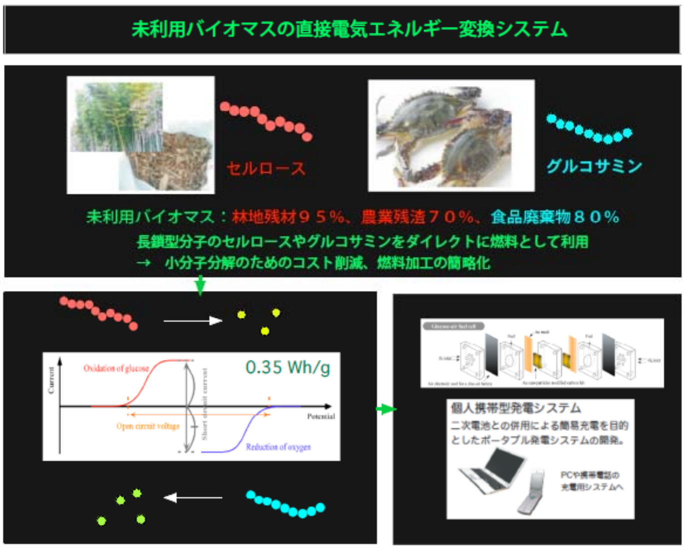
高効率バイオマス燃料電池作製のための触媒金属ナノ粒子修飾電極の開発

熊本大学大学院自然科学研究科
冨永　昌人
（e-mail: masato@gpo.kumamoto-u.ac.jp）

熊大エコ・エネ研究会 （代表：両角工学部長）

・バイオマス燃料電池グループ
西山先生、高藤先生、冨永（物質生命化学科）



携帯電話の充電
⇩
電動自転車の充電

燃料電池セルの共同開発と加工

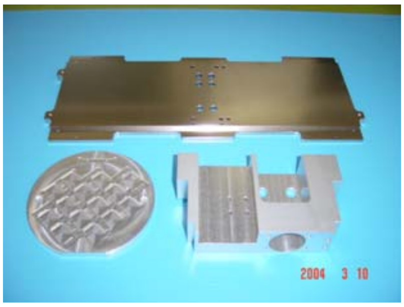
株式会社マツシマ（熊本市長嶺西）

燃料電池セル作製に使われるレーザー加工機

鋳物ふるい機

偏光フィルム検査台

半導体製造装置部品



Introduction 1

生体は糖と酸素からエネルギーを得ている
この代謝サイクルを応用することでグルコースを酸化し酸素を還元して
電気エネルギーを取り出すことができる

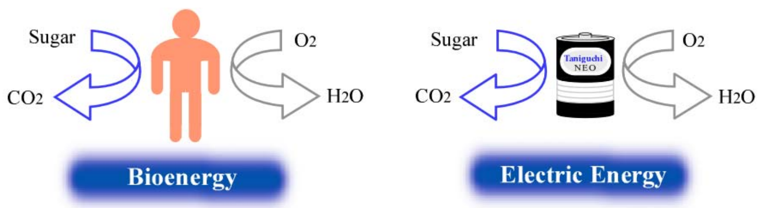


Fig. Concept of glucose-air fuel cell.

