

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289300

研究課題名(和文) ナノ材料間の相互作用に基づく新触媒開発とエネルギーデバイスイノベーション

研究課題名(英文) New catalyst development and energy device innovation based on interaction between nanomaterials

研究代表者

中川 紳好 (NAKAGAWA, Nobuyoshi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：70217678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：COのパルス吸着実験から、著者らのPtRu/TECNF触媒がメタノール酸化反応に対し高活性を示す要因が、貴金属表面から担体へのCOスピルオーバーであることが示唆された。TECNFに代わる触媒担体として、TiO<sub>2</sub>前駆体溶液をCNF表面に付着させ、酸化処理して得られるTCCNFとTiO<sub>2</sub>に代えてCeO<sub>2</sub>を含有したCNF(CECNF)とが提案された。PtRu/TECNFの触媒層はPtRu/Cの場合に比べ、空隙率が大きい層になることが分かった。PtRu/TECNFのPtRu添加割合は30wt%が最適であり、それを用いたDMFCは174 mW/cm<sup>2</sup>という市販触媒をはるかに凌ぐ高い出力を示した。

研究成果の概要(英文)：CO pulse adsorption experiment suggested that the cause of the high activity of PtRu/TECNF catalyst for methanol oxidation reaction is CO spillover from the noble metal surface to the support. TCCNF obtained by oxidizing the TiO<sub>2</sub> precursor dispersed on the CNF surface and CeO<sub>2</sub> embedded CNF have been proposed as catalyst support of PtRu nanoparticles as an alternative support of TECNF. It was found that the catalyst layer of PtRu/TECNF becomes thick with a higher porosity than that in the case of PtRu/C. The optimum content of PtRu in PtRu/TECNF was 30 wt%, and the DMFC using it was far higher than the commercially available catalyst of 174 mW/cm<sup>2</sup>.

研究分野：化学工学

キーワード：電極触媒 直接メタノール燃料電池 ナノ材料 相互作用 担体効果

### 1. 研究開始当初の背景

直接メタノール燃料電池の主な課題の一つは電極反応の遅さである。それは使用する貴金属触媒の使用量を増やし、コストの問題にも繋がる。そのため貴金属の使用量を抑えつつ、活性の高い触媒の開発が求められている。我々はTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を埋め込んだカーボンナノファイバー(TECNF)を担体に用いたPtRu担持TECNF(PtRu/TECNF)(図1)が、市販触媒に比べ3~4倍と高いメタノール酸化活性を示すことを報告した。TECNFが高い担体効果を発揮していると考えられるが、その要因は未解明である。またTECNFの調整では、構成物質であるTiO<sub>2</sub>微粒子の粒子径やCNFへの分散状態、炭素結晶への窒素のドーピング量など、炭素とTiO<sub>2</sub>の結晶の複合化構造が触媒活性に強く関わる因子と考えられるものの、それらの影響は未検討の状況にある。CNF原料のポリアクリロニトリルは窒素を含むので、ドーピング窒素が活性に関係している可能性がある。また、TECNFのTiO<sub>2</sub>微粒子は理論的にはCNF表面のみに存在すれば良く、また粒子径が小さい方が有利と考えられる。さらに燃料電池への適用においては、従来触媒と異なるナノファイバー形状のため、触媒層構造や触媒密度に関係するファイバー長さや貴金属担持量などの調整が必要と考えられるが、これらについても未検討であった。

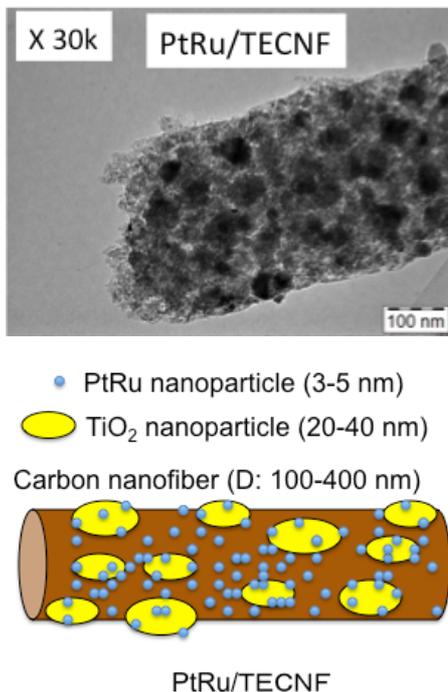


図1 PtRu/TECNF触媒のTEM像と概要

上記の未解明事項を明らかにし、より適した条件で調整した触媒を用い、最適構造の触媒層を形成して燃料電池に適用することで、貴金属使用量を増やさずに、これまででない高出力の燃料電池を構築できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

