

Accounts of Materials & Surface Research

Application of Ordered Intermetallic Nanoparticles as Electrocatalysts to Polymer Electrolyte Fuel Cells

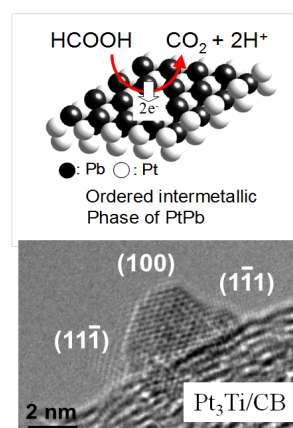
Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, and Futoshi Matsumoto*

Graduate school of engineering, Kanagawa University

3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686 Japan

fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

In the research and development of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), one of the challenges is to design better alternatives to the state-of-art Pt catalyst as anode and cathode catalysts in PEFCs, for which high power density has been obtained at room temperature. In particular, kinetics for the oxygen reduction reaction (ORR) and oxidation of small organic molecules such as formic acid, methanol and ethanol is very slow, even at the surface of the Pt catalyst. Therefore, a large overpotential is required for the ORR and oxidation of small organic molecules to proceed at any practical speed under the operating conditions of PEFCs. To accelerate the reduction and oxidation on anode and cathode to reach a practical usable level in PEFCs, there has been a strong demand for the development of anode and cathode catalysts that can solve significant cost and durability issues as well as sluggish electrode kinetics. Our recent investigations of electrocatalysts for PEFCs have shown that ordered intermetallic compounds such as PtPb, Pt₃Ti, PtBi and PtSn have lower oxidation and reduction potentials and higher current densities for the oxidation of small organic molecules and ORR than pure Pt electrodes. This paper presents our results on the core-shell ordered intermetallic, dealloyed nanoparticles (NPs) and the electronic interaction between NPs and support materials.

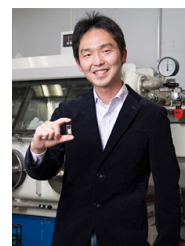


Keyword: Electrocatalysis, Ordered Intermetallic Phase, Fuel Cell

Takao Gunji, Project Assistant Professor, Innovation Research Center for Fuel Cells, The University of Electro-Communications from 2017. He obtained a master degree from Kanagawa University in 2014. He received his Ph.D. in Electrochemistry from Kanagawa University in 2017.

Toyokazu Tanabe, Assistant professor of Department of Material & Life Chemistry in Kanagawa University, 2008 Doctor of Engineering in Tohoku University, 2008-2011 Assistant professor of Tohoku University, 2011 Post doctor of National Institute for Materials Science, 2014 Kanagawa University.

Futoshi Matsumoto, Prof., Graduate school of engineering, Kanagawa University, 1997 Doctor of Science in Tokyo Institute of Technology, 1998-1999 JSPS post doctor, 1999 Assistant professor in of Tokyo Univ. of Science, 2002 Kanagawa Academy of Science and Technology, 2005 Cornell University, 2008 Wildcat Discovery Technologies, Inc., 2010 Kanagawa University.



金属間化合物ナノ粒子の電極触媒としての 固体高分子形燃料電池への適用

郡司貴雄, 田邊豊和, 松本 太*
神奈川大学工学研究科

1. はじめに

近年、燃料電池は次世代の電源として車載用、定置用など様々な用途において研究・開発が行われている^{1,2}。私たちの生活に幅広く普及させるためには、電池の出力特性などの改善だけでなく、高耐久性および低価格化などの問題も解決しなければならないように、様々な問題が山積している。その中で重要な鍵を握るのがアノード、カソード反応を促進するために用いられる電極触媒である^{3,4}。従来、水素-酸素燃料電池においては、アノード・カソードとも白金(Pt)触媒が用いられている。しかし、Pt触媒も万能ではなく、カソードにおける酸素還元反応(ORR)では、過電圧が高く⁵、さらに供給されるガスに含まれる一酸化炭素(CO)の吸着によって触媒活性が低下する被毒の問題がある⁶。Pt触媒の価格も問題である。また、燃料を酸化するアノードでは、燃料としてギ酸、メタノール、エタノールなどの有機低分子を用いる試みもなされているが⁷、中間体として生成されるCOの吸着による触媒の被毒の問題がある。これらの問

題の解決策として、Ptと第二元素によるPt系合金による触媒活性および被毒耐性の向上が試みられている^{8,9}。しかし、これらのPt系合金を用いた試みにも限界があり、加えた第二元素の電気化学的な酸化耐性と触媒表面における第二元素の不均一分散が問題となっている。そこで、我々は、Pt系金属間化合物をこれらの問題の解決に適用することを考えた¹⁰⁻¹⁵。金属間化合物を用いる利点は、Ptと第二元素が結晶学的に規則正しく配列することによる触媒表面の元素の不均一分散(**Fig. 1**)および電気化学的な酸化耐性の向上である。さらに、第二元素との電子的な相互作用による触媒表面のPt原子の電子状態の変化に基づき、反応分子との相互作用の変化によって引き起こされる電極反応の促進である^{16,17}。本稿では、我々がこれまで行ってきた金属間化合物による、ORRおよびギ酸、メタノール、エタノールの酸化反応の促進について解説する。

