

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

17 年度研究テーマ

15-1-10：電気化学エネルギーデバイス用電極の開発

ABSTRACT

The electrochemical supercapacitors and fuel cells are important electrochemical energy devices. In this study, following three subjects were investigated. At first, various oxide electrode materials were examined as the candidate electrodes for the supercapacitors in acidic electrolytes. The rutile-type $Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$ nanoparticles provided a large capacitance of $330 \mu\text{cm}^{-2}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Next, highly active PtRuIr(1:1:1)/C anode catalyst for the DMFC (Direct Methanol Fuel Cells) was developed. The catalytic activity of this catalyst was 3.2 times higher than that of PtRu/C catalyst which is widely used. The PtPd/C catalyst developed for the cathode catalyst of the DMFC was 2.6 times higher than that of Pt/C catalyst. The degradation of these catalysts examined by an accelerated test was not so evident. Finally, a new method to increase the surface area of conductive boron-doped diamond (BDD) electrodes was developed. A catalytic nano-channeling of the surface layers of diamond by metal particles under a hydrogen atmosphere increases the surface area of the BDDs.

研究目的

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を開発するため、高機能性金属酸化物電極を前年度に引き続き合成する。プロトタイプキャパシタを試作する。また、直接メタノール燃料電池 (DMFC) 用高活性電極触媒を開発する。電池と電荷蓄積の2本柱を立て、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」を総合的に進める。

一年間の研究内容と成果

主な成果を以下に掲げる。まず、金属酸化物電極を用いる電気化学キャパシタの安価な電極材料として Ti-V-O 系ナノ粒子を調製し、 $Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$ の組成のものが、硫酸水溶液中で $330 \mu\text{cm}^{-2}$ もの高い容量を示すことを見出した。つづいて、直接メタノール燃料電池用のアノードに関して、PtRu/C 触媒の 3.2 倍もの高い値を示す PtRuIr/C 系触媒、カソードに関しては Pt/C 触媒の 2.6 倍もの高い活性を示す PtPd/C 触媒を、それぞれ開発した。さらに、これら触媒の劣化挙動も調べ、有用な触媒であることを確認した。さらに、将来、燃料電池触媒の安定な担体として使用可能と考えられるホウ素添加ダイヤモンド電極の新規多孔化法を開発し、金属ナノ粒子を用いて比表面積を 10 倍以上高めることに成功した。下記に詳細を記す。

1. 金属酸化物を電極とする大容量スーパーキャパシタ開発の検討

当研究室では層状酸化ルテニウム、酸化ルテニウム

ナノシートを用いたスーパーキャパシタ (電気化学キャパシタ) の開発を目指して、酸化物の合成、電極特性評価、プロトタイプキャパシタの作製を行い、既往の電気化学キャパシタより遙かに高い性能の電極開発の展望が開かれたが、これらについては杉本助手の研究プロジェクトの主たる内容であるので、ここでは触れない。スーパーキャパシタ用の酸化物電極材料として、安価な電極材料の開発が囑望されており、その研究の一環として、Ti-V-O 系ナノ粒子を調製し、ルチル型の $Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$ の組成のものが、硫酸水溶液中で $330 \mu\text{cm}^{-2}$ もの高い容量を示すことを見出した (Fig. 1)。酸化ルテニウム系電極より特性に劣るが、導電性を改良すれば実用化が見込める。なお、この酸化物電極は、電気二重層での水和プロトンによる電荷蓄積のほか、粒子表面 (粒子間隙を含む) へのプロトンの吸着とそれに関連する金属種の酸化・還元による電荷蓄積が含まれる。この場合、 Ti^{3+} 、 V^{3+} と Ti^{4+} 、 V^{4+} のレドックス、 V^{4+} と V^{5+} のレドックスが関与すると考察した。

