

平成30年6月21日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26870093

研究課題名(和文) 金属間化合物-金属酸化物-炭素間の強い相互作用による高活性な電極触媒の開発

研究課題名(英文) Development of active electrode catalysts with interactions between intermetallic compound-metal oxide-carbon

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、金属間化合物 金属酸化物 炭素間の相互作用に着目した触媒開発を行った。

電気化学測定により、白金鉛担持酸化チタン包埋カーボンナノファイバー (PtPb/TECNF) および、Pt/TECNF、Pt/C (市販触媒) について、0.5 Mエタノールの酸化活性を評価した。その結果、0.70 V vs. RHEにおける質量活性はPtPb/TECNFが最も高く、Pt/Cの約6倍の高い活性を示した。COストリッピング測定により、PtPb/TECNFは相互作用によるCO耐性の増加が示唆された。燃料電池試験ではPtPb/TECNFはPt/Cと比べて高い最大出力密度を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, developments of composite catalysts with the interaction between intermetallic compound-metal oxide-carbon. The composite catalyst, PtPb (intermetallic compound) supported on titanium oxide embedded carbon nanofiber (TECNF), was prepared. Ethanol electrooxidation activity for PtPb/TECNF, Pt/TECNF, Pt/C (commercial catalyst) was measured. The mass activity at 0.70 V vs. RHE for PtPb/TECNF was almost six times higher than that for Pt/C. The anti-CO property by the interaction for PtPb/TECNF was suggested by CO stripping measurement. The power density of a direct ethanol fuel cell for PtPb/TECNF was higher than that for Pt/C.

研究分野：反応工学，電気化学システム

キーワード：直接エタノール燃料電池 電極触媒 金属間化合物 カーボン担体 複合触媒 触媒活性

1. 研究開始当初の背景

直接エタノール燃料電池(DEFEC)は、液体エタノールを用いることから、高い体積エネルギー密度(6.3 kWh L⁻¹)を有し、可搬用電源・非常用電源・観測用電源として期待できる。さらに、バイオマス由来のエタノールを燃料に用いることが期待でき、エネルギーの低炭素化に貢献できる可能性がある。しかし、DEFECの従来触媒は反応中に生成するCOなどにより被毒され、活性が低い問題があった。そのため、燃料電池の出力が低く、実用化への障壁となっている。これに対し、ユニークな幾何学的構造を有する金属間化合物[E. Casado-Rivera, F. DiSalvo et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4093]は、COなどの反応過程で生じる被毒物質に対する耐性が高く、エタノール電極酸化触媒として潜在性を有する。しかし、PtPbなどの金属間化合物のみでは触媒活性が不十分である課題があった。

代表研究者らのグループでは貴金属-金属酸化物-カーボン間の相互作用に着目し、高活性なメタノール酸化触媒・エタノール酸化触媒を報告している[Y. Ito et al., *J. Power Sources*, 242 (2013) 280 など]。そこで、金属間化合物(PtPb)-金属酸化物(TiO₂)-カーボン間の相互作用が発現される複合触媒を開発することにより、エタノール酸化活性の向上できるとの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、金属間化合物(PtPb)-金属酸化物(TiO₂)-カーボンからなる複合触媒として白金鉛(PtPb)担持酸化チタン包埋カーボンナノファイバー(TECNF)を調製し、さまざまな参照触媒(白金担持カーボン(Pt/C)、白金鉛担持カーボン(PtPb/C)、白金鉛担持カーボンナノファイバー(PtPb/CNF))と活性を比較することにより、触媒構造と活性の関係を明らかにした。また、電池単セル(アノード、イオン伝導膜、カソードからなる燃料電池の最小単位)を作製し、PtPb/TECNFを用いた燃料電池が比較的に高い電池出力を示すかを調べた。金属間化合物(PtPb)-金属酸化物(TiO₂)-カーボン間の相互作用がアノード生成物の選択率に与える影響についても検討した。

3. 研究の方法

触媒調製

ファイバー状触媒については、静電紡糸法および熱処理によりカーボンナノファイバー(CNF)、酸化チタン包埋カーボンナノファイバー(TECNF)を準備した。まず、ファイバー状担体に対して水素化ホウ素ナトリウムにより白金微粒子を担持し、続いてマイクロ波ポリオール還元により鉛の還元および金属間化合物の形成を行った。Ti/C質量比については従来研究[Y. Ito et al., *J. Power Sources*, 242 (2013) 280 など]に基づき、1.1とした。粒子状の触媒については、上記の方法に準じて白金鉛担持粒子状カーボン(PtPb/C)

