

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01772

研究課題名(和文) 異次元形状触媒の複合・高次構造化による高活性電極反応場の構築

研究課題名(英文) Creation of highly active electrode reaction field by composite and higher-order structuring of different-dimensional catalysts

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) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：直接メタノール燃料電池の出力を劇的に向上させる燃料電極触媒層を構築することを目的として、2D触媒担体としてのGOに表面処理の導入と、ナノサイズスペーサー材料との組み合わせを調査した。GOエアロゲルを200℃で熱処理したRGOAを担体として使用することで、PtRuの触媒利用率を高めることに成功した。これはGO表面の酸素官能基が減少したことによるGOの積層力の緩和と説明できた。さらに、PtRu/RGOAとTi407微粒子の複合体は、ほぼ100%の触媒利用率と、PtRu/RGOAの約2倍の質量活性を示した。この混合比を調整することにより、高い触媒層活性が実現されることが見出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

直接メタノール燃料電池は、液体メタノールの取扱いの容易さ、高いエネルギー密度、小型化が可能なことから次世代の高効率なコンパクト電源として期待されている。直接メタノール燃料電池の実用化には、貴金属触媒の使用量を抑えつつ、出力密度を増大するというトレードオフ問題を解決しなければならない。本研究では従来触媒利用率が低かった2D触媒の触媒利用率をほぼ100%に増大させ、燃料電池の触媒層に適した高い反応活性と層構造を有する触媒層構築する方法を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：With the aim of constructing a fuel electrode catalyst layer that dramatically improves the power output of a direct methanol fuel cell, we investigated the introduction of surface treatment for GO as a 2D catalyst support and the composite with nano-sized cocatalysts and spacer materials. By using RGOA, which is obtained by heat-treatment of GO aerogel at 200 degree C, as the support, we succeeded in increasing the catalytic utilization of PtRu. This is due to the decrease in oxygen functional groups on the surface of GO. Furthermore, the composite of PtRu / RGOA with Ti407 fine particles showed almost 100% catalyst utilization and mass activity about twice as high as PtRu/RGOA. It was demonstrated that high catalyst layer activity is realized by adjusting the mixing ratio of PtRu/RGOA and Ti407 fine particles.

研究分野：化学工学

キーワード：電極触媒 燃料電池 酸化グラフェン 複合体構造 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

直接メタノール燃料電池 (DMFC) は、液体メタノールの取扱いの容易さ、高いエネルギー密度、改質器不要で小型化が可能なことから次世代の高効率なコンパクト電源として期待されている。一方、DMFC の主な課題の一つは電極反応の遅さである。特にメタノール酸化反応を起こすアノードでの反応過電圧の低減が比較的大きいとされている。電極反応の遅さ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。低コストと高効率とを兼ね備える次世代燃料電池を実現するには、貴金属使用量を減らしつつ高活性を示す触媒の開発と、その活性を十分に発揮できる触媒層の設計が鍵となる。近年、貴金属使用量を減らした高活性触媒として、高い比表面積を持ち、優れた導電性を持つグラフェン類の 2 次元(2D)高活性触媒が数多く報告されている[1]。しかし、それらを触媒層として利用する場合、積層化による層間の貴金属利用率の低下と集合体としての緻密膜構造の発達による物質移動抵抗が増大する問題がある。現状では 2D 触媒を活かす触媒層構造設計は未開拓であり、その結果、これら 2D 触媒を利用した燃料電池の報告はいずれも従来触媒の性能を超えていない[2]。燃料電池への応用のためには、2D 触媒の積層化を防ぎ、また物質移動特性にも優れた層構造の構築が必要である。

2. 研究の目的

直接メタノール燃料電池の出力を格段に向上させる燃料極触媒層の構築を目指し、原料 GO のサイズの影響および表面処理の導入の効果を検討し 2D 触媒としての PtRu/RGO の調製法を構築する。また、PtRu/RGO の積層抑制と伴に相互作用の発現や触媒層の多孔化の制御を目的として、ナノサイズの助触媒やスペーサー材との複合化によってメタノール燃料電池の出力密度の向上に資する高い活性を有する DMFC アノード触媒層を構築する。

