

## 要 旨

メタノールの電気化学的な酸化に対する白金族金属の触媒活性を、メタノールから吸着COまでの酸化および吸着COからCO<sub>2</sub>までの酸化の両ステップについて評価した。前者には白金およびイリジウムが、後者にはルテニウムが最も高活性だった。新しい組み合わせとしてIr-Ruを取り上げ、アドアトム、高分散無担体触媒および同カーボン担体触媒の三種の二元触媒を用いて評価した。その結果、それが従来からのPt-Ruに匹敵する高活性をメタノールの完全酸化に対して有していることを見出した。直接メタノール燃料電池のアノード触媒への適用の可能性について検討した。

## Abstract

Catalytic abilities of platinum group metals were evaluated toward each of the two steps for the electrochemical oxidation of methanol: the adsorptive oxidation of methanol to CO<sub>ad</sub> and the desorptive oxidation of CO<sub>ad</sub> to CO<sub>2</sub>. Platinum and iridium were found the most active for the former as well as ruthenium for the latter. Novel Ir-Ru combination was predicted and proved to have such a high catalytic ability for overall oxidation of methanol as well-known Pt-Ru, using three types of catalysts: ad-atoms, highly dispersed particle ones without support and with carbon support. Applicability of this catalyst to direct methanol fuel cells was discussed.

キーワード   メタノール, 酸化, 触媒, 燃料電池, イリジウム, ルテニウム

## 1. はじめに

## 1.1 直接メタノール燃料電池

燃料電池は、アノードで燃料をカソードで空気をそれぞれ電気化学的に酸化・還元し、この反応を通じ発電するしくみである。他のほとんどの燃料電池では燃料として水素を供給するのに対して、直接メタノール燃料電池（DMFC：Direct

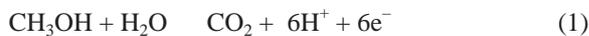
Methanol Fuel Cell）ではFig. 1に示すようにメタノールを供給する。これとは別に、メタノールと水との化学反応（改質と呼ぶ）で水素を製造し、その水素を燃料電池本体に供給するタイプのシステムがあるが、これはメタノール改質（水素）燃料電池（システム）と呼ばれ、動作原理が異なる。

DMFCはこのように液体燃料を直接用いることができることから、小型でシンプルな動力源とし

て魅力的である。しかし、実際にはメタノール酸化の過電圧が非常に大きいこと、およびメタノールによるカソード触媒被毒のため空気極過電圧が増加することにより電流 - 電圧特性が低い上に、電解質を通過してカソードで酸化してしまうメタノールによる燃料利用率のロスが大きく、全体のエネルギー効率が低くなってしまっているのが現状である。これらの問題はそれぞれ解決を求められるが、最も大きなブレークスルーが必要なのは、アノードにおけるメタノールの大きな過電圧に関するものである。

### 1.2 メタノールの電気化学的酸化

メタノールは、最も単純な液体C1燃料\*で、その電気化学的酸化



についても、古くから調べられている<sup>1)</sup>。しかし、この反応は、熱力学的ポテンシャル付近(40mV vs. NHE)で起こらず、一定の電流を得るのに500mV以上の過電圧を要することなども早くから分かっていた。

しかし、そのような大きな過電圧を必要とする原因については、さまざまな推測がなされるだけであった<sup>2,3)</sup>。1980年代に入って、電極上の吸着物・中間体の赤外吸収スペクトルをその場で観察するin situ IRAS法が開発され<sup>4)</sup>、メタノール酸化

\*本稿で示すようにメタノールの電気化学的な完全酸化は容易でない。しかし、C2以上の燃料は完全酸化が非常に困難なことから、メタノールは最も酸化されやすい燃料の一つと言える。C1有機物であるギ酸、ホルムアルデヒドはメタノールと同等もしくはそれ以上に酸化されやすいが、エネルギー密度が低いため魅力が薄い。

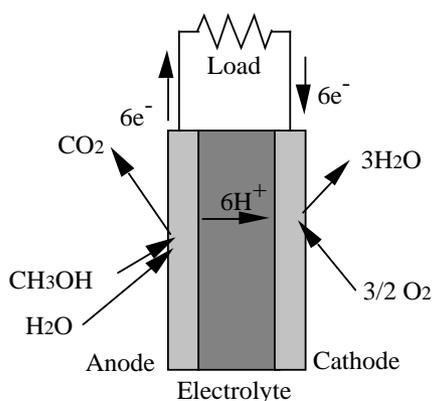
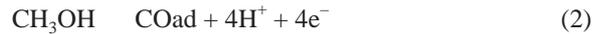


Fig. 1 Direct methanol fuel cell.

