



# 金属間化合物を用いた固体高分子形燃料電池用 電極触媒の開発

松本 太

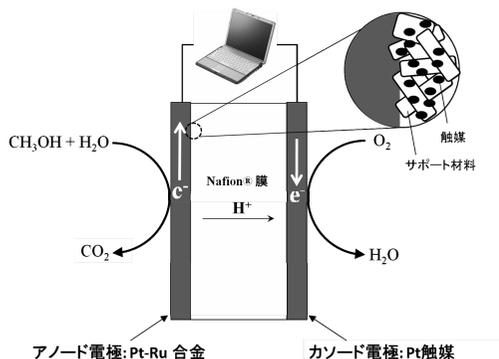
## Development of Electrocatalysts with Ordered Intermetallic Phases for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Futoshi MATSUMOTO

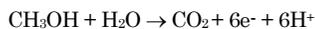
### 1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇、燃料を燃やすことによって引き起こされる大気汚染などのエネルギー・環境問題が注目されるようになり、様々な分野で低炭素社会への移行を目指した技術開発が盛んに行われている<sup>1,2)</sup>。新しいエネルギー源の開発、エネルギー変換、貯蔵における高効率化が現代の科学者に与えられた大きな課題となっている<sup>3)</sup>。燃料電池の利用は、エネルギーの効率的利用において最も期待できるものの一つと考えることができる。燃料電池は、直接化学エネルギーを電気エネルギーに変える発電機と考えることができ、そのエネルギー変換効

率は90%に近い<sup>4)</sup>。火力発電所におけるエネルギー変換効率が40%程度であることを考えると、燃料電池が次世代のエネルギーデバイスとして期待されている理由が理解できる。最も簡単な燃料電池は水素と酸素を用いて発電を行うものであり、水素が燃料として、酸素が酸化剤として働く。つまり、アノードにおいて燃料の酸化反応によって電子が外部回路に流れ、その電子がカソードにおいて酸素と結び付くことにより、電気と水を生み出す<sup>5)</sup>。しかし、現在の技術では、純度が高い水素を使用しなければならず、そのため高価で、大きな体積、重量を有する装置を燃料電池システムに付けなければならない問題がある。一方、近年、メタノール、エタノール、ギ酸などの低分子量を有する有機分子（以後、有機低分子と呼ぶ）を燃料とし、電解質部分を固体高分子電解質としたダイレクト固体高分子形燃料電池（図1）が注目を集めている。このタイプの燃料電池では、改質によりメタノールなどから水素を生成させ、その水素を燃料とするのではなく、有機低分子を直接酸化する反応を用いている。これらの液体燃料は、貯蔵・持ち運びが容易なだけでなく、大きな重量および体積エネルギー密度を有している点から考えても、ダイレクト固体高分子形燃料電池は魅力ある次世代電池である<sup>6,8)</sup>。しかし、経済的および環境的な観点の両方を満足するダイレクト固体高分子形燃料電池の開発のためには、アノードおよびカソード反応（有機低分子の酸化反応および酸素の還元反応）を効率的に進める新たな触媒を見出さなければならない<sup>9,10)</sup>。本報では、金属間化合物を用いた固体高分子形燃料電池用アノード電極触媒の開発について検討を行った結果について紹介する。電極触媒のナノ粒子化、ナノ粒



アノード反応：



カソード反応：

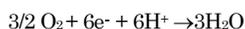


図1 固体高分子型燃料電池の構成図

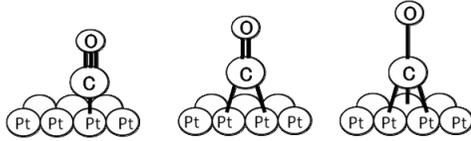


図2 白金電極上へのCOの吸着

電子における有機低分子の電極触媒酸化能、被毒耐性、電子伝導性金属酸化物への電極触媒の担持について検討した結果を示し、従来の電極触媒の結果と比較することにより、金属間化合物の有効性を紹介する。

2. 電極触媒と金属間化合物

燃料電池におけるエネルギーの損失の一つの理由は、有機低分子の酸化反応が非常に遅いため、電極反応に大きな過電圧を要することが挙げられる。様々な金属、化合物の中で、白金(Pt)が小さい過電圧を示す電極触媒として知られている。しかし、Ptでは、有機低分子の酸化反応において中間体として生成する一酸化炭素(CO)によって、その表面が被毒され、触媒能が急激に低下する現象が起こる。この被毒が燃料電池の実用化において改善しなければならぬ重要な問題となっている。被毒はCOがPt表面に強吸着することによって起こる現象であり、Ptをそのまま触媒として用いている場合におきこられない現象である(図2)<sup>13)</sup>。これまでに、このCO被毒を軽減する方法としてPt-Ru合金を用いることが提案されている<sup>12,14)</sup>。Pt-Ru合金においてはPt上に吸着したCOがRu上に生成される触媒種OHにより、低い電位で酸化されることで、Pt上から除去され、被毒が軽減されると考えられている<sup>15,17)</sup>。しかし、Pt-Ru合金の表面では、Pt原子が集まった領域とRu原子が集まった領域が分

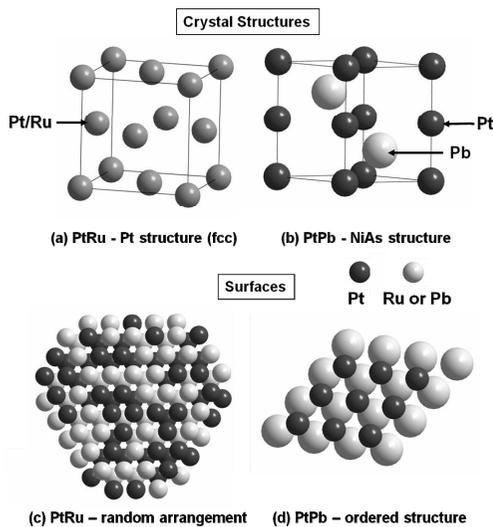


図3 Pt-Ru合金とPtPb金属間化合物の結晶構造と表面構造

散しており、効率的にCOの触媒酸化反応が起こるように原子レベルでの分散が達成できていない(図3(a),(c))。また、酸化反応中に徐々にRu原子が合金内部に移動し、長期間の使用においては、触媒表面にPtがより多く露出した状態に変化して、被毒され易い表面になってしまうことで、触媒能が低下してしまうという問題が挙げられている。

