



東洋大学

燃料電池の白金代替新触媒； 生成が容易で安価

東洋大学 理工学部 機械工学科
教授 和田 昇

産×学連携
＜クリーンテック＞技術展

OUTLINE

- はじめに
- 固体高分子形燃料電池 (PEFC)
- 白金代替触媒C12A7について
- 生成方法と燃料電池の評価
- 従来技術と新技術

はじめに

自然界をなるべく壊すことなく、自然界のエネルギーをいかに有効に利用するかというのが、私達の大きな課題です。

水素を燃料とする燃料電池は、環境負荷が少なく、エネルギー変換効率の高い電気化学的エネルギー変換デバイスです。

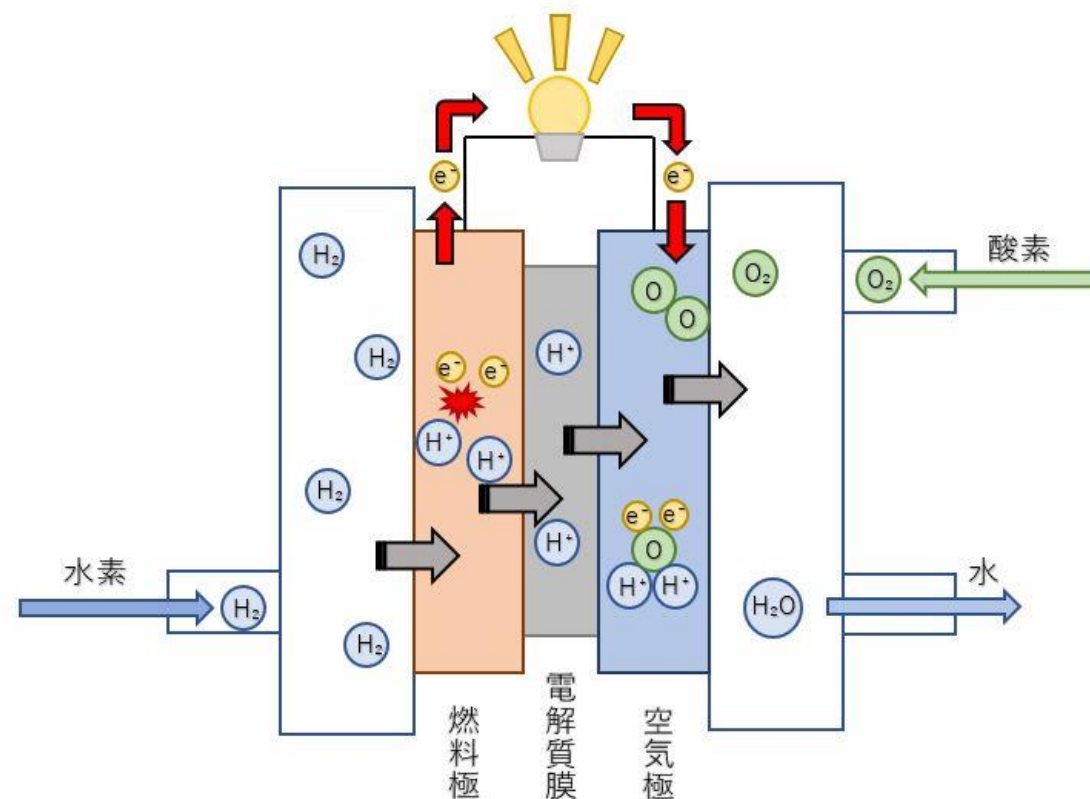
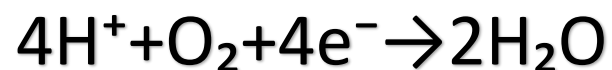
燃料電池の仕組みや我々の白金代替触媒についてお話をします。

固体高分子形燃料電池 (PEFC)

燃料極



空気極



発電のメカニズム

固体高分子形燃料電池の利点

- 環境に優しい（水しか排出しない）
- 発電効率が低い
- 低温発電
- 燃料を補給する限り常に使える
- コージェネレーション：排熱を利用
- 原理的に可動部分がないため静か

燃料電池のデメリット

- コストが高い
- 寿命が限られている

燃料電池の応用

- 燃料電池車 (FCV)
- エネファーム
- 携帯用発電器

白金代替触媒の必要性

- 白金は希少金属で埋蔵量が限られている

世界の白金生産量	200 ton/year
自動車一台あたりの白金触媒の量	20～40 gram
20 gram/car として計算すると	1000万台 (FCV)
世界の年間自動車生産台数	9600万台

