

転載不可

田中貴金属工業における 固体高分子形燃料電池触媒の開発

田中貴金属工業株式会社
FC触媒開発センター
石田 稔

発表内容

1. 田中貴金属工業のご紹介
2. 固体高分子形燃料電池触媒の開発状況
 - 2.1 TKKにおける触媒開発の歴史
 - 2.2 PEFC用燃料電池触媒の課題、対策
 - 2.3 最近の開発状況ご紹介
3. まとめ

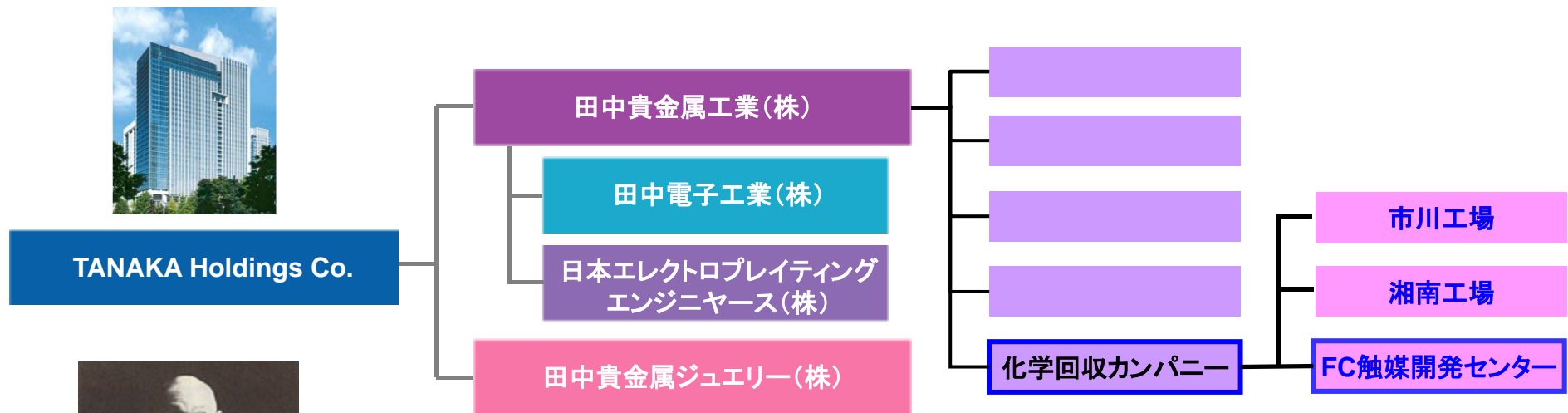
発表内容

1. 田中貴金属工業のご紹介
2. 固体高分子形燃料電池触媒の開発状況
 - 2.1 TKKにおける触媒開発の歴史
 - 2.2 PEFC用燃料電池触媒の課題、対策
 - 2.3 最近の開発状況ご紹介
3. まとめ

会社概要

田中貴金属グループは、2010年4月に設立した持ち株会社TANAKAホールディングスを中心としたグループ中核5社により、貴金属8元素を用いた製品を事業ドメインとして、国内はもちろん、海外に対しても、広く事業展開を行っています。

* 2015年後半から社内カンパニー制に移行。



TANAKA Holdings Co.



明治18年(1885年)初代田中梅吉
両替商「田中商店」を東京で創業
創業131年の老舗企業

田中貴金属工業(株)

【事業内容】 貴金属地金、各種工業用貴金属製品製造、販売

【従業員人数】 3,476名 (グループ中核5社、2016年3月31日)

田中貴金属工業の拠点

湘南工場



平塚工場



EEJA



田中電子



伊勢原工場

伊勢原テクニカルセンター



平塚テクニカルセンター



岩手工場



富岡工場



筑波事業所

筑波テクニカルセンター



市川工場

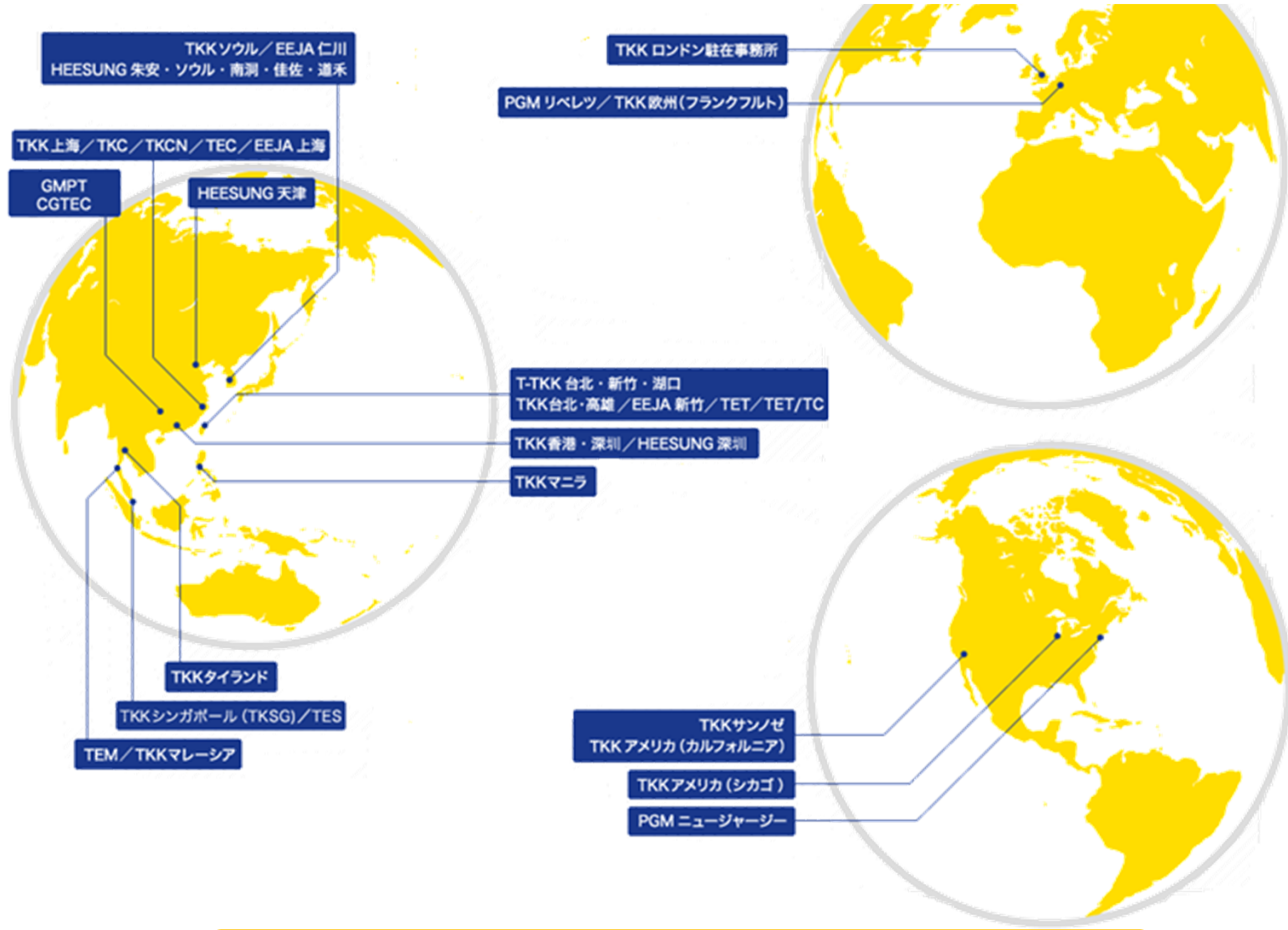


袖ヶ浦工場



国内11拠点にて活動

TKKのグローバルネットワーク



北米、欧州、中国、韓国、香港、東南アジアにて活動

貴金属とは？

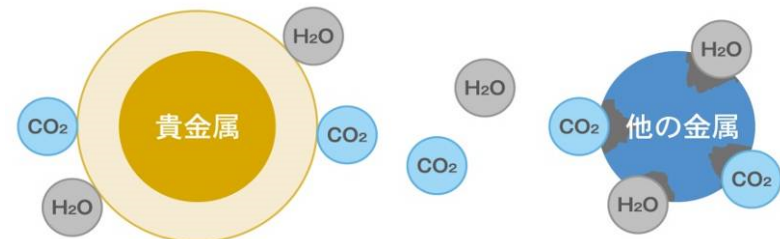
貴金属を英語では“**Precious Metals**”といい、“高価で重要な金属”を意味します。

金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os) の8種類があります。

田中貴金属グループではこの8種類の貴金属を用いた製品を製造しています。

元素の周期表

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be								5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
11 Na	12 Mg								13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	A															
		L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
		A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