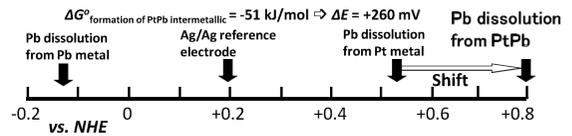


図4 Pbの溶解電位

金属間化合物は、結晶格子中において、2あるいは3種類の元素が規則正しく配列しており(図3)、規則正しく配列することにより、大きな安定化エネルギーが生じる。金属間化合物は、特定の元素の組み合わせで形成する。例えば、白金鉛(PtPb)の場合の例を図3(b)および(d)に示す。PtPb金属間化合物では、Pt原子間の距離はPb原子が格子間に挿入されるために増加する。その結果、Pt原子間にまたがって吸着するタイプのCO吸着(図2)は起こりづらく、CO被毒が軽減されると考えることができる。また、結晶構造が金属間化合物を形成することによって安定化しているため、長時間の使用によって結晶構造が変化する問題もほとんどない。電気化学的な観点から見てみると、

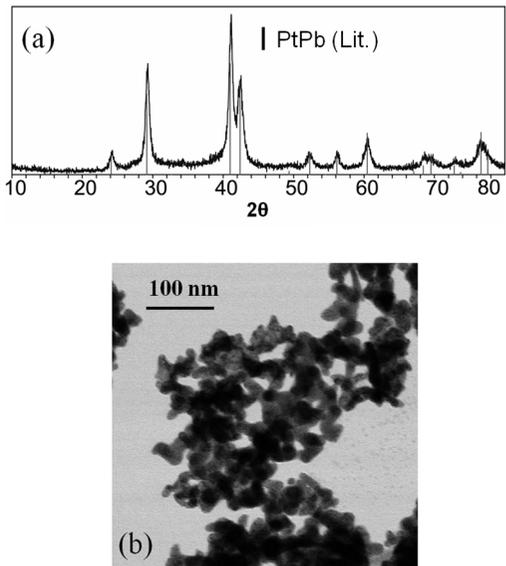
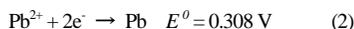
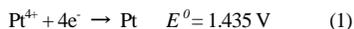


図5 NaBH<sub>4</sub>還元剤で合成されたPtPb金属間化合物のXRDスペクトル(a)およびTEM像(b)

Pb は還元性溶液中において、電気化学的に溶解しやすい金属であり、これまで Pb を用いた化合物が触媒として考慮されてこなかったのは、この理由のためである。しかし、金属間化合物の生成による安定化の効果により、Pb が電気化学的に溶出する電位が大きく正電位側にシフトし、有機低分子の酸化反応が起こる電位範囲においても PtPb 触媒として安定に働くことができる。この点が金属間化合物を利用する利点として強く主張される点である (図 4)。Pb は還元性溶液中において、 $-0.13\text{ V}$  (vs. *NHE*) 付近で溶解する。一方、Pt 上に散りばめられた Pb 原子 (アドアトム Pb) の場合は Pt と強く相互作用するので、安定化し、溶解電位が正電位側にシフトすることで、その値は約  $0.53\text{ V}$  である。さらに金属間化合物の形成による自由エネルギー変化は、約  $-51\text{ kJmol}^{-1}$  であり、この安定化は  $+0.26\text{ V}$  の溶解電位のシフトに相当する。つまり金属間化合物中の Pb は約  $0.8\text{ V}$  付近まで溶解することがない。

### 3. 金属間化合物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

金属間化合物ナノ粒子の合成には、化合物を構成する金属の塩を還元剤によって金属化する方法を用いた。例えば PtPb 金属間化合物の場合、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  と  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{NaBH}_4$  によって還元した。Pt と Pb の酸化還元電位を考えてみると、以下のような値になる。



この二つの金属イオンの大きな酸化還元電位の差は、 $\text{Pt}^{4+}$  イオンが容易に還元されやすいことを示しており、通常、Pt と Pb が 1 対 1 に反応することはなく、Pt の比率が非常に大きい化合物が生成してしまう。Pt と Pb が 1 対 1 の金属間化合物を作るためには、2 つのイオン濃度を同

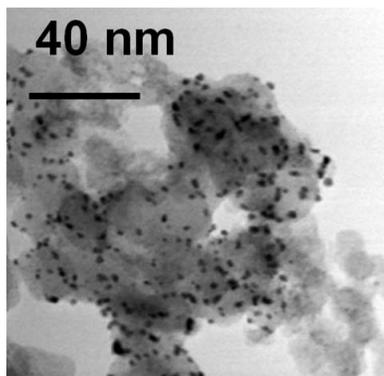


図 6 高表面積カーボン(Vulcan)上に固定された PtPb 金属間化合物の TEM 像

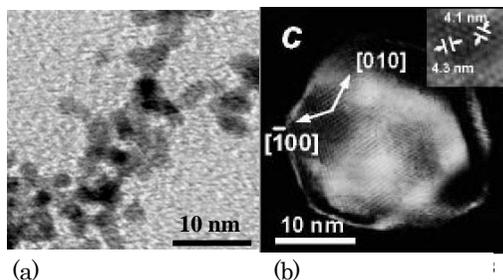


図 7  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  合金 (a) および  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  金属間化合物 (b) の TEM 像

じとし、強力な還元剤を用いて反応がイオンの拡散によってのみ支配される状況を作らなければならない。そこで本合成においては、還元能力が強い  $\text{NaBH}_4$  などの還元剤を用いて二つのイオンを還元する方法を検討した<sup>18-21)</sup>。

$\text{NaBH}_4$  によって  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  と  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を還元することによって生成した PtPb 金属間化合物は、平均粒子径  $12\text{ nm}$ 、表面積  $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  のナノ粒子であった。XRD から結晶構造、EDX から元素比を調べることにより、目的とした PtPb 金属間化合物が生成していることを確認した(図 5)。さらに、 $\text{NaBH}_4$  還元剤を用いる方法による

