

メタノールと酸素共存下における Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極の反応選択性

Oxidation and Reduction Selectivity at Pt-Ru-C Sputtered Electrodes in the Presence of Methanol and Oxygen

高橋 勇太^{*1}、白仁田 沙代子^{*1}、梅田 実^{*1}

Yuta Takahashi^{*1}, Sayoko Shironita^{*1}, Minoru Umeda^{*1}

^{*1}長岡技術科学大学大学院工学研究科物質・材料系

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology

概要：我々はこれまで、直接メタノール形燃料電池として用いる Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極のメタノール酸化活性がメタノールと酸素共存下で向上することを見出してきた。本研究では、Pt-Ru-C において同時スパッタリング条件を変えることで、メタノールと酸素共存下におけるメタノール酸化反応および酸素還元反応のそれぞれの反応選択性が制御可能であることを見出した。スパッタリング条件である高周波電源出力および Ar ガス圧力を変更した Pt-Ru-C 電極を作製し、SEM-EDX および XRD によりキャラクタリゼーションを行った結果、電気化学特性と電極中の Pt-Ru 合金化度が反応選択性の発現に寄与することを見出したので報告する。

Abstract: We investigated the reaction selectivity for a methanol oxidation reaction and an oxygen reduction reaction at Pt-Ru-C co-sputtered electrodes in the presence of methanol and oxygen. The Pt-Ru-C electrodes were prepared by changing the preparation conditions of RF power and Ar gas pressure using a co-sputtered technique. The prepared electrodes were characterized by SEM-EDX, XRD, and electrochemical measurements. Each Pt-Ru-C electrodes at low RF power and low Ar gas pressure show methanol oxidation selectivity and oxygen reduction selectivity, respectively. It is found that the alloy degree of Pt-Ru well explains these reaction selectivity.

Key Words: Pt-Ru-C co-sputtered electrodes, Methanol oxidation selectivity, Oxygen reduction selectivity

1. はじめに

小型で軽量の直接メタノール形燃料電池 (DMFC) は、携帯機器用バッテリーとしての利用が期待されている。しかし、DMFC では供給されたメタノールや酸素がそれぞれにクロスオーバーおよびクロスリークしてしまい、発電性能が低下する^{1) - 3)}。これは、電極触媒として使用されている Pt や Pt 合金 (例えば Pt-Ru 合金) 上でメタノール酸化と酸素還元との競争反応が起こることに起因する。この問題の解決策としては、メタノールや酸素を透過させない電解質膜やメタノール酸化反応および酸素還元反応のみに活性を示す選択性を有する電極触媒の開発が必要である^{4), 5)}。反応選択性を有する電極触媒が出来ると、DMFC をより小型・軽量にした混合反応物燃料電池 (MRFC)^{5) - 8)} の実用化が期待できるようになる。

これまで我々は、同時スパッタリング法を用いることで、メタノールおよび酸素共存下でもメタノール酸化活性が低

下しないアノード触媒の作製に成功している^{9) - 12)}。特定の組成を有する Pt-Ru-C 電極は、酸素がない場合に比べ、酸素が存在する方が、メタノール酸化反応活性が高くなることを見出した。さらに、その後 Pt-Ru-C 電極がメタノールと酸素共存下で酸素還元反応にも選択性を持つ場合があることがわかった。この知見は DMFC や MRFC の実用化に有用であり、本研究ではメタノールと酸素共存下におけるメタノール酸化反応選択性および酸素還元反応選択性を制御する方法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極の作製

スパッタリング法により Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極を作製した。スパッタリング基板として Au フラグ電極 (直径 8 mm、厚さ 0.3 mm : 田中貴金属工業) およびカバーガラス (18×18 mm) を用いた。Au フラグ電極基

板はスパッタリング前にアセトンおよび Milli-Q 水で洗浄した。スパッタリングターゲットは Pt+Ru ターゲット ($2.5 \times 10 \text{ cm}^2$, Pt:Ru 面積比 = 1:1) と C ターゲット ($2.5 \times 10 \text{ cm}^2$) を複合したターゲットを用いた。ターゲット金属の面積比は (Pt+Ru):C = 10:2 に設定した。

