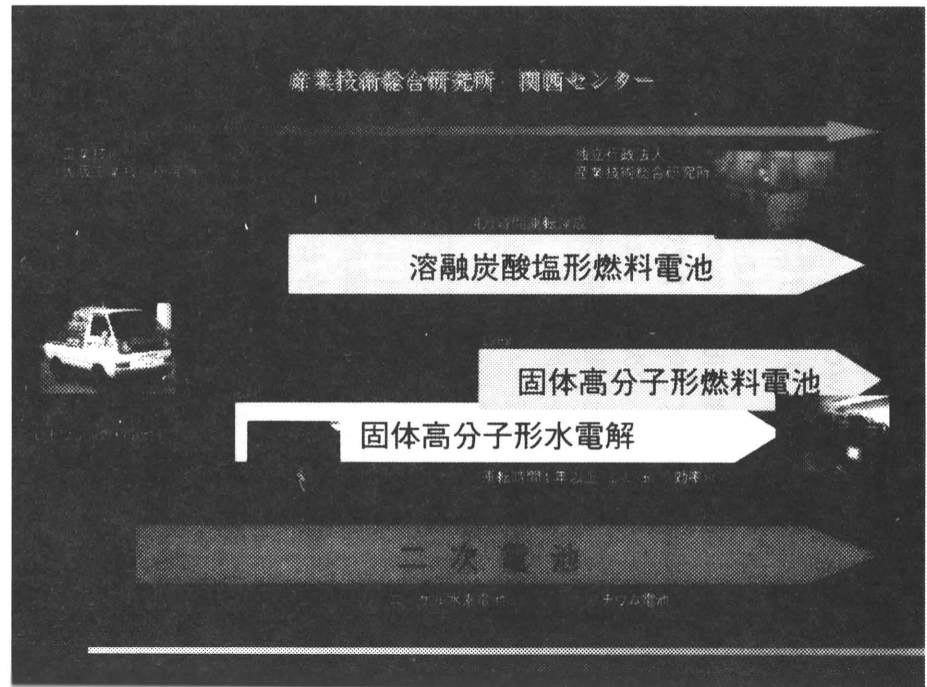
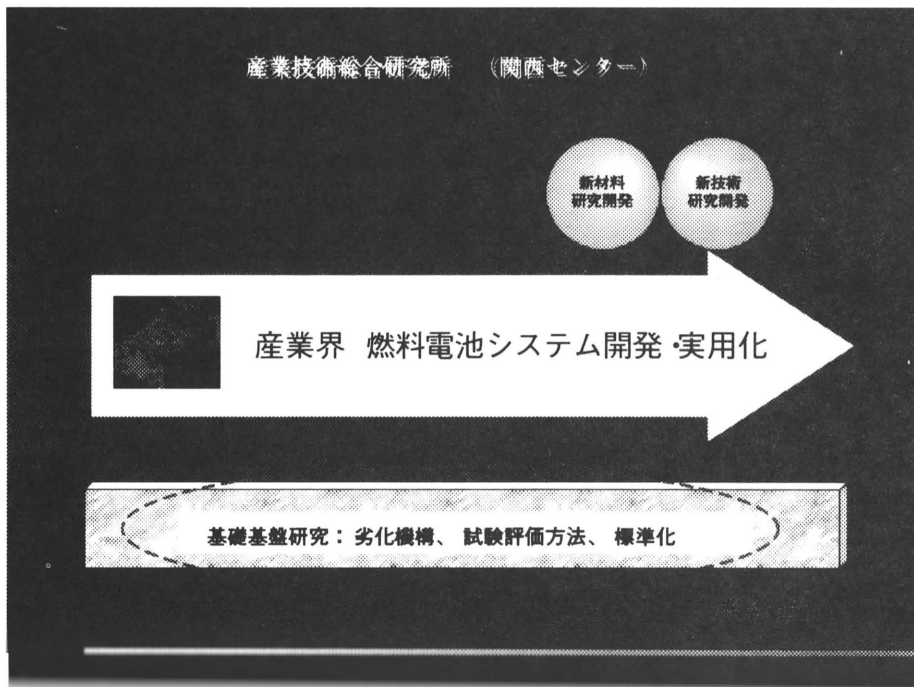
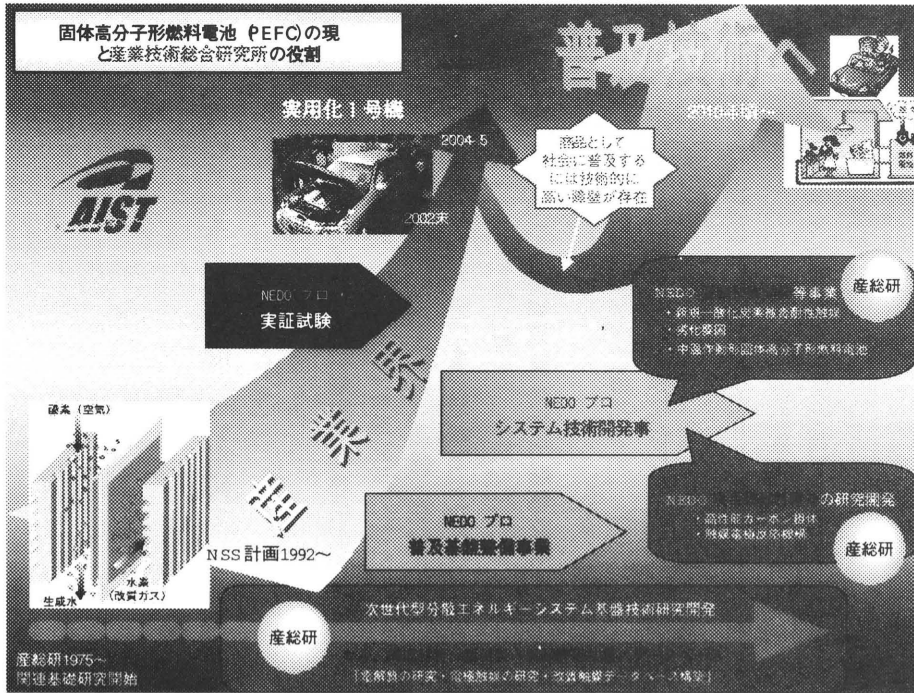


