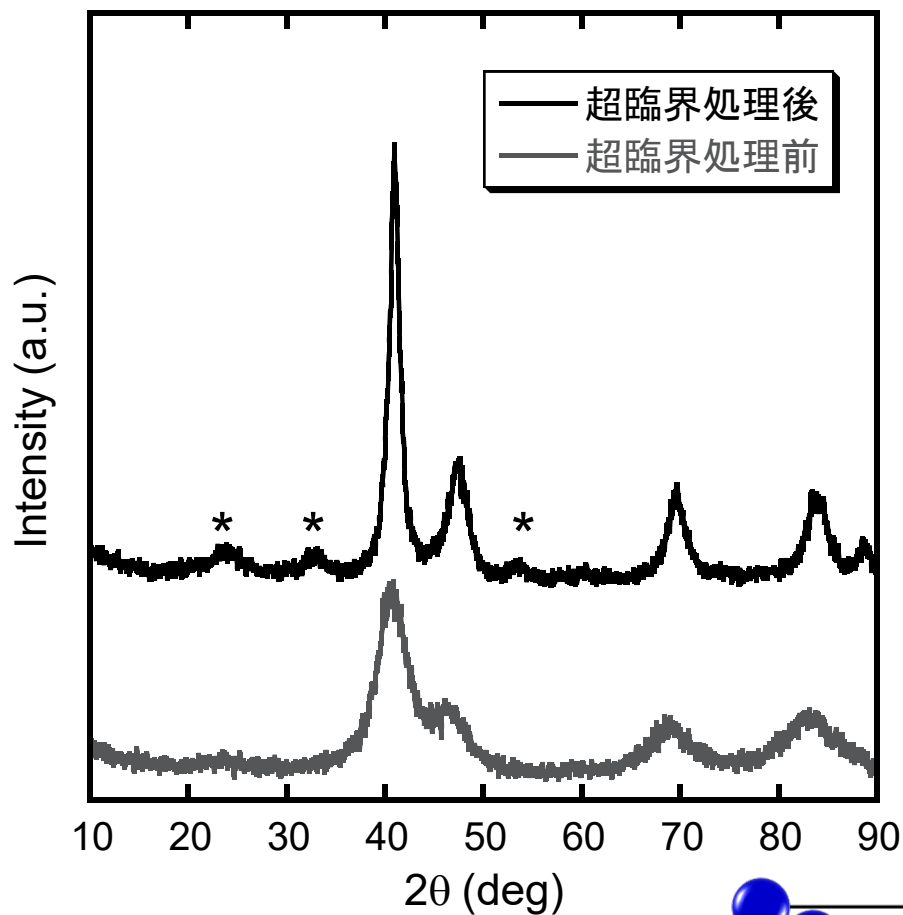
- ① 固体高分子形燃料電池: ORR
PtFeナノ粒子連結触媒
- ② 固体高分子形水電解: OER
Irナノ粒子連結触媒
- ③ 他金属種への展開
Ruナノ粒子連結触媒
- ④ 構造制御・簡易製造法
PtFeナノ粒子連結触媒の規則度制御