2. マイクロ波ポリオール2段階法を用いたPt₃Pbコア-PtPbシェル構造を有するナノ粒子の合成と電極触媒活性の向上

我々はギ酸、メタノール、エタノールなどの有機分子の酸化反応を促進する電極触媒として、PtPb, PtBi, Pt₃Tiなどの金属間化合物ナノ粒子(NPs)を用いることを提案してきた¹⁰⁻¹⁵。本研究ではこれらの触媒反応をさらに促進させることを目的に、金属間化合物NPsの表面構造を変化させることを考えた。合成法としてNPsを二段階で合成する方法を用い、金属間化合物のPt₃Pb(コア)-PtPb(シェル)構造を調製した。その触媒

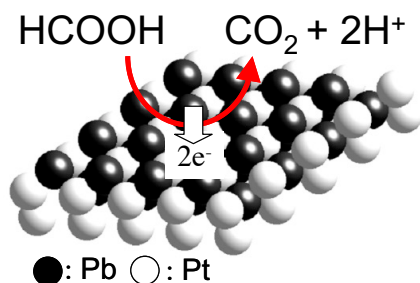


Figure 1. Schematic drawing of a surface of PtPb ordered intermetallic phase.

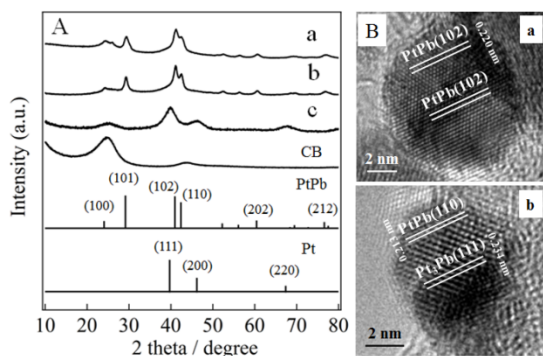


Figure 2. (A) *p*XRD patterns of (a) conventional, (b) converting reaction-synthesized PtPb/CB and (c) starting material Pt/CB. The solid bars in the bottom half of the figure are the simulated *p*XRD peaks for the Pt and the ordered intermetallic PtPb. (B) HR-TEM image of (a) conventional, (b) converting reaction-synthesized PtPb/CB.

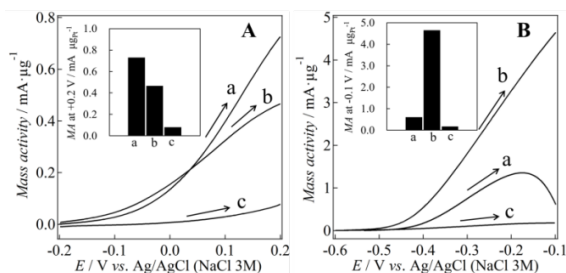


Figure 3. LSVs obtained in (A) 0.5 M formic acid + 0.1 M H₂SO₄ and (B) 0.5 M methanol + 0.1 M KOH with (a) co-reduction reaction-synthesized PtPb NPs/CB, (b) converting reaction-synthesized PtPb NPs/CB and (c) Pt NPs/CB-fixed GC electrodes at a scan rate of 10 mV s⁻¹ and an electrode rotation speed of 2000 rpm.

活性をPtPb NPsと比較した。

Ethylene Glycol を溶媒と還元剤として使用し、カーボンブラック(CB) と Pt の前駆体 (Pt(COD)Cl₂) と Pb の前駆体 (Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O) を混合させ、マイクロ波を照射することによって 1 段階法による PtPb/CB を得た。同様に Ethylene Glycol

を使用し、Pt/CB 触媒と Pb の前駆体を混合させ、マイクロ波を照射する 2 段階法により PtPb/CB を得た。合成した触媒について、酸・アルカリ水溶液中でのギ酸、メタノールなどの酸化反応に関する触媒活性の評価を回転電極を用いたボルタンメトリーにより行った。

Fig. 2 にマイクロ波ポリオール法を用いて合成した PtPb/CB の X 線回折図形 (A) および高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 像 (B) を示す。PtPb/CB は PtPb 標準ピークと完全に一致していることが観察され、2 段階で合成した PtPb/CB は Pt のピークは観察されず、選択的に Pb イオンが Pt NPs に添加され、合金化していることが観察された。また HR-TEM 像から PtPb NPs の格子像を観察し、1 段階法による PtPb は PtPb の標準の面間隔と一致しており内部と外部構造について均一な組成であることが観測されたが、2 段階法による PtPb の内部構造は Pt₃Pb 特有の面間隔であり、表面構造は PtPb であることが確認できた。**Fig. 3** に Pt/CB と PtPb/CB における酸化反応の触媒活性を比較したボルタモグラムを示す。PtPb/CB はいずれの酸化反応においても Pt/CB を上回る触媒活性を示した。またギ酸の酸化反応は 1 段階法による PtPb/CB が最も高い電流値を示した。しかし、メタノールの酸化反応では 2 段階法による PtPb/CB が非常に良好な触媒活性が得られ、触媒活性に選択性が生じていることが明らかとなった。これは異なる合成法により PtPb NPs の表面構造に変化が起こり、その結果、触媒活性に影響が生じたと考察した¹⁸。

3. Pt₃Ti 金属間化合物 NPs の合成および ORR 触媒活性

金属間化合物と合金の間での電極触媒活性の違いを明らかにするために Pt₃Ti 金属間化合物と Pt₃Ti 合金における ORR 活性を

比較検討した。Pt₃Ti/CB(Vulcan-72R)のNPsの合成は、すべて Schlenk line を用いて、室温・不活性雰囲気下で行った。前駆体として Pt(COD)Cl₂, Ti (THF)₂Cl₄ を用いた。さらに合成されたサンプルを異なった温度(300~900°C)でアニール処理を施すことにより、原子秩序性の異なったNPsを得た。

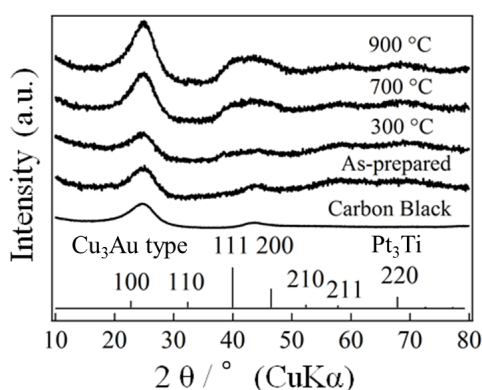


Figure 4. pXRD profiles of Pt₃Ti/CB annealed at 300-900°C and as-prepared Pt₃Ti/CB.

