

# 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

## 16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

*For the development of oxide electrodes of electrochemical super-capacitors, hydrous ruthenium oxide was prepared by the salt-catalytic method with  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  developed by our laboratory. The hydrous ruthenium oxide provided high capacitance,  $642 \text{ F g}^{-1}$ , even after a heat-treatment at  $300^\circ\text{C}$ . This value is ca. 21 times higher than that reported in literatures ( $30 \text{ F g}^{-1}$ ). A proto-type super-capacitor with layered ruthenic acid developed in our laboratory as electrode materials was made. This capacitor provided high energy density and high power density. On the other hand, highly active anode catalysts for DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), PtRuRh/C, were developed. The catalytic activity of the catalyst for the oxidation of methanol was  $140 \text{ A}/(\text{g-Pt})^{-1}$  at  $60^\circ\text{C}$ . 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 clarified. A new phenomenon, grooving of graphite surface layers by metal particles in hydrogen atmosphere, was discovered.*

### 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合成する。また、直接メタノール燃料電池 (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。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

#### 1. 電気化学キャパシタの開発研究

- (1) 当研究室で開発した炭酸水素アンモニウムを触媒とするゾルーゲル法によって調製した水和酸化ルテニウム超微粒子は、 $300^\circ\text{C}$ で加熱しても、 $642 \text{ F g}^{-1}$ もの高い静電容量を示し、電気化学キャパシタ用電極として有望な特性を示した (文献値では、 $200^\circ\text{C}$ 加熱で  $120 \text{ F g}^{-1}$ ,  $300^\circ\text{C}$ 加熱で  $30 \text{ F g}^{-1}$ 程度)。耐熱性向上は、酸化物中に微量含有される炭酸水素イオン種の効果による。
- (2) 層状酸化ルテニウムを電極とするマイクロ電気化学キャパシタを試作し、高エネルギー密度・急速充放電が可能であることを実証した。
- (3) メタノール燃料電池用アノード触媒として典型的な PtRu/C 触媒について、調製温度の上昇にもなう合金化の進行とシンタリングの過程を、STEM-EDX, XRD, CO-stripping Voltammetry, CV, HR-SEM によって解析し、明確にした。この成果により高活性触媒設計の指針を得た。
- (4) メタノール燃料電池のアノードとして高活性な PtRuRh/C 触媒を開発した。この触媒の  $60^\circ\text{C}$ での活性値  $140 \text{ A}/(\text{g-Pt})^{-1}$  は、文献で見ると世界最高値である。
- (5) グラファイト上に担持された Pt, Ru, PtRu, Co 超微粒子は、高温・水素雰囲気下においてグラファイトを腐食し、メタンを発生しつつ直線的に掘削移動するという新規現象を発見した。これは炭素材料の新規修飾法 (多孔化、高表面積化) になるだけでなく、触媒の劣化機構の解明に寄与する。

### 展望

電気化学キャパシタの開発については、16年度に試作したプロトタイプのマクロキャパシタの性能向上を目指す。燃料電池用触媒については、アノードだけでなくカソード触媒についても高活性触媒の開発に着手する。とりわけ両触媒電極ともに室温前後の低温特性の向上を目指す。16年度に発見した金属超微粒子による炭素材料の掘削現象については、現象の実態把握、原因解明、掘削現象の電極触媒材料設計への応用を目指す。