

平成 29 年度群馬大学大学院工学研究科

環境プロセス工学専攻博士学位論文

論文題目 燃料電池用触媒における白金とカーボン担体との
相互作用に関する研究

学籍番号 09802302

提出者 井上秀男

主査 教授 中川紳好

副査 教授 白石壮志

教授 鳶島真一

准教授 佐藤和好

教授 尾崎純一

平成 30 年 2 月 8 日

平成 29 年度群馬大学大学院工学研究科

環境プロセス工学専攻博士学位論文

論文題目 燃料電池用触媒における白金とカーボン担体との
相互作用に関する研究

学籍番号 09802302

提出者 井上秀男

主査 教授 中川紳好

副査 教授 白石壮志

教授 鳶島真一

准教授 佐藤和好

教授 尾崎純一

平成 30 年 2 月 8 日

目次

第1章 序論

1-1. 日本のエネルギー開発について	1
1-2. 燃料電池開発について	5
1-3. 固体高分子形燃料電池について	8
1-4. 白金について	12
1-5. 燃料電池用白金触媒について	14
1-6. 触媒担体としてのカーボン材料	17
1-7. 本論文の目的	19
1-8. 本論文の概要	20

参考文献	21
------	----

第2章 カーボン担体への白金担持方法の検討

2-1. 緒言	25
2-2. 実験方法	26
2-3. 結果と考察	
2-3-1. 白金錯体のカーボン担体への吸着率	27
2-3-2. 白金錯体溶液のガラス状炭素に対する濡れ性の評価	31
2-3-3. 熱処理したカーボン担体への $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液中からの白金吸着特性の評価	32
2-3-4. カーボン担体に担持された $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の熱分析による安定性評価	36
2-4. 結論	37

参考文献	38
------	----

第3章 熱処理したカーボンに担持した白金の電気化学特性

3-1. 緒言	40
3-2. 実験方法	40
3-3. 結果と考察	
3-3-1. 白金担持カーボンの ORR 活性	46
3-3-2. 熱処理に伴うカーボン担体の変化	49
3-3-3. カーボン上に担持された白金の担持状態	54

3-3-4. カーボン上に担持された白金の表面化学状態	56
3-4. 結言	62
参考文献	63
第4章 熱処理したカーボンの状態と白金の活性向上メカニズム	
4-1. 緒言	65
4-2. 実験方法	65
4-3. 結果と考察	
4-3-1. Pt/KBEC300J(1500)および Pt/KBEC300J の ORR 活性	70
4-3-2. カーボン上に担持された白金の担持状態	76
4-3-3. 熱処理によるカーボン担体の変化	82
4-3-4. Pt/KBEC300J(1500)および Pt/KBEC300J の耐久性	89
4-4. 結言	93
参考文献	94
第5章 総括	96
研究業績	98
謝辞	101

第1章 序論

1-1. 日本のエネルギー開発について

世界の国々においてエネルギー開発の目的は、大きく分けてエネルギーセキュリティの強化と環境問題への対応である。はじめに、エネルギーセキュリティについて論じる。我が国はエネルギー資源が乏しいため産油国等の資源国からの輸入に対する依存度が高い。特に化石エネルギー資源がほとんど無く、中東や北米に大きく依存している。また周囲を海に囲まれた島国であるため、ヨーロッパのように送電線を使った電力輸入ができない。2015年までの日本の電力源の内訳を図1に示す[1]。

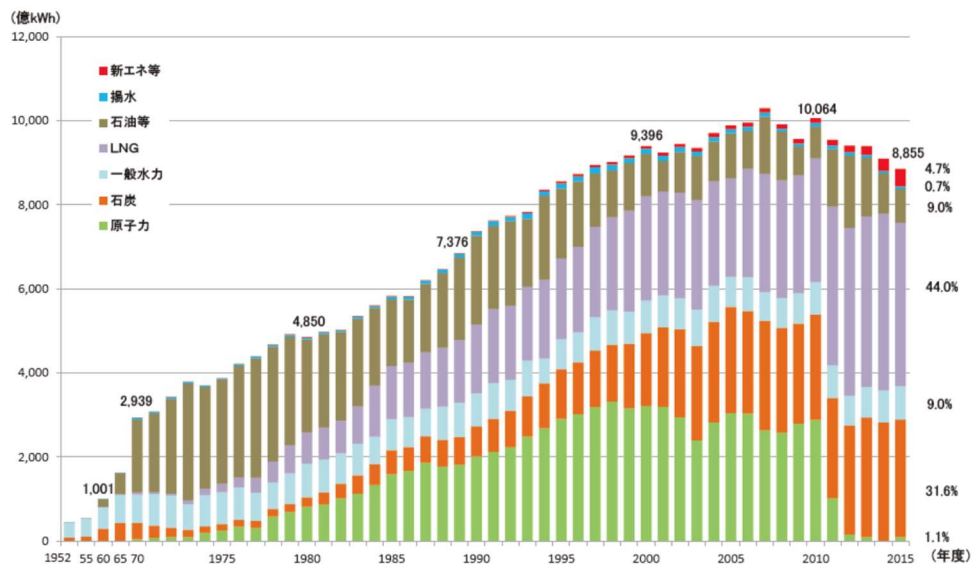


図1 国内の発電電力量の推移[1]

日本の総発電量は1952年以降から2007年までは年々増加しており、その後徐々に減少する傾向にある。これは省エネルギー化に適応した機器の普及によるものと考えられる。1965年までは水力、1973年までは石油、二度の石油危機を経て液化天然ガス(LNG)、石炭、原子力が発電源の主流となっていった。2011年の東日本大震災以降は原子力による発電量がほぼゼロとなり、それに代わって火力発電(LNG)による発電量が半分近くを占めるようになっている。これらのデータ

に潜む社会背景は以下の通りである。我が国は石油や LNG を海外からの輸入に依存してきた。石油危機や紛争に端を発する産出国の減産や禁輸措置により化石燃料の輸入価格上昇が引き起こされた。このような事態に備えて我が国は、輸入に依存しない原子力等の国産エネルギーの開発を進め、その結果として資源を海外から輸入しなくても発電可能な原子力が 2010 年までは発電源として大きな割合を占めていた。2011 年の東日本大震災をきっかけに、島国であり、地震の多い我が国では、原子力を永続的に使用する発電源として採用することの困難さが露見した。それ以降、原子力発電は火力発電によって代替えされ、火力発電に使用する化石燃料の輸入量が増えた。この輸入量の増加により日本の貿易収支は赤字に転落し、エネルギー供給のみならず経済的問題にもなっている。

次に環境問題の観点から論じる。化石エネルギー資源に依存したエネルギー供給体制は、国際的な枠組みで進行している地球環境問題への我が国の対応においても問題となる。図 2 に 2014 年度の主要国の化石エネルギー依存度を示す。2014 年度の日本は主要国で最も高い化石エネルギー依存度であった[1]。

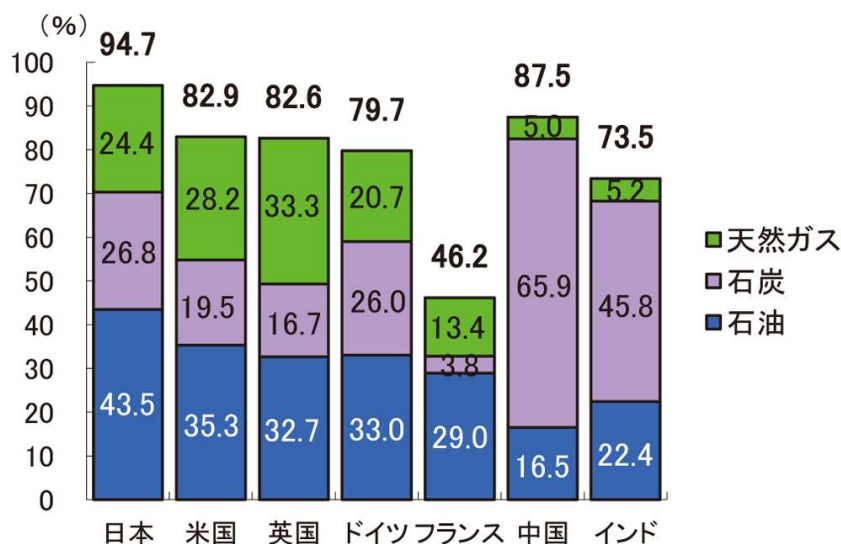


図 2 主要国の化石エネルギーの依存度[1]

日本は、2030 年度までに 2013 年度比で温室効果ガスの排出を 26 %削減し、2050 年には 80 %削減することを、地球温暖化対策計画で宣言している[2]。2015 年に開催された第 21 回気候変動枠組条約締約国会議では、今世紀後半の温室効果ガス排出量と森林等による吸収量とバランスを取ることを謳ったパリ協定が採択された。日本はこの協定に批准していないが、温室効果ガス排出量 100 %削減に向けての継続的な CO₂ 排出量削減を進めている。我が国の温室効果ガスの排出量と長期目標を図 3 に示す。日本の 2012 年の CO₂ 排出量は 2010 年と比較して 8300 万 t も増加しており、現状のエネルギー技術では長期目標の達成は困難なことが予想される[3]。

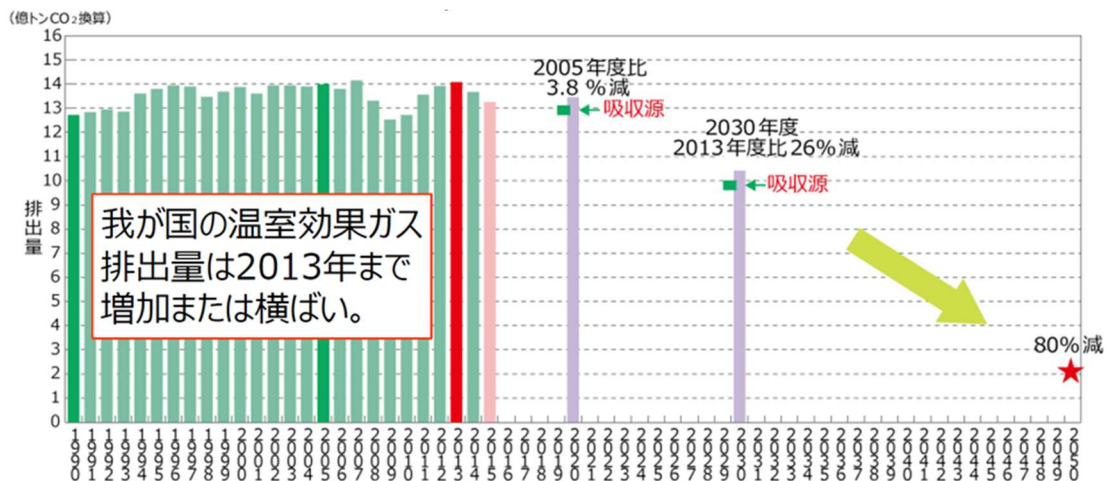


図 3 温室効果ガスの排出量と長期目標[3]

再生可能エネルギーは、太陽光、風力、潮力、地熱、バイオマスなどの化石エネルギーに依存しない自然エネルギーを使い、トータルの CO₂ 排出量をゼロにすることができる。再生可能エネルギーを図 4 に示す。現在、これらのエネルギー資源を使った発電方法の開発、普及が進められている。日本は地熱エネルギーが世界 3 位、排他的経済水域を含めた海面積が世界 6 位、バイオマス源となる森林率は先進国の中では 3 位と未利用な自然エネルギーを豊富に保有している。これら自然エネルギーと、それを活用する発電技術を組み合わせることで再生可能エネルギーを実用化できる可能性がある。再生可能エネルギーを使った発電の問題点は、安定している日本の系統

電源と比較して不安定なことである。その不安定さを解消するためには、自然エネルギーを使って発電した電気の貯蔵が課題となる。電気は貯めにくいエネルギーであり、これを貯めるために発電した電気を使っての揚水や電気分解による他の二次エネルギーへの変換貯蔵が検討されている。

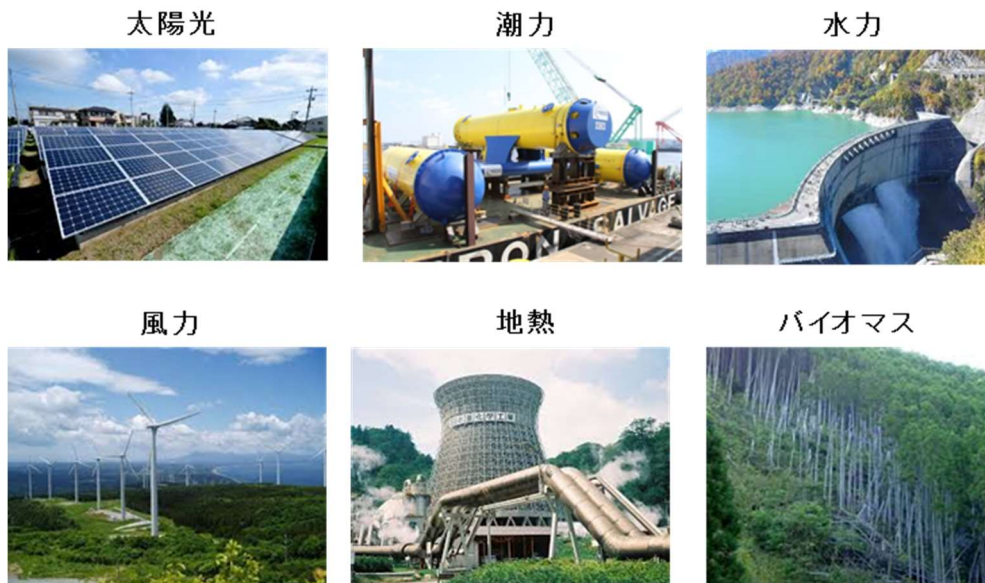


図 4 日本に存在する再生可能エネルギー

日本は二次エネルギーとして水素に着目し、水素社会構築に向けた取り組みを進めている [4, 5]。図 5 に日本の水素社会に向けた取り組みを示す。水素は、副生水素、原油随伴ガス、褐炭等など未利用資源や水から得ることができる。これらの資源から得た水素をエネルギー源とすることで、CO₂排出量の抑制のみならず日本のエネルギー自給率の向上も期待される。水素エネルギーは、その利用に当たり二酸化炭素を排出しない。このため、水素製造プロセスに二酸化炭素の回収・貯留技術を組み合わせることで、二酸化炭素を環境に放出せずに水素を得ることができる。水素から電力を取り出す装置として燃料電池がある。日本は、この分野において世界 1 位の特許出願数を誇り、日本の競争力が強い分野である [6]。日本は電力の貯蔵方法として水素エネルギーに着目しており、世界で初めての水素社会を目指している。

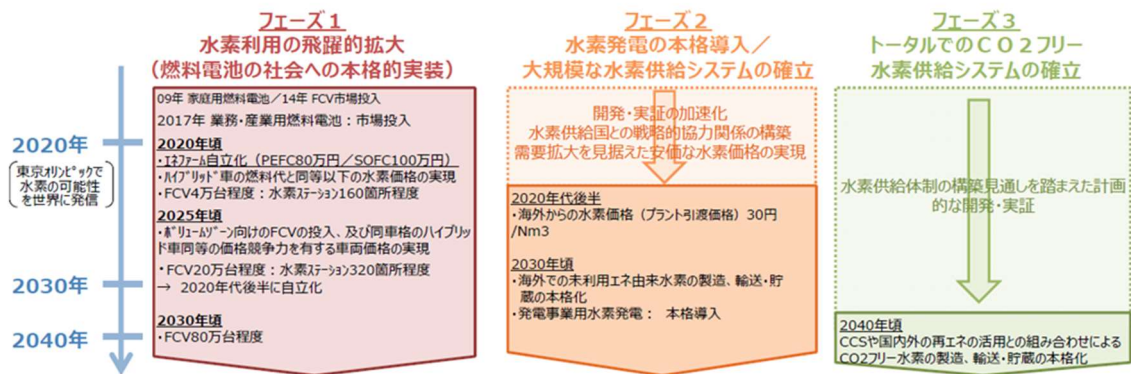


図5 日本の水素社会に向けた取り組み[5]

1-2. 燃料電池開発について

燃料電池は、1801年に英国のDavy卿によりその原理が考案され、1839年に英国のGrove卿により、その原理に基づく発電が報告されている[7]。そして、130年後の1965年にGeneral Electric社により、固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)として実用化され、米国航空宇宙局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)の宇宙船ジェミニ5号に搭載された。また、宇宙開発関連では、別のタイプの燃料電池であるアルカリ形燃料電池(Alkaline Fuel Cell, AFC)が、月面着陸船のアポロ11号に搭載された。図6にNASAで採用されたPEFCおよびAFCの外観を示す[8]。

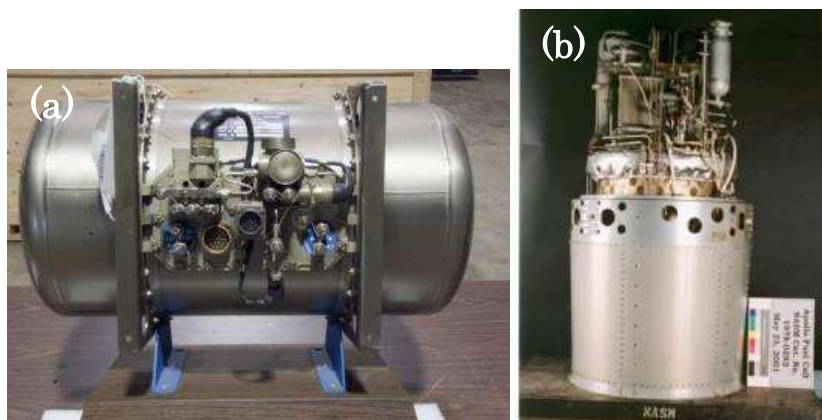


図6 NASAで使用された燃料電池[8] (a)PEFC、(b)AFC

日本における燃料電池の開発は、1974年のサンシャイン計画(通商産業省工業技術院)が始まりである。これは、1973年の第一次石油危機を契機とするエネルギーと環境に対する危機意識の高まりを受けてのものである。サンシャイン計画の目的は、太陽光のように公害を発生せず、かつ、枯渇しないクリーンなエネルギー活用の技術開発であった。当初、この計画は、太陽エネルギー、石炭エネルギー、地熱エネルギー、水素エネルギー等の開発を、重点実施項目とした。その後、この計画は、省エネルギー技術開発を目的とするムーンライト計画(1978年～1993年)と統合され、ニューサンシャイン計画として2002年まで続いた。ニューサンシャイン計画では、火力発電に代わる技術として、AFC、リン酸形燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、熔融炭酸塩形燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)、固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)、PEFCの各種燃料電池の開発が進められた。以下、各種燃料電池の概要を記す。

PAFCの導入は、1972年にガス会社が、米国のUnited Technologies社製PAFCを導入したことから始まる。国内では、1980年に富士電機(30 kW)と東芝(50 kW)により初のPAFCが開発・実用化された。その後、富士電機、東芝に加えて三菱電機、三洋電機、日立製作所により1 MWのPAFCの開発が進められ、実証研究、そして多くの技術的な課題を乗り越えてPAFCの実用化が実現された。しかしながら、そのコストが、競合技術であるガスエンジンよりも高いことから商業化が難しいと判断され、開発に参画していたメーカーが順次撤退し、現在は富士電機1社のみが生産している。

米国においてMCFCは、第1世代燃料電池であるPAFCに次ぐ、第2世代燃料電池として位置付けられていた。日本におけるMCFCの開発は、1981年から開始された。その基礎研究は、日立製作所、東芝、電力中央研究所、大阪工業技術試験所により、そして、実証研究は、日立製作所、富士電機、東芝、三菱電機、IHIにより、それぞれ進められた。これらの研究の結果、1 kWから1 MWまでのMCFC発電システムの実証試験まで実現したが、PAFCの場合と同様に、競合技術に対し、コスト面での優位性を示すことが難しいため、現在は国内での製造販売は終了してい

る。

SOFC は燃料電池の中でも最も発電効率が高いという特長を持つ。しかし、その運転温度が高いため、材料面などから、実用化は遅れていた。1980 年台に米国 Westinghouse 社による、SOFC スタックの実用化成功により、各国で SOFC の開発がスタートした。日本では、電子技術総合研究所、三菱重工業が中心となってその開発を行った。そして、1990 年代に、SOFC 実用化に関する NEDO プロジェクトのもと、三菱重工業、三洋電機、富士電機による開発が始まった。SOFC 開発における最大の課題は、セラミックスを使ったセルスタックであった。この課題は、京セラ、TOTO、日本特殊陶業、デンソー等のセラミックスを専門とする企業において開発が進められている。現在、SOFC は、大阪ガス、トヨタ自動車、アイシン精機、京セラの 4 社が共同で開発したエネファームタイプ S として市販されている。また三菱日立パワーシステムズが SOFC とマイクロガスタービンを組み合わせた 5 kW 級のハイブリッドシステムを開発を進めている。図 7 にこれらの SOFC の外観を示す[9, 10]。

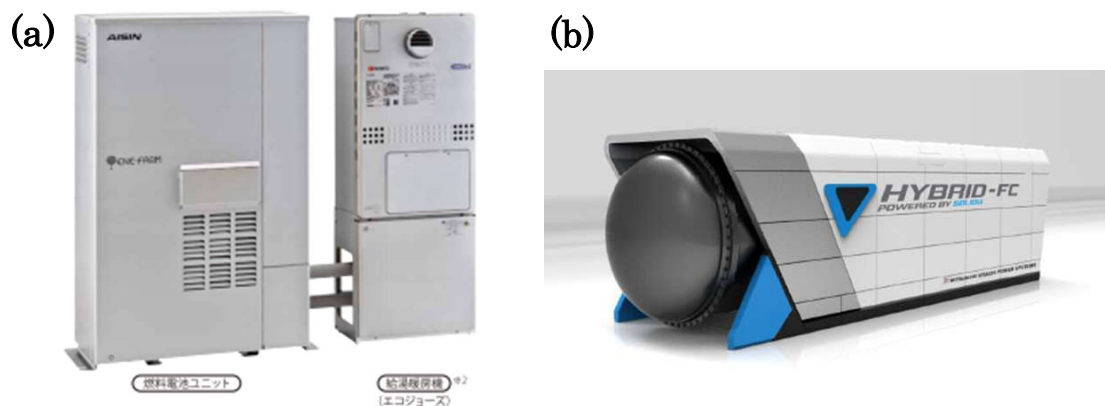


図 7 SOFC の外観[9, 10]

(a)エネファームタイプ S、(b)ハイブリッドシステム

1-3. 固体高分子形燃料電池について

本論文で対象としたPEFCの実用化は、1965年の米国の宇宙船ジェミニ5号への搭載である。当時の電解質膜(スルホン化ポリスチレンビニリデン膜)は耐久性が低く、継続的な採用にならなかった。この電解質膜に代わるものとして、1970年代に E. I. du Pont de Nemours and Company より、パーフルオロスルホン酸膜 Nafion®が開発された。しかし、1969年のアポロ11号以降は、スペースシャトルも含めて、宇宙航空機の搭載燃料電池として AFC が採用されている。1987年に、カナダの Ballard Power System, Inc.が、Dow の開発したパーフルオロスルホン酸膜を採用することで、従来よりも高い出力密度を持つPEFCを発表し、この燃料電池の発電システムとしての可能性に大きな期待が寄せられた。日本では、上に述べたムーンライト計画の一環として、1992年に国家プロジェクトとしてのPEFCの研究開発がスタートした。以後、ムーンライト計画の後継プロジェクトであるニューサンシャイン計画、燃料電池普及基盤整備事業(2000年度～2005年度)、固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発(2005年度～2010年度)、固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発(2010年度～2015年度)、固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発(2015年度～2019年度)と、国家プロジェクトとして、継続的な開発が進められてきた。

PEFC は、水素(燃料)と酸素(酸化剤)とを供給して発電し、水のみが排出されるためクリーンな燃料電池である。PEFC の心臓部となるスタックは、電極膜接合体(Membrane Electrode Assembly, MEA)を直列に積層して作製する。MEA の概要を図8に示す。

MEA は、触媒を含む電極層により電解質膜を挟んだ構造である。固体高分子電解質膜としてはフッ素系パーフルオロスルホン酸膜

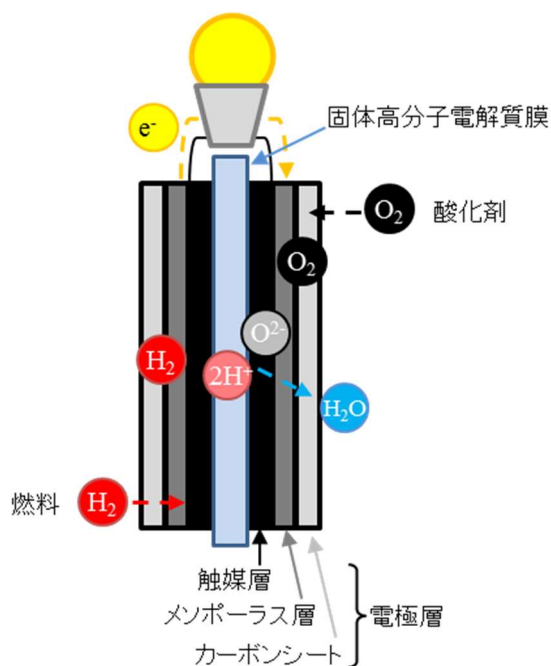


図8 PEFCのMEAの概略図

(Nafion[®]、Aquivion[®])が用いられている。電極層は3層構造になっており、ガス供給側からカーボンシート、メソポーラスカーボン層、電極触媒層によって構成されている。カーボンシートとメソポーラス層は、供給ガスの拡散促進と生成した水の排出促進の役割を果たす。メソポーラス層は、撥水剤と混合したカーボン粉末をカーボンシートに塗布、溶媒を蒸発させて形成し、カーボンシートだけでは不足しがちな撥水性を増すことで、生成した水による目詰まり(フラッディング)によるガス拡散性の低下を抑制する。触媒層は、電極触媒とアイオノマーから構成される。水素イオン伝導性のアイオノマーは、アノードで生成した水素イオンを触媒表面から電解質膜へ導き、カソードでは電解質膜から供給される水素イオンを触媒表面に供給する役割を果たす。現在市販されているFCVやエネファームの電極には白金系の触媒が使用されており、直径2~10 nmの白金または白金合金ナノ粒子が、直径約50 nmのカーボン担体に担持されたものである。PEFCの特徴は、他の燃料電池よりも低温での運転が可能であること、高出力を有すること、そして、固体電解質を使用するため、液体の漏洩がないことである。このため燃料電池自動車(FCV)の動力源や家庭用コジェネレーション分散型電源(エネファーム)としてPEFCは期待されている。

