水素還元された Pt Oxide Black の メタノール酸化特性 *

田 口 正 美¹ 川 端 泰 弘² 小 坂 勇 樹²

Methanol Oxidation Properties of Pt Oxide Black Reduced by Hydrogen Gas

by Masami TAGUCHI^a, Yasuhiro KAWAHASHI^b and Yuuki KOSAKA^b

- a. Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan
(Corresponding author, E-mail: taguchi@ipc.akita-u.ac.jp)
b. Graduate Student, Akita University

Electrocatalytic properties of Pt oxide blacks reduced in H₂ atmosphere at 323-873 K have been investigated by rotating disk electrode method for the purpose of inventing a novel anode catalyst for DMFC. Specific surface area measurement of active site by CO stripping voltammetry, analysis of chemical bonding energy by XPS and determination of O/Pt atomic ratio by EPMA were also carried out about the Pt oxide blacks reduced at various temperatures. Compared with the untreated Pt oxide black, the methanol oxidation activity of Pt oxide black was significantly improved by hydrogen reduction at 323-373 K. The Pt oxide black reduced especially at 373 K had good properties, namely the anode catalyst showed both the minimum activation energy and the largest current density of methanol oxidation. However, the methanol oxidation activity of the Pt oxide black fell by contraries, in the case the high temperature reduction was carried out in the range of 673-873 K. The Pt oxide black reduced at 373 K showed the largest specific surface area of active site and the lowest atomic ratio of O/Pt in all the anode catalysts. Therefore, the specific surface area of active sites, which can be determined by CO stripping voltammetry, has a close relation to the methanol oxidation activity of the anode catalyst. This study confirmed that the methanol oxidation activity of the Pt oxide black, which effectually treated by hydrogen reduction, exceeded that of the anode catalyst now in use or PtRu black. Since an excellent CO oxidization activity can be recognized, the partially reduced Pt oxide black is also expected as a hyperactive anode catalyst of the fuel cell using other fuels with high concentration CO besides methanol.

KEY WORDS: Pt Oxide Black, DMFC, Anode Catalyst, Hydrogen Reduction, Methanol Oxidation, CO Stripping Voltammetry.

1. 緒 言

DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) は、燃料であるメタノールを改質することなしに直接アノードに供給するタイプの燃料電池であり、携帯機器の電源として実用化が待たれている¹⁾。ここで、燃料に用いられるメタノールは、酸素・水素燃料電池に用いられる水素に比べ、貯蔵や取扱いが容易である。さらに、DMFCの作動温度が常温から90℃程度までの低温であることも、携帯機器の電源として期待される要因である。しかし、その実用化のためには、克服しなければならない幾つかの課題がある。その一つが、高活性なアノード触媒の開発である。メタノールは水素に比べて反応性が低い上に、低温で作動させることから、高活性な電

極触媒が不可欠である。また、メタノール酸化反応の中間体であるCOによる触媒被毒も重要な問題である。そのため、DMFCのアノード触媒には、吸着COを容易に酸化除去できる耐CO被毒性が求められる。

現在、DMFCのアノード触媒にはPtRu Black²⁻³⁾が多用されている。このアノード触媒は初期に用いられたPt Blackに比して耐CO被毒性に優れているが、それはRuがPtよりも卑な電位でH₂Oを酸化して吸着OHを生成し、Ptに吸着したCOの酸化を促進する結果であると解釈されている⁴⁻⁶⁾。しかしながら、DMFCの実用化するためには、このPtRu Blackをも凌駕する、より高いメタノール酸化活性を有する新規アノード触媒の開発が必要である。著者らの一人は、これまでDMFC用電極触媒の研究開発にたずさわり、反応性スッパツで作製したPt酸化物薄膜に、新規アノード触媒としての可能性を見出した。すなわち、Ar-50% O₂ プラズマあるいは100% O₂ プラズマ中で調製したPt酸化物薄膜に関して、部分的な還元処理を施すことによりきわめて高いメタノール酸化活性が発現することを見出した⁷⁻⁸⁾。ところが、この電極触媒を実用に供する場合には、薄膜ではなく、比表面積

*2011年3月10日受付 2011年9月29日受理 平成22年6月22日、日本素材物性学会平成22年度(第20回)年会(秋田市)にて発表

1. 正会員 秋田大学大学院 工学資源学専攻 教授

2. 秋田大学大学院 院生

[著者連絡先] FAX: 018-889-2412

E-mail: taguchi@ipc.akita-u.ac.jp

キーワード: Pt Oxide Black, DMFC, アノード触媒, 水素還元, メタノール酸化, CO ストリッピングボルタンメトリー

Fig.1 (a) Rotating disk electrode and (b) measuring system of methanol oxidation current.

