

平成21年5月1日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18685026
 研究課題名（和文） 低次元水和酸化ルテニウムナノ構造体の活性担体機能と電極触媒活性
 研究課題名（英文） Active support property and Electrocatalytic activity of low dimensional hydrous ruthenium oxide
 研究代表者
 杉本 渉 (SUGIMOTO WATARU)
 信州大学・繊維学部・准教授
 研究者番号：20313843

研究成果の概要：燃料電池に用いられる炭素担持白金族合金触媒の高性能化を展望し、活性担体機能を有する新触媒系を検討した。メタノールおよび一酸化炭素の酸化に対して従来の白金・ルテニウム合金触媒と同程度の触媒活性を有し、格段に耐久性を向上させた白金・酸化ルテニウムナノ複合触媒を創製し、助触媒機能の反応機構を明らかにした。また、より安価な材料開発も実施し、酸化チタンナノ構造体でも同様な耐久性向上効果があることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	16,500,000	4,950,000	21,450,000
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	23,600,000	7,080,000	30,680,000

研究分野：燃料電池用電極触媒

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学，電極触媒，燃料電池，層状化合物，ナノシート，酸化ルテニウム，層はく離

1. 研究開始当初の背景

Pt系ナノ粒子触媒は燃料電池を始め、様々な分野で応用されている。中でも、PtRu合金はRuがCOなどの触媒被毒種を効率的に酸化できる助触媒として機能することから、固体高分子形燃料電池（PEFC）や直接メタノール形燃料電池（DMFC）の実用アノード触媒として有望視されている。しかしながら、PtRuナノ粒子触媒の溶解による劣化抑制や利用率の向上が課題として指摘されている。前者については、部分的に酸化されたRuが電気化学

的に不安定な化合物（ RuO_x ($x < 2$ ））となり触媒性能の低下や膜劣化を引き起こすといった問題が指摘されている。後者については、電子伝導性炭素担体の酸化消耗が指摘されている。また、電極触媒層中にプロトン伝導性のナフィオンイオノマーを混合しているが、無機固体と有機イオノマーとのナノ複合化は容易でなく、触媒利用率は高くない。電極触媒の抜本的な活性向上には合金触媒と炭素担体に頼らない新たな概念による設計指針の確立が必要である。

ある種の酸化物（ TiO_2 、 MoO_3 、 WO_3 など）は

スピルオーバー効果による助触媒機能を有すると考えられている。しかしながら、これら酸化物は電子伝導性に乏しく、電極触媒としての機能を低下させる負の効果も否定できない。また、数 nm の微粒子調製は容易でなく、3~5 nm 程度の Pt との複合化には大きな障壁である。一方、RuO₂ は極めて優れた電極材料であり、工業電解用電極触媒として実用化されている。1980 年代後半から RuO₂ が燃料電池用 Pt 触媒の助触媒機についての議論されている。最近では、ある種の RuO₂、すなわち水和 RuO₂ が助触媒として機能するとの見解が有力視されている。

2. 研究の目的

触媒活性を有しかつ電気化学的に安定で良好なプロトン・電子混合導電性を有する水和酸化ルテニウムの「活性担体」機能を検討し、新規なナノ複合触媒の創製により上記課題を解決することを目的とする。水和酸化ルテニウムは担体としての要素、すなわち(1) 酸化物表面での良好なプロトン導電性、(2) 酸化物結晶内部での優れた電子伝導性、(3) 優れた電気化学的安定性(耐酸性、耐酸化性)を有する。加えて、(4) 大きな活性面積を有し、(5) Pt 系ナノ粒子との精密ナノ複合化により、酸化物の表面吸着水が容易に解離し、OH が隣接 Pt に強吸着した CO を容易に酸化する助触媒としての機能も有する。また、酸化物特有の性質として、(6) CO 被毒を受けない(CO が吸着しない)という機能も期待できる。このような効果が期待される材料として、電気化学的に安定な結晶性層状酸化ルテニウム水和物(以下、層状 RuO₂) ならびに層状 RuO₂ の層はく離により得られる酸化ルテニウムナノシート(はく離 RuO₂ns) を検討する。Pt と層状 RuO₂ やはく離 RuO₂ns を様々な手法により複合化し、燃料電池アノード触媒として耐 CO 被毒性、メタノール酸化活性、耐久性の向上を目的とする。