の起こっている鏡面上の白金電極を観察した<sup>5)</sup>ところ、表面にCOが吸着している様子が観察された<sup>6,7)</sup>。このことから、現在では、実用的条件下での白金上メタノール酸化の場合、メタノールが吸着すると直ちに連続した脱水素酸化



が起こり、吸着CO (COad)となるが、これに続くCOadの酸化



が遅いため、表面をCOadが覆ってしまい、電極表面に水の存在を必要とする反応(3)がさらに進みにくくなるということで意見の一致をみている<sup>8,9)</sup>。

### 1.3 触媒活性向上の試み

初期の研究により単味の電極材料として白金以上の活性を示す物質がないことが分かると、白金に第二金属を加えて活性向上を目指す試みが試行錯誤的に行われ、Pt-Ru<sup>10-12)</sup>、Pt-Sn<sup>13)</sup>等の二元系が白金を大幅に上回る活性を示すことが明らかになった。その活性向上メカニズムについても当初不明であったが、現在ではCOadの酸化脱離が容易になっていることから、反応(3)が促進されていることが分かっている<sup>14,15)</sup>。しかし、反応(3)の促進効果の原因については、いくつかの説明があり、必ずしも明らかになっていない。最も有力なのは、第二金属上に水が吸着し、この吸着水がCOadの酸化に役立つというものである。白金がメタノールからCOまでの酸化を、第二金属が水を利用してCOadからCO<sub>2</sub>への酸化をそれぞれ分担するということから、二元機能触媒説<sup>16)</sup>、あるいはbi-functionalモデルと呼ばれており、ルテニウムの場合にはかなり確かと思われる<sup>15)</sup>。もう一つの説は、第二金属との合金化あるいは白金に隣接して位置する第二金属原子の影響により、白金の電子状態あるいは原子間距離が変化し、COadの吸着状態やその酸化に対する触媒能が変化するというもので、配位子(Ligand)モデル<sup>17)</sup>と呼ばれている。

### 1.4 新規触媒へのアプローチと本稿の内容

さて、実用触媒としては、Pt-Ru、Pt-Snでも力不足で、もう一段高い活性が要求される。白金+第二成分という組み合わせは、非常に広範に調べ

られており、これ以上の大幅な活性向上をなかなか望みにくい。では、白金を使わない触媒系というのは可能性があるだろうか。白金が単味金属として最高の活性を示すことは、白金がメタノールの脱水素とCO<sub>ad</sub>酸化との両方への活性をある程度つつ持っていることを意味するが、白金がどちらかの反応について最高であることを意味しない。従って、二元系触媒を考える場合、それぞれの反応に活性のより高い物質があれば、これらを組み合わせてよりよい触媒系が実現できる可能性がある。本稿では、このような考え方でメタノール酸化の「素反応」\*に対する単味金属の触媒活性を調べるところから始め、その結果から優れた活性の期待できる組み合わせを推測し、実際にその組み合わせの触媒を種々の方法で作製しその効果を確認した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 単味金属のメタノール酸化素反応への触媒活性評価

対象となる電位範囲で金属状態で存在しうる貴金属各種をTable 1に示したそれぞれの塩の水溶液からグラッシーカーボン上に電析させたものを試験電極とし、白金を対極、可逆水素電極を参照電極として、電位走査法により、3M硫酸水溶液中で触媒活性を評価した。十分に清浄な装置を用い、メタノールあるいはCOを含まない電解液で十分に低い電位に電極電位を保持した状態にした

\*反応(2)と(3)とはそれぞれいくつかの中間体を経る多ステップからなる反応で厳密な意味での素反応でないが、それぞれの小ステップが速く、安定な中間体を形成しないことから、便宜的にこの語を使用した。

後、メタノールあるいはCOを導入した。最初からメタノールなどを含んだ電解液で行うサイクリックボルタモグラムではCO<sub>ad</sub>のない清浄な表面を作れないので両反応の分離が困難だが、この操作によりクリーンな表面上での素反応に対する触媒活性を測定できる。

### 2.2 アドアトム二元触媒電極の作製と活性評価

有望な金属の組み合わせについて、一方をベース金属として電析した上に他方をアドアトムとして電析する方法でアドアトム二元触媒電極を作製した。ベース金属とアドアトムとの表面組成比はアドアトムの電析時間でコントロールした。上記と同様電位走査法で素反応に対する触媒活性を評価すると共に、電位ステップによる電流の経時変化を調べることでメタノール酸化の総合活性を評価した。

### 2.3 高分散二元触媒触媒の調製

さらにより実地的な触媒について調べるため、無担体であるいはカーボン担体を用いて、高分散の触媒を調製した。調製した触媒は、グラッシーカーボン上にポリフッ化ビニリデン樹脂により結着した。

## 3. 結果

### 3.1 単味金属のメタノール酸化素反応への触媒活性評価

Fig. 2に白金のメタノール導入前後およびそれらの差のボルタモグラムを示す。メタノール導入前に見られる50mVから直ちに立ち上がる電流は、電極上に吸着した水素が酸化脱離する電流で、こ

Table 1 Experimental condition for the electrochemical deposition of precious metals.