糖(グルコース)ー空気燃料電池

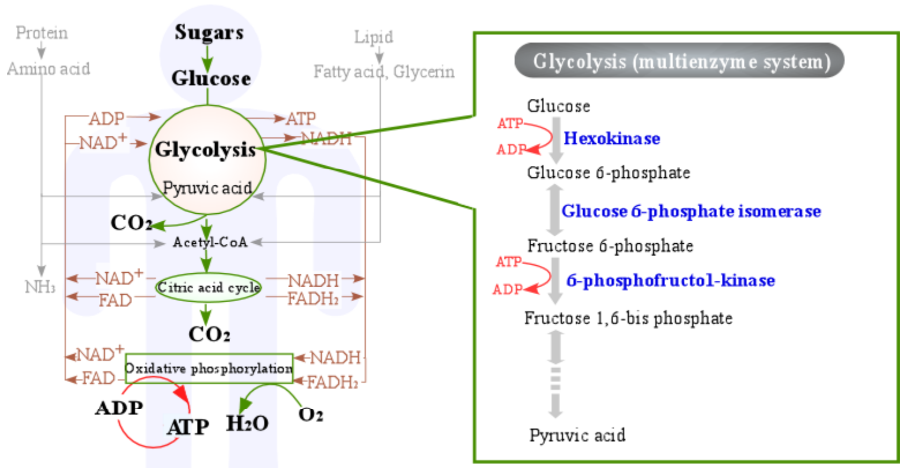


Fig. Metabolic pathway and glycolytic cycle in vivo.

Glucose oxidation (fuel electrode) ： Ea ＝ -0.43 V　ΔG ＝ -26 kJ/mol

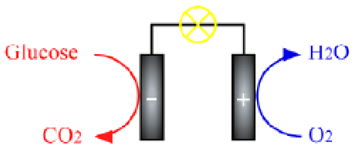
$$C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 24\ H^+ + 24\ e^-$$

Oxygen reduction (air electrode) ： Ec ＝ +0.82 V　ΔG ＝ -2846 kJ/mol

$$6\ O_2 + 24\ H^+ + 24\ e^- \rightarrow 12\ H_2O$$

+)

$$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$$



Cell voltage ＝ (Ec-Ea) ＝ 1.25V

ΔG ＝ -2872 kJ/mol

→ 4.43Wh/g - glucose

Glucose oxidation products

Glucose oxidation products

$$C_6H_{12}O_6 + 6OH^- \rightarrow 6CO_2 + 18H^+ + 24e^-$$

$C_6H_{12}O_6 + 6OH^- \rightarrow 3C_2H_2O_4 + 12H^+ + 18e^-$ (Oxalic acid)

$C_6H_{12}O_6 + 6OH^- \rightarrow 6CH_2O_2 + 6H^+ + 12e^-$ (Formic acid)

$C_6H_{12}O_6 + 3OH^- \rightarrow 3C_2H_2O_3 + 9H^+ + 12e^-$ (Glyoxylic acid)

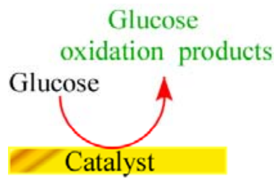
$C_6H_{12}O_6 + 3OH^- \rightarrow 3C_2H_4O_3 + 3H^+ + 6e^-$ (Glycolic acid)

$C_6H_{12}O_6 + 2OH^- \rightarrow C_6H_{10}O_8 + 4H^+ + 6e^-$ (Glucalic acid)

$C_6H_{12}O_6 + 2OH^- \rightarrow 2C_3H_6O_4 + 2H^+ + 4e^-$ (Glyceric acid)

$C_6H_{12}O_6 + OH^- \rightarrow C_6H_{10}O_7 + 3H^+ + 4e^-$ (Keto-gluconic acid)

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + 2H^+ + 2e^-$$ (Gluconic acid)



$$
\begin{array}{ll}
 & C_6H_{12}O_6 + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 18H^+ + 24e^- \\
+) & 6O_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 12H_2O \\
\hline
 & C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \quad 1.24\ \mathrm{V}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ll}
 & C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + 2H^+ + 2e^- \\
+) & 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \\
\hline
 & C_6H_{12}O_6 + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + H_2O \quad 1.18\ \mathrm{V}
\end{array}
$$