Au フラグ金属基板、カバーガラスおよびスパッタリングターゲットをスパッタリング装置の真空チャンバー内に設置した。その後、 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下になるまで真空排気した。続いて、99.999% の Ar ガスをチャンバーに導入し、30 分間スパッタリングを行った。Ar ガス圧および高周波 (RF) 電源出力は 0.4~5 Pa (この際、RF 電源出力は 100 W 固定)、30~195 W (この際、Ar ガス圧は 3 Pa 固定) とした。

2.2 Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極のキャラクタリゼーション

作製した Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極のキャラクタリゼーションは走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX: JSM-6060 A、日本電子)、および X 線回折 (XRD: LabX XRD-6100、島津製作所) 測定により行った。SEM-EDX の測定条件は加速電圧 15 kV、倍率 1000 倍とした。XRD 測定は測定範囲を $2\theta = 10 \sim 90 \text{ degree}$ とした。X 線源は $\text{CuK}\alpha$ 、管電流は 30 mA、管電圧は 40 kV で行った。

2.3 電気化学測定

作製した Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極 (幾何学面積 0.264 cm^2) の電気化学特性は図 1 に示す三電極セルを用いて測定した。Pt 線を対極、 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 電極を参照極とした。測定後に電極電位は RHE に換算した。作用極である Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極は、測定前に Ar ガス飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で繰り返し電位掃引してクリーニングした (掃引速度: 100 mV s^{-1} 、掃引範囲:

$0.05 \sim 0.75 \text{ V vs. RHE}$ 、掃引回数: 100 サイクル)。この電極を用いてメタノールと酸素共存下のボルタモグラムを酸素飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol dm}^{-3}$ メタノール中で測定した (掃引速度: 10 mV s^{-1})。また、比較のために、メタノール酸化のボルタモグラム測定を Ar ガスで飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 中で行った。最後に、酸素還元ของボルタモグラムを酸素飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で測定した。

3. 結果と考察

3.1 Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極のキャラクタリゼーション

作製した Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極の組成を調べるため SEM-EDX 測定を行った。結果を図 2 に示す。図 2 に示した番号は表 1 の Pt-Ru-C サンプル番号と対応している。この結果から本実験で得られた Pt-Ru-C 同時スパッタリング触媒が Pt を 50~60 at%、Ru を 30~40 at%、そして C を数 at% 有することがわかる。

作製した Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極の結晶構造を推定するために XRD 測定を行った。図 3 は比較のために作製した電極と、RF 電源出力と Ar ガス圧を変えた Pt-Ru-C 電極の XRD パターンの例であり、Pt (111) のピーク位置とそのシフト量を表 1 に示す。Pt 電極の XRD パターンは Pt (111) 由来の強度の大きなピークを有し、Pt-Ru-C 電極は出力や圧力を変化させても Pt とほぼ同位置に (111) 由来の回折ピークが現れている。また $2\theta = 46 \text{ degree}$ および 67 degree 付近にもピークが確認できる。これらのピークは作製した Pt-Ru-C 触媒が面心立方構造 (FCC) を持っていることを示唆する。また Pt-Ru-C 電極の Pt (111) ピークは、いずれも Pt 電極より高角度側へシフトしており、これは Ru 原子が Pt 格子内に取

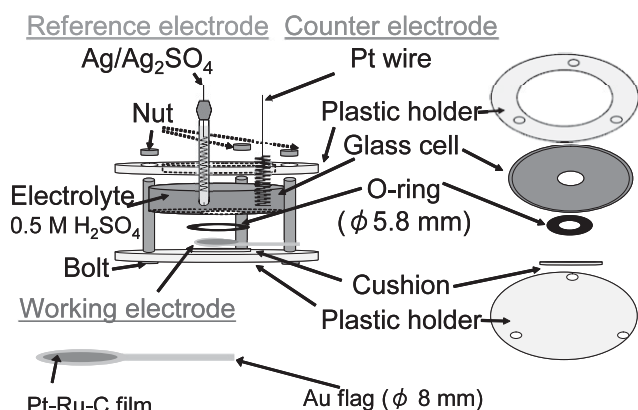


図 1 三電極式電気化学測定セル

Fig. 1 Schematic of the three-electrode electrochemical cell.