表 1 様々な合成法で調製した PtPb および PtBi 金属間化合物の電極触媒能の比較. 溶液:  $0.5\text{ M}$  ギ酸 +  $0.1\text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (窒素雰囲気下), 電位掃引速度:  $10\text{ mVs}^{-1}$ , 電極回転速度:  $2000\text{ rpm}$ .<sup>18-21)</sup>

Nanoparticle	Metal precursors and reducing agent	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) and Domain (nm)	Onset potential (V)	Activity at $0.2\text{ V}$ ( $\text{mA}/\mu\text{g}$ ) and ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
PtPb	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	-0.2	0.44
	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{NaBH}_4$	12		
PtPb	Dimethyl(1,5-cyclooctadiene)	17.5	-0.2	0.35
	Pt, Pb(II)-ethylhexanoate, sodium naphthalide	14		
PtPb	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.4	-0.2	0.132
	$\text{Pb}(\text{MOEAA})_2, \text{NaBH}_4$	10.6		
PtBi	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.6	-0.2	0.048
	$\text{Bi}(\text{MOEAA})_3, \text{NaBH}_4$	13		
PtBi	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.1	-0.16	0.0069
	$(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ Ethylene glycol	19		
Pd (Aldrich)	-	50	-0.2	0.75 1.5
Pt (HSPEC TM 1000)	-	27	+0.1	0.0016 0.05
Pt-Ru(E-TEK)	-	107	+0.15	0.0057 0.003

PtBi 金属間化合物の合成, ポリオールを還元剤と溶媒の両方の役割として用いる方法による PtBi 金属間化合物の合成などの検討も行っている<sup>18,21)</sup>。いずれの場合も非常に強い還元剤を使用することにより, 金属の比率が 1 対 1 の金属間化合物が合成できていることを確認している。また, 燃料電池の触媒は, 白金の利用効率を上げるため, 数ナノメートル径の粒子を比表面積が大きなカーボン材料に固定し, Pt 粒子の凝集を防ぐ方法を通常用いている。PtPb 金属間化合物においても比表面積が大きなカーボン材料である Vulcan 上に平均粒子径が 10 nm 以下のナノ粒子を固定できることを確認している (図 6)。

Pt<sub>3</sub>Ti は金属間化合物の中で安定化エネルギーが大きな物質の一つである。しかし, Ti は酸素との親和性が強いいため完全な Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物のナノ粒子の合成は困難とされてきた。我々は, 十分に水分, 酸素を除去した反応条件においてナトリウムナフタライドの非常に強い還元性を用いることにより, Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物のナノ粒子合成に成功した。図 7 に合成した Pt<sub>3</sub>Ti 合金と Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物の TEM 像を示す。数ナノメートル径を有する Pt<sub>3</sub>Ti 合金 (a) を 500°C で熱処理することによって金属間化合物 (b) を得ることができた。熱処理によって粒子径が大きくなっているが, Pt と Ti の元素比が 3:1 である金属間化合物が合成できていることを XRD, XPS などにおいて確認できている<sup>22)</sup>。

4. 金属間化合物の電極触媒能

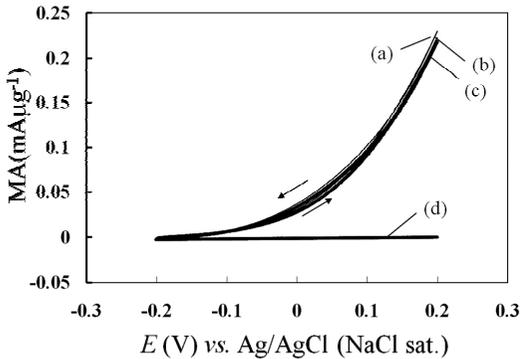


図 8 PtPb 金属間化合物ナノ粒子修飾グラシーカーボン(GC)電極におけるギ酸の酸化反応の検討。(a) 1<sup>st</sup> サイクル, (b) 2<sup>nd</sup> サイクル, (c) 3<sup>rd</sup> サイクル, (d) ギ酸が入っていない溶液中で測定した結果。溶液: 0.5 M ギ酸 + 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(窒素雰囲気下), 電位掃引速度: 10 mVs<sup>-1</sup>, 電極回転速度: 2000 rpm。<sup>23)</sup>

高価な電極触媒の利用効率を向上させるために, 従来 Pt 系触媒などでも行われているナノ粒子の合成法を金属間化合物においても検討した。表 1 に様々な金属イオン錯体, 還元剤, 溶媒を用いて合成した金属間化合物ナ

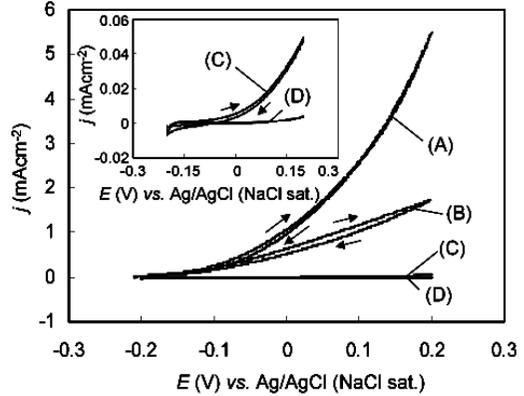


図 9 PtPb 金属間化合物(A), Pd(B), Pt-Ru 合金(C)および Pt(D) ナノ粒子修飾 GC 電極におけるギ酸の酸化反応の検討。溶液: 0.5 M ギ酸 + 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(窒素雰囲気下), 電位掃引速度: 10 mVs<sup>-1</sup>, 電極回転速度: 2000 rpm (電流密度は, BET 表面積測定による触媒粒子表面を用いて計算した)。<sup>23)</sup>