# 生活環境系特別研究体における 燃料電池研究

水素エネルギー協会  
第110回定例研究会  
平成15年7月17日

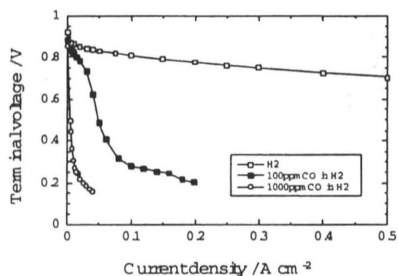
産業技術総合研究所  
生活環境系特別研究体

宮崎義憲



## PEFCアノード触媒のCO被毒

### ■ Pt/C触媒のCO被毒



改質ガス型PEFCのアノード触媒  
耐CO被毒触媒として、PtRu(1:1)合金触媒  
が使用されている

### ■ PtRu/C触媒の改善すべき課題

1. PtRuのCO被毒耐性を更なる改善
2. 合金の安定性・耐久性の向上 (脱合金化の阻止)
3. Ruの資源量

Fig. PEFC単セルのI-V曲線

Pt担持量：アノード・カソードとも0.20 mg cm<sup>-2</sup>  
セル温度・ガス加湿：80℃、常圧運転

## 白金/金属酸化物担持カーボン触媒

### ■ 白金/金属酸化物複合触媒

白金/金属酸化物複合触媒は耐CO被毒アノード触媒としての検討された例がいくつか報告されている

金属酸化物との複合により白金のCO耐性向上

### ■ 白金/金属酸化物複合触媒に適した構造

- 白金担持量を削減するため、カーボン担体は必要
- 白金の利用率向上もしくは白金と金属酸化物の界面生成を容易にするため、カーボン担体上に金属酸化物を析出

触媒最外層に白金ナノ粒子を担持 (左図)

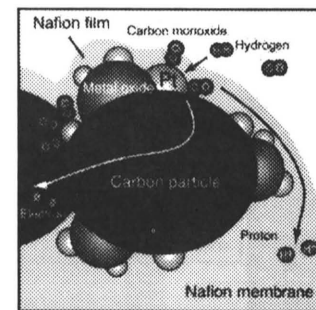
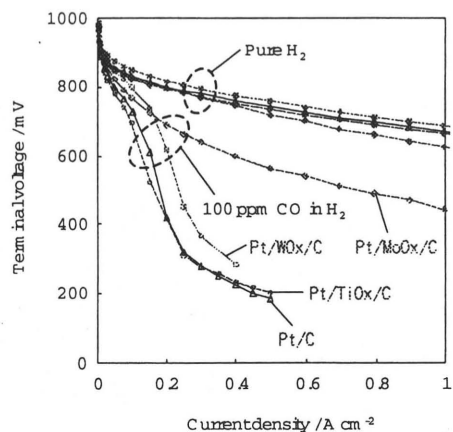


Fig. 白金/金属酸化物担持カーボン触媒の概念図

## 白金/金属酸化物担持カーボン触媒の耐CO特性

### ■ I-V特性 (100ppm CO in H<sub>2</sub>)



Terminal voltage in 100ppm CO-H<sub>2</sub>  
at 300 mA cm<sup>-2</sup>  
Pt/MoOx/C >> Pt/WOx/C  
> Pt/TiOx/C ≈ Pt/C