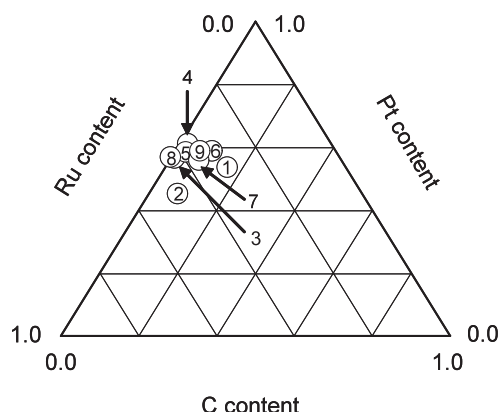


図 2 作製した Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極の組成比

Fig. 2 Component ratio of Pt-Ru-C sputtered electrodes.

表1 Pt-Ru-C電極作製時のスパッタリング条件とXRD測定から得られたPt (111) ピーク位置

Table 1 Sputtering conditions (RF power and Ar gas pressure) used for preparing Pt-Ru-C electrodes and results of XRD measurement.

No.	RF / W	Ar gas pressure/Pa	Peak position of Pt (111) /degree	Pt (111) peak shift /degree
1	30	3	40.25	0.54
2	50	3	40.60	0.89
3	100	3	40.16	0.45
4	150	3	40.21	0.50
5	195	3	40.06	0.35
6	100	0.4	40.26	0.55
7	100	0.8	40.27	0.56
8	100	2	40.17	0.46
9	100	5	40.29	0.58

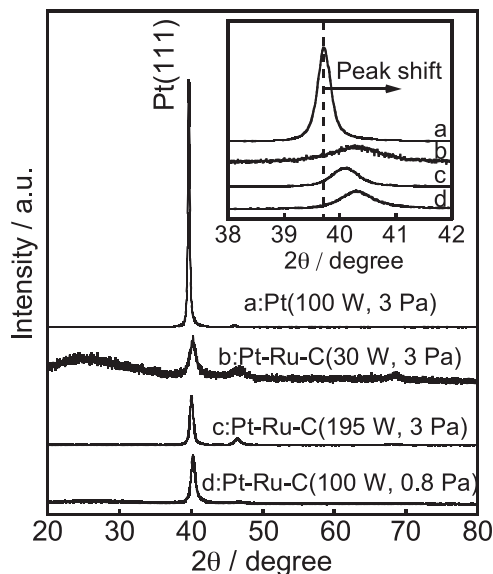


図3 XRDパターン (a) 100 W, 3 Paで作製したPt電極、(b) 30 W, 3 Pa (c) 195 W, 3 Pa (d) 100 W, 0.8 Paで作製したPt-Ru-C電極

Fig. 3 XRD patterns of (a) Pt electrode prepared at 100 W, 3 Pa and Pt-Ru-C electrodes prepared at (b) 30 W, 3 Pa, (c) 195 W, 3 Pa, and (d) 100 W, 0.8 Pa.

り込まれ合金化しており、面間隔が狭まったことに由来する¹³⁾。

3.2 メタノール酸化および酸素還元特性

メタノール酸化反応および酸素還元反応を行った結果、典型的な反応選択性を有したボルタモグラムの図4に示す。これらの結果はスパッタリング条件であるRF電源出力とArガス圧を指定することで、それぞれの反応選択性をもつ電極を作り分けることが出来ることを示唆する。