我々が提案したPtRu/TECNF触媒に関して、未解明な状況にある次の3項目を明らかにすることを目標とした。(1)TECNF担体がもたらす高活性の要因を解明すること。(2)酸化物微粒子含有カーボンナノファイバー担体の調整法を改良して、更に高活性な触媒を開発すること。具体的には、①CNFカーボンへの窒素ドーピング量がメタノール活性活性におよぼす影響を明らかにする。②CNF表面へのナノサイズTiO<sub>2</sub>微粒子の担持法として、TiO<sub>2</sub>前駆体溶液をCNF表面に付着させ酸化処理する方法を用いる。③TiO<sub>2</sub>微粒子に代えてCeO<sub>2</sub>微粒子を用いた酸化物微粒子含有CNF(CECNF)を調整し、TECNFと比較する。そして(3)PtRu/TECNF触媒からなる触媒層の最適な触媒層構造を構築し、燃料電池に適用して従来触媒の燃料電池をはるかに凌ぐ出力密度の達成を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) PtRu/TECNFの高活性要因の解明

PtRu/TECNFおよび比較触媒のPtRu/C, Pt/C, Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/TECNFについて化学吸着法によるCOの吸脱着特性評価を行い、活性と吸着量との関係性を調査した。

各触媒は研究室の既往の方法で調整した。また吸脱着特性の測定はAutoChem II 2920(Micromeritics)に質量分析計を組み合わせた装置で行った。

#### (2) 酸化物微粒子含有カーボンナノファイバー担体の調整法の検討

##### ① CNFカーボンの含有窒素がメタノール活性におよぼす影響

TECNFに対しアンモニア酸化(AO)処理を施し、CNFのカーボンに窒素ドーピングを行った。処理条件は、処理温度500°C、酸素濃度5vol%、処理時間30分を中心とした。TECNF表面の窒素組成とその化学結合状態をXPS等で評価した。処理前後のTECNFについて、化学還元法でPtRuを担持して触媒とし、そのメタノール酸化活性をガラス状炭素電極を用いた三電極セルで電気化学的測定法により評価した。

##### ② TiO<sub>2</sub>前駆体溶液を用いたTiO<sub>2</sub>修飾CNF担体(CECNF)の調整

静電紡糸法を用いる著者らの既往の方法で調整したCNFを、テトライソプロピルオルトチタネートのエタノール溶液に浸し、CNF表面に前駆体溶液を付着させた。乾燥後、電気炉に入れ、所定の温度下で酸素濃度を調整した窒素ガスを一定時間流した。得られたTiO<sub>2</sub>修飾CNF担体について、XRD, EDX, TEMを用いてキャラクタリゼーションを行った。また、得られたCECNF担体に化学還元法でPtRuを担持して触媒とした。触媒のメタノール酸化活性を、ガラス状炭素電極を用いた三電極セルで電気化学的測定法により評価した。

##### ③ CeO<sub>2</sub>微粒子を用いた酸化物微粒子含有CNF(CECNF)の調整

著者らの TECNF の作製方法における TiO<sub>2</sub> 微粒子を、CeO<sub>2</sub> 微粒子 (Nano Tek, 平均径 14 nm) に代える事で CeO<sub>2</sub> 含有 CNF (CECNF) を調整した. CECNF に化学還元法で PtRu を担持し, PtRu/CECNF 触媒とした. XRD, EDX, SEM, TEM, XPS を用いてキャラクタリゼーションを行い, 触媒のメタノール酸化活性を, ガラス状炭素電極を用いた三電極セルで電気化学的測定法により評価した.

### (3) 燃料電池への適用の検討

PtRu/TECNF の PtRu 重量割合が 18wt%-50wt% と異なる PtRu/TECNF を調整した. 調整した触媒のメタノール酸化活性を, ガラス状炭素電極を用いた三電極セルで電気化学的測定法により評価した.