白金は1グラムあたり~¥4,200

他の白金触媒の問題点

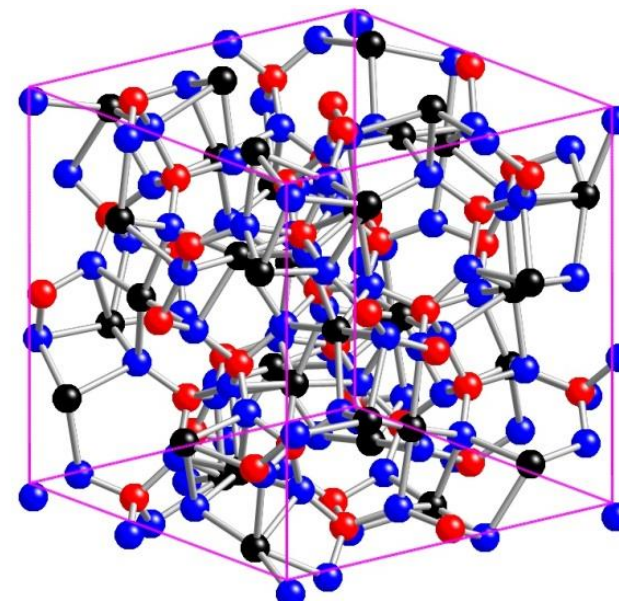
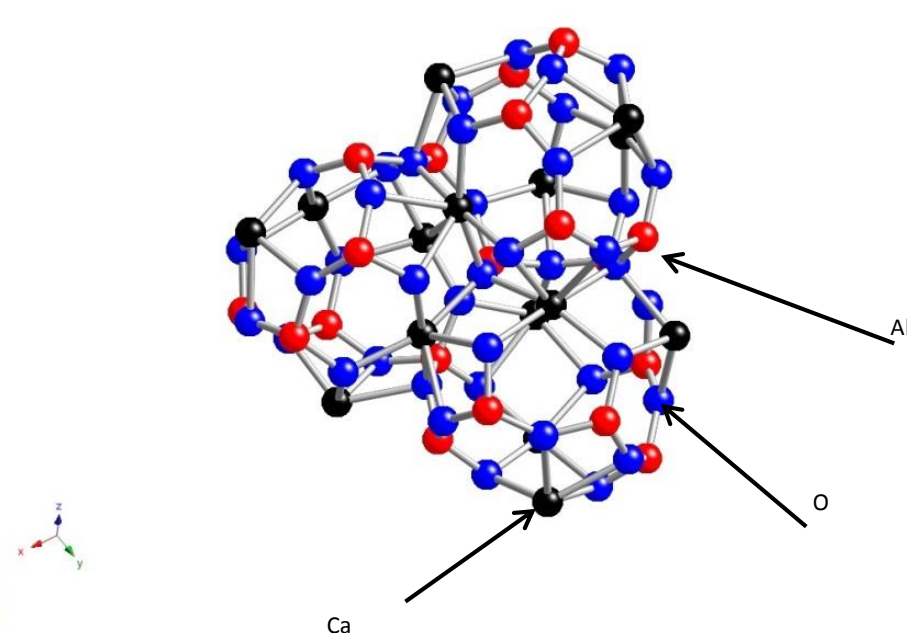
- CO被毒（アノード）
- Pt - Ru 合金のRu溶出（アノード）
- 超微粒子化が必要（ナノサイズ）
- Pt の超微粒子の粗大化（カソード）

白金代替触媒の現状

- これまでFe/Co-N-C系触媒が合成されている
- 現在、高性能触媒の多くは非常に高価で、耐久性に難あり

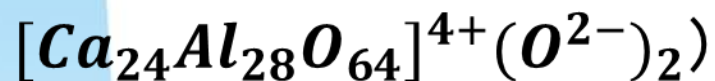
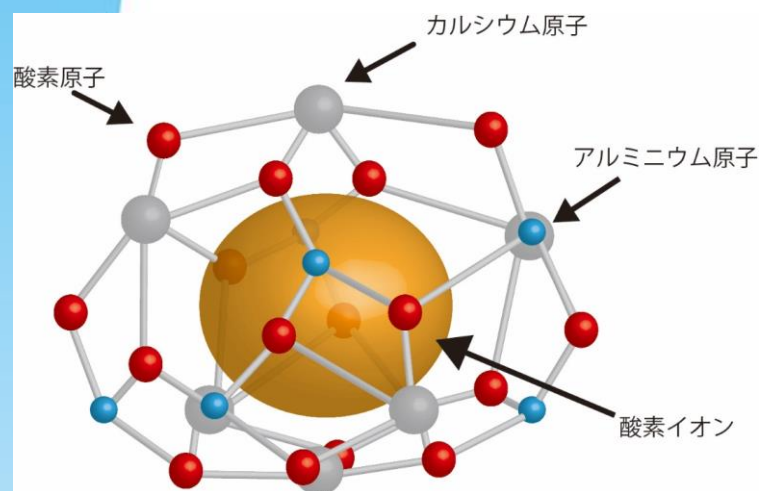
白金代替触媒の研究:マイエナイト