の大きな微粒子に調製することが必要である。

そこで、本研究では、Pt 酸化物を電極触媒として実用化する場合を想定して、比表面積の大きな Pt 酸化物微粒子を調製し、DMFC 用アノード触媒としてのメタノール特性を調査することにした。そのために、出発材料として Pt Oxide Black を選択し、 H_2 気流中 323 ~ 873 K の各温度で水素還元を行い、部分還元された Pt Oxide Black を調製した。そして、回転ディスク電極を用いたアノード分極測定からメタノール酸化特性を評価した。また、CO ストリッピングボルタンメトリーによる活性比表面積の決定⁹⁾、X 線光電子分光法による化学結合状態の解析¹⁰⁾、波長分散型 EPMA による O/Pt 原子比の定量分析¹¹⁾を実施し、部分還元された Pt Oxide Black の性状とメタノール酸化活性の関連を調査した。さらに、現行の DMFC 用アノード触媒である PtRu Black のメタノール酸化特性と比較し、新規アノード触媒としての有用性を検討した。

2. 実験方法

2・1 Pt Oxide Black の水素還元

Pt Oxide Black (Wako, 純度 95.0 mass%) を、高純度 H_2 (太陽日酸, 純度 99.999 vol.%) 気流中、323 ~ 873 K の各温度で 7.2 ks 水素還元した。すなわち、高純度アルミナボートに秤量した Pt Oxide Black 50 mg を、電気炉内の石英ガラス製反応管の中央部に設置し、真空ポンプ (ULVAC KIKO, DTU-20) による真空排気と H_2 ガス導入を 3 回繰り返して、石英ガラス製反応管内に残存する空気を除いた。そして、 H_2 ガスを 100 ml min^{-1} で流入させた状態で、電気炉を 3.6 ks で所定の還元温度まで上昇させ、7.2 ks 保持した。その後、3.6 ks かけて室温まで冷却し、還元生成物を取り出した。Pt Oxide Black およびその還元生成物については、XPS (JEOL, JPS-9000SX) を用いた化学結合状態の解析と、EPMA (日本電子, JXA-8230) による定量分析を行った。XPS では、X 線源として Mg を用い、加速電圧 10 kV、エミッション電流 20 mA の条件で、C1s, O1s および Pt4f 準位の光電子スペクトルを計測した。計測した光電子スペクトルについては、C1s 準位の結合エネルギーを基準とする帯電補正を行った。EPMA 分析では、試料粉末の 3 箇所、波長分散型検出器を用いた Pt ならびに O の定量分析を行い、O/Pt 原子比の平均値を算出した。

2・2 回転ディスク電極の作製とメタノール酸化特性の評価

Pt Oxide Black あるいは水素還元された Pt Oxide Black を、電極触媒としてグラッシーカーボン上に 0.5 mg cm^{-2} 担持し、回転ディスク電極を作製した。すなわち、ガラス乳鉢にて、電極触媒 20.6

mg とカーボン粉末 (Vulcan XC-72 R) 10.3 mg を粉砕混合した。これに 5 mass% Nafion 溶液 (Aldrich, 274704-100ML) $1000 \mu\text{l}$ を添加、混合し、超音波攪拌を行った。超音波攪拌で得られた懸濁液 $5.00 \mu\text{l}$ を、マイクロピペット (Eppendorf, 71-1303-6) を用いてグラッシーカーボン (東海カーボン, GC20SS, 断面積 20.6 mm^2) 上に滴下し、室温で 900 s、348 K で 300 s 保持して固化させた。このようにして電極触媒を担持させたグラッシーカーボンを、Fig. 1 (a) に示す回転ディスク電極の真鍮部にはめ込み、その上から O リングとアクリル製のキャップで固定して、回転ディスク電極を完成させた。なお、比較のために、A 社製の PtRu Black (Pt : 61.0 mass%, Ru:31.6 mass%) を電極触媒とした回転ディスク電極も、同一の方法で作製した。