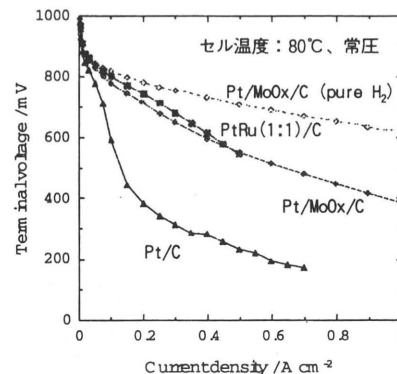
Metal oxide = 酸化モリブデン  
でPtの耐CO特性が大きく向上

#### <測定条件>

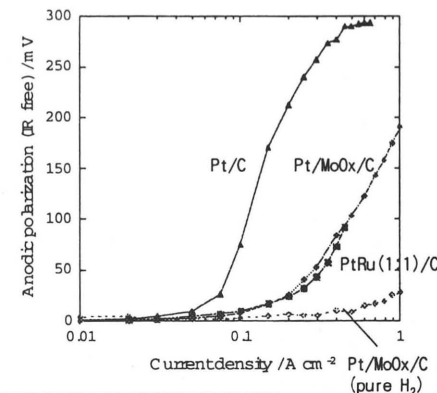
- H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> or 100ppm CO in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>
- セル温度：80℃、常圧
- 加湿温度：80℃
- ガス流量：100/100 ml min<sup>-1</sup>

## アノード触媒の単セル特性比較

### ■ I-V特性 (100ppm CO in H<sub>2</sub>)



### ■ アノード過電圧 (100ppm CO in H<sub>2</sub>)



Pt/MoO<sub>x</sub>/CはPtRu/Cに近い耐CO特性  
→ Pt/Cの耐CO被毒特性を大幅に改善

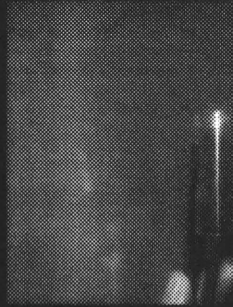


図 1 作製した柔軟性を持った無機-有機ハイブリッド固体電解質膜

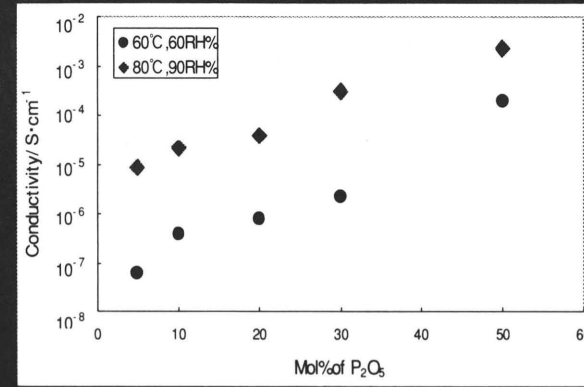
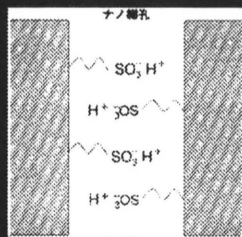


図 2 無機-有機ハイブリッド固体電解質膜における導電率に対する P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度の影響

多孔質ガラス電解質膜

多孔質ガラスの内部にナノサイズの酸を表面改質剤として導入し、その酸が水分子と結合する反応を促進させるものである。多孔質ガラスの表面の官能基と水分子との水素結合を促進させることで、水分子を反りさせ、その酸を表面改質剤として導入し、その酸が水分子と結合する反応を促進させる。多孔質ガラスの内部にナノサイズの酸を表面改質剤として導入し、その酸が水分子と結合する反応を促進させる。



膜の模式図

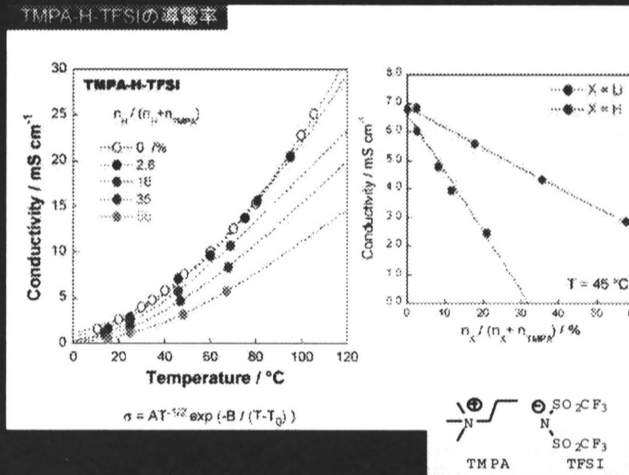
多孔質ガラスの細孔設計技術と高分子との複合化技術を導入

測定温度 / °C 導電率 / S·cm

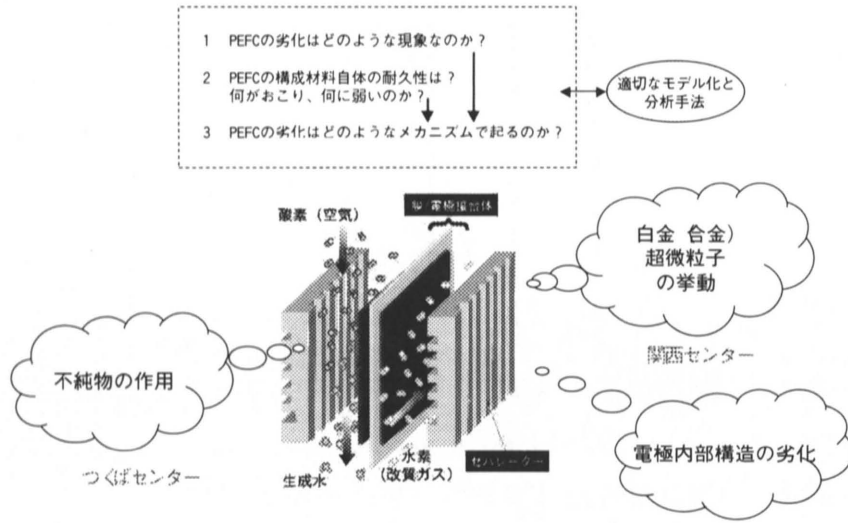
105	1.6X10 <sup>-6</sup>
110	2.3X10 <sup>-6</sup>
115	2.8X10 <sup>-6</sup>
120	4.2X10 <sup>-6</sup>