調整した PtRu/TECNF 用いた膜電極接合体 (MEA) を作製して直接メタノール燃料電池 (DMFC) を構成した. 電解質膜には NRE212 を用い, カソードには市販の触媒 (Pt (1mg/cm<sup>2</sup>)/C) 付きカーボンペーパーを用いた.

異なる PtRu/TECNF 使用量で MEA を調整し, PtRu/TECNF 使用量が DMFC 出力特性におよぼす影響を調べた. また, 貴金属使用量を 1mg/cm<sup>2</sup> と固定して, 異なる PtRu 割合の PtRu/TECNF 触媒を用いた MEA を調整し, DMFC 出力特性におよぼす影響を調べた. 使用後の MEA の触媒層断面構造を SEM で観察した.

## 4. 研究成果

### (1) PtRu/TECNF の高活性要因の解明

図 2 は PtRu/TECNF の CO パルス吸着測定の結果である. 上段は排出ガス中の CO (m/z=28), 下段は CO<sub>2</sub> (m/z=44) の挙動である. この場合, CO の排出とともに CO<sub>2</sub> の生成があることが分かった. CO<sub>2</sub> 生成には, パルス回数が増えると減少する過渡的部分と, パルス供給回数を重ねても一定量で排出が続く定常的部分とあることが分かった. この定常的な CO<sub>2</sub> 生成量は, パルス間隔時間に比例したことから, 供給ガス中の微量の H<sub>2</sub>O が触媒上に吸着し, パルス供給した CO と反応して生成したものと考えられる. 供給ガス中の H<sub>2</sub>O 量を無視できるまで

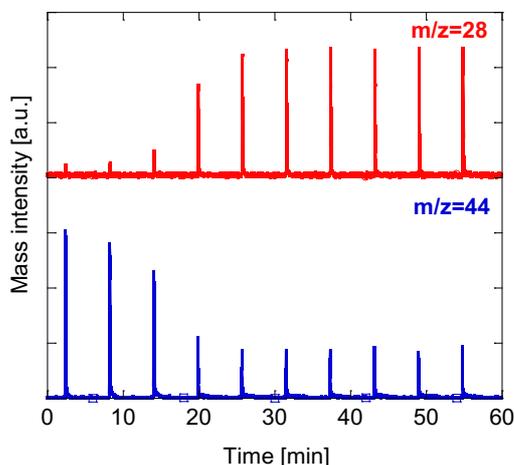


図 2 PtRu/TECNF の CO パルス吸着挙動

に低減することはできなかったので, 定常的な CO<sub>2</sub> 生成量の共存を考慮して, CO 吸着量および過渡的 CO<sub>2</sub> 生成量を求め, 各触媒について比較した.

表 1 各触媒の定常的 CO<sub>2</sub> 生成量

触媒	定常的 CO <sub>2</sub> 排出量 [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{-PtRu}$ ]
Pt/C	0.16
PtRu/C	0.87
PtRu/TECNF	6.98
Pt/TiO <sub>2</sub>	3.73
Pt/TECNF	3.58

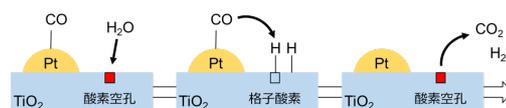


図 2 TiO<sub>2</sub> が関わる CO<sub>2</sub> 生成モデル

表 1 は各触媒の定常的 CO<sub>2</sub> 生成量である. 担体に TiO<sub>2</sub> を含む系で突出していることが分かった. TiO<sub>2</sub> が関わる定常的な CO<sub>2</sub> の生成モデルを図 2 に示す. TiO<sub>2</sub> 表面の酸素空孔を介しての H<sub>2</sub>O と CO の反応によって CO<sub>2</sub> が生成するとして説明することができた.

表 2 各触媒の過渡的 CO<sub>2</sub> 生成量

触媒	過渡的 CO <sub>2</sub> 排出量 [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{-PtRu}$ ]
Pt/C	5.77
PtRu/C	10.6
PtRu/TECNF	11.5
Pt/TiO <sub>2</sub>	4.29
Pt/TECNF	1.70