Pt Oxide Black あるいは水素還元された Pt Oxide Black のメタノール酸化特性は、回転ディスク電極を用いたアノード分極測定⁷⁻⁸⁾によって評価した。Fig. 1 (b) に、アノード分極測定システムの概略を示す。電極触媒をグラッシーカーボン上に担持して作製した回転ディスク電極を、電極回転装置 (北斗電工, HR-202) に取り付け、作用極とした。ここで、アノード分極測定時の電極回転数は 900 rpm 一定とした。対極には Pt Black スパイラルを、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。また、測定溶液には $(0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH})$ 混合溶液を用いた。アノード分極測定では、自動分極測定装置 (北斗電工, HZ-5000) を用い、自然浸漬電位を 60 s 測定した。その後、0.67 ~ 1.32 V vs. NHE の電位範囲で、電極電位を貴な方向に 5 mV s^{-1} の速度で掃引して反応電流を計測した。アノード分極測定は、溶液温度を 298, 303, 308 および 313 K の順に変化させた計測を 1 サイクルとし、合計 3 サイクル実施した。

2・3 CO ストリッピングボルタンメトリーによる活性比表面積の測定

Pt Oxide Black あるいは水素還元された Pt Oxide Black の活性比表面積を、CO ストリッピングボルタンメトリー^{9, 12, 13)}によって決定した。作用極は電極触媒をグラッシーカーボン上に担持して作製した固定ディスク電極であり、対極には Pt メッシュ電極を、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。測定溶液には $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用い、温度は 298 K 一定とした。この溶液には予め純 Ar ガス (太陽日酸, 純度 99.9995 vol.%) を流量 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入し、溶存酸素を除去した。電極触媒表面への CO 吸着は、作用極を一旦測定溶液から引き出し、その表面に Ar-0.1%CO 混合ガス (太陽日酸, CO : 0.101 vol.%) を 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入することで達成した。CO ストリッピングボ

Fig.2 SEM photographs of Pt oxide black without reduction and Pt oxide blacks reduced at 323 ~ 673 K for 7.2 ks.

ルタンメトリーでは、作用極を再び測定溶液に浸漬し、初めに自然浸漬電位を 60 s 測定した。そして、自動分極測定装置により、電極電位を 0.12 V から 1.22 V vs. NHE まで貴方向に掃引した後、折り返し 0.12 V vs. NHE まで卑方向に掃引して反応電流を計測した。この電位掃引を 2 サイクル繰り返し、1 サイクルと 2 サイクルのボルタモグラムの差分から活性比表面積を算出した。

3. 実験結果および考察

3・1 水素還元した Pt Oxide Black の性状

Fig. 2 には、未還元 Pt Oxide Black ならびに H_2 気流中 323 ~ 673 K の各温度で 7.2 ks 還元処理を施した Pt Oxide Black の二次電子像を示す。323 K で水素還元された Pt Oxide Black では多孔質化が起こっているものの、未還元 Pt Oxide Black と比較して、粒子サイズにはあまり変化が認められなかった。しかし、373 K および 473 K で水素還元された Pt Oxide Black では、粒子サイズが減少していることが分かる。これは、還元による微粉化が進んだことを示す。一方、673 K で水素還元した Pt Oxide Black では、再び粒子サイズが増大した。後述するように、この還元生成物には金属 Pt に近い化合物相が含まれることから、化合物相の凝集が起こっていると判断される。よって、473 K 以下で水素還元された Pt Oxide Black では、単位質量当たりの電極反応面積の増大が期待できるが、673 K の高温還元では還元生成物の凝集、粗大化が進行し、逆に低下すると考えられる。

3・2 水素還元された Pt Oxide Black のメタノール酸化特性

Fig. 3 には、373 K で 7.2 ks 水素還元された Pt Oxide Black の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4$ 溶液中および $(0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} CH_3OH)$ 溶液中でのアノード分極曲線を示す。ここで、回転ディスク電極への触媒担持量は 0.5 mg cm^{-2} で、電極回転数は 900 rpm

Fig.3 Anodic polarization curves of Pt oxide black reduced at 373 K for 7.2 ks. The electrolyte solution was $0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4$ or $0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} CH_3OH$.