を調製した。Pt/Cについては市販品(TEC10E20E, 田中貴金属)を用いた。

触媒構造・触媒活性の評価

金属間化合物の形成を確認するためにX線回折分析(XRD)を行った。回転電極を用いる三電極法(作用極:グラッシーカーボン, 対極:白金メッシュ, 参照極:Ag/AgCl(KCl sat.))により、試料の質量活性を評価した。触媒担持量は1 mg cm⁻²とした。0.5 Mエタノールと0.5 M硫酸の混合溶液中で、走査速度20 mV s⁻¹で測定を行った。同様の電極でCOストリッピング測定を行い、触媒へのCO吸着量を評価した。

電池単セルの評価

アノードにPtPb/TECNFもしくはPt/C, カソードに市販Pt/C, 電解質膜にNafion 117を用い、135℃でホットプレスを行った。アノードに0.5 Mエタノール, カソードに酸素を供給し、電流-電圧曲線を取得した。アノード反応に伴う生成物についてはガスクロマトグラフ, 炭酸ガス電極で定量した。

4. 研究成果

触媒構造・触媒活性の評価

調製した試料については粉末X線回折分析により、結晶子径約17 nmの金属間化合物が生成していることを確認した(Fig. 1)。

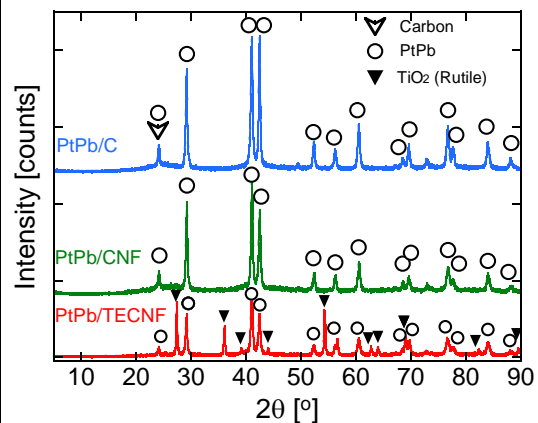


Figure 1 触媒のXRDパターン

電気化学測定により、PtPb/TECNFおよびPtPb/CNF, PtPb/C, Pt/C(市販触媒)について、0.5 Mエタノールの酸化活性を評価した。Table 1に各触媒のエタノール電極酸化の質量活性を示す。0.70 V vs. RHEにおける質量活性はPtPb/TECNFが最も高く、Pt/C(市販触媒)の約6倍の高い活性を示した。また、PtPb/CNFと比べてPtPb/TECNFは約3倍の質量活性を示したためPtPbとTiO₂の相互作用による触媒活性の向上が示唆された。PtPb/TECNFの酸化開始電位(0.51 V vs. RHE)は、Pt/Cの酸化開始電位(0.62 V vs. RHE)よりも0.1 V低かった一方で、PtPb/Cの酸化開始電位(0.51 V vs. RHE)とは同様の値となった。エタノール酸化反応時に生成する吸着被

毒物質 (CO_{ad}, CH_{x,ad}) に対する耐性から酸化開始電位が決まると考えられる。本研究の結果では PtPb を用いることにより酸化開始電位が低下しているため、PtPb の金属間化合物構造により、エタノール酸化反応時に生成する被毒物質の吸着を抑制している点が支持された。一方で、TiO₂ の混合により酸化開始電位は変わらないものの、エタノール酸化の質量活性は向上していた。これは、PtPb-TiO₂ 間で水素スピルオーバー [W. C. Conner et al., *Chem. Rev.*, 95 (1995) 759] や電子供与 [M. Hepel et al., *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5529] などの相互作用が発揮されたためだと考えられる。本研究で得られた PtPb/TECNF のエタノール酸化活性は、国内外の先行研究と比較して高いレベルにあると考えている。Figure 2 に CO ストリッピングの結果を示す。PtPb/TECNF は CO 吸着が検出されない結果が得られた。PtPb/CNF および PtPb/C ではわずかな CO 脱離ピークが観察された一方で、PtPb/TECNF には CO 脱離ピークが観察されなかった (グラフには未掲載)。以上の結果より、金属間化合物の幾何学的構造による効果および金属間化合物 金属酸化物 炭素間の相互作用による CO 耐性の増加が示唆された。このような現象は本研究により、初めて明らかになった。一方で、PtPb/TECNF の触媒安定性は Pt/C と比較して低い事実も明らかになった。PtPb/TECNF の触媒安定性の向上は重要な課題になると考えられる。また、本研究で用いられた以外の触媒分析も進め、構造と活性の関係の理解を深める予定である。