	Pt	Ru	Rh	Pd	Ir	Os	Au
Electrolyte*	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 0.001M	Ru(NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.001M	RhCl <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O 0.001M	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.001M	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 6H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> 5mg/dl	OsCl <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O 0.001M	HAuCl <sub>4</sub> 0.001M
Potential/ mV vs RHE	-50	-50	-50	-50	-1000	-1000	-50
Time / min.	1	1	1	1	30	30	1

\*As the supporting electrolyte, 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used.

<sup>†</sup>100ml of aqueous solution of 50 mg/dl H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 6H<sub>2</sub>O was boiled with 1ml ammonia and 1ml ethanol till the reddish solution turns to yellowish, and then was diluted with 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

の電流をメタノール導入後の電流から差し引くと正味のメタノール酸化電流を見ることができる。水素の脱離で電極表面にメタノールがアクセスできるようになると同時に、メタノール酸化電流が流れ始めている。この電流が200mV付近で一旦減少し始めるのは、表面がCO<sub>ad</sub>で覆われ始め、有効電極面積が減ることによるものと考えられる。350mV以上で酸化電流が急激に増加するのは、反応(3)のCO<sub>ad</sub>の酸化脱離が始まり、さらにそれによって表面が清浄化されることで、電極上で繰り返しメタノールの酸化が起こるためである。したがって、メタノール酸化の脱水素酸化反応（反応(2)）のみの活性は低電位領域（350mV以下）、特に電流の立ち上がりで評価する必要がある。同様のメタノール酸化のボルタモグラムをFig. 3に各金属について比較した。この結果から、メタノールの脱水素酸化反応に対する触媒活性については、

$$Pt = Ir \gg Rh > Pd, Os > Ru = Au$$

のように順位づけられる。白金の他にはイリジウムについてのみ顕著な活性が認められ、ルテニウム、金には全く活性がなかった。

Fig. 4にCO完全吸着後の各金属のボルタモグラムを示す。COの場合には、水素の酸化脱離波が全く見られず、水素が吸着している電極表面でも水素に代わって吸着することが分かる。CO<sub>ad</sub>酸

化電流はシャープなピークを示し、一旦酸化が始まり表面が清浄化されるとそこに水が入り込むことでCO<sub>ad</sub>酸化が加速されていくメカニズムが推測される。ピーク位置から各金属の活性は、

$$Ru > Rh > Os > Pt > Ir > Pd$$

のように順位づけられる。これらの結果からメタノールの完全酸化には、Pt-RuおよびIr-Ruが優れた組み合わせであることが予想できる。

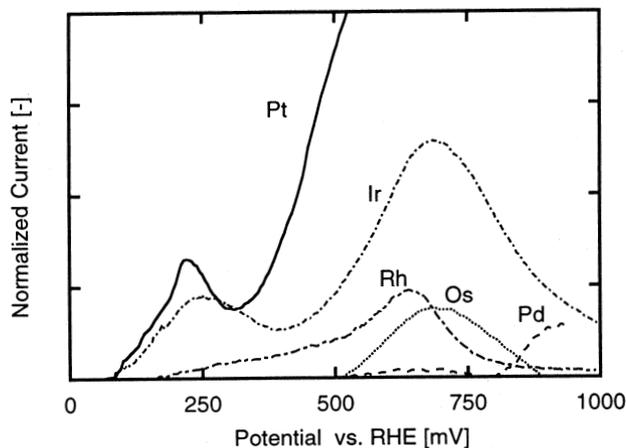


Fig. 3 Voltammograms for methanol oxidation current on Pt group metals in 0.1M CH<sub>3</sub>OH / 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C. Sweep rate: 10mV/s. Methanol was added while the potential was held at 50mV. Current was normalized using amount of CO adsorption on each electrode shown in Fig. 4.