Introduction 2

この燃料電池が高い出力(起電力×電流)を得るためには

グルコースの酸化反応がよりネガティブな電位側で、酸素の還元反応がよりポジティブな電位側で起こり、かつ電流値が大きくなくてはならない

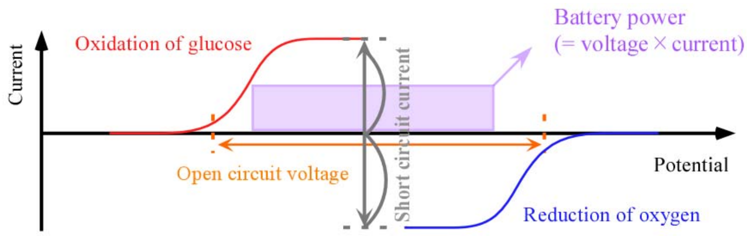


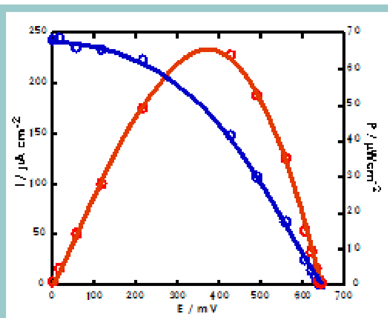
Fig. Illustration of the condition for glucose-air fuel cell.

グルコース酸化反応に対し優れた触媒能を持つ電極の開発

Table. Electrocatalytic oxidation of glucose at metal electrodes in alkaline solution

Electrode	Electrolysis potential (E / V vs. Ag / AgCl)	Main electrolysis product [Current efficiency / %]
Cu	+0.6	Formic acid [100] 12-electron oxidation product
Ni	+0.6	Formic acid [70]
Fe	+0.7	Formic acid [100]
Pt	-0.3	Glycolic acid [65] 6-electron oxidation product
Au	-0.35	Gluconolactone [55] 2-electron oxidation product

平成15年度卒業論文発表資料より



＋ : E/Nafion-Carbon paper
― : Ag UPD Au
Sugar : 10 mM Glucose
Solution : 0.3 M NaOH
Variable resister : 1～10^5 Ω

Max voltage : 647 mV
Max current : 244 μA/cm^2
Max Power : 64 μW/cm^2

アノード(酸化極):銀原子を修飾した**金フィルム電極**
カソード(還元極):空気亜鉛電池の還元(空気)極(松下電器産業)

出力の飛躍的なアップの方法は？

→電極面積（反応面積）の増大

1.9×10^{1} g/m²	6.4×10^{-2} g/m²	1.3×10^{-2} g/m²
67,550 yen/m²*	224 yen/m²	46 yen/m²

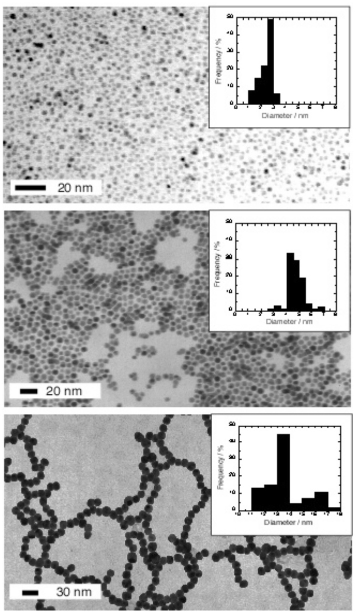
* Price of gold: 3500 yen/g

TEM Images of Au-nanoparticles

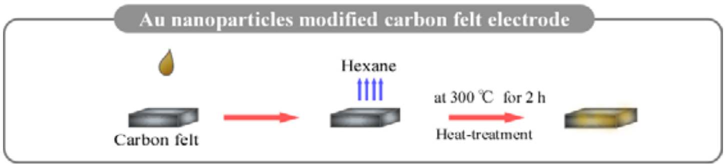
Au_{2nm}

Au_{5nm}

Au_{13nm}



TEM micrographs for Au_{2nm} (a) and Au_{5nm} (b) capped with decanethiol, and Au_{13nm} (c) capped with citrate on carbon-coated copper grid. The insert shows the histograms of the core size.