3. 研究の方法

(1) ナノ複合触媒合成

Pt と層状 RuO₂ あるいは、はく離 RuO₂ns との複合化を種々検討した。即ち、はく離 RuO₂ns コロイドと白金コロイドとを混合、白金錯体溶液へにはく離 RuO₂ns コロイドを含浸、Pt/C 分散液とはく離 RuO₂ns の混合、層状 RuO₂ 層間への Pt 錯体のインターカレーションなどを試みた。無多孔性ガラス状炭素担体表面に真空蒸着法により Pt を担持した Pt/GC に HRuO₂ns を被覆させた (HRuO₂ns/Pt/GC) モデル電極触媒も検討した。さらには、PtRu 合金

とはく離 RuO₂ns の複合化も行った。

(2) 評価

CO や CH₃OH の電解酸化挙動を評価し、燃料電池触媒としての活性を評価した。また、層状 RuO₂、はく離 RuO₂ns へのメタノール吸着に関する基礎的データの収集を行った。電気化学測定は触媒の本質的な評価が可能な微粒子薄膜電極を作用極とすし、三電極式セルによるボルタンメトリー(サイクリック、リニアスイープ、CO ストリッピング)、クロノアンペロメトリー、交流インピーダンス測定などを行った。

4. 研究成果

本研究で得られた主なせいかを下記に纏める。

(1) RuO₂ ナノ構造体のメタノール被毒特性

層状 RuO₂、はく離 RuO₂ns、RuO₂ ナノ粒子のメタノール存在化での電気化学特性を検討した。層状 RuO₂ 及びはく離 RuO₂ns はメタノールとの反応性はきわめて低く、1.0 V 以上でメタノールの吸着と電解酸化が起こることがわかった。

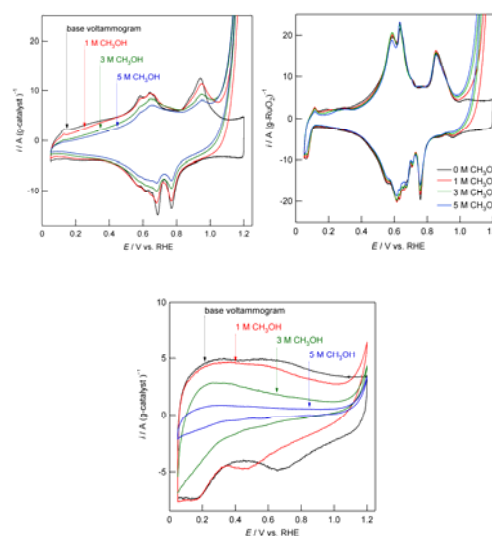


図 1. メタノールを含む硫酸電解液中での(左上)水和 RuO₂ ナノ粒子(右上) RuO₂ns、(下) RuO₂ ナノ粒子のサイクリックボルタモグラム。

このことは、低次元酸化ルテニウム自信にはメタノールを酸化する機能がないことをしめしている。一方、水和 RuO₂ ナノ粒子 (RuO₂·0.5H₂O) の場合、メタノール濃度とともにサイクリックボルタモグラムが小さくなった。これは(a) 水和 RuO₂ ナノ粒子がメタノール存在化で溶解している、もしくは(b) 水和 RuO₂ ナノ粒子の表面にメタノールが吸着し、電気二重層の形成を阻害しているのいずれ

かが考えられる。小さくなったボルタモグラムはメタノールを含まない硫酸電解液に交換すればもとに戻ることから後者であるとされる。このことから、水和 RuO₂ ナノ粒子がメタノール酸化反応に対して Pt の助触媒として機能するのは初期の段階だけであり、作動中にメタノールによって被毒（メトキシ化）されてしまうことが懸念される。

(2) はく離 RuO₂ns の活性担体特性の温度依存性

含浸法により合成した RuO₂ns+Pt ナノ複合体の CO と CH₃OH 酸化の温度依存性を検討した。その結果、RuO₂ns+Pt ナノ複合体は Pt や PtRu とは異なる温度依存性を示すことがわかった。すなわち、RuO₂ns の助触媒効果は低温ではほとんどなく、室温近傍では RuO₂ns は担体としては機能するものの、活性はほとんどないことがわかった。一方、60°C においては RuO₂ns の助触媒効果は PtRu 中の Ru に匹敵する能力を有する。例えば、RuO₂ns 存在化での Pt の CO 酸化開始電位は、PtRu 並に低い。この耐 CO 被毒特性の影響を受け、CH₃OH 酸化活性も同様の温度依存性を示した。即ち、常温近傍では RuO₂ns を Pt に添加してもほとんど活性担体としての機能をもたない。しかしながら、高温では活性担体機能が明確に現れ、CH₃OH 酸化活性は PtRu と同程度まであがる。