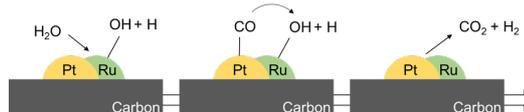


図 3 Ru が関わる CO<sub>2</sub> 生成モデル

表 4 各触媒の CO 吸着量および比理論値

触媒	CO 吸着量 [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{-PtRu}$ ]	比理論値 [-]
Pt/C	13.6	0.65
PtRu/C	22.1	0.90
PtRu/TECNF	30.0	1.29
Pt/TiO <sub>2</sub>	16.4	0.79
Pt/TECNF	16.9	0.81

表 2 は各触媒の過渡的 CO<sub>2</sub> 生成量である. PtRu 合金の場合に生成量が非常に大きいことが分かった. Ru が関わる過渡的 CO<sub>2</sub> 生成機構は, 図 3 の Ru 原子に吸着した H<sub>2</sub>O と CO との反応による CO<sub>2</sub> 生成として説明することができ

きた。

表4は各触媒のCO吸着量である。ここで比理論値は、XRDで測定した貴金属粒子径から計算した貴金属表面積、EDX測定で評価したPtRu組成を基に、表面金属1原子につきCOが1分子吸着するという仮定で計算した理論吸着量に対する実測値の比である。

サイクリックボルタンメトリー(CV)法で評価した各触媒のメタノール酸化活性は、CO吸着量の大きさにほぼ一致した。吸着量の比理論値は、PtRu/TECNF以外の触媒については0.7~0.9という値であったのに対し、特に活性が高かったPtRu/TECNFについては比理論値が1.29という理論値を大きく超える値となった。理論値を大幅に超えるCO吸着量は、貴金属表面から担体へのCOスピルオーバー現象があったことが示唆される。PtRu/TECNFの高活性の要因として、PtRu/TECNFにおけるCOスピルオーバー現象が考えられる。

(2) 酸化物微粒子含有カーボンナノファイバー担体の調整法の検討

① CNFカーボンの含有窒素がメタノール活性におよぼす影響

A0処理により、TECNF表面の窒素組成が1.6 atm%から5.4 atm%にまで増えた事を確認した。また処理により、表面窒素のうちピリジン型Nとピロール型Nの割合が増え第四級Nの割合が減ったことが分かった。

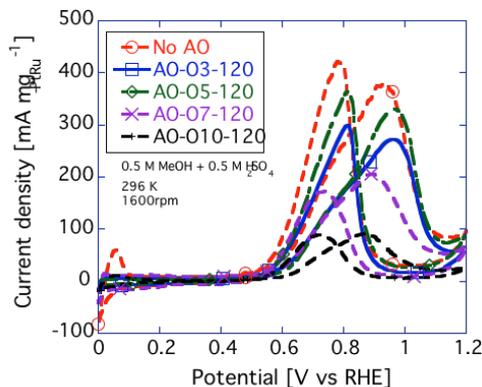


図5 異なる酸素濃度(3-10%)でA0処理したPtRu/TECNFのCV曲線

図5は、異なる酸素濃度でアンモニア酸化処理したTECNFを用いたPtRu/TECNFのメタノール酸化活性の比較である。A0処理を施したものは、未処理(No A0)に比べメタノール酸化活性が下がっており、窒素導入のために行ったA0処理は、メタノール酸化活性の増大には寄与せず、むしろ活性を下げる事が分かった。

② TiO<sub>2</sub>前駆体溶液を用いたTiO<sub>2</sub>修飾CNF担体(TCCNF)の調整

図6は異なる酸化処理温度で調整したPtRu/TCCNF触媒のメタノール酸化活性(CV曲線)である。0.7 V vs RHE付近での電流密度は500℃において最大となった。酸化処理に