①-1 PtFeナノ粒子連結触媒

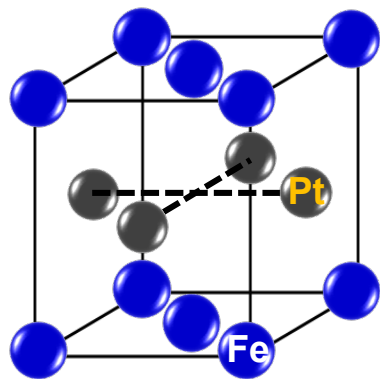


①-2 PtFeナノ粒子連結触媒: 構造

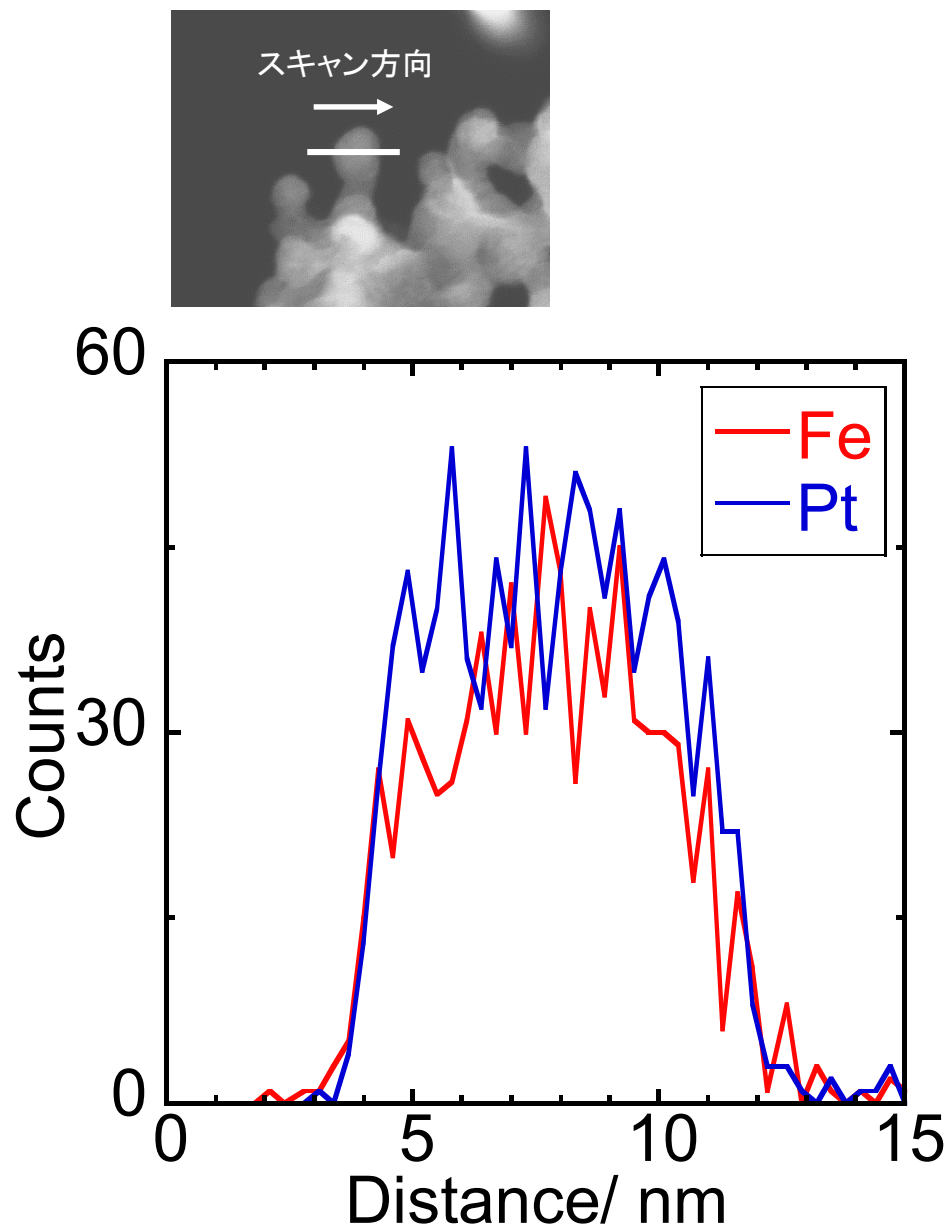
< XRD >



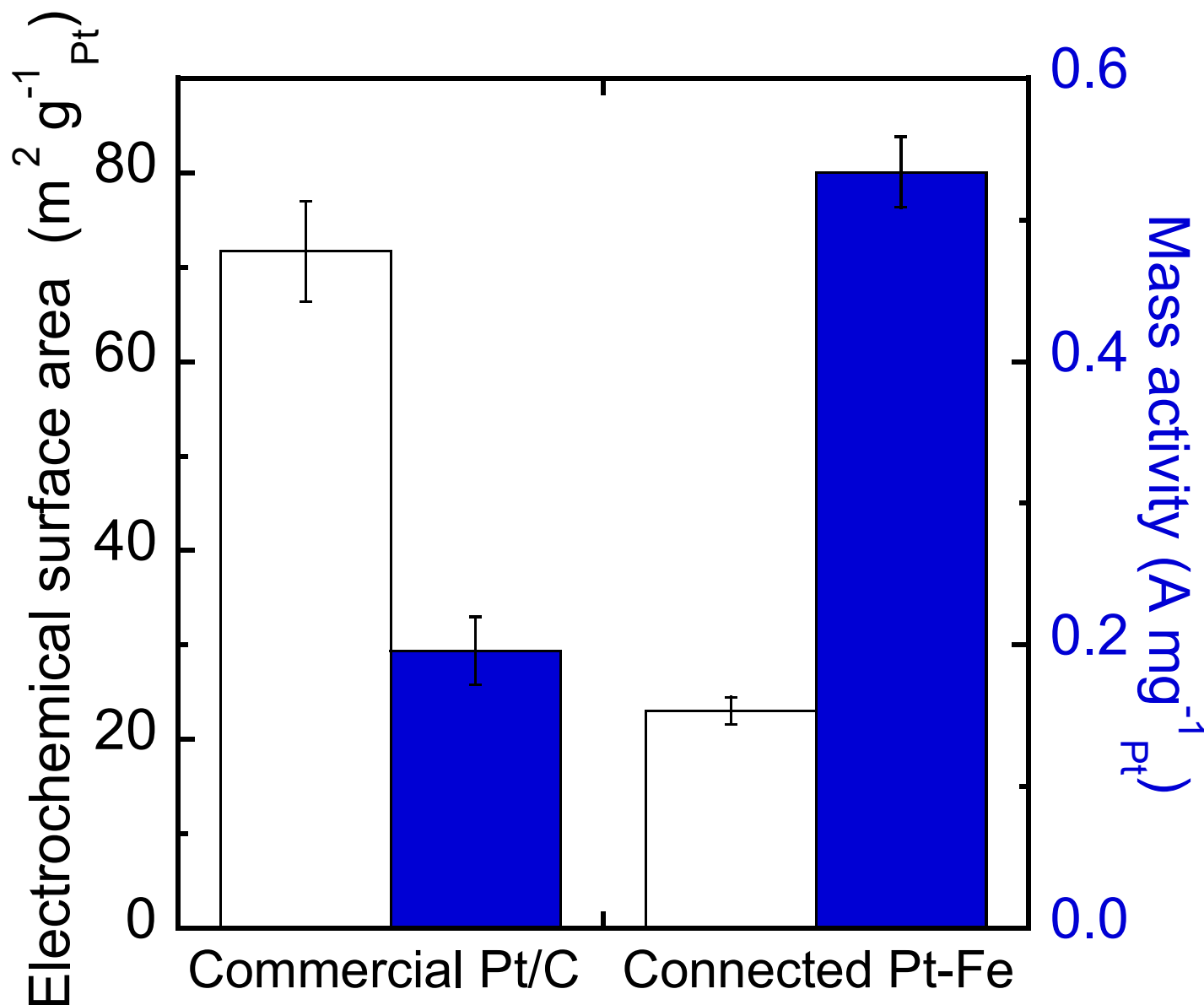
* 規則構造(fct)
由来のピーク



< STEM-EDX line scan >

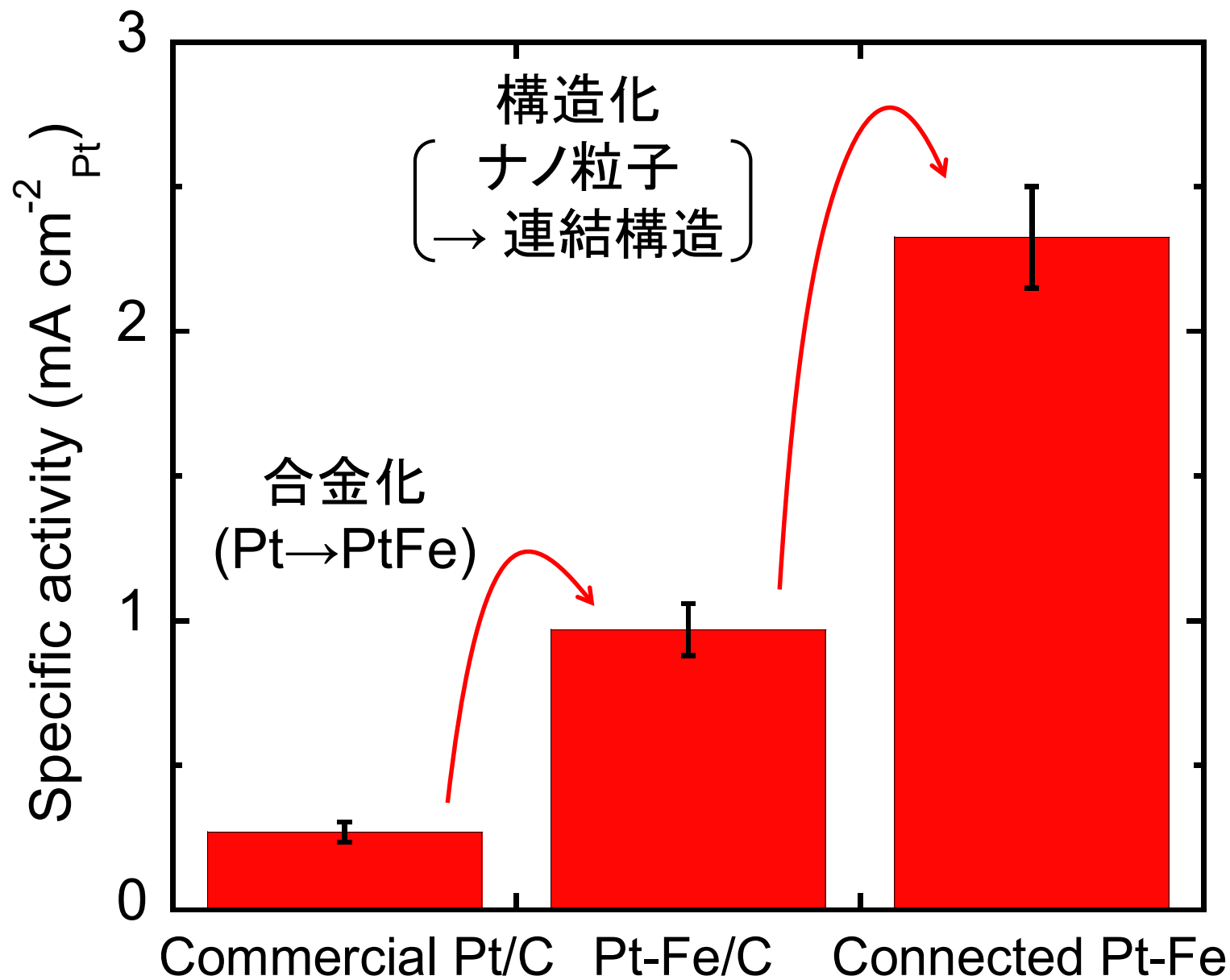


①-3 PtFeナノ粒子連結触媒: 活性1



表面積(ECSA)は市販触媒よりわずかに小さいが、高い質量活性

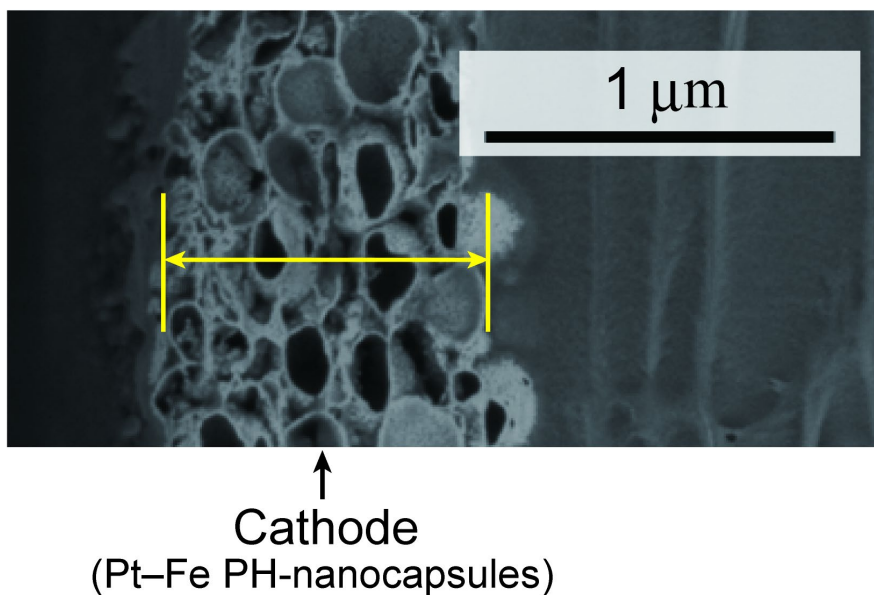
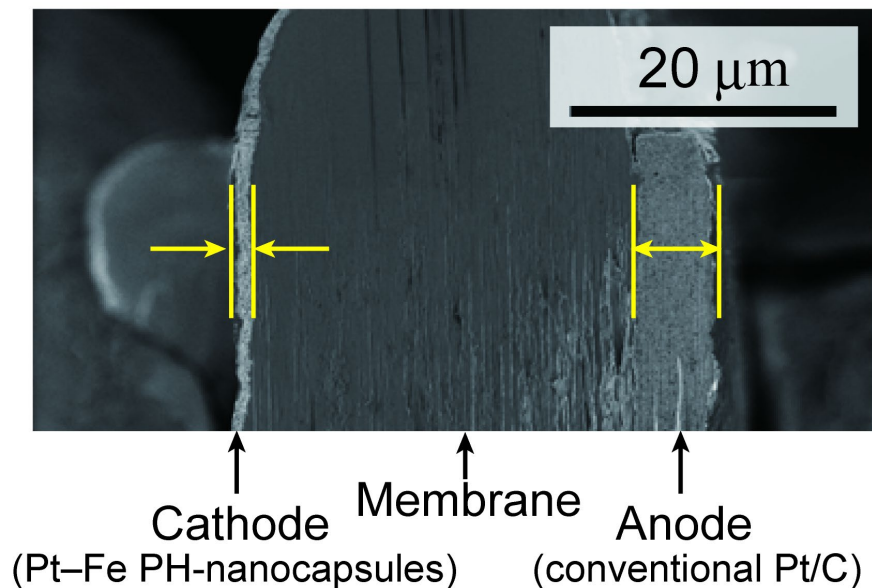
①-4 PtFeナノ粒子連結触媒: 活性2