2. 直接メタノール燃料電池用電極触媒の開発

アノード（メタノール極）に関してはPtRu/C触媒が現時点の主要な触媒とされているが、その高活性化が囑望されている。本研究ではPtRuRh/C系と、PtRuIr/C系触媒について、前駆体、溶媒、合金組成、焼成温度、担持率を検討し、PtRu/C触媒の3.2倍もの高い値を示すPtRuIr(1:1:1)/C系触媒を開発した(Fig. 2)。PtRuRh(1:1:1)/C系触媒も開発し、同様の高活性を示したが、加速試験で検討した結果、活性の劣化が顕著であった。また、カソード（酸素極）に関しては通常Pt/C触媒またはPtCo/C触媒が使用されているが、PtにPdを添加したPtPd(1:1)/C触媒がPt/C触媒の2.6倍もの高い活性を示すことを見出した。PtCo系の場合にはCoがイオンとなって溶解する電解質膜を酸化消耗するが、Pdは溶解しにくく、しかも電解質膜を酸化し難いと考えられる。

3. ホウ素添加ダイヤモンド電極の多孔化

燃料電池の金属触媒の担体にはカーボンブラックなどが使用されるが、劣化することが知られている。将来、ホウ素添加ダイヤモンド(BDD)粉末が安価に供給されると、BDDを触媒担体に使用することが考えられる。その場合、BDDの比表面積を高めることが必要となる。本研究では、金属ナノ粒子BDDに担持して水素気流中で加熱したところ、BDDの炭素成分がメタンとなってガス化し、同時にBDDの表面層が多孔化するという現象を発見した(Fig. 3)。これにより比表面積を10倍以上高めることが可能となった。

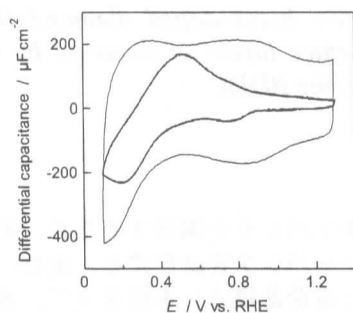


Fig. 1 Differential capacitance of $\text{Ru}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_2$ and $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_2$ (inner) electrodes in 0.5 M H_2SO_4 at 25°C.

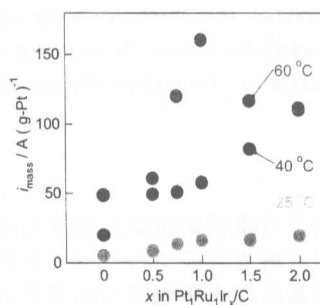


Fig. 2 Methanol oxidation activity of PtRuIr/C catalysts as a function of Ir content, in 0.5 M H_2SO_4 , at various temperatures.

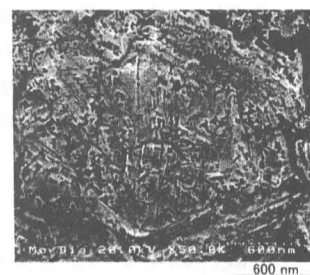


Fig. 3 SEM image of a porous boron-doped diamond electrode treated by Mo nano particles in a hydrogen atmosphere at 900°C.

展望

金属酸化物を電極とする電気化学キャパシタ（スーパーキャパシタ）の研究は、本研究の一環として継続するが、杉本助手のプロジェクトとして位置づける。燃料電池のアノードの研究ではPtRuIr/C系という非常に有望な触媒を開発できたので、今後はこの触媒の更なる高活性化を進めつつも、新たな系、すなわち、安価な材料を用いるアノード触媒の開発に展開する。カソード触媒もしかりであり、PtPd/C触媒の更なる高活性化を進めつつも、新たな系、すなわち、安価で耐食性を有する金属酸化物電極触媒の開発に展開する。BDD(ホウ素添加ダイヤモンド)の多孔化は、多孔化メカニズムの解明と、BDD表面への触媒ナノ粒子の埋め込みを課題とし、電極材料としての幅広い展開を図る。