おける酸素濃度および酸化時間がPtRu/TCCNFの活性におよぼす影響を調べた結果、酸化処

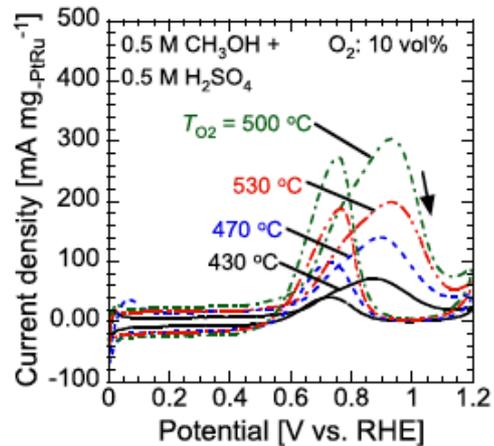


図6 PtRu/TCCNFのメタノール酸化活性に対するTCCNF調整における酸化温度の影響

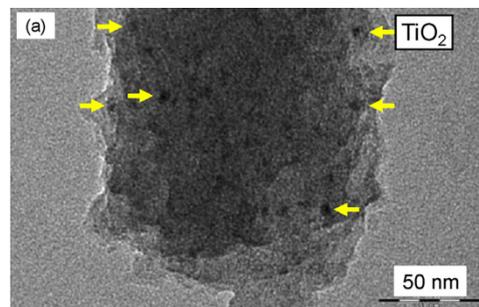


図7 TCCNF (500C-10vol%-0.3wt%)のTEM像

理温度500℃、酸素濃度10vol%、酸化時間1hの時に最大活性が得られることが分かった。

図7は濃度0.3wt%の前駆体溶液で修飾したCNFを温度500℃、酸素濃度10vol%で酸化処理して調整した、TCCNFのTEM像である。直径150 nmのCNF表面に4 nm程度のTiO<sub>2</sub>微粒子が分散担持していることが分かった。高倍率像に現れたフリッジ間隔から、ルチル型であ

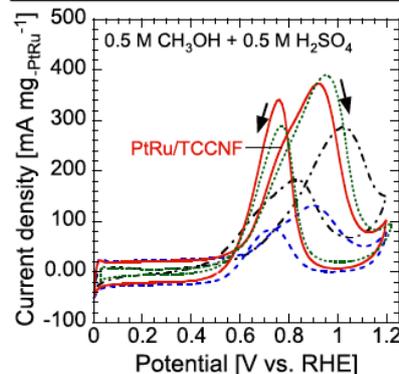
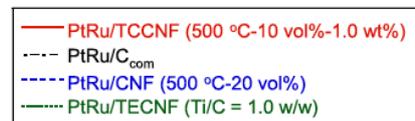


図8 PtRu/TCCNFとPtRu/TECNFの活性の比較

ることが分かった。

図8は最適条件で調整した TCCNF と TECNF のそれぞれを担体とした PtRu 触媒のメタノール酸化活性の比較である。0.7 V vs RHE の電流密度で定義された質量活性は TCCNF の方がやや高く、TECNF より高い活性をもたらす担体であることが分かった。TCCNF では4nm と、より小さい TiO<sub>2</sub> 微粒子が CNF 表面に分散した結果、白金粒子との接触点が増え、また TiO<sub>2</sub> 上の導電パスの距離が短くなったことが原因したと考えられる。

③ CeO<sub>2</sub> 微粒子を用いた酸化物微粒子含有 CNF (CECNF) の調整

TiO<sub>2</sub> 微粒子に代えて CeO<sub>2</sub> 微粒子を含有させた CNF (CECNF) を担体にした場合も、触媒活性を増大させる CeO<sub>2</sub> の添加効果があることが分かった。

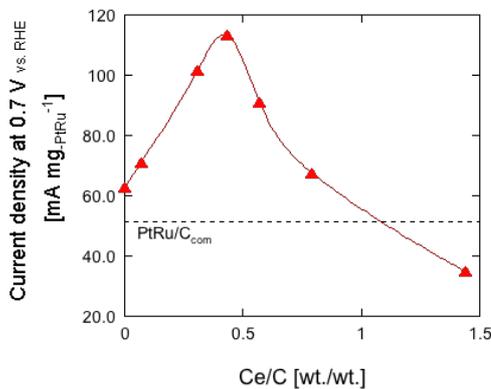


図9 PtRu/CECNF のメタノール酸化活性におよぼす CeO<sub>2</sub> 含有割合の影響

図9は、CECNF 担体への CeO<sub>2</sub> 微粒子の含有割合 (Ce/C) が PtRu/CECNF のメタノール酸化反応の質量活性におよぼす影響である。Ce/C が 0.4 で最大値を示し、それ以上では質量活性が低下した。0.4 では市販の PtRu/C 触媒に比べおよそ 2 倍高いメタノール酸化活性を示した。Ce/C が 0.4 以上では CeO<sub>2</sub> 含有量の増大と共に CECNF の導電率が大きく低下しており、これが電極触媒としての活性低下の要因であると考えられた。PtRu/CECNF も有望な高活性触媒であることが分かった。