FCVは国内ではトヨタ自動車、本田技研工業、日産自動車、ダイハツの各社、国外ではDaimler、BMW、Renault、GM、Ford、Hyundai等により開発が進められている。2014年にはトヨタ自動車がFCV「Mirai」を世界で初めて市販し、2016年には本田技研工業がFCV「Clarity」を市販した。図9に国内メーカーから市販されているFCVの外観を示す[11, 12]。またDaimlerが2017年、GMが2020年にFCVの市販を予定している。



図9 市販されているFCVの外観[11, 12] (a)Mirai、(b)Clarity

経済産業省が 2016 年に改訂した水素燃料電池戦略ロードマップには、FCV の普及目標台数が以下のように設定されている。4 万台(～2020 年)、20 万台(～2025 年)、80 万台(～2030 年)[6]。FCV の普及に向けては大きな課題が 2 つある。水素インフラの整備と、燃料電池のコストダウンである。これらの目標は、前述の水素燃料電池戦略ロードマップに記載されている。水素インフラの整備目標は、2020 年度に 160 箇所、2025 年度に 320 箇所とされている。一方、コストダウン目標については、白金使用量をいかに低減するかが課題となる。

米国エネルギー省 (Department of Energy、DOE) は、2012 年に、燃料電池スタックの材料コスト内訳の試算を公表している。その結果を図 10 に示す。図には、燃料電池スタックを少量生産した場合(1000 台/年)と大量生産した場合(500000 台/年)の材料コスト内訳が示されている[13]。少量生産時のコスト内訳は、電解質膜が 30 %、ガス拡散層が 18 %、バイポーラプレート 16 %、電極触媒 12 %と電解質膜の占める割合が高い。ところが、大量生産時のコスト内訳は、電極触媒が 46 %、バイポーラプレートが 23 %、電解質膜が 10 %となり、電極触媒が材料コストのおおよそ半分を占めることになる。このような差異は、材料コストが、材料を製造するための原料コストと、製造作業にかかる人件費を含む製造コストと利益からなることより理解できる。つまり、電極触媒以外の材料は原料コストが低いため、量産効果によって製造コスト分が低下し、その結果として材料コストの低下に結びつく。ところが、電極触媒は貴金属である白金を使用するため、原料コストの量産化による低下は期待できず、量産による製造コストを下げても材料コストが下がりにくい。したがって FCV の普及に向けては、白金使用量を低減できる触媒や非白金触媒の実用化が必須となる。

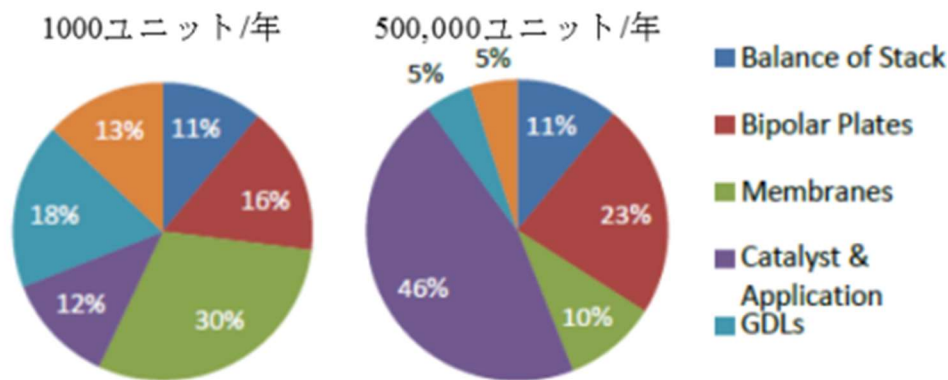


図 10 少量生産時と大量生産時のスタックコストの内訳[13]

もう1つのPEFCの大きな市場としてエネファームがある。エネファームは、PEFCを用いた家庭用コジェネレーションシステムである。このシステムの開発は1998年度よりスタートしており、松下電器産業、三洋電機、松下電工によって都市ガスを燃料改質して稼働する世界初の1kW級PEFCが開発された。2000年代に入るとガス会社(東京ガス、大阪ガス、新日本石油)とメーカー(松下電器産業、三洋電機、東芝、荏原バラード)が共同開発を進め、様々な燃料(天然ガス、LPガス)から改質して得られた水素で作動する燃料電池の開発が行われている。2009年には東京ガスとパナソニック、大阪ガスと東芝燃料電池システム、大阪ガスとENEOSセルテック、新日本石油とENEOSセルテックの4つの共同開発グループから家庭用PEFCコジェネシステムがエネファームとして販売された。販売開始から9年経過し、2017年末に累計販売台数が20万台を越えている。現在販売されているパナソニック社製のエネファームの外観を図11に示す[14]。



図 11 パナソニック社製のエネファームの外観（2017年モデル）[14]

2011年の東日本大震災では、停電によりエネファームを稼働させることができなかった事例があった。これを受けて、系統電源なしでも発電可能な装置が、震災直後の2012年に発売された。このように、ユーザーニーズに即した開発が継続してなされ、その販売台数は年々増加している。2014年に閣議決定されたエネルギー基本計画によると、国はさらなる普及を目指しており、2020年に140万台、2030年に530万台のエネファームの導入を目標としている。この目標達成のためには、FCVと同様にコストダウンが課題である。水素燃料電池ロードマップには、電極触媒を含む全ての材料コストの低減が求められている。

1-4. 白金について

現在市販されているFCVやエネファームの電極触媒として用いられている白金は、貴金属の中でも希少な部類に属し、地殻中の存在量が0.003～0.005 ppmと推定されている。

図12に2000年1月から2018年1月の白金の国内小売価格の推移を示す[15]。白金の価格は、2018年2月1日現在3891円/gであり、銀が約65円/g、コバルトが約7円/g、ニッケルが約1円/g、鉄が約0.07円/gと比較すると非常に高価である。白金の価格は年度ごとに上下はあるものの、2000年以降増加の傾向を示している。白金価格は、2012年からの上昇し、2015年半ばには低下している。これは、白金を排ガス触媒として多量に使用するクリーンディーゼル車の普及に

伴う白金の需要拡大への期待と、フォルクスワーゲン社の排ガス不正発覚に基づくクリーンディーゼル車の急激な市場縮小によるものである。このように、白金価格は社会的な背景により、著しく価格が上下する特性を持つ。



図 12 白金の国内小売価格の推移 (2018年1月31日現在) [15]

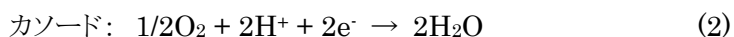
市場価格は白金の需要と供給のバランスで決まる。白金需要は以下の通りである。2016年の総需要は260 tであり、そのうちの5%が自動車用排ガス触媒(約100 t)や化学(約20 t)、電気(約7 t)、ガラス(約8 t)などの工業用途で55%需要を占め、残りは宝飾や投資である[16]。一方で、白金の供給はリサイクルを含めて約247 tであり、供給不足となっている。この供給不足の傾向は2012年から継続している。白金は世界に偏在しているため、経済的に採掘可能な地域が限られている。白金の供給は南アフリカが圧倒的に多く、2016年は約135 t、次いでロシアが約20 t、ジンバブエが約15 t、米国が約12 tであり、産出地は偏在している。このような白金の偏在も価格を押し上げている要因の一つと言える。また、労働者の賃金上昇や、坑道の深掘りによる採掘コストの

上昇も、白金価格の上昇をもたらしている。以上の状況を踏まえると、今後白金の市場価格の大幅な下落は期待できない。このことも、燃料電池の普及のための白金使用量低減が求められる理由の一つである。

1-5. 燃料電池用白金触媒について

現行の燃料電池には電極触媒として、白金触媒または白金合金触媒をカーボン担体に担持した触媒が用いられている。この触媒には直径 3~5 nm の白金粒子または白金合金粒子が、白金担持率 30~50 wt% で、カーボン担体に担持されている。工業用触媒の貴金属担持率が 10 wt% 以下であることを考えると、燃料電池用白金触媒の白金担持率は非常に高く、多量の白金を使用することが分かる。そのため、白金使用量の削減が、コスト低減の方策としてしばしば検討されるが、これに伴う活性および耐久性の低下も指摘されており、問題となっている[17, 18]。

水素／酸素燃料電池の各極で起こる反応は以下の通りである。



Eq. 2 で表される酸素の還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) は、Eq. 1 で与えられる水素の酸化反応と比較して、圧倒的に遅いことが知られている[19-22]。このため、FCV に用いられる固体高分子形燃料電池のカソードには、アノードに比べ多量の白金が使われていると言われている。したがって、固体高分子形燃料電池のコスト低減において、カソード触媒の低白金化は喫緊の課題であり、カソード触媒の高活性化、高耐久化や非貴金属化の研究開発が進められている[18-34]。カソード用白金触媒の活性を評価する指標として、白金質量当たりの酸素還元反応活性 (質量活性、Mass activity, MA) が使用される。質量活性は、電気化学反応に有効な白金比表面積 (Electro Chemical Surface Area, ECSA) と、表面積当たりの活性 (面積比活性、

Specific activity, SA)の積として与えられる。そのため、質量活性の向上のために、ECSA および面積比活性を増加させる取り組みがなされている。

ECSA を向上させる手段として、白金粒子の高分散化、微粒子化(図 13 参照)および白金を触媒粒子表面にのみ選択的に配置するコアシェル化(図 14 参照)などの、白金利用率向上を狙った研究開発が実施されている[23-31]。

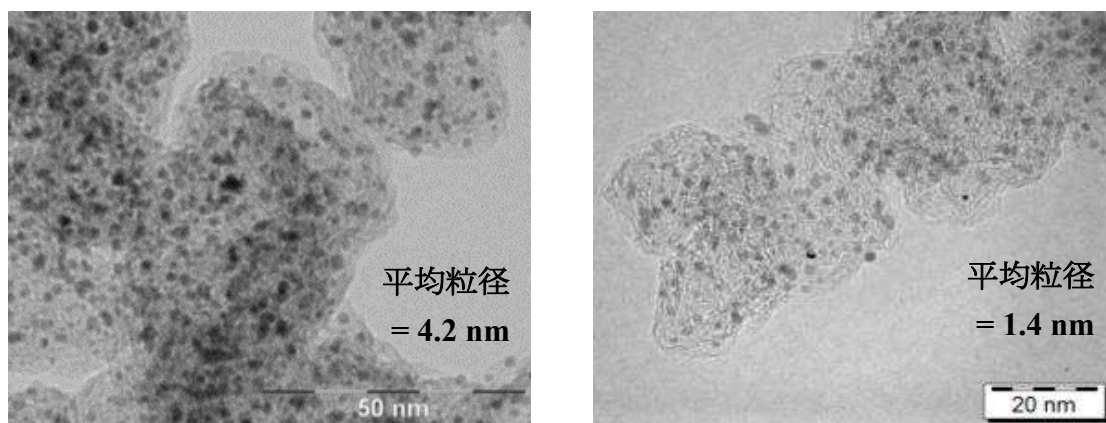


図 13 製法が異なる白金担持カーボンの TEM 像[23, 24]

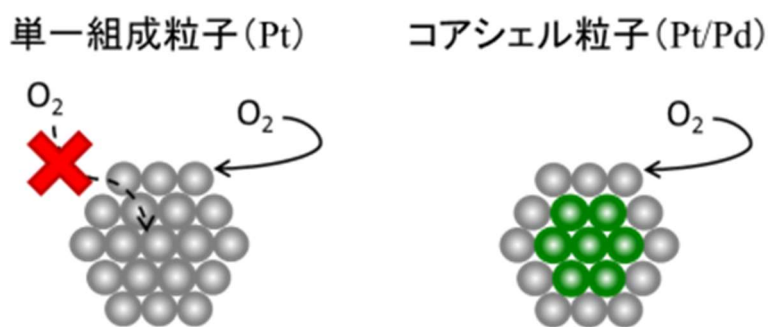


図 14 コアシェル構造による白金利用率の向上[27]

面積比活性向上の手段としては、白金と白金以外の金属と合金化した合金触媒、下地効果を用いた白金シェルを有する白金ニッケルナノフレーム触媒(図 15 参照)やコアシェル触媒等の技術が取り上げられ検討が進められている[24-37]。非白金金属と合金化した白金合金粒子は、隣

接する非白金金属から電子的な影響を受けて、より ORR に適した電子状態になることで、ORR 活性が向上するとされている。ナノフレーム触媒やコアシェル触媒は、白金以外の金属や白金合金をからなるナノフレームやコア上に活性層である白金を配置したものである。これらの触媒の ORR 活性の増加は、白金の下地金属により、その上に存在する白金の原子間距離が減少したことによると考えられている。

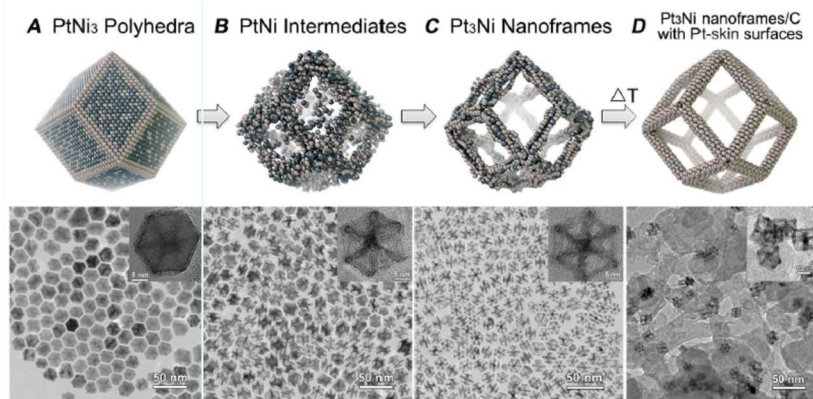


図 15 ナノフレーム触媒のイメージ[36]

下地効果の例として貴金属単結晶上の白金の酸素還元活性の序列を図 16 に示す。下地金属としてパラジウムを用いた場合に最も活性が高く、パラジウムよりも原子間距離の長い、もしくは短い金属を下地に用いた場合には、活性は低下する。下地金属の原子間距離が、ORR に最適なパラジウムよりも長い場合と短い場合、いずれの場合も白金の ORR 活性が低下することを示している。



図 16 貴金属単結晶上の白金の酸素還元活性の序列[37]

高価な白金を有効活用するために、白金触媒ではナノ粒子化された白金微粒子が用いられている。ところが、ナノ粒子は凝集し易いため担体を使用されている。その担体として、高い導電性を持つカーボン担体を使用されている。カーボン担体の利点は、高い導電性と圧倒的なコストパフォーマンスであり、欠点は電位サイクルに対する耐久性不足である。燃料電池の起動停止時に高い電位(最大約 1.5 V)のかかることが知られており、この時にカーボンの酸化劣化が進むとされている[35, 36]。起動停止時の高電位に対応できる不定比酸化チタン、酸化スズ、タンタルドープ酸化チタン等の導電性酸化物担体の研究開発が進められている[40-42]。

1-6. 触媒担体としてのカーボン材料

カーボン材料は、 sp^2 混成炭素原子により構築された六角網面からなる材料である。グラファイトは炭素同位体の一つであり、この炭素六角網面が ABAB…の順序で積層した構造を持つ結晶性の物質である。燃料電池の触媒担体としては、高い比表面積、電気伝導性、コストパフォーマンスからカーボンブラックが用いられている。カーボンブラックとしては非多孔質のキャボットコーポレーション製のバルカン XC72R や多孔質でより比表面積の高いライオン・スペシャリティ・ケミカルズ製のケッチェンブラック EC300J やケッチェンブラック EC600JD が標準的に用いられている[43-47]。カーボンブラックは、図 17 に示すように小さな炭素六角網面が集合した球殻状の一次粒子が集合した構造を持つ。

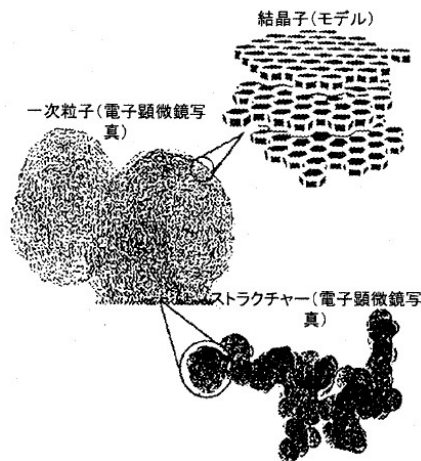


図 17 ケッチェンブラックの構造[43]

本研究で用いたケッチェンブラック EC300J は、炭化水素の不完全燃焼により微粒子を析出させ、それをさらに水蒸気賦活等により高表面積化を図った材料である。したがって、このカーボン表面には、多くの含酸素官能基が存在する。そして、これを熱処理することで、表面官能基の脱離、格子欠陥の移動と消失、炭素網面の平面方向および積層方向の成長が起こる[48-50]。図 18 に熱処理によるカーボンの変化を示す。熱処理により、カーボンブラックの表面化学状態、物理状態、結晶性、そして電子状態を変えることができるのである。

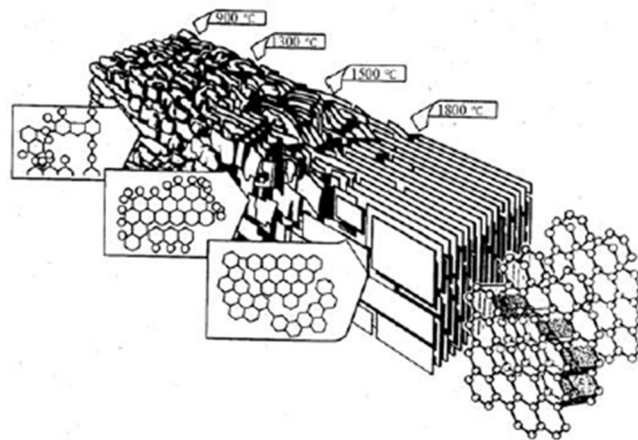


図 18 熱処理によるカーボンの変化[50]

担持金属触媒は、触媒作用を有する金属微粒子が、高い比表面積を有する固体材料の上に担持されたものである。ここでは、触媒金属微粒子は直接担体材料と接触、付着していることから、引力が働いている。この引力は一般には van der Waals 力であるとされている[51]。しかし、いくつかの触媒系では、担体の存在が、その上に担持された金属微粒子の触媒特性を変えることも報告されている。これは、触媒化学の分野で「強い金属—担体相互作用 (SMSI, Strong Metal-Support Interaction) として認識されている担体効果である[52-56]。

燃料電池触媒も担持金属触媒の一つであり、白金微粒子がカーボン担体表面に担持されたものである。通常、カーボンは熱的にも化学的にも安定な物質として認識されている。しかし、上述のように熱処理によりその表面化学、物理構造、結晶性そして電子的性質が変化すれば、その上に担持された金属微粒子の物理構造や電子構造が変化し、それにより触媒特性も変化することが期待される。

第一原理計算による検討では、カーボン担体に欠陥や窒素、ホウ素などの異種元素が導入されることで、白金からカーボンへの電子移動が起こり、その結果、白金とカーボンの結合が強まることが報告されている[57, 58]。この結果は、カーボンの熱処理により誘起される、異種原子を含む表面官能基の脱離、炭素六角網面の成長に伴う表面格子欠陥密度の変化などにより、その上に担持された白金微粒子の物理構造、電子構造そして触媒特性の変化することが期待される。また、この相互作用をうまく制御することで、担持白金触媒の性能向上を図ることも期待される。

1-7. 本論文の目的

上記のように、燃料電池カソード触媒として用いられている白金担持触媒の特性は、担体の特性を変化させることにより、改変できる可能性がある。ここで、工業的な実現性を考慮すると、担体カーボンの特性を変化させるための修飾は、できるだけ単純な方がよい。そこで、本研究では、複雑な化学処理工程を伴わない熱処理を取り上げることにした。具体的には、現行の燃料電池触媒の担体として適用されているケッチェンブラック EC300J を取り上げ、それを不活性雰囲気下で加

熱する手法を採用した。そして、その上に担持された白金触媒の電気化学的特性、酸素還元活性、そして耐久性を評価し、担体カーボンの構造的特徴と、これらの触媒としての特性の関係を理解することを目的とした。この理解は、カソード触媒の高活性化、高耐久化による燃料電池の低白金化に資するものであり、最終的には燃料電池普及によるエネルギーセキュリティおよび環境問題の解消へと発展していくことが期待される。

1-8. 本論文の概要

第 1 章では、わが国のエネルギー問題や解決手段となる燃料電池の歴史と概要、燃料電池の普及に向けて課題となる白金使用量の低減の必要性とその研究開発動向について述べた。これまでの開発動向を踏まえて本研究の目的を明らかにした。

第 2 章では、熱処理したカーボン担体に白金を担持する方法を決定するために、白金前駆体と白金の担持方法について検討した。熱処理前後のカーボン担体に吸着し易い白金前駆体を選定し、白金の担持方法を決定した。

第 3 章では熱処理したカーボン担体の ORR 活性への影響を明らかにするために未処理および 1000°C～2000°C で熱処理をしたカーボン担体に白金を担持し、それらの ORR 活性を検討した。白金の ORR 活性はカーボン担体の熱処理によって変化した。一方、Cyclic voltammogram (CV) には特徴的な水素吸着波が確認された。これら 2 つの変化には相関があることを示した。

第 4 章では白金粒子径を小さくして、カーボン担体との相互作用が発現し易い白金触媒を作製し、第 3 章で見出した ORR 活性向上のメカニズムを検討した。高活性な熱処理したカーボン担体を使った白金触媒は原子状に分散した白金が担持されており、これが高活性化、高耐久化した原因であると推定した。

第 5 章ではこれまでの検討結果をまとめ、本研究開発の目的に対する結論について述べる。

参考文献

- [1] 平成 28 年度エネルギーに関する年次報告 経済産業省 資源エネルギー庁.
- [2] 平成 28 年度地球温暖化対策課計画 環境省.
- [3] 平成 29 年度版 環境・循環型社会・生物多様性白書 環境省.
- [4] 平成 26 年度エネルギー基本計画 経済産業省 資源エネルギー庁.
- [5] 平成 28 年度水素・燃料電池戦略ロードマップ 経済産業省.
- [6] 平成 23 年度特許出願技術動向調査報告書 燃料電池 特許庁.
- [7] W. R. Grove, *Philosophical Magazine* 14 (1939) 129-130.
- [8] Smithsonian National Air and Space Museum <https://airandspace.si.edu/>
- [9] アイシン精機ホームページ <http://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm.html>
- [10] 三菱日立パワーシステムズホームページ <https://www.mhps.com/jp/products/sofc/>
- [11] トヨタ自動車ホームページ <http://toyota.jp/mirai/>
- [12] 本田技研工業ホームページ <http://www.honda.co.jp/CLARITY/>
- [13] D. Papageorgopoulos, *Annual Merit Review Proceedings of DOE* (2015).
- [14] パナソニックホームページ <https://panasonic.biz/appliance/FC/>
- [15] 石福金属興業ホームページ <http://www.ishifuku.co.jp/market/price/index.html>
- [16] Johnson Matthey *PGM Market Report May 2017* (2017).
- [17] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 9-35.
- [18] S. Arisetty, X. Wang, R. K. Ahluwalia, R. Mukundan, R. Borup, J. Davey, D. Langlois, F. Gambini, O. Plevaya, and S. Blanchet. *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B455-B462.
- [19] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J.P. Dodelet, G. Wu, H.T. Chung, C.M. Johnston, P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 114-130.

- [20] T. Jacob, *Fuel Cells* 6 (2006) 159-181.
- [21] P. Zhang, F. Sun, Z. Xiang, Z. Shen, J. Yun, D. Cao, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 442-450.
- [22] M. Acosta, C. Merten, G. Eigenberger, H. Class, R. Helmig, B. Thoben, H. Müller-Steinhagen, *J. Power Sources* 159 (2006) 1123-1141.
- [23] 金村聖志 電池部材の高性能化と信頼性の向上 技術情報協会 (2007).
- [24] 石福金属興業 白金担持カーボン触媒製品カタログ (2009).
- [24] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P.N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2897-2901.
- [25] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8813-8819.
- [26] Y. Zhang, Y. Hsieh, V. Volkov, D. Su, W. An, R. Si, Y. Zhu, P. Liu, J.X. Wang, R. R. Adzic, *ACS Catal.* 4 (2014) 738-742.
- [27] J. X. Wang, C. Ma, Y. Choi, D. Su, Y. Zhu, P. Liu, R. Si, M. B. Vukmirovic, Y. Zhang, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13551-13557.
- [28] X. Wang, Y. Oriokasa, Y. Takesue, H. Inoue, M. Nakamura, T. Minato, N. Hoshi, Y. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5938-5941.
- [29] R. Adzic, *2010 Annual Merit Review and Peer Evaluation Report* Project #FC-09, US Department of Energy (2010).
- [30] L. Yang, M. B. Vukmirovic, D. Su, K. Sasaki, J. A. Herron, M. Mavrikakis, S. Liao, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1748-1753.
- [31] N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehata, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Oriokasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, M. Inaba, *Electrocatalysis* (2017) <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0399-1>

- [32] N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, *Electrochim. Acta* 244 (2017) 146-153.
- [33] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750-3756.
- [34] T. Asaoka, K. Hiroshima, Y. Morimoto, *R&D Review of Toyota CRDL* 40 (2005) 33-39.
- [35] M. Watanabe, D. A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida, *Electrochim. Acta* 84 (2012) 187-201.
- [36] V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Annual Merit Review Proceedings of DOE* (2015).
- [37] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2132-2135.
- [38] S. S. Kocha, D. J. Yang, J. S. Yi, *AIChE J.*, 52 (2006) 1916-1925.
- [39] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A19-A22.
- [40] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Tasuda, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 183-188.
- [41] K. Kanda, Z. Noda, Y. Nagamatsu, T. Higahi, S. Taniguchi, S. M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) F15-F18.
- [42] H. Shintani, Y. Kojima, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida, *J. Power Sources* 295 (2015) 292-298.
- [43] 前野聖二, *炭素* 222 (2006) 140-146.
- [44] 塩山洋, 安田和明, *炭素* 210 (2003) 236-242.
- [45] 伊藤仁, 内村允宣, 大間敦史, *炭素* 266 (2015) 21-30.