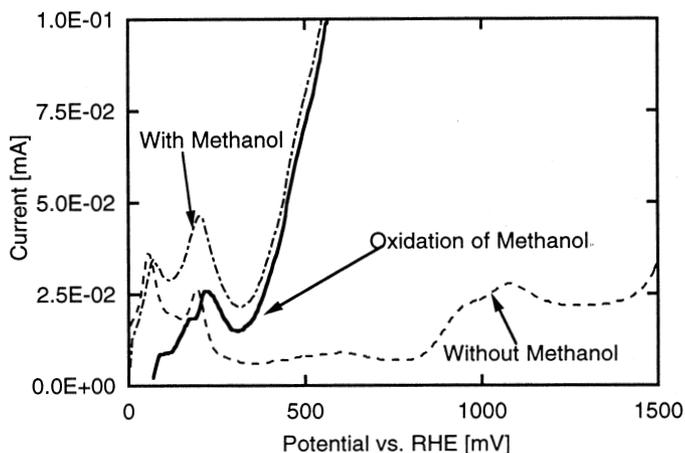


Fig. 2 Voltammograms of Pt in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with or without addition of methanol at 50mV at 25°C. The difference was plotted as "Oxidation of Methanol." Sweep rate: 10mV/s.

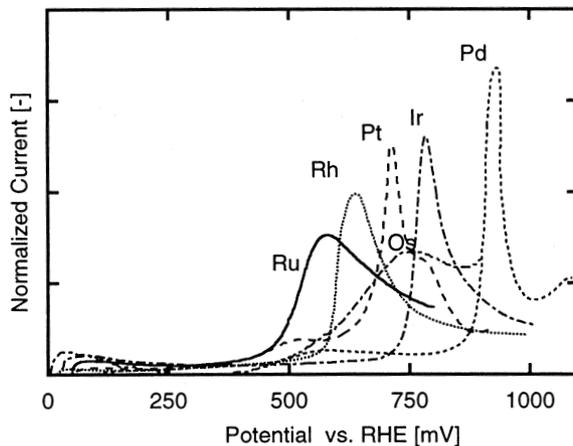


Fig. 4 Voltammograms for CO<sub>ad</sub> oxidation current on Pt metals in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C. Sweep rate: 10mV/s. CO was adsorbed at 50mV.

### 3.2 アドアトム二元触媒電極

Pt-Ruについては既に広範に研究されているが、Ir-Ruは新しい組み合わせである。そこでIr-RuをPt-Ruと比較することにし、白金およびイリジウムをベースとし、その上にルテニウムをアドアトムとして析出させた電極を作製し、比較した。電析浴はTable 1と同様である。

Fig. 5にメタノール導入後の、Fig. 6にCOの吸着後のボルタモグラムをそれぞれ示す。メタノール酸化電流の100mV付近での立ち上がりはルテニウム析出後も純イリジウムの場合と変わりなく、

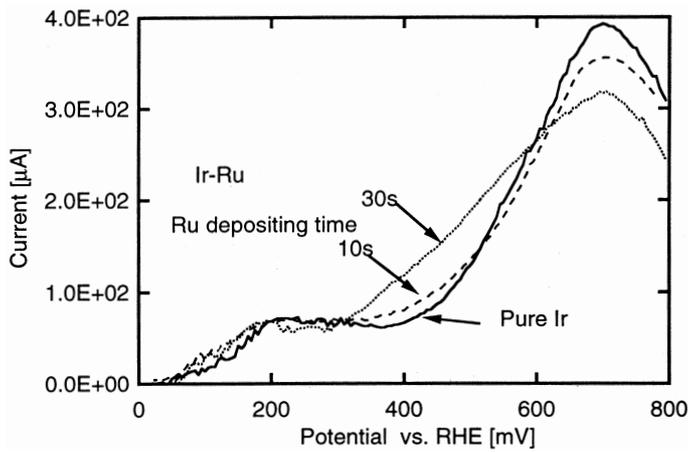


Fig. 5 Methanol oxidation voltammograms on Ir and Ir-Ru (Ru was deposited on Ir for 10~30s) in 1M MeOH / 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C. Sweep rate: 10mV/s.

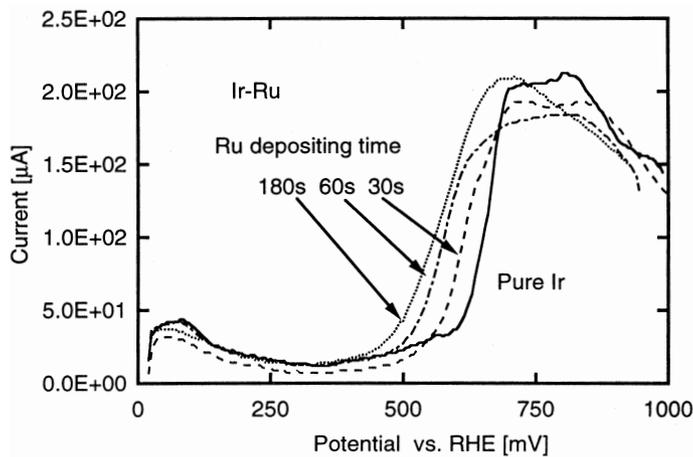


Fig. 6 COad oxidation voltammograms on Ir and Ir-Ru (Ru deposition on Ir for 30~180s) in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C. Sweep rate: 10mV/s.