電極触媒活性の評価は、直径 6 mm のグラッシーカーボン(GC)電極上にNafionを用いて合成したサンプルを固定し、酸素飽和 0.1 M H₂SO₄ 水溶液中において、2000 rpm, 10 mVs⁻¹ の条件を用いて回転電極ボルタメトリーを行った。

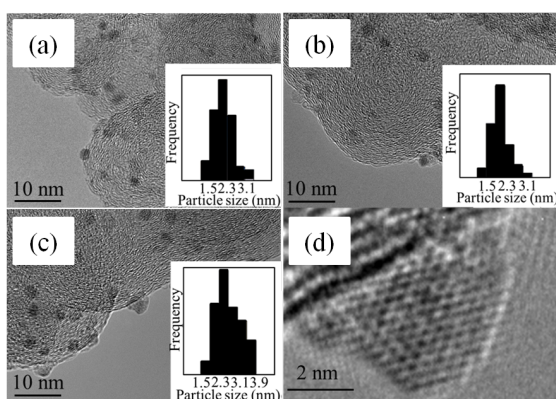


Figure 5. TEM of (a) as-prepared Pt₃Ti/CB, Pt₃Ti/CB annealed at (b) 600 and (c) 900°C and histograms of diameter of nanoparticles. (d): high-resolution TEM of Pt₃Ti/CB annealed at 900°C.

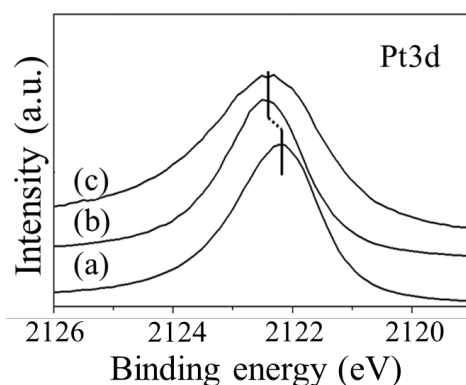


Figure 6. XPS spectrum of Pt (3d) on (a) Pt/CB, (b) Pt₃Ti/CB annealed at 900°C and (c) bulk Pt₃Ti ordered intermetallic phase.

Fig. 4 に合成した Pt₃Ti および各温度でアニール処理したサンプルの pXRD 測定結果を示す。Pt₃Ti 金属間化合物が持つ Cu₃Au タイプの結晶系で計算される(111)面のピークが 40°においてアニール温度の上昇に伴い増加していることが観察された。これらの (111)面のピークは Pt と Ti が不規則に並んだ fcc タイプの結晶形においても観察されるが、700, 900 °C でアニールしたサンプルの HR-TEM 像から判断して、Pt と Ti が規則的に並んだ金属間化合物を形成していることを確認し、アニール温度の上昇に伴って fcc 構造から Cu₃Au 構造に変化していることがわかった(Fig. 5)。さらに、X線光電子分光法(XPS)のデータからもバルク材料として合成した Pt₃Ti と Pt₃Ti NPs の 3d 軌道のピーク値が一致したことからも、900 °C でアニールしたサンプルにおいて Pt₃Ti 金属間化合物が合成できていることを確認した (Fig. 6)。また、すべてのサンプルにおいて Pt₃Ti NPs 径は変化せず、結晶化度合いのみが変化していることを粒子径分布から確認した(Fig. 5, 挿入図)。Fig. 7 にこれらのサンプルの ORR 活性測定結果を示す。ORR 活性はアニールを行わなかったサンプルが最も高く、結晶化の度合いが高くなると活性が低下する挙動が観察された。

この理由は TEM 像から結晶化の度合いが大きくなるに従って、(111)と(001)面が NPs 表面に露出し、この面の触媒活性が低いことによると考察した¹⁹。

4. PtPb 金属間化合物 NPs/TiO₂ における ORR 触媒活性

固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる ORR の触媒として用いられている CB 上に担持した Pt 触媒(Pt/CB)の最大の問題

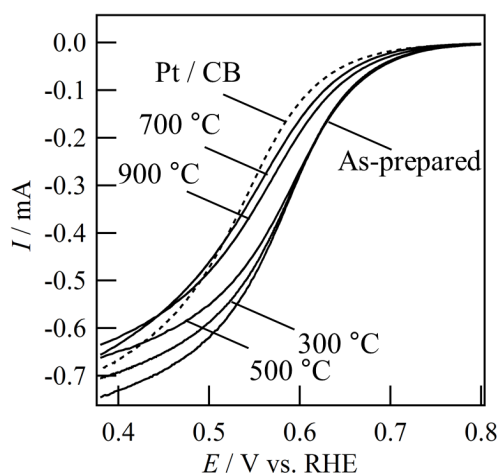


Figure 7. ORR voltammograms for Pt/CB, as-prepared Pt₃Ti/CB and Pt₃Ti annealed at 300-900°C.