(相対湿度 100%)

常温熔融塩系 イオン性液体に酸を添加した場合の物性

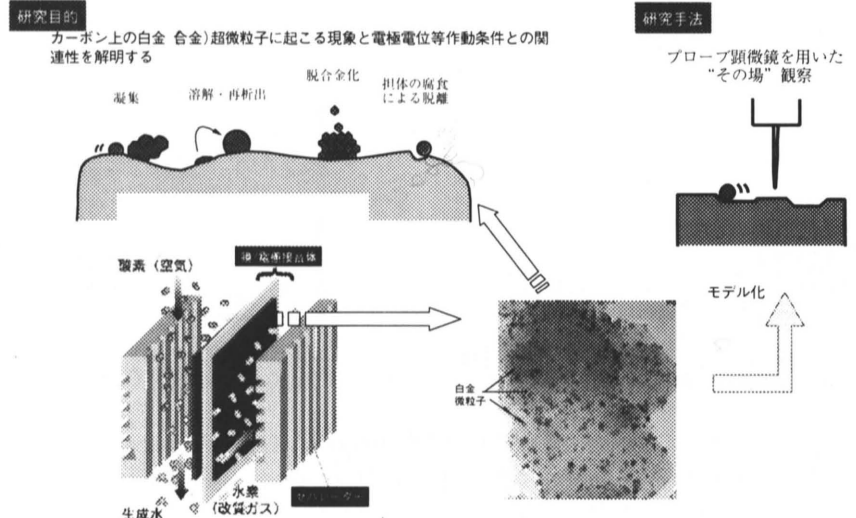


NEDO 固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究  
劣化要因の基礎的研究 (2) 作動条件による劣化要因