- [46] 飯島孝, *炭素* 266 (2015) 41-48.
- [47] 林灯, *炭素* 270 (2015) 257-263.
- [48] 大谷朝男, *炭素* 132 (1988) 32-43.
- [49] 稲垣道夫, *炭素* 122 (1985) 114-121.
- [50] Marsh, H., Griffiths, J., *International Symposium on Carbon* (1982) 81-83.
- [51] G. Ramos-Sanchez, P. B. Balbuena, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 11950-11959.
- [52] S. P. Andrews, A. F. Stepan, H. Tanaka, S. V. Ley, M. D. Smith, *Adv. Synth. Catal.* 347 (2005) 647-654.
- [53] G. M. Schwab, *J. Colloid Interface Sci.* 34 (1970) 337-342.
- [54] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170-175.
- [55] J. A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2870-2874.
- [56] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 3646-3649.
- [57] K. Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, S. Tanaka, M. Kohyama, *Surf. Sci.* 604 (2010) 144-154.
- [58] K. Okazaki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1130E (2009) W12-25.

第2章 カーボン担体への白金担持方法の検討

2-1. 緒言

現在市販されている燃料電池自動車(FCV)およびエネファームは、固体高分子形燃料電池(PEFC)が搭載されている。PEFCには、カソード触媒として多量の白金が使用されており、価格低減を妨げる要因である[1-3]。つまりPEFCの普及のためには、白金使用量の低減が必要である[4]。本研究では、触媒粒子とカーボン担体の相互作用により、その活性および耐久性改善の可能性を探ることを目的としている。そのため、触媒活性が、合金状態や組成比に依存する白金合金、触媒粒子内部の構造に依存するコアシェル粒子は対象とせず、白金触媒を選択し、検討することにした[5-15]。カーボン担体との相互作用が見やすいようにするため、白金前駆体をカーボン担体に担持し、担体上で白金を還元させる方法を採用した。

工業的な白金担持カーボンの製造方法には、コロイド法と含浸法の2種類がある。コロイド法は、液中で白金ナノ粒子を作製してからカーボン担体に担持する方法である[16, 17]。含浸法は、カーボン担体に白金錯体を担持し、担体上で白金錯体を還元して白金粒子を形成する方法である[18-20]。以下、各調製法の概略を記す。

コロイド法は、白金錯体と保護剤からなる溶液に還元剤を加えることで、白金ナノ粒子が分散した白金コロイド溶液を形成し、これを担体であるカーボンに吸着させることで白金触媒を得る方法である。ここで保護剤は、生成した白金粒子の分散性を改善し、その成長を制御するために添加される。コロイド法は、少ない工程数と製造コストが低いいため、大量生産に適している。しかし、保護剤の使用に伴う以下の問題が生じる。生成した白金粒子の表面への保護剤の吸着による白金とカーボン担体間の直接接触が妨げられること、そして、白金のECSAの低下である。特に前者は、担体との相互作用により白金触媒の特性を制御するという本研究の目的には適さない。

含浸法は、白金錯体溶液中にカーボン担体を分散させ、溶媒を蒸発させて白金錯体担持カーボンを得て、これを加熱することで還元された白金触媒を得る方法である。白金担持率が高い条件下では、液中でカーボン担体に吸着した微細な白金錯体と、溶媒の蒸発に伴い析出した粗大

な白金錯体が混在してカーボン担体上に担持されるため、広い粒度分布が発生する[21]。また、微細なナノ粒子は融点が低く、粒子径によっては白金錯体の還元温度よりも低くなることもあるため、含浸法では白金ナノ粒子の凝集、粗大化の影響を排除しきれない問題がある。この理由から、含浸法は、本研究の目的にかなった方法ではない。

以上より、カーボン担体との相互作用が明確に発現するためには、カーボン担体に強く吸着する白金錯体を選定し、これをカーボン担体に吸着させた状態で、低温での還元を可能にする液相還元を組み合わせが適していると考えられる。本章では、この吸着液相還元法により粒子凝集が抑制され、かつ、白金触媒とカーボン担体との直接接触を可能にするこの組み合わせを取り上げ、その調製に必要な白金錯体の選定、吸着濃度の決定などの条件の最適化を図ることを目的とした。

2-2. 実験方法

白金錯体としては、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_8\text{NO})_2(\text{OH})_6$ 、 H_2PtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{COO})_2$ (全て石福金属興業)を用いた。なお、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ は硝酸溶液として供給されるがカーボン担体との濡れ性を向上させるために、次のようにエタノール溶液に変換して使用した。 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の硝酸溶液を乾燥して結晶を得る。次いで、これを不活性雰囲気中でエタノール(精密分析用 99.5%、和光純薬工業株式会社)に溶解させた。

カーボン担体としては、ケッチェンブラック EC300J (以 KBEC300J)、ケッチェンブラック EC600JD (KBEC600JD) (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ) およびバルカン XC72R (VXC72R) (キャボットコーポレーション)を選択した。カーボン担体の熱処理は、真空下、 1500°C または、 2500°C 、1 h、黒鉛炉を使用して行った。作製したカーボン担体の命名は、カーボン担体の種類に熱処理温度をつけて表すことにする。例えば、KBEC300J を 1500°C で熱処理した場合、KBEC300J(1500)と表記する。

カーボン担体を白金濃度既知の白金錯体溶液 (358.3 g) 中に分散し、所定時間攪拌した後、

その分散液をピペット 10 mL でサンプリングした。これをガラスフィルターを用いて固液分離した。固体成分をさらに、100 ml の蒸留水で洗浄し、その洗浄液を採取した。得られたろ液および洗浄液に含まれる白金濃度を、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES、SPS3520UV-DD、日立ハイテクサイエンス) により測定し、初期白金量との差分より、カーボン担体上の白金錯体の吸着率を算出した。

各白金錯体溶液のカーボンへの濡れ性を、ガラス状炭素に対する接触角で評価した。マイクロピペットを用いて 10 μ L の溶液をガラス状炭素 (Grade GC-20SS、直径 5.2 mm、東海カーボン) 基板に滴下し、デジタルマイクロスコープ (VHX-600、キーエンス) を用いて液滴の接触角を測定した。白金錯体の熱分解挙動は示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimetry、DSC、DSC3300SA、Bruker axs) を用い、昇温過程での発熱量より評価した。

カーボン担体の比表面積 (S_{BET}) は、真空下、100°C、1 h で前処理ののち、比表面積測定装置 (BELSORP mini II、マイクロトラックベル株式会社) を用いて液体窒素温度での窒素の吸着等温線を測定し、それに BET 式を適用することで求めた。

各 pH でのカーボン担体の ζ 電位は、粒度分布測定装置 (Zeta Sizer Nano ZS、スペクトリス) を用いて 100 回測定を 3 回セット測定することで求めた。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 白金錯体のカーボン担体への吸着率

図 1 は、各種白金錯体 (白金量 = 0.2 g、全量吸着した場合の白金担持率 = 20 wt% 相当) 中に KBEC300J を 0.8 g 分散させて、30 min 浸漬した時の白金錯体の KBEC300J に対する吸着率である。塩基性白金錯体である $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_8\text{NO})_2(\text{OH})_6$ は、投入した白金量に対して 19 % しか吸着しなかった。また酸性溶液である H_2PtCl_6 についても同様に、25 % しか吸着しなかった。同じ酸性溶液でも $\text{Pt}(\text{COO})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ および $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液は、それぞれ 60 %、97 %、98 % の吸着率が得られた。

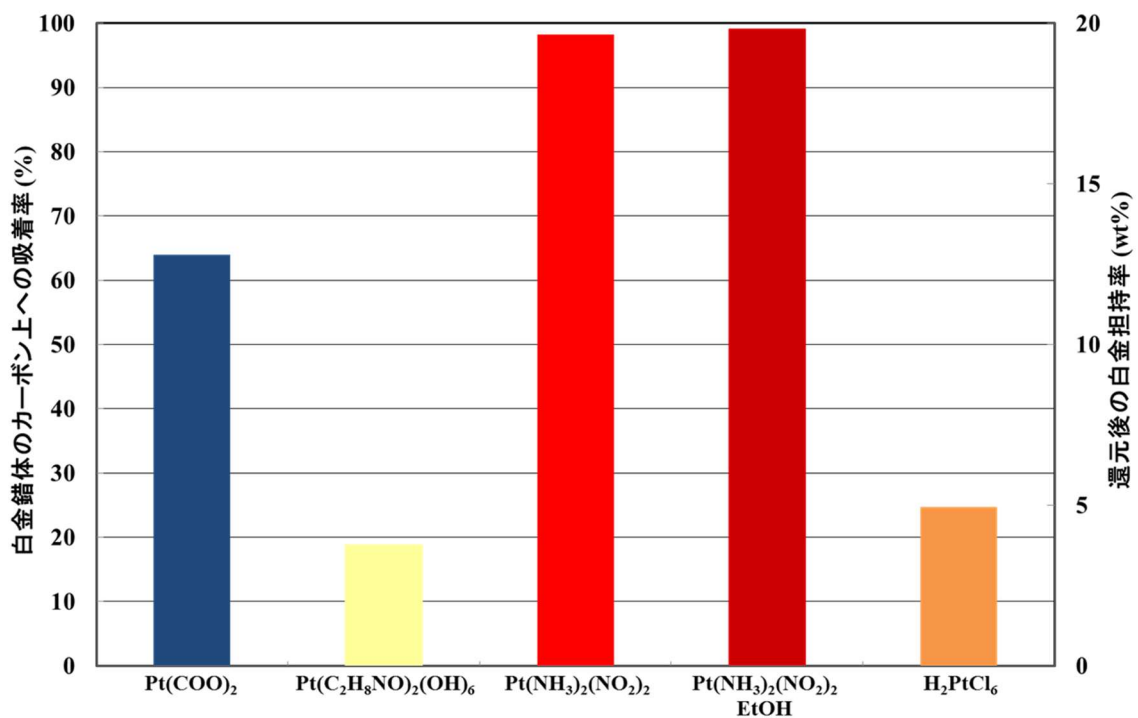


図 1 白金錯体の KBEC300J への吸着率
白金錯体の添加量は還元後の白金で 20 wt%相当

この吸着率の違いを、溶液中での白金錯体とカーボン担体の表面電荷によって説明できるかを検討するためにカーボンの ζ 電位を測定した。図 2 に各 pH における KBEC300J の ζ 電位を測定した結果を示す。pH = 1.84 では KBEC300J の表面は正電荷を帯びていた。pH = 3.1 が等電点であり、KBEC300J の表面電荷は釣り合っていることがわかった。pH = 4.7 以上では KBEC300J の表面は負電荷を帯びていることが分かった。

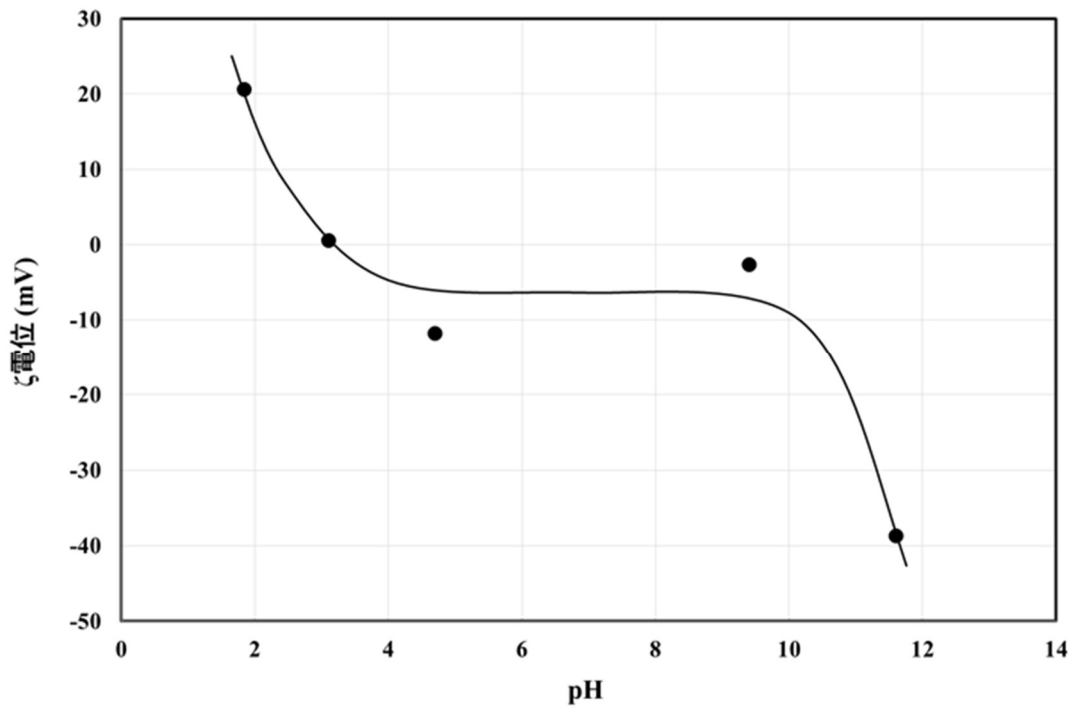


図2 各 pH における KBEC300J の ζ 電位

カーボンの表面は、様々な量と種類の含酸素官能基が存在しており、pH によって表面の電荷は変化する。図3にカーボン担体の表面に存在する含酸素官能基を示す[20, 21]。pHが高くなると、これらの含酸素官能基が解離することでカーボンの表面は負電荷を帯び、pHが低くなると、カーボン表面に H_3O^+ の吸着により、正の電荷を帯びるとされている[22]。

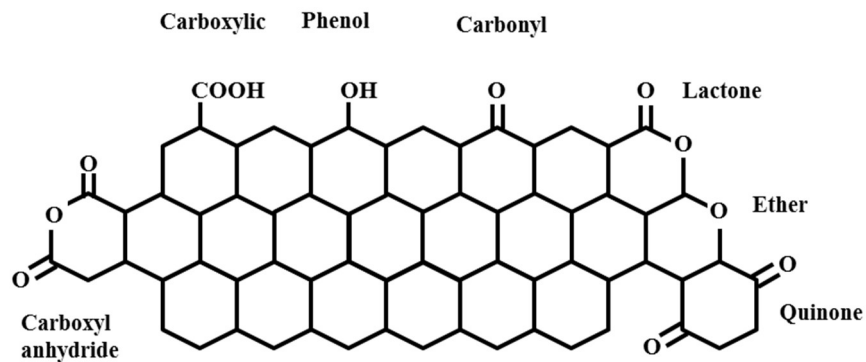


図3 カーボンの表面に存在する含酸素官能基

塩基性である $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_8\text{NO})_2(\text{OH})_6$ 溶液中では、カーボンの表面は含酸素官能基が解離して負電荷を帯びている。 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_8\text{NO})_2(\text{OH})_6$ は溶液中で陰イオン ($\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$) として存在するため、塩基性溶液中で同じ負電荷であるカーボンと反発して吸着率が低い (19 %) と考えられる。 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_8\text{NO})_2(\text{OH})_6$ については表面電荷で、その吸着挙動を説明することができる。

弱酸性である $\text{Pt}(\text{COO})_2$ 溶液中では、カーボンの等電点に近いいため表面の電荷はほぼ 0 である。 $\text{Pt}(\text{COO})_2$ は溶液中で解離せず無電荷錯体として存在している。両者ともに無電荷であるが、 $\text{Pt}(\text{COO})_2$ の吸着率は 64 % であった。

強酸性の H_2PtCl_6 は溶液中では、カーボンの表面は H_3O^+ の付与によって、正電荷を帯びている。 H_2PtCl_6 は 2H^+ と PtCl_6^{2-} に解離して陰イオンとして溶液中で存在している。正電荷と負電荷の組み合わせであるため H_2PtCl_6 の吸着率は高くなると予想されるが、 H_2PtCl_6 の吸着率は低く、25 % であった。

強酸性の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 硝酸溶液および $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液中では、カーボンの表面は正電荷であり、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ は解離せず無電荷錯体として存在する。正電荷と無電荷の組み合わせであるため、高い吸着率は期待できないと考えられるが、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の吸着率は高く、98~99 % であった。

表 1 に白金錯体の溶媒、電荷状態、カーボンの ζ 電位、白金錯体の吸着率をまとめた。これらの結果から、白金錯体の吸着挙動は白金錯体の電荷状態とカーボンの ζ 電位だけでは説明できないことが分かった。活性炭では無電荷の重金属イオンが吸着し易いことが知られており、その構造によって吸着特性が変化することが報告されている[23]。同じ強酸性溶液中の白金錯体でも H_2PtCl_6 は正八面体構造、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ は平面四配位構造を有していることから白金錯体の構造が吸着挙動に影響している可能性がある。

表 1 白金錯体とカーボン担体への吸着条件と吸着率

白金錯体	溶媒	白金錯体の電荷状態	カーボンの ζ 電位 (mV)	白金錯体の吸着率 (%)
Pt(COO) ₂	シュウ酸溶液	無電荷	0.58	64
Pt(C ₂ H ₈ NO) ₂ (OH) ₆	アンモニア溶液	陰イオン	-38.7	19
Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂	硝酸溶液	無電荷	20.6	98
Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ エタノール	硝酸を含む エタノール	無電荷	20.6	99
H ₂ PtCl ₆	塩酸溶液	陰イオン	20.6	25

2-3-2. 白金錯体溶液のガラス状炭素に対する濡れ性の評価

白金錯体溶液のカーボン担体に対する濡れ性は、工業的な生産性から重要である。触媒の大量生産時において、白金錯体溶液のカーボンに対する濡れ性は、溶液へのカーボン担体の分散し易さに直結する。20 L の反応容器を用い、5 L の白金錯体溶液に 300 g のカーボン担体を分散させる場合の作業時間は、エタノールを溶媒にした場合約 1 h であるが、水溶液に変えた場合、約 2 h かかる。したがって、白金錯体のカーボン担体への濡れ性の向上は、錯体の担体への吸着促進という基礎的な側面に加え、コスト低減という工業的な側面から重要な概念である。このような観点から、ガラス状炭素をモデルとして、各種白金錯体溶液の濡れ性を接触角により評価した。

図 4 にガラス状炭素に対する白金錯体溶液の接触角測定の結果を示す。白金錯体の酸性、塩基性に依らず、水溶液系の白金錯体はおよそ 70°の接触角を示した。Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ エタノール溶液は 14°の接触角を示し、カーボンとの濡れ性が非常に高いことが分かった。エタノール中にカーボンを分散させるのが容易であるため、工業化の際に工程時間を短縮できるため、白金錯

体の溶媒にはエタノールを選定した。

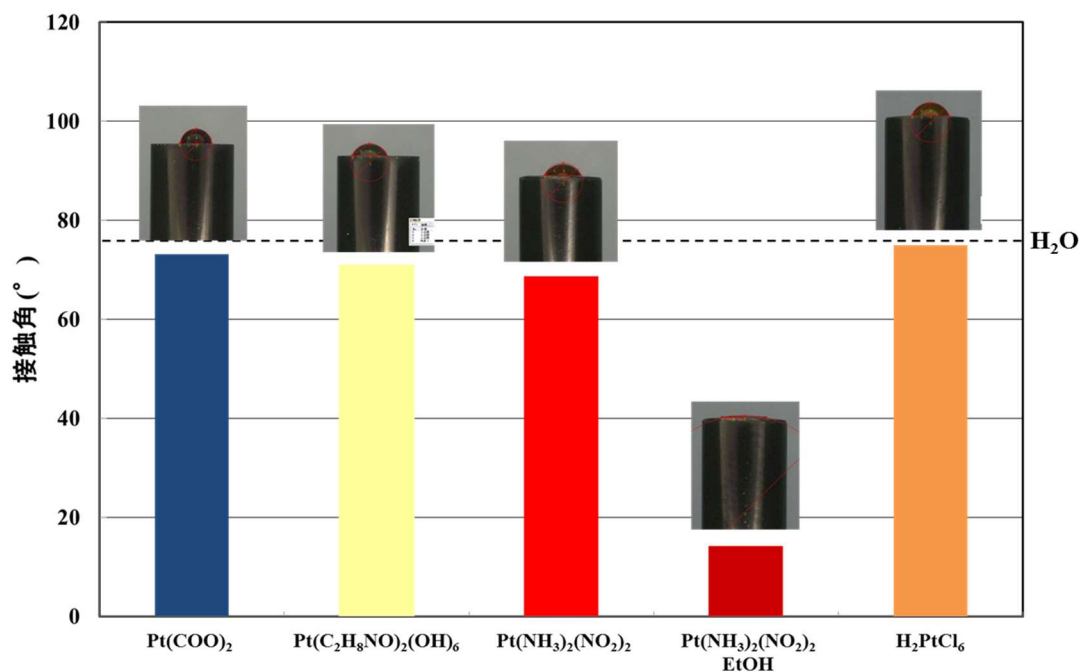


図4 ガラス状炭素に対する白金錯体溶液の接触角

2-3-3. 熱処理したカーボン担体への Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ エタノール溶液中からの白金吸着特性の評価

熱処理前後のカーボン担体の比表面積を表 2 に示す。熱処理により、カーボン担体の比表面積は減少した。カーบอนは熱処理によって炭素六角網面の成長、積層数が増加し、これに伴い高い表面積を担う細孔構造が減少したためと考えられる[24]。熱処理によるカーボン担体の構造変化は 4 章にて述べる。ここでは、これらの熱処理したカーボン担体に対する Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ の吸着特性を評価し、いずれのカーボン担体に対しても同等の担持状態を保証する担持条件を見出すための検討結果を記す。

表 2 熱処理したカーボン担体の比表面積

カーボン担体	熱処理温度 (°C)	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
KBEC300J	N/A	753	0.133	1.15
KBEC300J(1500)	1500	396	0.086	1.39
KBEC600JD	N/A	1337	0.216	3.84
KBEC600JD(1500)	1500	1031	0.189	3.45
VXC72R	N/A	209	0.044	0.83
VXC72R(2500)	2500	82	0.017	0.37

図 5 に、KBEC300J(1500)と KBEC300J への $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液中からの白金吸着率の時間依存性を示す。 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液中(白金量 = 1 g、全量吸着した場合の白金担持率 = 20 wt%相当)にカーボン担体 4 g を分散浸漬したあとの吸着率の時間変化を測定した。 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の吸着率は、カーボン担体の熱処理にかかわらず投入直後に急激に増加し、180 min 以降、投入した錯体のほぼ全量がカーボン担体に吸着した。詳細に見れば、これら 2 つのカーボン担体を示す吸着初期には差異がある。

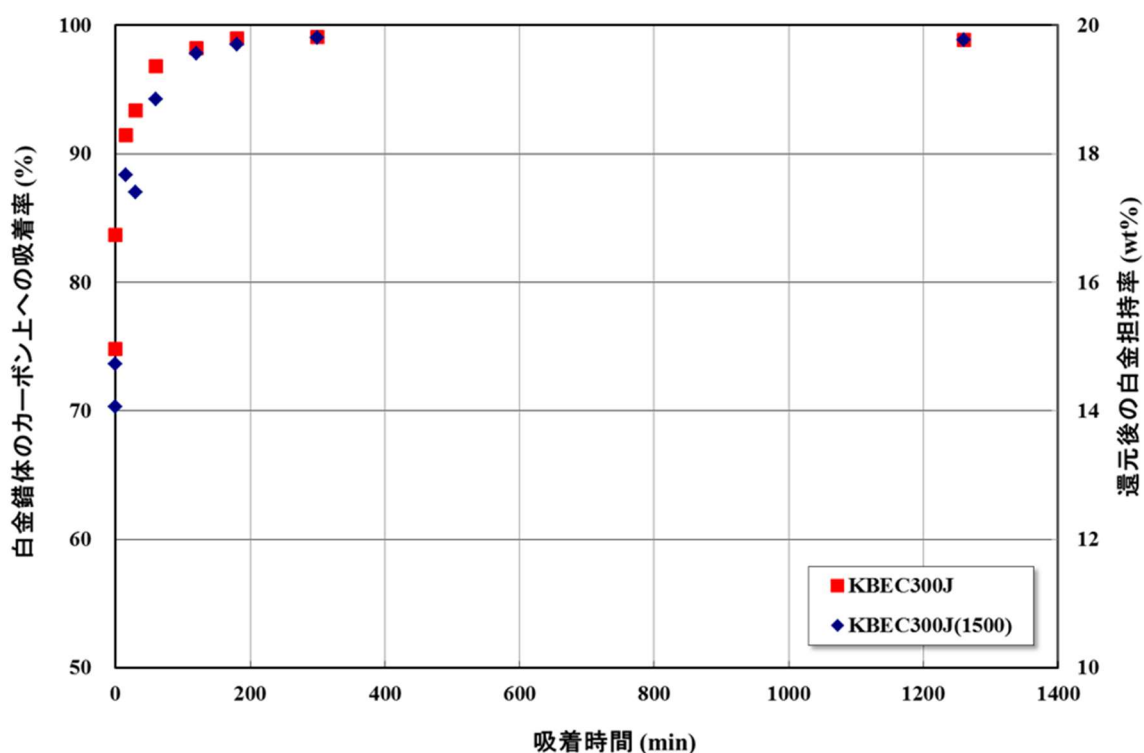


図 5 白金錯体のカーボン担体に対する吸着率の時間変化
白金錯体の添加量は還元後の白金で 20 wt%相当

図 6 に、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液 (白金量 = 1 g) からの各種熱処理前後のカーボン担体 (VXC72R、VXC72R(2500)、KBEC300J、KBEC300J(1500)、KBEC600JD、KBEC600JD(1500)) 各 1.5 g への白金錯体の吸着率とカーボン担体の比表面積およびマイクロ孔体積の関係を示す。カーボン担体の比表面積が $380 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下では $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の吸着率はカーボン担体の表面積の増加に伴って線形的に増加したが、比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上では吸着率はほぼ一定となっていた。マイクロ孔体積に対しても同様の傾向を示した。マイクロ孔が白金を担持する空間として機能している可能性がある。

