

COまたはCO/H₂を燃料とするためのアノード触媒の開発

山崎真一・五百蔵勉

独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

Anode catalysts for the use of CO and CO/H₂ as fuels

Shin-ichi Yamazaki and Tsutomu Ioroi

Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

Abstract: Rh porphyrin catalysts, which can oxidize CO at low overpotentials, were developed for the use of CO and CO-contaminated hydrogen gas (CO/H₂) as fuels for proton exchange membrane fuel cells. The CO oxidation activity significantly depended on the structure of porphyrin ligands, and the best catalyst catalyzed CO electro-oxidation even below 0.05 V at 60 °C. A membrane electrode assembly that contains a Rh porphyrin as an anode catalyst generated considerable electricity when pure CO is supplied as a fuel. A combined catalyst of Rh porphyrin and Pt-Ru catalysts exhibited high activity toward CO(2 %)-contaminated H₂. CO electro-oxidation by Rh porphyrins would counteract CO poisoning of Pt-Ru catalysts.

Keywords: CO, Rh porphyrin, CO-tolerant anode, CO electro-oxidation, proton exchange membrane fuel cell

1. はじめに

定置用固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) に使われる水素は、炭化水素を水蒸気改質して作られている。しかし、この改質プロセスにおいては、目的物質である水素 (H₂) とともにCOが副生することが避けられない。COは燃料電池触媒に担持された白金 (Pt) に強く吸着するため、介在量がごくわずかでも触媒の水素酸化能を大きく低下させる。そのため、定置用PEFCにおいては、このCO被毒を防ぐための対策がいくつか施されている。例えば、定置用PEFCシステム (ENE-FARM) においてはシフト触媒とCO選択酸化触媒からなるCO除去系が備え付けられており、PEFCの前段で燃料ガス中のCO濃度は大きく下げられている。さらに、アノード触媒としてCO耐性の高いPt-Ru/C触媒を採用することで、PEFC本体もある程度のCOに耐えられるようになってきている。これらのCO被毒対策は炭化水素を燃

料とする上で非常に有効であるが、システムを複雑にし、また、燃料電池システムのコストを上昇させるという問題がある。つまり、CO被毒は定置用PEFC開発にとって依然大きな課題であり、耐CO被毒性の改善が定置用PEFCの本格普及の鍵の一つといえる。現在、この問題の解決のために、さらに活性の高い耐COアノード触媒の開発やCO除去触媒の高性能化が精力的に行われている。

我々はこのCO被毒の問題に対してやや視点を変え、COを被毒種として見るのではなく、燃料として利用するアプローチを検討してきた。つまり、COまたはCOを多く含む水素 (CO/H₂) を (改質せずに) 直接燃料とすることを目指してきた。COはPt上で電気化学的に酸化除去されにくいため被毒種となっているが、このCOを低過電圧で直接酸化できる電極触媒があれば、COは燃料電池の燃料となり得る。また、このCO酸化触媒と水素酸化触媒を複合化させることができれば、CO/H₂混合ガスを燃料として利用する燃料電池も視野に入る。

このCO酸化触媒として、我々はPt（またはその合金）以外の触媒を検討してきた。Pt系触媒を使う以上、多かれ少なかれCOに被毒されることは避け難い。全く異なった電子構造を持つ材料を使えば、Pt系電極触媒では実現できなかった反応が行える可能性がある。我々はその中でも、ロジウム (Rh) 系のポルフィリン錯体に着目してきた。本稿では、この錯体を利用したCO酸化電極触媒の開発と、それを利用したダイレクトCO燃料電池の研究、さらに当錯体とPt-Ru触媒を複合化させたCO/H₂酸化触媒の研究について述べたい。