Table 1 各触媒のエタノール電極酸化の質量活性

触媒	0.7 V vs. RHE における	
	質量活性 [mA mg-Pt ⁻¹]	
PtPb/TECNF	136	
PtPb/CNF	48.2	
PtPb/C	113	
Pt/C	23.3	

電池単セルの評価

PtPb/TECNF を DEFC 単セルに組み込み、電流-電圧曲線を取得した (Fig. 3)。PtPb/TECNF を組み込んだ DEFC は Pt/C (市販品) と比べて高い電流密度・出力密度を示すことが明らかになった。PtPb/TECNF を組み込んだ DEFC は Pt/C を組み込んだ DEFC と比べて高い開回路電圧を示し、ハーフセルでの測定結果と整合した。PtPb/TECNF は高い CO 被毒耐性、高い質量活性を有するため、Pt/C と比べて高い電池出力が得られると考えられる。アノード反応の生成物について分析したところ、PtPb/TECNF と Pt/C で生成物分

布に差異はほぼ無く、アセトアルデヒドが主生成物である点が多くなった。PtPb 金属間化合物構造は Pt-Pt 間距離が比較的に大きいこと、C-C 結合の開裂が起こりにくく、CO₂ の生成が少なかったと考えられる。

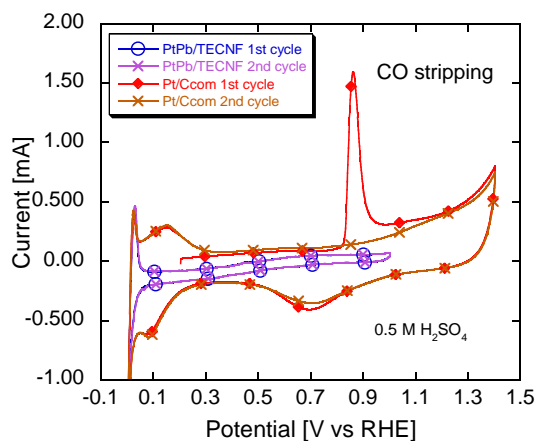


Figure 2 Pt/C (市販品) および PtPb/TECNF の CO 脱離プロファイル

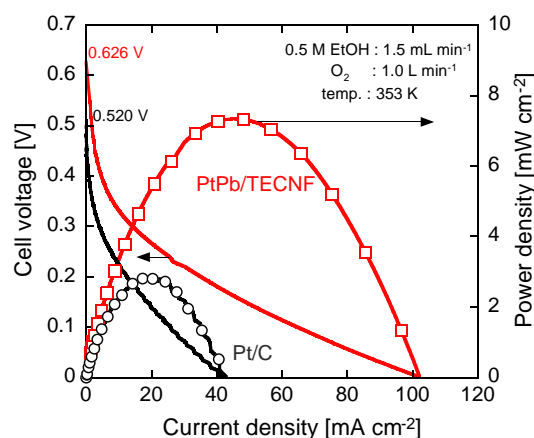


Figure 3 DEFC 単セルの電流-電圧曲線

研究成果の展開

本研究で得られた知見を貴金属-金属酸化物-炭素間の複合触媒へ展開した。白金スズ-シリカ-カーボン、白金ロジウム-酸化セリウム-カーボンからなる複合触媒を調製し、市販触媒である Pt/C と比べて高い触媒活性・高い電池出力を示す点を見出した。また、ファイバー触媒層の反応・輸送現象について単セルを用いた基礎的検討を行った。

まとめと今後の展望

以上の検討により、金属間化合物-金属酸化物-カーボンの相互作用による、高活性な触媒開発に成功した。相互作用により CO 被毒耐性が向上した点が示唆された。今後は、相互作用を向上させるような触媒設計の高度化および多角的な観点からの触媒分析が求められる。複合触媒 PtPb/TECNF については電池単セルの出力密度が市販触媒よりも高い点を明らかにした。ファイバー状触媒の触媒

層設計指針の高度化についても、重要な課題であると考えている。

謝辞

当科研費により、金属 金属酸化物 炭素間の相互作用を利用したエタノール酸化電極触媒に関する研究を推進できた。記して謝意を表す。

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4件)

1. Hirokazu Ishitobi, Yurina Ino, and Nobuyoshi Nakagawa, "Anode catalyst with enhanced ethanol electrooxidation activity by effective interaction between Pt-Sn-SiO₂ for a direct ethanol fuel cell", International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 26897 - 26904, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.017, 査読有
2. Hirokazu Ishitobi, Ayaka Ida, Shuhei Anayama, and Nobuyoshi Nakagawa, "Performances of Cathode Catalyst Layer with Carbon-alloy Nanofiber in Different Length for Polymer Electrolyte Fuel Cells", Journal of Chemical Engineering of Japan, 49 (2016) 995-1001, doi: 10.1252/jcej.16we068, 査読有
3. Hirokazu Ishitobi, Yurina Ino, and Nobuyoshi Nakagawa, "Enhanced Catalytic Activity of Pt for Electrooxidation of Ethanol by using Silica-Carbon Composite as the Catalyst Support", Key Engineering Materials, 698 (2016) 47-52, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.698.47, 査読有
他1件