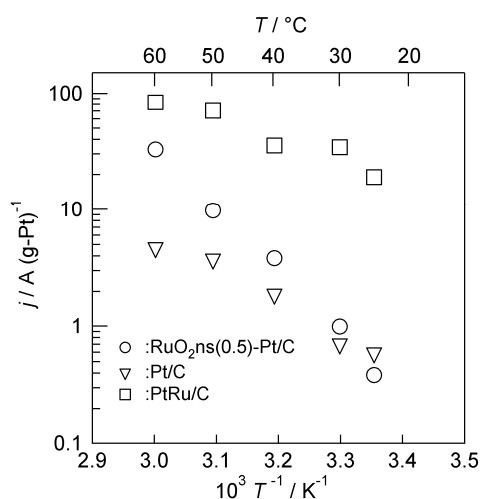


図2. (○) RuO₂ns+Pt の質量活性/C, (△) Pt, (□) PtRu の CH₃OH 酸化活性の温度依存性。

このような温度依存性の変化から、RuO₂ns の活性担体としての助触媒効果はあきらかに合金系と異なることがわかった。また、強い温度依存性を示す理由としては RuO₂ns 上では水の解離吸着が金属 Ru のように容易でない、RuO₂ns 上で CO が吸着しないなどが考えられる。

(3) はく離 RuO₂ns による白金溶解の抑制

RuO₂ns+Pt ナノ複合体の硫酸中での繰り返し電位掃引に対する安定性を検討した。RuO₂ns との複合化によって白金の表面積低下が抑制された。

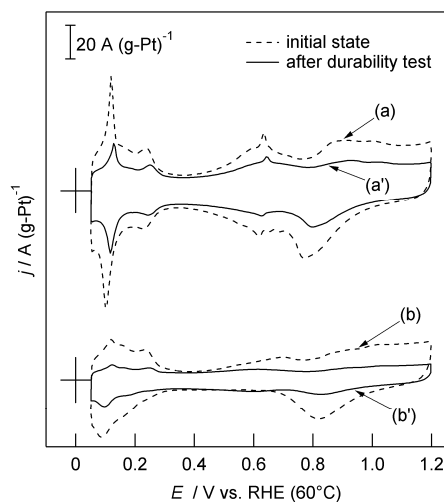


図3. (a, a') RuO₂ns+Pt と (b, b') Pt のみの繰り返し電位掃引前後のサイクリックボルタモグラム。[電位掃引条件: 0.5 M H₂SO₄ (60°C) 中にて 0.05~1.2 V vs. RHE を 50 mV s⁻¹ で 1,000 サイクル]

白金のみの場合、白金の露出表面積は SECA は繰り返し掃引で 57 m² g⁻¹ から 14 m² g⁻¹ まで減少したが、RuO₂ns と複合化させた場合、SECA は 55% 減少しただけであった。その結果、メタノール酸化活性も高い値を維持した。

(5) TiO₂ns の活性担体機能

高価な貴金属の代替となりうる材料探索の結果、チタン酸ナノシート (TiO₂ns) が RuO₂ns に匹敵する耐久性向上効果が認められた。初期活性はわずかに低下するため、活性担体としては機能していない。TiO₂ns が RuO₂ns と比べて電子伝導性に乏しいことに起因すると考えられる。

(6) 今後の展望

RuO₂ns を含めた各種酸化ルテニウムナノ構造体の活性担体機能を検討した。RuO₂ns の活性担体機能は特に高温領域で効果が現れることから、室温で活性が高い白金リッチ Pt₇₀Ru₃₀ 合金と高温で助触媒効果を示す RuO₂ns の組成比を最適化することで、幅広い運転条件下で高活性な電極触媒が得られると期待できる。また、耐久性向上にはより安価な材料も有効であることから、。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10件)