は、ORR で高い過電圧が生じることである。また電極触媒の担持体として使用されている CB が作動中において高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒の劣化が挙げられる²⁰。これらの問題点を解決する

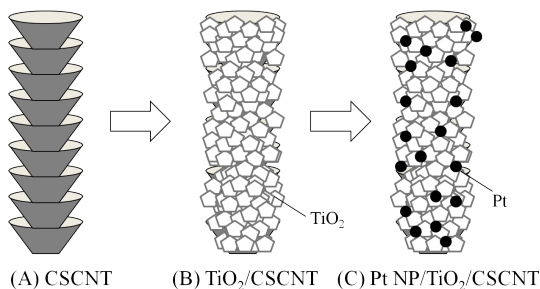


Figure 8. Schematic description of (A) CSCNT, (B) TiO₂/CSCNT and (C) Pt NP/TiO₂/CSCNT.

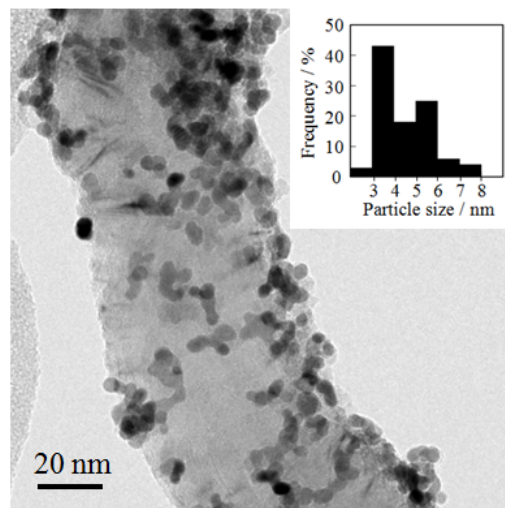


Figure 9. TEM Image of Pt/TiO₂/CSCNT and histogram of Pt nanoparticles on TiO₂/CSCNT.

ために、カップを重ねたような形状を有するカップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)のグラフェンエッジ部位を多く有する形状を利用し TiO₂ をコーティングした。さらに、その TiO₂ を担持体として使用することにより、選択的に Pt を光析出させて Pt/TiO₂/CSCNT を合成し(Fig. 8), その後、鉛(Pb)を選択的に Pt NPs と反応させることで、PtPb/TiO₂/CSCNT を合成した。従来の Pt/CB より優れた触媒活性が得られることを見出した。

Fig. 9 に合成した Pt/TiO₂/CSCNT の TEM 像およびその粒子径分布を示す。光電着法を用いて合成した Pt NPs は直径約 4~5 nm で担持体上に高分散で担持しており、その平均粒子径は 4.54 nm であった。Fig. 10 に 0.1 M HClO₄ 溶液中 100 cycle の電気化学処理後の ORR に関するボルタモグラムを示す。Pt/TiO₂/CSCNT (b)と Pt/CB (c)を比較すると、Pt/TiO₂/CSCNT の方が僅かに ORR 活性の向上を示した。さらに、Pt/TiO₂/CSCNT と PtPb/TiO₂/CSCNT (a)を比較すると、PtPb/TiO₂/CSCNT が Pt/TiO₂/CSCNT よりも高い ORR 活性を示し、

還元開始電圧が高電圧側にシフトすることが確認された。一方、PtPb/TiO₂(e)は、低い ORR 活性を示した。これは、TiO₂が持つ金属酸化物由来の高い電気抵抗によって電流

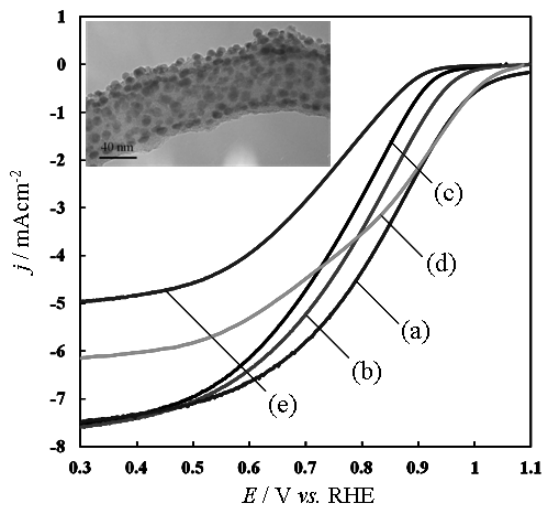


Figure 10. Voltammograms for ORR with (a) PtPb/TiO₂/CSCNT, (b) Pt/TiO₂/CSCNT, (c) Pt/CB, (d) PtPb/CB, (e) PtPb/TiO₂ in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution at the electrode rotation speed of 1600 rpm. Inset: TEM image of PtPb/TiO₂/CSCNT.