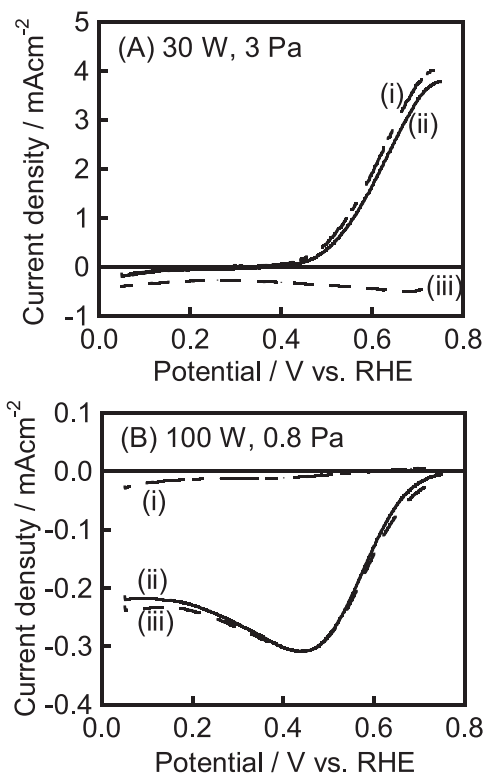


図4 (i) N₂飽和した0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 1 mol dm⁻³ CH₃OH溶液、(ii) O₂飽和した0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 1 mol dm⁻³ CH₃OH溶液、および(iii) O₂飽和した0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄溶液中でのPt-Ru-C電極(A: 30 W, 3 Pa, B: 100 W, 0.8 Pa)のリニアスイープボルタモグラム: 掃引速度10 mV s⁻¹

Fig. 4 Linear sweep voltammograms at Pt-Ru-C (A: 30 W, 3 Pa, B: 100 W, 0.8 Pa) (i) in N₂-saturated 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 1 mol dm⁻³ CH₃OH solution, (ii) in O₂-saturated 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 1 mol dm⁻³ CH₃OH solution, and (iii) in O₂-saturated 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

RF電源出力が30 W、Arガス圧が3 Paのスパッタリング条件では、Ar雰囲気下のメタノール酸化のボルタモグラム(i)と酸素共存下でのメタノール酸化のボルタモグラム(ii)が類似していることがわかる(図4(A))。これに対し、スパッタリング条件がRF電源出力100 W、Arガス圧2 Paの場合、Ar雰囲気下でのメタノール酸化電流はほとんど観測されず、メタノールと酸素共存下のボルタモグラム(ii)は、酸素還元反応のボルタモグラム(iii)とほぼ一致している(図4(B))。これらの結果から、スパッタリング条件は、メタノール酸化反応と酸素還元反応のそれぞれの反応選択性に大きく寄与していることがわかる。

次に、反応選択性に及ぼすスパッタリング条件の影響を定量的に評価する。それぞれのボルタモグラムから、Ar雰囲気下におけるメタノール酸化反応に要した電荷量を(Q_i)、メタノールと酸素共存下におけるメタノール酸化反応に要した電荷量を(Q_{ii})、メタノールと酸素共存下における酸素還元反応に要した電荷量を(Q'_{iii})、最後に酸素

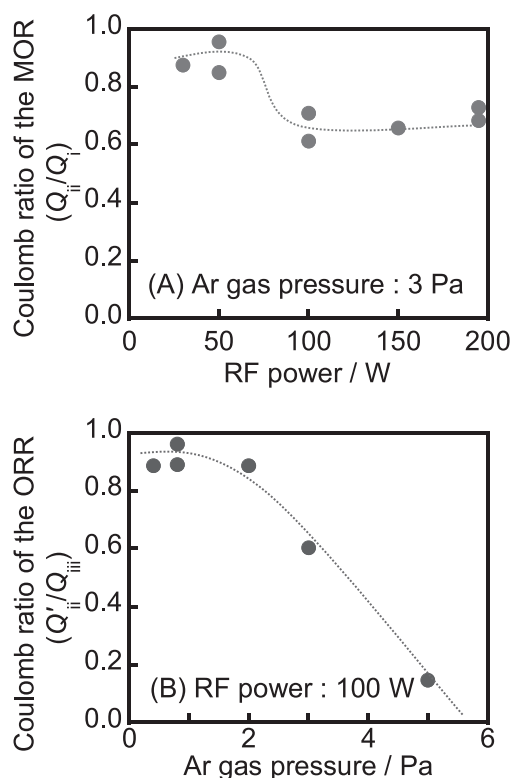


図5 (A)メタノール酸化の電荷量比(Q_{ii}/Q_i)とRF電源出力の関係、(B)酸素還元電荷量比(Q'_{ii}/Q_{iii})とArガス圧力の関係
Fig. 5 (A) Relationship between the charge amount ratio of methanol oxidation (Q_{ii}/Q_i) and RF power. (B) Relationship between the charge amount ratio of oxygen reduction (Q'_{ii}/Q_{iii}) and Ar gas pressure.