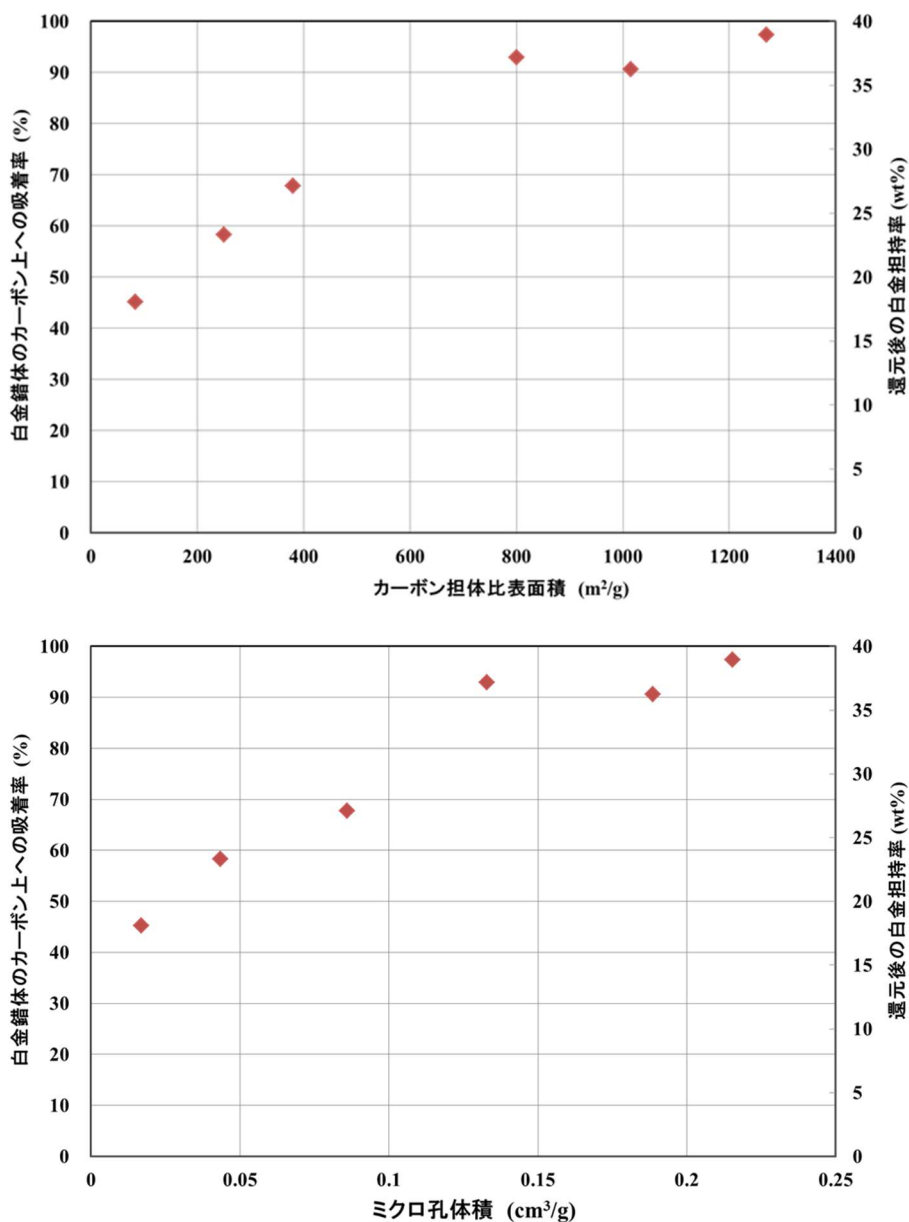


図6 カーボン担体の比表面積、マイクロ孔体積と白金錯体の吸着率の関係
白金錯体の添加量は還元後の白金で40 wt%相当

これが飽和吸着であることを確認するために KBEC600JD に対し、投入する $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の量を変え、その吸着量を測定した。その結果を図7に示す。白金の投入量40 wt%相当以上では $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の吸着量はほとんど変化しておらず、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体でも白金錯体の吸着は飽和に達していると結論づけた。以上の検討より、白金錯体濃度を40 wt%相

当量以下にすれば、保護剤を使うコロイド法を用いなくても白金錯体を吸着させる白金担持法により、均一な担持状態の白金担持カーボンを調製できる可能性が示された。

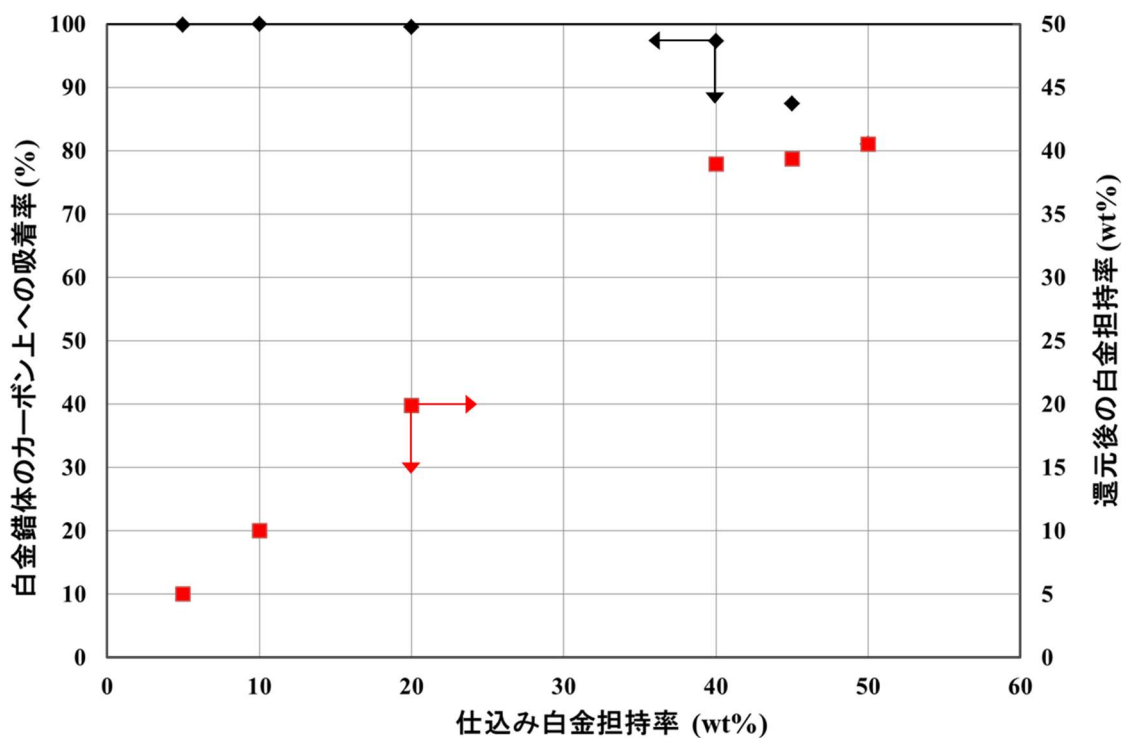


図 7 KBEC600JD の飽和白金錯体吸着量

2-3-4. カーボン担体に担持された $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の熱分析による安定性評価

カーボン担体に吸着した $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 錯体の安定性を示差熱分析 (DSC) により検討した。図 8 は、KBEC300J と KBEC300J(1500)それぞれに担持した錯体の DSC 曲線を、未担持の白金錯体のそれとともに示したものである。 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 錯体は 140°C と 250°C に発熱ピークを示す。この錯体の熱分解は NH_3 配位子の脱離、そして NO_2 配位子の脱離の順で起きることが知られている。これより低温ピークは NH_3 の、そして高温ピークは NO_2 の脱離に対応していると考えられる。カーボン担体上に担持した白金錯体は未担持錯体と同様に 2 つの発熱ピークからなる。ただしその分解温度は上昇している。このことから

Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ は、錯体構造を維持したままカーボン担体上に、安定化された状態で吸着しているものと推察される。

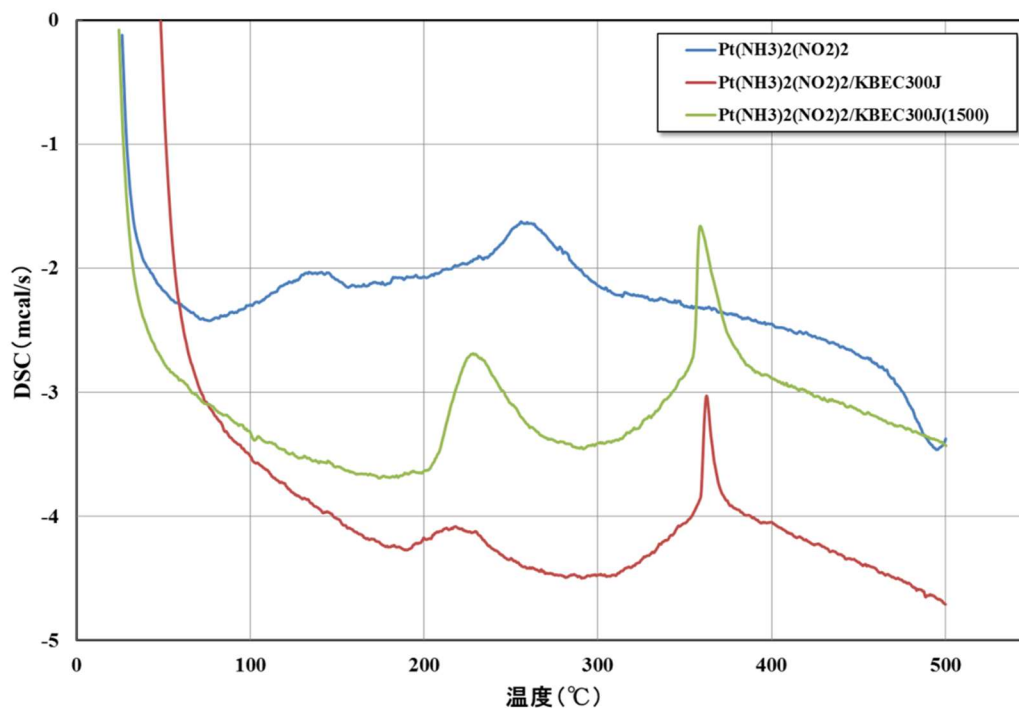


図 8 Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ の熱分解挙動

2-4. 結論

カーボン担体への白金錯体の吸着について検討し、カーボン担体に吸着し易い白金錯体として Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ エタノール溶液を選定した。KBEC300J を含む 800 m²/g 以上の比表面積を有するカーボン担体に対して白金担持率で 40 wt%相当量まで吸着可能なことを明らかにした。またカーボンの熱処理によって比表面積を変化させることで、白金錯体の吸着量を制御できることを明らかにした。

参考文献

- [1] キャタラーホームページ <https://www.cataler.co.jp/aee2017/fc/>
- [2] 田中貴金属ホームページ <http://pro.tanaka.co.jp/topics/fileout.html?f=161>
- [3] G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida, *ACS Catal.* 7 (2017) 267-274.
- [4] D. Papageorgopoulos, *Annual Merit Review Proceedings of DOE* (2015).
- [5] B. C. Beard, P. N. Ross Jr., *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3368-3374.
- [6] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2659-2668.
- [7] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. S. Frederick, T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9-35.
- [8] S. Koh, M. F. Toney, P. Strasser, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2765-2774.
- [9] S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Power Sources* 172 (2007) 50-56.
- [10] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2132-2135.
- [11] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Nature Materials* 12 (2013) 81-87.
- [12] X. Wang, Y. Orikasa, Y. Takesue, H. Inoue, M. Nakamura, T. Minato, N. Hoshi, Y. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5938-5941.
- [13] N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, T. Wadayama, *ECS Transactions* 69 (2015) 315-320.
- [14] N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, T. Wadayama, *ECS Transactions* 75 (2016) 741-746.
- [15] N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehata, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, M. Inaba, *Electrocatalysis* (2017) <https://doi.org/1>

0.1007/s12678-017-0399-1

[16] 特開 2004-267961 田中貴金属工業

[17] 特開 2002-1095 田中貴金属

[18] 特開 2010-198885 石福金属興業

[19] 特開 2007-324092 石福金属興業

[20] 特開 2011-014506 トヨタ自動車 豊田中央研究所 キャタラー

[21] 特開 2015-44159 石福金属興業

[20] F. Rodriguez-reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159-175.

[21] 小田廣和, *炭素* 235 (2008) 296-306.

[22] 玉井久司, 佐々木雅彦, 安田源, *炭素* 184 (1998) 219-224.

[23] 白樫高史, 鶴田加一, 柿井一男, 栗山光央, *日本化学会誌* 7 (1983) 1086-1091.

[24] 稲垣道夫, *炭素* 122 (1985) 114-121.

第3章 熱処理したカーボンに担持した白金の電気化学特性

3-1. 緒言

燃料電池自動車 (FCV) やエネファームなどの家庭用電源に搭載されている燃料電池用白金触媒は、3~5 nm の白金または白金合金粒子が、一次粒子が約 50 nm のカーボン担体に担持されたものである。白金粒子とカーボン担体の間に働く引力は van der Waals 力による物理吸着のみとされており、白金-白金間に働く引力が白金-カーボン間の引力に比べて大きいため、球形の粒子を形成する[1]。

本研究においてカーボン担体として用いたケッチェンブラック EC300J は、オイルファーネスブラックに分類される[2]。このカーบอนは、炭化水素不完全燃焼により生じた前駆体を、水蒸気等で賦活し高表面積化、多孔化して得られたカーボン材料である。したがって、ケッチェンブラック EC300J の表面には、多くの含酸素官能基が存在する。カーボンの熱処理過程では、表面官能基の脱離、欠陥の移動と消失、炭素網面の平面方向および積層方向の成長に伴う黒鉛化が、熱処理温度に依存して起こる[3-5]。

ケッチェンブラック EC300J は、一次粒子の表面に数 nm の細孔や一次粒子が集まってアグリゲートやアグロメレートを形成した際に空隙が細孔を形成する。触媒の担体としてはこれらの細孔の分布も重要なファクターである。IUPAC では、細孔は直径で分類しており、ミクロ孔 (2 nm 未満)、メソ孔 (2~50 nm)、マクロ孔 (50 nm 超) に分類されている。

カーボンの表面官能基や構造は工業的に実施が容易な酸処理や熱処理等によって変化させることができる。そこで熱処理によってカーボン担体の構造を変化させて、白金を担持することで作製した白金担持カーボンの電気化学特性を明らかにする。

3-2. 実験方法

カーボン担体として、ケッチェンブラック EC300J (KBEC300J) を選択し、1000~2000℃で熱処理したものをを用いた。熱処理の方法は下に示すように目的とする熱処理温度によって異なる。

1200°C未満の熱処理は、窒素流通下、昇温速度 10°C/min、熱処理時間 1 h の条件で、赤外線ゴールドイメージ炉 (RHL-E410P、アドバンス理工株式会社) を使って実施した。1200°C以上の熱処理は、予め、前の方法と同じく 1000°Cで熱処理したカーボンを、真空下、所定の温度で熱処理することで得た。得られたカーボンは、第 2 章と同様に、KBEC300J の後に熱処理温度をつけて表す。

カーボンへの白金の担持は、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ エタノール溶液からの吸着および液相還元により行った。調製方法は、第 2 章に記載した方法に準じた。カーボン担体への白金は、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ エタノール溶液 (白金濃度 = 5 wt%) を 8 g (還元後の白金で 0.4 g 相当)、カーボンを 0.6 g、クエン酸を 2.0 g 秤量し、320 g のエタノール (精密分析用、和光純薬工業株式会社) 中で混合して分散溶液を調製した。この分散溶液を、80°Cで、16 h、還流還元を実施し、白金担持カーボンを得た。調製した白金担持カーボンは、カーボン担体の前に“Pt”をつけて表す。たとえば、KBEC300J(1500)に白金を担持した場合は Pt/KBEC300J(1500)と表記する。

カーボン担体のマイクロ孔体積 (V_{micro}) およびメソ孔体積 (V_{meso}) は、第 2 章で述べた条件で吸着等温線を測定し、それらに DR 法および DH 法を用いて算出した。白金比表面積 ($S_{\text{Pt}(\text{CO})}$) は、水素雰囲気、130°C、1 h の条件で前処理をした後に、一酸化炭素パルス吸着装置 (R6015、大倉理研) を用いて測定した。得られた白金比表面積を表 1 に示す。白金の担持率は重量分析により求めた。X 線回折プロファイルは、Cu-K α を線源とする X 線回折装置 (XRD、RINT 2100/PC、リガク) を用いた。測定条件は出力 40 kV \times 40 mA、走査ステップ 0.01°、走査速度 1.0° /s、 2θ 10-90° とした。白金の分散状態は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope、TEM、JEM2010、JEOL、200k V) を用いて評価した。X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS、AXIS NOVA、島津製作所、Al-K α) を用い、C 1s と Pt 4f の電子状態を評価した。

表 1 白金担持カーボン担体の特性値

触媒	白金担持率 (wt%)	白金粒子径 (nm)	$S_{Pt(CO)}$ (m ² /gPt)	ECSA (m ² /gPt)	面積比活性 @0.85 V(A/mPt ²)
Pt/KBEC300J	39.8	2.7	67	43	0.14
Pt/KBEC300J(1000)	36.8	3.1	64	42	0.24
Pt/KBEC300J(1200)	38.4	3.3	59	41	0.23
Pt/KBEC300J(1500)	35.9	3.3	52	28	0.33
Pt/KBEC300J(1800)	38.4	3.5	46	26	0.25
Pt/KBEC300J(2000)	35.2	3.5	38	21	0.22

図 1 に白金担持カーボンの電気化学特性の測定に用いた電位および電流を操作、計測できるポテンシオガルバナスタット(HZ-3000、北斗電工)と回転電極装置(RDE-1、日厚計測)を示す。電気化学測定用のセルはガラス製 3 極式セル(日厚計測)を用いた。電解質溶液として 0.5 mol/L 硫酸を用いた。



図 1 電気化学測定装置の外観

(a)回転電極装置のコントローラー、(b)回転装置、(c)ポテンシオガルバナスタット

作用極の調製は、以下に示す Schmidt らの方法に従って行った[6]。2.5 mg の白金担持カーボン、300 μL のメタノール、300 μL の水、25 μL の 5% Nafion[®] 1-プロパノール溶液(アルドリッチ)を採取し、超音波で 30 min 混合分散させ触媒インクを調製する。得られたインクを 4 μL 採取し、直径 6 mm の回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode, RDE)に塗布し、空气中で乾燥することで作用極を得た。RDE 上の触媒の分散状態は、Cyclic voltammogram (CV)測定にはほとんど影響しないが、作用極を回転させて ORR 活性を評価する Linear Sweep Voltammetry (LSV)測定には誤差の原因となるため、RDE 上に均一に分散させる必要がある。対極は、そこで

の反応が律速となって作用極の反応を阻害しないよう十分な表面積を有することが重要であり、カーボンフェルト、金および白金の板や線が用いられている。本研究では白金円板を用いた。参照極は電解質溶液と接した際に一定の電位を示す電極が使用される。一般的には可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode、RHE)、Ag-AgCl 電極、Hg-HgSO₄ 電極が用いられている [7]。本研究では塩素イオン等の汚染がなく、pH によって電位の変動がない RHE を採用した。

CV は、0.5 mol/L 硫酸電解質溶液中の溶存酸素を除くため窒素バブリングを 30 min し、電位を 0.0 V から 1.0 V の範囲を 50 mV/sec で掃引して得た。白金の電気化学表面積 (ECSA) を 図 2 に示した電気二重層領域から水素発生電流の立ち上がり直前の極大までの範囲 (0.05～0.4 V) の水素吸着波の電気量と Eq. 1 から算出した。

$$\text{ECSA} = \frac{Q_{\text{Pt(EC)}}}{2.1 L_{\text{Pt}}} \quad (1)$$

$Q_{\text{Pt(EC)}}$ は 0.05～0.4 V での水素吸着電気量 (C)、2.1 は白金の面積当たりの電気量 (C/m²)、 L_{Pt} は RDE 上の白金量 (g) とする。その結果を表 1 に示す。一酸化炭素の吸着量から算出した $S_{\text{Pt(CO)}}$ と ECSA は良い相関関係 ($R = 0.94$) が得られた。

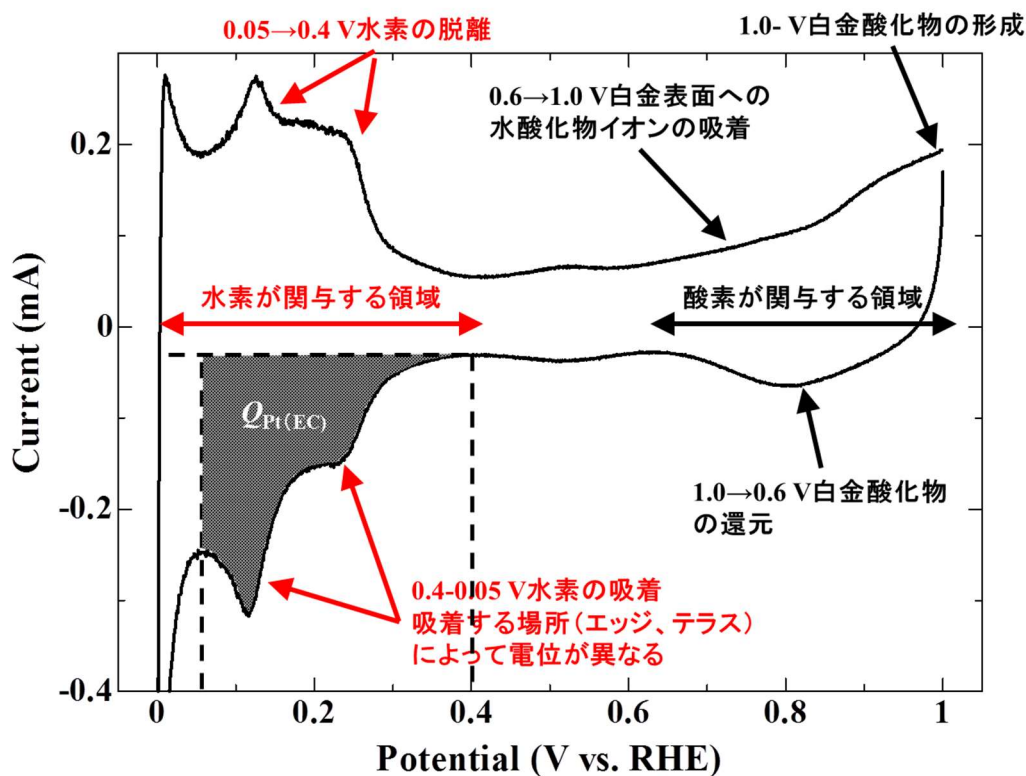


図 2 ECSA を算出するための水素吸着電気量の算出方法

なお、以下の議論において、白金の ORR 面積比活性 (SA, A/m²) は、Eq. 2 の通り、酸素雰囲気中の LSV 測定から得られた 0.85 V での電流値 ($i@0.85\text{ V}$) を、0.05~0.4 V の水素吸着波の電気量 ($Q_{\text{Pt(EC)}}$) から算出した RDE 上の白金表面積で割ることで算出した。

$$SA = \frac{i@0.85\text{ V}}{Q_{\text{Pt(EC)}}/2.1} \quad (2)$$

ORR 活性は、RDE を回転させて、電位を掃引する LSV より求めた。図 3 に RDE の形状を示す。RDE を回転させると、遠心力によって電極近傍の電解質溶液が電極平面に沿って外側に移動し、電極の垂直方向から新しい電解質溶液が供給される。電解質溶液の供給速度は電極の回

回転数に依存するため、回転数を制御することで電解質溶液中に含まれる反応物質の供給速度を制御することができる[8]。はじめに、窒素で脱酸素化した電解質溶液中、RDE を回転速度 1500 rpm で回転させた状態で、電位 1.0 V から 0.0 V の向きに、1 mV/sec の掃引速度で変化させることで N₂-LSV を得た。次に、電解質溶液に酸素を 20 min バブリングし、その後同じ条件で O₂-LSV を得た。これらの 2 つの LSV の差より、正味の酸素還元に関するボルタモグラムを得た。