- ① W. Sugimoto, H. Kato, K. Fukuda, Y. Takasu, "Swelling of Layered Potassium Ruthenate into Nanosheet Crystallites", in "Solid-State Chemistry of Inorganic Materials VII", (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1148E, Warrendale, PA, 2009), 1148E, PP3-36 (2009). 査読有
- ② D. Geng, D. Matsuki, J. Wang, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Takasu, "Activity and Durability of Ternary PtRuIr/C for Methanol Electro-oxidation", J. Electrochem. Soc., 156, B397-402 (2009). 査読有
- ③ 杉本 渉, "ナノ構造を有する金属酸化物の創製と電気化学キャパシタへの応用", 化学と工業, 62, 472-474 (2009). 査読有
- ④ 杉本 渉, 高須芳雄, "酸化ルテニウムナノシートと電気化学エネルギーデバイスの開発", 工業材料, 56, 86-89 (2008). 査読無
- ⑤ W. Sugimoto, T. Ohta, K. Yokoshima, Y. Takasu, "Evaluation of the Redox Behavior of Hydrated Ruthenium Oxides: Effect of Temperature and Acid Concentration on the electrochemical Behavior of Layered Ruthenium Oxide", Electrochemistry, 75, 645-648 (2007). 査読有
- ⑥ Y. Takasu, W. Sugimoto, M. Yoshitake, "Development of Materials and Evaluation Methods for PEFCs", Electrochemistry, 75, 105-114 (2007). 査読有
- ⑦ 杉本 渉, "燃料電池触媒解析技術", ケミカルエンジニアリング, 52, 18-24 (2007). 査読無
- ⑧ 杉本 渉, 才田隆広, 高須芳雄, "白金触媒へのルテニウム酸ナノシート被覆による電極触媒特性の向上", 触媒, 48, 452-454 (2006). 査読有
- ⑨ 杉本 渉, "酸化ルテニウム系電極を用いる電気化学キャパシタ", セラミックデータブック 2006, 34, 43-49 (2006). 査読無
- ⑩ 杉本 渉, 高須芳雄, "酸化ルテニウムナノシートのスーパーキャパシタ特性" 未来材料, 6, 44-50 (2006). 査読無

[学会発表] (計 44件)

- 1) 杉本 渉, "酸化ルテニウムナノシートの電気化学デバイスへの応用", 電解科学技術委員会第71回委員会, 2009.2.2, 飯田橋
- 2) 荻原直貴, 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, "TiO₂ ナノシート修飾による PtRu/C アノード触媒の耐久性向上", 第49回電池討論会, 2008.11.6, 堺市
- 3) N. Ogiwara, T. Saida, W. Sugimoto and Y. Takasu, "Enhanced Durability of PtRu/C DMFC Anode by Modification with TiO₂ Nanosheets", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2008 (PRiME2008), 2008.10.13, Honolulu, Hawaii, USA
- 4) K. Nagamori, T. Saida, W. Sugimoto and Y. Takasu, "Oxygen Reduction Activity and Durability of Pt/C Modified with TiO₂ Nanosheets", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2008 (PRiME2008), 2008.10.13, Honolulu, Hawaii, USA
- 5) T. Saida, W. Sugimoto and Y. Takasu, "RuO₂ Nanosheet Modified Pt/C as Highly Active and Durable DMFC Anode", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2008 (PRiME2008), 2008.10.13, Honolulu, Hawaii, USA
- 6) 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, "ルテニウム酸ナノシート被覆 Pt/C 触媒のアノード特性における温度の影響", 第102回触媒討論会, 2008.9.25, 名古屋大学
- 7) 杉本 渉, "燃料電池と蓄電用キャパシタ最新技術と材料開発", 信州大学繊維学部産学交流会 in 松本, 2008.8.29, 松本市
- 8) 杉本 渉, 高須芳雄, "酸化ルテニウムナノシート電極の電気化学特性", 第18回電極材料研究会, 2008.7.11, 埼玉大学
- 9) W. Sugimoto, T. Saida, Y. Takasu, "Effect of Ruthenium Oxide Nanostructures as Additives to Pt-based Fuel Cell Catalysts", 2nd International Conference on Functional Materials and Devices 2008 (ICFMD2008), 2008.6.17, Kuala Lumpur, Malaysia
- 10) 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, "ルテニウム酸ナノシートの燃料電池用電極触媒への応用", 第16回複合材料界