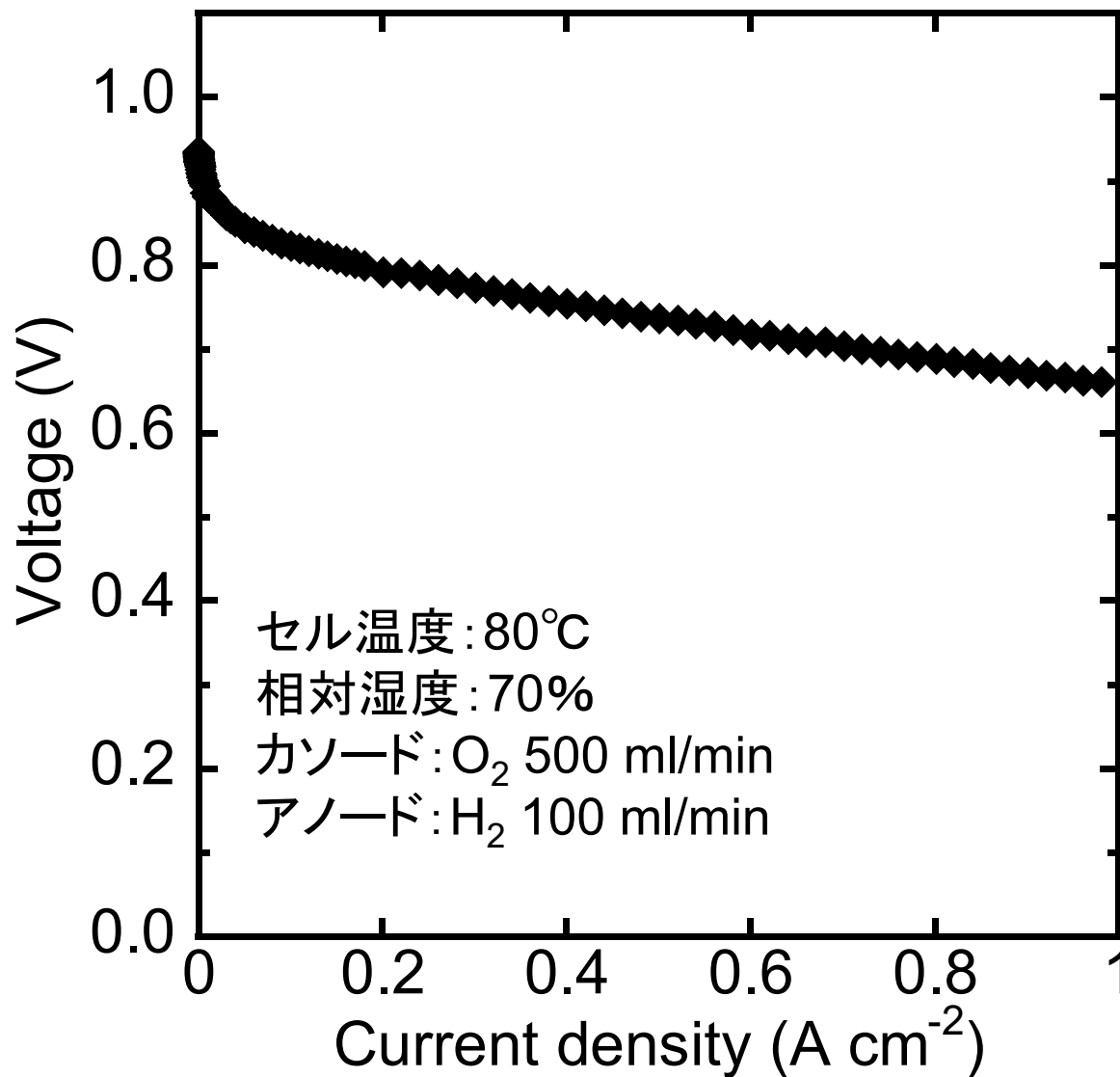
表面比活性は市販触媒の約9倍

①-5 PtFeナノ粒子連結触媒: 発電

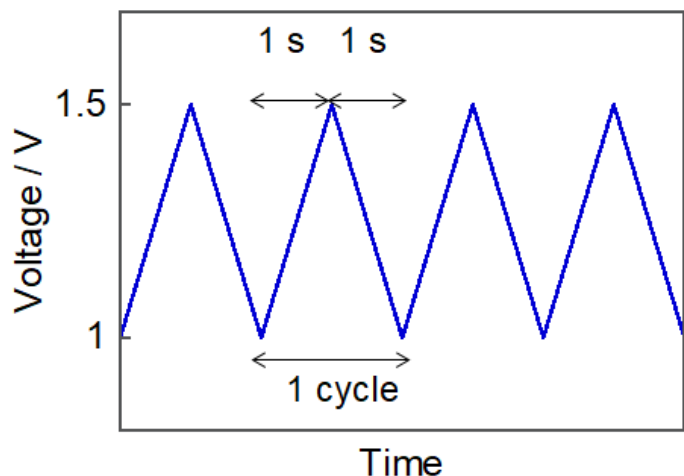
< MEAの断面SEM像 >



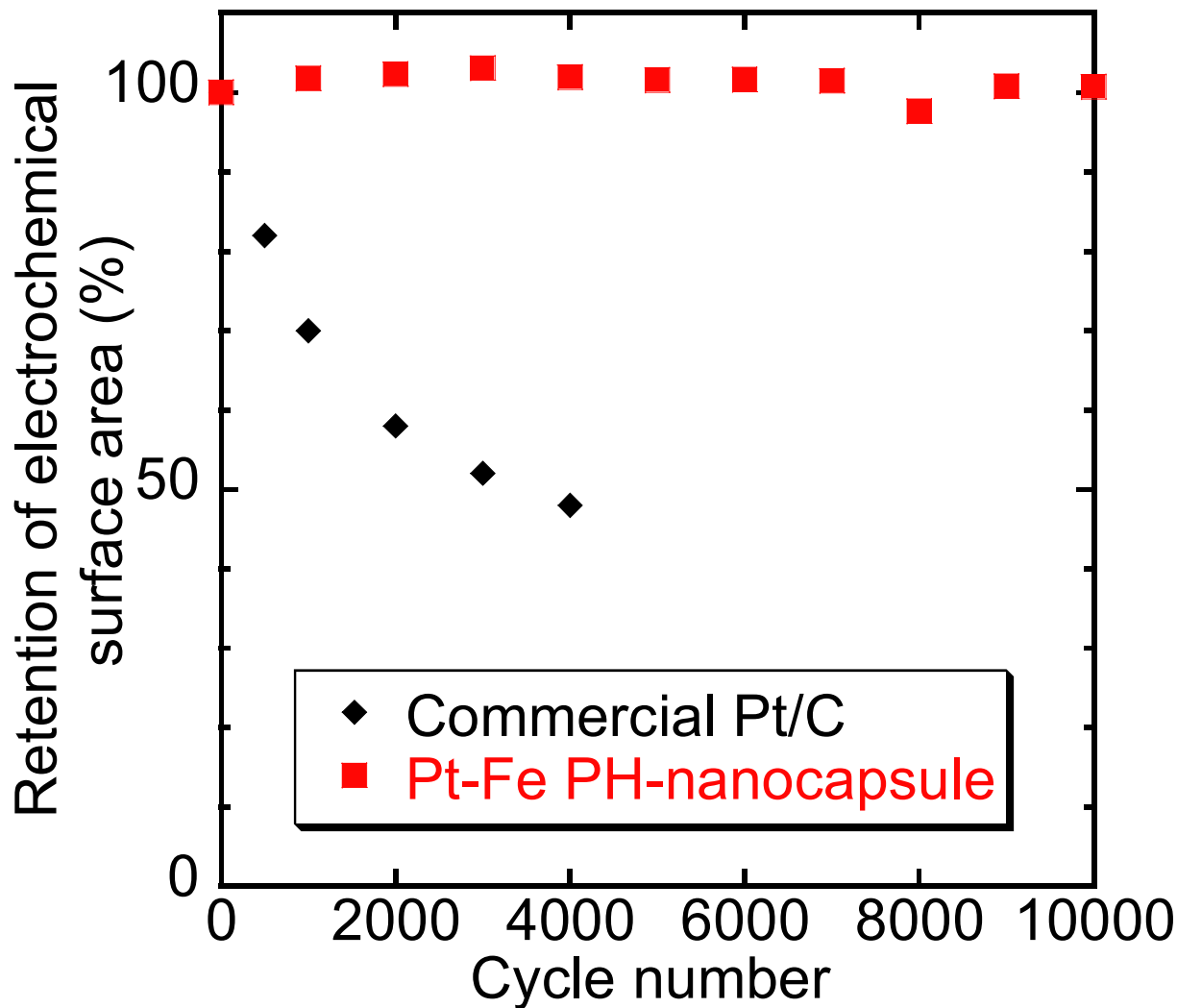
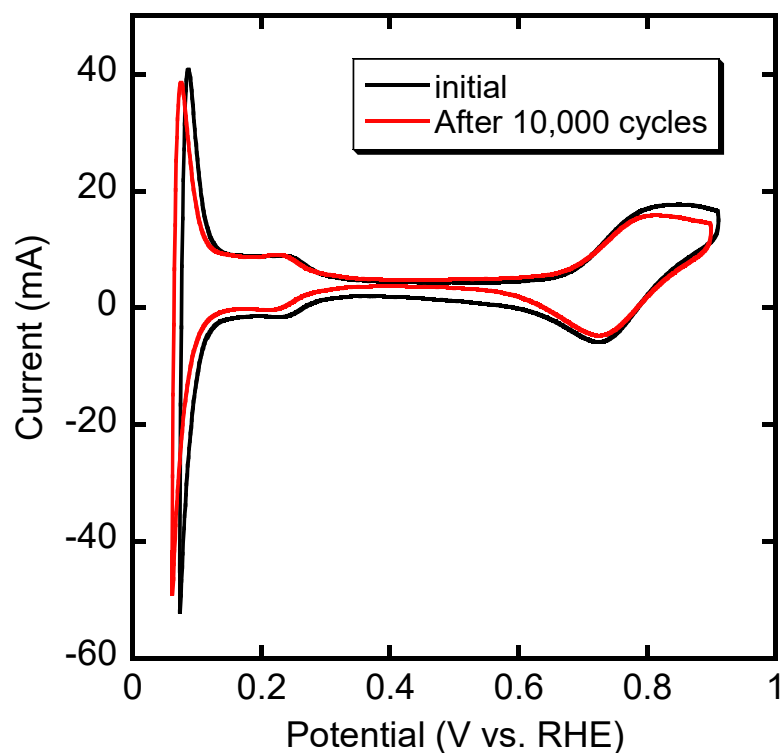
カソード: PtFeナノ粒子連結触媒
電解質膜: Nafion211膜



①-6 PtFeナノ粒子連結触媒: 耐久性

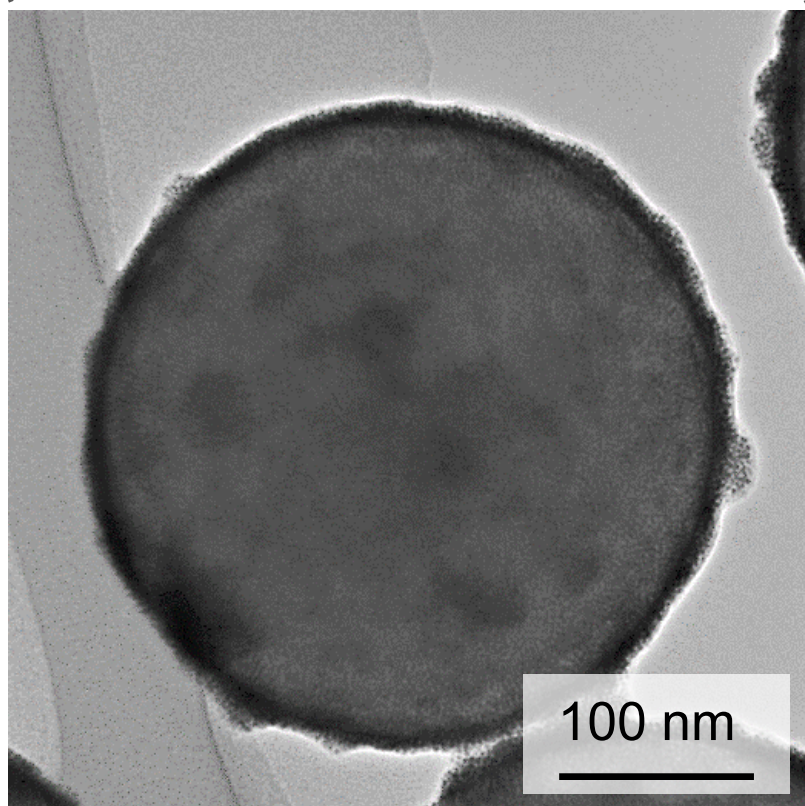
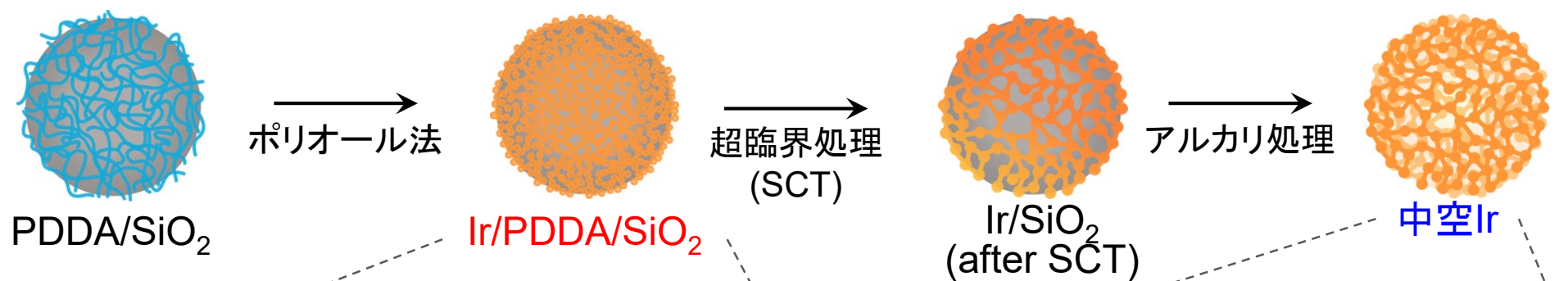