COad酸化はルテニウムの析出と共に低電位側にシフトしてきている。このことから、Ir-Ru系のねらいどおりイリジウムのメタノール脱水素酸化活性とルテニウムのCOad酸化活性との両立が実現できていることが分かる。Fig. 7に定電位保持時の電流変化を示した。Ruを析出させることにより、メタノール酸化電流が減衰しにくくなり、Ru析出30秒の場合に保持電流が最大であることが示された。さらに同様の方法で作ったPt-Ru電極とこれとを比較したのがFig. 8である。Ir-Ruは

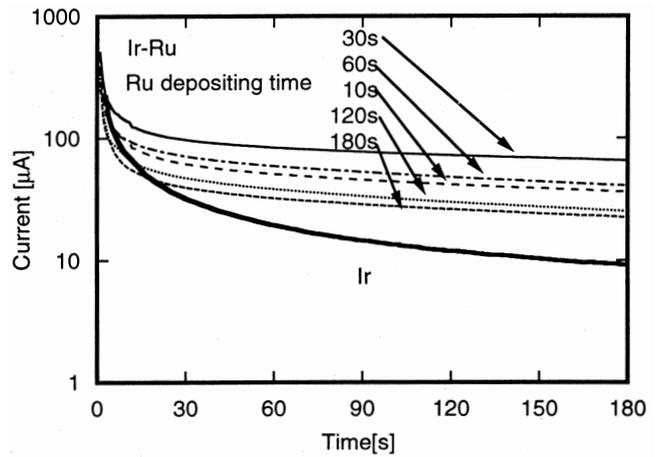


Fig. 7 Chronoamperograms for methanol oxidation on Ir and Ir-Ru (Ru deposition on Ir: 10~180s) in 1M CH<sub>3</sub>OH / 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C at 500mV vs RHE.

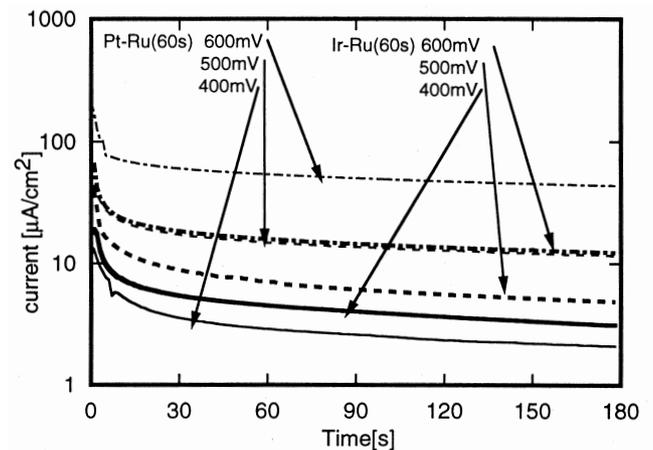


Fig. 8 Comparison of chronoamperograms for methanol oxidation on Ir-Ru and on Pt-Ru (Ru deposition: 60s for the both) in 1M CH<sub>3</sub>OH / 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C.

Pt-Ruと比較して、高電位にしても大電流を取り出すことができないが、低い電位でも活性が高いことが分かる。

### 3.3 高分散触媒

Fig. 9にIr-Ru二元系高分散触媒の調製法を示した。無担体触媒の支持電解質中でのボルタモグラムは、Fig. 10に示したようにその混合比に応じてそれぞれの純金属のボルタモグラムの中間的な形を示し、触媒が金属状態で混合していることが示唆された。Fig. 11に、無担体触媒の定電位保持時のメタノール酸化電流をIr-Ruの組成比に対してプロットした。メタノール酸化電流はRu: 12.5~50%のときに極大を示した。

Fig. 12にカーボン担体に担持したIr-Ru触媒 (Ru12.5%) の試料のTEM写真を示す。数nm微小粒子が分散して担持されている様子が見えるが、20nm程度の凝集体のような像も見え、分散性にやや問題があるようである。