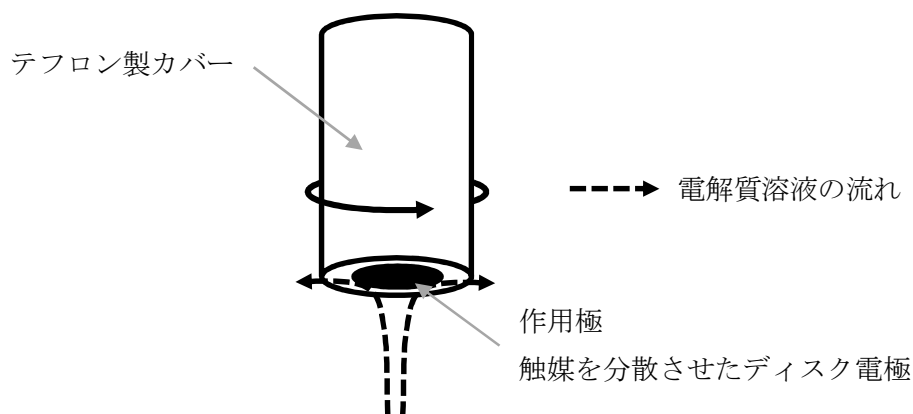


図 3 RDE 表面での反応物質供給

3-3. 結果と考察

3-3-1. 白金担持カーボンの ORR 活性

図 4 に白金担持カーボンの 0.5 mol/L H₂SO₄ 中での LSV を示す。縦軸の電流密度は、表 1 に示した ECSA で規格化した値で表記してある。カーボンの熱処理温度によって、高電位領域 (0.85~0.9 V) の電流密度が変化していることが分かる。1500°C までの熱処理温度の上昇に伴って電流密度は増加し、2000°C では低下している。これはカーボン担体の熱処理が担持した白金の活性に影響を及ぼしたことを示している。

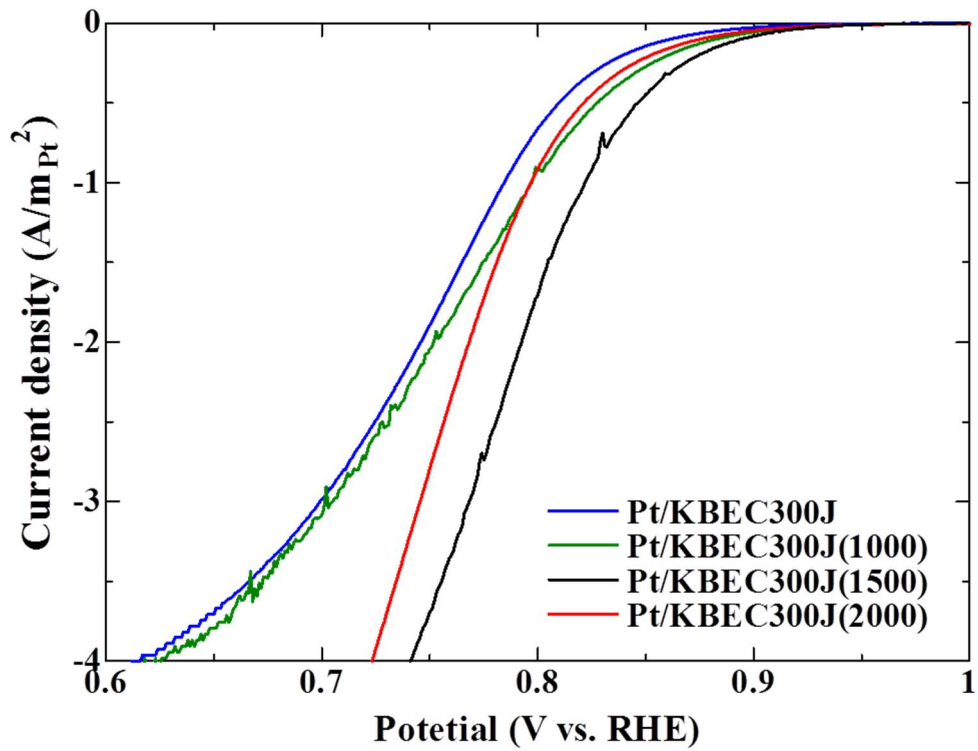


図 4 異なる温度で熱処理したカーボンを担体とする白金担持カーボンの ORR-LSV

図 5 に、各触媒の 0.85 V における電流密度から算出した ORR 面積比活性と熱処理温度との関係を示す。面積比活性は、熱処理温度 1500℃まで増加し、それ以上では減少した。Pt/KBEC300J(1500)の面積比活性は、Pt/KBEC300J の 2.4 倍であった。

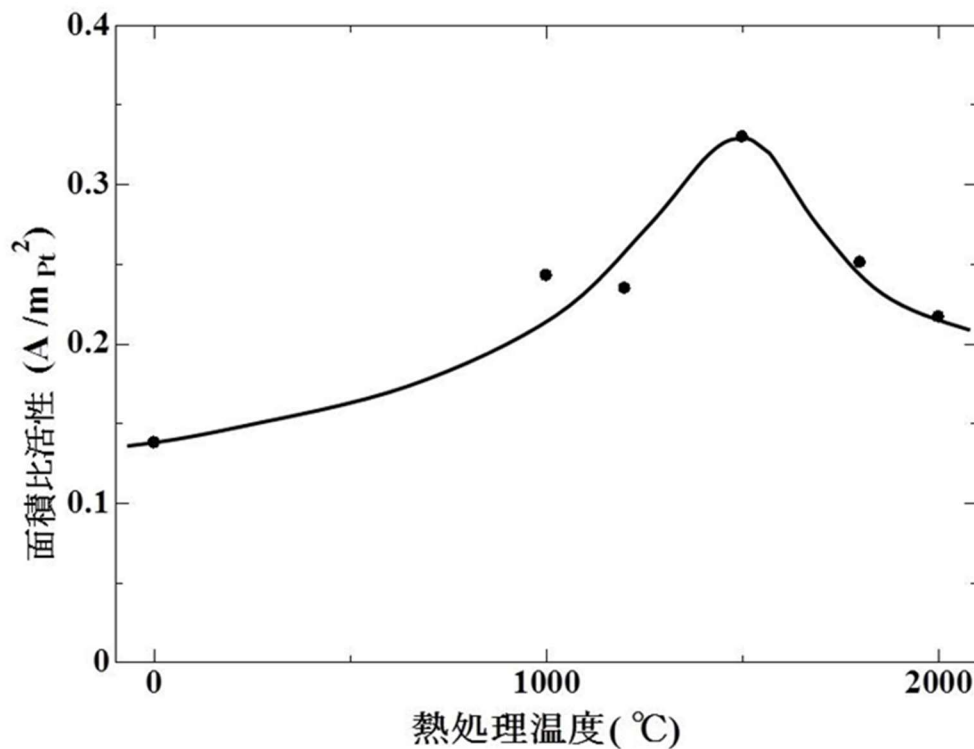


図 5 白金担持カーボンの ORR 面積比活性のカーボン担体の熱処理温度依存性

白金の ORR 面積比活性を向上させる方法としては、粒子径の増大、異種元素の隣接(合金化、コアシェル化)、結晶面制御が知られている[9-16]。Gasteiger らが報告している、白金板、白金黒、そして白金粒子径の異なる白金担持カーボンの面積比活性と白金比表面積の関係を図 6 に示す[9]。それによると面積比活性は白金比表面積の増加とともに低下することが示されている。これは粒子サイズ効果として認識されている。この関係を考慮すると、約 3 nm の白金粒子の面積比活性を 2.4 倍にするには粒子径を約 6 倍にする必要がある。Pt/KBEC300J(1500)の粒子径は Pt/KBEC300J の 1.7 倍であり、粒子サイズ効果でこの面積比活性の向上は説明できない。調製した白金担持カーボンは非白金金属元素を含まないため異種元素による面積比活性向上でも説明できない。結晶面制御は白金の原子間距離を変化させることで面積比活性を向上しており、カーボンの熱処理によって白金の電子的、結晶学的な活性サイトが出現したと考えた。

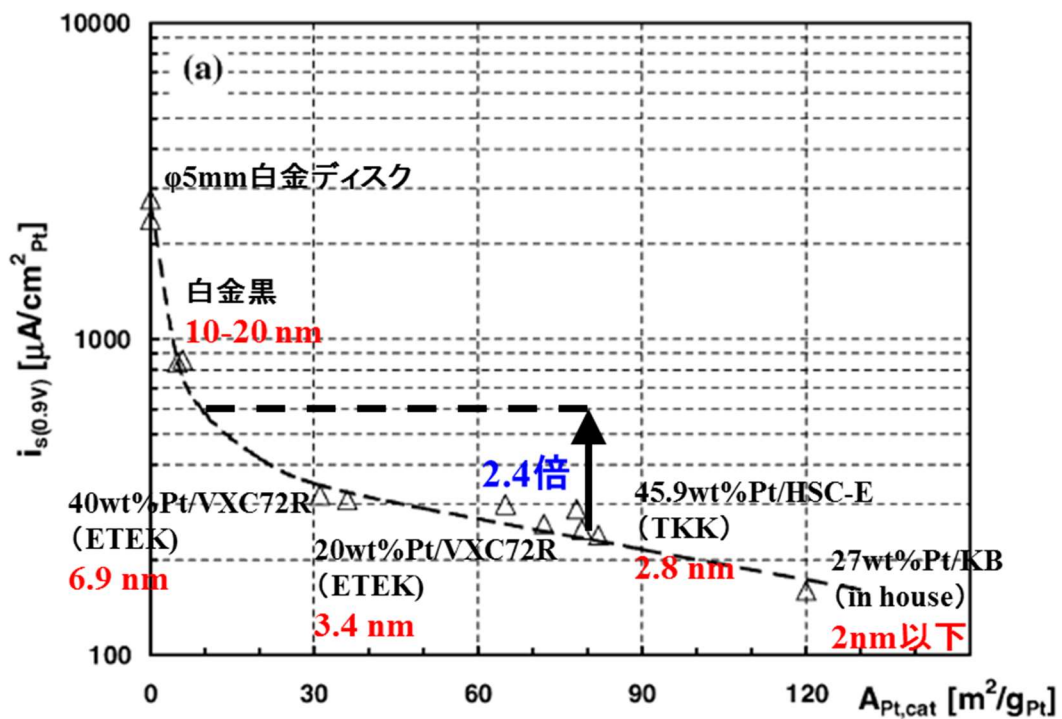


図6 白金の比表面積とORR面積比活性の関係[9]

3-3-2. 熱処理に伴うカーボン担体の変化

表2 および図7に熱処理に伴う S_{BET} 、 V_{micro} 、 V_{meso} の変化を示す。 S_{BET} および V_{micro} は熱処理温度1200°C以上で急激に低下し、 V_{meso} が若干上昇する。

表 2 カーボン担体の特性値

カーボン担体	熱処理温度 (°C)	N ₂ 吸着			XPS	
		S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	$x_{\text{C-O}}$ (-)	$f_{\text{sp3/sp2}}$ (-)
KBEC300J	N/A	753	0.133	1.15	0.36	0.61
KBEC300J(1000)	1000	742	0.126	1.26	0.19	0.45
KBEC300J(1200)	1200	687	0.112	1.26	0.27	0.50
KBEC300J(1500)	1500	396	0.086	1.39	0.19	0.44
KBEC300J(1800)	1800	243	0.055	1.29	0.17	0.50
KBEC300J(2000)	2000	194	0.054	1.43	0.17	0.39

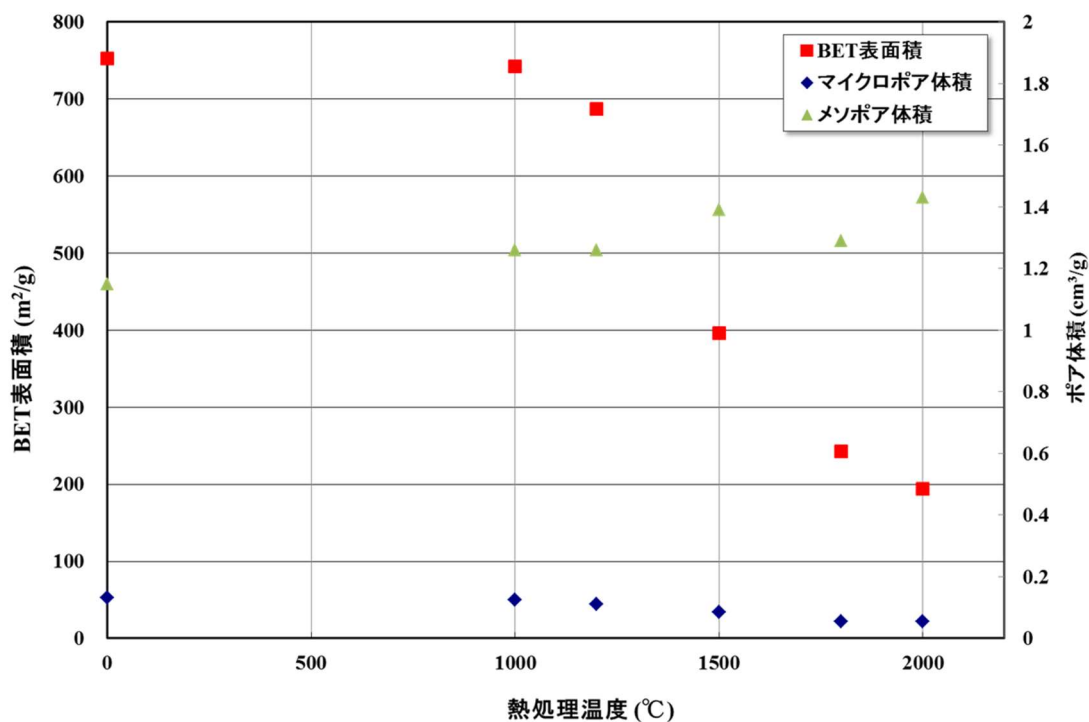


図 7 熱処理温度と KBEC300J の比表面積と細孔体積

ダイヤモンド法は、非グラファイトカーボン(乱層構造炭素、turbostratic carbon)の XRD プロファイルから、炭素六角網面方向(a 軸方向)の結晶子径(L_a)分布を求める方法である[17]。図 8 に各温度で熱処理をしたカーボン担体の XRD プロファイルと計算ソフト(Carbon Analyzer, DiHiGa, Ryoka System)を用いて算出した L_a の分布を示す[18]。熱処理に伴って $L_a = 4$ nm 以上の成分が増え、 $L_a = 2$ nm 以下の頻度が減少しているが、1500°C以下では $L_a = 2$ nm 未満の炭素六角網面が多数である。熱処理温度が 2000°Cでは $L_a = 4$ nm 以上の炭素六角網面が増加している。

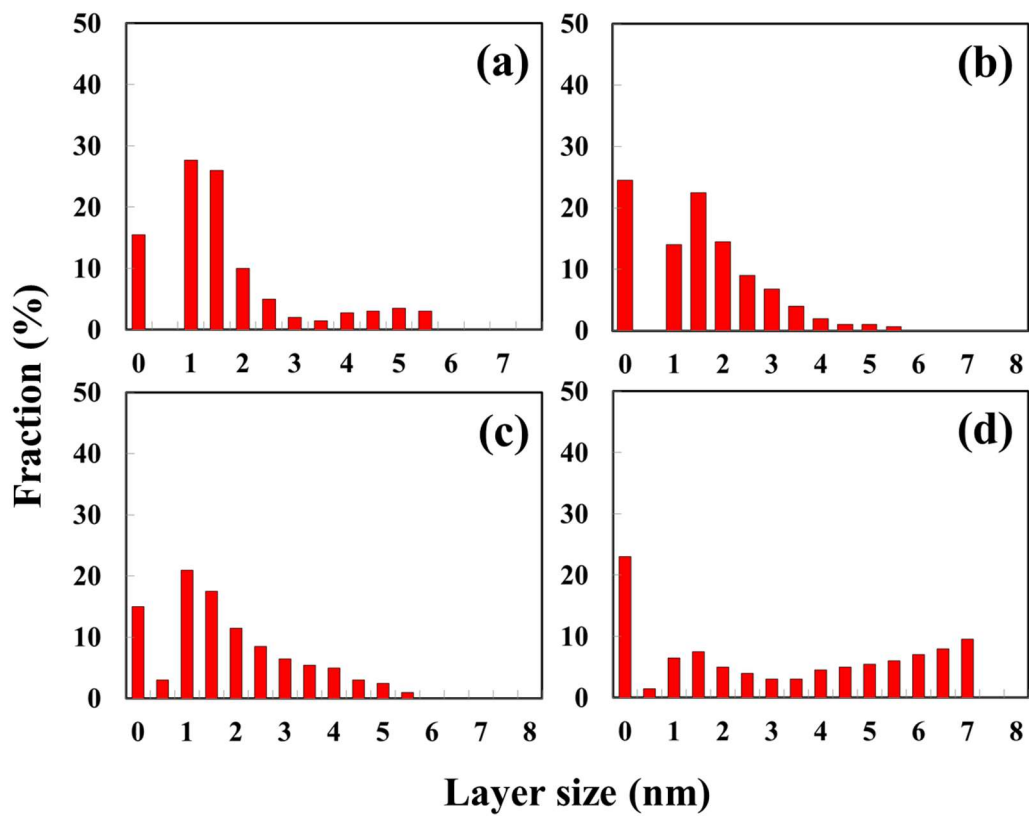
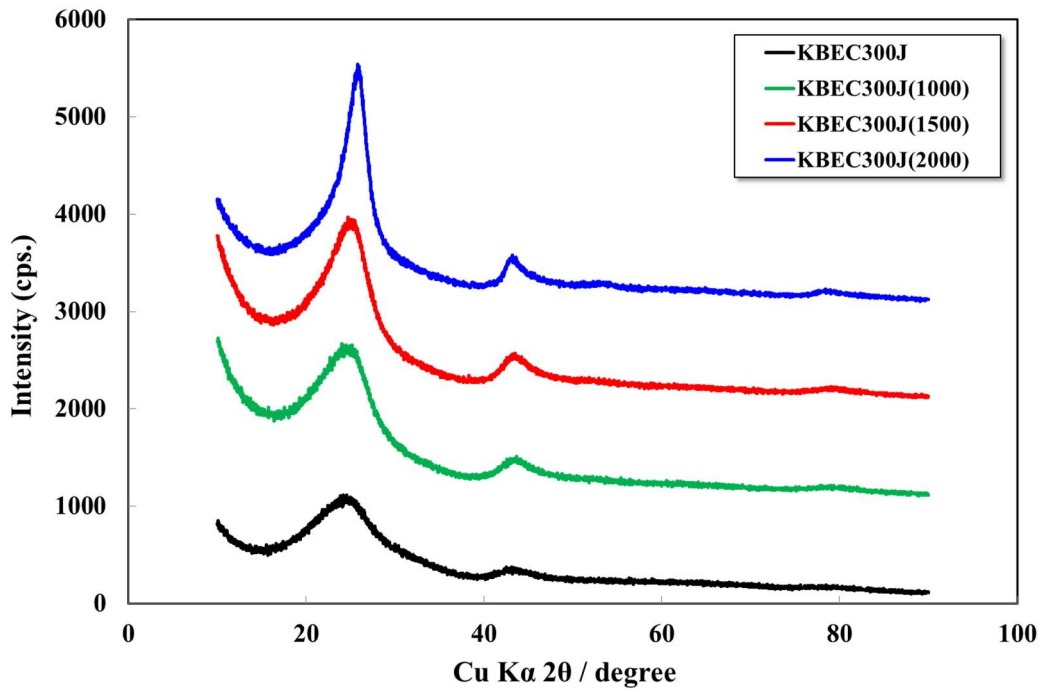


図 8 熱処理温度による XRD プロファイルと L_a の変化

L_a 分布: (a)KBEC300J、(b)KBEC300J(1000)、(c)KBEC300J(1500)、(d)KBEC300J(2000)

図 9 に熱処理に伴う KBEC300J の C 1s XPS スペクトルの変化を示す。KBEC300J の C 1s スペクトルは、284.5 eV にメインピークを持ち、それよりも高結合エネルギー側にショルダーを持つ形状をしている。熱処理により高結合エネルギー側のショルダーが減少するとともに、メインピーク自体の半値幅も減少し、カーボン担体の表面化学状態が熱処理によって変化していることが分かる。詳細な情報を得るため、C 1s スペクトルを、3 種類の含酸素官能基 (C-O: 268 eV、C=O: 287.3 eV、COOH: 289.3 eV) と 2 種類の異なる混成状態にある炭素原子 (sp^2 : 284.3 eV、 sp^3 : 285.3 eV) に分離した。図 9 に示した解析結果より、熱処理に伴う高結合エネルギー側のショルダーの強度低下は、含酸素官能基の分解により引き起こされたものであることがわかった。含酸素官能基の割合 (x_{C-O}) は、全面積に対する含酸素官能基に相当するピークの面積比から算出した。C 1s のメインピークのピーク幅が狭くなっているのは、熱処理によって sp^3 の割合が減少しているためであることがわかった。なお、カーボン担体に含まれる sp^3 混成炭素原子は、炭素六角網面の欠陥やアモルファスカーボンに含まれる炭素原子に対応する。この存在割合 (f_{sp^3/sp^2}) は、ピーク分離して得られた sp^3 と sp^2 の面積比から算出した。結果を表 2 に示す。この値は、熱処理に伴い減少している。

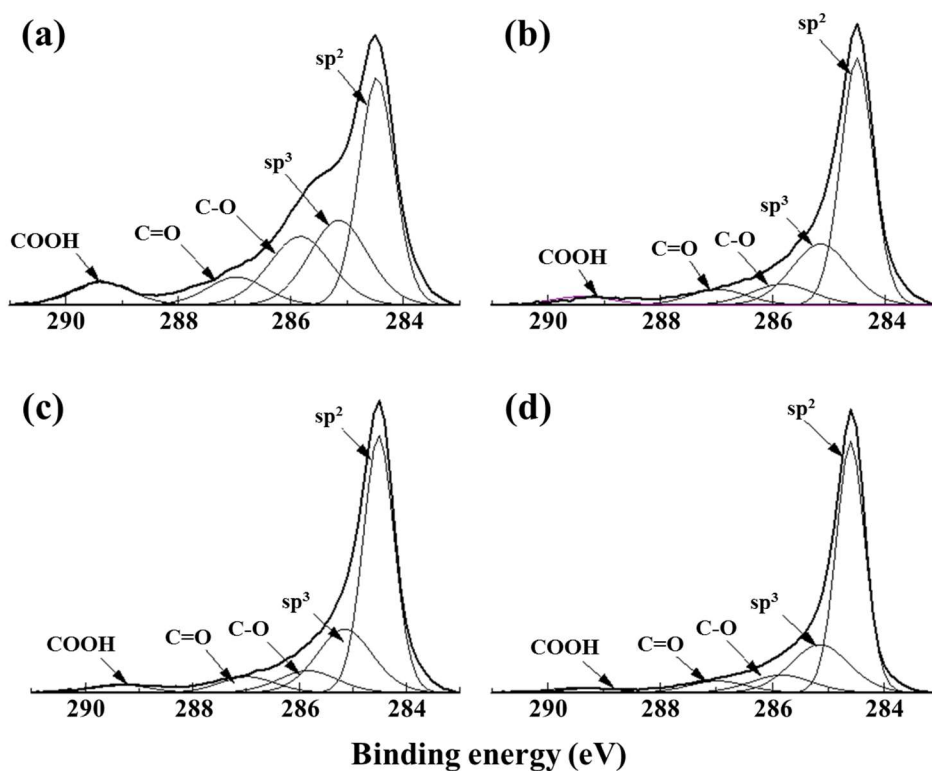


図 9 異なる温度で熱処理した KBEC300J の C 1s XPS スペクトル
 (a)KBEC300J、(b)KBEC300J(1000)、(c)KBEC300J(1500)、(d)KBEC300J(2000)

3-3-3. カーボン上に担持された白金の担持状態

白金担持カーボンの TEM 像を図 10 に示す。また、図 11 には、図 10 以外の視野も含めた、200 個の白金粒子に対し粒子径を測定して得た粒子径分布を示す。Pt/KBEC300J では白金粒子がカーボン担体上に平均粒子径 2.52 nm、粒子径の標準偏差 0.97 nm で微細かつ均一に担持されていた。Pt/KBEC300J(1500)では、1 nm 以下の小さい粒子の数が減少する。Pt/KBEC300J(2000)ではカーボンの直線的な炭素六角網面の成長と白金粒子の成長が確認された。1500°C以下のカーボン担体の熱処理は、白金の平均粒子径には大きな影響を与えず、その標準偏差の若干の減少を示すのみである。熱処理温度が 2000°Cのカーボン担体では白金粒子径の平均値および標準偏差が、共に増加する。第 2 章では、カーボンの比表面積が減少すると

カーボン担体に吸着する白金前駆体の量が減少することを示した。2000℃で熱処理したカーボンには白金前駆体が十分に吸着できず、液中で白金が還元および粒子成長したため、より大きな平均粒子径を与えたものと考えられる。