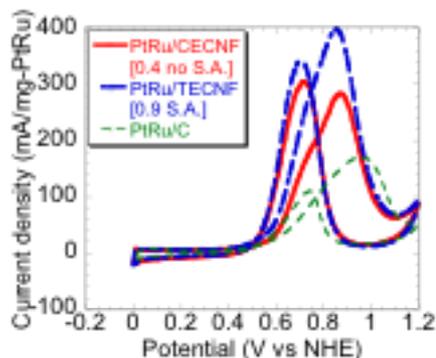


図10 PtRu/CECNF と PtRu/TECNF のメタノール酸化活性の比較

図10は、本研究の実施範囲の最適条件で調整された PtRu/TECNF と PtRu/CECNF のメタノール酸化活性の比較である。燃料電池アノードの電位範囲に相当する 0.5-0.8 V vs NHE において、CECNF 担体に比べて TECNF 担体の方が高い電流密度を示し、高活性であることが分かった。原料コスト的にも TeO<sub>2</sub> 微粒子の方が安価であることから、工業的な利用においては PtRu/TECNF のほうが有利であると考えられる。

(3) 燃料電池への適用の検討

図11は PtRu (18wt%) /TECNF を DMFC のアノード触媒に適用した時の触媒使用量と DMFC の出力との関係である。また触媒使用量と触媒層厚さとの関係をも示した。触媒使用量が 1mg-PtRu/cm<sup>2</sup> を超えると DMFC 出力は頭打ちとなり、更に増えると出力は低下した。使用量が増え、触媒層厚さが 60 μm を超えると、触媒層中のイオン・電子移動距離が増え、触媒利用率が下がること、また層厚さの増大に伴う物質移動抵抗の増大が起因していると考えられる。PtRu/TECNF の触媒層は従来触媒 (PtRu/C) の場合に比べ、同一使用量に対する厚さがおよそ 3 倍と厚く、空隙率が大きい層になっていることが分かった。

触媒層厚さを減らすためには TECNF への

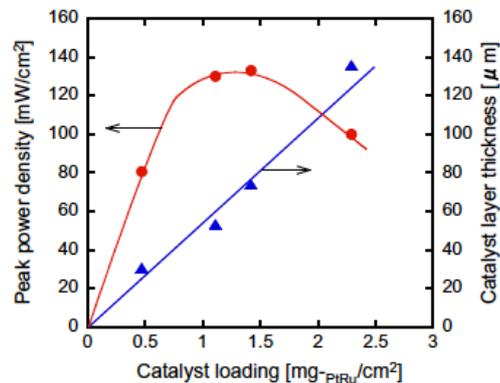


図11 PtRu (18wt%) /TECNF を用いた DMFC の出力と層厚さ

PtRu 添加割合を増やすことが有効と考えられる。TECNF への PtRu 添加割合の影響を調べた。図12aは PtRu 使用量を 1mg/cm<sup>2</sup> にして、異なる PtRu 添加割合の PtRu/TECNF を用いて作製した DMFC の出力特性の比較である。PtRu を 30wt% 添加した場合が最も高い出力特性を示し、それより高い添加割合では出力が下がった。30wt% 以上では PtRu の有効表面積が下がっており、PtRu 微粒子どおしが凝集し、層活性が下がったと考えられる。

最適触媒の PtRu (30wt%) /TECNF の出力特性を市販触媒である PtRu/C<sub>com</sub> と比較したのが図12bである。PtRu (30wt%) /TECNF を用いることで、市販触媒の場合の 140 mW/cm<sup>2</sup> を大きく超える 173 mW/cm<sup>2</sup> の高出力を達成できた。PtRu (30wt%) /TECNF では PtRu/C<sub>com</sub> と比べ触媒層の空隙率が高いため、空間的な触媒密度が下がることが原因して低電流密度域での差が