[学会発表](計23件)

[招待・依頼講演]

1. 石飛宏和, 「レドックスフロー電池・液供給燃料電池における反応・輸送現象の大フラックス化」, 材料化学システム討論会 2017, 宮島コーラルホテル(広島県廿日市市)(2017年8月29日)
2. 石飛宏和, 「多孔質ナノファイバーを実装した燃料電池用の電極触媒」, 平成28年度東京工業大学科学技術創成研究院先導原子力研究所 研究交流・発表会, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)(2016年6月22日)
3. Hirokazu Ishitobi, "Clarification of harmful impurities for direct methanol fuel cells", The 8th Kyung Hee - Gunma Joint International Symposium on Green Energy for 21st Century, Kiryu city performing arts center (Kiryu, Japan) (August 26, 2014)
他2件

[国際会議]

1. Hirokazu Ishitobi, Yurina Ino, and Nobuyoshi Nakagawa, "A performance advance of the direct ethanol fuel cell by using a silica-carbon composite support", International symposium of Innovative Materials for Energy Systems (IMPRES2016), Hotel Villa Diodoro (Taormina, Sicily, Italy) (Oct. 24, 2016)
2. Hirokazu Ishitobi, Yurina Ino, and Nobuyoshi Nakagawa, "Enhanced Ethanol Oxidation Activity for a Direct Fuel Cell with Silica-Carbon Composite Catalyst Support", The ECS 228th Meeting, No.1449, Phoenix Convention Center (Phoenix, Arizona, United States) (Oct. 14, 2015)

他2件

[国内学会]

1. 柿沼政貴, 石飛宏和, 中川紳好, 「直接エタノール燃料電池用の PtRh-セリア-C複合触媒の特性」, 第20回化学工学会学生発表会(東京大会), E10, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)(2018年3月3日)
2. 石飛宏和, 「液供給型電池の電極設計に対する化学工学的アプローチ」, 化学工学会第48回秋季大会, I313, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)(2016年9月8日)
3. 登丸紘行, 石飛宏和, 中川紳好, 「金属間化合物 PtPb を用いたエタノール酸化活性向上」, 第23回燃料電池シンポジウム, P24, タワーホール船堀(東京都江戸川区)(2016年5月26日)
4. 石飛宏和, 包多多, 登丸紘行, 中川紳好, 「金属間化合物-金属酸化物-カーボン複合触媒によるエタノール電極酸化活性の促進」, 電気化学会第83回大会, 3K03, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)(2016年3月31日)
5. 井野友梨奈, 石飛宏和, 中川紳好, 「直接エタノール燃料電池のための SiO₂ 含有 CNF 触媒担体」, 化学工学会第81年会, ZCP313, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)(2016年3月15日)
6. 石飛宏和, 包多多, 登丸紘行, 中川紳好, 「金属間化合物と複合担体の相互作用による燃料電池におけるエタノール酸化反応の促進」, 化学工学会群馬大会 2015, C207, 桐生市市民文化会館(群馬県桐生市)(2015年11月28日)
7. 井野友梨奈, 石飛宏和, 中川紳好, 「直接エタノール形燃料電池のシリカ含有触媒担体による CO₂ 選択性」, 化学工学会第47回秋季大会, ZA2P21, 北海道大学工学部(北海道札幌市)(2015年9月10日)
8. 石飛宏和, 井田文佳, 中川紳好, 「固体高分子型燃料電池のカソードにおけるナノファイバー触媒層の構築による触

媒層活性の向上」, 第 55 回電池討論会,
1F15, 京都国際会館 (京都府京都市)
(2014 年 11 月 19 日)

9. 井野友梨奈, 石飛宏和, 中川紳好, 「直接エタノール燃料電池のシリカ含有触媒担体による CO₂ 選択性の向上」, 化学工学会第 17 回学生発表会, A21, 八戸高等専門学校 (青森県八戸市) (2015 年 3 月 7 日)
10. 石飛宏和, 井野友梨奈, 中川紳好, 「シリカ-カーボン系触媒担体を用いる燃料電池におけるエタノール酸化反応」, 化学工学会第 80 年会, M322, 芝浦工業大学 (東京都江東区) (2015 年 3 月 21 日)
他 4 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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