2. ロジウムポルフィリン錯体

ロジウムポルフィリン錯体においては、中心のRh原子がポルフィリン配位子によってキレートされている。この配位結合は非常に安定で、強酸性中でも溶出することはない。これらの錯体を酸素還元触媒に使おうとする検討例はこれまでも多くみられるが、反面、電極酸化反応に使おうとする試みは相対的にかなり少ない。その中でもBaarらはロジウムテトラフェニルポルフィリン錯体を用いたCO酸化電極触媒を1980年代初頭に報告している [1]。しかし、その後、Rh系のポルフィリンを用いたCO酸化に関する研究は行われてこなかった。我々の研究では、配位子の改良と担持方法の工夫等により、低過電圧でCOを酸化できる電極触媒の開発を進めた [2-5]。

市販の配位子にRh塩を加熱還元することにより合成したロジウムポルフィリン錯体を、カーボンブラックに蒸発乾固法もしくは平衡吸着法により、カーボンブラックに担持した。蒸発乾固法での担持量は30 μmol/g_{carbon}とした。一方、平衡吸着法での担持量は20~150 μmol/g_{carbon}であった。

Rhは高価な金属であり、また、資源が偏在しているので、その使用量を極力低減することが望ましい。それに対して、上述のようにRhを錯体の一構成要素として原子単位で分散することにより、バルク金属として使うよりその使用量は大きく低減される。上記担持量の場合、触媒1 g当たりにおけるRhの使用量は20 mg以下で済むことになる。

各触媒のCO酸化活性及び水素酸化活性の評価は、回転電極 (A=0.07065 cm²) に触媒粉末 (0.02 mg) をNafion膜により固定化し、酸性溶液中において電極を回転させた条件の下で、対流ボルタンメトリー法により行った。

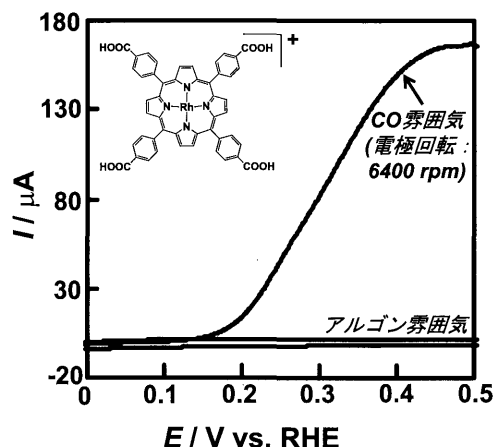


図1. ロジウムテトラキス (4-カルボキシ) フェニルポルフィリン触媒 (Rh(TCPP)/C) による電気化学的CO酸化反応 (電位掃引速度: 10 mV/s、反応溶液: 0.1 M H₂SO₄、測定温度: 25 °C)

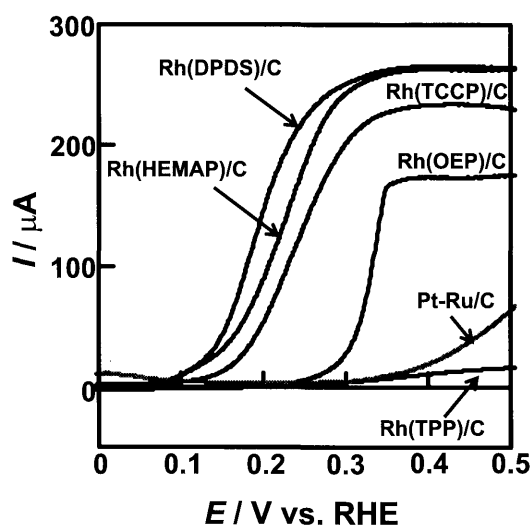
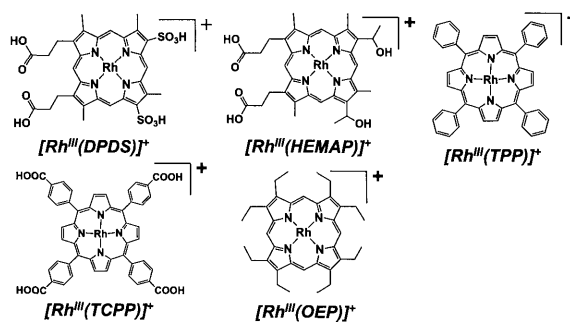