メタノール酸化に対する活性は、触媒担持量 (モル数) 当たりと触媒表面積当たりとの2通り

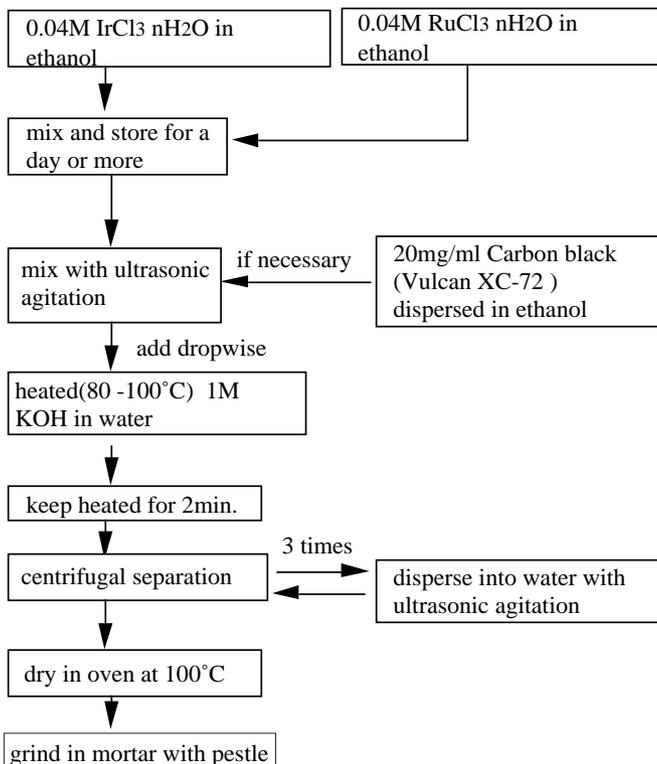


Fig. 9 Procedure for the preparation of Ir-Ru highly dispersed catalysts.

に整理してFig. 13に図示した。両者が一致しないのは、調製した触媒ごとに分散性が異なっていたため、重量当たりの有効表面積にばらつきが出たためである。Fig. 10の無担体の場合と比較して、活性の極大を与える組成がルテニウムの少ない方に寄っている。ここで得た最高の触媒および無担体のIr-Ruの表面積当たりの活性をPt-Ruに対する文献データと比較できるようにプロットしたのがFig. 14である。無担体のIr-Ruは平均的な文献デ

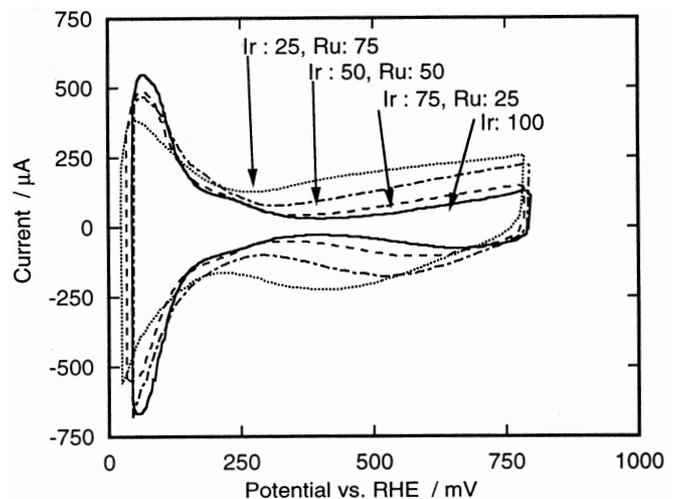


Fig. 10 Cyclic voltammograms of unsupported highly dispersed Ir and Ir-Ru in 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 25°C. Sweep rate: 10mV/s.

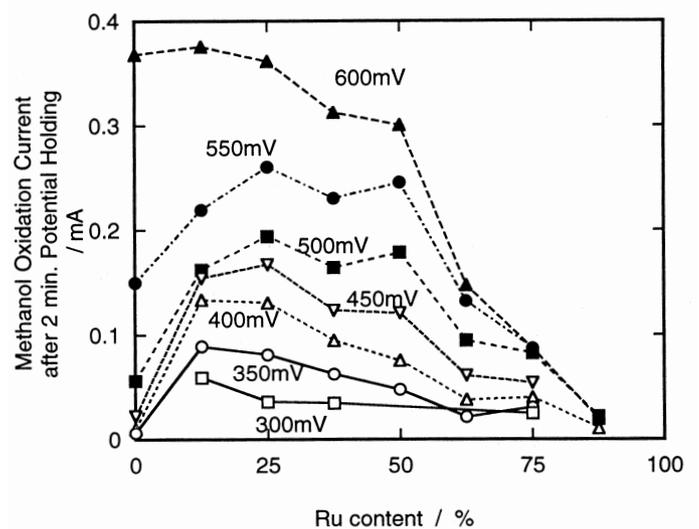


Fig. 11 Sustaining methanol oxidation current on unsupported highly dispersed Ir-Ru in 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 25°C.