化学変化をおこさない、安定した性質

田中貴金属の事業領域

田中貴金属グループは、貴金属の専門企業として
「貴金属を究める」をスローガンに3本柱で活動

① 貴金属地金



② 装飾品



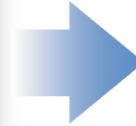
③ 工業用製品



貴金属の優れた特性を、TANAKAの技術へ

貴金属の特性

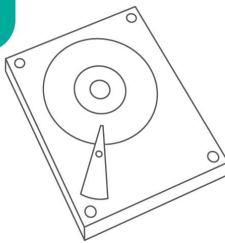
- ・薬品に強い
- ・錆びない
- ・電気を良く通す
- ・よくのび、拡がる
- ・毒性が低い
- ・熱に強い
- ・触媒機能



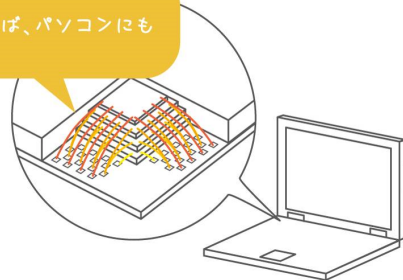
貴金属応用技術・用途

- 貴金属被膜形成
- 継電・電気接続技術
- 接合技術
- 回路・実装技術
- 装置測定機器
- 先端技術
- メディカル
- 環境技術
- 装飾・地金

たとえば、
ハードディスクにも



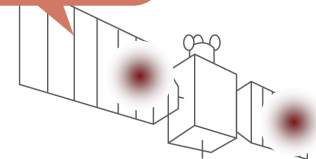
たとえば、パソコンにも



たとえば、携帯電話にも



たとえば、人工衛星にも



田中貴金属における燃料電池／水素関連製品①

水素生成用触媒

改質触媒 / PROX触媒

(Ruシリーズ他)



水電解用 IrOx



TKKにおける燃料電池／水素関連製品②

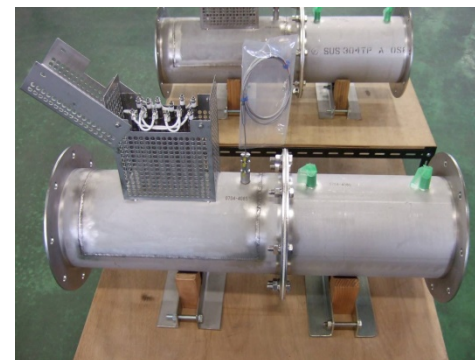
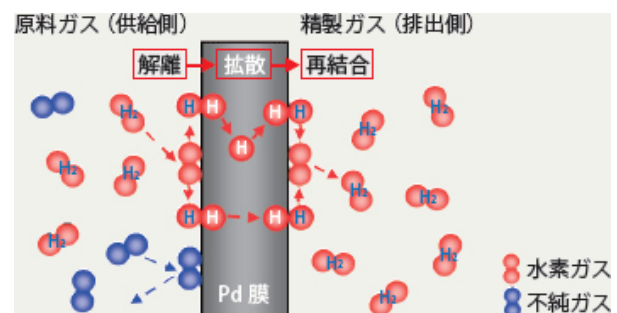
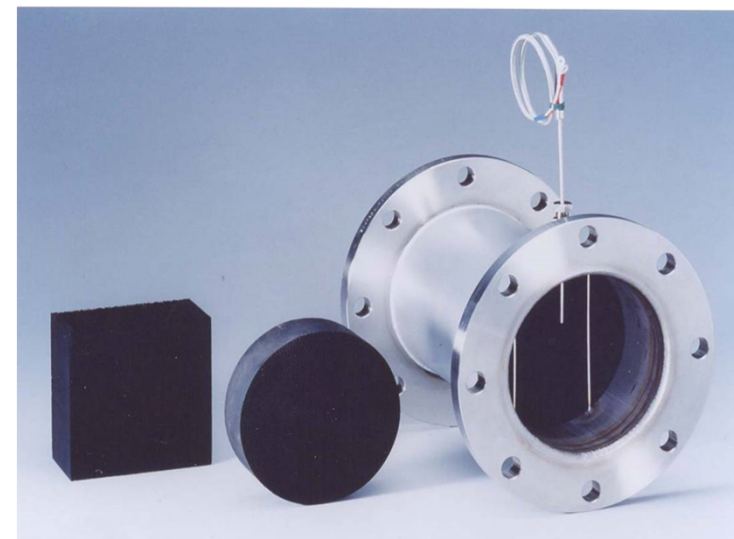
水素精製用

Pd膜 (Pd, Pd-alloy)



オフガス燃焼用

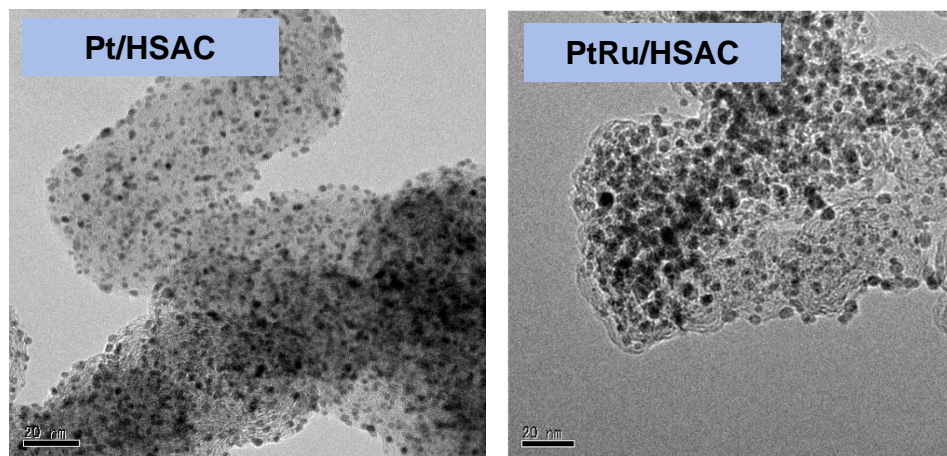
MH燃焼触媒 (Pd, Pt)



田中貴金属における燃料電池／水素関連製品③

電極触媒

(Pt/C, PtCo/C, PtRu/Cなど)



貴金属のリサイクル



発表内容

1. 田中貴金属工業のご紹介
2. 固体高分子形燃料電池触媒の開発状況
 - 2.1 TKKにおける触媒開発の歴史
 - 2.2 PEFC用燃料電池触媒の課題、対策
 - 2.3 最近の開発状況ご紹介
3. まとめ

TKKにおける燃料電池触媒開発の歴史

田中貴金属工業では、新しいエネルギー（水素）の利用技術である燃料電池の将来性に大きな期待を持ち、早くから開発を進めてきました。

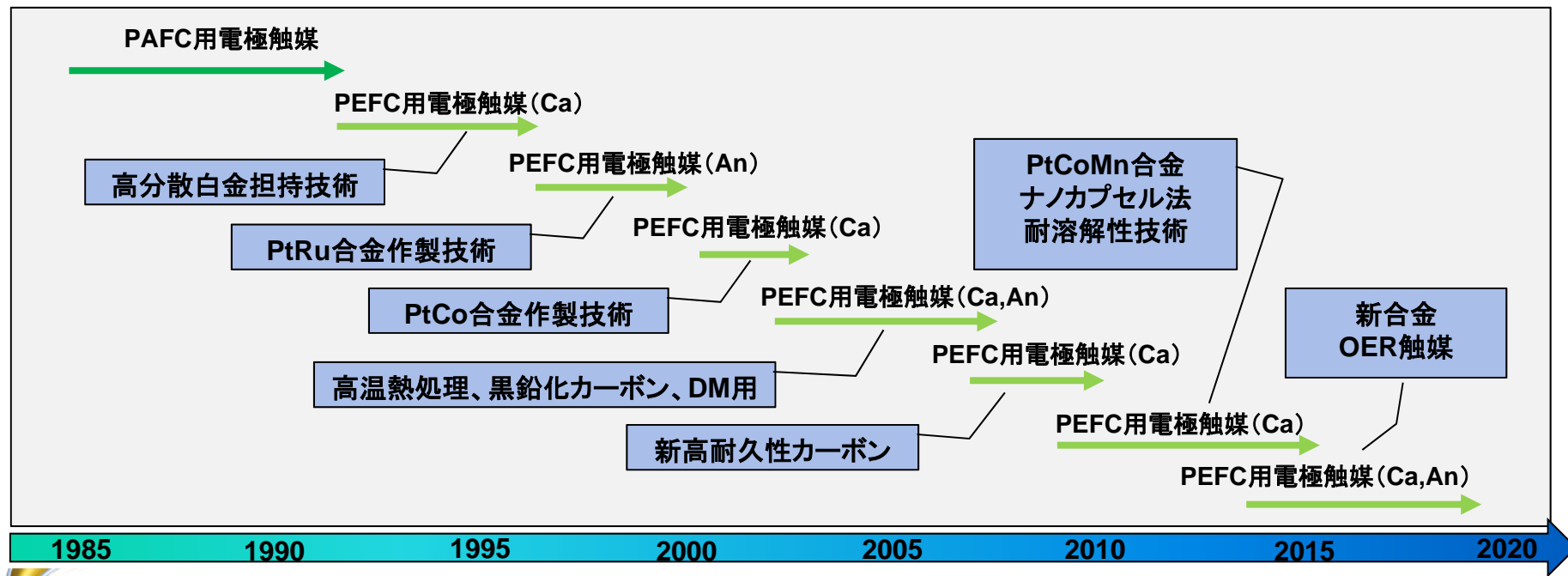
PEFC、PAFCには白金が使われており、非常に重要な役割を果たしています。貴金属をドメインとする弊社にとって大きな貢献ができると考えています。