起動停止模擬試験(カーボン腐食)

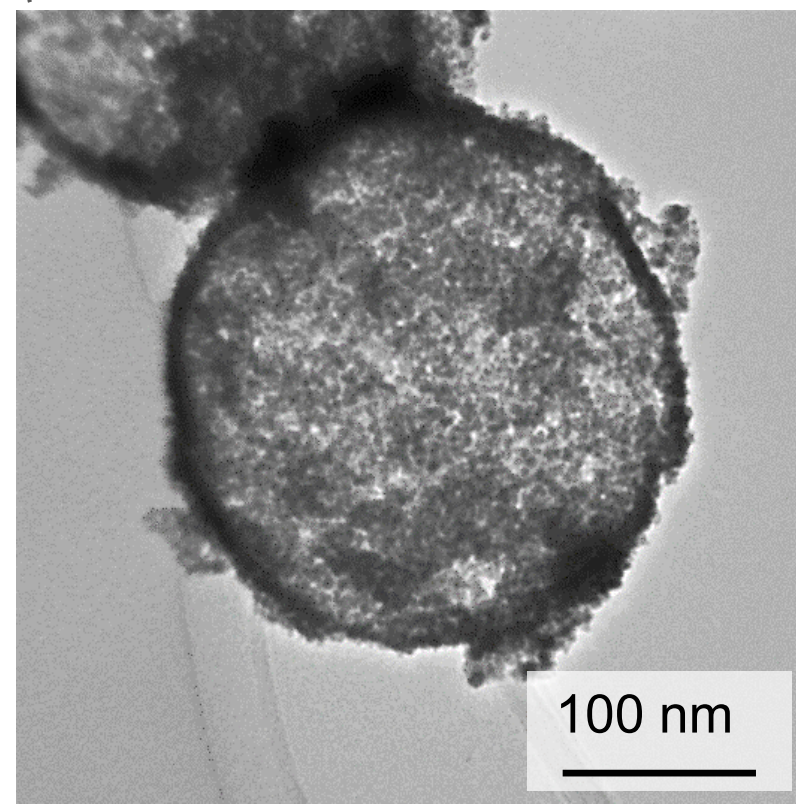


*Pt/Cの起動停止試験データ：
NEDOセル評価解析プロトコル, p17-18 (2012)

②-1 水電解: Irナノ粒子連結触媒

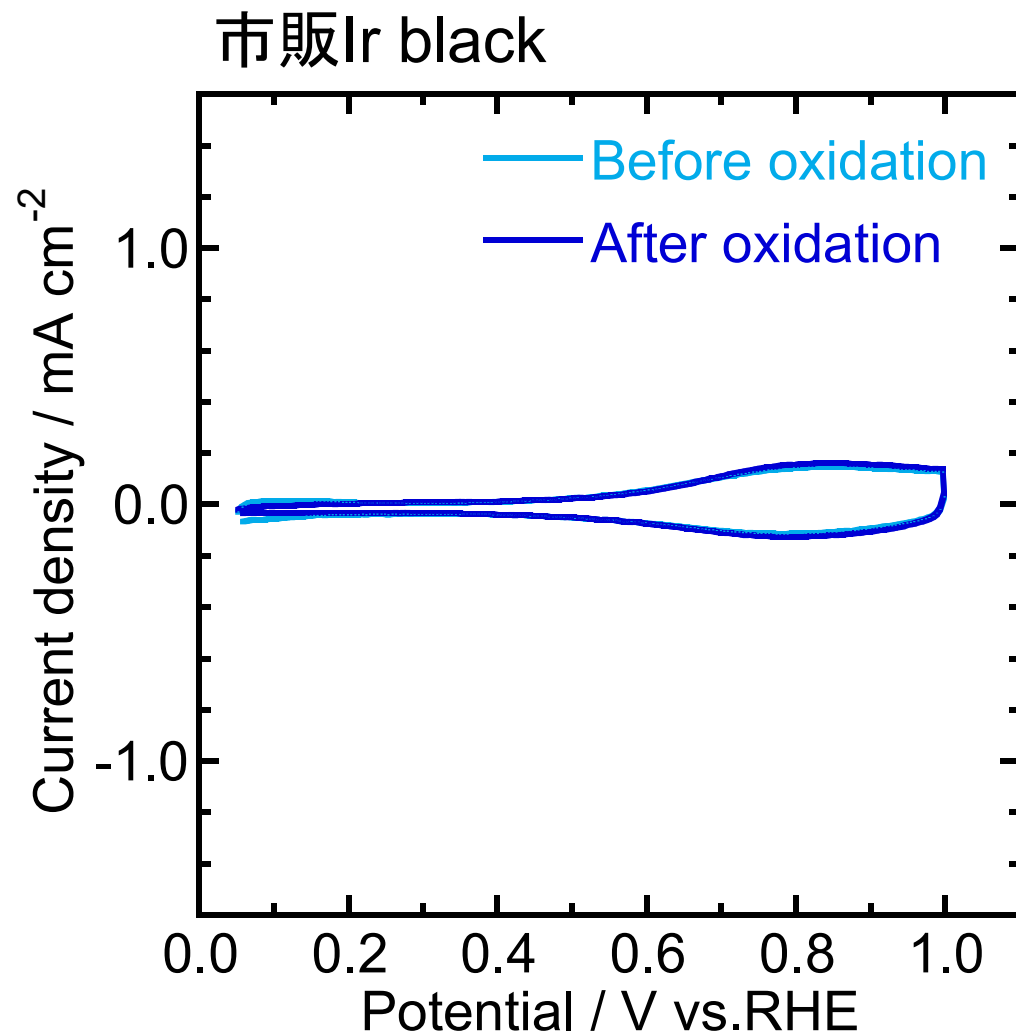
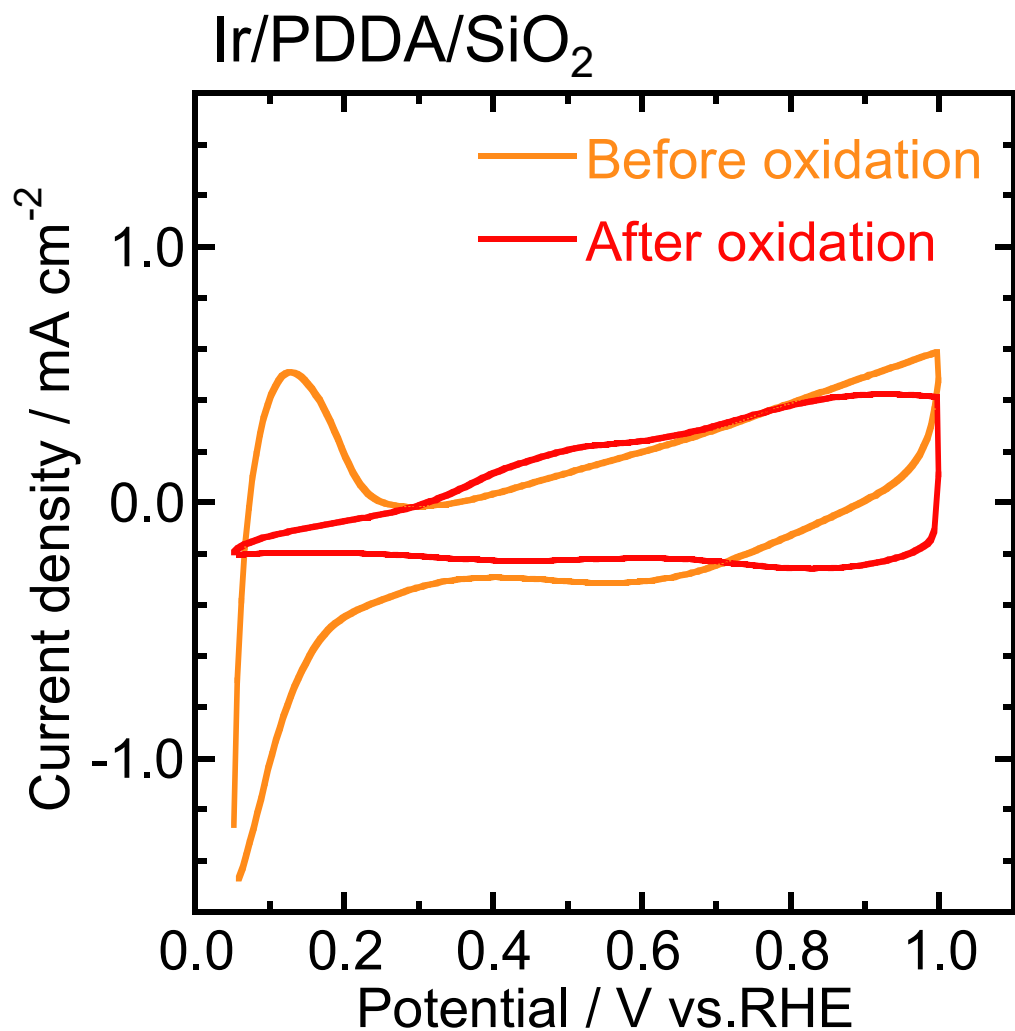