$C12A7(12CaO \cdot 7Al_2O_3)$ 結晶は 単位胞に **ケージ(かご) 12個** を持つ

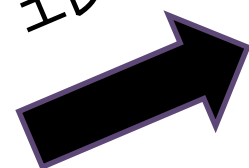


結晶基本格子構造

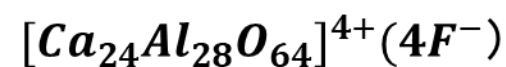
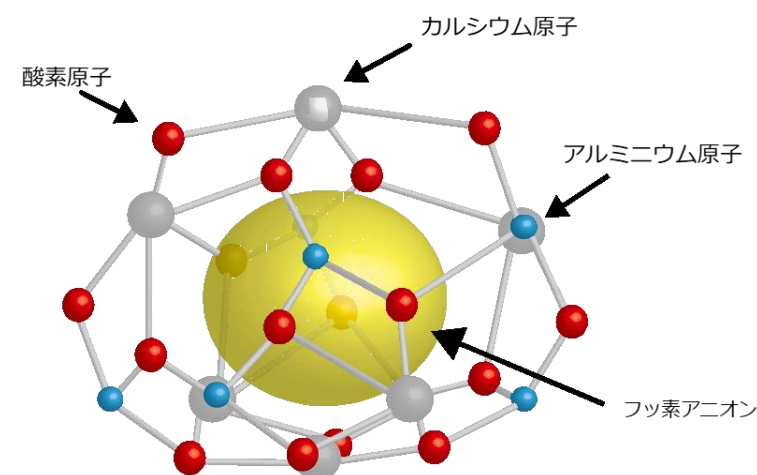
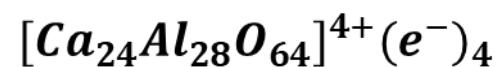
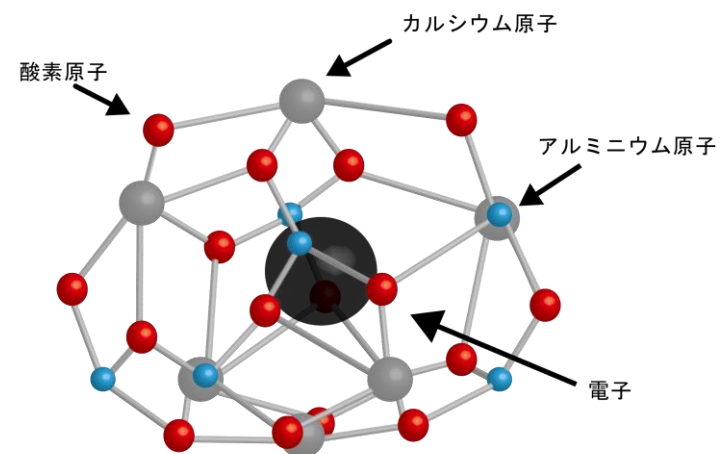
ケージの直径は $\sim 0.4\text{nm}$ 、格子定数 $a = \sim 1.199\text{nm}$