ノ粒子の電気化学測定結果を示す(ここで mA μg<sup>-1</sup> は, PtPb 触媒 1 μg<sup>-1</sup> を用いて得られた電流値を意味する)。ギ酸の酸化反応において, PtBi, PtPb の電極触媒は, 従来の Pt, Pt-Ru 触媒に比べて大きな触媒活性を示していることが分かる。触媒性能は観察される電流値の大きさだけでなく, 酸化電流が観察され始める電位 (Onset Potential) が性能の指標として良く使われる (Onset Potential がより負にあることにより, 燃料電池のセル電圧はより大きくなる)。PtPb の Onset Potential は -0.2 V であり, Pt, Pt-Ru に比べて約 0.3 V 負側に位置している。PtPb は, ギ酸の酸化反応において最も良い電極触媒と言われている Pd に比べても, 大きな触媒活性を示していることが分かる。また, 金属イオン錯体, 還元剤の選択においては, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub> の組み合わせが最も大きな酸化電流を示すことが明らかになった<sup>23)</sup>。図 8 は, PtPb 金属間化合物ナノ粒子を用いてギ酸の酸化反応の検討を行ったサイクリックボルタモグラムである。このボルタモグラムから PtPb 金属間化合物上でのギ酸の酸化による電流はサイクルを繰り返してもほとんど変化しないことが観察され, 電極触媒能が保持されていることが分かる。ギ酸を加えていない溶液中で得

られたサイクリックボルタモグラムは検討を行った電位範囲において酸化・還元電流を示していないことから、PtPb ナノ粒子自体が酸化・還元電流を与えないことを示しており、例えば、図8の(a)と(d)の差がギ酸の酸化電流に相当する。故に、ナノ粒子を用いて観察された電流値が、そのままギ酸の酸化反応に関する電流値と考えることができる。図9は、PtPb 金属間化合物(A), Pd(B), Pt-Ru 合金(C), Pt(D)ナノ粒子におけるギ酸の酸化反応に関するサイクリックボルタモグラムをまとめたものである。上述したように、従来、Pd がギ酸の酸化反応において最も性能の高い電極触媒であることが知られている。このPd に比べて PtPb 金属間化合物は2倍以上の酸化電流を示している。正電位方向への電位掃引において得られたボルタモグラムと負電位方向への電位掃引でのボルタモグラムにヒステリシスが PtPb において観察されないことは、この酸化反応中に触媒表面が被毒されていないことを示している。Pd の場合にはヒステリシスがみられ、被毒により触媒能が低下していることが説

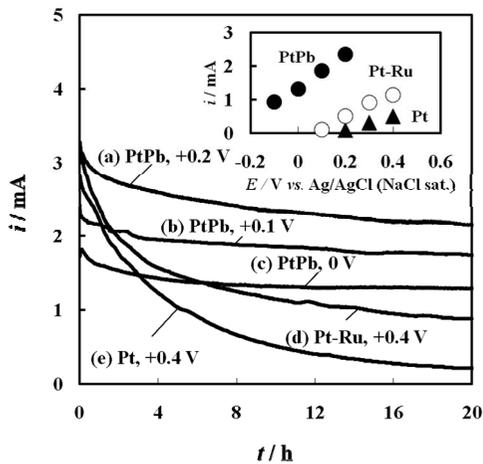


図10 PtPb 金属間化合物(a-c), Pt-Ru 合金(d), Pt(e) ナノ粒子におけるギ酸の定電位酸化における電流の時間変化。挿入図：定電位酸化と20時間後の酸化電流値の関係。溶液：0.5 M ギ酸 + 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (窒素雰囲気下), 電位掃引速度：10  $\text{mVs}^{-1}$ , 電極回転速度：2000 rpm.

み取れる。長時間の使用による触媒活性の保持能力は触媒の持つべき重要な因子である。そこで、各触媒においてギ酸の酸化電流値の時間変化を長時間観察した(図10)。Pt, Pt-Ru 合金などの従来の触媒は、定電位酸化において急激に電流値の減少が起こり、20時間後におい

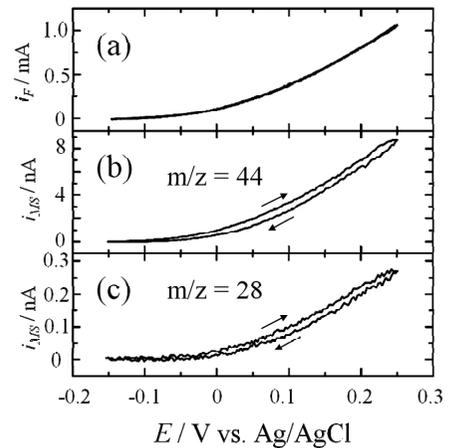


図11 PtPb 金属間化合物ナノ粒子修飾GC電極におけるギ酸の酸化に伴う生成物質の質量分析測定結果。(a)ギ酸のサイクリックボルタモグラム, (b)  $\text{CO}_2$ の検出, (c)  $\text{CO}$ の検出。溶液：0.5 M ギ酸 + 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (窒素雰囲気下), 電位掃引速度：10  $\text{mVs}^{-1}$ .

ては初期電流の1/3以下に低下してしまっている。これらの減少は、ギ酸の酸化反応において中間体として生成するCOが触媒表面に吸着し、触媒の活性点がブロックされることによる。一方、PtPb 金属間化合物においては、電流値の減少がPt, Pt-Ru に比べて明らかに小さいことが分かる。これは反応中間体としてCOが生成していないか、あるいは生成しても触媒表面に強く吸着することがない(触媒反応を阻害することがない)ことによると考えることができる。これらの反応機構を検討するために電気化学質量分析測定を行った(図11)。この方法は、電気化学測定を行いながら、同時に電気化学反応で生成してきた物質を質量分析装置に導入することによって、電極反応生成物質を“その場”測定することができる<sup>24-25)</sup>。本研究においてはギ酸の酸化電流と同時に二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )とCOの検出を行った。ギ酸の酸化電流値が観察され始めるに従って(a),  $\text{CO}_2$ (b) およびCO(c)の検出電流値も観察され始める。しかし、検出電流値を比較すると  $\text{CO}_2$ の検出電流が20倍以上大きいことが分かる。この結果は、ギ酸の酸化反応の生成物が  $\text{CO}_2$ であり、中間生成物質としてCOがほとんど生成していないことを示している。ギ酸が  $\text{CO}_2$ に直接酸化されることからCOの強吸着による反応の阻害が起こらない(図12)ため、図10において見られるような長時間のギ酸の酸化反応における酸化電流の減少がPt, Pt-Ru に比べて小さい結果が得られたと考えることができる。なぜPtPb