ータとほぼ同等であったが、カーボンに担持した Ir-Ruの活性はPt-Ruにおけるトップデータ<sup>18)</sup>に匹敵し、極めて高いレベルにあることが示された。

4. まとめ

白金族金属のメタノール酸化に対する「素反応」基礎特性測定から始め、そこからIr-Ruという新規な触媒の組み合わせが有望なことを予測し、それが実際にメタノール酸化触媒として最高レベルにあることを、カーボン担体への担持という実用に近い形態で示すことができた。担持法を含めた実触媒の調製は、学 (Science) でなく術 (Art) であると言われ、調製法のチューンアップをすれば活性向上が望め、Pt-Ruのチャンピオンデータを上回ることも可能であろう。

しかし、DMFCの実用化に求められる性能を考えると、それでもまだ十分とは言い難い。それは、触媒活性の向上が主として300-400mVの中間程度電位での電流密度向上という形でしか得ら

れず、それ以下の低電位域での活性が依然として低いからである。燃料電池の性能には出力密度と効率との二面があり、出力密度の向上には電流密度の向上効果が大きい。しかし、燃料電池の最大の長所であるはずの高効率を実現するためには、電圧の向上、この場合にはメタノール酸化の低電位化が必須である。この点から、今回の結果が直接DMFCの実用化につながるとは言えない。

では、この点の改良の余地はどこにあるだろう

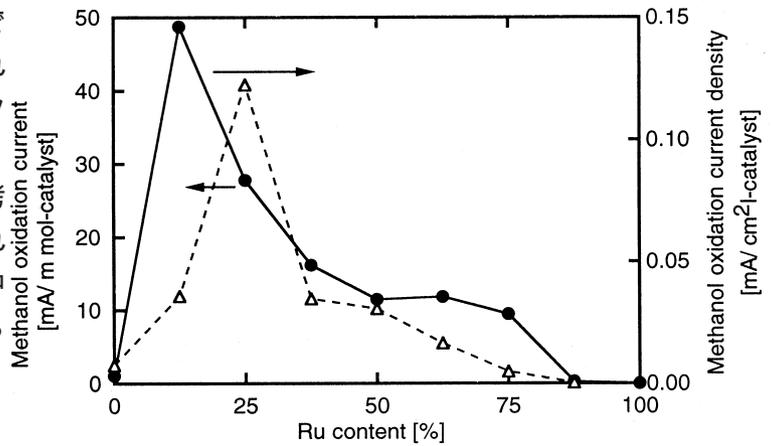


Fig. 13 Sustaining methanol oxidation current densities per unit mol or per unit surface area of carbon supported Ir-Ru at 500mV at 60°C in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1M CH<sub>3</sub>OH.

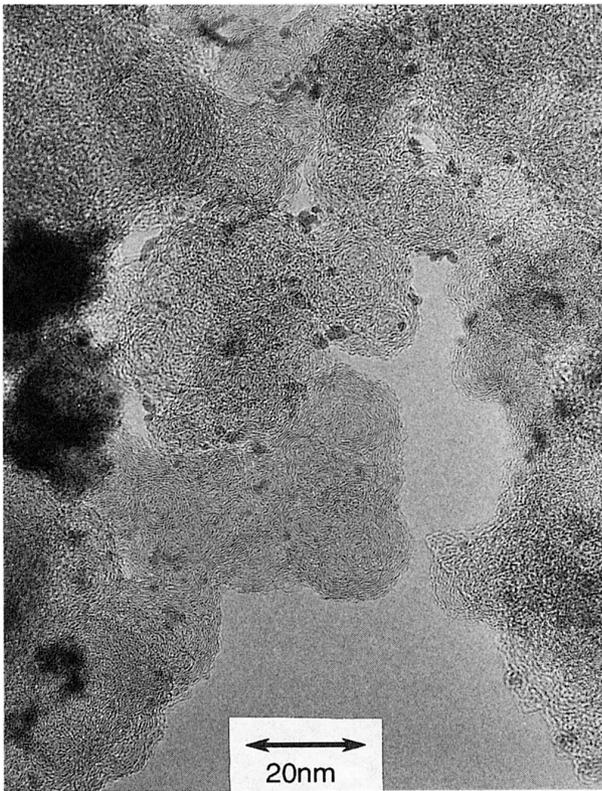


Fig. 12 SEM image of highly dispersed Ir-Ru catalysts on carbon ( Vulcan XC-72 by Cabot).

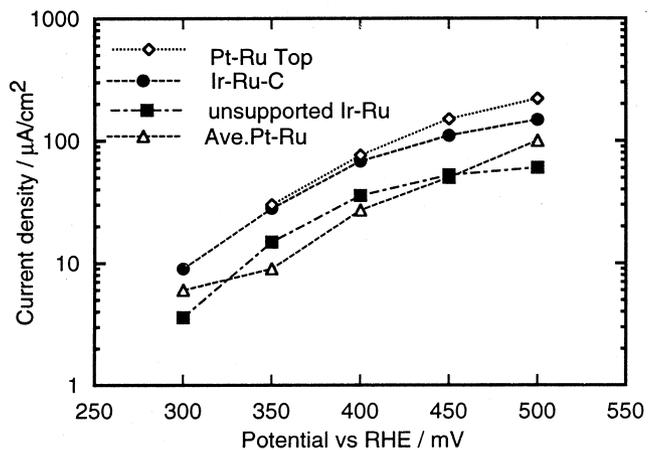


Fig. 14 Comparison of catalytic activity of Ir-Ru and Pt-Ru for methanol oxidation at 60°C in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1M CH<sub>3</sub>OH. Data for Pt-Ru are based on the literature<sup>18)</sup>.