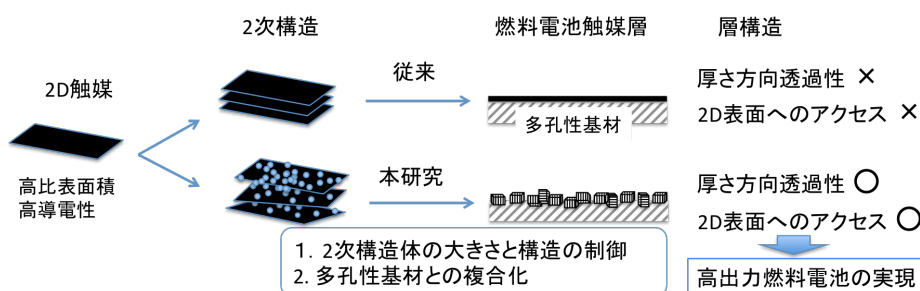


Fig. 1 本研究の概要

3. 研究の方法

(1) PtRu/RGO の調製

実験では市販の GO 分散液 (NiSiNa materials, Rap GO(TQ-11)-10) を GO の原料に用いた。これにマイクロ波ポリオール法または NaBH₄ 溶液を用いた化学還元法で PtRu (Pt:Ru atm. ratio, 1:1) ナノ粒子を担持し PtRu/RGO を得た。PtRu の担持割合を 20wt% とした。調製法の検討として以下の①～③に示す種々の処理を施したものを調製し、未処理のものと比較した。

- ① GO の粉碎処理: GO 分散液を高出力超音波分散機にかけて、粉碎処理を施した GO(s) と未処理の GO の比較を行った。
- ② GO のポリドーパミン処理: Pt の高分散担持を目的として GO にポリドーパミン処理[3]を施し、未処理のものと比較した。ポリドーパミン処理を施して得られた RGO を RGO(P) と記した。
- ③ GO エアロゲルの熱処理: GO の積層力の原因と考えられる水素結合の基点を減らす目的で、分子の表面酸素官能基を GO 分散液敵を凍結乾燥し、GO エアロゲルを調製した後、200℃で熱処理して得た RGO を RGOA とした。

(2) 複合化による高活性触媒層の評価

(1) で調製した PtRu/RGO および PtRu/RGOA について、次の各ナノ材料と混合し、複合触媒を調製した。複合化に使用したナノ材料は、ケッチェンブラック (KB, ライオン ECP600JD), 二酸化チタン微粒子 (TiO₂, 日本エアロジル P25, 20 nm), 還元型酸化チタン微粒子 (Ti₄O₇, 界化学工業, ENETIA, 100 nm), 二酸化チタン含有カーボンナノファイバー (TECNF, 平均直径 373 nm, 平均長 3.23 μm) [4]、PtRu/TECNF [4] (TECNF, 平均直径 373 nm, 平均長 3.23 μm) である。

(3) 触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒を XRD, XPS, TPD, FE-SEM, TEM で分析し、キャラクタリゼーションを行った。一部の試料については BET 比表面積測定、細孔径分布測定を行った。

(4) 電気化学的測定

調製した触媒をグラッシーカーボン電極に塗布し、三電極セルで電気化学的測定を行った。0.5 M 硫酸, 0.5 M メタノールの水溶液中でサイクリックボルタメトリーを行い、順方向 0.7 V vs. RHE の電位での電流密度を求め、この値を触媒担持量で除して触媒の質量活性 $[A/g_{-PtRu}]$ とした。また、CO ストリッピング法で触媒の電気化学的活性表面積 (ECSA) を求めた。XRD および TEM 観察で測定した PtRu の平均粒子径と担持量を基にして計算した理論表面積 (CSA) を求め、ECSA/CSA を触媒利用率とした。