一定である。メタノールを含まない $0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4$ 溶液中でのアノード電流は、溶液温度を 298 から 313 K まで上昇させたにもかかわらず、全電位域において無視できるほど小さい。一方、メタノールを含有する $(0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} CH_3OH)$ 溶液中では、電極電位の上昇に伴ってアノード電流が増大し、0.85 ~ 0.88 V vs. NHE において最大値を示す。そして、それ以上の電位では低下することが判明した。また、溶液温度を 298 から 313 K に段階的に上昇させると、電流密度が大幅に増大した。したがって、分極測定で観測されたアノード電流は、次のようなメタノール酸化反応に関係すると判断された。また、その温度依存性が顕著であることから、電極反応は活性化支配であると推察できた。

なお、これらのメタノール酸化電流が 0.85 ~ 0.88 V vs. NHE で最大値を示し、それよりも貴な電位域で低下する現象に関しては、その原因として、CO などの反応中間体が後続反応を阻害している可能性を指摘することができる。

Fig. 4 には、(a) 未還元 Pt Oxide Black、(b) 373 K で水素還元された Pt Oxide Black および (c) 673 K で水素還元された Pt Oxide Black のメタノール酸化特性を示す。測定溶液は $(0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} CH_3OH)$ 溶液で、電極回転数は 900 rpm 一定である。373 K で水素還元された Pt Oxide Black を電極触媒に用いた場合には、未還元 Pt Oxide Black に比べてメタノール酸

Fig.4 Anodic polarization curves of (a) Pt oxide black without reduction and Pt oxide blacks reduced at (b) 373 K and (c) 673 K for 7.2 ks. The electrolyte solution was $0.5 \text{ kmol m}^{-3} H_2SO_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} CH_3OH$.

Fig. 5 Relationship between reduction temperature of Pt oxide black and current density of methanol oxidation in $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH}$ solution at 303 K.

化反応がより卑な電位から開始され、その電流値も大幅に増大することが分かる。例えば、溶液温度 303 K での最大メタノール酸化電流を比較すると、未還元の Pt Oxide Black では 25 mA cm^{-2} 程度であるのに対し、373 K で水素還元された Pt Oxide Black のそれは 200 mA cm^{-2} 付近まで増大している。しかしながら、673 K で水素還元された Pt Oxide Black を電極触媒に用いた場合には、逆にメタノール酸化電流が低下するとが分かった。すなわち、溶液温度 303 K でのメタノール酸化電流は、最大でもわずか 13 mA cm^{-2} 程度であった。

Fig. 5 には、Pt Oxide Black の還元温度とその還元生成物を電極触媒とした場合のメタノール酸化電流の関係を示す。ここで、メタノール酸化電流には、溶液温度 303 K で計測したアノード分極曲線のピーク電流密度を採用した。未還元の Pt Oxide Black のメタノール酸化電流を図中に波線で示すが、その値は約 25 mA cm^{-2} であった。これに対し、323 ~ 373 K の低温領域で還元処理を施した Pt Oxide Black を電極触媒とした場合には、メタノール酸化電流が大幅に増大し、還元温度 373 K で最大 206 mA cm^{-2} を記録した。ところが、還元温度が 398 ~ 448 K になると、メタノール酸化電流は 90 mA cm^{-2} 前後まで低下した。さらに、このメタノール酸化電流は、還元温度の上昇に伴って低下する傾向を示し、673 K 以上になると、未還元の Pt Oxide Black のメタノール酸化電流を下回るきめて低い値になった。したがって、水素還元を施すことで Pt Oxide Black のメタノール酸化特性を大幅に改善することができるが、その還元温度には適正範囲があると言える。また、673 K 以上の還元温度でメタノール酸化電流がきわめて低い値となった一因としては、Fig. 2 に示されるように、高温還元で還元生成物の凝集粗大化が進行し、実効的な反応面積が減少したことがあげられる。

3・3 水素還元された Pt Oxide Black でのメタノール酸化反応の活性化エネルギー

Fig. 6 には、未還元の Pt Oxide Black ならびに 323 ~ 873 K の各温度で水素還元された Pt Oxide Black を電極触媒とした場合のメタノール酸化電流のアレニウスプロットを示す。メタノール酸化電流にはアノード分極曲線におけるピーク電流密度を用いたが、未還元の Pt Oxide Black では 313 K におけるピーク電流の発現電位が大幅に貴に推移することから、298 ~ 308 K のデータに限定した。この電極触媒の場合には、アレニウスプロットの近似直線の勾配が急で、バラツキが大きいという特徴が見られる。こ

Fig. 6 Arrhenius plot of methanol oxidation current for Pt oxide black without reduction and Pt oxide blacks reduced at 323 ~ 873 K for 7.2 ks.