SEM images of Au nanoparticles modified carbon felt electrode

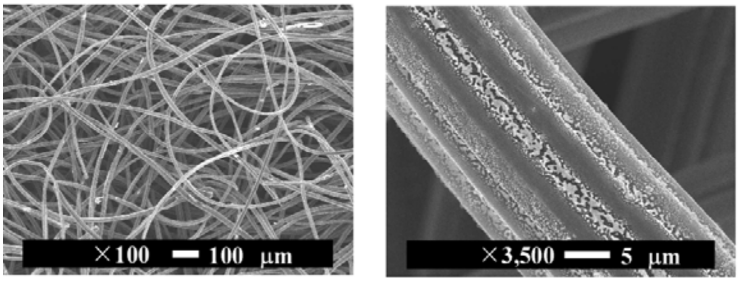
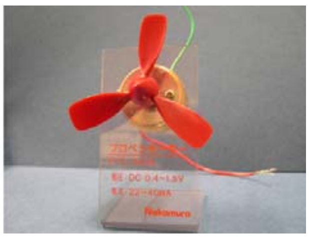


Fig. Typical SEM images for Au nanoparticles modified carbon felt surface after heat-treatment at 300℃ for 120 min

Propeller motor

Voltage : DC 0.4 - 1.5 V
Current : 22 - 40 mA



Glucose-air fuel cell

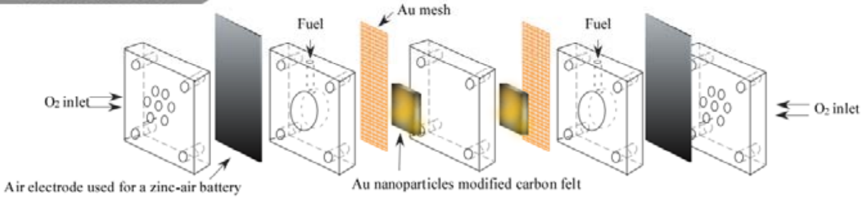


Fig. A photo of typical cell composed by Au nanoparticles modified electrode and air electrode.

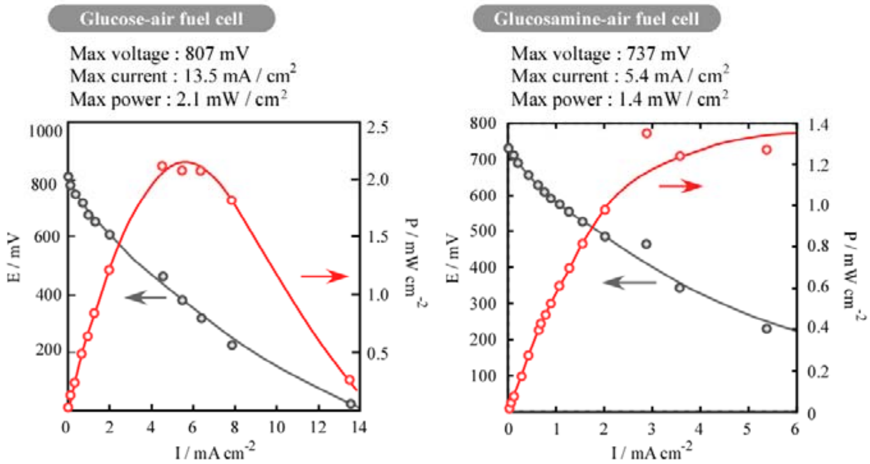
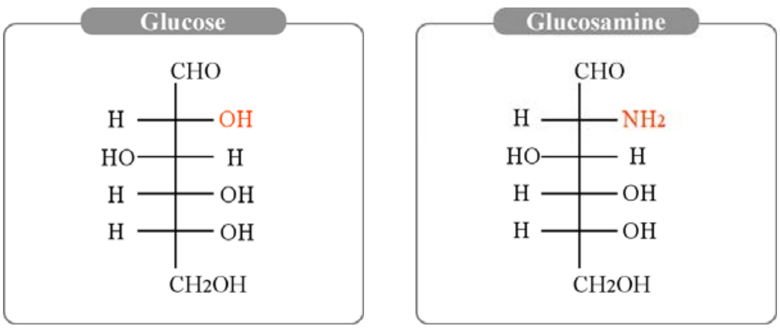


Fig. Power output of glucose-air (left), glucosamine-air (right) fuel cell with the use of Au nanoparticles modified carbon felt electrodes as the fuel electrode.