一部の複合触媒については、触媒層の活性を評価する目的で触媒層を作製し、厚さ、面積、質量を測定し、触媒の質量活性とから触媒層活性を計算した。

(5) DMFC 発電特性試験

一部の触媒を用いて MEA を作製し、DMFC 発電試験を行った。撥水性カーボンペーパーにマイクロポラス層として KB ($1mg\ cm^{-2}$) を塗布し、その上に触媒を $1\ mg_{-PtRu}\ cm^{-2}$ を塗布してアノードとした。カソードには市販の Pt/C ($1\ mg_{-Pt}\ cm^{-2}$) 付き電極 (ElectroChem) を用いた。Nafion 212 膜をアノードおよびカソードで挟み、ホットプレスして MEA を得た。MEA をグラフィイトブロックにセットし、80°C でカソードに酸素、アノードに 2 M メタノールを供給して電流-電圧曲線を測定した。

4. 研究成果

(1) PtRu/RGO の調製

調製した PtRu/RGO および PtRu/RGOA の ECSA, PtRu 利用率、質量活性を Table 1 に示した。GO に粉碎処理によって分散液中の GO サイズは約 $10\ \mu m$ から $1\ \mu m$ 以下に減少していることを粒径分布測定で確認されたが、粉碎処理した RGO を用いた Ru/RGO(s) 触媒と未粉碎の Ru/RGO との間では触媒利用率に改善は見られなかった。触媒インクを塗布乾燥後の状態ではそれぞれほぼ $5\ \mu m$ の同程度の径の凝集体になっていることが FE-SEM の観察で確認されたことから、GO サイズを小さくしても凝集体の構造については大きな変化が無いことが分かった。ポリドーパミン処理を施した PtRu/RGO(P) では約 $100\ m^2/g_{-PtRu}$ の比較的大きな ECSA が得られた。これはポリドーパミン処理によって 2 nm 程度と小さい PtRu 微粒子が RGO 表面に高分散担持された結果であることが TEM の観察結果から分かった。粉碎処理した GO を用いた PtRu/RGO(P) では、GO の粉碎効果が現れ ECSA, 利用率, 質量活性

の向上が得られた。しかしながら、ポリドーパミン処理した触媒では 2 価の Pt の割合が多くなっており、Pt の表面活性がドーパミンのコーティングにより阻害されていることが示唆された。GO エアロゲルに熱処理を加えた RGOA に PtRu を担持した PtRu/RGOA では、約 80% と比較的高い PtRu 利用率が得られることが分かった。XPS の測定結果から、RGOA では GO 表面の C-O-C 結合の割合が、RGO の場合の 18.2% から 0% と大幅に減少していたことから、処理によってエポキシ基などの水素結合に関わる官能基が減り、RGO の積層力が弱まったためだと考えられる。PtRu/RGO の PtRu 利用率を向上させる処理法として、GO エアロゲルに熱処理を加える処理 (PtRu/RGOA) が有効であることが分かった。

Table 1 Properties of the PtRu/RGO catalysts prepared by different treatments.

Catalyst	ECSA [m^2/g_{-PtRu}]	PtRu utilization [%]	Mass activity [A/g_{-PtRu}]
PtRu/RGO	35.3	66.5	50.7
PtRu/RGO(s)	36.8	56.9	68.9
PtRu/RGO(P)	59.9	55.4	43
PtRu/RGO(Ps)	97.6	71.4	89.3
PtRu/RGOA	74.6	79.3	64
PtRu/C	71.5	63.1	71.1
PtRu/TECNF	61.1	64.2	115.6

(2) 複合化による高活性触媒層の評価

PtRu/RGO とスペーサーとしての KB, TECNF, PtRu/TECNF との複合体の結果を Table 2 に示した。なお、RGO と TiO_2 との混合体に PtRu を担持した PtRu/(RGO+ TiO_2) の結果も含まれている。スペーサーを加えた複合体触媒では、何れもスペーサーの添加割合が増えるに連れて PtRu 利用率が増加した。これは加えたスペーサーが RGO の層間に導入されたことに

Table 2 Properties of the PtRu/RGO composite catalysts with different materials.