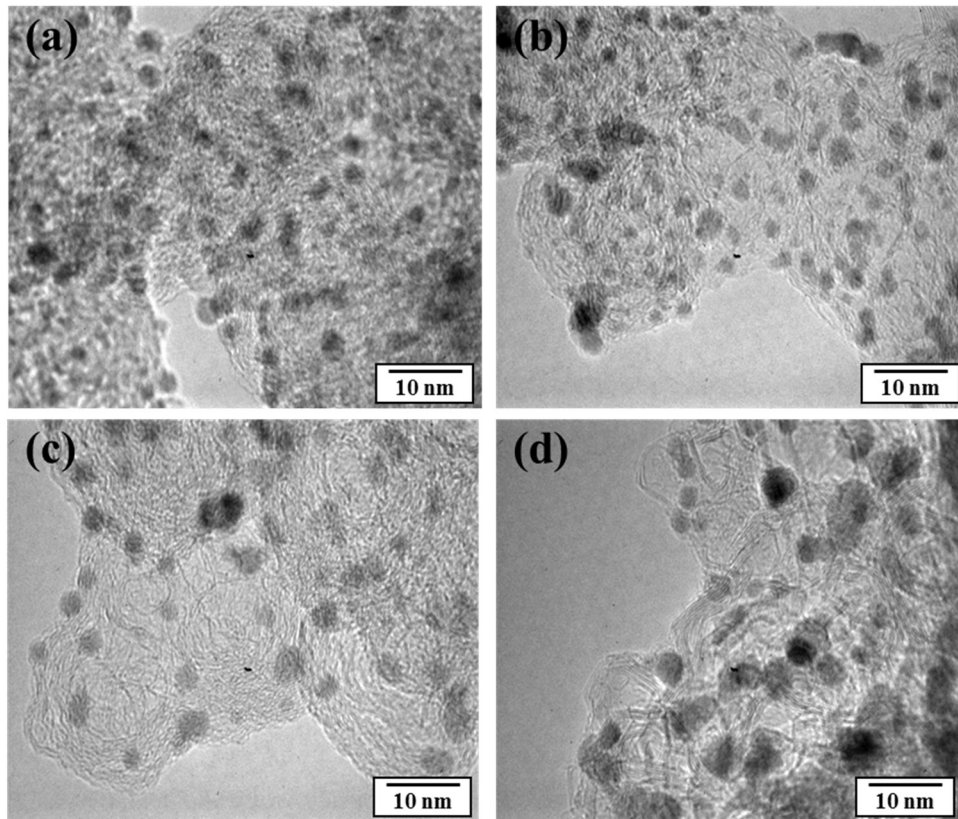


図 10 白金担持カーボンの TEM 像

(a)Pt/KBEC300J、(b)Pt/KBEC300J(1000)、(c)Pt/KBEC300J(1500)、(d)Pt/KBEC300J(2000)

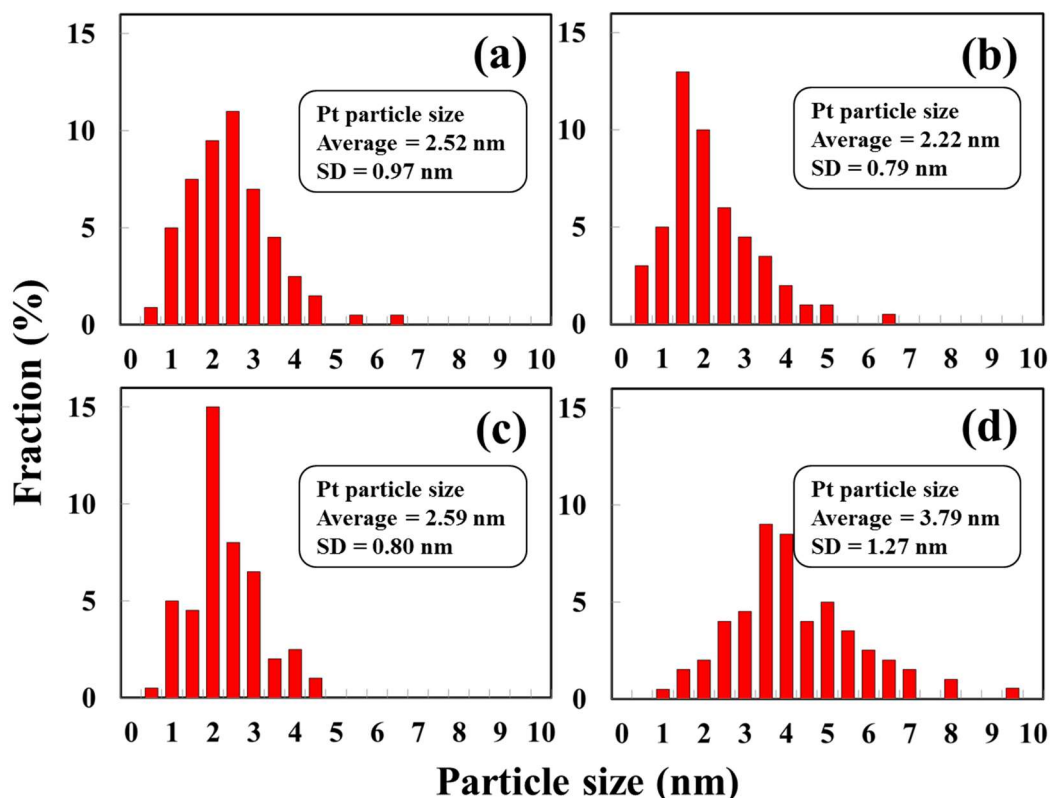


図 11 白金担持カーボンの白金粒子の粒子径分布

(a)Pt/KBEC300J、(b)Pt/KBEC300J(1000)、(c)Pt/KBEC300J(1500)、(d)Pt/KBEC300J(2000)

3-3-4. カーボン上に担持された白金の表面化学状態

図 12 に、調製した白金担持カーボンの Pt 4f XPS スペクトルを示す。Pt 4f スペクトルは、結合エネルギー約 75.0 eV の $4f_{5/2}$ と、約 71.5 eV の $4f_{7/2}$ の 2 つからなる[19、20]。測定されたスペクトルのメインピークは金属状態に対応している (Pt $4f_{5/2}$: BE = 74.4 eV、Pt $4f_{7/2}$: BE = 71.07 eV)、高エネルギー側 (72.8 eV および 76.3 eV)。またスペクトルには 2 価の白金 (PtO、Pt(OH)₂) に帰属されるショルダーが観測された[20]。このショルダーは熱処理温度の上昇にともなって減少した。Takasu らは白金の粒子サイズが小さくなると白金と酸素の結合が強くなり、白金は酸化され易くなると結論している。[21]。Pt/KBEC300J と Pt/KBEC300J(1500)の白金粒子径はほぼ同じであるが、XPS の結果より、Pt/KBEC300J(1500)の白金粒子は、Pt/KBEC300J の白金粒子よりも還

元された状態にあることがわかった。

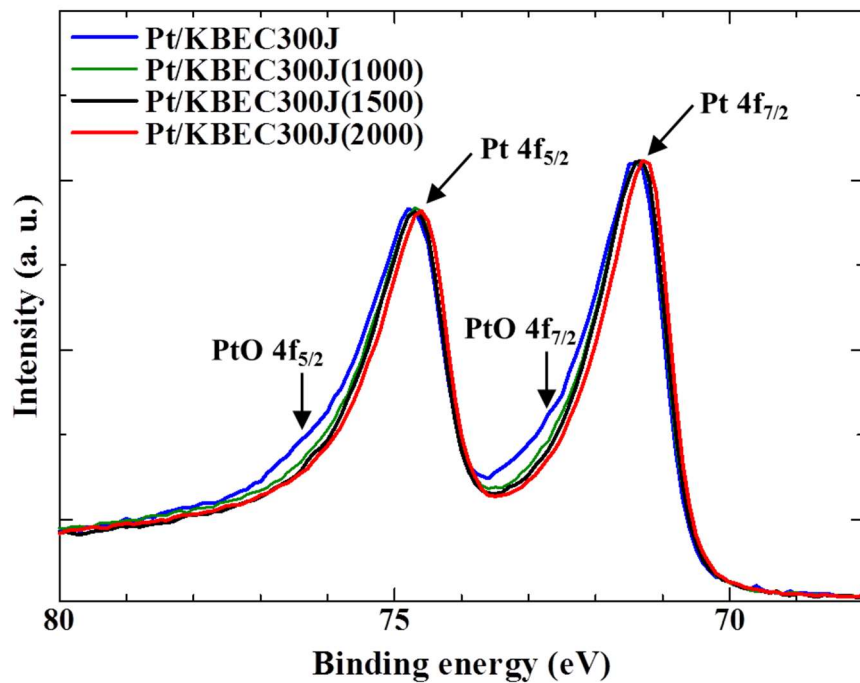


図 12 熱処理温度の異なるカーボン担体を使った白金担持カーボンの XPS スペクトル

図 13 に白金粒子を正二十面体と仮定し、粒子のコーナー、エッジ、テラスおよび露出している原子の割合を示す[22]。2.5 nm の白金粒子では、非常に酸化され易いコーナーやエッジの割合が全原子中約 35 %を占めており、これらは空気中では酸化されていると考えられる。Kimata らによると、アルゴンで欠陥を形成したガラス状炭素に担持した白金、炭素の欠陥との相互作用により白金が酸化され難くなることを報告している[23]。熱処理をしたカーボン担体に担持した白金でも同様のことが起きている可能性がある。カーボン担体の詳細な解析は 4 章にて述べる。

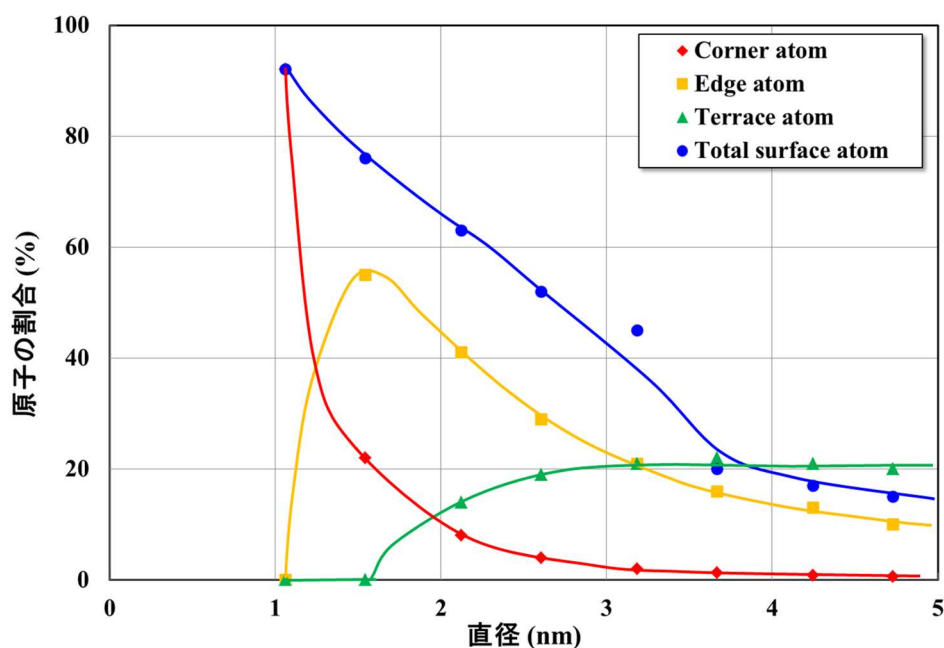


図 13 白金粒子径と表面サイトの割合

図 14 に示す白金担持カーボンの CV はよく似た形状をしているが、Pt/KBEC300J(1500)は 0.12 V に見られる水素吸着ピークの割合が大きくなっている。このピークの割合はカーボンの熱処理温度によって変化している。Furuya らは結晶面の異なる白金の単結晶の CV における水素吸着波の電位関係を示しており、結晶面の相違により、水素吸着波の形状の異なることを報告している[24]。彼らの報告によると、0.12 V のピークは Pt(110)の水素吸着波に帰属される。Pt(110)の水素吸着波の面積を図 13(a)~(b)に示す方法で算出した。まず、図 2 に示した ECSA の算出に用いた水素吸着ピークから、Pt(110)に帰属される部分(赤色で表示)を図形的に分離する。そして、Pt(110)に帰属されるピーク面積の全水素吸着ピークに対する割合を求めた。

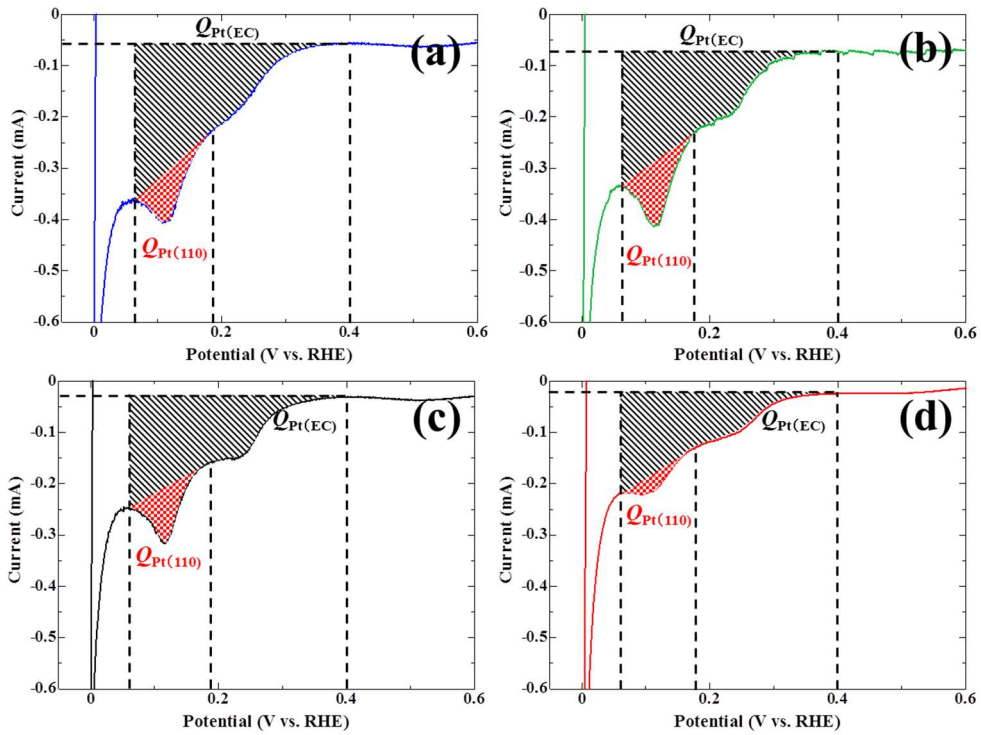
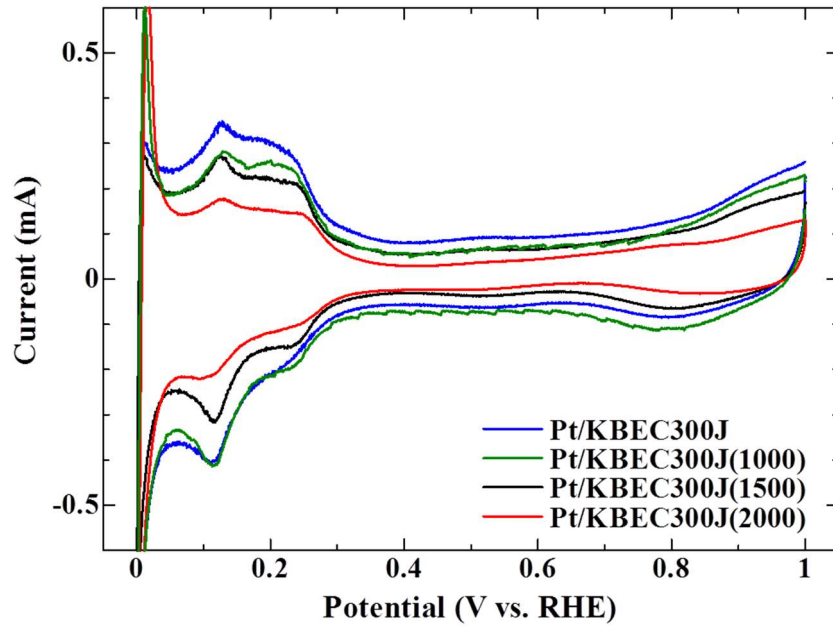


図 14 白金担持カーボンの CV と $Q_{\text{Pt}(110)}$ の算出方法

(a)Pt/KBEC300J、(b)Pt/KBEC300J(1000)、(c)Pt/KBEC300J(1500)、(d)Pt/KBEC300J(2000)

このようにして求めた Pt(110)の割合と熱処理温度の関係を図 15 に示す。熱処理温度 1500°C

まで、割合は増加し、その後、その値は減少した。この挙動は、図 5 に示した面積比活性の熱処理温度の温度依存性に類似している。これより、カーボン担体の熱処理に伴い、その上に担持された白金触媒の面積比活性は、Pt(110)の露出割合と関連することが推定された。

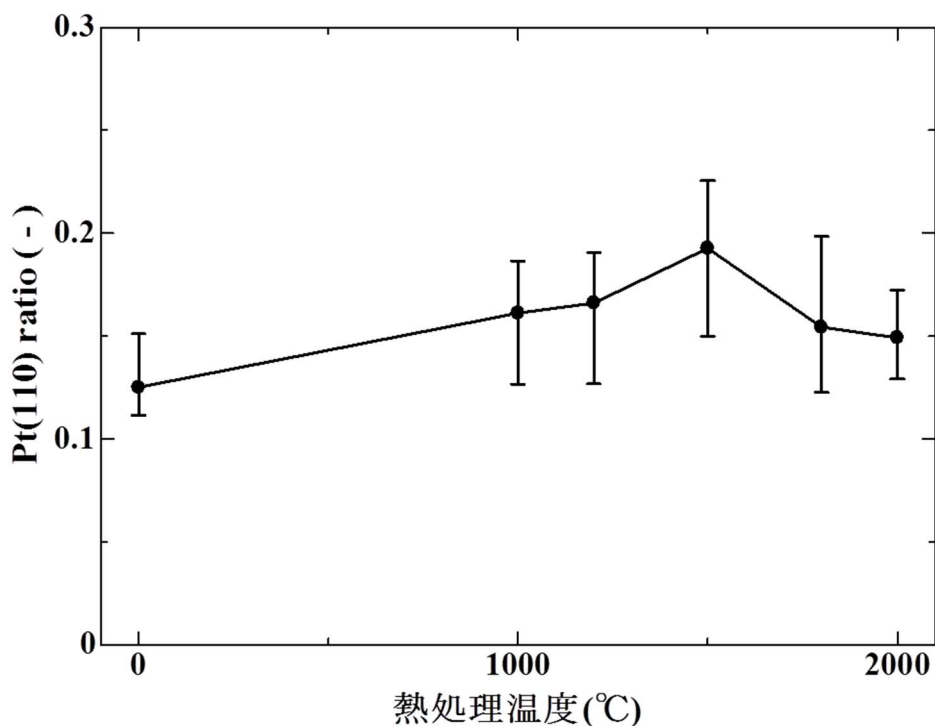


図 15 カーボン担体の熱処理温度と Pt(110)の露出割合

白金粒子径と表面サイトの理論的な研究では、cubo-octahedral 構造が白金粒子のモデル構造として取り上げられている[25]。この構造は面心立方構造を基本とした構造であり、8つの(111)と6つの(100)の結晶面からなっている。この構造に基づけば、Pt(110)の出現はありえないように見える。しかし Yanらは Pt(100)に特異吸着するテトラデシルアンモニウム、白金前駆体、および NaBH₄ を還元剤として用いた一般的な液中還元法においても非平衡的な左右対称な結晶構造が得られることを報告している[26]。また cubo-octahedral 構造とは異なる Pt(110)を有する構造を持つ白金ナノ粒子が、保護剤を選択することにより調整可能であることも報告されている[27, 28]。

これらの結果からカーボン担体の影響によって Pt(110)が得られる可能性があることを示している。

白金結晶面の ORR 活性は、Markovic らによって報告されている。彼らは ORR 活性に対し Pt(110)>>Pt(111)>Pt(100)の序列を提示している[16]。図 16 は、本研究で調製した白金担持カーボンについて、それらの面積比活性と、CV より求めた Pt(110)の割合を示したものである。この図より、両者には良好な相関のあることがわかり、Pt(110)の露出割合が ORR 活性を決定する因子であることを示している。また、この図はカーボン担体に対して適切な熱処理を施すことで、その上に担持された白金粒子の露出する結晶面を選択できる可能性も示している。

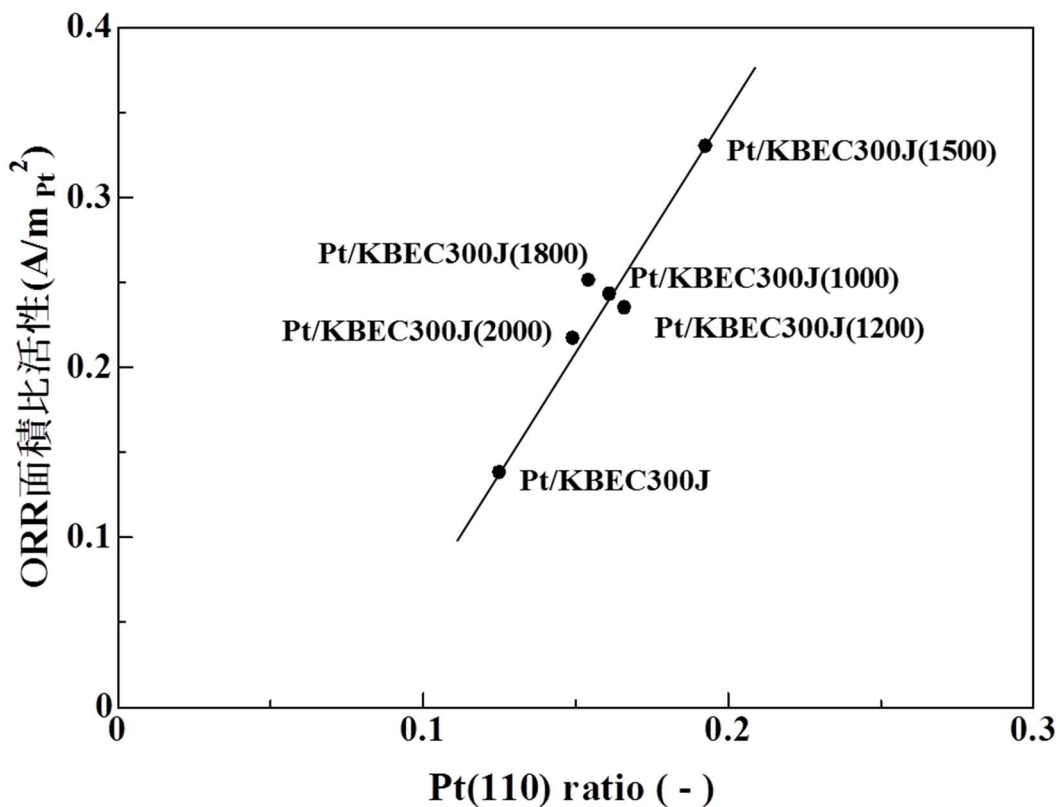


図 16 Pt(110)の露出割合と ORR 面積比活性の相関

3-4. 結言

この本章では、熱処理したカーボン担体に白金を実用触媒と同レベルの担持率で担持し、その ORR 活性を明らかにした。カーボンの熱処理によって ORR 面積比活性は向上し、1500°Cの熱処理で最大となった。また熱処理によって Pt(110)由来と推定される 0.12 V の水素吸着波が増大し、ORR 面積比活性と良い相関関係があることが明らかとなった。

カーボンとの相互作用が現れる ORR 面積比活性を評価指標として適用したが、PEFC の白金使用量低減に向けて質量活性を上げるためには、ORR 面積比活性を維持して ECSA を上げる手法の開発が今後の課題である。

参考文献

- [1] G. Ramos-Sanchez, P. B. Balbuena, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 11950-11959.
- [2] 前野聖二, *炭素* 222 (2006) 140-146.
- [3] *カーボンブラック便覧 新版* カーボンブラック協会 (1995).
- [4] 大谷朝男, *炭素* 132 (1988) 32-43.
- [5] 稲垣道夫, *炭素* 122 (1985) 114-121.
- [6] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 1-4.
- [7] 高須芳雄, 吉武優, 石原達巳, *燃料電池の解析手法* 化学同人 (2005).
- [8] 内田裕之, 渡辺政廣, *電気化学および工業物理化学* 68 (2000) 816-820.
- [9] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 9-35.
- [10] F. Uribe, T. Zawodzinski, J. Valerio, G. Bender, F. Garzon, A. Saab, T. Rockward, P. Adcock, J. Xie, W. Smith, *Proceedings of the 2002 U.S. DOE, Hydrogen and Fuel Cells Annual Program* (2002).
- [11] E. Higuchi, K. Miyata, T. Takase, H. Inoue, *J. Power Sources* 196 (2011) 1730-1737.
- [12] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750-3756.
- [13] T. Asaoka, K. Hiroshima, Y. Morimoto, *R&D Review of Toyota CRDL* 40 (2005) 33-39.
- [14] T. Ichiya, N. Koiwa, A. Ohma, S. Tada, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 14 (2010) 110-122.
- [15] R. Adzic, *2010 Annual Merit Review and Peer Evaluation Report* Project #FC-09, US Department of Energy (2010).
- [16] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 377

(1994) 249-259.

[17] R. Diamond, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 129-138.

[18] 藤本宏之, 白石稔, *炭素* 213 (2004) 123-127.

[19] NIST *XPS Data base* <https://srdata.nist.gov/xps/>

[20] Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, J. Y. Lee, *J. Power Sources* 139 (2005) 73-78.

[21] Y. Takasu, N. Ohashi, X. G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2595-2600.

[22] 春田正毅, *J. Vac. Soc. Jpn.* 51 (2008) 721-726.

[23] T. Kimata, S. Katoa, T. Yamaki, S. Yamamoto, T. Kobayashi, T. Teraia, *Surface and Coatings Technology*, 306 (2016) 123-126.

[24] N. Furuya, S. Koide, *Surf. Sci.* 220 (1989) 18-28.

[25] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology* Wiley (1992).

[26] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai. *Nano Lett* 7 (2007) 3097-3101.

[27] W. Niu, *Nano Today* 6 (2011) 265-285.

[28] D. Dixon, J. Melke, M. Botros, J. Rathore, H. Ehrenberg, C. Roth, *Inter. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 3393-3398.