Fuel Cell (Experimental Model)

■ 電極触媒開発の歩み・・・30年以上

自作のPEFCスタック_1990年代初



田中貴金属の標準触媒

■ Standard Pt catalyst

Product name	Pt loading (wt%)	Carbon support
TEC10E40E	40	High surface area carbon
TEC10E50E	50	
TEC10E60TPM	60	
TEC10E70TPM	70	
TEC10V30E	30	VULCAN [®] XC72
TEC10V40E	40	
TEC10V50E	50	

■ Standard PtRu catalyst

Product name	Pt·Ru loading (wt%)	Atomic ratio (Pt:Ru)	Carbon support
TEC66E50	50	1:1	High surface area carbon
TEC61E54	54	1:1.5	
TEC62E58	58	1:2	

※Please contact us for the non-standard loading product, alloy composition.

※VULCAN[®] is a registered trademark of Cabot Corporation

FC触媒開発センター設立（2013年）



Hiratsuka Kanagawa
TKK Shonan Plant

Start operation: June 2013
Area of facility: approx 1000m³

PEFC用燃料電池触媒の研究開発、製造拠点を設立

TKK製燃料電池触媒 Honda殿 Clarityに採用！



Honda Motor Company Ltd. (Honda) introduced its latest Clarity fuel cell vehicle in Japan in March 2016, and it is due to be available in the U.S. in late 2016.

TKK's electrocatalyst is applied to the Honda's state-of-the-art fuel cell stack.

PEFC用電極触媒の課題

項目	課題
活性	<ul style="list-style-type: none">・空気極触媒の活性向上(4X、5X)・Pt利用率向上・アノード耐CO被毒性向上
耐久性	<ul style="list-style-type: none">・負荷変動によるPt溶解抑制・OCV運転、起動/停止による担体腐食抑制
コスト	<ul style="list-style-type: none">・少Pt化 (高活性化、高耐久化、Pt利用率向上)・低コスト触媒製造方法の確立 (量産化を見据えた調製法、既存プロセス改善)

田中貴金属の開発・協力体制、役割

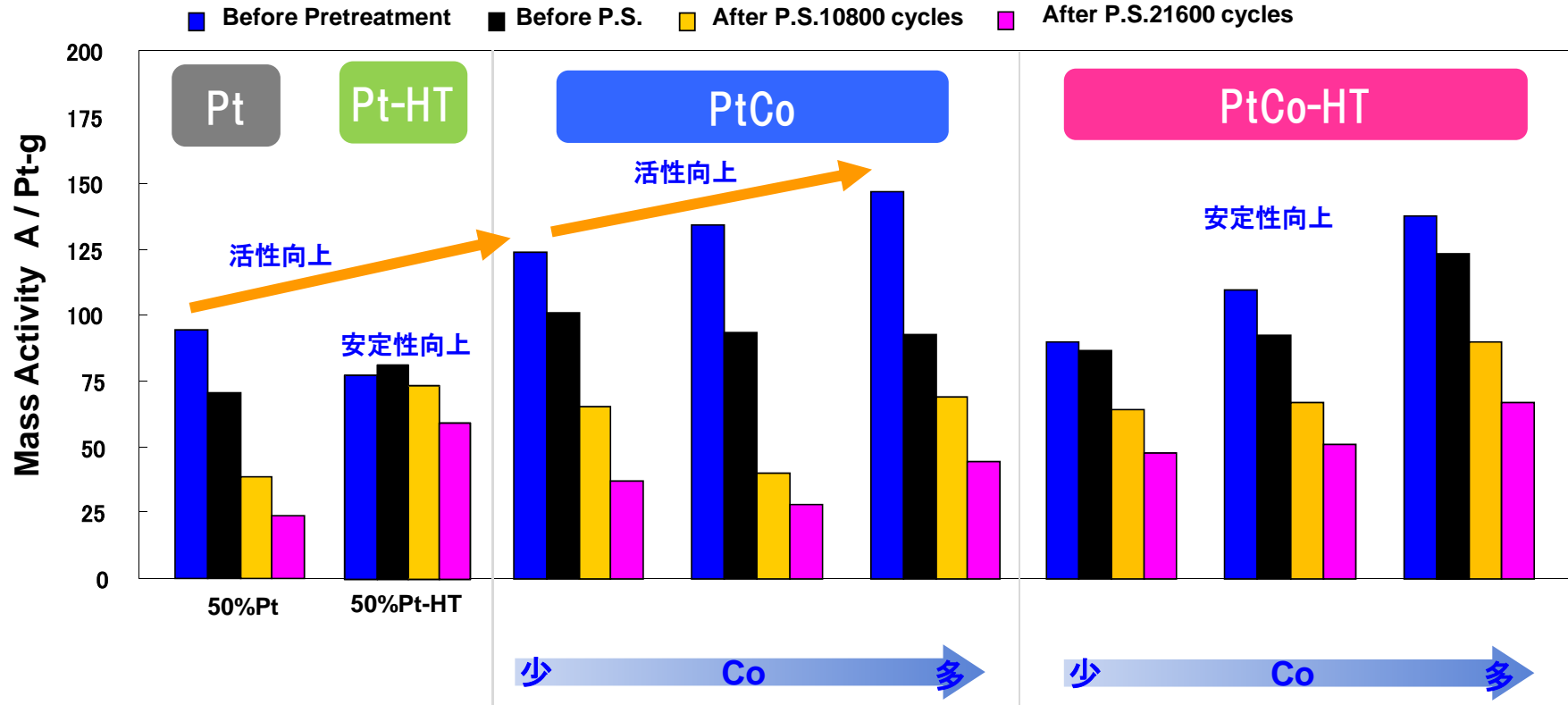
【田中貴金属の開発・協力体制】



【TKKの役割】

自社開発品を中心に、種々の技術を融合させた高機能製品を開発し、
実用触媒をマーケットに供給する

現在の高活性触媒 データ要約



- ・ 高Co濃度 ⇒ 活性向上！
- ・ 高温熱処理 ⇒ 安定性向上！

既存触媒のセレクション, 今後の方向性

■触媒のセレクション

- ① ORR活性に着目 ⇒ PtCo / 高比表面積カーボン
- ② PtCo溶解に着目 ⇒ 熱処理
- ③ カーボン耐久性に着目 ⇒ PtCo / 黒鉛化カーボン
- ④ 上記バランスに着目 ⇒ PtCo / 高比表面積安定化カーボン + 熱処理