小さいが、高電流密度域では PtRu (30wt%)/TECNF が空隙率の所為で物質移動抵抗が小さく、より高い電圧が得られることが分かった。

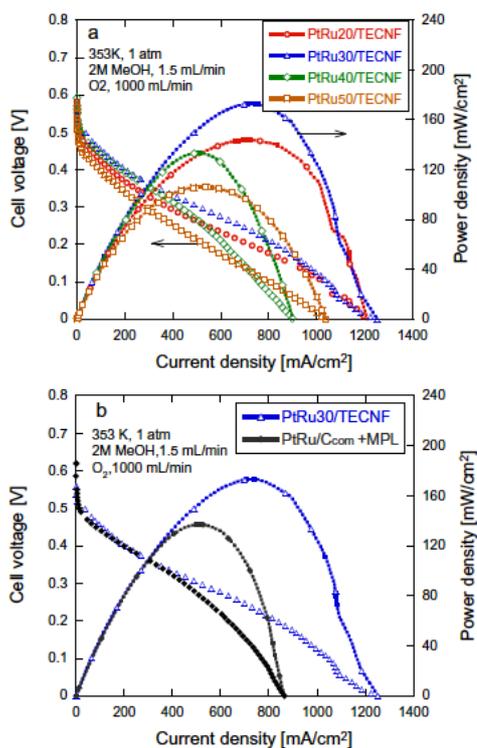


図 12 PtRu/TECNF をアノード触媒 (1 mg-PtRu/cm<sup>2</sup>) とした DMFC の出力特性, a:異なる PtRu 添加割合の PtRu/TECNF, b:市販触媒との比較

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1) H. Kunitomo, H. Ishitobi, N. Nakagawa, Optimized CeO<sub>2</sub> content of the carbon nanofiber support of PtRu catalyst for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 297 (2015) 400-407, 10.1016/j.jpowsour.2015.07.002, 査読有
- 2) H. Ishitobi, Y. Ino, and N. Nakagawa, Enhanced ethanol oxidation activity for a direct fuel cell with silica-carbon composite catalyst support, *ECS Transactions*, 69 (2015) 825-831, 10.1149/06917.0825ecst, 査読有
- 3) T. Aoyama, Y. Nishio, H. Ishitobi, and N. Nakagawa, Effect of embedded TiO<sub>2</sub> in carbon nanofiber support on Pd catalyst activity for formic acid oxidation, *Key Engineering Materials*, 698 (2016) 41-46, 10.4028/www.scientific.net/KEM.698.41, 査読有
- 4) Y. Tsukagoshi, H. Ishitobi, N. Nakagawa, Improved performance of direct methanol fuel cells with the porous catalyst layer using highly-

active nanofiber catalyst, *Carbon Resources Conversion*, 10.1016/j.crcon.2018.03.001, 査読有

- 5) H. Ishitobi, Y. Kawatsu, Y. Kudo, N. Nakagawa, Maximized specific activity for the methanol electrooxidation by the optimized PtRu-TiO<sub>2</sub>-carbon nanocomposite structure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 10.1016/j.ijhydene.2018.03.108, 査読有

[学会発表] (計 33 件)

- 1) 山口 凌, 石飛 宏和, 中川 紳好, “化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の吸着特性”, PB124, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年 9 月 20 日 (名古屋大学, 名古屋)
- 2) N. Nakagawa, “New Composite Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells”, Plenary Speech, 6<sup>th</sup> International Conference on Fuel Cell & Hydrogen Technology, 11-13 April 2017, (Putrajaya, Malaysia)
- 3) 山口 凌, 中川 紳好, 石飛 宏和, “化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の調査”, PA168, 化学工学会 第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日 (芝浦工業大学, 東京)
- 4) 八木 暁, 石飛 宏和, 中川 紳好, “TiO<sub>2</sub> 修飾担体を用いたメタノール電極酸化触媒の”, PA169, 化学工学会 第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日 (芝浦工業大学, 東京)
- 5) 國友 ひかり, 石飛 宏和, 中川 紳好, メタノール酸化電極触媒に用いるセリア含有カーボンナノファイバー担体, 化学工学会第 81 年会, ZAP326, 2016 年 3 月 15 日, 関西大学 (大阪)
- 6) 塚越 陽介, 石飛 宏和, 中川 紳好, 新規ナノファイバー触媒を適用した直接メタノール燃料電池の発電特性, 化学工学会第 81 年会, ZAP344, 2016 年 3 月 15 日, 関西大学 (大阪)

他 27 件

[その他]

ホームページ等

<http://nakagawa-noda.ees.st.gunma-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 紳好 (NAKAGAWA, Nobuyoshi)  
群馬大学・大学院理工学府・教授  
研究者番号: 70217678

### (2) 研究分担者

石飛 宏和 (ISHITOBI, Hirokazu)  
群馬大学・大学院理工学府・助教  
研究者番号: 00708406