

高須芳雄

目的別テーマ：ナノ構造を制御した機能性金属酸化物の合成と応用

研究テーマ

15-1-10：電気化学エネルギーデバイス用電極の開発

ABSTRACT

This research project is consisted of the development of electrode materials of two different electrochemical energy devices; oxide electrode materials for electrochemical supercapacitors and electrocatalysts for DMFCs (Direct Methanol Fuel Cells). For the former device, $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, layered $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ruthenic acid nanosheets (HRONs), $\text{Ru}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, and $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, have been synthesized. These oxides provided high specific capacitance; for instance, $\text{Ru}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_2$ provided 642 F g^{-1} even after a heat-treatment at 300°C . This value is ca. 21 times higher than the anhydrous RuO_2 (30 F g^{-1}) that reported in literatures. Concerning the latter device, well-alloyed highly active PtRuRh/C and PtRuIr/C catalysts have been developed. The catalytic activity of PtRuIr/C for the oxidation of methanol was $246 \text{ A}/(\text{g-Pt})^{-1}$ at 60°C . This is the highest value in literatures reported so far. The alloying and sintering processes of PtRu/C catalyst, that is a typical anode catalyst of DMFC, were also clarified. An assisting effect of ruthenium nanosheets on the oxidations of CO and MeOH on Pt/C catalyst was observed. Moreover, well alloyed PtPd/C as a candidate cathode catalyst has also been developed. The catalytic activity of $\text{Pt}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ for the reaction was 2.5 times active as a typical Pt/C catalyst usually used.

研究目的

本研究では、既往のキャパシタより一桁大きな電荷蓄積能を有する電気化学キャパシタの開発を展望して、高機能性金属酸化物を合成し電極化してキャパシタ特性を評価する。また、直接メタノール形燃料電池（DMFC）用高活性触媒電極の開発のため、触媒調製過程をモデル触媒法で検討して触媒設計指針を明確にするとともに高活性触媒電極を開発する。このように本研究のテーマとして掲げた「電気化学エネルギーデバイス用電極の開発」を、電池と電荷蓄積デバイスの開発という2本の柱を立てて総合的に進める。

5年間の研究内容と成果

1. 電気化学キャパシタ用金属酸化物電極材料の開発

- (1) 錯体重合法にて Ru-V-O 系超微粒子を合成して電極化し、酸性、アルカリ性、中性水溶液中での蓄電容量（キャパシタンス）および耐久性を調べたところ、容量は、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、中性水溶液の順に減少し、耐久性はアルカリ性水溶液、中性水溶液、酸性水溶液の順に低下することを見出した。この酸化物系電極の蓄電容量の最高値を与えた $\text{Ru}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_2$ は、酸性水溶液中で 642 F g^{-1} と、 RuO_2 の 30 F g^{-1} の約 21 倍の値を示した。
- (2) 層状ルテニウム酸に大きなサイズの有機カチオンを挿入して層剥離することにより、ルテニウム酸ナノシートを創製した。このナノシートは、電子伝導性とプロトン導電性を併せ持つ新しい酸化物である。これを電極化したところ、容量は 660 F g^{-1} で、酸性水溶液中でも優れた耐久性を示した。
- (3) 結晶性 RuO_2 を対象として、種々の電気化学的手法を用いて電気化学的挙動を検討した結果、 RuO_2 の比静電容量を C_{dl} 、 C_{ad} 、 C_{irr} の3種類の容量成分に分離することに成功し、レドックス容量が電荷蓄積に大きく寄与していることを明らかにした。
- (4) 交流インピーダンス測定法により $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のプロトン伝導性および電子伝導性のキャパシタ物性への寄与を検討し、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のプロトン伝導性がキャパシタ物性に大きく影響を及ぼしていることを明確にした。この結果をもとに、イオン伝導パス、電子伝導パス、粒子サイズを考慮した新たな電荷蓄積モデルを提案した。
- (5) $\text{Ru}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ の電荷蓄積メカニズムを明らかにするために、様々な電解液中での電気化学キャ

パシタ特性を検討し、プロトンの役割を明確にした。この成果を発展させたものとして、高価な Ru を使用しない $Ti_{1-x}V_xO_2$ の電気化学キャパシタ特性について検討し、アナターゼ型に比べてルチル型の $Ti_{1-x}V_xO_2$ が、比表面積が小さいにも関わらず、高い電荷蓄積能を有することを見いだすとともに、ルチル型 $Ti_{1-x}V_xO_2$ は最大で $330 \mu F cm^{-2}$ の比静電容量を示し、有望な電極材料になりうることを明らかにした。

