

## 研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	超高耐久化燃料電池触媒を志向した構造制御合金ナノクラスター—カーボン複合体の創出				
研究テーマ (欧文) AZ	Design and Preparation of Mixed-metal Nanocluster-Carbon Composites with Regulated Structure for Durable Fuel Cell Electrocatalysts				
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) ムラツグ	名) サトシ	研究期間 B	2017 ~ 2019 年
	漢字 CB	邨次	智	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	Muratsugu	Satoshi	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系)・講師				
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>固体高分子形燃料電池の本格的な普及に向けては、電池のカソード触媒の酸素還元反応 (ORR) 活性・耐久性の向上が解決すべき課題の一つとされている。本研究では、我々がこれまでに開発した、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 表面上での Pt 粒子形成を高分子 (ポリピロール (PPy)) の重合反応で制御し、且つ凝集抑制となる導電性高分子をその周囲に積層する手法を、Pt と異種金属 M の複合系に応用し、高耐久性を兼ね備える高 ORR 活性 Pt ナノクラスター触媒の創出を目指した。</p> <p>1. まず、上記手法により得られる Pt ナノクラスター触媒 (Pt 触媒) の粒径制御メカニズムについて考察した。Pt 錯体前駆体と PPy との重合過程で、還元後にできる Pt ナノクラスターとほぼ同じサイズ・粒径分布の、PtO<sub>x</sub>/Pt(OH)<sub>x</sub> を主としたナノクラスターが生成していることが分かり、本手法では還元前の重合段階でナノクラスターの粒径制御がすでに行われていることを見出した。</p> <p>2. 異種金属 M として、Pt の ORR 活性の助触媒となりうる希土類種に着目し、活性向上が期待されるガドリニウム (Gd) に着目し、希土類修飾 Pt ナノクラスター—ポリピロール—カーボンナノチューブ複合触媒 (Pt-Gd 複合触媒) を調製した。Gd を添加しても Pt ナノクラスターの粒径分布には大きな差は生じず、Pt ナノクラスター近傍に GdO<sub>x</sub>/Gd(OH)<sub>x</sub> と PPy が存在していることが各種構造解析より示された。</p> <p>調製した Pt-Gd 複合触媒の単位白金表面積当たりの触媒活性を示す比表面積活性 (SSA) は Pt 触媒と比較して 1.5 倍以上増加したことから、Gd 種の添加による ORR 活性の向上が確認された。様々な Pt/Gd モル比の Pt-Gd 複合触媒を調製し、ORR 活性評価を行ったところ、活性表面積はモル比に寄らずほぼ変わらない一方、SSA は Gd 種固定化量の増加に伴いあるモル比を最大値とする火山型の傾向を示すことが確認され、Gd 種の添加量には最適値が存在することが分かった。Gd 種が Pt の酸化を抑制することで ORR 活性を向上させていることが電気化学と放射光を組み合わせたその場構造解析より示唆された。また、本手法を適用するための導電性担体の開発も並行して行った。</p> <p>今後 PPy 積層を最適化することにより、高耐久性性能を向上させた Pt-M 複合触媒へと展開する予定である。</p>					
キーワード FA	燃料電池電極触媒	白金ナノクラスター	ガドリニウム	ポリピロール	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Enhanced Oxygen Reduction Reaction Performance of Size-controlled Pt Nanoparticles on Polypyrrole-functionalized Carbon Nanotubes								
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Muratsugu, et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Dalton Transactions						
	ページ <sup>GF</sup>	7130~7137	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	9	巻号 <sup>GD</sup>	48	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Reversible Low-temperature Redox Activity and Selective Oxidation Catalysis Derived from Concerted Activation of Multiple Metal Species on Cr and Rh-incorporated Ceria Catalysts								
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Muratsugu, et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Physical Chemistry Chemical Physics						
	ページ <sup>GF</sup>	20868~20877	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	9	巻号 <sup>GD</sup>	21	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>									
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>							
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>		
図書	著者名 <sup>HA</sup>									
	書名 <sup>HC</sup>									
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>		
図書	著者名 <sup>HA</sup>									
	書名 <sup>HC</sup>									
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>		

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

The improvement of catalytic activity and durability for oxygen reduction reaction (ORR) at cathode is one of the critical issues for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). We succeeded in preparing small Pt nanoclusters with narrow size distribution by the co-polymerization of Pt complex precursors and pyrrole monomers on multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and succeeded in enhancing catalytic durability for ORR. In this study, we applied this method for the preparation Pt nanocluster catalysts with other metal species to improve both catalytic activity and durability for PEFC cathode catalysts.

1. We firstly investigated the origin of size control for Pt nanocluster catalyst (denoted as Pt catalyst). After the co-polymerization, nanoclusters composed of PtO<sub>x</sub>/Pt(OH)<sub>x</sub> were already formed on MWCNT, indicating that the size control has been already performed before the reduction process.

2. Lanthanide is one of the candidates to improve catalytic activity of Pt catalysts for ORR. We chose gadolinium (Gd) as a second metal and we prepared a Pt-Gd nanocluster composite catalyst (denoted as Pt-Gd catalyst) by the co-polymerization of Pt complex precursors and pyrrole monomers together with Gd complexes, and successive reduction. Small Pt nanoclusters with similar size distribution to Pt catalyst were highly dispersed on MWCNTs, and small Gd species attributed to GdO<sub>x</sub>/Gd(OH)<sub>x</sub> were located in the close proximity to Pt nanoclusters.

ORR activity was investigated on Pt-Gd catalyst together with Pt catalyst. The surface specific activity (SSA) of Pt-Gd catalyst increased up to 1.5 times compared with Pt catalyst without Gd species. As the molar ratio of Gd to Pt increased, the SSA of Pt-Gd catalyst increased; however, at a certain molar ratio, the activity became a maximum. The remained Gd species near Pt nanoclusters was suggested to suppress Pt oxide formation under the ORR reaction conditions, which would enhance the ORR activity. Further optimization of polypyrrole stacking to increase catalyst durability is in progress.