Catalyst	ECSA [m^2/g_{-PtRu}]	PtRu utilization [%]	Mass activity [A/g_{-PtRu}]
PtRu/RGO+KB (9:1)	55.4	57.2	114.3
PtRu/RGO+KB (5:5)	61.2	63.2	183.1
PtRu/RGO+KB (1:9)	107.3	110.8	373.6
PtRu/RGO+TECNF (9:1)	53.3	55.1	112.7
PtRu/RGO+TECNF (5:5)	139.9	144.5	183.4
PtRu/RGO+TECNF (1:9)	126.9	131.1	156.2
PtRu/RGO+PtRu/TECNF (9:1)	99.7	77.8	151.2
PtRu/RGO+PtRu/TECNF (5:5)	111.3	98.1	145.9
PtRu/RGO+PtRu/TECNF (1:9)	136.7	138.4	133.8
PtRu/(RGO+10 TiO_2)	39.3	51.8	51.2
PtRu/(RGO+20 TiO_2)	65.6	90.3	125.1
PtRu/(RGO+30 TiO_2)	45.4	68.9	73.1

よって層間の距離が開き、反応に有効な PtRu の割合が増えたためと考えられる。利用率が 100% を超えている場合があるが、これは PtRu 粒子径の測定値が実際の値よりも大きめに算出されたためと考えられる。スペーサーとしては KB よりも TECNF, PtRu/TECNF の方でより高い利用率が得られた。TECNF, PtRu/TECNF は直径数百マイクロン、数マイクロン長さのファイバー形状であることが起因している可能性がある。PtRu/RGO+KB(1:9) で非常に高い質量活性が得られたが、この混合割合では単位 PtRu 量当たりの触媒層体積が大きくなりすぎ、触媒層厚さが大きくなり過ぎるため不適当と判断した。触媒層活性の視点からは、触媒層体積あたりの活性の視点を加える必要がある。燃料電池の TECNF と PtRu/TECNF とでは大きな差が見られないが、これは触媒層の厚さや空隙の構造がほぼ同等であることが原因している。同一量の PtRu を含む触媒層の厚さという観点から、PtRu/RGO+PtRu/TECNF (9:1) が触媒層体積当たりの活性が高いことが分かった。

PtRu/RGOA とスペーサー (KB, TiO_2 , Ti_4O_7) との複合体の結果を Table 3 に示した。KB と複合した場合について Table 2 と比較することにより、RGOA を担体とすることで RGO の積層が抑制され、PtRu/RGOA+KB で、より高い PtRu 利用率が達成できていることが分かった。スペーサーの助触媒効果としては Ti_4O_7 の効果が最も高く、導電性チタニアと PtRu との相互作用が効いていることを示唆した。これらについては触媒層の厚さを計測し、層体積当たりの活性を算出した。層体積活性は、スペーサーの効果として $\text{Ti}_4\text{O}_7 > \text{TiO}_2 > \text{KB}$ の順で高く、PtRu/RGOA+ Ti_4O_7 (9:1) が最も高いことが分かった。Fig. 2 は PtRu/RGOA+ Ti_4O_7 (9:1) および PtRu/RGOA+ Ti_4O_7 (1:1) の FE-SEM 写真である。 Ti_4O_7 粒子が層表面と内部にも均一に分散し、RGO 層間に入っているものも確認できる。また、触媒層は複合化により 1~数マイクロン径の孔が多数空いた多孔質構造をしており、燃料電池触媒層として PtRu の利用率が高く、物質移動特性にも優れた構造であることが確認された。非常に高い反応活性を有する DMFC アノード触媒層が構築できた。

Table 3 Properties of the PtRu/RGOA composite catalysts with different materials.