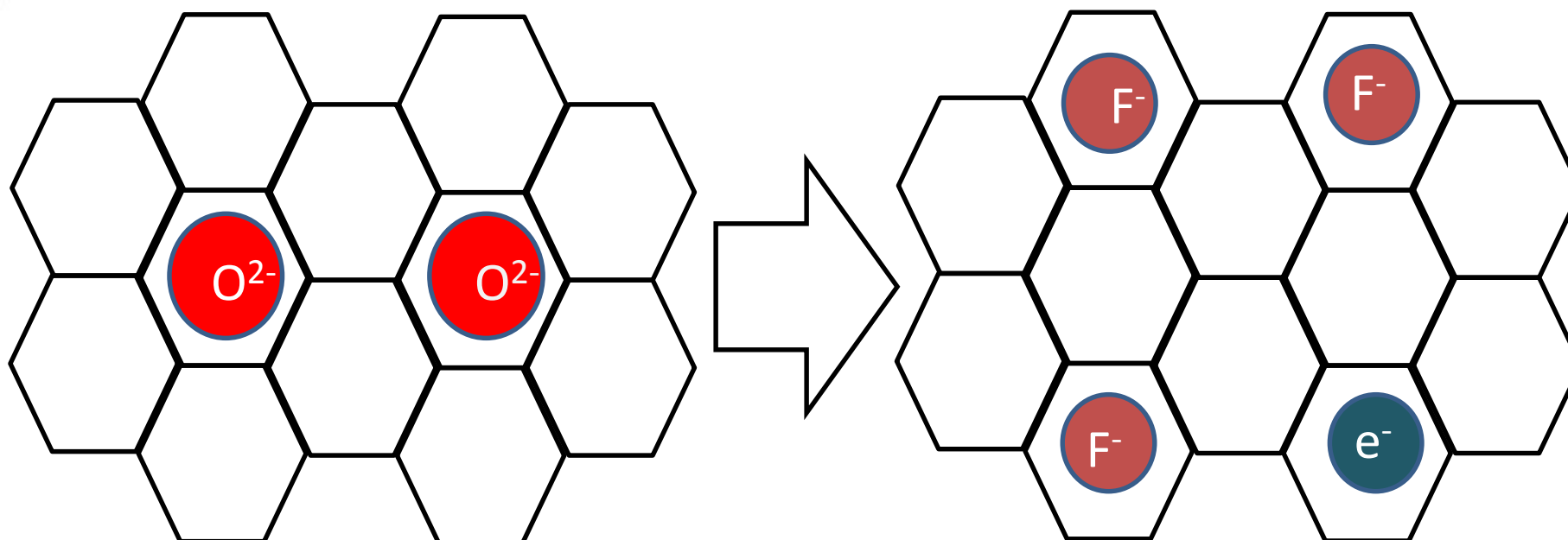
エレクトライド化



フッ素置換



C12A7のケージ構造を示す．酸素イオンがフッ素イオンと電子にそれぞれ置き換えられる．



エレクトライド化済みC12A7:F⁻ のイメージ図

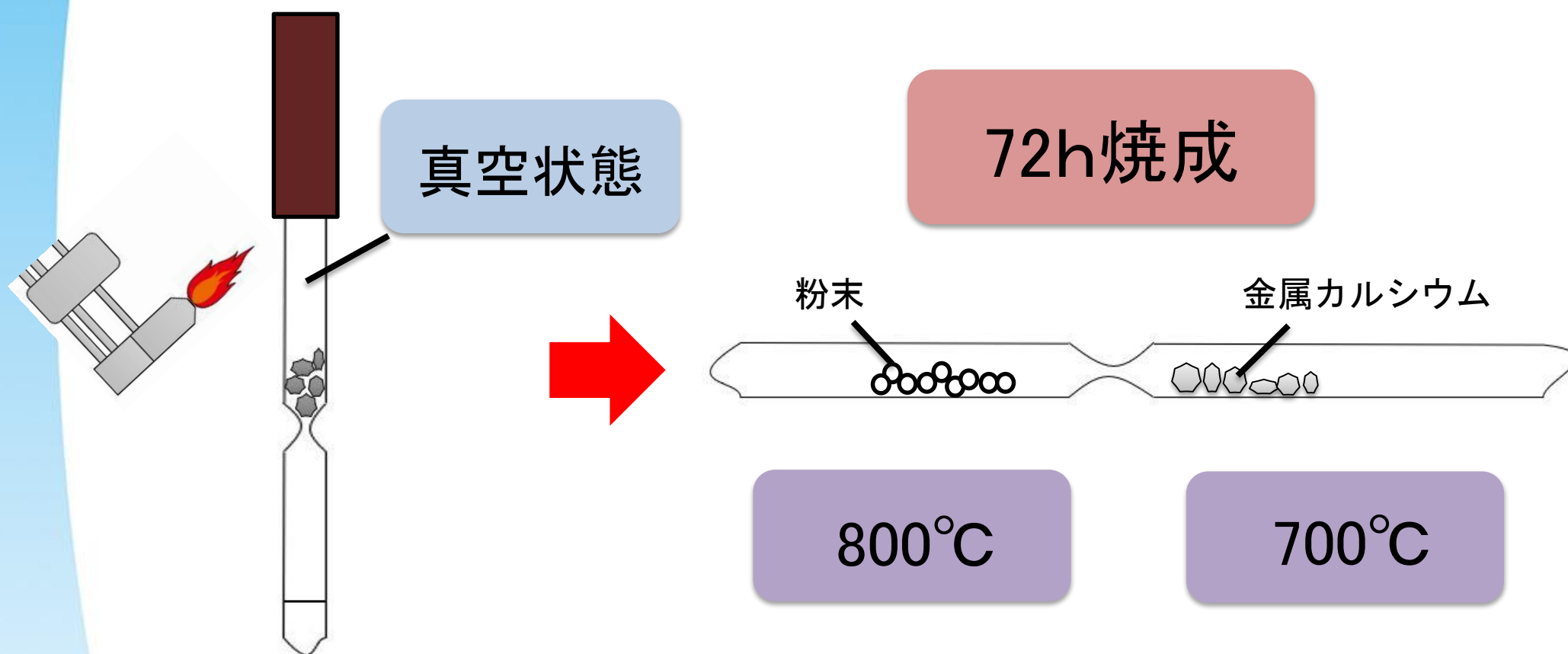
フッ素置換C12A7の生成

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaF}_2 = 11 : 7 : 1$
1200～1350 °Cで焼成

または

$\text{C12A7} + \text{CaF}_2$
800 °Cで焼成

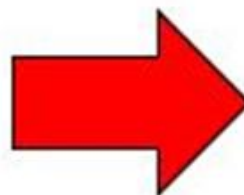
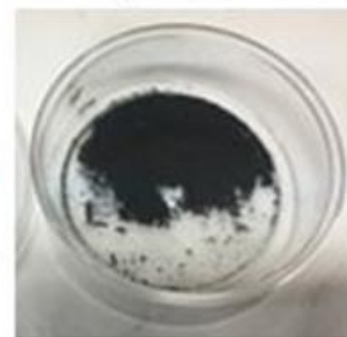
エレクトライドの生成



As-is C12A7:F⁻



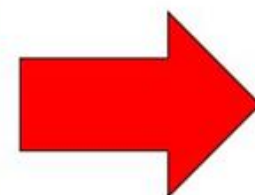
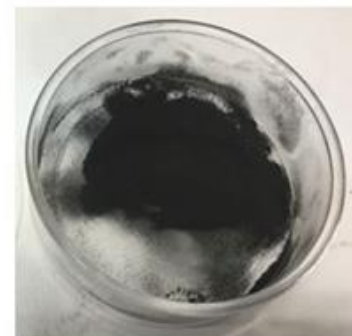
C12A7:F⁻ エレクトライド