Fig. 7 Relationship between reduction temperature of Pt oxide black and activation energy of methanol oxidation in $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH}$ solution.

れに対し、水素還元を施した Pt Oxide Black を電極触媒とした場合には、近似直線の勾配が緩やかでデータのバラツキも少ない。さらに、近似直線の勾配から、次式に従ってメタノール酸化反応の見かけの活性化エネルギー E_a を算出できる。

$$\log i = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (2)$$

ここで、 A は頻度因子、 R は気体定数である。Fig. 7 には、Pt Oxide Black の還元温度とその還元生成物を電極触媒とした場合のメタノール酸化反応の見かけ上の活性化エネルギーの関係を示す。図中には、Fig. 5 に示した還元温度とメタノール酸化電流の関係を併記した。未還元の Pt Oxide Black を電極触媒とした場合のメタノール酸化反応の活性化エネルギーを一点鎖線で示したが、その値はきわめて高く、メタノール酸化反応の進行が困難なことをうかがわせた。一方、323 ~ 373 K で水素還元された Pt Oxide Black では高いメタノール酸化電流が観測できるが、それらの反応の見かけの活性化エネルギーは 40 kJ mol^{-1} 程度で、全電極触媒中で最も低くなることが分かった。また、メタノール酸化活性が中程度となる 398 ~ 573 K で水素還元された Pt Oxide Black の場合には、幾分バラツキがあるものの、活性化エネルギーは 47 kJ mol^{-1} 前後まで上昇した。さらに、最もメタノール酸化活性が劣る 673 ~ 873 K で水素還元された Pt Oxide Black では、活性化エネルギーが 58 kJ mol^{-1} 程度まで増大した。したがって、電極触媒活性の高い Pt Oxide Black においては、メタノール酸化反応がより低い活性化エネルギーの反応経路を経て進行するとい

Fig. 8 CO-stripping voltammograms of (a) Pt oxide black without reduction and Pt oxide blacks reduced at (b) 373 K and (c) 673 K for 7.2 ks. The electrolyte solution was $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 298 K.

う事実を確認できた。

3・4 水素還元された Pt Oxide Black の活性比表面積

Fig. 8 は、(a) 未還元 Pt Oxide Black、(b) 373 K で水素還元された Pt Oxide Black および (c) 673 K で水素還元された Pt Oxide Black の CO ストリッピングボルタモグラムを示す。CO ストリッピングボルタメトリーは、活性な電極触媒の表面に CO を単分子あるいは単分子未満吸着させた後、電気化学的に酸化して CO の吸着状態に関する情報を得る手法である。未還元 Pt Oxide Black と 673 K で水素還元された Pt Oxide Black では、CO ストリッピングボルタモグラムの全体的形状が異なるものの、それぞれの第 1 回と第 2 回のボルタモグラムはほぼ同一である。そのため、これらの電極触媒では吸着 CO の電気化学的酸化反応が進行しているとは言い難い。これに対し、373 K で水素還元された Pt Oxide Black では、第 1 回のボルタモグラムにおいて 0.7 V vs. NHE 付近に鋭い電流ピークが認められ、第 2 回のボルタモグラムからはそれが完全に消失している。ここで、Pt 系電極触媒への CO の吸着は式 (3) で、吸着 CO の電気化学的酸化は式 (4) および (5) で進行すると考えられる¹⁾。

そのため、CO が吸着した比表面積 $S \text{ (cm}^2\text{)}$ は、第 1 回と第 2 回のボルタモグラムの電流ピークの差分から算出される吸着 CO の酸化電流 $Q \text{ (}\mu\text{C)}$ を、式 (6) に代入して求めることができる。

$$S = Q / (\theta \times 420 \mu\text{C cm}^{-2}) \quad (6)$$

ここで、 θ は飽和 CO 被覆率、 $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ は CO の 2 電子酸化に必要な電気量である。373 K で水素還元された Pt Oxide Black では、0.7 V vs. NHE 付近の電流ピークから、CO 酸化に要した電気量として $3380 \mu\text{C}$ が算出された。一方、この電極触媒における触媒担持量は $1.03 \times 10^{-4} \text{ g}$ であったので、 $\theta \approx 1$ と仮定すると、CO が吸着した比表面積は $7.81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となる。この値は、メタノール酸化反応に関与する電極触媒 1 g 当たりの活性サイトの総面積と捉えることができる。そこで、以後、これを電極触媒の活性比表面積と称する。

Fig. 9 には、Pt Oxide Black の還元温度と還元生成物における活性比表面積の関係を示す。この図においても、Fig. 5 に示した還元温度とメタノール酸化電流の関係を併記した。なお、図中

Fig. 9 Relationship between reduction temperature of Pt oxide black and specific surface area of active sites.