Catalyst	ECSA [$\text{m}^2/\text{g-PtRu}$]	PtRu utili. [%]	Mass activity [$\text{A}/\text{g-PtRu}$]	Vol. activity [mA/cm^3]
PtRu/RGOA+KB (1:1)	103.1	109.6	149.4	276.9
PtRu/RGOA+KB (9:1)	107.2	113.9	104.5	753.6
PtRu/RGOA+ TiO_2 (4:1)	93.5	99.4	108.5	874.8
PtRu/RGOA+ TiO_2 (9:1)	98.3	104.4	117.1	1123.6
PtRu/RGOA+ Ti_4O_7 (1:1)	81.1	86.2	125.5	543.3
PtRu/RGOA+ Ti_4O_7 (4:1)	121	128.6	126.6	1020.7
PtRu/RGOA+ Ti_4O_7 (9:1)	117	124.3	130.5	1252.2

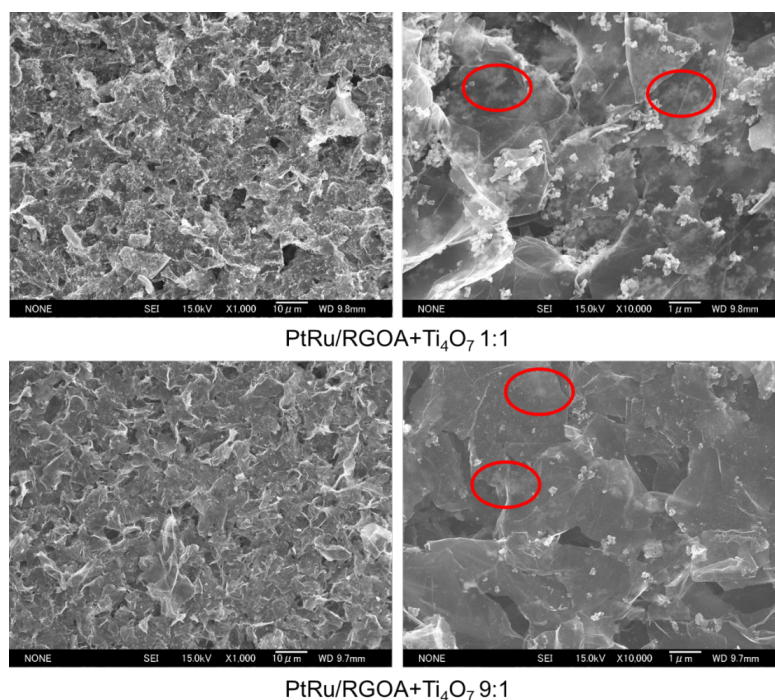


Fig. 2 FE-SEM photos of the catalyst layer with PtRu/RGO+ Ti_4O_7

PtRu/RGO および PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)について MEA を作製し DMFC 発電試験を行った。その結果を Fig. 2 および Table 4 に示した。PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)を用いた DMFC ではオーム抵抗 (セル抵抗)が高かったにもかかわらず、PtRu/RGO を用いた DMFC よりも約2倍高い出力密度 (最大出力密度)を示した。これは PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)触媒の高い質量活性による。PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)触媒層では触媒利用率が 61.4%と低く、オーム抵抗が大きかった。PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)では Table 3 に示した通り、層体積あたりの活性が低いことから、触媒層が厚くなりすぎて、一部の領域の触媒が利用されなかったと考えられる。PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)に比べて層厚さが薄く、層体積あたりの活性が約2.5倍高い PtRu/RGOA+Ti₄O₇(9:1)を用いることで、PtRu/RGOA+Ti₄O₇(1:1)をはるかに凌ぐ高い DMFC 出力が得られることを示唆した。