か。第一ステップであるメタノールのCOadまでの酸化は白金もしくはイリジウムで充分低い電位で起こることが分かった。鍵になるのは第二ステップである。これには、今回検討したルテニウムに代わるあるいは加える触媒材料を開発する必要がある。候補として卑金属の酸化物がある。それは、酸化物が水を吸着しやすく、複数の酸化状態を持ちうることで酸素の仲介役として働く可能性があるからである。白金上に酸化タングステンなどを用いた報告が少数ある<sup>19, 20)</sup>が、検討はまだ不十分である。

以上述べたように、DMFCおよびメタノール酸化触媒については、まだ多くの解決すべき問題があるが、未探索の部分も多く残っており今後の研究が期待される。

### 参 考 文 献

- 1) 総説として例えば, Parson, R. and VanderNoot, T. : J. Electroanal. Chem., 257(1988), 9
- 2) Breiter, M. W. : "Electrochemical Processes in Fuel Cells", Springer, Berlin, 1969
- 3) Bagotzky, V. S., Vasil'ev, Yu. B. and Khazova, O. A. : J. Electroanal. Chem., 81(1977), 229
- 4) Bewick, A., Kunimatsu, K. and Pons, S. B. : Electrochim. Acta, 25(1980), 465
- 5) Beden, B., Lamy, C., Bewick, A. and Kunimatsu, K. : J. Electroanal. Chem., 121(1981), 343
- 6) Corrigan, D. S. and Weaver, M. J. : J. Electroanal. Chem., 241(1988), 143
- 7) Foley, J. K., Korzenieski, C. K., Daschbach, J. L. and S. Pons in A. J. Bard (ed.), Electroanal. Chem., A series of advances, Vol. 14, Marcel Dekker, New York, (1986), p309
- 8) Kunimatsu, K. : J. Electroanal. Chem., 213(1986), 149; Kunimatsu, K. and Kita, H. : J. Electroanal. Chem., 218(1988), 143
- 9) Wilhelm, S., Vielstich, W., Buschmann, H. W. and Iwasita, T. : J. Electroanal. Chem., 229(1985), 377; Wilhelm, S., Iwasita, T. and Vielstich, W. : J. Electroanal. Chem., 238(1985), 383
- 10) Beden, B., Kadirgan, F., Lamy, C. and Leger, J. -M. : J. Electroanal. Chem., 125(1981), 71
- 11) Watanabe, M., Furuuchi, Y. and Motoo, S. : J. Electroanal. Chem., 191(1985), 367
- 12) Hughes, V. B. and Miles, R. : J. Electroanal. Chem., 145(1983), 87
- 13) Janssen, M. M. and Moolhuysen, J. : Electrochim. Acta, 21(1976), 861
- 14) Morimoto, Y., Ph.D., Thesis, Case Western Reserve Univ., (1994)
- 15) Iwasita, T., Nart, F. C. and Vielstich, W. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94(1990), 1030
- 16) Watanabe, M., Suzuki, T. and Motoo, S. : Denki Kagaku, 40(1972), 210
- 17) R. R. Adzic in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 13 159 (Ed. H. Gerisher), J. Wiley, NY, 1984
- 18) Wilson, M. S., Uribe, F. A., Gottesfeld, S. and Bett, J. A. S. : Ext. Abs. Electrochem. Soc. Meeting, Vol. 95-1, Reno, NV, #480, pp.740, Electrochem. Soc., Pennigton, NJ, 1995
- 19) Shropshire, J. A. : J. Electrochem. Soc., 112(1965), 465
- 20) Kita, H., Nakajima, H. and Shimazu, K. : J. Electroanal. Chem., 248(1988), 181; Wang, J., Nakajima, H. and Kita, H. : J. Electroanal. Chem., 250(1988), 213; Nakajima, H. : J. Chem. Tech. Biotechnol., 50(1990), 555; Wang, J., Nakajima, H. and Kita, H. : Electrochim. Acta, 35(1990), 323

### 著 者 紹 介



森本 友 Yu Morimoto  
 生年：1957年。  
 所属：燃料電池研究室。  
 分野：電気化学，特に燃料電池とその材料に関する研究。  
 学会等：電気学会，The Electrochem. Soc. 会員。