図2. (上) ロジウムポルフィリン触媒の構造、(下) による電気化学的CO酸化反応の比較 (電位掃引速度: 10 mV/s、反応溶液: 0.1 M H₂SO₄、測定温度: 25 °C、電極回転数: 6,400 rpm、雰囲気: CO)

3. ロジウムポルフィリン触媒によるCO酸化反応

図1に、蒸発乾固法により担持したロジウムテトラキス(4-カルボキシ)フェニルポルフィリンを担持したカーボン触媒 (Rh(TCPP)/C) によるCO酸化反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) を示す。COを吹き込むことにより酸化電流が増加し、COが当触媒によって電気化学的に酸化されていることがわかる。酸化電流が流れ始める電圧はこの触媒では0.15 V (可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode: RHE) 基準) に達しており、これは耐COアノード触媒として使われているPt-Ru/Cの場合 (0.3 V) よりも大幅に低い。

図2に、平衡吸着法により担持した各種ロジウムポルフィリンを担持したカーボン触媒のCO酸化活性を示す。CO酸化活性は配位子構造に顕著に依存し、適切な配位子を用いるとCO酸化過電圧が大きく低下することがわかった。傾向としては、ポルフィリン環の平面性が高く、かつ極性の置換基を持つものが、低過電圧でCO酸化活性を示した。最も活性の高いRh(DPDS)/Cの場合、25 °Cにおいて0.1 V以下で、60°Cにおいて0.05 V以下でCOを電極酸化できることがわかった。この電位領域は定置用燃料電池のアノード電位に近く、わずかな過電圧を加えるだけでCOを電気化学的に酸化できることを意味している。その一方で、Rh(DPDS)/Cをはじめとするロジウムポルフィリン触媒は水素をほとんど酸化せず、Pt触媒とは全く異なる特徴を示した。

4. ダイレクトCO燃料電池

このように適切なロジウムポルフィリン触媒を使えば、Pt触媒にとっては被毒種であるCOを低い過電圧で電気化学的に酸化できる。ということは、これら触媒をアノード触媒として膜-電極接合体 (MEA) を作製すれば、COを燃料として発電できることが期待される。

従来のPt触媒と全く異なる触媒を用いる場合、実際にMEAにする場合にいろいろな課題がある。例えば、その材料が十分な導電性を有さなければならないし、Nafion膜と適切な界面を形成しなければならない。今回検討した各種ロジウムポルフィリン触媒においては、錯体の含有量は多いものでも2 wt%を超えず、物性は通常のカーボンと変わらない。したがって、燃料電池に通常用いられるPt-Ru/CをMEA化するのと同じ方法を適用できる。

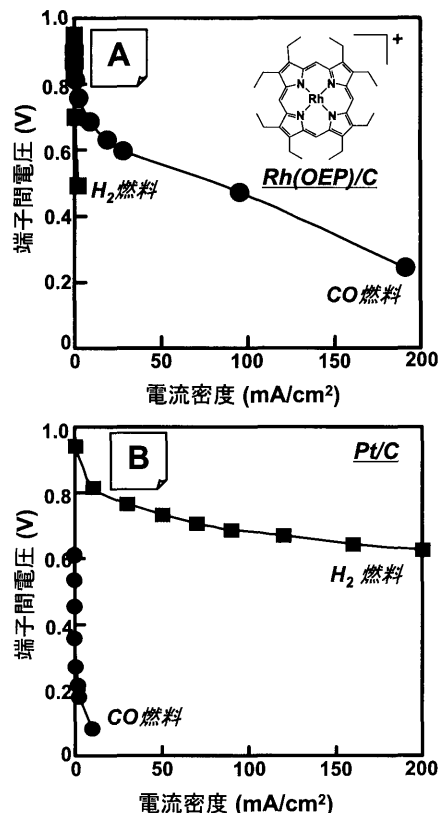


図3. COを燃料とした場合の発電特性

アノード触媒にロジウムオクタエチルポルフィリン担持カーボン (Rh(OEP)/C)、カソード触媒にPt担持カーボン (Pt/C (40 wt% Pt))、電解質膜にNafion 117®を用いてMEAを作製した。また、対照として、アノード触媒にPt/C (40wt% Pt) を用いたMEAを作製した。このように作製したMEAのアノード側に純CO、カソード側に純O₂を供給して、80 °Cのフル加湿条件で発電試験を行った。結果を図3に示す。