- 面シンポジウム, 2008. 4. 24, 信州大学
- 11) 永森聖崇, 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, “四チタン酸ナノシート被覆 Pt/C 触媒の燃料電池触媒特性”, 日本化学会第 88 春季年会 (2008), 2008. 3. 28, 立教大学
 - 12) W. Sugimoto, T. Saida, Y. Takasu, “Nanostructured electrode materials for fuel cells and supercapacitors”, 2008. 3. 27, 立教大
 - 13) W. Sugimoto, N. Yoshinaga, T. Saida and Y. Takasu, “Electrocatalysts Based on Oxide Electrodes for Oxygen Reduction”, 212th Electrochemical Society Meeting, 2007. 10. 11, Washington DC, USA
 - 14) W. Sugimoto, Y. Takasu, “Development of highly dispersed alloy catalysts and their performances”, 7th NSF-MEXT Joint Symposium, 2007. 10. 5, Washington DC
 - 15) W. Sugimoto, T. Saida, Y. Takasu, “Pt Modified with RuO₂ Nanosheets as Improved Fuel Cell Electrocatalysts”, Nanoworkshop2007, 2007. 10. 4, Kobe
 - 16) 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, “酸化ルテニウムナノ構造体表面での吸着 CO 酸化挙動”, 2007 年電気化学秋季大会, 2007. 9. 19, 東京工業大
 - 17) W. Sugimoto, Y. Takasu, “Nanostructured Ruthenium Oxides for Electrochemical Energy Storage and Conversion”, The 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2007. 9. 11, Banff, Canada
 - 18) W. Sugimoto, M. Hahn, R. Koetz, Y. Takasu, “In-situ Height Change Measurements during Potential Cycling of Layered Ruthenic Acid”, 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2007. 9. 11, Banff
 - 19) W. Sugimoto, Y. Takasu, “Nanostructured Ruthenium Oxides for Electrochemical Energy Storage and Conversion”, 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2007. 9. 11, Banff
 - 20) 才田隆広, 永森聖崇, 杉本 渉, 高須芳雄, “ルテニウム酸ナノシート被覆 Pt/C 触媒の電極触媒活性および耐久性の検討”, 2007 電気化学会東海支部ヤングエレクトロケミスト研究会, 2007. 8. 31, 松本市
 - 21) 才田隆広, 永森聖崇, 杉本 渉, 高須芳雄, “ルテニウム酸ナノシート被覆 Pt/C 触媒の電極触媒活性および耐久性の検討”, 2007 ヤングエレクトロケミスト研究会, 2007. 8. 31, 松本
 - 22) W. Sugimoto, K. Goto, T. Momma, T. Osaka, Y. Takasu, “Fabrication of Micro-sized Supercapacitors with RuO₂ Nanosheet Electrodes”, 2007 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2007), 2007. 5. 30, Kyoto
 - 23) Y. Hara, W. Sugimoto, Y. Takasu, “Preparation and Electrochemical Capacitor Behavior of Ruthenium Oxide Nanosheets Derived from NaRuO₂”, 2007 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2007), 2007. 5. 29, Kyoto
 - 24) T. Ohta, W. Sugimoto, Y. Takasu, “Fabrication of Electrochemical Capacitors by Direct Electrophoretic Deposition of Electrode Materials on Separator Membranes”, 2007 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2007), 2007. 5. 29, Kyoto
 - 25) 原 幸宏, 杉本 渉, 高須芳雄, “層状ルテニウム酸ナトリウムから誘導される新規ナノシートの電気化学キャパシタ特性”, 電気化学会第 74 回大会, 2007. 3. 31, 東京理科大
 - 26) 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, “ルテニウム酸ナノシート被覆 Pt/C における吸着 CO 酸化特性”, 電気化学会第 74 回大会, 2007. 3. 29, 東京理科大
 - 27) 辰己善亮, 横島克典, 杉本 渉, 高須芳雄, “規則性メソポーラス酸化ルテニウムの合成と電気化学特性”, 日本化学会第 87 春季年会 (2007), 2007. 3. 25, 関西大
 - 28) W. Sugimoto, Y. Takasu, “Nanostructured Ruthenium-Based Oxides for Electrochemical Capacitors”, First Asian Conference on Electrochemical Power Sources, 2006. 11. 16, Kyoto
 - 29) 坂本雄亮, 永森聖崇, 才田隆広, 杉本 渉, 高須芳雄, “酸化ルテニウムナノシート被覆白金担持カーボンの燃料電池触媒への応用”, 第 26 回表面科学講演大会, 2006. 11. 7, 大阪大
 - 30) W. Sugimoto, T. Saida and Y. Takasu, “Enhancement in Activity and Durability of Fuel Cell Anodes and Cathodes by the Modification of Pt/C with Ruthenium Oxide Nanosheets”, 210th Meeting of The Electrochemical Society, 2006. 11. 1, Cancun, Mexico