■今後の触媒への要求事項

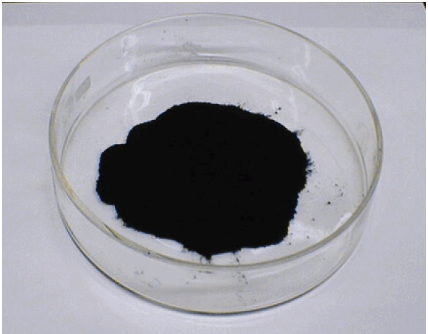
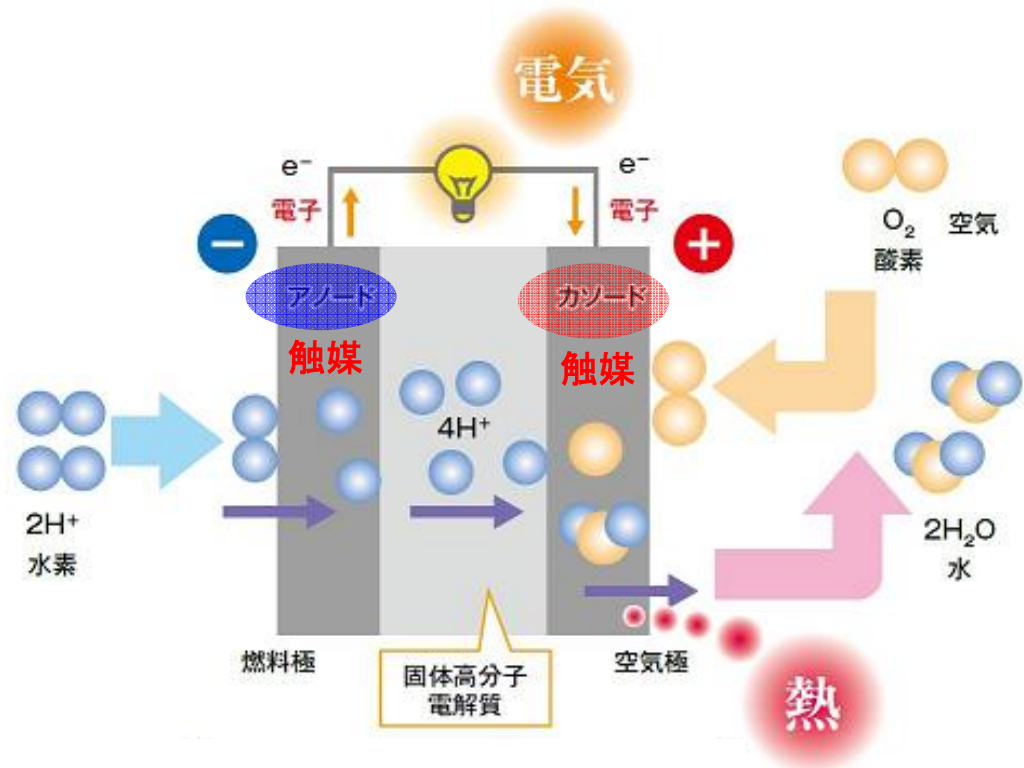
- ・低Pt搭載量 $<0.1 \text{ mg/cm}^2$ (カソード)、 $<0.05 \text{ mg/cm}^2$ (アノード)
- ・安定なPtとカーボン

さらなる高活性、高耐久性触媒の開発が必要！！

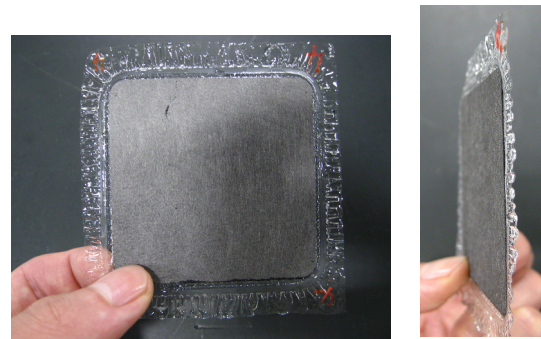
発表内容

1. 田中貴金属工業のご紹介
2. 固体高分子形燃料電池触媒の開発状況
 - 2.1 TKKにおける触媒開発の歴史
 - 2.2 PEFC用燃料電池触媒の課題、対策
 - 2.3 最近の開発状況ご紹介**
3. まとめ

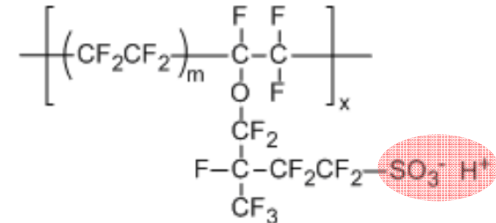
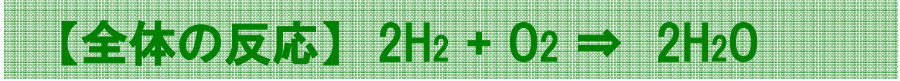
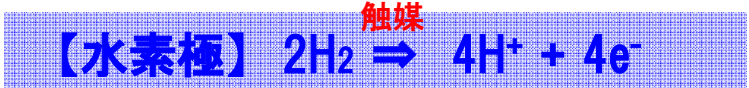
固体高分子形燃料電池の構成