図3-Aから明らかなように、Rh(OEP)/Cをアノードに持つMEAでは出力電圧0.47 Vで95 mA・cm⁻²という高い発電特性を示し (開回路電圧0.91 V)、純COを燃料にして発電できたことがわかる。このことより、この触媒を採用することによって、従来は被毒種としてしか見られなかったCOを、逆に発電燃料として利用できることがわかる。一方で、このMEAは水素を燃料とした場合にはほとんど発電しなかった (図3-A)。3において述べた回転電極測定の結果より、この錯体触媒はCOを酸化して水素を酸化しないことがわかっており、その触媒活性が反映された結果となった。

図3-Bに、Ptアノード触媒- Ptカソード触媒のMEAの純CO燃料時の発電特性を示す。Rh(OEP)/C触媒をアノード

として用いた場合に比べてほとんど出力が得られず、Pt触媒にとってはCOは燃料ではなく被毒種にしか過ぎないことがわかる。一方、H₂を燃料とした場合、このMEAは当然のことながら高い出力を与えた(図3-B)。Rh(OEP)/Cアノード触媒に対して純COを供給する組み合わせは高い出力を与えるが、その出力はPtアノード触媒に対して純H₂を供給する組み合わせに比べて低く、今後はさらに活性の改善を図る必要がある。

5. ロジウムポルフィリン錯体-Pt-Ru複合触媒によるCO/H₂の利用

通常の炭化水素を改質すると、H₂とCOが同時に生成するので、この両方を利用できるようにすることが望ましい。ロジウムポルフィリン触媒はCOを酸化することができるが、H₂を酸化できない。そこで、H₂を酸化するPt系触媒とロジウムポルフィリン錯体とを複合化させた触媒を作製した。その概念図を図4-Aに示す。これにより、改質ガス中のCOとH₂の両方を酸化できる電極触媒ができることになる。Pt系触媒はCOによって被毒されるので、いかにPt系触媒をCOによる被毒から保護するかがポイ

ントとなる。

実際の複合化は、平衡吸着法により、ロジウムポルフィリン錯体をPt-Ru担持カーボンに担持することにより行った。担持時の錯体濃度が高いとPt-Ru担持カーボン触媒を被毒するおそれがあるので、この点に注意を払って担持条件を最適化した。予備実験においてこの複合触媒のCO酸化活性や水素酸化活性を測定したところ、複合化してもロジウムポルフィリン及びPt-Ru各触媒の活性は阻害されないことが確認された。

Pt系単独の触媒は、COによって被毒されてしまう。したがって、2種類の触媒を単純に混合しただけではPt成分がCOによって完全に被毒され、その水素酸化活性が失われることになる場合が多い。CO/H₂混合ガスの酸化においては、Pt系触媒をCOから保護することが重要である。

図4-Bに2%のCOを含む水素に対する当複合触媒の酸化活性を示す。Pt-Ru/C触媒のみの場合、このようにCOが高濃度に存在している条件下では完全に被毒され、0.3V以下では水素酸化電流が流れなかった(図4-B)。一方で、ロジウムポルフィリン錯体とPt-Ru/Cとを複合化させた触媒を用いると、このようなCOを高濃度に含む水素に対して0.2Vから酸化電流を与えた(図4-B)。ロジウムポルフィリン触媒がCOを酸化することによりPt-Ru触媒のCO被毒が抑えられ、水素酸化活性が保たれたと考えられる。このように、触媒の複合化により、高濃度のCOが混在するH₂を低電位で酸化できることがわかった。