結晶子径(XRD): 1.6 nm



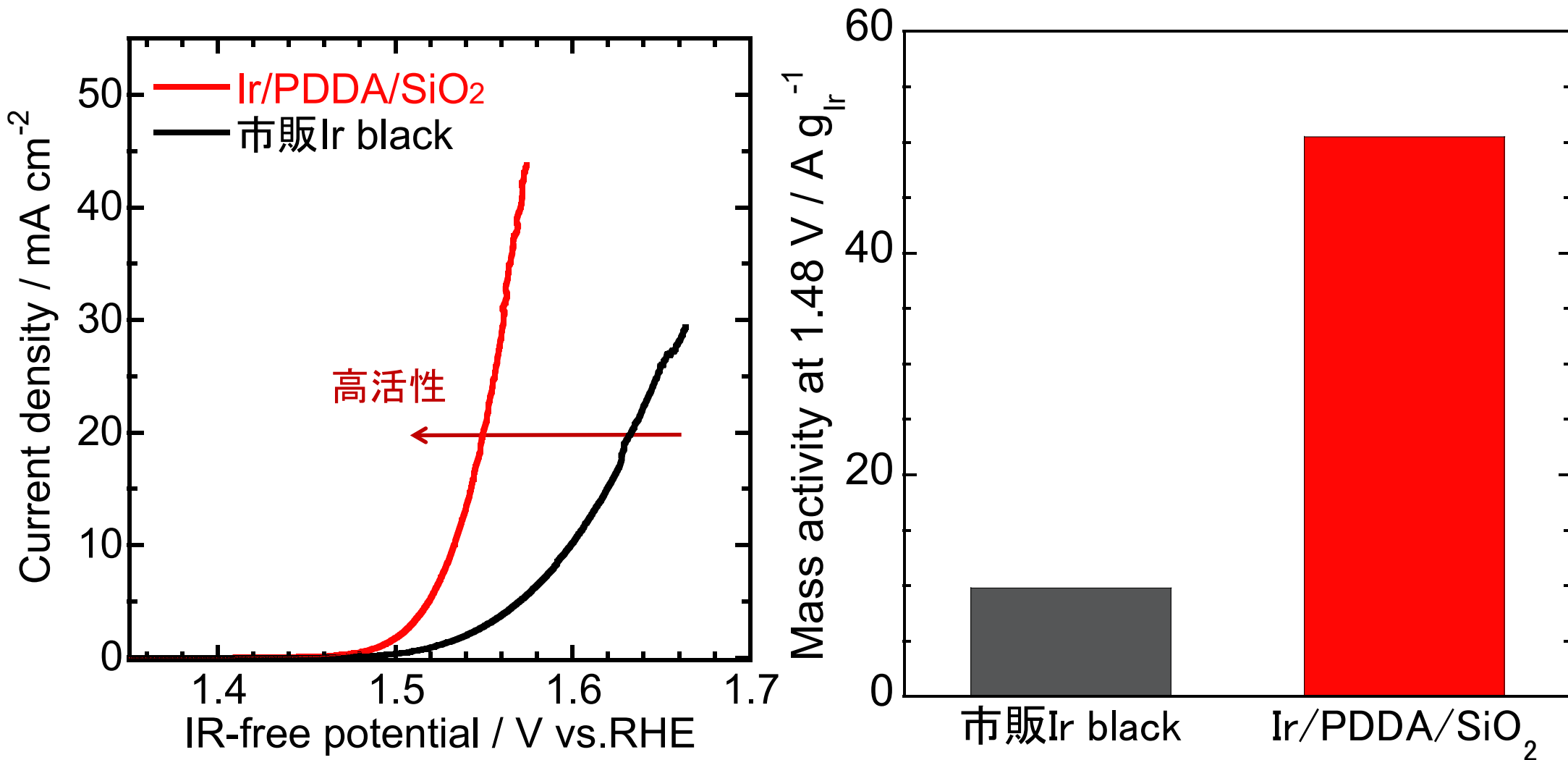
結晶子径(XRD): 2.3 nm

②-2 Irナノ粒子連結触媒：表面積



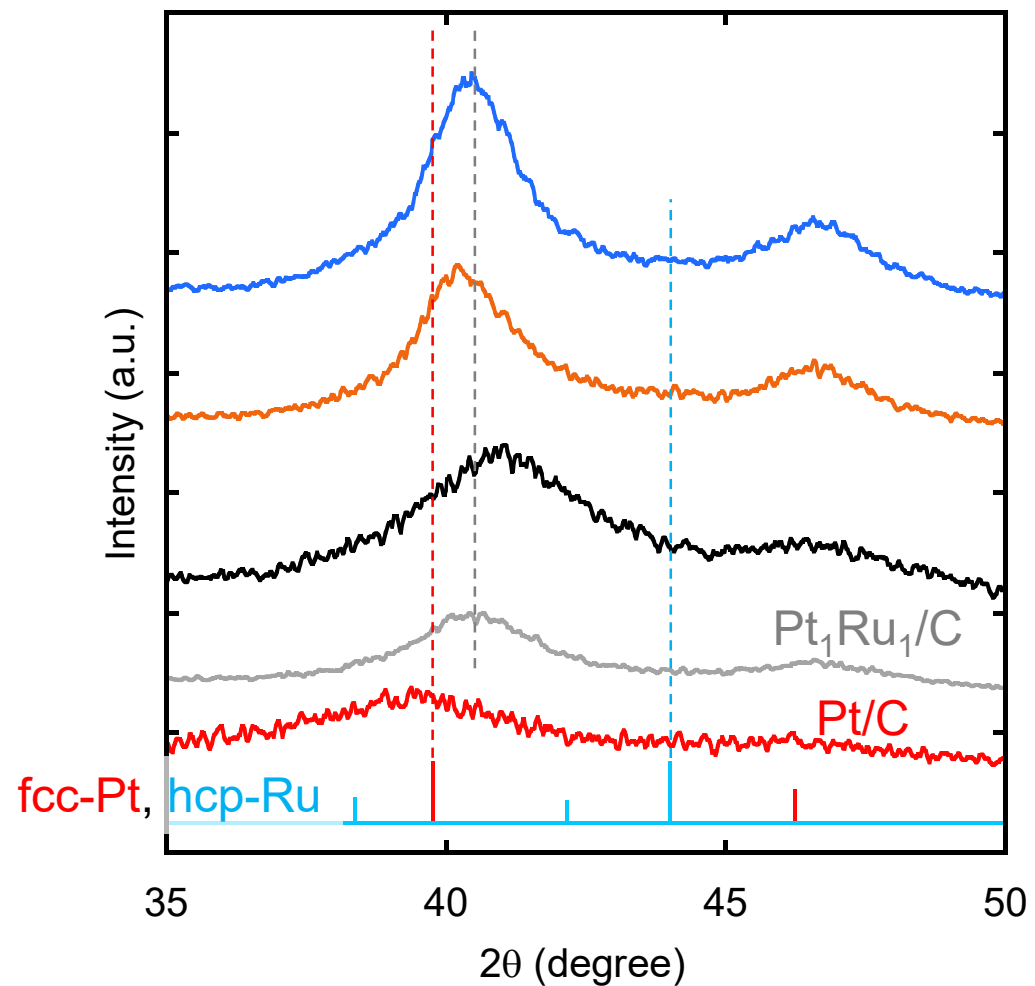
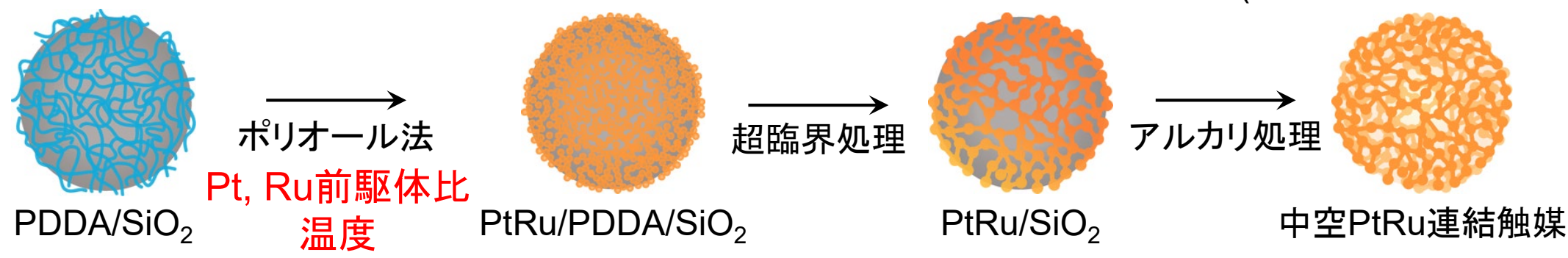
Sample	Size (XRD) / nm	Surface area (H _{des}) / m ² g ⁻¹	Surface area (i _{nF}) / m ² g ⁻¹
Ir/PDDA/SiO ₂	1.6	67.6 ± 1.4	76.5 ± 1.4
Ir black	4.0	-	29.7 ± 1.5

②-3 Irナノ粒子連結触媒：酸素発生



質量比活性は市販触媒の約5倍

③-1 PtRuナノ粒子連結触媒



Pt₁Ru₁-230 (230°C、仕込みPt:Ru=1:1)
→ PtRu合金構造

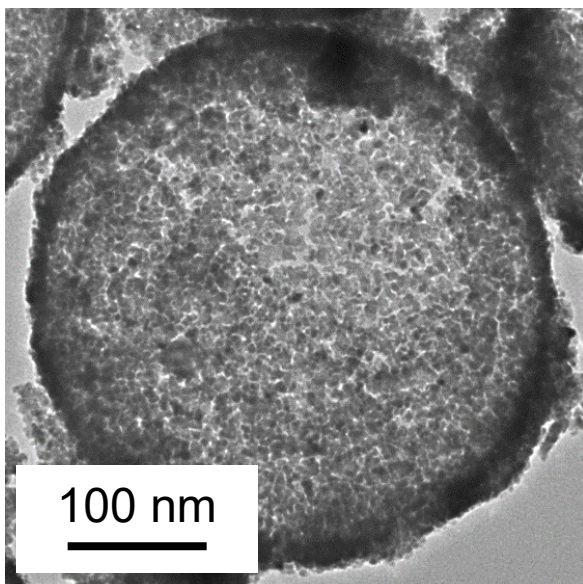
Pt₁Ru₁-180 (180°C、仕込みPt:Ru=7:1)
→ fcc-Ptリッチな構造