【Pt/カーボン触媒の概観】



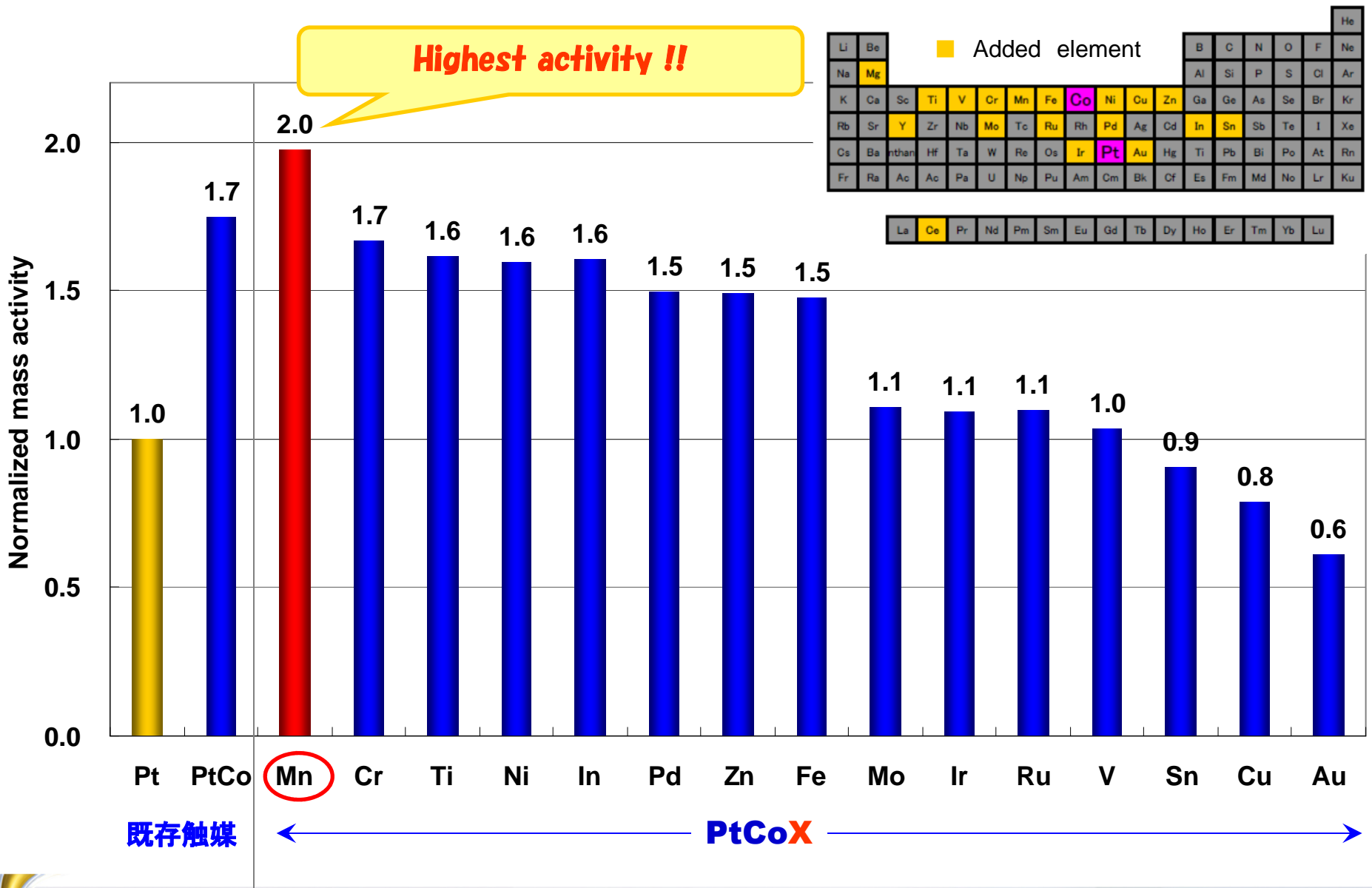
【膜/電極接合体(MEA)の構造】



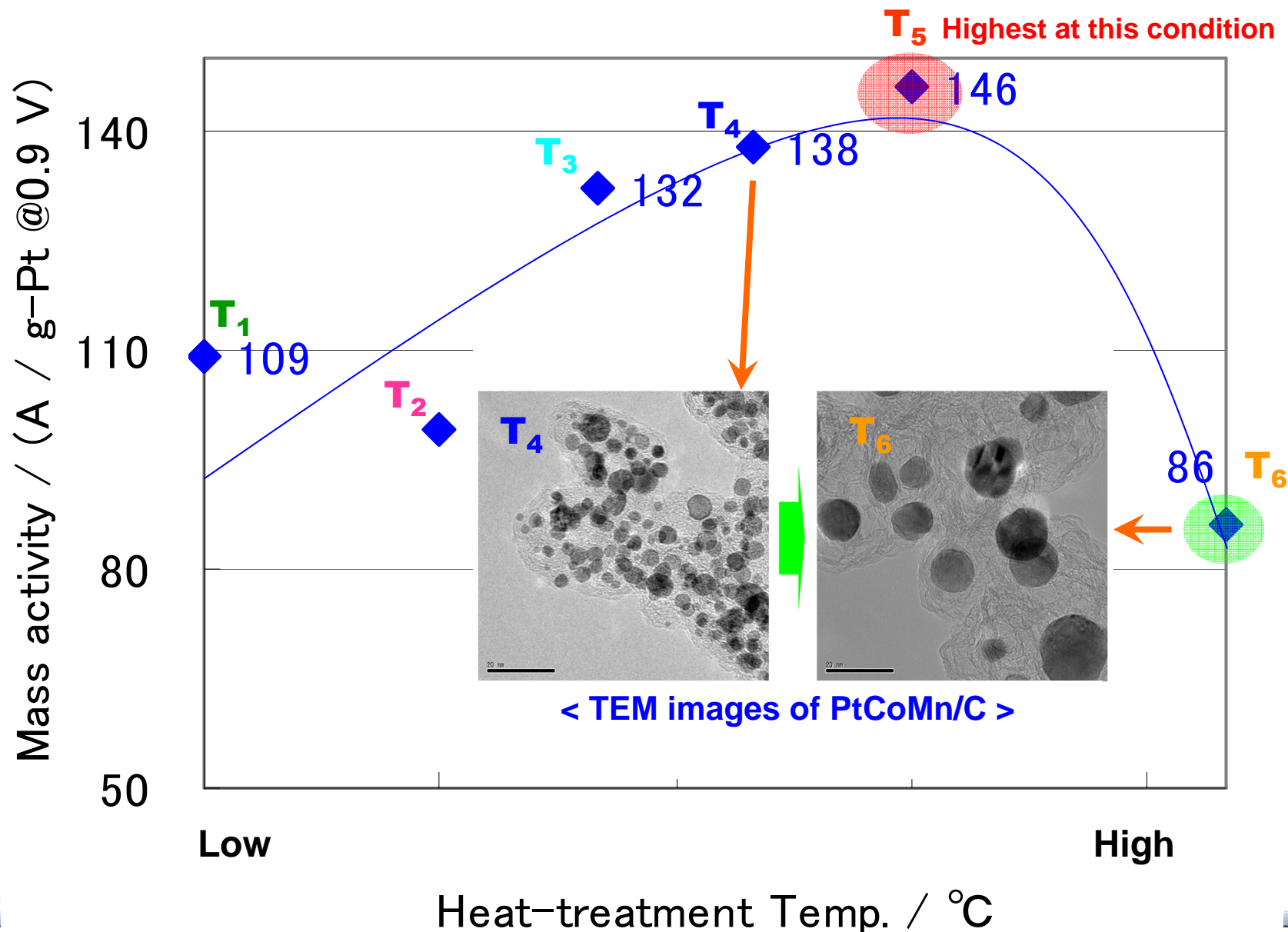
【プロトン伝導膜(Nafion)の構造】
* スルホン酸基が付きつたフッ素系ポリマー



3元系合金触媒の探索



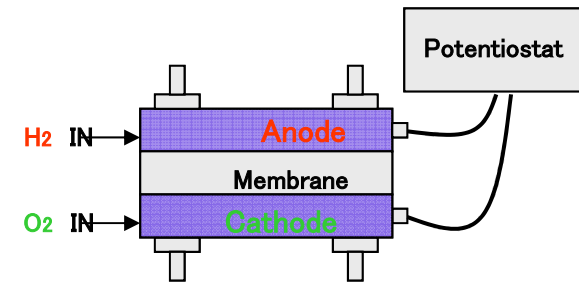
The effect of Heat-treatment temperature on MA



耐久性試験(電位掃引)

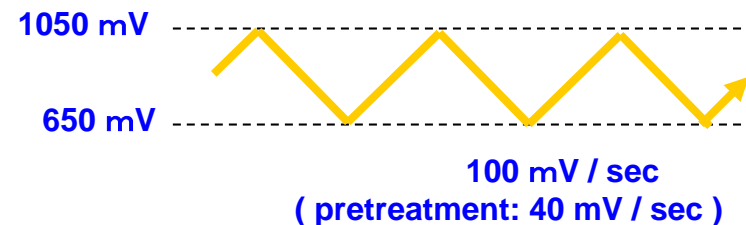
< Cell Test Conditions >

Electrode area of the cell: 25 cm²
 Cell temperature: 80°C
 Pt loading : 0.5 mg / cm²
 Humidify condition: H₂ / O₂ = 90 °C / dry
 Flow rate: H₂ / O₂ = 1000 / 1000 ml / min
 Gas pressure: H₂ / O₂ = 0 / 0 kPa

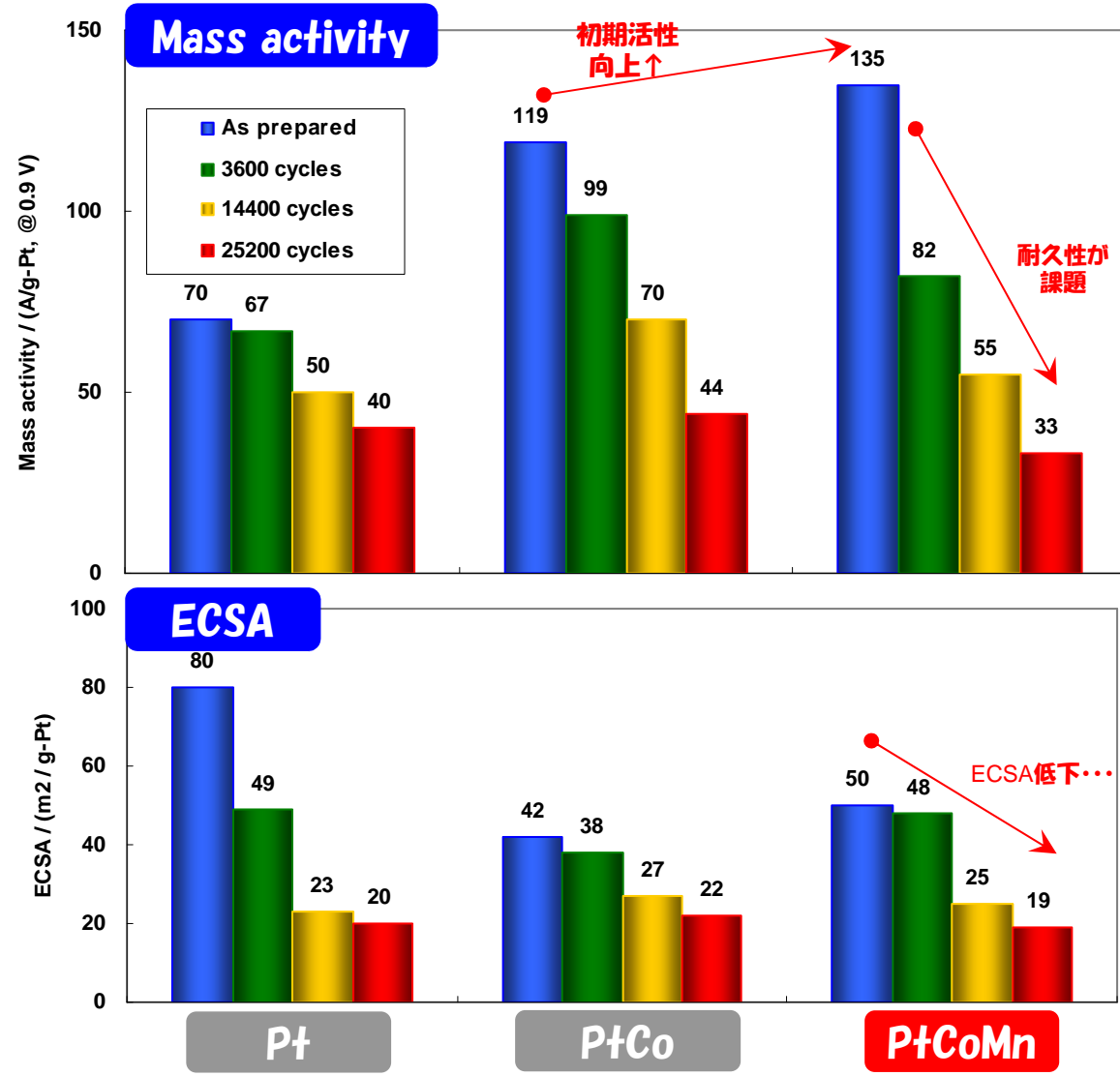


< Voltage Cycling Test Conditions >

Cell temperature: 80°C
 Anode and cathode gases: H₂ / N₂
 Humidify condition: H₂ / N₂ = 85 °C / 85°C
 Flow rate: H₂ / N₂ = 50 / 300 ml / min
 Potential sweep range: 650 mV to 1050 mV.
 Potential sweep rate: 100 mV / sec.