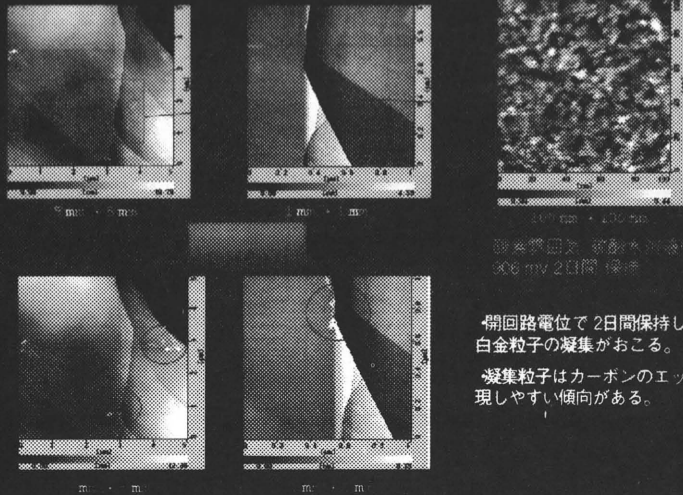
PEMFCの劣化要因に関する研究(2) 作動条件による劣化要因

NEDO 固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究  
白金粒子の安定性に関する研究



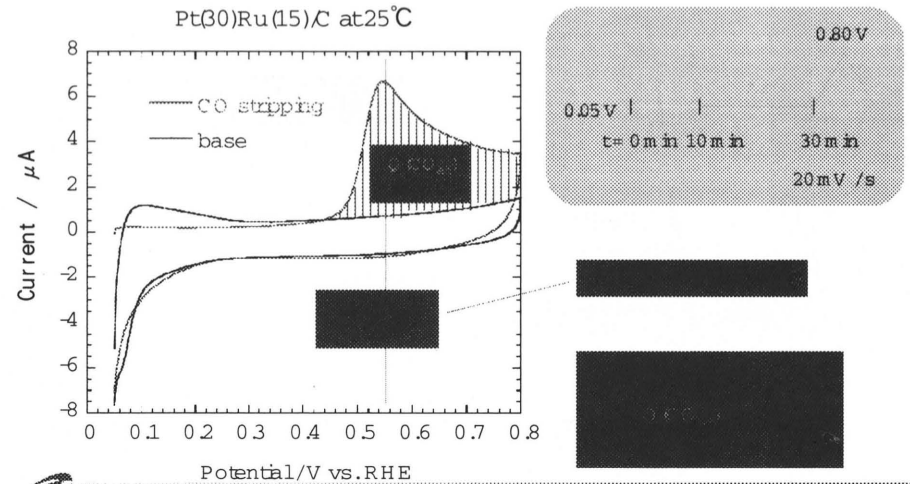
白金粒子の安定性に関する研究

NEDO 固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究  
白金粒子の安定性に関する研究



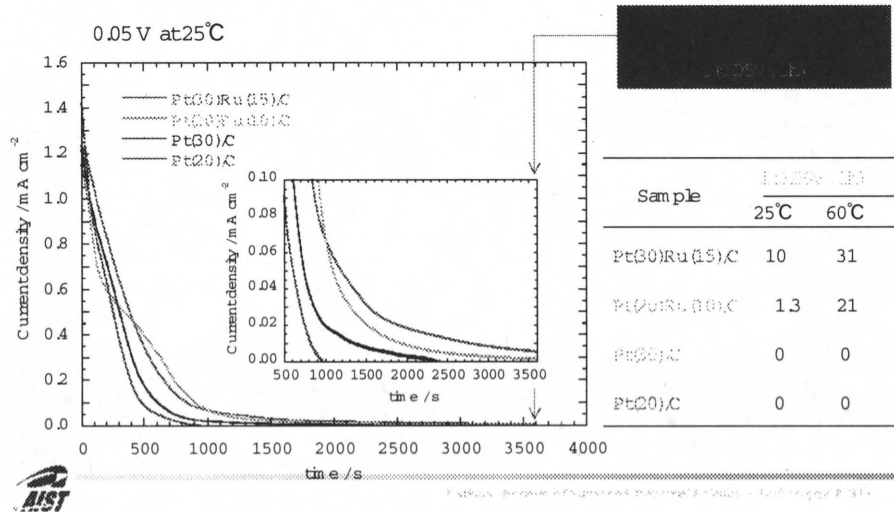
白金-ルテニウム合金系触媒の耐CO特性評価方法の検討-2)

COストリッピングボルタンメトリー

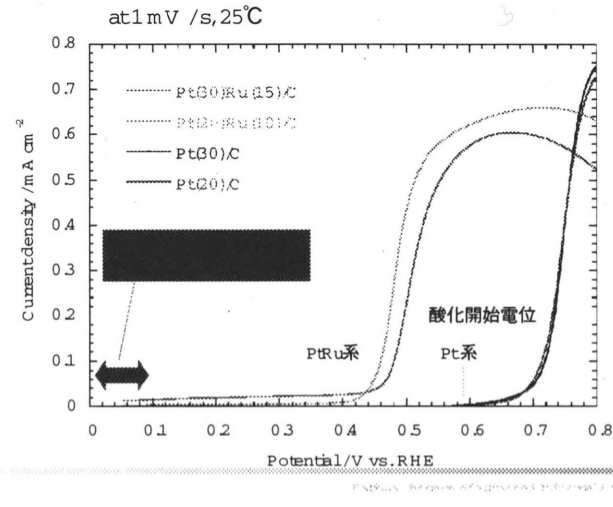


白金-ルテニウム合金系触媒の耐CO特性評価方法の検討-2)