- 31) 杉本 涉, 才田隆広, 高須芳雄, “白金触媒へのルテニウム酸ナノシート被覆による電極触媒特性の向上 2”, 第 98 回触媒討論会, 2006. 9. 27, 富山
- 32) 杉本 涉, 横島克典, 才田隆広, 高須芳雄, “電子伝導性酸化ナノシートのエネルギー貯蓄と変換特性”, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 2006. 9. 19, 山梨大
- 33) 杉本 涉, “酸化ルテニウム系スーパーキャパシタの基礎と応用”, 同志社大学学術フロンティア推進事業第 11 回技術セミナー, 2006. 9. 16, 同志社大
- 34) 辰己善亮, 横島克典, 杉本 涉, 高須芳雄, “メソ多孔性酸化ルテニウムの電気化学キャパシタ特性”, 2006 年電気化学秋季大会, 2006. 9. 15, 同志社大
- 35) Y. Takasu, W. Sugimoto, “Electrocatalysts for Cathode and Anode of DMFCs”, 5th International Conference on Electrocatalysis, 2006. 9. 10, Kotor, Boka Kotorska, Montenegro
- 36) W. Sugimoto, “Charge Storage Mechanism of Nanostructured RuO₂ and Fabrication of Highly Functional RuO₂ Nanosheet Electrodes”, 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2006. 8. 30, Edinburgh, UK.
- 37) W. Sugimoto, T. Saida, Y. Takasu, “Methanol and CO Electro-oxidation on RuO₂ Nanosheet Modified Pt/C”, 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2006. 8. 30, Edinburgh, UK
- 38) 杉本 涉, #酸化ルテニウム系ナノシートの創製と電気化学エネルギーデバイスへの応用#, 第 1 回信州コロキウム/第 48 回技術談話会, 2006. 8. 10, 松本市
- 39) 杉本 涉, “酸化ナノシートのスーパーキャパシタ電極や燃料電池触媒への応用”, 第 30 回高分子錯体若手懇談会, 2006. 7. 19, 東御市
- 40) 米澤美帆子, 横島克典, 杉本 涉, 高須芳雄, “電気泳動法による酸化ルテニウムナノシート電極の作製と電気化学キャパシタ特性”, 第 22 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2006. 7. 19, 千曲市
- 41) 太田敏彰, 横島克典, 杉本 涉, 高須芳雄, “電気化学キャパシタ用層状酸化ルテニウム電極の電荷蓄積機構”, 第 22 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2006. 7. 19, 千曲市
- 42) 坂本雄亮, 才田隆広, 杉本 涉, 高須芳

- 雄, “酸化ルテニウムナノシートの燃料電池用電極触媒への応用”, 第 22 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2006. 7. 19, 千曲市
- 43) 辰己善亮, 尾本正志, 杉本 涉, 高須芳雄, #メソ多孔性ルテニウム系化合物の合成と電気化学キャパシタへの応用#, 第 22 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2006. 7. 19, 千曲市
- 44) 杉本 涉, “酸化ルテニウム系ナノシートの創製と電気化学エネルギーデバイスへの応用”, 日本学術振興会 先進セラミックス材料第 124 委員会 第 123 回会議, 2006. 6. 19, 早稲田大

〔図書〕(計 1 件)

杉本 涉, シーエムシー出版, 「大容量キャパシタ技術と材料 III」(西野 敦, 直井勝彦 監修), 第 VII 編 1 章 1 節「酸化ルテニウム系電極材料のナノ構造制御と電荷蓄積メカニズム」 pp. 2358-241, 2006.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 涉 (SUGIMOTO WATARU)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号: 20313843

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し