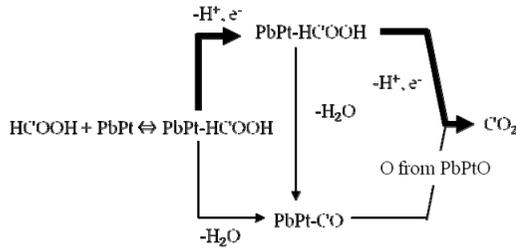


図 12 PtPb 金属間化合物ナノ粒子におけるギ酸の酸化反応機構

金属間化合物において反応経路が変わるのかについては、今後の検討が必要である。

Pt<sub>3</sub>Ti は、金属間化合物相の形成において極めて大きな安定化を示すことからPtPb, PtBi に比べて安定表面構造が持続できる。このことは、長時間の使用においてもナノ粒子表面の金属間化合物構造が変化せず、高い活性を長時間保つことが期待できる。このナノ粒子の調製においては、Pt<sub>3</sub>Ti の合金粒子の合成後に金属間化合物相を形成させるためアニール工程を要した。これにより平均粒子径 25 nm の金属間化合物粒子を得た<sup>22)</sup>。この二つのPt<sub>3</sub>Ti、つまりアニール処理前の合金とアニール処理後の金属間化合物相を利用することにより、ギ酸の電極

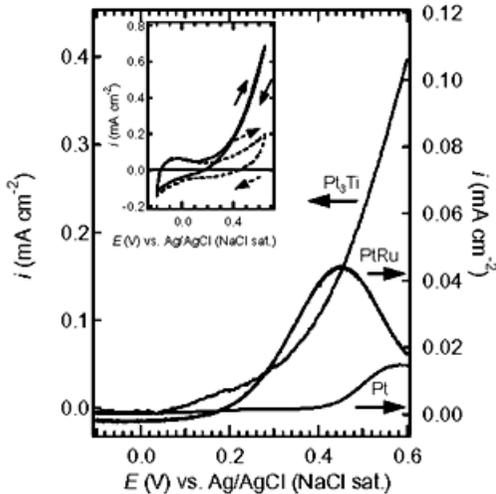


図 13 Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物, Pt-Ru 合金および Pt ナノ粒子修飾 GC 電極におけるメタノールの酸化反応. 溶液: 0.5 M メタノール + 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (窒素雰囲気下), 電位掃引速度: 10 mVs<sup>-1</sup>, 電極回転速度: 2000 rpm.

触媒酸化反応の検討を行い、金属間化合物の有効性について考察した。Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子において、原子が規則正しく配列していない合金相に比べ、金属間化合物相を有するナノ粒子の方が 10 倍程度高い触媒能を示すことが観察された。この結果は、ギ酸の電極触媒酸化反応における金属間化合物表面相の有効性を示している。同様の結果がメタノールの酸化反応においても確認されている<sup>22)</sup>。従来、メタノールの酸化反応は、Pt-Ru 合金が最も高い活性を示すことが知られている。合成された Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物ナノ粒子は、電流値の立ち上がりの電位は多少正側にシフトしているものの、電流値は従来のものより 10 倍近い大きな酸化電流値を示している (図 13)<sup>22)</sup>。ギ酸、メタノールなどの有機低分子の酸化反応を触媒する物質は、これまで酸化反応の中間生成物である CO の触媒表面への強吸着により、触媒活性が急激に減少するこ

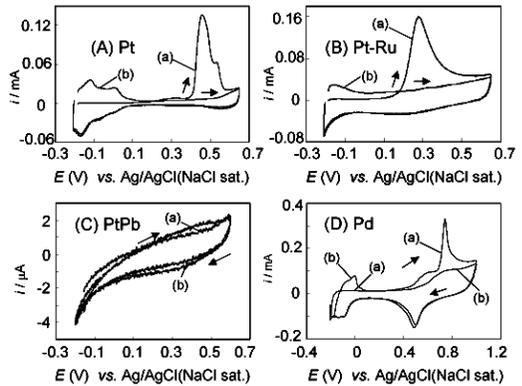


図 14 Pt(A), Pt-Ru(B), PtPb 金属間化合物(C), Pd ナノ粒子における CO のstrippingボルタモグラム. (a) CO 飽和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液にナノ粒子を曝した後, (b) CO 飽和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液にナノ粒子を曝す前. 溶液: 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (窒素雰囲気下), 電位掃引速度: 10 mVs<sup>-1</sup>.<sup>23)</sup>

とが問題であったが、Pt<sub>3</sub>Ti は、CO が吸着しない表面であることを CO の吸着・脱着実験によって確認している<sup>22)</sup>。以上の結果から、Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物が電極触媒酸化反応における三つの要件、高活性・活性の持続性・被毒に対する耐性を有していることを確認した。

### 5. 金属間化合物電極触媒の耐性

従来、固体高分子形燃料電池用アノード触媒は燃料を酸化する際に反応中間体として生成する CO, 燃料中に含まれる硫黄化合物, 塩化物イオンなどによって被毒され、触媒能が急激に低下する。これらの挙動が燃料電池の実

用化の大きな障壁となっている。故に、開発される新しい触媒には、燃料を高効率で酸化する電極触媒能と同時に、これらの被毒物質に対する耐性を有することが非常に重要である。図14はPt, Pd, Pt-Ru 合金およびPtPb 金属間化合物ナノ粒子のCO 被毒耐性を検討した結果である。図中(a)のボルタモグラムは、CO 飽和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液にナノ粒子を曝した後、ボルタモグラムを測定したものである。(b)のボルタモグラムは、ナノ粒子表面をCO 飽和溶液に暴露しない場合のボルタモグラムである。ボルタモグラム(a)と(b)の違いが触媒表面に吸着しているCOの酸化を示す電流に相当する。つまり、もし触媒表面にCOが吸着する場合、吸着したCOが酸化されることによるストリッピングピークが観察される。Pt, Pt-Ru, Pd