値が低下したためである。PtPb/CB (d)からは、ORR 活性の低下を確認した。これは、電気化学処理によって PtPb/CB の表面から Pb が溶解したことによる触媒の劣化である。一方、TiO₂/CSCNT を担持体として使用した(a)では、ORR 活性の低下が確認されず、高い ORR 活性を維持している。このことから、TiO₂上に担持する PtPb NPs は高電位における耐久性の向上が確認できた。以上のことから CSCNT における TiO₂のコーティング及び Pt 粒子の担持や PtPb の合成によって、ORR 活性と高電位に対する耐久性の向上を明らかにした^{21,22}。

5. 酸化チタン担持 Pt 系合金触媒を用いた ORR 特性の向上

近年、Pt触媒の効率的な利用法としてPt

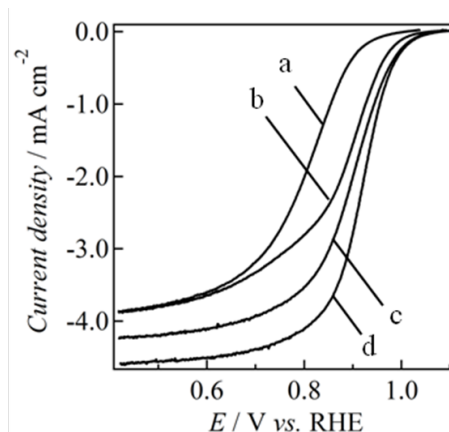


Figure 11. ORR voltammograms (in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution) obtained with (a) as-prepared PtCu/CB and dealloyed PtCu/CB with (b) 25, (c) 50 and (d) 100 potential cycles.

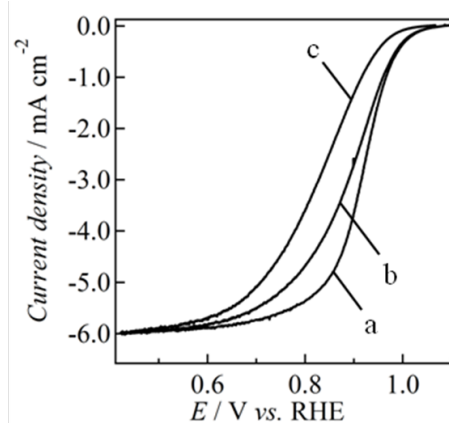


Figure 12. ORR voltammograms (in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution) obtained with dealloyed (a) PtCu/CB, (b) PtPb/CB and (c) PtNi/CB.

系合金に脱合金化処理を施すことにより形成するナノポーラスPtの電極触媒としての適用が検討されている。この処理に用いるPt系合金を変えることによって、様々なPt表面構造を有するポーラス触媒を形成することで、その中から特徴的な触媒活性を示す材料を見出すことができると考えられる。我々は、PtPb, PtCu, PtNi金属間化合物NPsを電気化学的に脱合金化することにより、どのように触媒活性が変化するかを検討し、

脱合金化に適した触媒の選択を行った。また、合成した脱合金化触媒のTiO₂担持による触媒活性の向上についても検討した。

金属間化合物の合成は、例えば、PtCu/CB, PtCu/TiO₂の場合、THF 中で CB または TiO₂ と Pt の前駆体(Pt(COD)Cl₂)と Cu の前駆体(C₁₀H₁₄CuO₄) を混合し、Lithium triethylborohydride で還元処理を行った。脱合金化処理は、0.1 M HClO₄ 水溶液中で -0.2-+1.2 V (vs. RHE)の範囲で NPs/CB あるいは NPs/TiO₂を固定した電極の電位サイクル操作を繰り返すことによって行った。

Fig.11に未処理および脱合金化処理のために25, 50, 100電位サイクルを行った後のPtCu/CB電極を用いたORRに関するボルタモグラムの示す。サイクルを重ねるに従い、ボルタモグラムが正電位側へシフトしており、脱合金化処理によってORR触媒活性が向上することが確認できた。PtCu, PtPb,

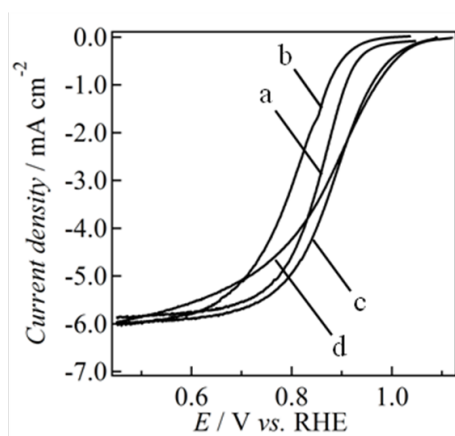


Figure 13. ORR voltammograms (in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution) obtained with (a) Pt/CB, (b) Pt/TiO₂, (c) dealloyed- PtCu/CB and (d) PtCu/TiO₂.

PtNi 触媒を用いて100サイクルの脱合金化処理後のORR触媒活性を比較したものをFig.12に示す。最も良い触媒活性を示したものはPtCu/CBであり、その触媒活性はPt/CBより優れたものとなった。最も触媒活

性を示したPtCuをTiO₂に担持して触媒活性を比較した場合(Fig.13), TiO₂担持体の電子伝導性が低いため、ボルタモグラムはPt, PtCuの両方においてCBの場合より、触媒特性が劣るが、Pt NPsと脱合金化処理されたPtCu NPs間の触媒活性の違いがCB担持の場合とTiO₂担持の場合の比較した場合、明

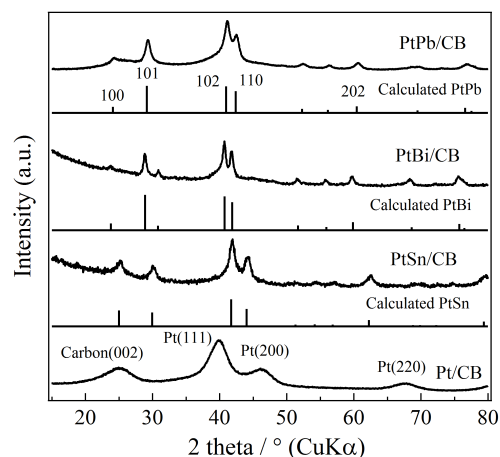


Figure 14. pXRD profiles of PtPb/CB, PtBi/CB, PtSn/CB and Pt/CB.