Stability of PtCoMn / Carbon catalyst



金属担持率: 50 wt%
Pt塗布量: 0.5 mg/cm²

初期性能は高いが、耐久性に課題

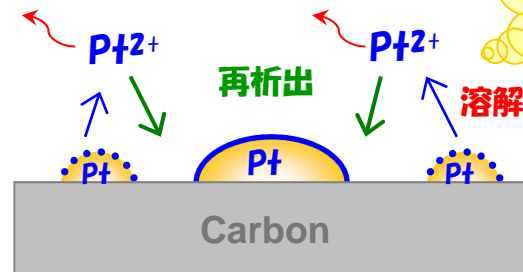


ORR活性低下の要因

【活性低下の推定原因】

- ① 触媒金属の溶解/再析出
- ② カーボン担体の腐食
- ③ 副生成物(H_2O_2)による膜劣化
- ④ 粒子同士のシンタリング

溶出(イオン交換膜内に析出)



<過酷な環境>
* 高電位、高温(80°C)
強酸性雰囲気

ORR活性低下原因の調査

<目的>

耐久試験(電位掃引)によって触媒が劣化する理由を明らかにする。

<調査内容>

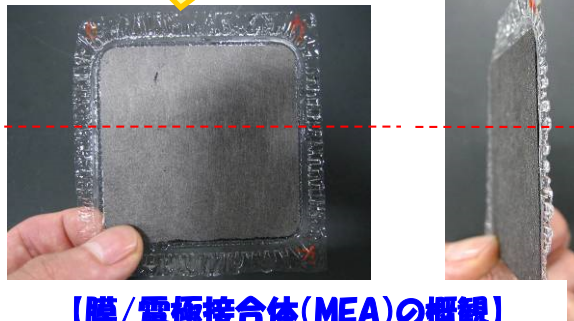
- MEA断面観察 (SEM, EPMAライン分析)

【活性低下の推定原因】

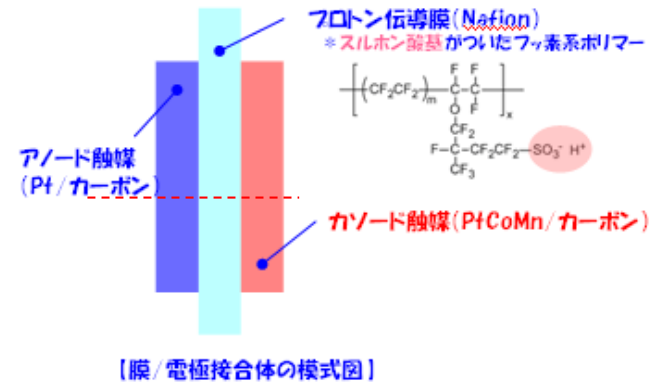
- ① 触媒金属の溶解/再析出
- ② カーボン担体の腐食
- ③ 副生成物(H₂O₂)による膜劣化
- ④ 粒子同士のシンタリング



切断して断面を分析



【膜/電極接合体(MEA)の概観】



MEA断面 SEM像

二次電子像

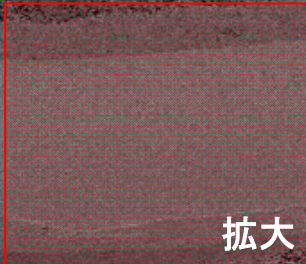
アノード触媒 / ナフィオン膜 / カソード触媒
を認識することができた。

<アノード側>

Pt/Carbon触媒層

MPL

ナフィオン膜



拡大

MPL

PtCoMn/Carbon触媒層

<カソード側>

サンプル: PtCoMn/C(保護層なし *耐久試験後)