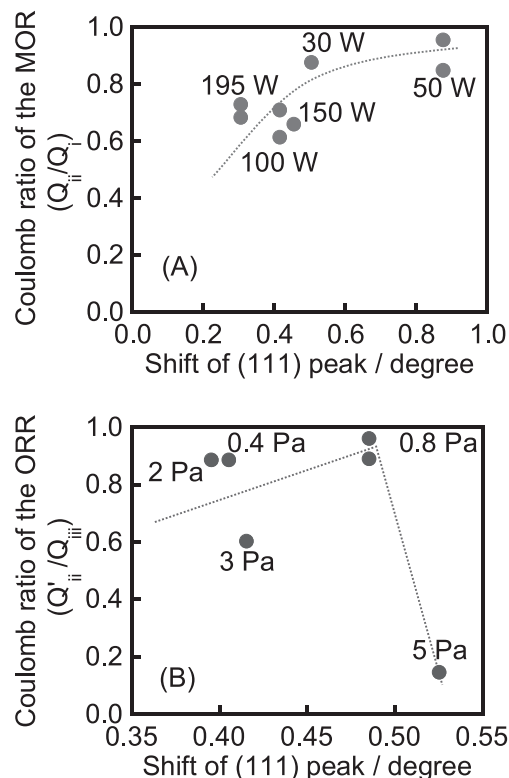


図6 (A)メタノール酸化の電荷量比(Q_{ii}/Q_i)および(B)酸素還元電荷量比(Q'_{ii}/Q_{iii})とXRD測定から得られたPt(111)のピークシフトとの関係
Fig. 6 Relationship between (A) the charge amount ratio of methanol oxidation (Q_{ii}/Q_i) or (B) the charge amount ratio of oxygen reduction (Q'_{ii}/Q_{iii}) and shift of (111) XRD peak.

還元反応に要した電荷量を(Q_{iii})と定義する。Ar 雰囲気下におけるメタノール酸化反応の電荷量に対するメタノールと酸素共存下におけるメタノール酸化反応の電荷量比率(Q_{ii}/Q_i)をRF電源出力に対して図5(A)にプロットし、補助線にその傾向を示した。RF電源出力が50 W以下(Arガス圧: 3 Pa)において、電荷量比率 Q_{ii}/Q_i は1に近い値を示している。これは酸素が共存した場合でも、メタノール酸化活性が落ちていないことを意味し、メタノール酸化反応に対して選択性があるといえる。RF電源出力が50 Wよりも大きくなると、メタノール酸化反応の選択性が低下していることがわかる。

次に、酸素雰囲気下における酸素還元電荷量に対するメタノールと酸素共存下の還元電荷量比率(Q'_{ii}/Q_{iii})とArガス圧の関係を図5(B)にプロットする。Arガス圧が0.4~2 Pa(RF電源出力: 100 W)のとき Q'_{ii}/Q_{iii} は1に近い値となっており、酸素還元反応の選択性は低Arガス圧で発現することがわかる。

3.3 反応選択性要因の検討

Pt-Ru-C 同時スパッタリング電極のメタノール酸化選

択性と酸素還元選択性のどちらが発現するかについては、図2と表1の結果からPt-Ru-C電極の原子組成は大きく影響していないと考えられる。Pt-Ru-C電極のメタノール酸化反応選択性および酸素還元反応選択性とその結晶構造の関係を確認するために、図6の(A)(B)に Q_{ii}/Q_i と Q'_{ii}/Q_{iii} をXRD測定により得られたPt(111)ピークシフト(表1)に対してプロットした。図6(A)より、メタノール酸化反応選択性はPt(111)ピークが0.5 degree以上にシフトすることで選択性が向上し、対して酸素還元反応選択性はシフト幅が0.5 degreeを超えると急激に低下することがわかる。PtとRuが合金化するとPt(111)のピークが高角度側にシフトすることが知られており¹³⁾、この知見からメタノール酸化選択性が高いPt-Ru-C同時スパッタリング電極はPtとRuが良く合金化していると考えられる。Pt-Ru合金のメタノール酸化反応はバイファンクショナル機構¹⁴⁾に基づいて説明できる。PtとRuが良く合金化することで電極上のPt原子の隣にRu原子が存在する割合が多くなり、メタノール酸化反応に使用されるサイトが増加したためにメタノール酸化活性が向上したと考えられる。