第4章 熱処理したカーボンの状態と白金の活性向上メカニズム

4-1. 緒言

第3章では白金担持カーボンの ORR 面積比活性に及ぼすカーボン担体の熱処理の影響を検討し、1500°Cで熱処理したカーボン担体が、最大の ORR 面積比活性をもつ白金担持カーボンを与えることを示した。さらに、その ORR 面積比活性の増加が、Pt(110)面の露出割合と良い相関があることを明らかにした。これらの熱処理温度による Pt(110)面の露出、そして ORR 面積比活性の増加が、カーボン担体により引き起こされていると推定したが、カーボン担体のどの特性が、担持された白金粒子の特性にどのように影響するかは理解されていない。

岡崎らは燃料電池用白金触媒に対して白金とカーボン間に働く van der Waals 力を第一原理計算より求めている[1, 2]。その計算より白金とカーボン間に働く力は、白金の粒子径や形状、カーボン担体のエッジや欠陥、カーボン上の異種元素の存在により、変化することが報告されている。特に炭素六角網面に欠陥があった場合、白金からカーボンへの電子移動が起こり、両者の結合が強くなることが報告されている。中村らは HOPG 上に単原子層白金を担持したモデル電極を用いて、グラファイトのエッジや欠陥に担持した白金は電子状態が変化し、一酸化炭素の吸着特性や水素-重水素交換反応が変化することを報告している[3-5]。

本章では、カーボン担体の構造を詳細に解明するとともに、白金担持率を低下させ小さな粒子径をもつ白金担持カーボン触媒を調製し、白金とカーボン間に働く力を強め、触媒としての特性の関係を理解することを目的とした。

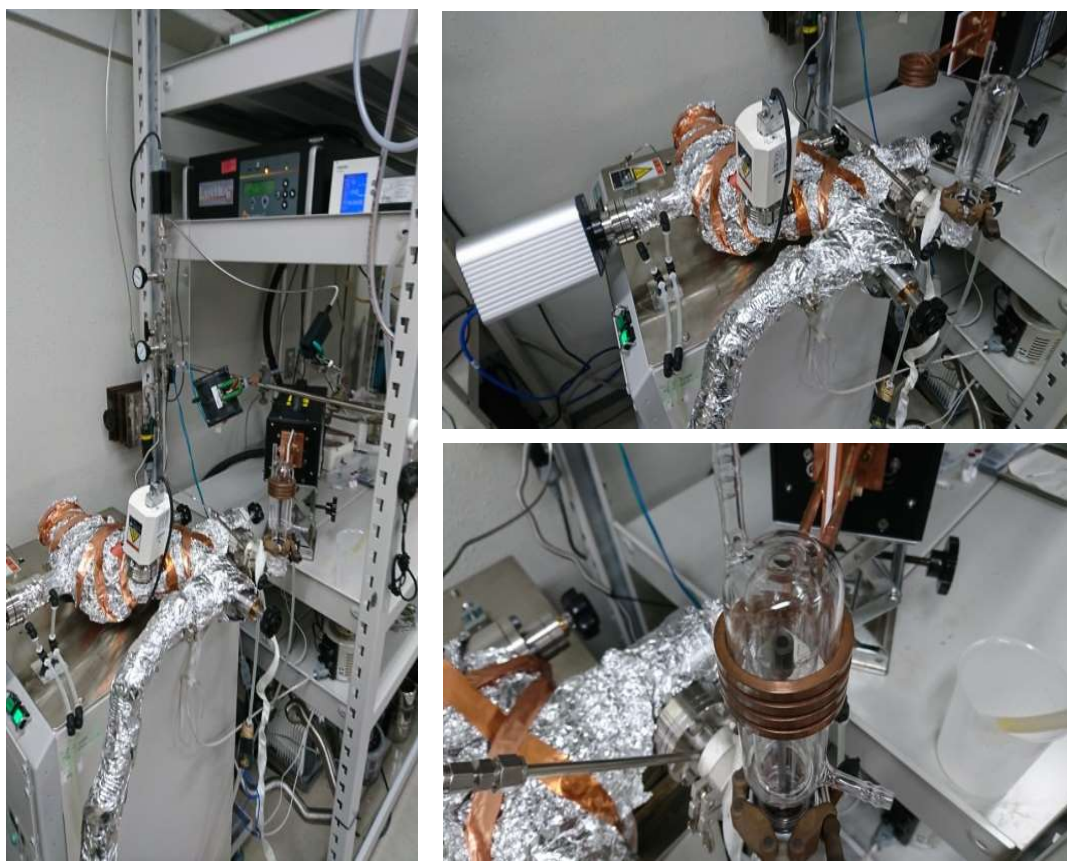
4-2. 実験方法

カーボン担体はケッチェンブラック EC300J (KBEC300J、ライオン・スペシヤリティ・ケミカルズ) を選択し、熱処理は第3章記載の方法に準じた。なお本章では 1500°C熱処理のみ行った。

白金の担持は、白金担持率を 20 wt%に設定し、第2章記載の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノール溶液を用いた吸着液相還元法を用いて行った。

白金の担持率は、白金担持カーボンに担持した白金を王水に溶解して、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES、SPS3520UV-DD、日立ハイテクサイエンス)を使って白金濃度を測定することで決定した。白金粒子径はTEMを使って第3章に準じて観察を行った。原子状に分散した白金は、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope High Angle Annular Dark Field、STEM-HAADF、JEM-ARM200F、日本電子株式会社)によって観察した。STEM-HAADFは細く絞った電子線を測定試料に当て、環状の検出器を用いて試料を透過した電子のうち高角に散乱した電子を検出して像を得る。高角度に散乱している電子は弾性散乱の影響が少なく、ラザフォード散乱の影響を強く受けているため原子量に依存した像を得ることができる。像の強度は原子番号の2乗に比例するとされ、重い原子は明るく、軽い原子は暗く観察される。原子レベルの組成情報を得ることができるため、担持触媒の観察においては微細な触媒粒子と担体とをコントラストの違いを利用して区別して観察することができる。カーボン担体の構造および白金の結晶子径は、XRDを使って第3章に準じて測定を行った。カーボン構造を、532 nmの波長のNd:YVO₄レーザーを用いたラマン分光光度計(Nicolet Almega XR, Thermo Fisher Scientific Co. Ltd.)を用いて評価した。レーザーはNDフィルターによる10%まで低減した励起光を用い、露光時間60.0 s、露光回数を4回、バックグラウンド露光回数を16回とした。試料毎にバックグラウンドスペクトルを測定し、試料毎に6ヵ所を測定し、その平均を用いた。ラマンスペクトルの1次散乱領域の波形は6つのピーク成分から構成されており、装置付属のソフトウェアを用いてピーク分離を行った。電子スピン共鳴は電子共鳴スピン装置(Electron Spin Resonance、ESR、ELEXSYS E500、Bruker BIOSPIN)を用いて測定した。ESRスペクトルの測定条件は、測定温度は室温、マイクロ波出力は0.63 mW、周波数は9.45 GHz、振幅1.00 G、磁力はNMR Gauss計で調整しており3250~3500 Gとした。スピン濃度はabsolute quantification methodより算出した。炭素六角網面のエッジサイト密度は、脱離する分子の量を熱プログラム脱離質量分析計(Temperature programmed desorption-Mass spectrometry、TPD-MS)によって測定することで算出した。一般的なTPDでは1000°Cまでの

分析が可能である。しかし上限温度 1000°Cは、カーボン表面に存在する化学種を全て脱離させるには十分ではない。水素や一酸化炭素をカーボン表面から完全に脱離させるためには、より高い温度が必要である。一酸化炭素および水素の脱離は、それぞれ 1200°C、1700°Cまでの昇温により起きる。したがって TPD-MS によるカーボン表面構造の分析には最低でも 1800°C の上限温度を要求される。石井らは 1800°C まで使える TPD-MS 装置を開発している[6]。装置の外観と構成を図 1 に示す。約 1 mg のカーボンの試料を不活性雰囲気下で黒鉛製の試料ホルダーに採取する。この試料ホルダーは水、一酸化炭素、二酸化炭素、水素を放出しないことを事前に確認している。試料ホルダーを高真空系に繋がった反応容器にセットし、 5×10^{-5} Pa まで真空にする。高真空に達したらカーボンの試料を昇温速度 10°C/min で室温から 1800°C まで昇温する。熱することで脱離する分子を四重極型質量分析計 (Transpector MPH100M, INFICON Co., Ltd.) で検知し、予め得た検量線と照合することで、脱離速度を算出した。検出対象成分は水素、水、一酸化炭素、二酸化炭素と窒素であった。詳細な実験条件は引用文献[6]に記載されている。



P1: Cold cathode pirani gauge
 P2: Capacitance gauge
 QMS: Quadrupole mass spectrometer
 TMP: Turbo-molecular pump
 RP: Rotary pump

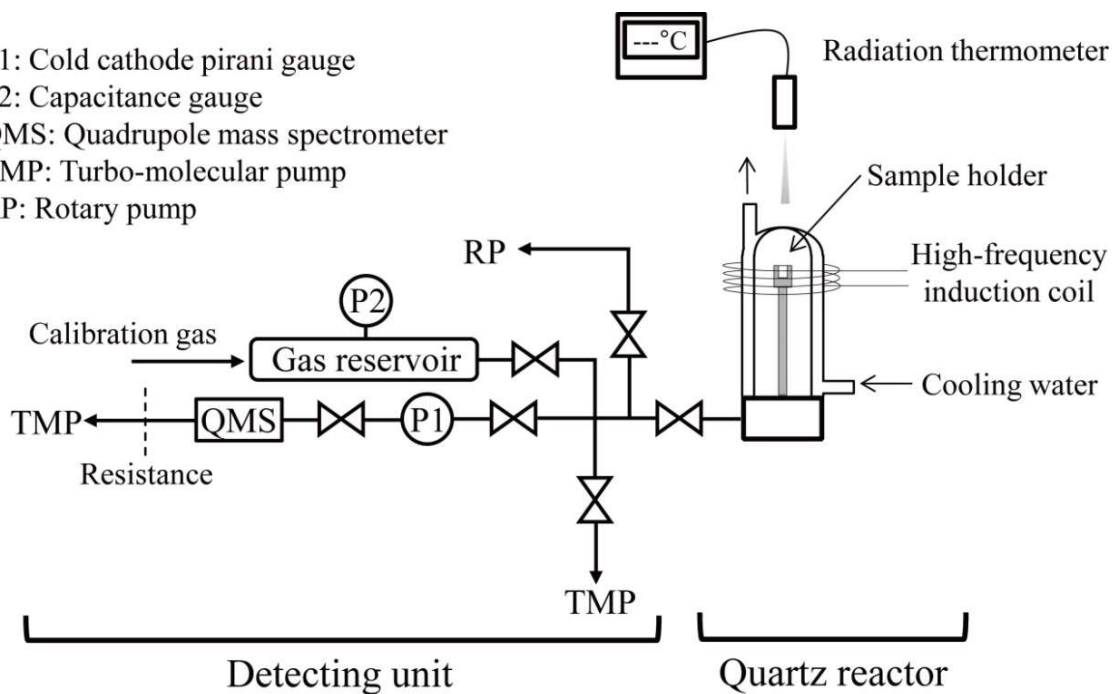


図1 TPD-MSの外観および装置概要

電気化学測定は RDE を用いて実施した。回転ディスク電極上に調製した白金担持カーボンを Schmidt らの方法を下記のように改良した方法で塗布して実施した[7, 8]。触媒インクは 12.5 mg の Pt/KBEC300J または Pt/KBEC300J(1500)を 25 ml のヘキサノール(和光純薬工業株式会社、特級)と 100 μ l の Nafion 溶液(和光純薬工業株式会社、DE521 CS type)に超音波を使って分散させて調製した。この触媒インクを 14.4 μ l 採取し、直径 6 mm の RDE に塗布してデシケーター内で 1 晩かけて乾燥させた。また白金担持カーボンの ORR 活性測定は反応系内の有機物等の汚れの影響を強く受けるため、電解質溶液に接するセルや RDE の清浄度を保つことが非常に重要である。本研究ではセルの清浄度を保つために硝酸および硫酸からなる濃混酸にセルを一晩浸漬し、その後超純水で洗浄して酸を洗い流した後、超純水で煮沸洗浄を測定前に実施している。

ECSA および ORR 活性の測定は過塩素酸溶液(関東化学株式会社、Ultrapur)を超純水で希釈して作製した 0.1 mol/L 過塩素酸を電解質溶液として用いた。対極に白金電極を、参照極に RHE を用いた。電極等をセットした後、電気化学測定の前に 30 min の窒素バブリングによって溶存している酸素を脱気した。

CV 測定の前に、電位範囲 0 から 1.2 V vs. RHE、掃引速度 100 mV/sec、60 サイクルの電位サイクルを行うことで、触媒表面のクリーニングを実施した。ECSA は同様の電位範囲を掃引速度 50 mV/sec として算出した。

ORR 活性は LSV によって評価した。基準となる LSV (N_2 -LSV)を窒素バブリングによって脱酸素した電解質溶液中で、RDE を 400 から 2500 rpm の範囲で回転させながら電位を 0 V から 1.0 V vs. RHE に掃引することで測定した。酸素飽和の電解質溶液を調製するために酸素を 20 min バブリングし、 N_2 -LSV と同様に O_2 -LSV を測定した。ORR のボルタモグラムは O_2 -LSV から N_2 -LSV を差し引くことで算出した。

白金触媒の耐久性は、2011 年に FCCJ によって提案されている FCV の負荷応答変動を模擬したプロトコル(FCCJ プロトコル)によって評価した[9]。FCCJ プロトコルは電位が 0.6 V と

1.0 V vs. RHE の矩形波、各電位での保持時間が 3 sec と設定されている。この電位プロファイル
を 10000 サイクル実施した。初期の ECSA と ORR 活性を測定し、ECSA は 1000 サイクルごとに
測定し、ORR 活性は 10000 サイクル後に測定した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. Pt/KBEC300J(1500)および Pt/KBEC300J の ORR 活性

0.1 mol/L 過塩素酸を電解質として得た ORR ボルタモグラムを図 2 に示す。調製した 2 つの
試料、Pt/KBEC300J と Pt/KBEC300J(1500)、の活性の差異は、0.8 V 以上の反応律速領域に
現れている。本章では、白金とカーボン担体の相互作用をより明確にするために白金担持率を
40 wt% から 20 wt% に低減したが、それでも KBEC300J(1500) に担持した白金の方が、
KBEC300J に比べてより高い活性を持つという、第 3 章の結果と一致した。

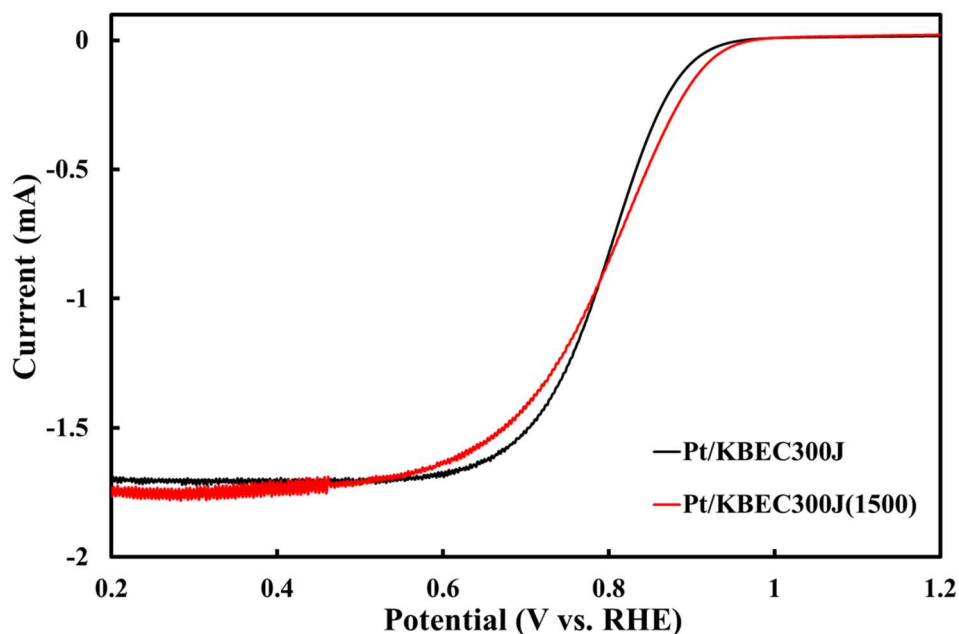


図 2 Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の ORR 活性

物質移動(酸素拡散)を補正した活性化支配電流値 i_k を算出するために Koutecky-Levich 式 (Eq. 1) を適用した。

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.620nFACD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (1)$$

i はある電位での電流値、 i_k は活性化支配電流値、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 A は電極の幾何面積、 C は反応物濃度 (1.27×10^{-6} mol/cm³)、 D は拡散係数 (2.5×10^{-5} cm²/s)、 v は溶液の動粘度 (cm²/s)、 ω は RDE の回転速度とする。電流値 i は RDE の回転数を変えて LSV を測定することで得た。ある電位での電流値 i を $\omega^{1/2}$ に対してプロットしたものを Koutecky-Levich プロットと呼ぶ。Koutecky-Levich プロットの切片 ($\omega^{1/2} = 0 =$ 電極の回転数無限大) から活性化支配電流値 i_k を算出することができる。この活性化支配電流値 i_k を CV の水素吸着電気量から算出した ECSA で割ることで活性支配電流密度 j_k を算出することができる。

電流密度と過電圧の関係を表す Butler-Volmer 式 (Eq. 2) を次式に示す。

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

i_0 は交換電流、 α は電荷移動係数、 η は活性化過電圧、 R は気体定数、 T は絶対温度とする。この式より、過電圧 η が十分に小さい場合 ($\eta < -0.10$ V)、電流密度と過電圧の関係は Tafel 式 (Eq. 3) で近似できる。

$$i = -i_0 \exp\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \quad (3)$$

Eq. 3 の両辺を対数プロットしたものが Tafel プロットである。

耐久試験前の Pt/KBEC300J(1500)および Pt/KBEC300J に対し、RDE の回転数を変えて測定した LSV を図 3(a-1)および図 3(b-1)に、Koutecky-Levich プロットを図 3(c)に、Tafel プロットを図 3(d)に示す。また Koutecky-Levich プロットから算出した 0.85 V vs RHE における活性化支配電流値 i_k を表 1 に示す。図 3(c)に示すように Pt/KBEC300J(1500)の活性化支配電流値 i_k は Pt/KBEC300J と比較して高く、この触媒の高い活性が示された。図 3(d)に示す Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の Tafel 勾配は、それぞれ高電位領域で 59 mV/decade と 60 mV/decade、低電位領域で 120 mV/decade と同程度であった。この Tafel 勾配は太田らや渡辺らにより既に報告されている値とほぼ同じであることから、Pt/KBEC300J(1500)および Pt/KBEC300J の ORR の律速反応は、図 4 に示す白金に吸着した酸素種への最初の 1 電子移動であると推定される[10, 11]。

白金の ORR は、低電位では表面の活性サイトが均一である Langmuir 吸着であり、高電位では表面の活性サイトが不均一である Temkin 吸着であるとされている[10]。高電位で白金の表面に酸化物が形成されるが、酸化され易いものがあると、活性に分布ができるため Temkin 吸着になる。Pt/KBEC300J(1500)は Pt/KBEC300J と比較して、高電位まで Langmuir 吸着、すなわち均一な活性サイトが得られており、これは酸化されにくい白金が存在していることを表している。

表 1 耐久試験前後の Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の物性値と ORR 活性

触媒	白金担持率 (wt%)	白金粒子径 (nm)	Tafel 勾配 (mV/decade)	活性支配電流 $i_k@0.85\text{ V}(\text{mA})$	ECSA ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)	活性支配電流密度 $i_k@0.85\text{ V}(\text{A}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2)$	
耐久試験前	Pt/KBEC300J	19.7	1.4	59	0.40	58.5	496.2
	Pt/KBEC300J(1500)	19.3	1.6	60	0.58	71.8	585.0
耐久試験後	Pt/KBEC300J	N/A	3.9	59	0.16	25.9	439.1
	Pt/KBEC300J(1500)	N/A	4.1	60	0.25	30.2	595.0

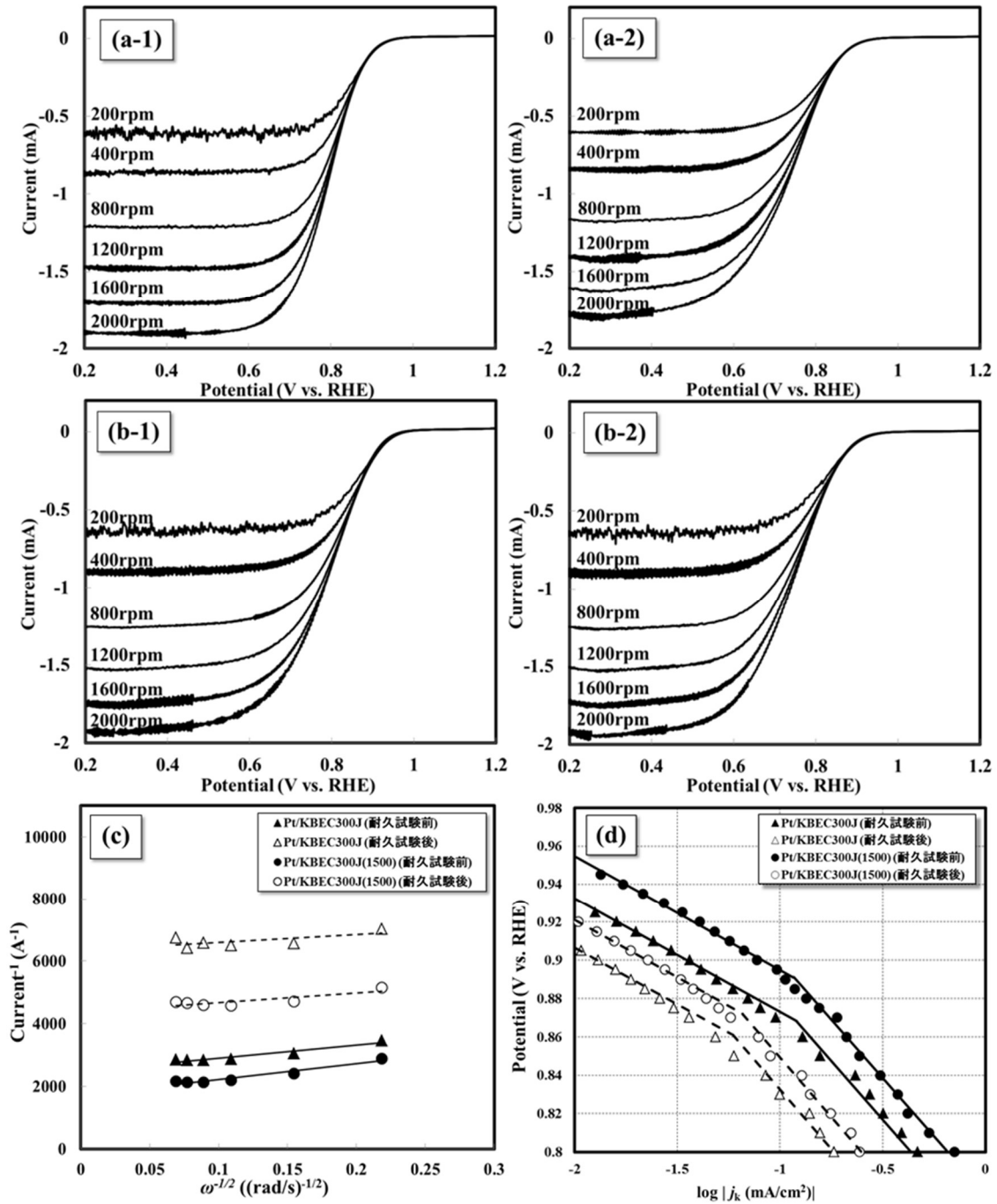


図 3 回転速度を変えて得られた ORR ボルタモグラム
 (a-1)および(a-2)は耐久試験前後の Pt/KBEC300J、(b-1)および(b-2)は耐久試験前後の
 Pt/KBEC300J(1500)、(c)は Koutecky-Levich プロット、(d)は Tafel プロット

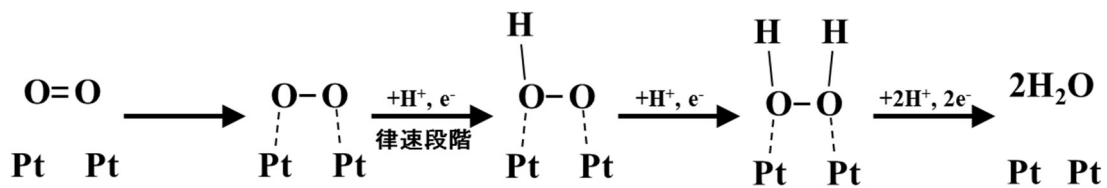


図 4 白金上での ORR の律速段階[11]

図 5 に、調製した各触媒の 0.1 mol/L 過塩素酸中で得た CV を示す。白金担持カーボンの CV は以下の 3 つの領域、酸素が関与する約 0.6 V 以上の領域、水素が関与する約 0.4 V 以下の領域、この間のピークがない領域に分けることができる。0.6 V 以上では白金表面の水酸化物イオン吸着が始まり、約 1.0 V では白金表面は水酸化物イオン吸着種によって完全被覆される。1.0 V 以上では白金表面に吸着していた水酸化物イオン吸着種は酸素吸着種となり、より高電位では酸化白金 ($\beta\text{-PtO}_2$) のような規則性のある構造が形成される[12, 13]。一方で 0.4 V 以下で水素の吸着脱離が起きる。水素の吸着脱離波は複数のピークからなり、これは白金の吸着サイトによって水素の吸着の強さが異なるためとされ、白金の step サイトに吸着した水素は terrace サイトに吸着した水素と比較して容易に脱離するとされている[14, 15]。Pt/KBEC300J(1500)の水素の吸着波の電流は Pt/KBEC300J よりも大きく、Pt/KBEC300J(1500)が Pt/KBEC300J に比べ、より大きな ECSA 持つことを意味している。このことは、Pt/KBEC300J(1500)では、全白金原子に対して表面に露出している白金原子割合が多いことや電気化学的に有効な面積が異なっていることを示している。