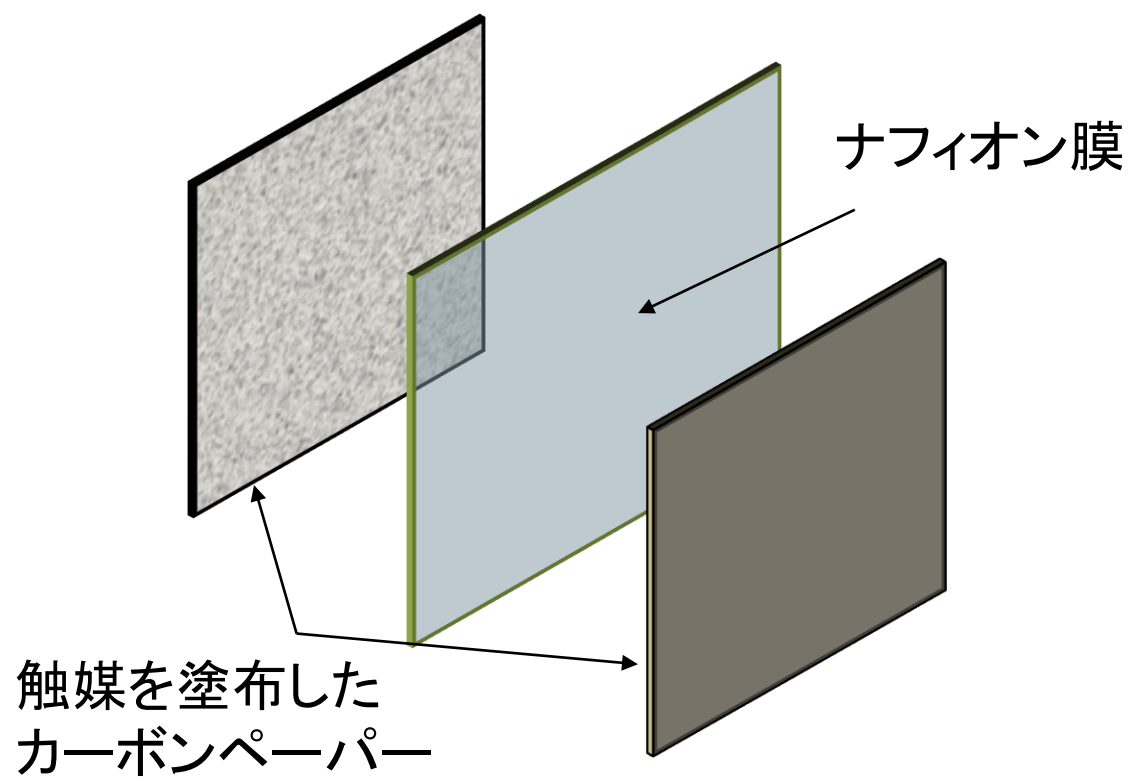
As-is C12A7



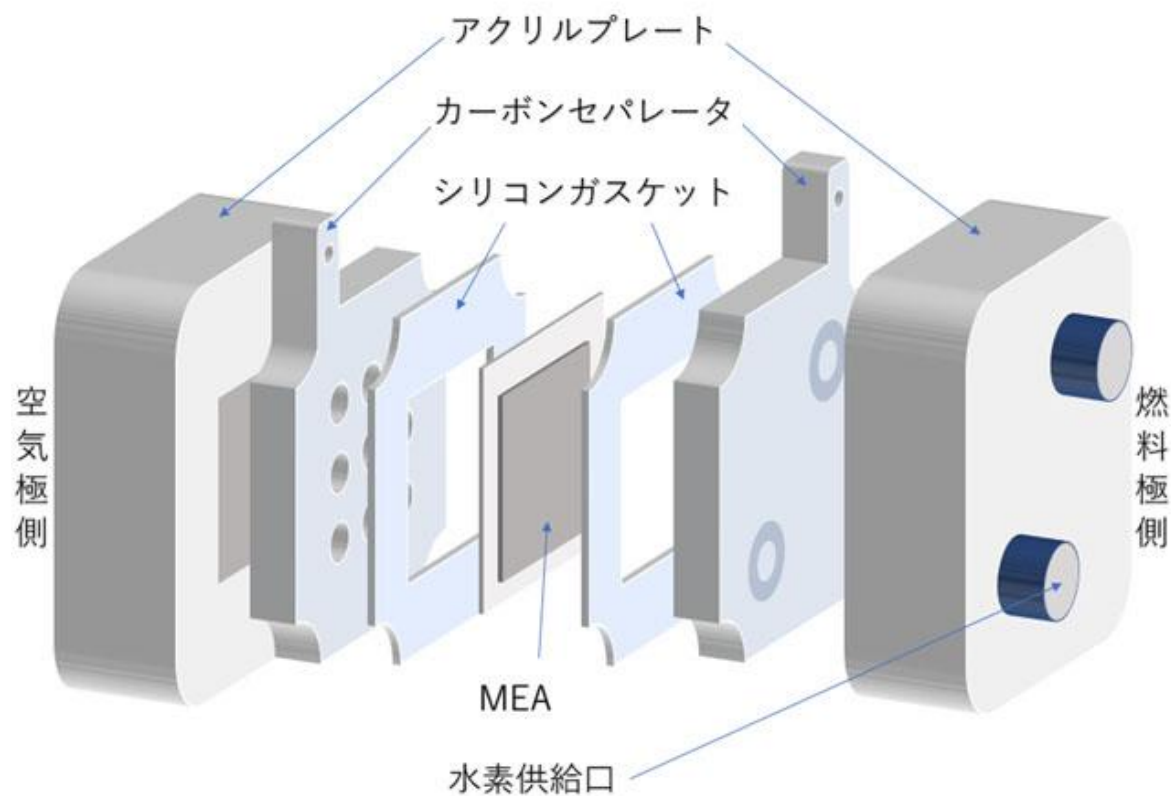
C12A7 エレクトライド

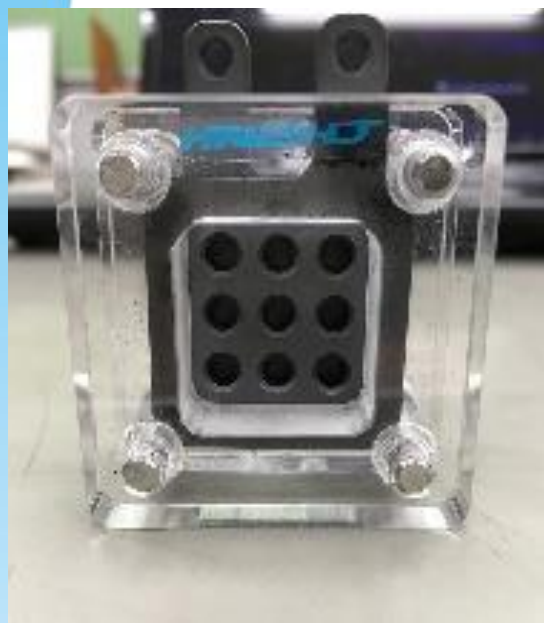


MEAの作成



PEFCを組み立てる





固体高分子型
燃料電池

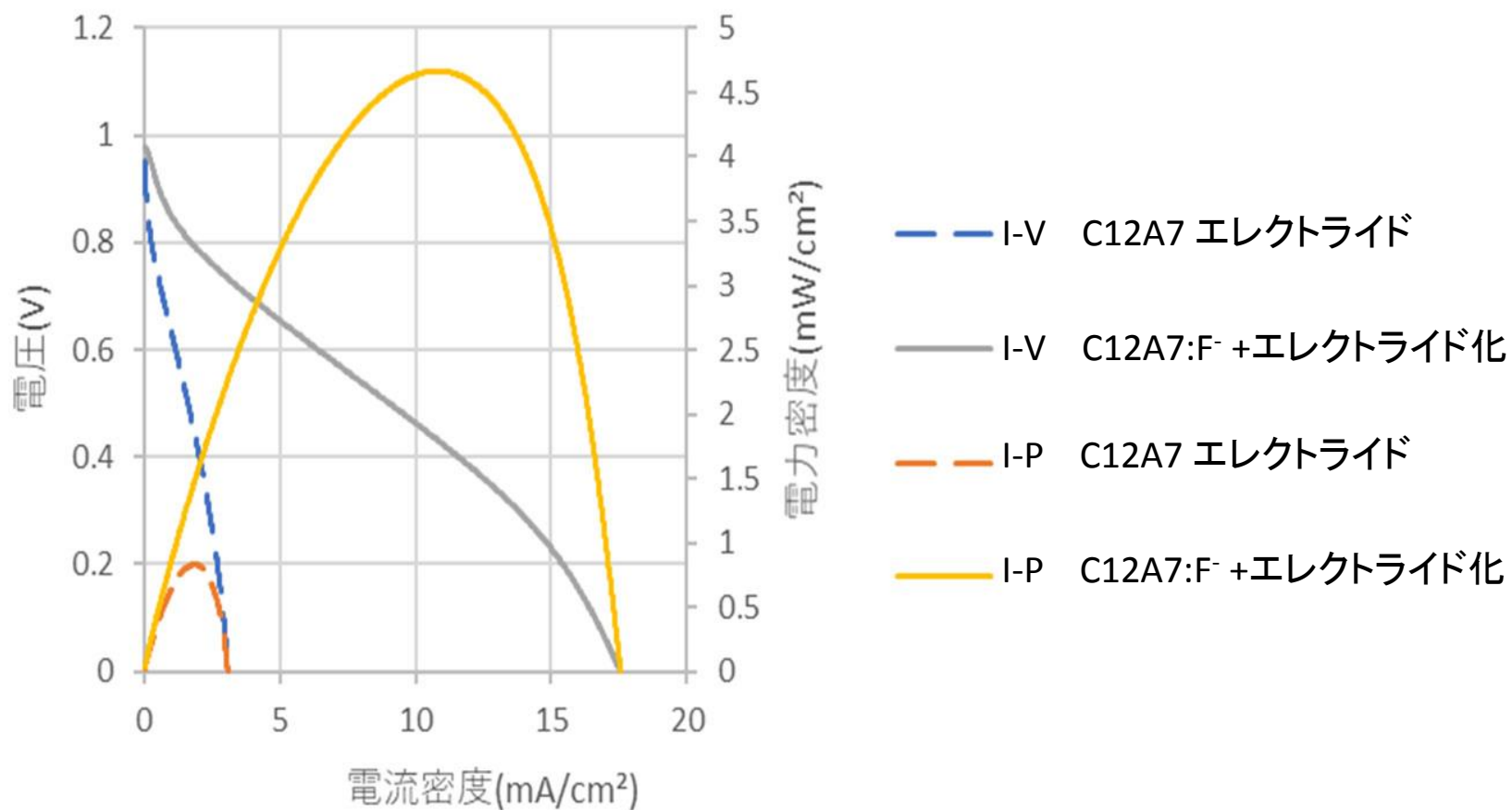


ソースメータ

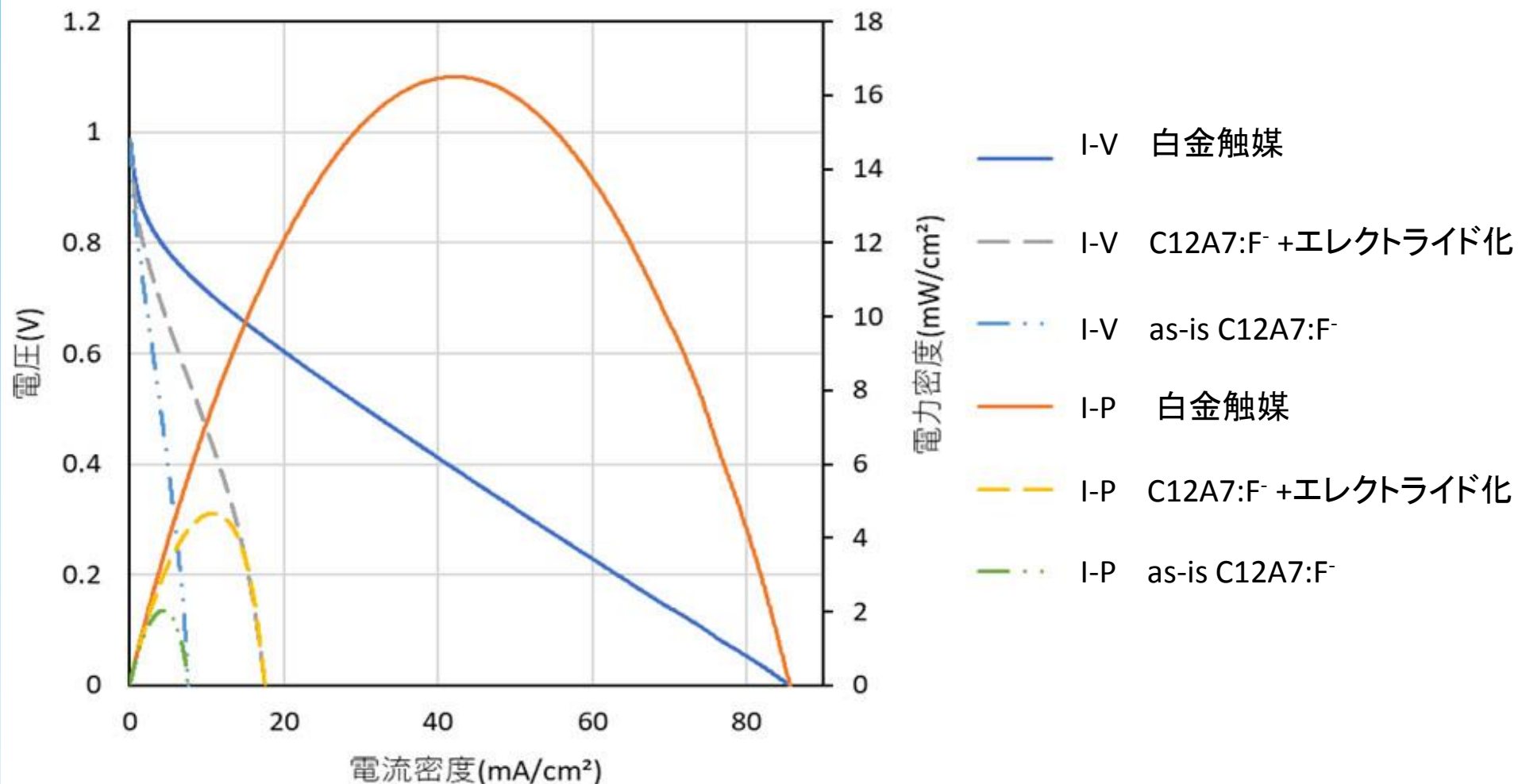


小型熱プレス機

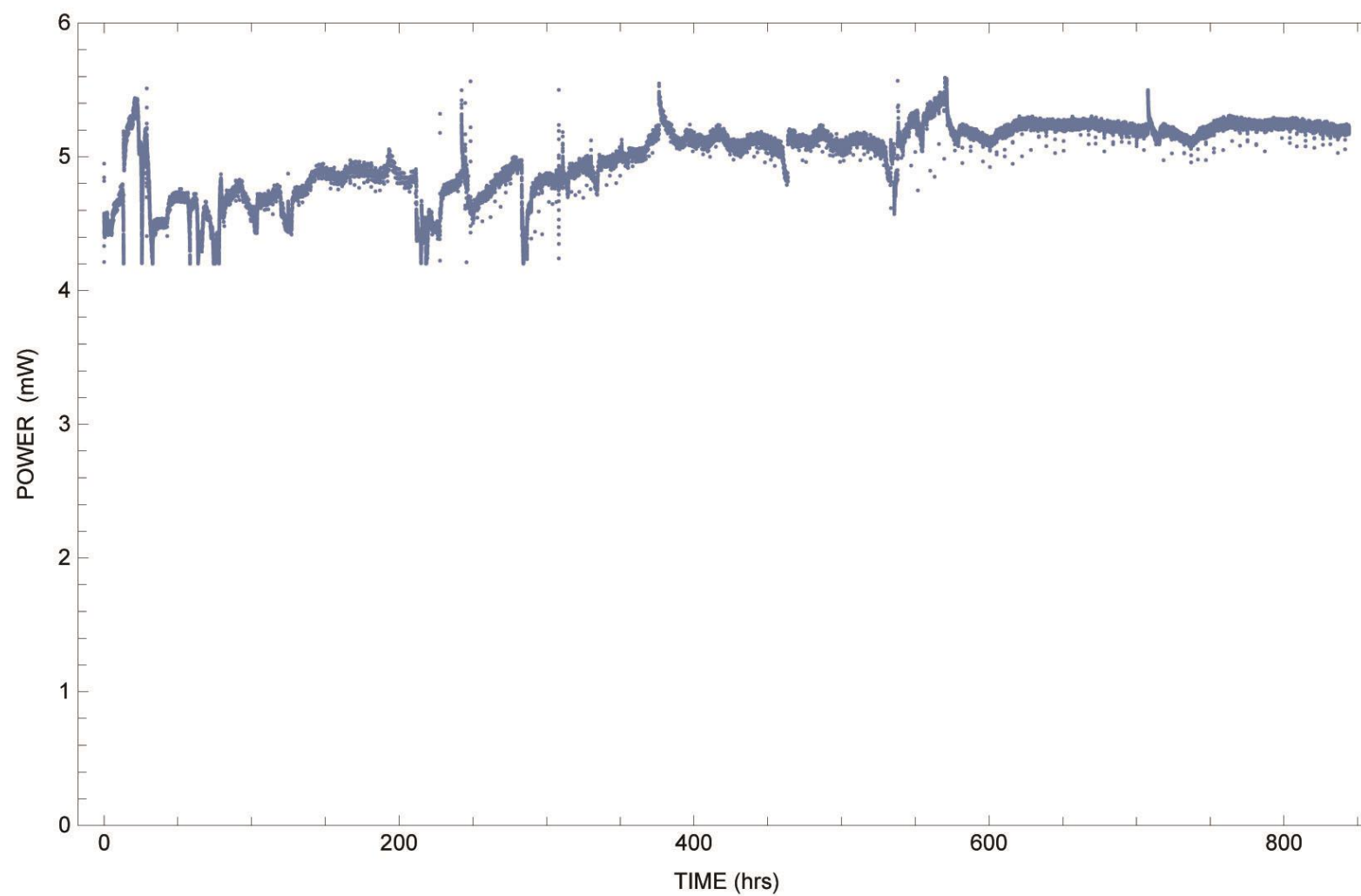
発電特性の比較 (C12A7エレクトライドとフッ素置換C12A7エレクトライド)



白金触媒との発電特性の比較



C12A7:Fの劣化について



ハロゲン置換C12A7の触媒機能のまとめ