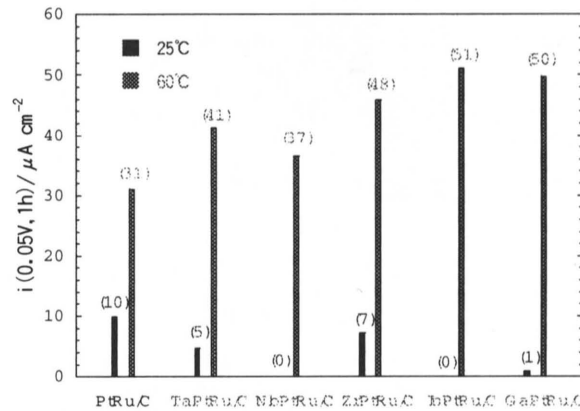
市販触媒のCO被毒挙動の比較



市販触媒のCO / H<sub>2</sub>酸化挙動の比較

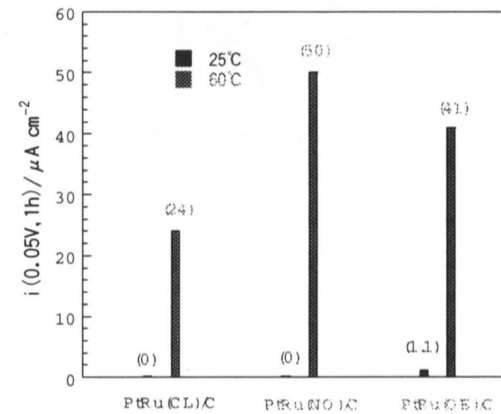


白金-ルテニウム-金属酸化物触媒の耐CO特性



60°Cでは  
金属酸化物により  
耐CO特性向上

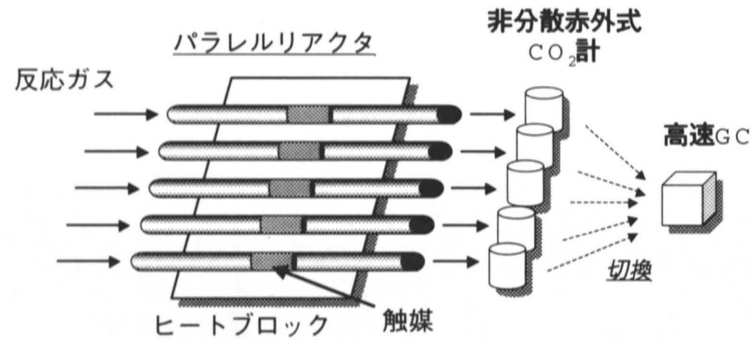
白金-ルテニウム触媒の耐CO特性に  
及ぼす前駆体の効果



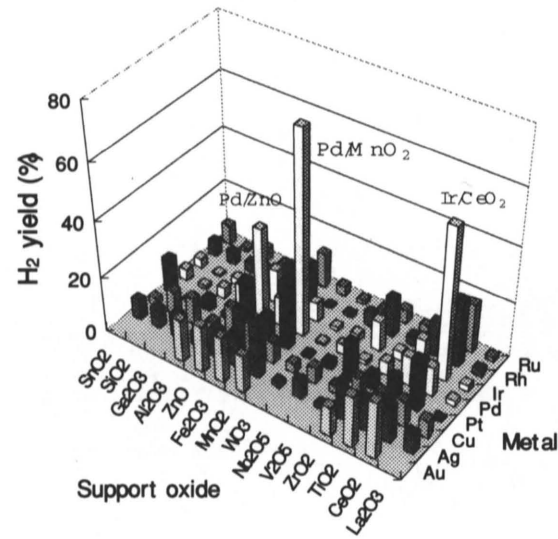
耐CO特性  
PtRu(CL) << PtRu(NO), PtRu(OE)



# 迅速触媒評価装置 (1)

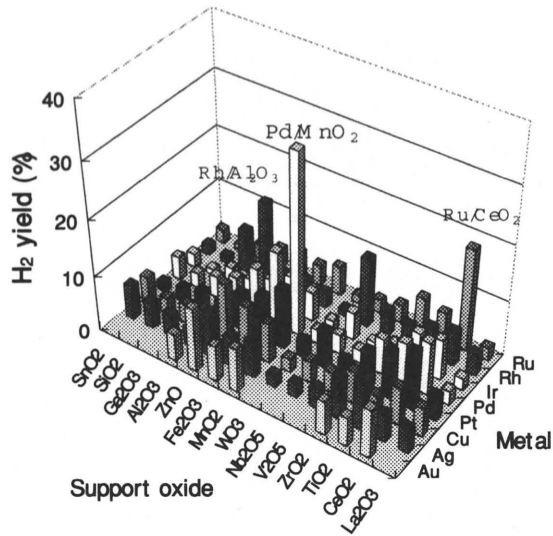


# COシフト反応の結果図



Copyright © 2004 AIST. All rights reserved.

# メタノール改質反応の結果図



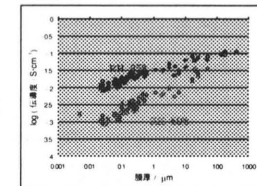
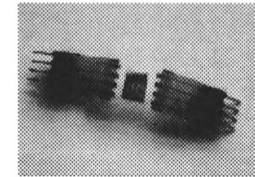
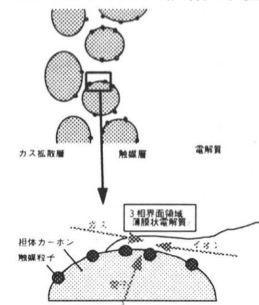
Copyright © 2004 AIST. All rights reserved.



Copyright © 2004 AIST. All rights reserved.

# ガス拡散電極の微細構造の最適化による高性能化

ガスとイオンの供給の両立



薄膜内の横方向のイオン伝導が重要

薄膜のイオン伝導度が膜厚の低下に伴い大きく減少することを見いだした



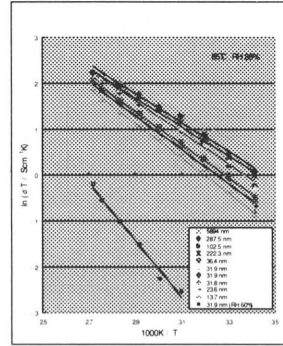
Copyright © 2004 AIST. All rights reserved.

### 膜厚依存性の生じる原因

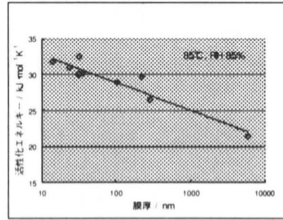
薄膜では、イオン電導性が小さいだけでなく、活性化エネルギーが大(伝導度の温度依存性が大)