の波線は未還元 Pt Oxide Black のメタノール酸化電流であり、一点鎖線は活性比表面積である。ここでは、水素還元された Pt Oxide Black のメタノール酸化活性が、CO ストリッピングボルタメトリーで決定される活性比表面積に深く関係することが判明した。すなわち、473 K 以下で水素還元された Pt Oxide Black では、メタノール酸化電流ならびに活性比表面積が高い。特に、373 K で水素還元された Pt Oxide Black においては、メタノール酸化電流と活性比表面積の両方が最高値を示すことを確認できた。一方、未還元 Pt Oxide Black や 673 K で水素還元された Pt Oxide Black では、メタノール酸化電流と活性比表面積が共にきわめて低い値となった。

3・5 水素還元された Pt Oxide Black の化学結合状態

Fig. 10 には、(a) 未還元 Pt Oxide Black、(b) 373 K で水素還元された Pt Oxide Black および (c) 673 K で水素還元された Pt Oxide Black の X 線光電子スペクトルを示す。Pt 酸化物としては PtO_2 と PtO が存在し、Abe ら¹⁴⁾ は $\text{Pt}4f_{7/2}$ 準位の結合エネルギーとしてそれぞれ 74.4 eV および 72.3 eV という値を報告している。一方、著者らのこれまでの研究⁸⁾ においては、 PtO_2 では 74.6 eV に、 PtO では 72.1 eV にピークを有するスペクトルを確認している。また、金属 Pt の $\text{Pt}4f_{7/2}$ 準位の結合エネルギーは 70.9 eV と考えられる¹⁵⁾。ここで、未還元 Pt Oxide Black の $\text{Pt}4f_{7/2}$ 準位の光電子スペクトルは 75 eV 付近にピークを有することから、その化学結合状態は PtO_2 に近いと言える。これに対し、水素還元された Pt Oxide Black の $\text{Pt}4f_{7/2}$ 準位の光電子スペクトルは、還元温度が 373 K であるか 673 K であるかにかかわらず 70.9 eV 付近

Fig.10 X-ray photoelectron spectra of (a) Pt oxide black without reduction and Pt oxide blacks reduced at (b) 373 K and (c) 673 K for 7.2 ks.

Table 1 Chemical compositions of Pt oxide black without reduction and Pt oxide blacks reduced at 373 ~ 673 K for 7.2 ks.

Sample	Pt (at.%)	O (at.%)	O / Pt
Without Reduction	34.1	65.9	1.93
323 K	51.5	48.5	0.94
373 K	82.9	17.1	0.21
473 K	69.6	30.5	0.44
673 K	68.0	32.0	0.47

にピークが存在し、その化学結合状態は金属 Pt に近いことがうかがえる。ところが、これらの水素還元された Pt Oxide Black には、77 eV 付近にピークを有する光電子スペクトルの存在も確認できた。Sathe ら¹⁶⁾はこの光電子スペクトルが Pt 酸化物 PtO_x に由来すると報告しているが、その詳細は明らかではない。しかしながら、水素還元されたいずれの Pt Oxide Black においても、金属 Pt に近い還元生成物の他に、Pt 酸化物が混在していると考えの方が妥当と思われる。そこで、波長分散型検出器を有する EPMA を使用して、これらの水素還元された Pt Oxide Black の Pt および O を定量分析し、O/Pt 原子比を決定することにした。

