

## 学位論文題名

ELECTROOXIDATION OF METHANOL AND  
RELATED SUBSTANCES AS BASIC  
REACTION OF FUEL CELLS

(メタノール及び関連化合物の電解酸化—燃料電池の基礎反応)

## 学位論文内容の要旨

燃料電池は化学エネルギーを燃焼熱(エンタルピー変化)として一旦熱に変えることなしに、化学反応の自由エネルギー変化を直接電力に変換するものであり、熱機関の理論効率であるカルノー効率の制約を受けない。このためエネルギー変換効率は、原理的にはエンタルピー変化と自由エネルギー変化との比(80~100%)で決まり、熱機関よりも高い効率を期待できる利点がある。しかし現状では電極触媒の活性が不十分であるため、この利点は生かされていない。また燃料電池の研究は従来、水素を燃料とする、酸素・水素型燃料電池に注意が払われてきたが、その利用範囲は水素の運搬・貯蔵の困難さから据置型に限られている。燃料電池の特性は可搬・移動型のものとして、より大きな応用の可能性を持っていること、およびそのためには輸送・貯蔵の容易な燃料を使用する型のもものが極めて望ましいという観点から、メタノールが優れた燃料と見られて関心が持たれてきた。しかし、メタノールは反応性が低く、現在のところ十分な性能を持つ燃料電池は実現していない。本研究はメタノールやその関連有機化合物を直接用いるような燃料電池を開発するため、その系の電極触媒に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

水素の電解酸化は、それがプロトンまで酸化されて水溶液中に放出されれば實際上完結するが、メタノールのような炭素を含む物質ではそれらの部分酸化により生成したCO類似炭素質物質がCO<sub>2</sub>まで酸化されなければ反応は完結しない。そのためには、電極上の吸着酸素あるいは他の形態の酸素が供給されなければならないが、白金電極では700 mV RHE(可逆水素電極電位基準)以上の電位にならなければ水の解離による吸着酸素を生成しないことが知られており、そのことが白金のみではメタノール電解酸化に十分な活性が得られない主な理由と考えられている。

本研究ではまず電極を金属酸化物によって修飾した場合、それから格子酸素が供給されることによって触媒活性の向上が可能になるかどうかを調べた。まずいくつかの金属酸化物または混合金属酸化物でグラファイト上に担持した白金を修飾すると、電極触媒活性が大幅に向上することが観測された。特に(In+Pb)の混合酸化物が大きな効果を持ち、負荷電流をとらないときの電位(静止電位)は0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中、30°Cで95 mV RHE

程度を示した。この値は白金での 500 mV RHE 程度に較べて大幅に低く、メタノール酸化の理論電位 (30 mV RHE) に近い。しかし他方、この混合酸化物は電導性が低いため、この電極では極めて小さな電流しか取り出すことはできない。次にこの点を改善する可能性をみるため、他のいくつかの系を調べた。ただし対象とした金属酸化物の多くは酸性溶液中では不安定なので、以下の電極触媒活性測定の実験はアルカリ性溶液中で行なった(その場合の理論電位は -70 mV RHE)。中でも高い電導性を持つ perovskite 系混合酸化物に着目し、 $(La_{1-x}Sr_xCoO_3, La_{1-x}Sr_xMnO_3)$  で  $x$  の値の異なる組成のものを調べた。その結果、これらの混合酸化物修飾電極では、メタノール電解酸化に対する活性が更に大幅に向上することが認められた。なお静止電位は 0~20 mV RHE 程度であった。

このような酸化物などで修飾した系での電極触媒活性の向上を理解するモデルの一つに mediator 作用がある。例えば高位の酸化状態にある金属酸化物内の金属が反応物質を酸化しつつ自身は還元されて低位の酸化物になり、ついでそれが電解酸化により高位の酸化物に戻るといった形で目的とする酸化反応を仲介するという考えである。このモデルを検証するため、メタノールを含まない溶液中で cyclic voltammogram 観測したが、 $x$  の値を変えた種々の perovskite を用いた電極のいずれにおいても redox 波は観測されず、また ESCA 測定でもそれらの金属の酸化状態の変化は観測されなかった。即ち金属酸化物の酸化状態の変化を伴う mediator 作用、あるいはそれに伴う格子酸素の関与が高活性の原因であるというモデルは確認できなかった。他方、ESCA 観測によれば、これらの酸化物修飾電極上の Pt には 2 つの酸化状態 ( $Pt^0, Pt^{II}$ ) が存在することが示された。このことから、これらの電極の高活性の原因は Pt の酸化状態の変化による mediator 作用とそれに伴う酸素の供給に基づくもので、金属酸化物の存在がそれを助けるとするモデルが妥当であると考えられる。

上述のように、メタノール等の電解酸化が困難であることの主な理由は、中間生成物として生成する CO 類似物質による電極の被毒によることが知られている。他方、近年 CO の気相酸素酸化に対する触媒として、超微粒子金 (<10 nm) が極めて高い活性を持つこと、粒子サイズが大きくなると活性が失われること、またそのような超微粒子の粒子径を安定に保つには金属酸化物上に保持するのが有効であることが明らかにされた。従って電極系においても超微粒子金による白金の修飾が興味あるものとなる。本実験ではグラファイトに酸化鉄などを保持し、それに超微粒子金、次いで白金を付着させるという方法で電極を作成した。また反応はメタノールのみでなく CO、あるいはメタノールと CO の混合系を対象とした。その結果、この電極は CO の電解酸化に対し通常の形態の金を上回る高い電極触媒活性を持つこと、またメタノールの電解酸化に対しても高い活性を持ち、それが共存 CO によって阻害されないこと等が明らかになった。超微粒子金の持つ高い活性の原因はまだ明かでないが、以上の結果はメタノール電解酸化における高活性電極の開発に一つの重要な指針を与えるものと考えられる。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 延 与 三知夫