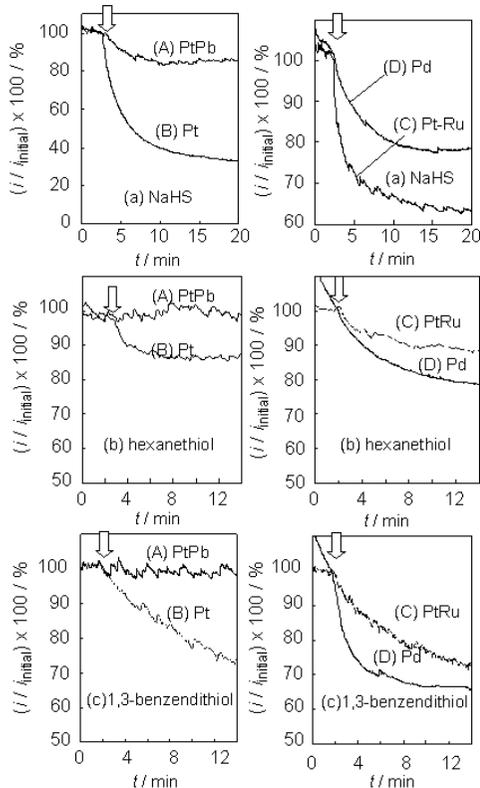


図15 PtPb 金属間化合物(A), Pt(B), Pt-Ru 合金(C)および Pd(D) ナノ粒子における硫黄化合物被毒耐性試験結果。ギ酸の酸化反応中に矢印の時点において硫黄化合物をギ酸溶液中に注入した。溶液：NaHS (2 ppm), Hexanethiol (20 ppm), 1,3-benzendithiol (6 ppm), 0.5 M ギ酸 + 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (窒素雰囲気下), 電解電位 0.4 (B), 0.2 (C), 0 V (A, D), 電極回転速度：2000 rpm。

ナノ粒子の場合、明確なCOのストリッピングピークが観察されており、COがこれらの触媒表面に吸着することが分かる。ストリッピングピークが観察される電位を比較すると、Pt-Ru 合金は低い電位でCOが酸化されており、Pdは最も高い酸化電位を示している。これは、Pd表面に最も強くCOが吸着していることを示している。一方、PtPb 金属間化合物ナノ粒子においては、ボルタモグラム(a)と(b)の差がほとんど観察できないことから、COがこの表面に吸着しないことがわかる<sup>29</sup>。図11(c)に示されたようにPtPb 金属間化合物においても反応中間体として微量のCOが生成しているが、これらのCOはPtPb 金属間化合物に吸着することがない。この効果が長時間のギ酸の酸化反応における触媒活性の保持に寄与していると考えられる。

触媒表面の硫黄化合物に対する耐性試験では、ギ酸の酸化反応を行いながら、試験溶液中に硫黄化合物を注入し、注入後の酸化電流の変化から触媒表面の被毒耐性を評価した(図15)。硫黄化合物としてNaHS, Hexanethiol, 1,3-benzendithiolを用いて被毒耐性を検討した。Pt, Pd, Pt-Ru 合金の場合は、すべての硫黄化合物において硫黄化合物を注入した後、酸化電流が急激に減少している。このことから、これらの触媒表面は、硫黄化合物によって被毒され易いことが分かる。一方、PtPb 金属間化合物は、Pt, Pd, Pt-Ru と比べると硫黄化合物の注入後の酸化電流の減少が明らかに小さい。Hexanethiol, 1,3-benzendithiol の場合においては、PtPb 金属間化合物の酸化電流値はほとんど減少していない<sup>29</sup>。同様の挙動が塩化物イオンの被毒耐性試験においても観察することで、PtPb 金属間化合物が塩化物イオンに対する被毒耐性も有していることが明らかとなっている。以上の結果から、金属間化合物PtPbが電極触媒酸化反応における高活性・活性の持続性だけでなく、被毒に対する耐性を

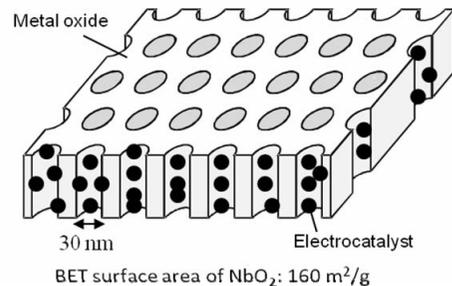


図16 ナノ細孔を有する導電性金属酸化物に触媒を担持したナノ構造材料の模式図

有していることを確認した。

## 6. ポーラス金属酸化物上に固定されたナノ粒子の調製

従来、触媒粒子を担持する材料として比表面積が大きなカーボン材料が用いられている<sup>26-28)</sup>。しかし、長時間の使用において、カーボン表面の酸化による担持体の分解のため、触媒粒子の担持体表面からの脱落による触媒

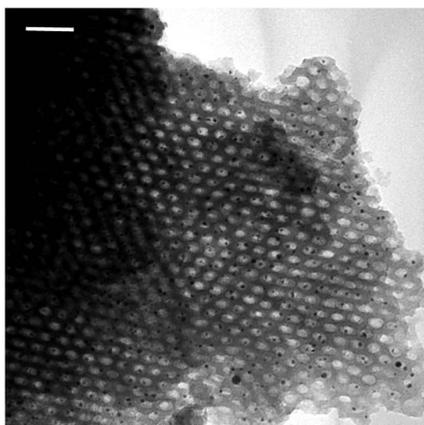


図 17 ナノ細孔を有する導電性金属酸化物 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Carbon に担持された PtPb 電極触媒の TEM 像. 図中の白のスケールバー : 100 nm

活性の低下が起こることが問題となっている。近年、導電性を有する金属酸化物を担持材料として用いることが注目されている。金属酸化物は、強酸性溶液、酸化条件下においても安定に存在することができる大きな利点である<sup>29-31)</sup>。担持材料は、数ナノメートル径を持つ粒子を分散させて固定するため、非常に大きな表面積を持つ必要がある。導電性金属酸化物においても高い表面積を有する担持材料の合成方法の開発が求められている。