Table 1 には、未還元の Pt Oxide Black および 323 ~ 673 K の各温度で水素還元された Pt Oxide Black の定量分析結果を示す。未還元の Pt Oxide Black の O/Pt 原子比は 1.93 であり、化学結合状態が PtO_2 に近いとする Fig. 10 の結果を裏付けた。一方、水素還元された Pt Oxide Black の組成は還元温度によって大きく変化した。つまり、323 K で水素還元された Pt Oxide Black の O/Pt 原子比は 0.94 であり、PtO に近い組成と言える。また、メタノール酸化特性が最も優れ、活性比表面積が最大となる、373 K で水素還元された Pt Oxide Black の場合には、O/Pt 原子比は大幅に低下し、0.21 となった。これに対し、473 K あるいは 673 K で水素還元された Pt Oxide Black の O/Pt 原子比は、0.44 あるいは 0.47 へと再び増大した。このような O/Pt 原子比の変動は、Fig. 9 に示した活性比表面積の結果との関連で説明できる。すなわち、未還元の Pt Oxide Black はその大部分が PtO_2 であり、CO が吸着・脱着できるような活性サイトはほとんど存在しない。そのため、メタノール酸化活性もきわめて乏しいと考察できる。これに対し、323 K や 373 K で水素還元された Pt Oxide Black の場合には、CO の吸着・脱着ができる活性サイトが生成し、メタノール酸化活性

Fig.11 Anodic polarization curves of PtRu black and Pt oxide black reduced at 373 K for 7.2 ks. The electrolyte solution was $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ kmol m}^{-3} \text{CH}_3\text{OH}$ at 298 K.

が改善されたと推察される。特に還元温度 373 K では、O/Pt 原子比が最少になることから、金属 Pt に近い組成を有する活性サイトが多量に生成し、活性比表面積の増大につながったと解釈できる。ただし、ここで重要な点は、これらの還元生成物では金属 Pt の状態までは完全に還元されず、酸素が残存することである。そして、この残存酸素が CO 脱着ひいてはメタノール酸化活性に重要な役割を担っていると推察される。この推察に関しては、適切に水素還元された Pt Oxide Black のメタノール酸化電流が、酸素をほとんど含まない Pt Black のそれを大きく凌駕するという実験結果⁷⁻⁸⁾からも、妥当と思われる。さらに、還元温度が上昇すると、還元生成物中の O/Pt 原子比が上昇して、活性表面積の減少が起こる。これは、還元生成物がより多くの酸素を含有する Pt 酸化物に変化することと、高温化に伴う還元生成物の凝集・粗大化によって実効的な活性サイトが減少することに起因すると考察できる。

3・6 新規アノード触媒の可能性

Fig. 11 には、373 K で水素還元された Pt Oxide Black と PtRu Black のメタノール酸化特性の比較を示す。ここで、比較に用いた A 社製の PtRu Black (Pt : 61.0 mass%, Ru:31.6 mass%) は、現在 DMFC に多用されるアノード触媒の一つである。また、Ru 上に吸着した酸素供与体が Pt に吸着した被毒 CO を酸化、除去するという bi-functional theory⁵⁾が、アノード触媒開発の指針となっている。さらに、ART-FTIRAS を用いた Pt ならびに PtRu 電極上

でのメタノール吸着種および酸化種の研究^{6,17)}からは、Ru上に吸着した水分子がPtに吸着した被毒COを酸化、除去するデータが得られている。

図中、比較となるPtRu Blackのメタノール酸化電流のピーク電位は1.0 V vs. NHEであった。それに対し、本研究で調製したPt Oxide Blackすなわち373 Kで水素還元されたPt Oxide Blackでは、ピーク電位が0.88 V vs. NHEと、PtRu Blackよりも120mVほど卑に移行し、メタノール酸化反応が容易に進行することが示唆された。しかも、PtRu Blackのピーク電流密度が112 mA cm⁻²程度であるのに対し、373 Kで水素還元されたPt Oxide Blackでは約150 mA cm⁻²に増大した。したがって、適切に水素還元されたPt Oxide Blackは、現行のPtRu Blackに代わる新規DMFC用アノード触媒として期待できると言える。しかも、この新規アノード触媒においては、Fig. 8のCOストリッピングボルタンメトリーに示されたように、吸着COの2電子酸化が速やかに進行する。そのため、単にDMFC用アノード触媒としての用途にとどまらず、COを高濃度に含有するH₂ガスを燃料としたPEFC用アノード触媒としてもきわめて有望と考えられる。今後はさらに、水素還元されたPt Oxide Blackのメタノール酸化活性における残存酸素の役割を解明するとともに、高濃度CO含有する燃料に対する新規アノード触媒としての可能性を探究したい。