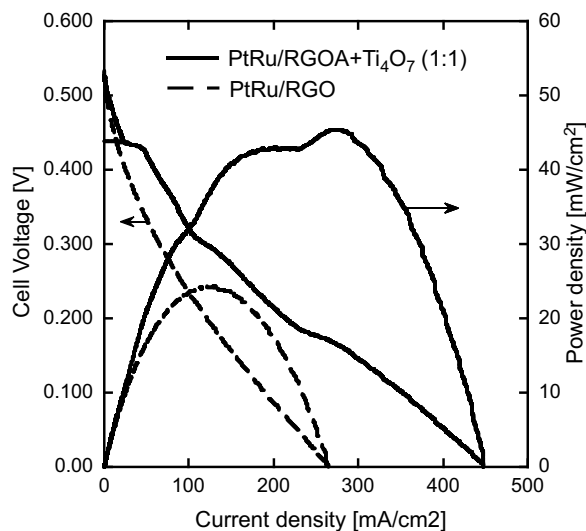


Fig. 2 DMFC power generation performances with the different anode catalysts

Table 4 Comparison of the DMFC and catalyst performances between the different catalysts

	Catalyst		DMFC performance				
	ECSA [m ² /g-PtRu]	Mass activity [A/g-PtRu]	ECSA [m ² /g-PtRu]	Cat. utilization [%]	Vol. cat. density [mg-PtRu/cm ³]	Max. power density [mA/cm ²]	Cell resistance [mΩ]
PtRu/RGOA+Ti ₄ O ₇ (1:1)	73.1	88.9	44.9	61.4	70.9	45.4	154.8
PtRu/RGO	35.3	50.7	34.1	96.6	87.0	24.5	131.3

参考文献

- 1) L. Gong, Z. Yang, K. Li, W. Xing, C. Liu, J. Ge, J. Energy Chemistry 27(2018)1618-1628.
- 2) E. Antolini, PPL.Catal. B., 123-124(2021)56.
- 3) K. Qu, Y. Zheng, S. Dai, and S. Z. Qiao, Nanoscale 7 (2015) 2598-12605.
- 4) Y. Ito, T. Takeuchi, T. Tsujiguchi, M. A. Abdelkareem, N. Nakagawa, J. Power Sources 242(2013)280-288.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenta Dejima, Hirokazu Ishitobi, Nobuyoshi Nakagawa	4. 巻 38
2. 論文標題 Structure, Morphology and Catalytic Activity of PtRu/RGO Prepared by Different Processes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Forum	6. 最初と最後の頁 38-46
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/aef.38.38	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 出島健太, 石飛宏和, 中川紳好
2. 発表標題 還元酸化グラフェンを担体とする燃料電池電極触媒の調製法の研究
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenta Dejima, Hirokazu Ishitobi, Nobuyoshi Nakagawa
2. 発表標題 Effect of RGO particle size on the catalytic activity of PtRu/RGO used for direct methanol fuel cell
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 出島健太, 石飛宏和, 中川紳好
2. 発表標題 PtRu/RGO触媒の調整法に関する研究
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会 東京大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木拓也, 石飛宏和, 中川紳好
2. 発表標題 酸化グラフェン-TiO ₂ 複合担体を用いたメタノール酸化触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuyoshi Nakagawa
2. 発表標題 Materials and Technologies for Direct Methanol Fuel Cells
3. 学会等名 China-Japan University Symposium on Academy, -SYUCT-GU Joint Workshop- (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Aoki, Hirokazu Ishitobi and Nobuyoshi Nakagawa
2. 発表標題 Methanol oxidation electrocatalyst using reduced grapheneoxide support
3. 学会等名 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木拓也、石飛宏和、中川紳好
2. 発表標題 酸化グラフェン担体を用いたメタノール酸化電極触媒
3. 学会等名 化学工学会 第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木拓也、石飛宏和、中川紳好
2. 発表標題 還元酸化グラフェン担体を用いたメタノール酸化電極触媒
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中川紳好 (分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 303
3. 書名 進化する燃料電池・二次電池 -反応・構造・製造技術の基礎と未来社会を支える電池技術-	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	石飛 宏和 (IHSITOB I HIROKAZU) (00708406)	群馬大学・大学院理工学府・助教 (12301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------