膜の表面近傍に含水率の少ない領域が存在するためであると推定



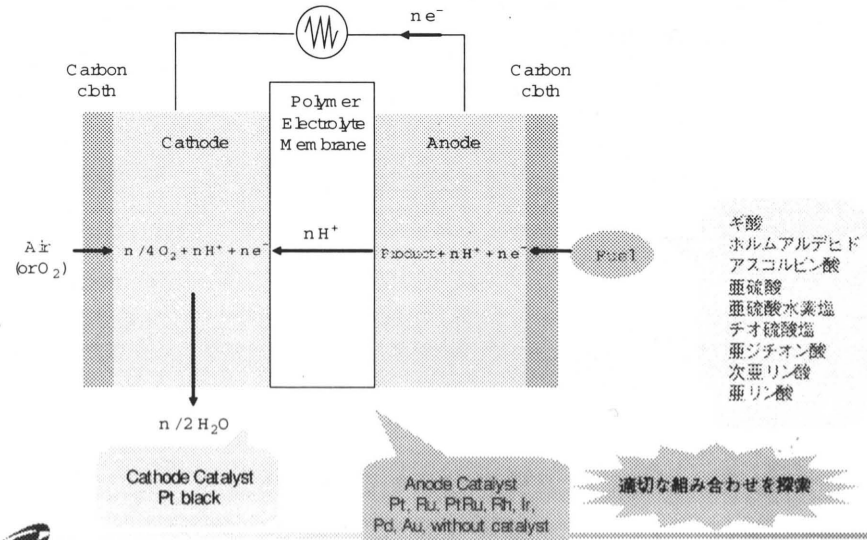
膜内イオン伝導度の温度依存性



膜厚とイオン伝導活性化エネルギー

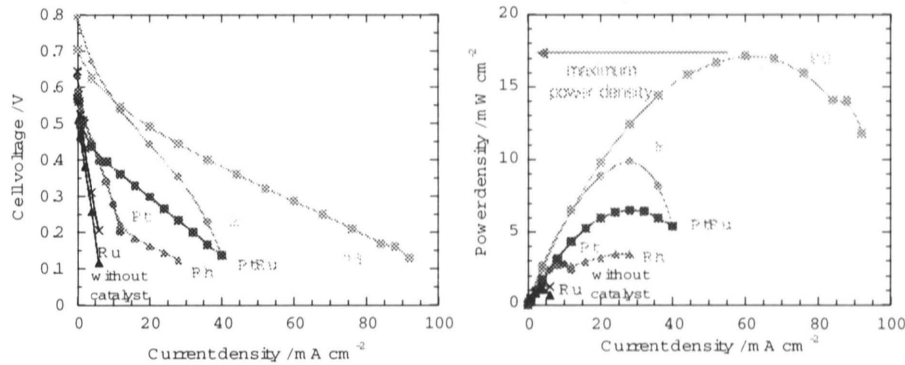
ガス拡散電極のマイクロ構造の最適化のための指針  
運転状況(湿度・温度)との関連