4. 結 言

本研究では、DMFC用新規アノード触媒の創製を目的として、H₂気流中323～873 Kで水素還元したPt Oxide Blackのメタノール酸化特性を、回転ディスク電極法によって調査した。また、還元生成物についてCOストリッピングボルタンメトリーによる活性比表面積の測定、XPSによる化学結合状態の解析、EPMAによるO/Pt原子比の分析等を実施した。得られた結果は、以下のよう要約できる。

(1) 未還元Pt Oxide Blackと比較して、323～373 Kの低温領域で水素還元されたPt Oxide Blackでは、メタノール酸化特性が大幅に改善される。特に373 Kで水素還元されたPt Oxide Blackでは、メタノール酸化の活性化エネルギーが大幅に低下し、電流値も最大となった。しかし、673～873 Kの高温領域で水素還元されたPt Oxide Blackでは、逆にメタノール酸化活性が低下した。

(2) 未還元Pt Oxide BlackのO/Pt原子比は2に近く、X線光電子スペクトルの解析結果と合わせて、化合物相はPtO₂であると判断された。一方、水素還元されたPt Oxide Blackでは金属状PtとPt酸化物が混在し、その割合は還元温度によって大きく変化した。そのため、O/Pt原子比ならびに活性比表面積が変化したと考えられる。

(3) 373 Kで水素還元されたPt Oxide Blackでは、O/Pt原子比が全試料中で最も低く、COストリッピングボルタンメトリーで求められる活性比表面積も最高値となった。それゆえ、最高のメタノール酸化活性を示したと推察された。一方、673 K以上の高温で水素還元されたPt Oxide Blackの場合には、活性サイトの減少が著しく、メタノール酸化活性も未還元Pt Oxide Blackを下回ったと考えられる。

(4) 373 Kで水素還元されたPt Oxide Blackのように、適切に水素還元されたPt Oxide Blackのメタノール酸化特性は、現行のPtRu Blackを上回ることが確認できた。さらに、これらのPt Oxide Blackでは、高いCO酸化活性が確認できていることから、COを高濃度に含有するメタノール以外の燃料に対する高活性アノード触媒としても期待される。

References

- 1) T. Honma et al.: *Hydrogen/Fuel Cell Handbook*, (Ohmsha, Tokyo, 2006), pp.329-343.
- 2) J. L. Gomez de la Fuente, F. J. Perez-Alonso, M. V. Martinez-Huerta, M. A. Pen-a, J. L. G. Fierro, S. Rojas: *Catalysis Today*, **143** (2009), 69-75.
- 3) F. Peng, C. Zhou, H. Wang, H. Yu, J. Liang, J. Yang: *Catalysis Communications*, **10** (2009), 533-537.
- 4) Y. Takasu et al.: *Fuel Cell Characterization Methods*, (Kagakudojin, Tokyo, 2005), pp.119-141.
- 5) M. Watanabe, S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.*, **60** (1975), 267-283.
- 6) T. Yajima, H. Uchida, M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 2654-2659.
- 7) M. Taguchi, J. Nakayama: *Proceedings of the sixth international Conference on Materials Engineering for Resources*, (Akita, Japan, 2009), pp.386-391.
- 8) M. Taguchi, J. Nakayama, K. Itou, N. Nagai: *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resor.* **17** (2009), 15-19.
- 9) T. Vidakovic', M. Christov, K. Sundmacher: *Electrochimica Acta*, **52** (2007), 5606-5613.
- 10) C. Chen, G. Levitin, D. W. Hess, T. F. Fuller: *J. Power Sources*, **169** (2007), 288-295.
- 11) M. Etoh, H. Irokawa: *Bunseki Kagaku*, **35** (1986), 849-853.
- 12) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu: *Electrochem. Commun.*, **6** (2004), 480-483.
- 13) Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami: *Electrochem. Commun.*, **2** (2000), 671-674.
- 14) Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999), 2092-2096.
- 15) G. M. Bancroft, I. Adams, L. L. Coatsworth, C. D. Bennet, J. D. Brown, W. D. Westwood: *Anal. Chem.*, **47** (1975), 586-588.
- 16) B. R. Sathe, M. S. Risbud, S. Patil, K. S. Ajayakumar, R. C. Naik, I. S. Mulla, V. K. Pillai: *Sensors and Actuators A*, **138** (2007), 376-383.
- 17) Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003), 3680-3681.