- フリー酸素イオン (O^{2-}) を F^- , Cl^- , I^- で置き換えると触媒性は上がる
- さらにエレクトライド化すると触媒性は上がる
- 燃料極、空気極のどちらでも触媒として働く
- 同じ条件で作成された白金触媒のみの燃料電池と比べると発電効率はいまのところ $1/3$ 以下である
- さらに作成条件の最適化が求められている

高出力の燃料電池を作成するためには？

1. C12A7を超微細粒子化する(表面積を増やす)
2. ナフイオン膜を薄くする($180\mu\text{m}$ から $20\sim 50\mu\text{m}$ に)
3. 水素ガスに含ませる水分量を増やす
4. MEAの温度を上げる($80\sim 90^{\circ}\text{C}$)
5. C12A7、カーボンブラック、アイオノマーの量を適正化
6. ハロゲン元素の種類、置換量とエレクトライド化の調整

すぐに明らかにしたい課題

1. CO被毒は起こるのか？
2. カーソードでの触媒性能の詳細
3. カソードでのC12A7の劣化特性
4. 白金フリーは実現可能か？
5. 他の燃料(炭化水素、アルコールなど)での触媒性能

従来技術とその問題点

固体高分子形燃料電池(PEFC)で使用される触媒、白金は希少でかつ高価である。CO被毒、酸による溶出、粗大化の問題もある。白金代替触媒で生成法が簡単で低廉な物質が望まれる。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 材料はカルシウムとアルミニウムの酸化物（セメント鉱物）であり**材料費が安価**である。
- 白金代替触媒の生成に必要な装置・器具としては特殊なもの、高額なものではなく、**生産コストがほとんどかからない**。
- 環境に**有害な物質を使用しない**
- 劣化に強い：安価であるのでMEAを容易に交換

想定される用途

- 従来の白金を利用した燃料電池の代わりに低廉な燃料電池として利用される.
- 携帯できる発電器として、例えばノートパソコン、スマートフォンなどの電源として利用できる
- 災害時の非常時用電源、野外活動用の電源
- 高出力化できれば**燃料電池車 (FCV)**

企業への期待

- C12A7触媒の特性を明らかにするための開発・研究環境を有し、汎用性のある燃料電池を安価に生産するために必要な技術開発に興味を持つ企業との共同研究を希望します。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：燃料電池触媒用組成物およびそれを含む燃料電池
- 出願番号：特願2019-130040
- 出願人：学校法人東洋大学
- 発明者：和田 昇

<https://patentscope2.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2021010167>

お問い合わせ先

東洋大学

産官学連携推進センター

（研究推進部 産官学連携推進課）

TEL 03-3945-7564

FAX 03-3945-7906

e-mail ml-chizai@toyo.jp