副査 教授 喜 多 英 明

副査 教授 川 崎 昌 博

副査 教授 魚 崎 浩 平

## 学位論文題名

ELECTROOXIDATION OF METHANOL AND RELATED SUBSTANCES AS BASIC  
REACTIONS OF FUEL CELLS

(メタノール及び関連化合物の電解酸化 - 燃料電池の基礎反応)

燃料電池は化学エネルギーを燃焼熱(エンタルピー変化)として一旦熱に変えることなしに、その自由エネルギー変化を直接電力に変換するものであり、熱機関の理論効率(カルノー効率)の制約を受けないので、高い効率を期待できる利点がある。しかし現状では電極触媒の活性が不十分で、この利点は生かされていない。また現在、燃料電池の主流となっている酸素・水素型燃料電池の利用範囲は水素の運搬・貯蔵の困難さから据置型に限られているが、輸送・貯蔵の容易さからはメタノールなどが優れた燃料と見られている。他方、メタノールは反応性が低く、現在のところ十分な性能を持つ燃料電池は実現していない。本研究はメタノールやその関連化合物を直接用いるような燃料電池を開発するため、その系の電極触媒に関する基礎的な知見を得ることを目的としたものである。

メタノールなど炭素を含む物質の電解酸化は、それらの部分酸化により生成したCO類似炭素質物質がCO<sub>2</sub>まで酸化されなければ反応が完結しない。そのためには、電極上の吸着酸素あるいは他の形態の酸素が供給されなければならないが、白金電極では700 mV RHE(可逆水素電極電位基準)以上の電位にならなければ水の解離による吸着酸素を生成しないことが知られており、そのことが白金のみではメタノール電解酸化に十分な活性が得られない主な理由と考えられている。

本研究ではまず電極を金属酸化物によって修飾した場合、その格子酸素が供給されることによって触媒活性の向上が可能になるかどうかを調べた。まずいくつかの金属酸化物ま

たは混合金属酸化物で、グラファイト上に担持した白金を修飾すると電極触媒活性が大幅に向上することが観測された。特に (In+Pb) の混合酸化物が大きな効果を持ち、静止電位は 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中、30°C で 95 mV RHE 程度を示した。この値は白金での 500 mV RHE 程度に較べて大幅に低く、メタノール酸化の理論電位 (30 mV RHE) に近い。しかし他方、この混合酸化物は電導性が低いため、この電極では極めて小さな電流しか取り出せない。次に高い電導性を持つ perovskite 系混合酸化物 (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>) で x の値の異なる組成のものを調べた。その結果、これらの混合酸化物修飾電極では、メタノール電解酸化に対する活性が更に大幅に向上することが認められた。

このような酸化物などで修飾した系での電極触媒活性の向上を理解するモデルの一つに mediator 作用がある。例えば高位の酸化状態にある金属酸化物内の金属が反応物質を酸化しつつ自身は還元されて低位の酸化物になり、ついでそれが電解酸化により再び高位の酸化物に戻るという形で目的とする酸化反応を仲介するという考えである。このモデルを検証するため、メタノールを含まない溶液中で cyclic voltammogram を観測した。しかし、x の値を変えた種々の perovskite を用いた電極のいづれにおいても redox 波は観測されず、また ESCA 測定でもそれらの金属の酸化状態の変化は観測されなかった。即ち金属酸化物の酸化状態の変化を伴う mediator 作用、あるいはそれに伴う格子酸素の関与が高活性の原因であるとするモデルは確認できなかった。他方、ESCA 観測から、これらの電極上の Pt には 2 つの酸化状態 (Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>II</sup>) が存在することが示された。このことから、これらの電極の高活性の原因は Pt の酸化状態の変化による mediator 作用とそれに伴う酸素の供給に基づくもので、金属酸化物の存在がそれを助けるとするモデルが妥当であると考えられた。

上述のように、メタノール等の電解酸化が困難であることの原因は、中間生成物としての CO 類似物質による電極の被毒によることが知られている。他方、近年、CO の気相酸素酸化に対する触媒として、超微粒子金 (径 < 10 nm) が極めて高い活性を持つこと、粒子サイズが大きくなると活性が失われること、またそのような超微粒子の粒子径を安定に保つには金属酸化物上に保持するのが有効であることが知られ、電極系においても超微粒子金による白金の修飾が興味あるものとなった。本実験ではグラファイトに酸化鉄などを保持し、それに超微粒子金と白金を付着させる方法で電極を作成し、メタノール、CO、更にはメタノールと CO の混合系での反応を調べた。その結果、CO の電解酸化に対し通常の形態の金もある活性を持つが、この電極はそれを上回る高い電極触媒活性を持つこと、またメタノールの電解酸化に対しても高い活性を持ち、それが共存 CO によって阻害されないこと等が明らかになった。超微粒子金の持つ高い活性の原因はまだ明かでないが、以上の結果はメタノール電解酸化における高活性電極の開発に一つの重要な指針を与えるものと考えられる。