0.3 M NaOH aq. solution, 0.2 M glucose, 0.2 M glucosamine

アノード（酸化極）：金ナノ粒子修飾カーボン繊維電極
カソード（還元極）：空気亜鉛電池の還元（空気）極（松下電器産業）



グルコサミン ･･･ グルコースの第二炭素の水酸基がアミノ基に置換されたアミノ糖の一つ。
自然界ではカニやエビなどのキチン質の主要成分として多量に存在している。

TEM images for nanoparticles

Au 100 %　　小→→ 銀の組成比→→大　　Ag 100 %

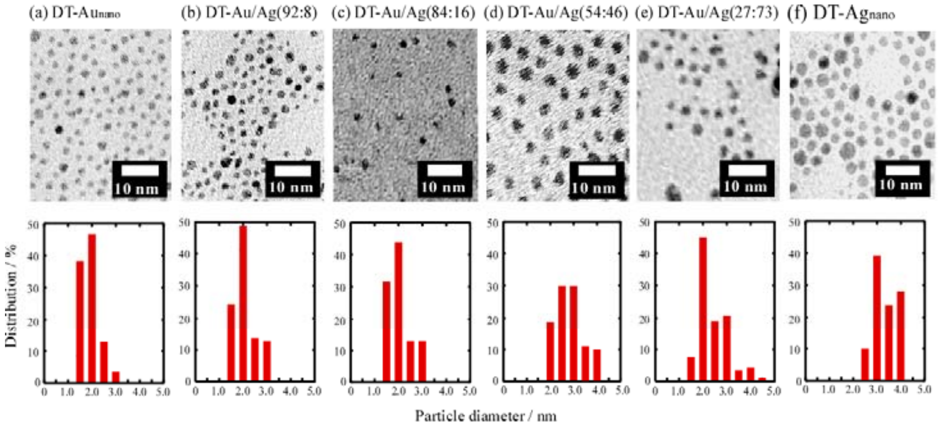


Fig. TEM micrographs for DT-Au$_{nano}$ (a), DT-Au/Ag(92:8) (b), DT-Au/Ag(84:16) (c), DT-Au/Ag(54:46) (d), DT-Au/Ag(27:73) (e) and DT- Ag$_{nano}$ (f) nanoparticles and the distributuion of its core size.

Glucose oxidation at NPs modified electrodes in an alkaline solution

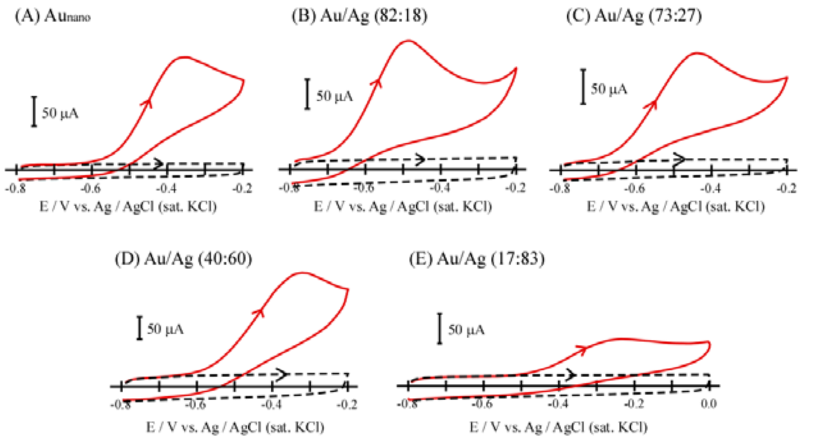


Fig. CVs at nanoparticles modified PFC electrodes in a N_2 saturated 0.1 M NaOH solution in the presence (——) and the absence (- - -) of 5 mM glucose at scan rate of 50 mV/s.