Pt₁Ru₇-180 (180°C、仕込みPt:Ru=1:1)
→ fcc-Ruリッチな構造

③-2 PtRuナノ粒子連結触媒：構造

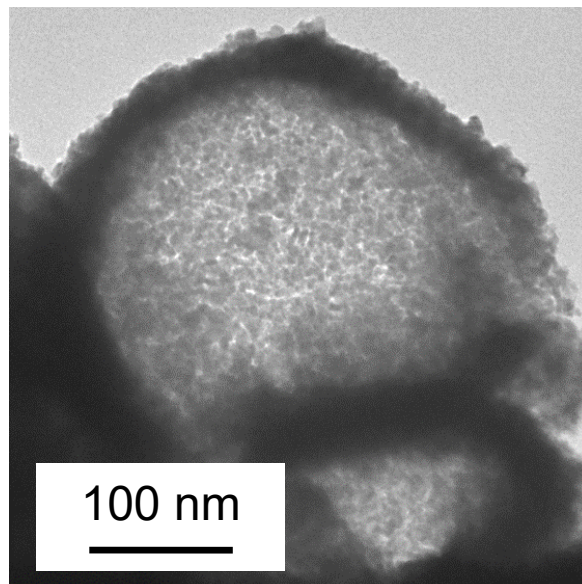
ポリオール反応温度：180°C

仕込みPt:Ru=1:1



Connected-
Pt₁Ru₇-180

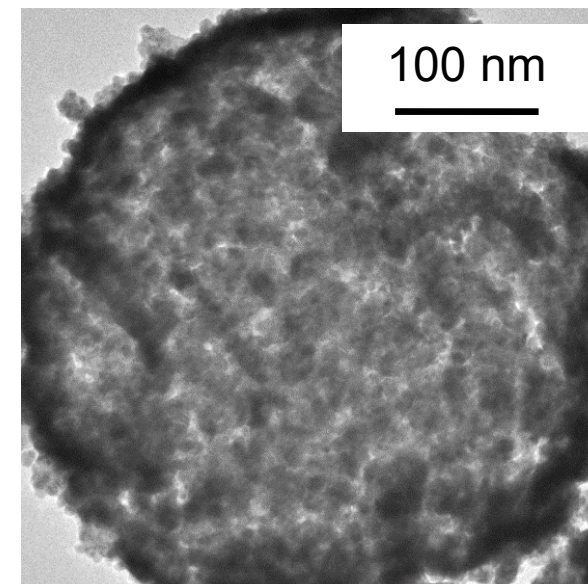
仕込みPt:Ru=7:1



Connected-
Pt₁Ru₁-180

230°C

仕込みPt:Ru=1:1



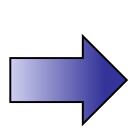
Connected-
Pt₁Ru₁-230

(Pt_xRu_y)
実測値

XRD fcc-Ruリッチな構造

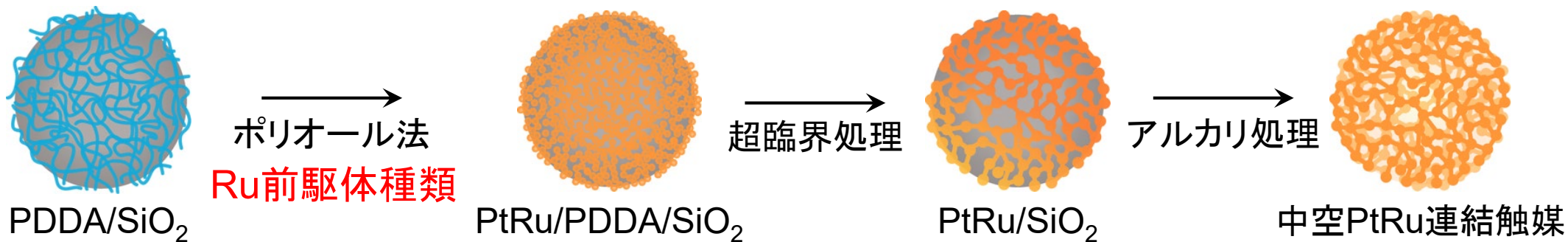
fcc-Ptリッチな構造

PtRu合金構造

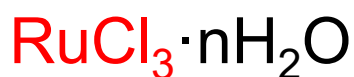


燃料電池：メタノール酸化触媒
水電解：酸素発生触媒、水素発生触媒

③-3 Ruナノ粒子連結触媒

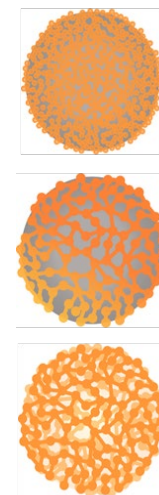
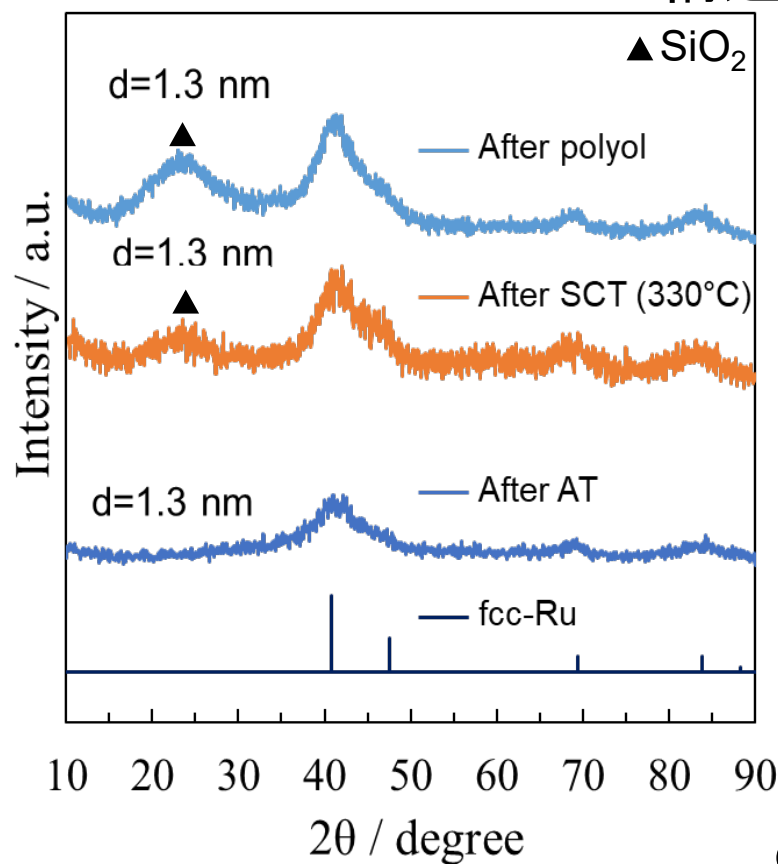
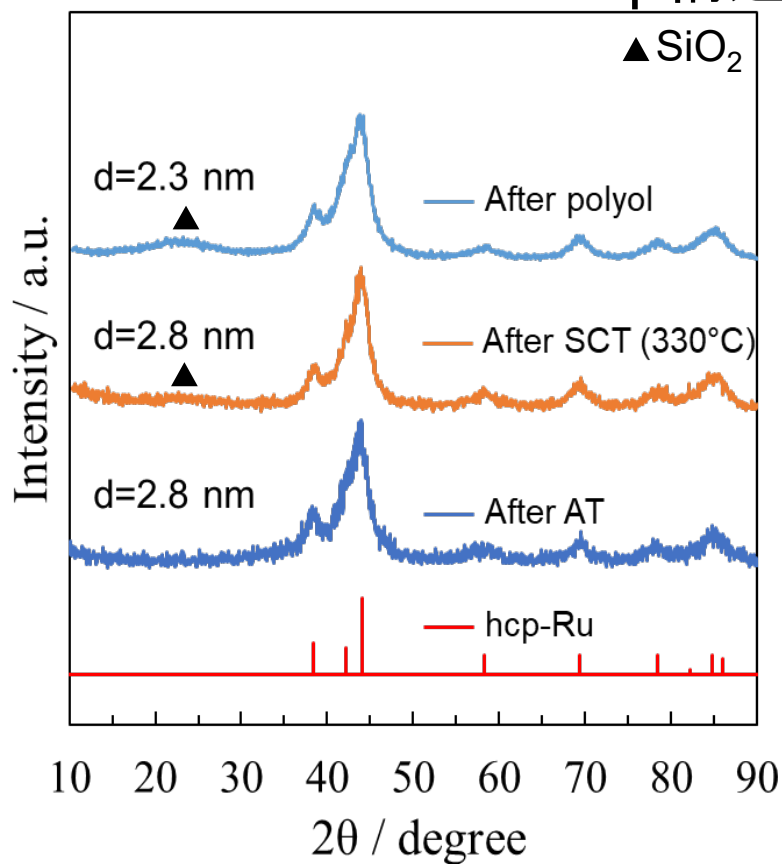


前駆体



hcp構造

fcc構造



d値: 結晶子径

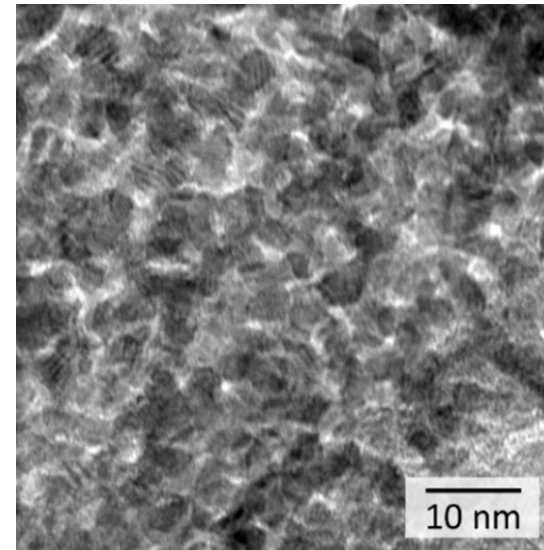
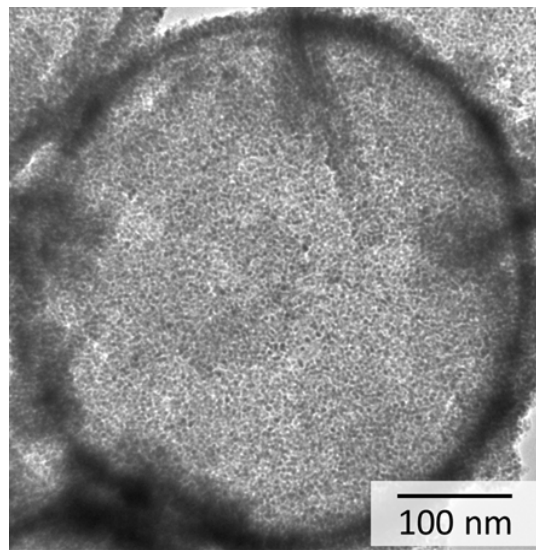
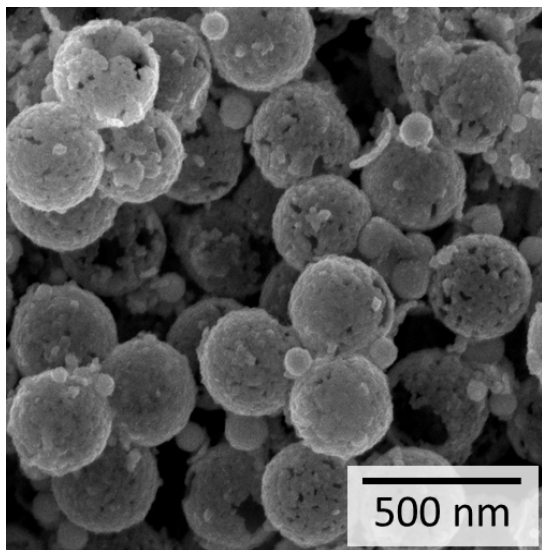
③-4 Ruナノ粒子連結触媒：構造