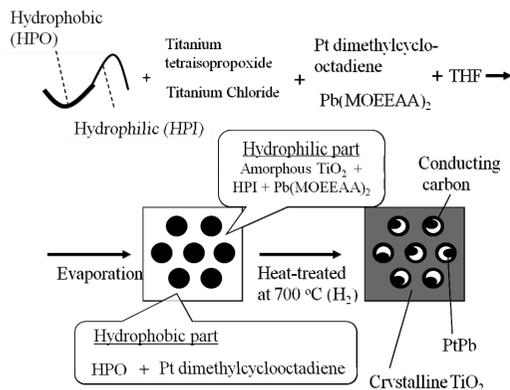


図 18 ナノ細孔を有する導電性金属酸化物 /Carbon に担持された電極触媒の合成スキーム

本研究では、ブロックコポリマーが作る三次元ドメイン構造を利用し、20–30 nm 径の穴が規則的に配列した大きな比表面積を有する導電性金属酸化物のメソポーラス構造を作製することにより、その穴の中に触媒粒子を担持した構造(図 16)を作製した<sup>32)</sup>。図 17 に典型的な金属酸化物担持 PtPb ナノ粒子の TEM 像を示す。無数に開いたナノホール内にナノ粒子(黒点)が高分散していることがわかる。本法は、ポーラス金属酸化物担持ナノ粒子を One-pot で調製できるという特徴を有する。用いたブロックコポリマーは親水性部分と疎水性部分を有し、疎水性部分と親水性部分の割合により、様々なナノ周期構造を形成する<sup>33-35)</sup>。本法では、疎水性部分が円筒形を形成し、規則正しく配列している周期構造を形成するブロックコポリマーを用いた。図 18 は TiO<sub>2</sub> を担持体とした場合の PtPb/TiO<sub>2</sub>/carbon の合成例を示している。触媒の原料となる Pt<sup>4+</sup> と Pb<sup>2+</sup> 錯体は、それぞれ疎水性および親水性とすることにより、ブロックコポリマーが形成する疎水性、親水性部分に溶存させることができる。また、TiO<sub>2</sub> の原料も親水性であることから、ブロックコポリマーの親水性部分に位置する。十分に混合した後、溶媒をゆっくり蒸発させることにより、ナノ周期構造が形成でき、さらに、高温、還元雰囲気下で処理することにより、ナノ細孔を有する TiO<sub>2</sub> の担持体に PtPb が担持する構造ができる。PtPb 触媒は、親水/疎水性界面に相当する細孔の内壁付近に形成される。これは Pt<sup>4+</sup> と Pb<sup>2+</sup> イオンは還元雰囲気下において金属となるが、Pb の場合、処理温度の 700 °C では融解する。そのため親水/疎水性界面まで移動することが可能となり、その界面で金属間化合物が形成すると考えることができる。そのため触媒粒子は、ポーラス金属酸化物に担持された状態となる。ブロックコポリマーの疎水性部分は、熱処理において導電性のカーボンとして細孔の内壁に残ることが確認されている。このカーボン材料が金属酸化物の電子伝導性の不足を補っていると考えている。

表 2 にこの方法を用いて合成した触媒/金属酸化物 /Carbon および触媒/ポーラスカーボンにおけるギ酸の酸化反応を検討した結果を示す。ここで触媒/ポーラスカーボンは、本法を用いて導電性金属酸化物の材料の代わりに、導電性カーボン(ポーラスカーボン)の材料となる物質とブロックコポリマーを用いてナノ周期構造体を作製したものである。金属酸化物と同様にカーボン材料でナノホール構造体の形成が可能である。従来の大きな表面積を有するカーボン材料である Vulcan 上に PtPb を担持した材料は 0.2 V において 1.65 mA μg<sup>-1</sup> の電流値を示している。ポーラスカーボン、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> などの担持体

を用いた場合には、Vulcan の場合と比べて小さな電流値を示しており、期待された Vulcan と同様あるいは、より大きな電流値を観察することができなかった。しかし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の場合には、 $3.3 \text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$  となり、Vulcan の場合の 2 倍の電流値を示した。このことから単に高い表面積を有する金属酸化物上に PtPb を担持させただけでは高い触媒能が得られないことが分かる。一方、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の場合には、電流値が非常に小さな値になった。 $\text{Nb}$  酸化物に担持された PtPb 触媒の合成においては、はじめに PtPb/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /carbon を合成し、その後、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を還元することで PtPb/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /carbon を得ている。このことは、PtPb/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /carbon と PtPb/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /carbon は担持されている触媒粒子のサイズや分散度合いがほとんど変化せず、担持体の物質だけが  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  から  $\text{NbO}_2$  に変化することによって酸化電流値が大きく変化していることを示しており、 $\text{NbO}_2$  上に触媒を担持させることで、二次的な触媒作用の効果が発現したのではないかと考えている。今後、担持体の種類による触媒能の変化について詳しく調べることにより、この原因を明らかにしていく予定である。

## 7. 結言

本研究では、安定な結晶構造を形成する金属間化合物を固体高分子形燃料電池のアノード触媒として用いることを提案し、PtPb、 $\text{Pt}_3\text{Ti}$  金属間化合物においては、電極触媒が持つべき三つの要件、高活性・活性の持続性・被毒に対する耐性を有していることを明らかにした。特に PtPb はギ酸の酸化反応、 $\text{Pt}_3\text{Ti}$  はメタノールの酸化反応において従来の電極触媒に比べて、非常に大きな酸化電

表 2 ブロックコポリマーの構造から合成された触媒/金属酸化物/Carbon および触媒/ポラスカーボンのギ酸の酸化に関する電極触媒能の比較。溶液：0.5 M ギ酸 + 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (窒素雰囲気下)、電位掃引速度：10 mVs<sup>-1</sup>、電極回転速度：2000 rpm。

	Loading	Onset potential / V vs. Ag/AgCl	Mass activity at 0.2 V / mA $\mu\text{g}^{-1}$
PtPb	70 $\mu\text{g-PtPb/cm}^2$ (34 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.2	0.25-0.5
Pd black (Aldrich)	70 $\mu\text{g-Pd/cm}^2$	-0.2	0.88
PtPb on Vulcan	28 $\mu\text{g-PtPb/cm}^2$ (13.6 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.2	0.85-1.65 (1.75-3.4 mA/ $\mu\text{g-Pt}$ )
PtPb on porous carbon	7 $\mu\text{g-PtPb/cm}^2$ (3.4 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.2	0.29
PtPb on porous $\text{TiO}_2/\text{C}$	7 $\mu\text{g-PtPb/cm}^2$ (3.4 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.2	0.53
PtPb on porous $\text{WO}_3/\text{C}$	7 $\mu\text{g-PtPb/cm}^2$ (3.4 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.2	0.64
PtPb on porous $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$	7 $\mu\text{g-Pt}_3\text{Pb/cm}^2$ (5.1 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.25	3.3 (4.47 mA/ $\mu\text{g-Pt}$ )
$\text{Pt}_3\text{Ti}$ on porous $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$	7 $\mu\text{g-Pt}_3\text{Ti/cm}^2$ (5.1 $\mu\text{g-Pt/cm}^2$ )	-0.22	0.35