Catalytic activity for glucose oxidation in an alkaline solution

Au-Ag(82:18), Au-Ag(73:27) ＞＞ Au$_{nm}$ ＞ Au-Ag(40:60), Au-Ag(17:83)

金ナノ粒子修飾電極を用いた
グルコースの電気化学的触媒酸化反応に関連する発表論文

他の論文に引用された数
(2009. 10. 2 現在)

1) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, "Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Carbon Electrodes Modified with Gold and Gold-Platinum Alloy Nanoparticles in an Alkaline Solution", *Chem. Lett.*, **34** (2) (2005) 202-203.（2005年2月発行）	9 回
2) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, "Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Gold Nanoparticle-Modified Carbon Electrodes in Alkaline and Neutral Solutions", *Electrochem. Commun.*, **7**(2) (2005) 189-193.（2005年2月発行）	36 回
3) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, K. Kusuda, A. Kubo, Y. Kuwahara, I. Taniguchi, "Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Gold-Silver Alloy, Silver and Gold Nanoparticles in an Alkaline Solution", *J. Electroanal. Chem.*, **590**(1) (2006) 37-46.（2006年5月発行）	25 回
4) M. Tominaga, M. Nagashima, I. Taniguchi, "Controlled-potential electrosynthesis of glucosaminic acid from glucosamine at a gold electrode", *Electrochem. Commun.*, **9** (5) (2007) 911-914.（2007年5月発行）. （2007年9月発行）.	1 回
5) M. Tominaga, M. Nagashima, K. Nishiyama, I. Taniguchi, "Surface Poisoning During Electrocatalytic Monosaccharide Oxidation Reactions at Gold Electrodes in Alkaline Medium", *Electrochem. Commun.*, **9** (8) (2007) 1892-1898.（2007年8月発行）.	5 回
6) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, "Composition-Activity Relationships of Carbon Electrode-Supported Bimetallic Gold-Silver Nanoparticles in Electrocataltic Oxidation of Glucose", *J. Electroanal. Chem.*, **615** (1) (2008) 51-61.（2008年4月発行）	7 回
7) M. Tominaga, Y. Taema, I. Taniguchi, "Electrocatalytic Glucose Oxidation at Bimetallic Gold-Copper Nanoparticle-Modified Carbon Electrodes in Alkaline Solution", *J. Electroanal. Chem.*, **624** (1-2) (2008) 1-8.（2008年 12 月発行）.	4 回

金ナノ粒子修飾カーボン電極の作製法は、他に手法はないのか？

金ナノ粒子担持カーボン電極の作製法

化学的合成法

$(C_8H_{17})_4NBr$ in toluene
$H[AuCl_4]$ 水溶液

(1) 撹拌約20分

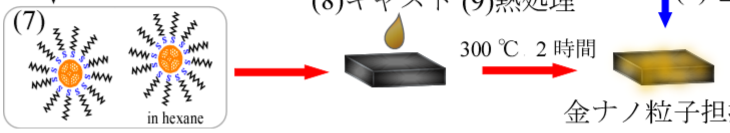
$(C_8H_{17})_4N^+[AuCl_4]^-$ in toluene
水相

(2) $C_{10}H_{21}SH$ 溶液の追加
(3) $NaBH_4$ 水溶液の追加
(4) 1～3 時間撹拌

Au nanoparticles in toluene
水相

(5) トルエン相の収集
○金ナノ粒子精製
(6)溶剤の蒸発

(7)