前駆体

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(hcp構造)

超臨界処理
温度の増加

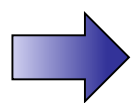
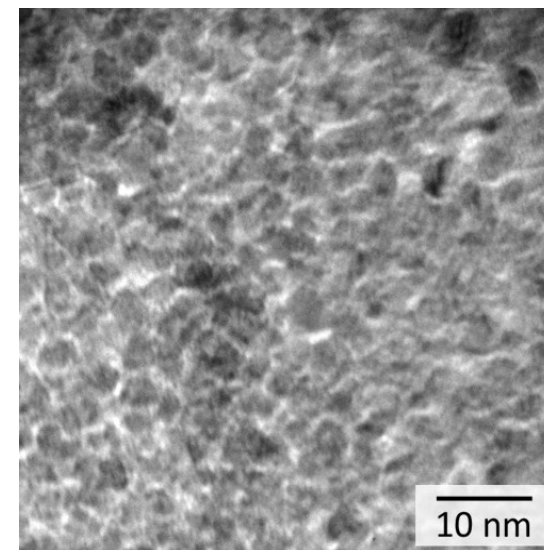
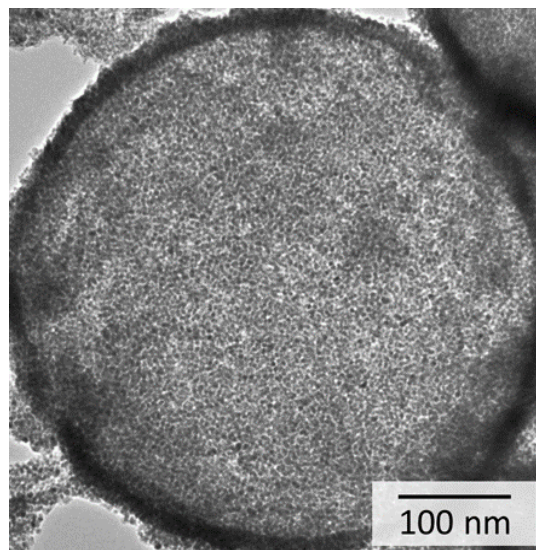
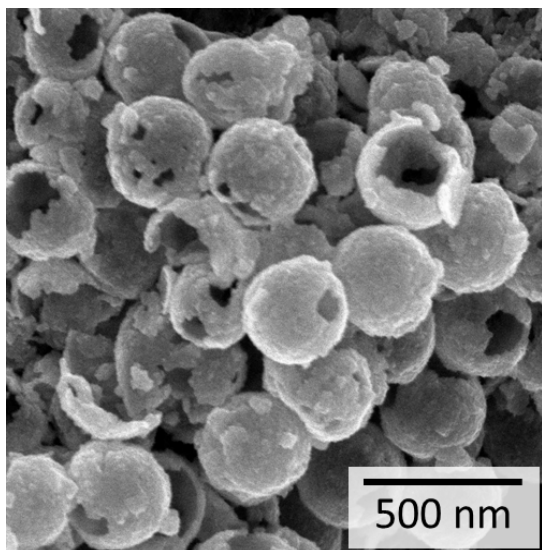
↓
結晶子径増加



Ru(acac)_3
(fcc構造)