2. 固体高分子形燃料電池用電極触媒の開発

(1) 固溶化と粒子サイズの制御が困難であるとされる含浸-熱分解法について、担持合金触媒の物性をより精密に制御することを可能にした。また、PtRu 合金ナノ粒子の成長プロセスを詳細に検討し、制御した合金ナノ粒子の設計につき、半定量的議論を可能にした。さらに、メタノール酸化に対して最適粒子サイズ (3~4 nm) が存在することを示し、今後の電極触媒開発に対する新たな指針を明確にした。

(2) PtRu/C 触媒電極上に吸着した一酸化炭素 (CO_{ad}) の酸化挙動に対する温度と電位の影響を明らかにするとともに、PtRu/C 触媒の露出金属表面積のより正確な評価を可能にした。また、PtRu/C 触媒の多孔質性を考慮した等価回路を提案し、これを用いてインピーダンスデータを解析することにより、速度の違う反応を分離し、解析することが可能であることを示した。

(3) PtRu/C 触媒に第三種目の金属 (Rh, Ir) を固溶させることによりメタノール酸化活性を大幅に向上させることを発見した。この三元系 PtRuRh/C および PtRuIr/C 触媒について、ナノレベルでの物性評価を行い、構造と活性の関係について詳細な議論を可能にした。

とりわけ、PtRuIr₂/C 触媒のメタノール酸化活性が、文献値及び市販の触媒と比較する限り、再考の活性値 [$246 A/(g-Pt)^{-1}$ at $60^\circ C$] を示すと共に、耐食性は市販の PtRu/C 触媒よりも遙かに優れていることを見出したのは意義深い。

(4) さらに、Pt_{0.7}Co_{0.3}/C 触媒および親水化カーボン担持 Pt 触媒を調製し、H₂SO₄ 水溶液中でのメタノール酸化活性および酸素還元活性を調査し、担体の構造と性状が活性に与える影響を議論したところ、水素雰囲気下、800°C 以上で Pt_{0.7}Co_{0.3} ナノ粒子が触媒となってグラファイトおよびカーボンブラック表面に溝を形成し、金属ナノ粒子はその溝の端に埋め込まれた状態で担持されていることを見出した。このとき、露出金属比表面積が低下せず、さらに加速試験後も露出金属比表面積が低下しない。これは Pt_{0.7}Co_{0.3} 粒子がカーボンブラックに埋め込まれ、安定化したためと考えられる。この触媒系では、600°C でよく合金化した Pt_{0.7}Co_{0.3}/C 触媒が、メタノール酸化活性、酸素還元活性で最大値を示した。これは、粒子サイズ効果、合金化による電子状態の変化が活性向上に寄与したものと考えられる。また、カーボンブラックをあらかじめ親水化処理して Pt/C を調製しても Pt の物性に大きな変化が見られなかったが、酸素還元活性の向上がみられた。これは、プロトンの伝導が酸素還元反応に大いに寄与することを示している。

(5) 白金に、第二成分として酸に溶けにくい貴金属を合金化させた PtM/C (M = Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Au) 触媒を調製し、その構造評価、酸素還元特性の評価を行った。その結果、高活性かつ高耐久性 PEFC 用カソード触媒の開発に関して以下の結果を得た。

Pt₇M₃/C (M = Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Au) 触媒の酸素還元活性を調査したところ、XRD パターンから、比較的固溶状態の良かった PtRh/C 系触媒、PtPd/C 系触媒、PtOs/C 系触媒および PtIr 系/C 触媒において Pt/C 触媒より高い活性を示した。特に、Pt₃Pd₇/C 触媒では Pt/C 触媒の約 2.5 倍の酸素還元活性を示し、Pt/C 触媒と同等の耐久性を維持していることがわかった。合金化によって Pt の電子帯構造が変化して酸素還元活性が高められたものと考えられる。

(6) Pt/C 触媒粉末と酸化ルテニウムナノシート (HROns) を混合し手で電極化すると、メタノール酸化活性および CO の酸化活性が向上するという助触媒効果を示した。結晶性であり、電子伝導性とプロトン導電性を併せもつこの酸化物は、CO の酸化のために OH 種を供給する可能性が高い。