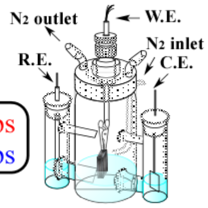


(8)キャスト (9)熱処理

300 ℃ 2 時間

電析法

(1)前処理



$H(AuCl_4)$ in H_2SO_4

(2)電析(1～15分)

化学的合成法：9 steps
電析法　　　：2 steps

金ナノ粒子担持CF電極

電析法のメリット

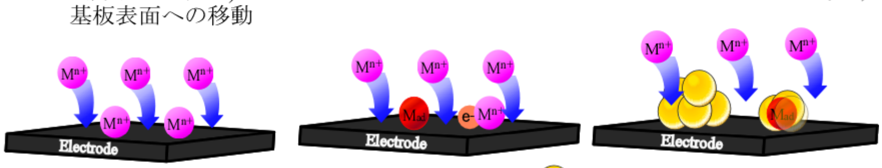
- 化学的合成法より簡便な手法
- 導電性基板上であれば、基板サイズに関係なく粒子を担持可能
- 析出する金属ナノ粒子のサイズのチューニングが可能

電析法のメカニズム

(a) step 1
金属イオン(M^{n+})の基板表面への移動

(b) step 2
核形成（M_{ad}）

(c) step 3
核成長(M_{ad} → $M_{clystal}$)



核形成(Step 2)促進
核成長(Step 3)抑制

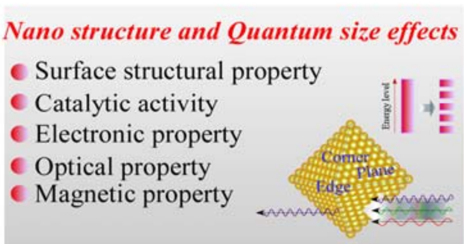
小さい粒径の金ナノ粒子析出

ナノ粒子のサイズは、
極限まで小さくした方が良いのか？

Huge surface area of nanoparticles

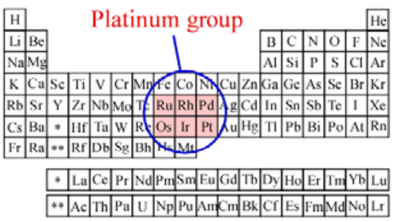
1 m^2 (1.0 μm)	20 nm	4 nm
1.9×10^{1} g/m^2	6.4×10^{-2} g/m^2	1.3×10^{-2} g/m^2
67,550 yen/m^2 *	224 yen/m^2	46 yen/m^2

* Price of gold: 3500 yen/g



酸素還元極(アノード)の開発

酸素還元極の開発



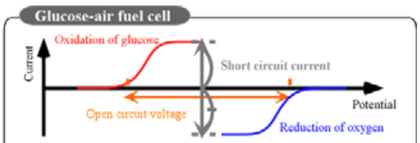
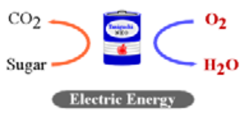


Fig. Illustration of the condition for glucose-oxygen fuel cell



$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + 2\ H^+ + 2\ e^-$

$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$

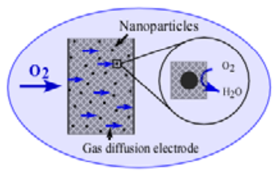


Fig. Illustration of a gas diffusion electrode.

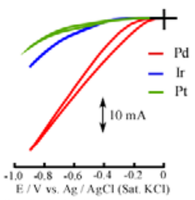


Fig. Typical voltammograms of electrocatalytic reduction of oxygen at Nafion and metal nanoparticles modified CP electrodes in 0.1 M NaOH solution. Scan rate: 0.01 V/s.