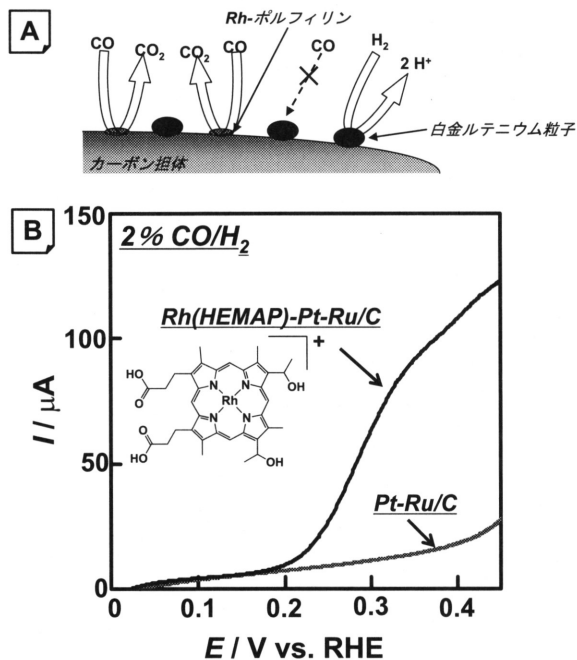


図4. (A) ロジウムポルフィリン錯体-Pt-Ru複合触媒の概念図、(B) 複合触媒によるCO(2%)/H₂酸化反応活性(電位掃引速度: 10 mV/s、反応溶液: 0.1 M HClO₄、測定温度: 60℃、電極回転数: 3,600 rpm、雰囲気: CO(2%)/H₂)

6. まとめと展開

炭化水素からH₂を作る際に必ず副生し、低濃度でもPt触媒を被毒するCOであるが、ロジウムポルフィリン触媒を使うと、低い過電圧で酸化されることがわかった。この触媒をアノード触媒として作製したMEAは、純COを燃料として発電できることがわかった。さらに、この触媒とPt-Ru/Cとを複合化させた新規触媒は、COを高濃度に含む水素に対して高い酸化活性を有することがわかった。錯体触媒を使うことにより、COやCO/H₂を燃料利用できる可能性が示された。

このように、新規触媒を使うと、これまでならば使用困難であった燃料候補化合物を酸化できる可能性があることが魅力である。我々はCO以外にもロジウムポルフィリン(またはフタロシアニン)触媒が、シュウ酸[6, 7]やボロハイドライド[8, 9]などを酸化できることを見出し

ている。一方で、新規触媒を使うことは、耐久性や信頼性、コストなどの課題を新たに抱え込むことに繋がる。触媒の反応性を改良することのみならず、低コスト化や耐久性向上も今後の課題として考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、NEDOの委託を受けて実施いたしました。関係各位に感謝いたします。

参考文献

1. J. F. van Baar, J. A. R. van Veen and N. de Wit: *Electrochim. Acta*, 27, 57-59 (1982)
2. S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda and T. Kobayashi: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 3120-3122 (2006)
3. S. Yamazaki, Y. Yamada, S. Takeda, M. Goto, T. Ioroi, Z. Siroma and K. Yasuda: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 8968-8976 (2010).
4. S. Yamazaki, M. Yao, S. Takeda, Z. Siroma, T. Ioroi and K. Yasuda: *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14, B23-B25 (2011).
5. S. Yamazaki, M. Yao, Z. Siroma, T. Ioroi and K. Yasuda: *J. Phys. Chem.*, C114, 21856-21860 (2010).
6. S. Yamazaki, N. Fujiwara and K. Yasuda: *Electrochim. Acta*, 55, 753-758 (2010).
7. S. Yamazaki, Y. Yamada, N. Fujiwara, T. Ioroi, Z. Siroma, H. Senoh and K. Yasuda: *J. Electroanal. Chem.* 602, 96-102 (2007).
8. S. Yamazaki, H. Senoh and K. Yasuda: *Electrochem. Commun.*, 11, 1109-1112 (2009).
9. S. Yamazaki, M. Yao, H. Senoh, Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi and K. Yasuda: *Catal. Today*, (in press)