20 μm
|——|

Mag = 200 X

EHT = 0.70 kV
WD = 2.1 mm

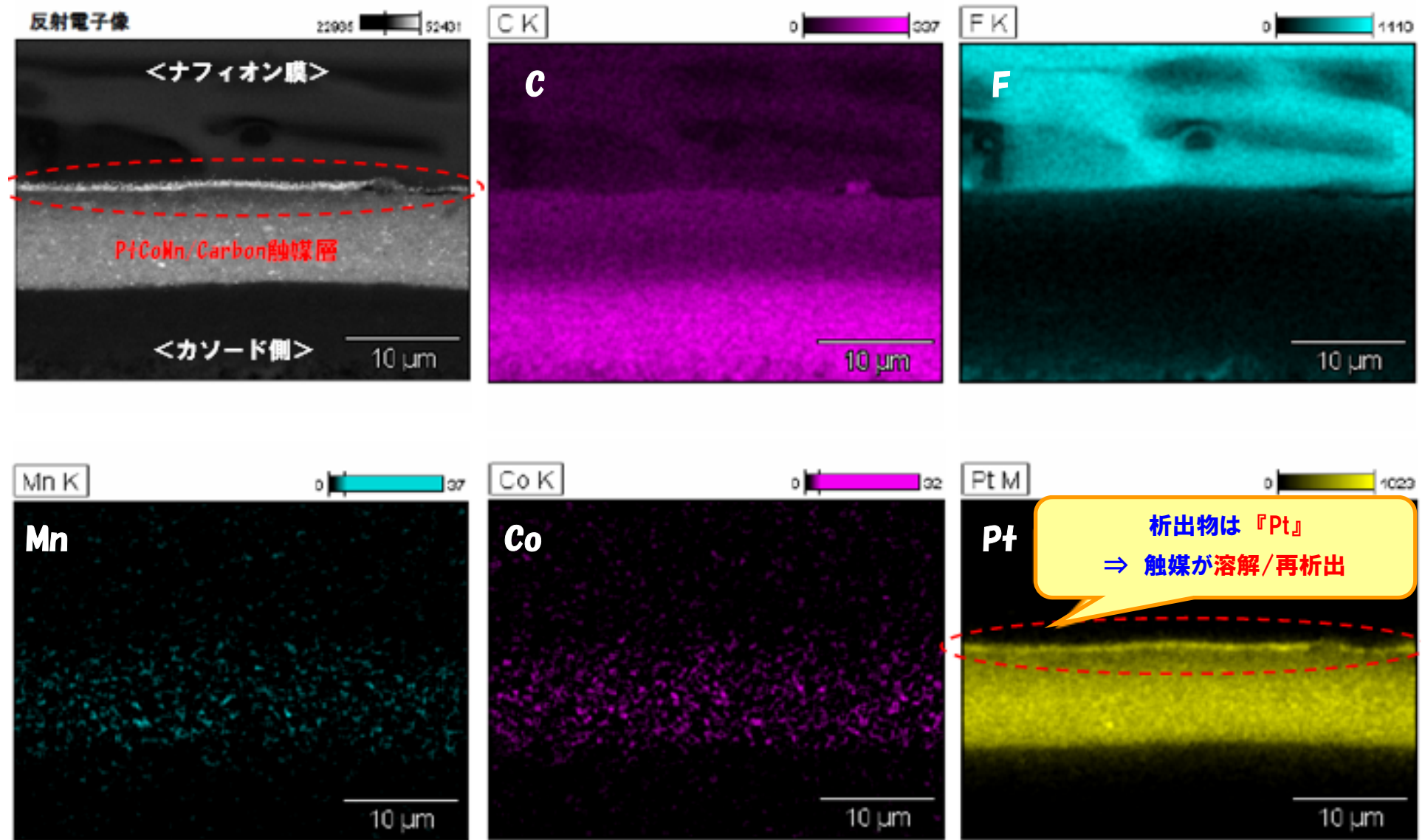
Signal A = SE2
Aperture Size = 20.00 μm

ESB Grid is = 600 V

Date :26 Feb 2014

File Name = MEA_0.7kV_x200_se2_002.tif

MEA断面のEDXマッピング分析

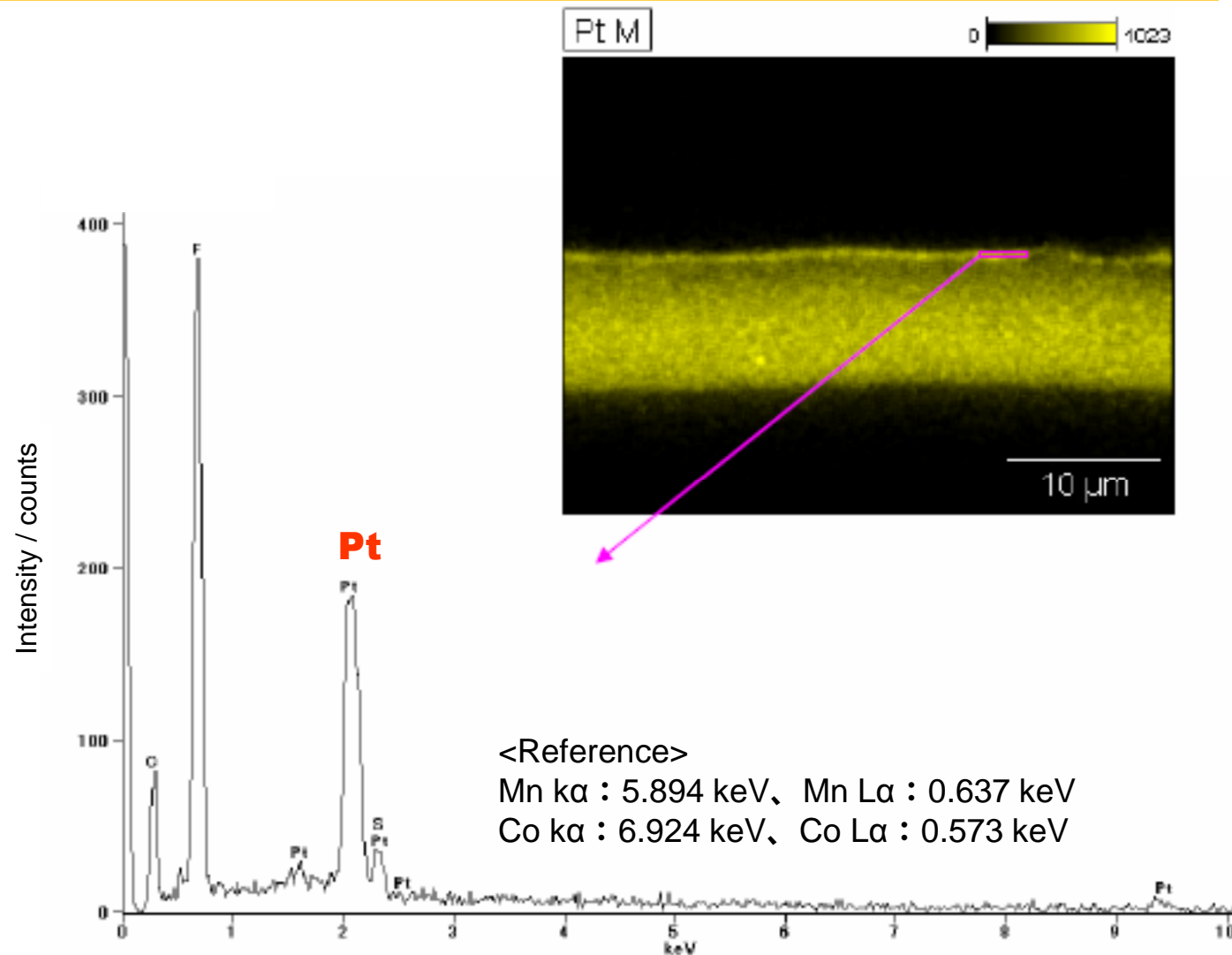


対象サンプル： Pt/CoMn/C (保護層なし*耐久試験後)

Copyright © 2017 Tanaka Chemical Industry Co., Ltd. All Rights Reserved.

The Future is Precious.  TANAKA

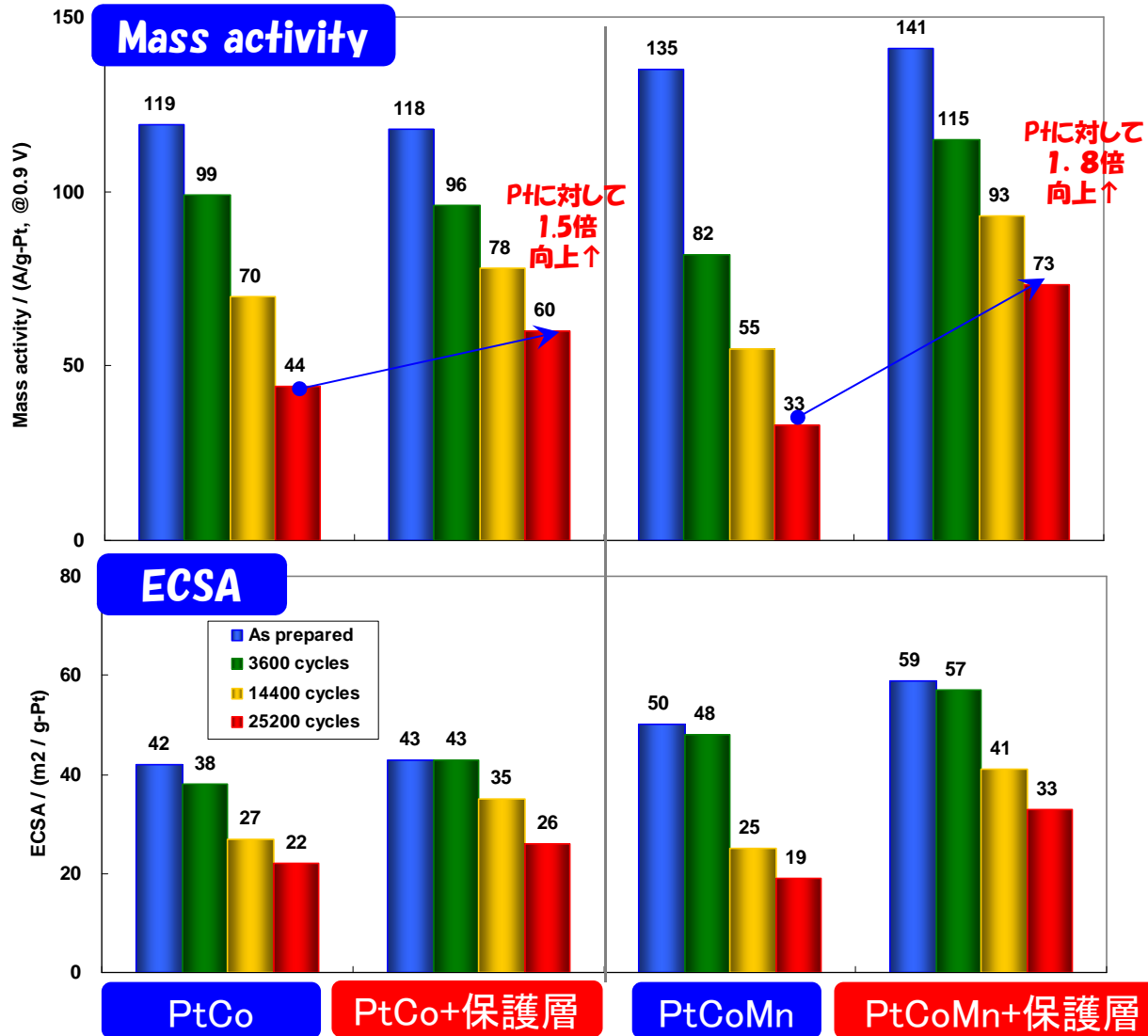
MEA断面のEDXマッピング分析



• Pt element was detected in the particles. However, Co and Mn elements were not detected.
The particles are composed of Pt element.

• Pt in the PtCoMn catalyst dissolved and turn to be Pt ions, and they were re-deposited as Pt metal particles at the interface of the membrane and the PtCoMn catalyst layer during the test.