流とその酸化電流が長時間安定であることを確認している。これらの実験は、ナノ粒子の合成を行う前に多くの金属間化合物のバルク材料によって、ギ酸、メタノール、エタノールの酸化反応において効果的な金属間化合物を見出すためのスクリーニングを行った結果に基づくものである。ここでは、30 種類の金属間化合物バルク材料の検討を行い、可能性のある金属間化合物として、PtPb、PtBi、 $\text{Pt}_3\text{Ti}$  を選定し、ナノ粒子の合成を行った<sup>36-37)</sup>。なぜ PtPb、 $\text{Pt}_3\text{Ti}$  金属間化合物が良好な触媒作用を示すかについては、まだ明らかになっておらず、今後の検討が必要である。電極触媒として Pt を用いた化合物が高い触媒活性を示すことが多く報告されているが、燃料電池の普及のためには、如何に Pt を減らすか、あるいは Pt を用いない電極触媒の開発が必要である。しかし、Pt 系以外のほとんどの金属は強酸性の水溶液中では電気化学的に溶解してしまう性質を持ち、強酸性溶液で電極触媒として使用できる化合物は限られてくる。金属間化合物の形成による安定化の効果によって電気化学的な溶解反応を防ぐことができれば、触媒として検討できる物質がより多くなり、その中から新たな触媒作用を示す物質が見出されるのではないかと期待できる<sup>38-42)</sup>。

## 謝辞

これらの研究成果は、Cornell 大学 Cornell Fuel Cell Institute において研究を行った結果である。共同研究者に深く感謝致します。

## 参考文献

- (1) M. Z. Jacobson, W. G. Colella, D. M. Golden, *Science*, **308**, 1901-1905 (2005).
- (2) J. Chen and F. Cheng, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 713-723 (2009).
- (3) M. Granovskii, I. Dincer, and M. A. Rosen, *J. Power Sources*, **157**, 411-421 (2006).
- (4) K. Sopian, W. R. W. Daud, *Renew. Energy*, **31**, 719-727 (2006).
- (5) M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245-4269 (2004).
- (6) A. S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells*, **1**, 133-161 (2001).
- (7) H. S. Liu, C. J. Song, L. Zhang, J. J. Zhang, H. J. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **155**, 95-110 (2006).
- (8) W. M. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. J. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources*, **154**, 202-213 (2006).

- (9) L. Carrette, K. A. Friendrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 5-39 (2001).
- (10) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, and J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897-2901 (2006).
- (11) M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Bliznac, T. Tada, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6819-6829 (2005).
- (12) L. W. Niedrach, D. W. McKee, J. Paynter, and I. F. Danzig, *Electrochem. Technol.*, **5**, 318-323 (1967).
- (13) U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bonnemann, and R.J. Bhém, *J. Catal.*, **51**, 754-759 (2005).
- (14) J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, and Z.X. Liang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5245-5252 (2006).
- (15) M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 275-283 (1975).
- (16) J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, and S. A. Weeks, *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 133-145 (1988).
- (17) F. Maillard, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16230-19243 (2005).
- (18) C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P. F. Mutolo, H.D. Abruña, and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **17**, 5871-5876 (2005).
- (19) C. Roychowdhury, F. Matsumoto, V. B. Zeldovich, P. F. Mutolo, M. J. Ballesteros, H. D. Abruña, and F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **18**, 3365-3372 (2006).
- (20) L. R. Alden, C. Roychowdhury, F. Matsumoto, D. K. Han, V. B. Zeldovich, H. D. Abruña, and F. J. DiSalvo, *Langmuir*, **22**, 10465-10471 (2006).
- (21) L. R. Alden, D. K. Han, F. Matsumoto, H. D. Abruña, and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **18**, 5591-5596 (2006).
- (22) H. Abe, F. Matsumoto, L. R. Alden, S. C. Warren, H. D. Abruña, and F. J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5452-5458 (2008).
- (23) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B148-B154 (2008).
- (24) H. Wang, L. R. Alden, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 3739-3751 (2008).
- (25) H. Wang, L. R. Alden, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruña, *Langmuir*, **25**, 7725-7735 (2009).
- (26) J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. K. Tang, R. Chen, and Z. X. Liang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5245-5252 (2006).
- (27) Y. Li, X. Tong, Y. He, and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2220-2221 (2006).
- (28) G. S. Chai, S. B. Yoon, J. S. Yu, J. H. Choi, and Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7074-7079 (2004).
- (29) N. Zheng and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14278-14280 (2006).
- (30) K. -W. Park, K. -S. Seol, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2256-2260 (2007).
- (31) L. G. S. Pereira, F. R. dos Santos, M. E. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta*, **51**, 4061-4066 (2006).
- (32) M. C. Orilall, F. Matsumoto, Q. Zhou, H. Sai, H. D. Abruña, F. J. DiSalvo, and U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9389-9395 (2009).
- (33) B. K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science*, **305**, 1598-1601 (2004).
- (34) J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Nat. Mater.*, **7**, 222-228 (2008).
- (35) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: New York, 1998.
- (36) E. Casado-Rivera, Z. Gal, A. C. Angelo, C. Lind, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 193-199 (2003).
- (37) E. Casado-Rivera, D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vazquez-Alvarez, A. C. Angelo, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4043-4049 (2004).
- (38) T. Ghosh, B. M. Leonard, Q. Zhou, and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **22**, 2190-2202 (2010).
- (39) A. Miura, H. Wang, B. M. Leonard, H.D. Abruña, and F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **21**, 2601-2607 (2009).
- (40) T. Ghosh, Q. Zhou, J. M. Gregoire, R. B. van Dover, and F. J. DiSalvo, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12545-12553 (2010).
- (41) T. Ghosh, M. B. Vukmirovic, F. J. DiSalvo, and R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 906-907 (2010).
- (42) X. Ji, K. T. Lee, R. Holden, L. Zhang, J. Zhang, G. A. Botton, M. Couillard, and L. F. Nazar, *Nat. Chem.*, **2**, 286-293 (2010).