一方、Pt (111) ピークのシフトが0.5 degreeを超えた際に見られる急激な酸素還元選択性低下はPtおよびRuの合金化により電極上でPt原子の隣にRu原子が存在する割合が高くなり、酸素還元反応に有効なPtのペアサイト¹⁵⁾の数が減少するためだと考えられる。しかしながら、ピークシフト量の小さい範囲における緩やかな酸素還元選択性向上を説明するためにはさらなる研究と検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、スパッタリング条件を制御してPt-Ru-Cスパッタリング電極を作製した。得られた電極は、メタノールと酸素が共存した場合、スパッタリング条件により、メタノール酸化反応選択性または酸素還元反応選択性を有することがわかった。それぞれの反応選択性の発現には、XRD測定によりPt-Ruの合金化度が影響していることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、科研費JSPS(24350091)の助成を受けたものである。サンプルの作製においてご助力頂いた富山大学水素同位体科学研究センターに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) W. Vielstich, V.A. Paganin, F.H.B. Lima, E.A. Ticianelli : Nonelectrochemical pathway of methanol oxidation at a platinum-catalyzed oxygen gas diffusion electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A502 (2001)
- 2) L. Colmenares, E. Guerrini, Z.Jusys, K.S. Nagabhushana, E. Dinjus, S. Behrens, W. Habicht, H. Bonnemann, R.J. Behm : Activity selectivity, and methanol tolerance of novel carbon-supported Pt and Pt₃Me (Me=Ni, Co) cathode catalyst, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**, 1413 (2007)
- 3) G.C. Lamy, C. Coutanceau, N.A. Vante : Methanol-tolerant cathode catalysts for DMFC, in : H. Liu, J. Zhang (Eds.), *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009 (Ch. 7)
- 4) T. Sakai, S. Shironita, M. Inoue, M. Umeda : Current-potential curves at powder catalyst-packed porous microelectrode in the presence of both methanol and oxygen, *Electrochemistry*, **79**, 349 (2011)
- 5) S. Calabrese Barton, T. Patterson, E. Wang, T.F. Fuller, A.C. West : Mixed-reactant, strip-cell direct

- methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **96**, 329-36 (2001)
- 6) K. Shukla, R.K. Raman, K. Scott : Advances in mixed-reactant fuel cells, *Fuel Cells*, **5** (4), 436-447 (2005)
- 7) D.C. Papageorgopoulos, F. Liu, O. Conrad : A study of Rh_xSy/C and Ru_xSey/C as methanol-tolerant oxygen reduction catalysts for mixed-reactant fuel cell applications, *Electrochimica Acta*, **52**, 4982 (2007)
- 8) R. Kothandaraman, W. Deng, M. Sorkin, A. Kaufman, H.F. Gibbard, S. Calabrese Barton : Methanol anode modified by semipermeable membrane for mixed-feed direct methanol fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, B865 (2008)
- 9) Y. Matsumoto, K. Horii, K. Nagai, M. Umeda, Y. Usui, S. Tanaka : Methanol oxidation at Pt-Ru-C ternary electrode prepared by co-sputtering technique, *ECS Transactions*, **12** (1), 215-220 (2008)
- 10) M. Umeda, H. Ojima, M. Mohamedi, I. Uchida : Methanol electrooxidation at Pt-Ru-W sputter deposited on Au substrate, *Journal of Power Sources*, **136**, 10 (2004)
- 11) M. Umeda, H. Sugii, I. Uchida : Alcohol electrooxidation at Pt and Pt-Ru sputtered electrodes under elevated temperature and pressurized conditions, *Journal of Power Sources*, **179**, 489 (2008)
- 12) M. Umeda, K. Nagai, M. Shibamine, M. Inoue : Methanol oxidation enhanced by the presence of O₂ at novel Pt-C co-sputtered electrode, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 7041 (2010)
- 13) L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, S. Turtu : H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 325-334 (2001)
- 14) M. Watanabe, S. Motoo : Electrocatalysis by ad-atoms. II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial*, **60**, 267-273 (1975)
- 15) N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, M. Watanabe : Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni alloy electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 5836-5841 (2005)