### ダイレクト燃料電池の原理図

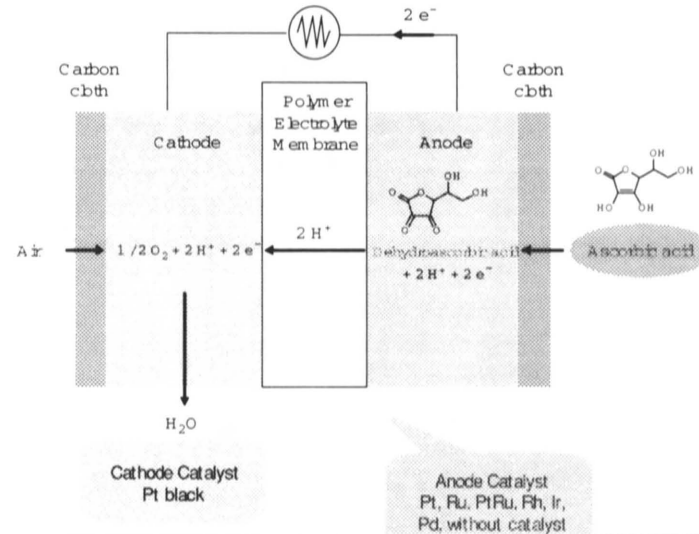


### ギ酸燃料電池の発電特性 (室温)

アノード:貴金属ブラック 3 mg/cm², 1.0 M ギ酸水溶液 4 ml/min  
カソード:Ptブラック 3 mg/cm², 空気自然拡散

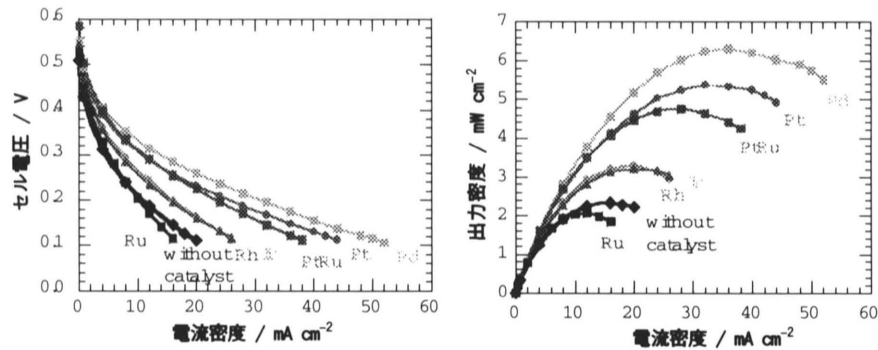


### アスコルビン酸燃料電池の原理図



## アスコルビン酸燃料電池の発電特性 (室温)

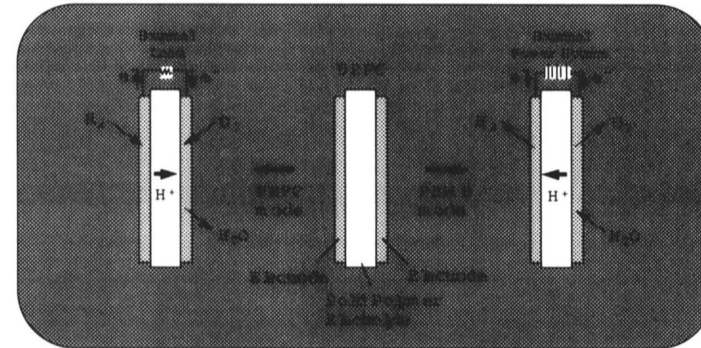
アノード: 貴金属ブラック 3 mg/cm<sup>2</sup>, 1.0 M アスコルビン酸水溶液 4 ml/min  
 カソード: Pt ブラック 5 mg/cm<sup>2</sup>, 空気自然拡散



N. Fujiwara et al. *Electrochem. Solid-State Letters*, in press.



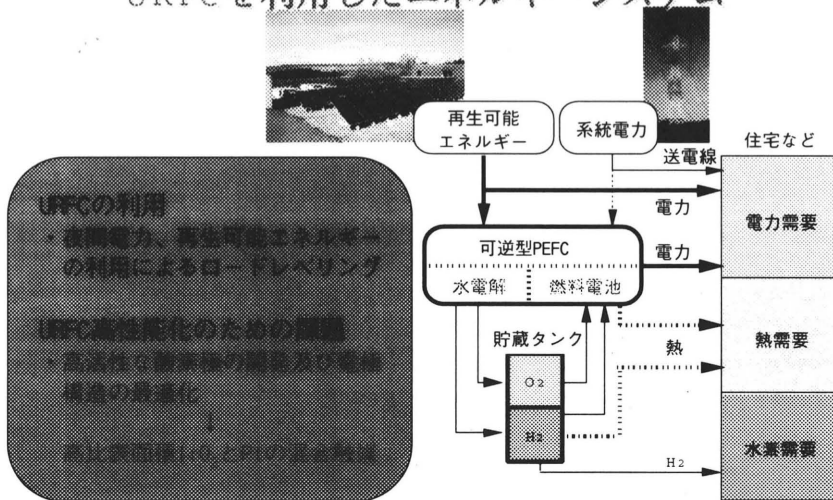
## 固体高分子形燃料電池/水電解可逆セル (URFC)



- 固体高分子形燃料電池/水電解可逆セル (URFC) の特徴
  - ・ 燃料電池と水電解の逆反応を 1 つの電気化学セルで進行させる
  - ・ 二次電池と比較して高い理論エネルギー密度が期待される



## URFCを利用したエネルギーシステム



URFCを利用した熱電供給システム概念図



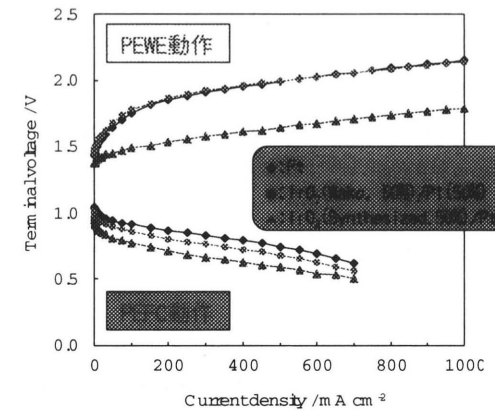
## IrO<sub>2</sub>/Pt電極触媒のURFC特性

■ IrO<sub>2</sub>触媒



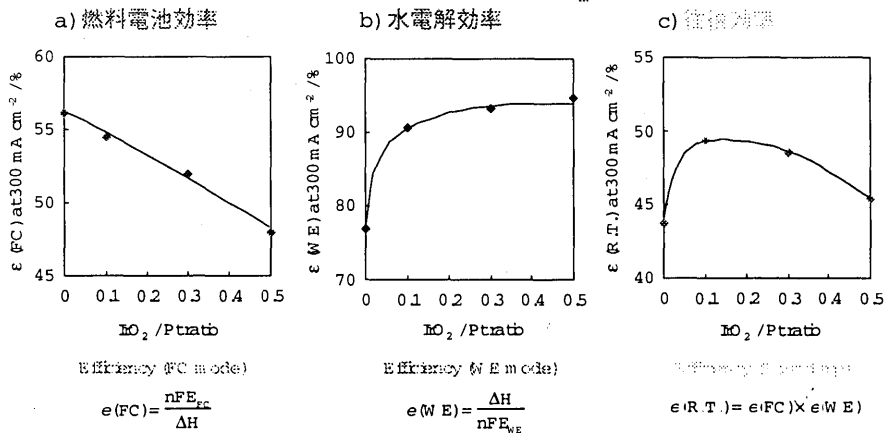
作製したIrO<sub>2</sub>触媒のTEM像

■ I-V特性 (燃料電池および水電解)





### URFCエネルギー効率とIrO<sub>2</sub>/Pt触媒比



**IrO<sub>2</sub>が10-15 at.%程度で最も高い往復エネルギー変換効率**