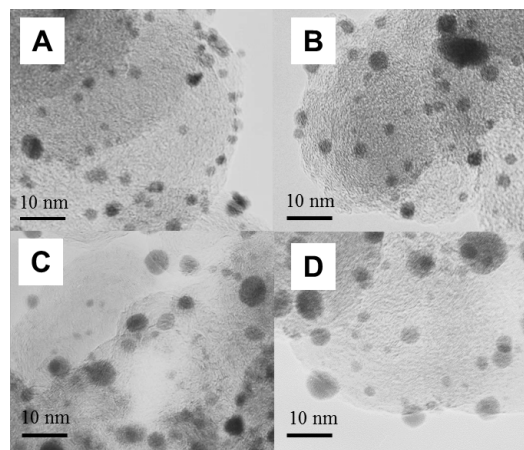


Figure 15. TEM images of (A) Pt/CB, (B) PtPb/CB, (C) PtBi/CB and (D) PtSn/CB.

らかにTiO₂において促進化度合いが大きくなっており、脱合金化触媒において担持体の効果が確認できた²³。

6. マイクロ波ポリオール2段階法を用いて調製したPt系金属間化合物の電極触媒

特性

ダイレクト型燃料電池の酸化反应用電極触媒として Pt 系金属間化合物 NPs は Pt を上回る触媒活性を示すことが知られている²⁴。しかし、不活性雰囲気下での強力な還元剤による合成が必要であるため、大規模な使用を考慮するうえでは簡便な合成法が求められる。本研究では大気中かつ短時間での合成が可能なマイクロ波を用いたポリオール法により Pt 系金属間化合物の合成を行い、電極触媒活性の評価を行った。

当該材料の合成はすべて大気中で行いマイクロ波ポリオール法を用いて行った。Ethylene Glycol を還元剤と溶媒として使用し、Pt/CB 触媒と Pb の前駆体 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、Sn の前駆体 (SnCl_4) 及び Bi の前駆体 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) をそれぞれ混合させ、マイクロ波を照射することによって PtPb/CB, PtBi/CB, PtSn/CB を得た。合成した触媒について、0.1 M KOH 水溶液中でのメタノール、エタノールの酸化反応に関する触媒活性を回転電極ボルタンメトリーにより評価した。

Fig. 14 にマイクロ波ポリオール法を用いて合成を行ったそれぞれの触媒に関する X 線回折図形を示す。PtPb/CB、PtBi/CB 及び PtSn/CB 触媒に関してそれぞれの標準ピークと完全に一致しており、Pt のピークが観

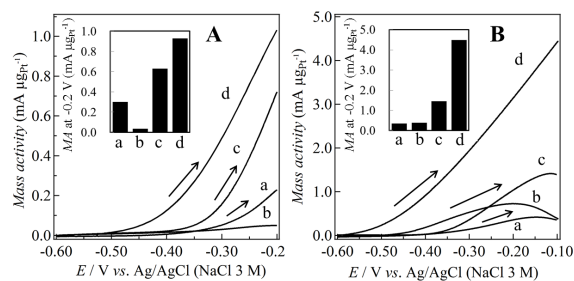


Figure 16. Voltammograms for (A) methanol and (B) ethanol oxidations on (a) Pt/CB, (b) PtSn/CB, (c) PtBi/CB and (d) PtPb/CB. Potential scan rate: 10 mVs^{-1} , electrode rotation rate: 2000 rpm.

察されないことから目的物が得られたことが確認できた。Fig. 15 に合成した触媒の TEM 像を示す。カーボンブラック上に触媒 NPs が分散しているのが観察され、また合成後は第二元素がそれぞれ Pt NPs に添加されることによる粒子径の増加が観察された。Fig. 16 に Pt/CB と PtBi/CB 及び PtSn/CB によるメタノール及びエタノールの酸化反応に関するボルタモグラムを示す。メタノール(A)、エタノール(B)の酸化反応に関して PtBi/CB、PtPb/CB 触媒は Pt 単体の触媒活性をはるかに上回る触媒活性を示した。これは Pt 触媒に第二元素が導入され金属間化合物化されたことによる結晶構造の変化に起因していると考えられ、Pt-Pt 結合間の伸張が生じ、CO 被毒への耐性が向上したためだと考察した。

7. 新規パラジウム(Pd)系金属間化合物電極触媒の創製

固体高分子形燃料電池はその作動温度の低さ故に高活性な金属触媒を両極共に使用する必要がある、触媒として Pt が多用されている。しかし、Pt の埋蔵量は極めて少なく、燃料電池の普及のために Pt を大幅に削

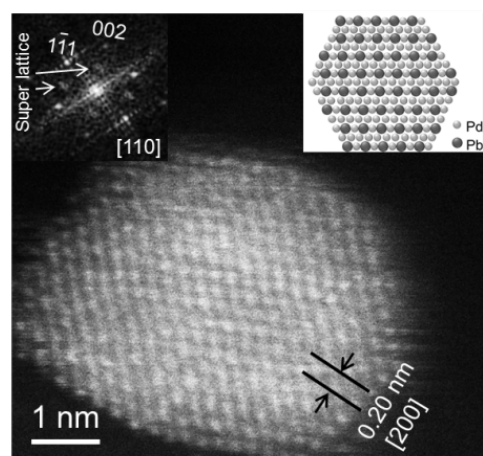


Figure 17. Atomic resolution HAADF-STEM image of $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{CB}$. Inset: (left) FFT patterns obtained from the HAADF-TEM images and (right) cross sectional image of Pd_3Pb at 110.