超臨界処理
温度の増加

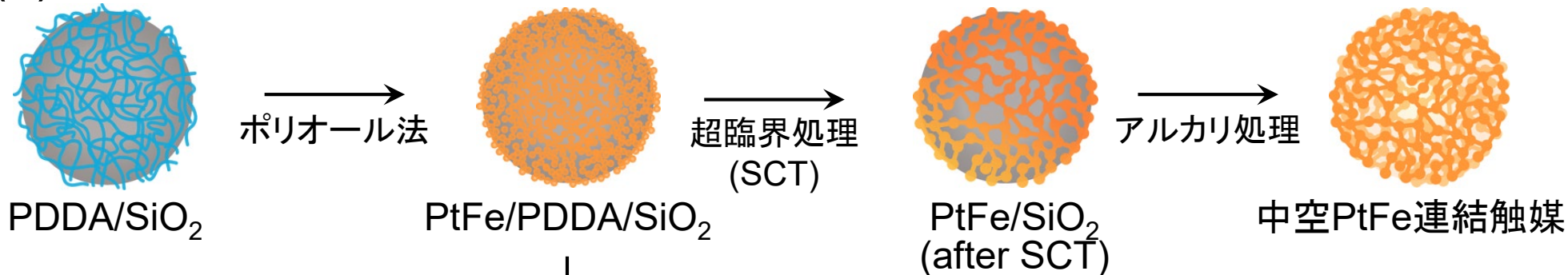
↓
一部hcp構造へ



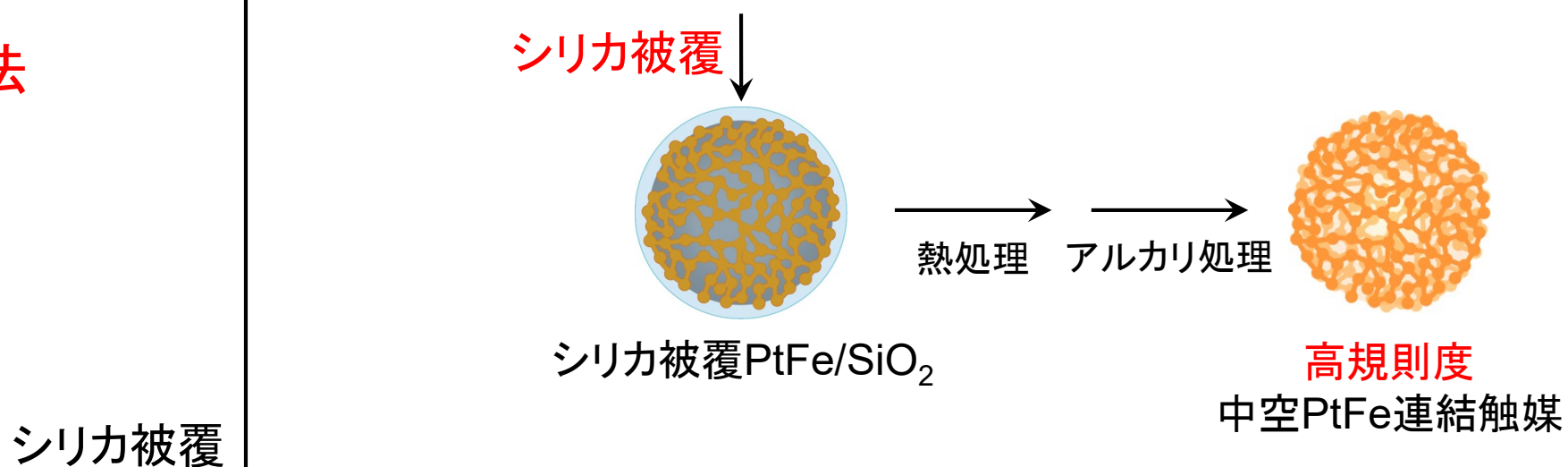
燃料電池：水素酸化触媒
水電解：水素発生触媒

④-1 構造制御・簡易製造法

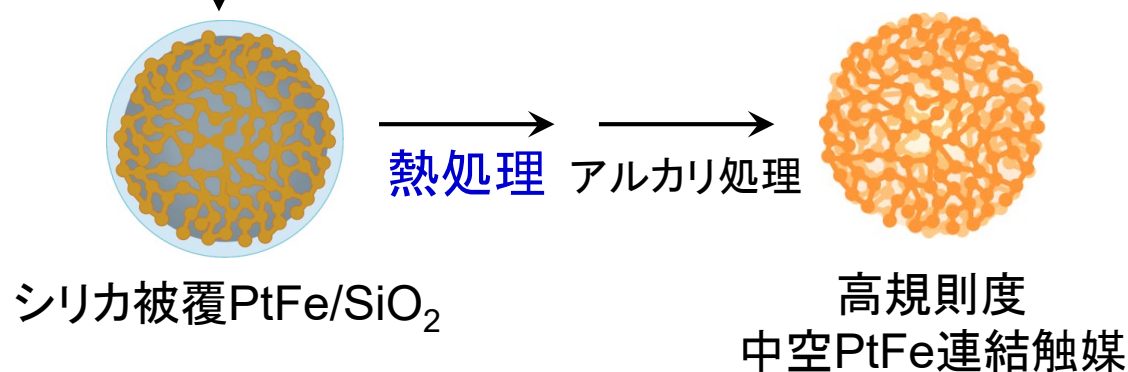
(1) 従来法



(2) 規則度制御法

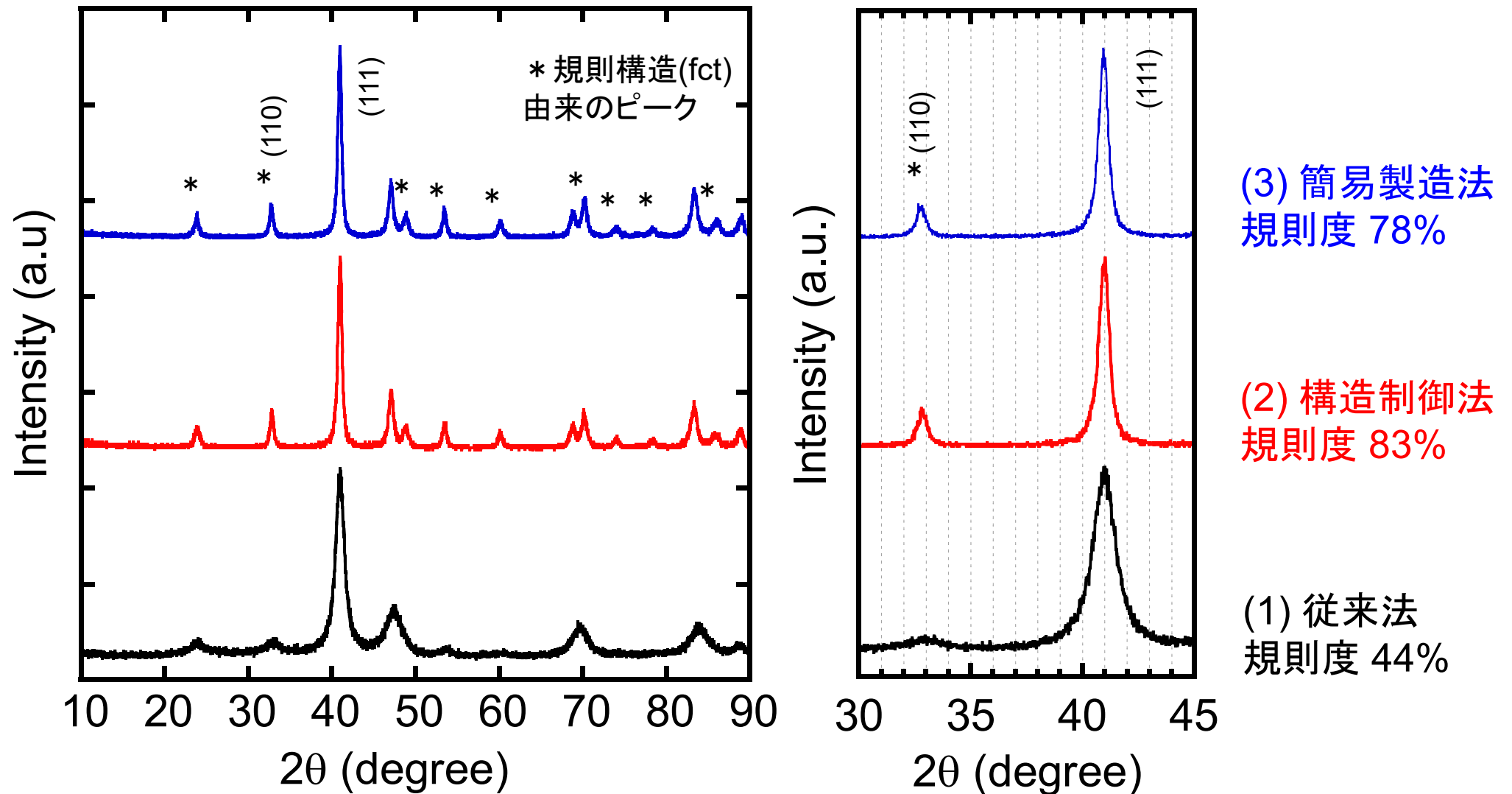


(3) 簡易製造法



④-2 構造制御・簡易製造法

- (1) 従来法: 超臨界処理のみ
- (2) 構造制御法: 超臨界処理→シリカ被覆+熱処理
- (3) 簡易製造法: 超臨界処理なしシリカ被覆+熱処理



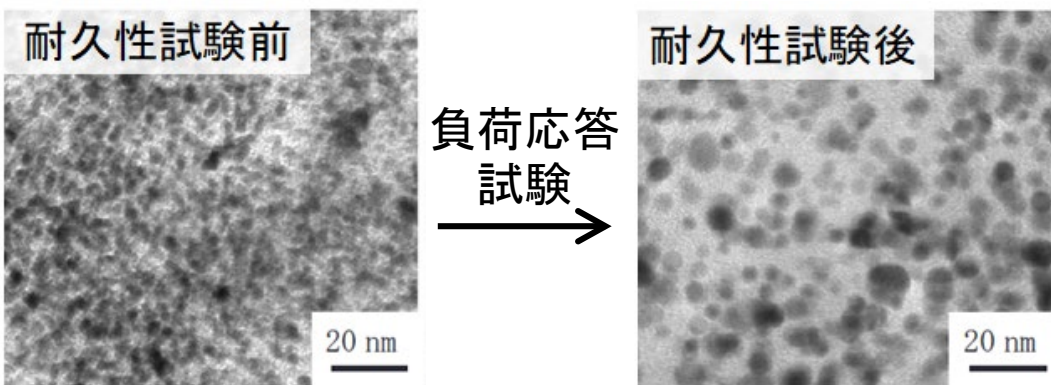
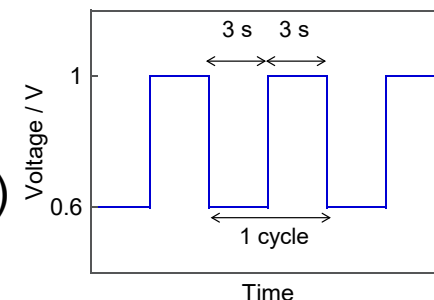
④-3 構造制御法による高耐久化

固体高分子形燃料電池: ORR

< 耐久性の課題2 >

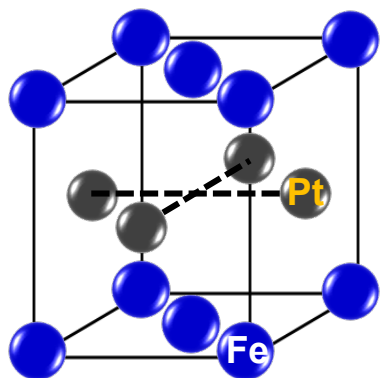
負荷応答による白金肥大化

負荷応答試験
(0.6-1.0 V 矩形波)



Y. Hashimasa et al., *ECS Trans.*, **50**, 723-732 (2012)

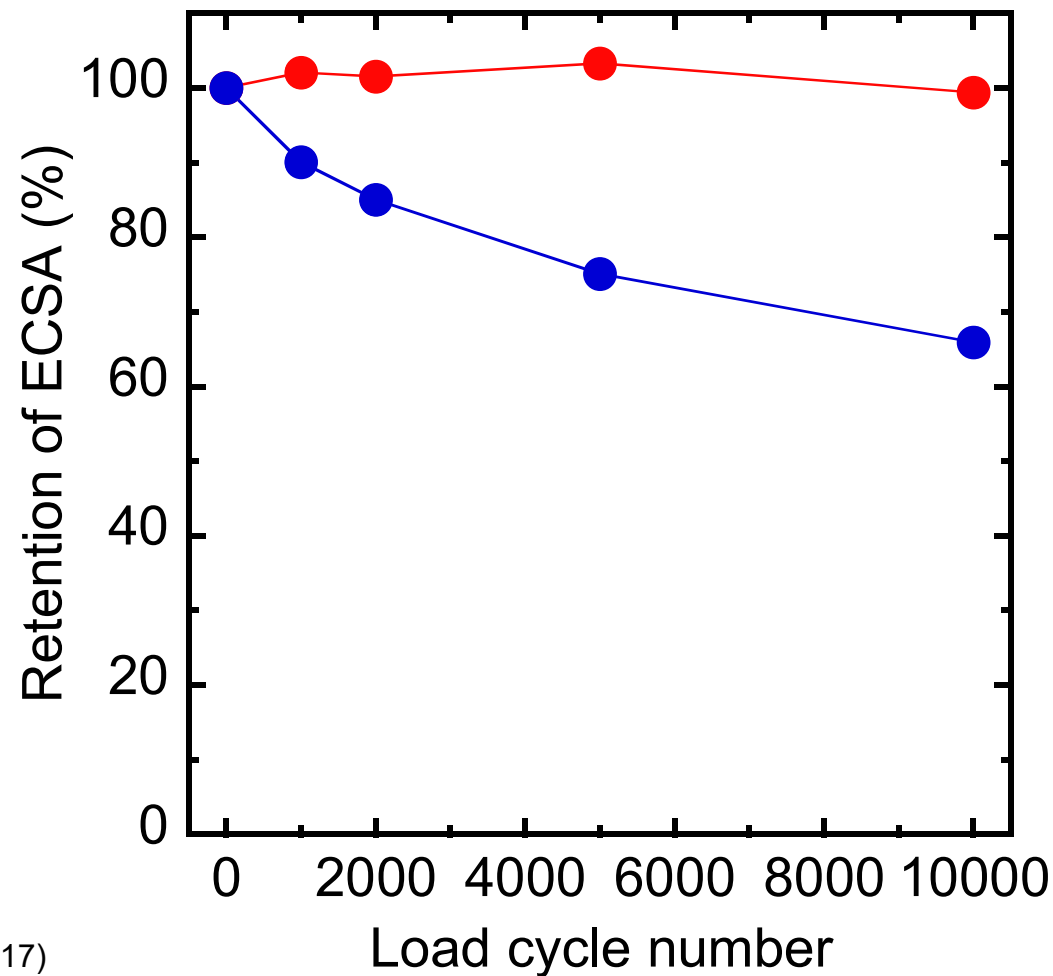
規則構造による高耐久化



従来型のナノ粒子担持触媒
→ 規則構造は高耐久

E. Antolini et al., *Appl. Catal. B-Environ*, **217**, 201 (2017)

● High-fct (83%), connected PtFe
● Low-fct (46%), connected PtFe



想定される用途

- 担体フリーでも高表面積(ナノサイズ)を維持できるため、高性能・高耐久な電極触媒として期待される。
- デバイスレベルで実証済み
 - 〔固体高分子形燃料電池の酸素還元触媒〕
 - 〔固体高分子形水電解の酸素発生触媒〕
- 触媒反応として実証済み
(水素酸化反応、水素発生反応、メタノール酸化)
- その他の触媒反応への用途も想定される。

企業への期待

- 合成できるサンプル量に限りがあるため、スケールアップ技術を有する企業との共同研究
- 燃料電池、水電解などの実機での性能・耐久性評価へ向けた関連企業との共同研究
- その他、担体フリー触媒の用途開拓に興味をお持ちの企業との共同研究

本技術に関する知的財産権1

研究トピックス①、②

- 発明の名称 : ガス拡散電極用触媒層、その製造方法、膜電極接合体および燃料電池
- 出願番号 : 特願2014-190596 (特許6086497号)
- 出願人 : 東京工業大学, 神奈川科学技術アカデミー
- 発明者 : 山口 猛央, 小倉 俊, 田巻 孝敬, 湊上 輝顕, 北本 仁孝, 黒木 秀記

本技術に関する知的財産権2

研究トピックス③

- 発明の名称 : 水電気分解装置、膜電極接合体、Ru系ナノ粒子連結触媒およびRu系ナノ粒子連結触媒層の製造方法、燃料電池並びにメタンの水素化用触媒
- 出願番号 : 特願2017-091371
- 出願人 : 東京工業大学, 神奈川科学技術アカデミー
- 発明者 : 山口 猛央, 山口 貴正, 杉田 佳之, 田巻 孝敬, 黒木 秀記

本技術に関する知的財産権3

研究トピックス④

- 発明の名称 : ナノ粒子連結触媒およびその製造方法、ガス拡散電極用触媒層、膜電極接合体並びに燃料電池
- 出願番号 : 特願2018-038218
- 出願人 : 神奈川科学技術アカデミー, 東京工業大学
- 発明者 : 山口 猛央, 藤田 遼介, 黒木 秀記, 田巻 孝敬

お問い合わせ先

東京工業大学
研究・産学連携本部

TEL 03-5734-2445

FAX 03-5734-2482

e-mail sangaku@sangaku.titech.ac.jp