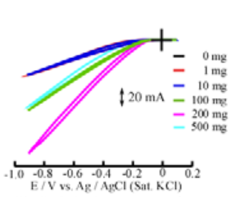
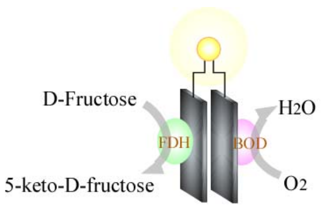
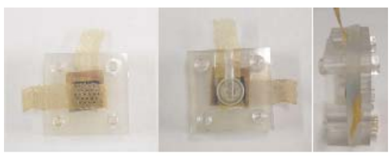


Fig. Typical voltammograms of electrocatalytic reduction of oxygen at Nafion, CB and Pd nanoparticles modified CP electrodes in 0.1 M NaOH solution. Scan rate: 0.01 V/s.

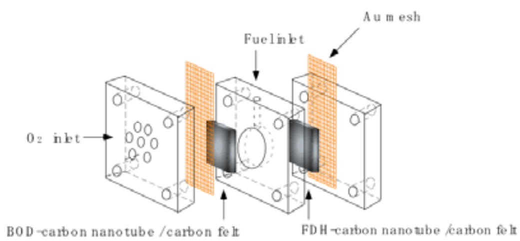
酵素を使ったバイオ燃料電池

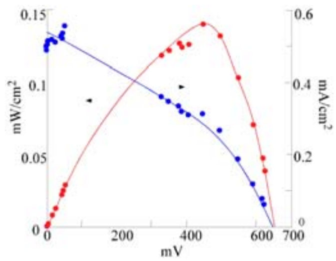
フルクトースを燃料とした酵素燃料電池の作製





front　rear　side





Preparation of CNT/Au electrode

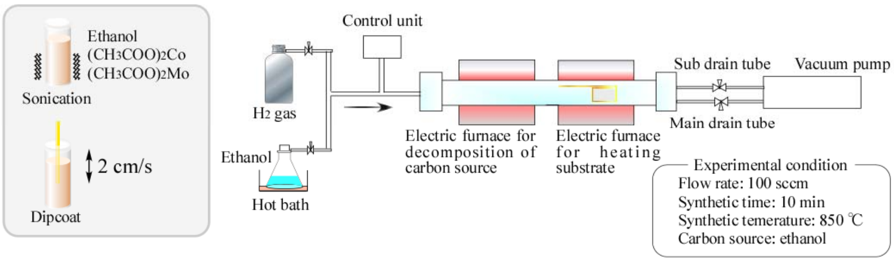


Fig. The schematic illustration for the ACCVD methoElectric furnace for heating substrated.

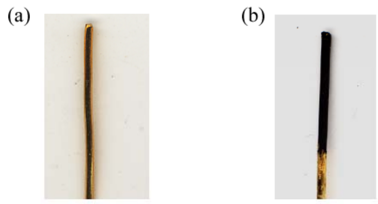


Fig. Photographs of gold wires before (a) and after (b) CNT synthesis.

TEM and SEM images of CNTs

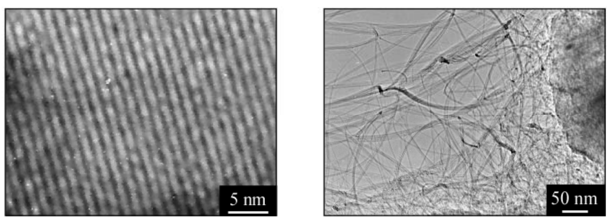


Fig. TEM images of CNTs on a gold electrode.

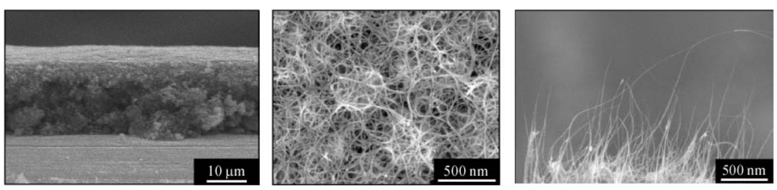


Fig. SEM images of CNTs on a gold electrode.

生体内埋込型の燃料電池について

最近の研究（冨永）