減するもしくはPtフリーな触媒の開発が必要である。Ptと同じ8属金属であるPdはPtと比較して安価な金属であり、豊富な資源量、またダイレクトギ酸電池におけるギ酸の酸化反応においてはPtを上回る触媒特性が発現されることから^{25,26}、Ptの代替触媒として注目されている。しかし、Pd自体の触媒能を向上させるとともに、酸化反応時に生成するCO被毒を低減させる必要がある。一方で、我々はPtの触媒活性を向上させるために異種金属を添加し、金属間化合物(またはコアシェル)を形成することによって、Ptの質量活性を上げる手法を数多く提案してきた¹⁸。とくにPbを第二元素とした金属間化合物PtPbはPt単体と比較して非常に高い触媒特性が得られている。これは、Ptとの反応により、Ptの結晶構造や電子状態が修飾されることによって触媒活性が向上していると考えられることができる。本研究ではこれらの先行研究を軸にPdとPbを金属間化合物化する手法を検討することによって、電極触媒活性の向上を図った。

合成した電極触媒Pd₃Pb NPs/CBの粉末X線回折図形では、PbがPdに均一に固溶していることに起因する低角側へのピークシ

フトが観察された。これはPdよりも原子半径が大きいPbが添加されたことによって、結晶格子が膨張していることに起因している。さらにPd₃Pbの場合においてはPdのfcc構造からCu₃Au構造に変化したことによる超格子ピークが観察されていた。Fig. 17に原子レベルの分解能で撮影したPd₃Pb NPのHigh-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy: HAADF-STEM像を示す。一つの粒子内に原子が規則性を有して配列しているのが観察されている。原子像から得られるFast Fourier Transform (FFT) パターンではfcc構造に由来する200および111面のスポット以外に100および110の超格子反射に由来するスポットが観察されている(Fig. 17: inset)。このことから、Pd₃PbはPdのfcc構造からPbが添加されたことによってCu₃Au構造の規則層へ転移していることが示唆された。この結果は粉末X線回折の結果と良く一致している。

Fig. 18に合成した各触媒のギ酸の酸化反応に関するボルタモグラムを示す。Ptを触媒とした場合に観察される2つのピーク(0.22および0.78 V)はギ酸がCO₂に酸化される反応による酸化ピークおよびギ酸の脱水

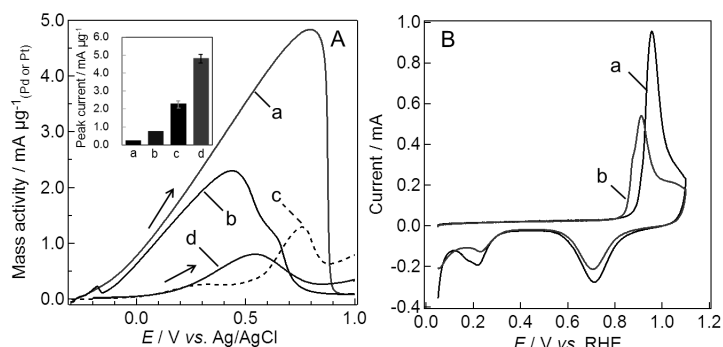


Figure 18. (A) Anodic sweep voltammograms for formic acid (FA) electrooxidation over (a) Pd₃Pb/CB, (b) Pd/CB, (c) Pt/CB and (d) Pt-Ru/CB in 0.1 M HClO₄ + 0.5 M formic acid at 1600 rpm. All the oxidation currents were normalized by weight of Pd or Pt. (B) CO-stripping voltammograms obtained with (a) Pd₃Pb/CB and (b) Pd/CB.

水によって生成したCOの酸化反応に関するピークである²⁷。一方でPdを触媒として使用した場合には高選択的に反応が進行していることが観察され、Ptと比較して高い触媒活性が得られた。さらにPd₃Pbにおいて、ギ酸の酸化反応に関するピーク電流値を比較すると、Ptより約10倍、Pdよりは約2倍の活性を有していた。活性向上の要因を調べるためにCOの吸着反応を行った。Pd₃PbにおいてはPdと比較して、

約 40 mV 低電位側から CO の酸化反応が進行しており、さらに CO の吸着量も大幅に減少していることが観察され、金属間化合物化した Pd₃Pb 触媒は CO の被毒が軽減されていることがわかる。

近年、CO の吸着エネルギーと触媒の価電子帯の情報(*d*-band center)には密接な係わり合いがあることがわかってきている²⁸。Fig. 19 において実験値と計算値はそれぞれ XPS および第一原理計算で求めた値である。この結果において、両方の手法を用いて算出した Pd₃Pb の *d*-band center は Pd と比較して低くなっていることがわかる。このことから、金属間化合物化することによって、Pd の電子状態が修飾され、触媒と CO の結合エネルギーが小さくなることによって、CO の吸着度合いが低下し、被毒されなくなることにより触媒活性が増大したと考えられる²⁹。

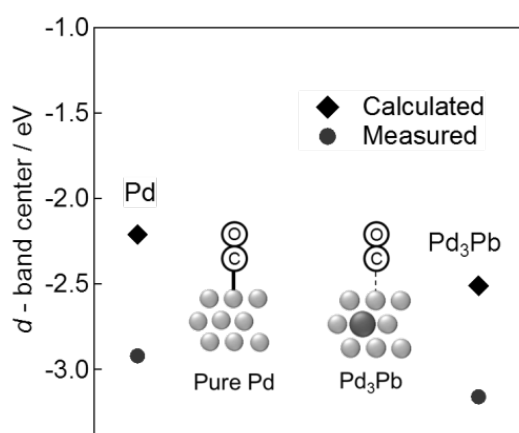


Figure 19. The *d*-band centers for Pd/CB and intermetallic Pd₃Pb/CB. The insets show schematic illustration of the CO admolecules on the Pd and intermetallic Pd₃Pb.