保護層の効果



金属担持率: 50 wt%
 Pt塗布量: 0.5 mg/cm²

保護層形成により、耐久性が向上

保護層形成による耐久性向上の効果確認

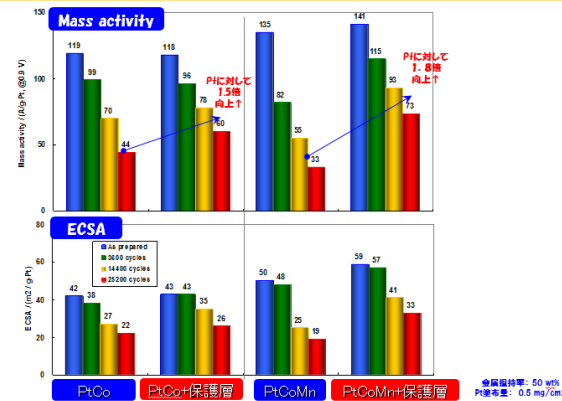
<目的>

保護層形成による耐久性向上の理由を明らかにする。

<調査内容>

- ・MEA断面観察

保護層の効果

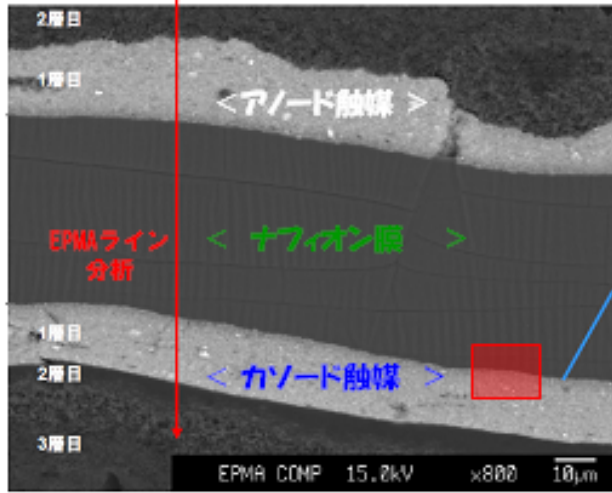


保護層形成により、耐久性が向上

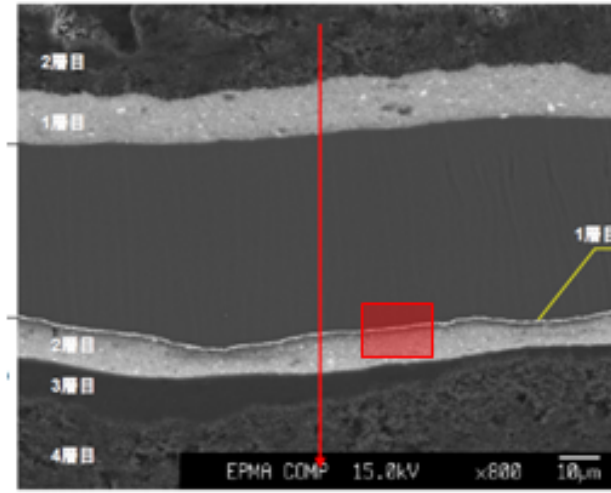
耐久前後のMEA断面観察

保護層
なし

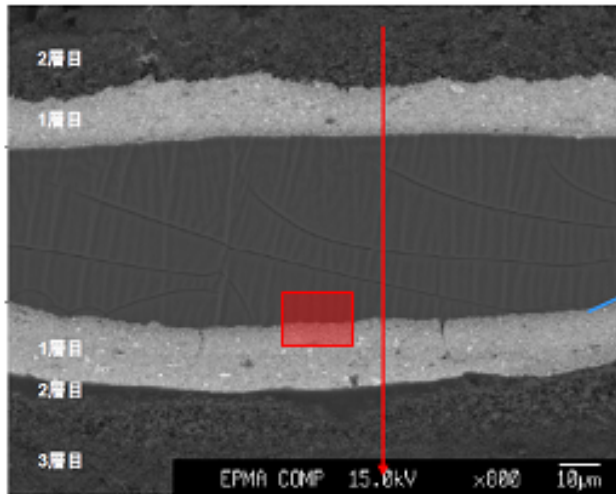
① フレッシュ品



② 耐久試験後

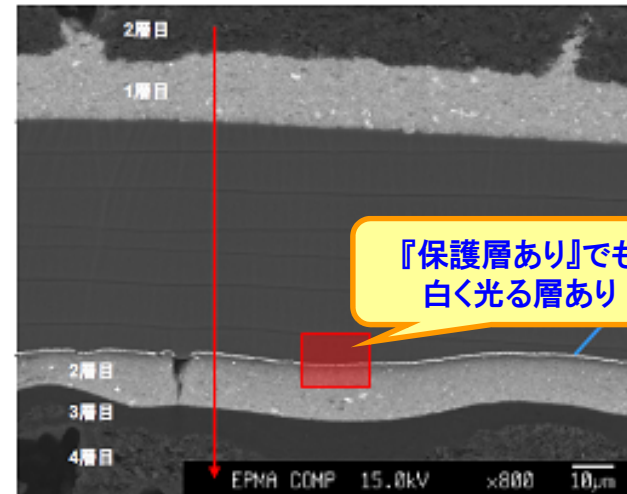


③ フレッシュ品



保護層
あり

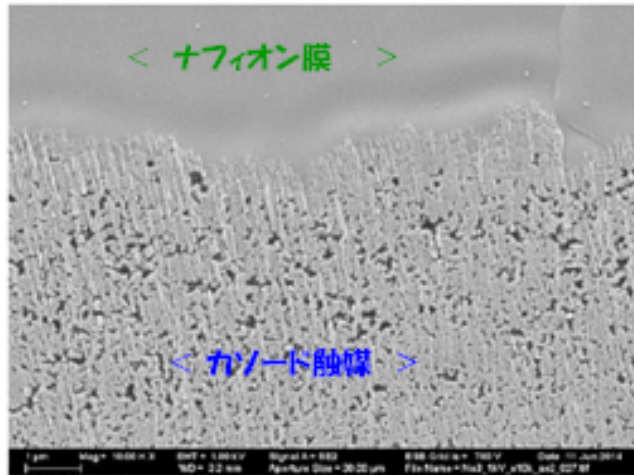
④ 耐久試験後



ナフイオン膜/カソード触媒界面 SEM観察

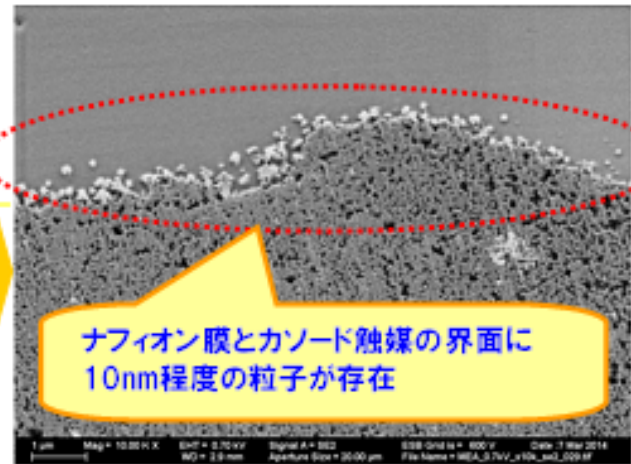
保護層なし

① フレッシュ品



参考写真 低加速電圧SEMIによる二次電子像 (加速電圧1kV、10000倍)

② 耐久試験後

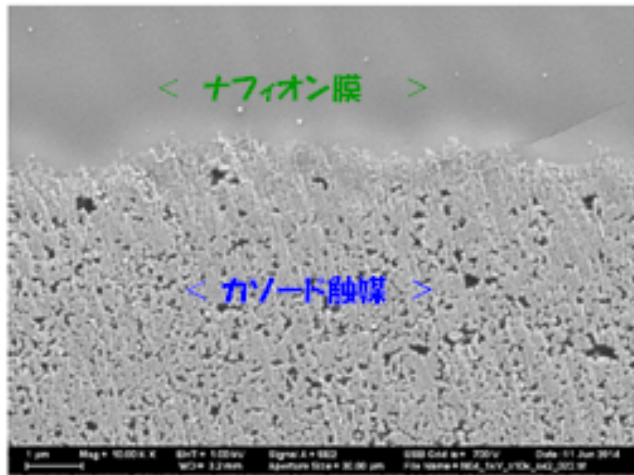


ナフイオン膜とカソード触媒の界面に10nm程度の粒子が存在

参考写真 低加速電圧SEMIによる二次電子像 (加速電圧700V、10000倍)

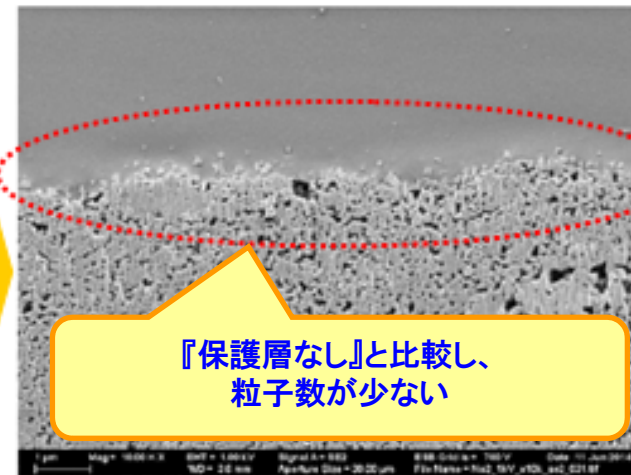
保護層あり

③ フレッシュ品



参考写真 低加速電圧SEMIによる二次電子像 (加速電圧1kV、10000倍)

④ 耐久試験後



『保護層なし』と比較し、粒子数が少ない

参考写真 低加速電圧SEMIによる二次電子像 (加速電圧1kV、10000倍)

まとめ

- TKKでは、高活性PtCoMn触媒を開発した。
- 触媒保護層を形成することで、触媒金属の溶解が抑制され、耐久性が著しく向上することが分かった。

**田中貴金属では、今後も固体高分子形燃料電池の普及、発展に向けて
貴金属を用いた触媒技術で貢献してまいります！！**