8. まとめ

本研究では、安定な結晶構造を有する金属間化合物を固体高分子形燃料電池のアノード、カソード触媒として用いることを提案

した。アノード反応では、PtPb-Pt₃Pb 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-Pt₃Pb はアルカリ性水溶液中においてメタノール、エ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。ORR カソード触媒においては、Pt₃Ti において合金と金属間化合物の触媒活性の比較を行ったところ、これまでアノード電極触媒において観察されていたような、金属間化合物の優位性は見られず、ORR においては、合金の方がより活性が高いことを明らかにした。さらに、触媒活性の向上を金属間化合物だけでなく、担持体と NPs 触媒の電子的な相互作用に基づく担持体効果による検討を行った結果、より高い活性が得られることが観察できた。しかし、なぜ PtPb, Pt₃Ti などの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出来れば、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。更なる金属間化合物に関する研究を深めることにより、より高い触媒活性を示す金属間化合物中の元素の組み合わせが明らかになると考える。

謝辞

本研究は、科学研究費基盤(C) 16K05945, 田中貴金属工業第14回「貴金属に関わる研究助成」、加藤科学振興会平成25年度研究助成, 加藤科学振興会平成26年度研究奨励金, 池谷科学技術振興財団.2016年研究助成によって遂行された。関係者に深く感謝致します。

参考文献

- 1) L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *CHEMPHYSICHEM*, **1**, 162-193 (2000).
- 2) B.G. Pollet, I. Staffell, J.L. Shang, *Electrochim. Acta*, **84**, 235-249 (2012).
- 3) M. Tavakkoli, N. Holmberg, R. Kronberg, H. Jiang, J. Sainio, E.I. Kauppinen, T. Kallio, K. Laasonen, *ACS Catal.*, **7**, 3121-3130 (2017).
- 4) C.-H. Cui, S.-H. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1427-1437 (2013).
- 5) M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.*, **116**, 3594-3657 (2016).
- 6) X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *J. Power Sources*, **165**, 739-756 (2007).
- 7) E. Antolini, *J. Power Sources*, **170**, 1-12 (2007).
- 8) E.C.-Rivera, D.J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T.V.-Alvarez, A.C.D. Angelo, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4043-4049 (2004).
- 9) E.C.-Rivera, Z. Gal, A.C.D. Angelo, C. Lind, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *ChemPhysChem*, **2003**, **4**, 193-199.
- 10) C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P.F. Mutolo, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **17(23)**, 5871-5876 (2005).
- 11) C. Roychowdhury, F. Matsumoto, V.B. Zeldovich, P.F. Mutolo, M. Ballesteros, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **18**, 3365-3372 (2006)..
- 12) L.R. Alden, C. Roychowdhury, F. Matsumoto, D.K. Han, V.B. Zeldovich, H.D. Abruña, Francis J. DiSalvo, *Langmuir*, **22**, 10465-10471 (2006)..
- 13) L.R. Alden, D.K. Han, F. Matsumoto, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **18(23)**, 5591-5596 (2006).
- 14) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **155(2)**, B148-B154 (2008)..
- 15) H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(16)**, 5452-5458 (2008)..
- 16) J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, *Angew Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132-2135 (2005).
- 17) V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nat. Mater.*, **6**, 241-247(2007).
- 18) T. Gunji, T. Tanabe, A.J. Jeevagan, S. Usui, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto, *J. Power Sources*, **273**, 990-998 (2014).
- 19) T. Gunji, T. Tanabe, G. Saravanan, S. Kaneko, H. Yoshikawa, Y. Matsushita, N. Sekido, Y. Xu, S. Ueda, H. Abe, F. Matsumoto, *Electrochemistry*, **83(1)**, 7-11 (2015).
- 20) X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources*, **172**, 145-154 (2007).
- 21) F. Ando, T. Gunji, H. Fujima, T. Takeda, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, *Chem Lett.*, **44(12)**, 1741-1743(2015).
- 22) F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *ECS Transactions*, **72(33)**, 53-62 (2016).
- 23) T. Gunji, K. Sasaki, A. J. Jeevagan, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, *ECS Transactions*, **66(39)**, 1-8 (2015).
- 24) T. Iwasita, *Electrochim. Acta*, **47**,

- 3663-3674 (2002).
- 25) A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 239-254 (1973).
- 26) H.-X. Zhang, C. Wang, J.-Y. Wang, J.-J. Zhai, W.-B. Cai, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6446 -6451 (2010).
- 27) Y.X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *Langmuir*, **22**, 10399-10408 (2006).
- 28) H. Abe, H. Yoshikawa, N. Umezawa, Y. Xu, G. Saravanan, V. Gubbala, T. Tanabe, R. Kodiyath, S. Ueda, N. Sekido, Y. Yamabe-Mitarai, M. Shimoda, T. Ohno, F. Matsumoto, T. Komatsu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 4879 -4887 (2015).
- 29) T. Gunji, S.H. Noh, T. Tanabe, B. Han, C.Y. Nien, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Chem. Mater.*, **129**, 2906-2913 (2017).