表 1 に 0.85 V での活性支配電流値 i_k を ECSA で割った活性支配電流密度 j_k を示す。Pt/KBEC300J(1500)の活性支配電流密度 j_k が Pt/KBEC300J よりも高い。この結果は、Pt/KBEC300J(1500)の白金が、Pt/KBEC300J 白金より高活性であることを示す。Pt/KBEC300J と Pt/KBEC300J(1500)の CV には大きな違いが 2 つあり、1 つは Pt/KBEC300J(1500)の 0.12 V vs RHE 付近の水素吸着波が増大していること、もう 1 つは

Pt/KBEC300J(1500)はこのピークが 2 つに割れていることである。この水素吸着波の大きさや形状の違いは、カーボン担体に担持された白金粒子の担持状態が異なることを反映していると推定される。[16]。

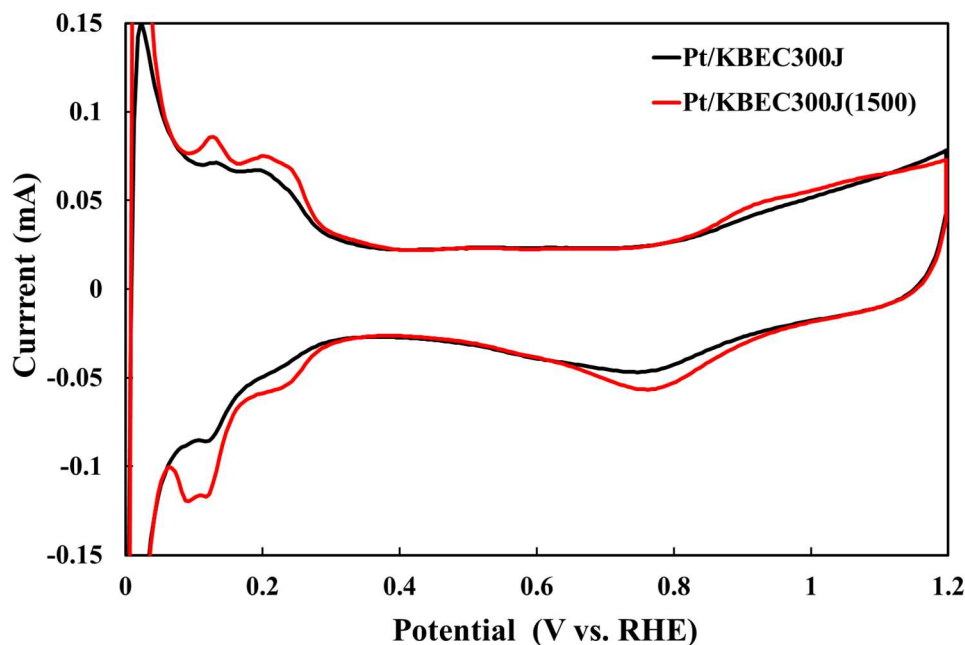


図 5 Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の CV

4-3-2. カーボン上に担持された白金の担持状態

白金粒子の担持状態や粒度分布を明らかにするために TEM 観察を実施した。TEM 観察結果を図 6(a)および(b)に示す。白金粒子の粒子径分布は、複数の視野の白金粒子の直径を 1000 個測定することで得た。得られた粒子径分布を図 6(c)および(d)に示す。Pt/KBEC300J の平均白金粒子径は 1.4 nm あり、その標準偏差が 0.5 nm であった。複数の視野を確認してもほとんど凝集がなく、白金粒子がカーボン担体上に均一に分散担持されていた。Pt/KBEC300J(1500)の平均白金粒子径は 1.7 nm、また標準偏差は 0.6 nm である。この触媒でも TEM では白金粒子の凝集が確認されなかったことから、白金の粒子径および担持状態は Pt/KBEC300J とほぼ同じであ

ると考えられる。

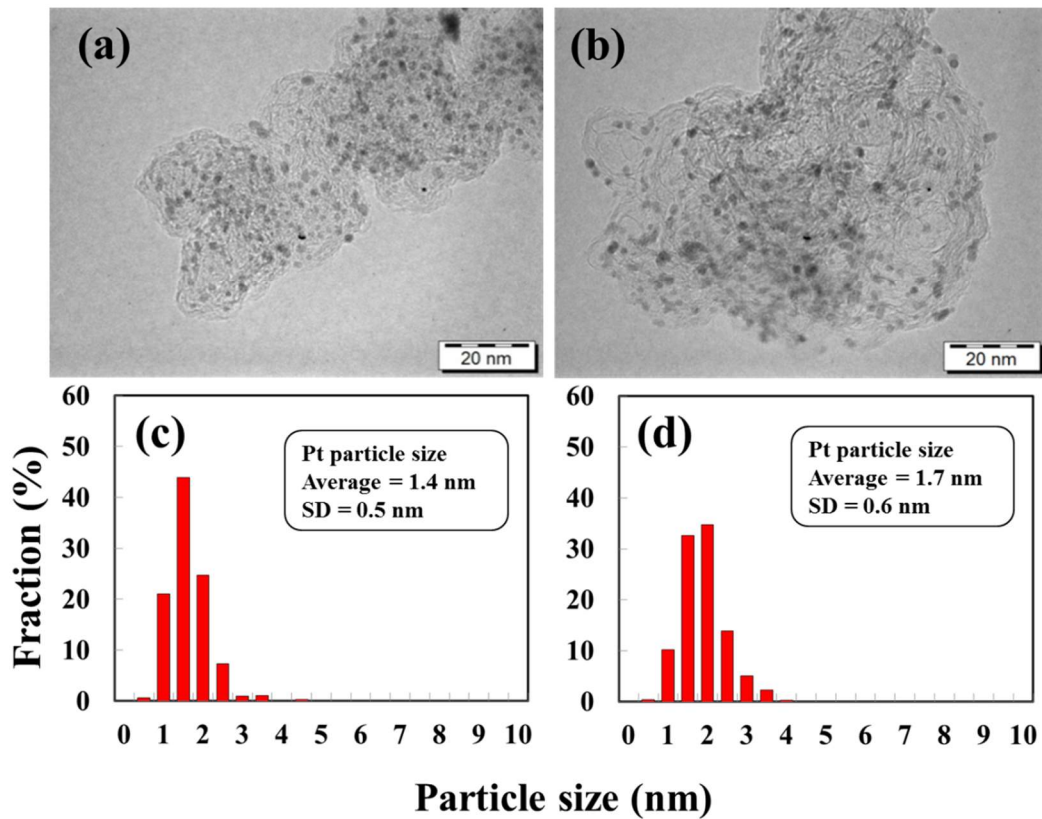


図 6 Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の TEM 像および白金粒子径分布 (a)および(c)Pt/KBEC300J、(b)および(d)Pt/KBEC300J(1500)

Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の STEM-HAADF による観察結果を図 7 および図 8 に示す。STEM の明視野像では、Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)には大きな違いは見られず、両者の白金の粒子径は 1.4 nm~4 nm であった。Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の STEM-HAADF 像では赤い円で示した箇所に白い点状のものが存在し、明らかに Pt/KBEC300J(1500)に多くあることが確認された。

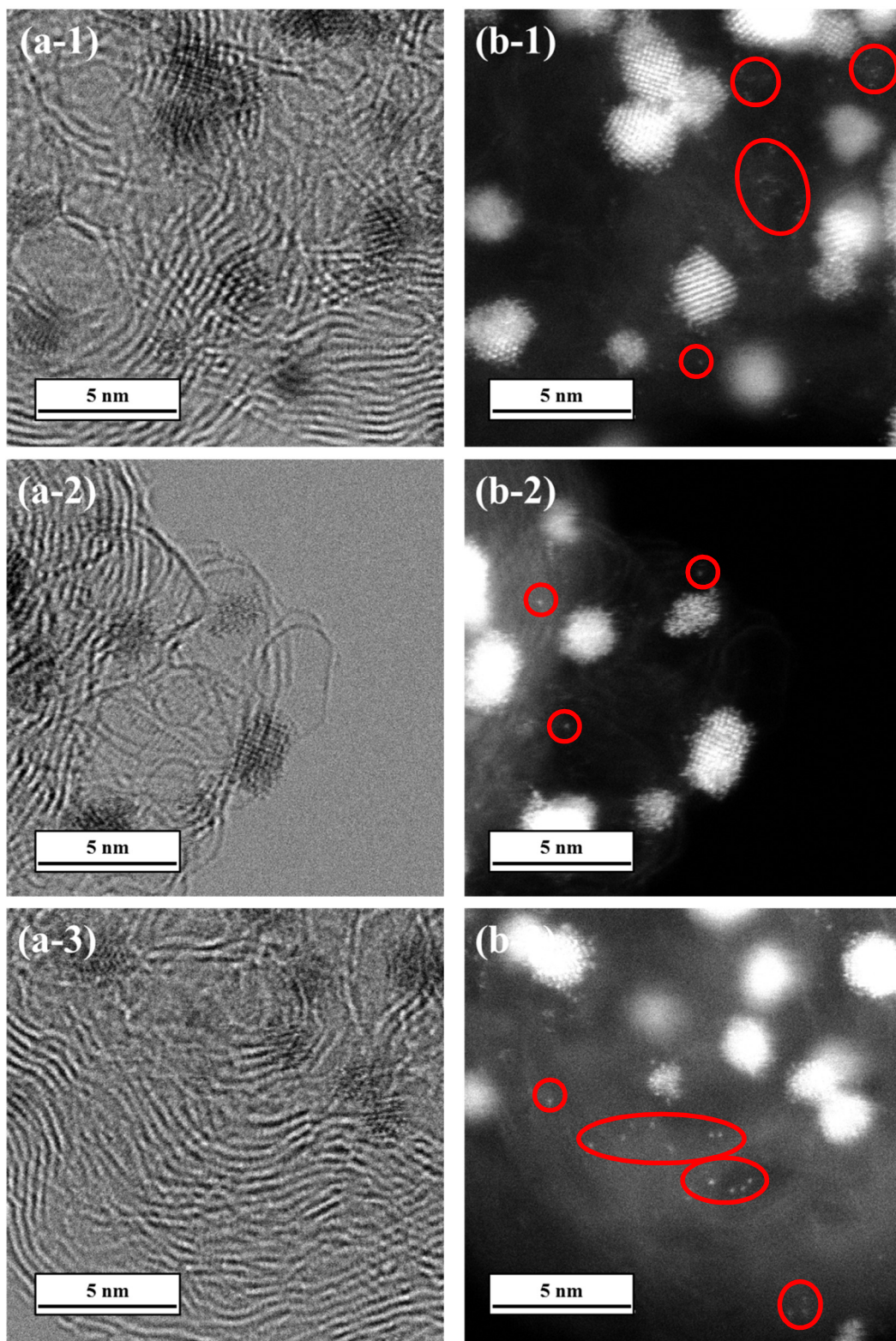


図 7 Pt/KBEC300J の STEM-HAADF 像
 (a)明視野像、(b)暗視野像

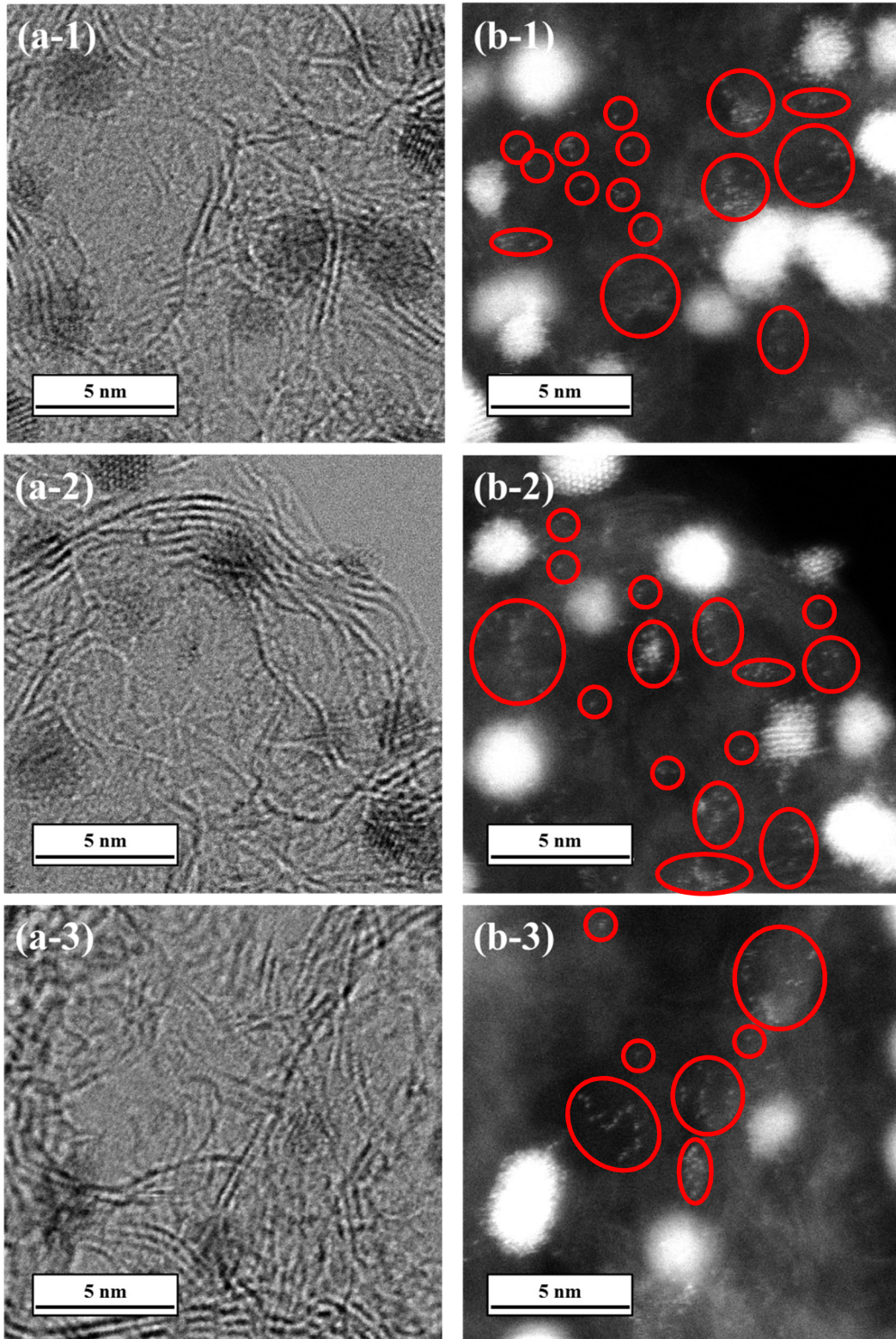


図 8 Pt/KBEC300J(1500)の STEM-HAADF 像
 (a)明視野像、(b)暗視野像

さらに拡大した Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の STEM-HAADF 像を図 9(a) および(b)に示す。図 7 および 8 の暗視野像で確認された点状のものを赤い矢印で示す。点状の物質は、直径 0.2~0.4 nm であり、白金の原子直径が 0.28 nm であること、STEM-HAADF では重い元素は明るく観察されることから、原子状に担持された白金であると考えた。Pt/KBEC300J(1500)は Pt/KBEC300J と比較して多くの原子状白金が確認できる。図 7 および図 8 の視野にある全白金原子数に対して、原子状の白金の割合は、Pt/KBEC300J で 0.6 %、Pt/KBEC300J(1500)で 2.5 %であった。Pt/KBEC300J(1500)の原子状白金の原子間距離の分布を図 9(c)、Pt(110)の白金原子間距離を図 9(d)に示す。Pt/KBEC300J(1500)の白金原子間距離は 0.40 nm と 0.55 nm で頻度が高くなっており、Pt(110)の白金原子間距離と近い値であった。STEM-HAADF 観察によって観察された原子状に分散した白金が Pt/KBEC300J(1500)と Pt/KBEC300J との最も大きな違いであった。また Pt/KBEC300J(1500)と Pt/KBEC300J との大きな違いは CV の 0.12 V に現れた水素吸着波に見られる。これらのことを考え合わせると、0.12 V のピークが、原子状に分散された白金の存在と関係するものと推定される。この推論を証明するためには、例えば白金担持率を調整して白金間距離を制御した原子状の白金のみが担持された白金担持カーボンを調製し、その CV を測定することが必要と考える。

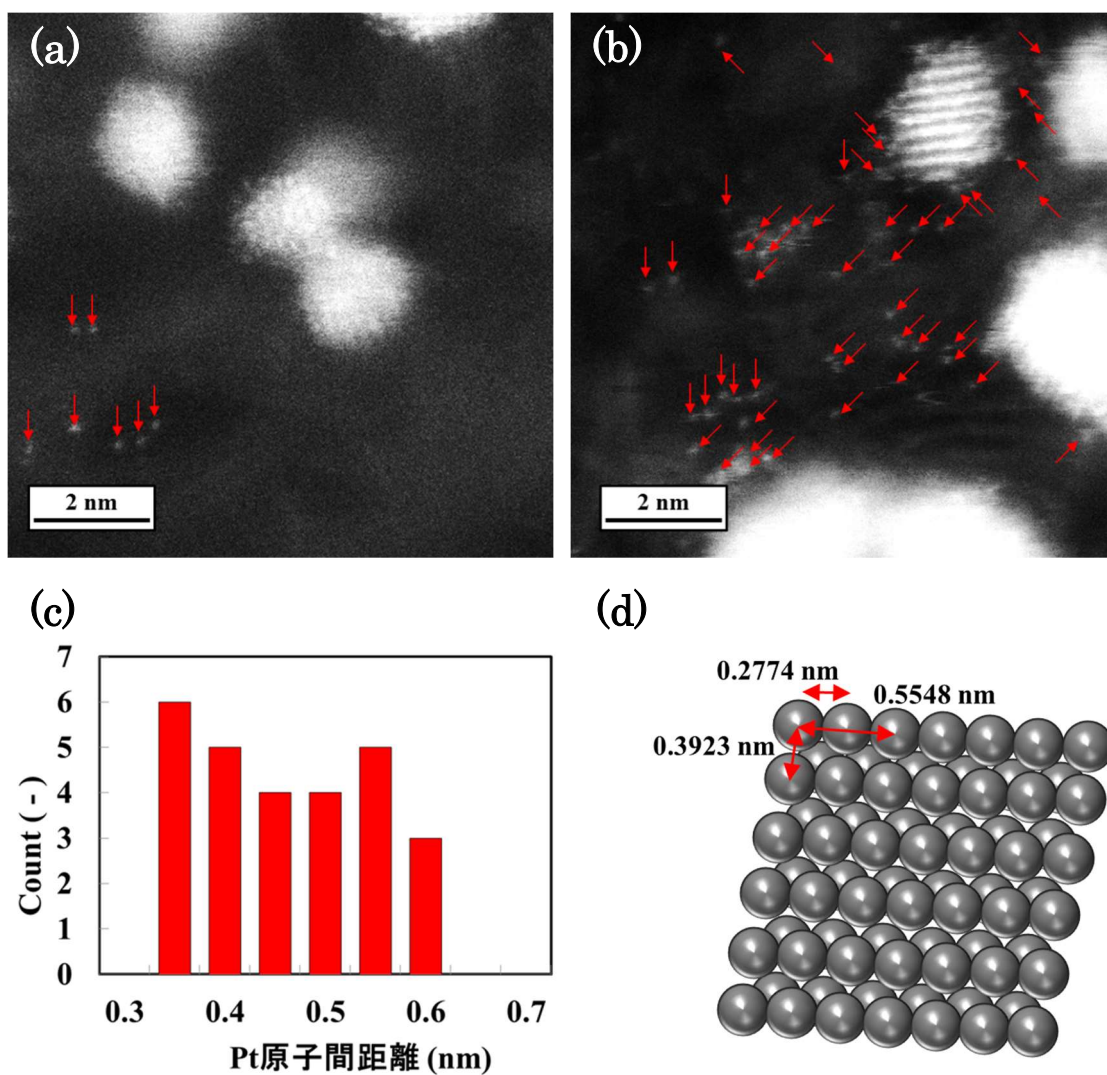


図9 Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の高倍率 STEM-HAADF 像と白金原子間距離 (a)Pt/KBEC300J および(b)Pt/KBEC300J(1500)の暗視野像、(c)Pt/KBEC300J(1500)の白金原子間距離、(d)Pt(110)の白金原子間距離

ここまでの結果をまとめると、Pt/KBEC300J(1500)は、Pt/KBEC300J よりも高い活性化支配電流密度 j_k を有している。また CV には 0.12 V 付近に水素吸着波が見られている。そして、原子状の白金が分散担持されている。

4-3-3. 熱処理によるカーボン担体の変化

カーボン担体表面での白金粒子の形状や分散状態が異なるのはカーボン担体の構造が異なるためと考えられる。ここではカーボン担体の構造について検討した結果を述べる。KBEC300J および KBEC300J(1500)の XRD 測定結果を図 10 に示す。KBEC300J および KBEC300J(1500)は $2\theta = 24^\circ$ および 42° 付近に(002)および(10)に帰属される 2 つの回折ピークを示す。(002)に帰属される回折ピークは KBEC300J では $2\theta = 24.4^\circ$ 、KBEC300J(1500)では $2\theta = 25.2^\circ$ であり、熱処理によって高角側にシフトしていた。また半値幅は熱処理後のほうが小さくなっていた。

(002)回折ピークは炭素六角網面の積層に由来する。そこで Bragg の式 (Eq. 4) から積層方向の層間距離を算出した。

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (4)$$

d は格子の面間隔、 θ は X 線の入射角の補角、 λ は X 線の波長とする。Eq. 4 から算出した面間隔 d は積層方向の層間距離に相当し、KBEC300J では 0.363 nm、KBEC300J(1500)では 0.356 nm であった。2000°C以上の熱処理によって得られる理想的なグラファイトの層間距離は 0.335 nm であるため、1500°Cの熱処理によって結晶性が向上していた。次に積層構造の厚さ(L_c)を算出するために Scherrer の式 (Eq. 5) を適用した。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (5)$$

L は結晶子径、 β はピークの半値幅、 θ は X 線の入射角の補角、 λ は X 線の波長、 K は形状因子であり 0.9 を適用した。 L を(002)回折ピークを元に算出した場合、積層方向の長さ(L_c)を表わして

いる。 L_c は KBEC300J では 1.0 nm であり、KBEC300J(1500)では 1.6 nm に増加しており、炭素六角網面の積層数が増えていた。

(10)回折線は、炭素六角網面からの 2 次元回折に起因する。(10)回折線は熱処理によって発達する。この回折線に Scherrer の式を適用して得られる結晶子径 (L_a) は KBEC300J で 2.6 nm から KBEC300J(1500)で 4.3 nm と増加した。炭素六角網面の成長は、炭素原子の移動に伴う欠陥の消失、隣接する異なる炭素六角網面との接合によって起きるとされている[17]。

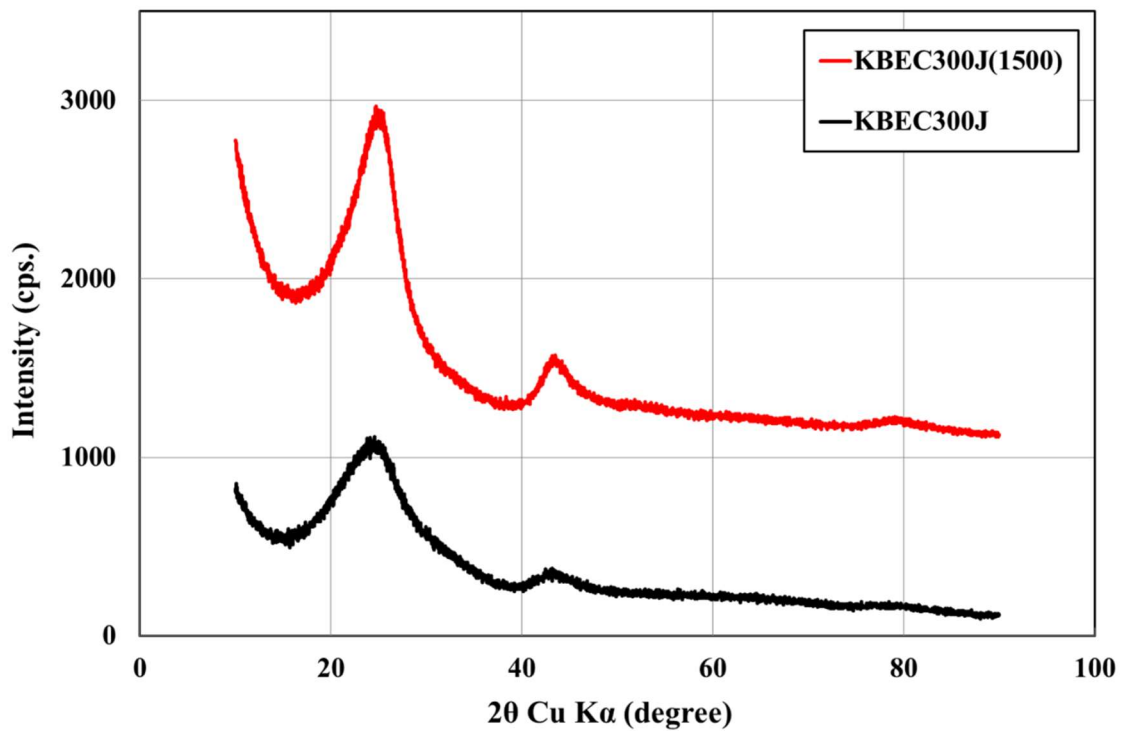


図 10 KBEC300J および KBEC300J(1500)の XRD プロファイル

カーボンのラマンスペクトルを図 11 に示す。2つの特徴的なバンド、G バンドが 1580 m^{-1} 、D バンドが 1350 m^{-1} に見られる。G バンドはカーボン原子の六角格子振動に帰属され、D バンドは炭素六角網面に不規則な構造が導入された場合に現れる[18]。I_D/I_G で定義される強度比 R は、カーボンの黒鉛結晶表面とエッジの比率を表わしている[19]。Knight と White によって提案された

L_a とRの関係式(Eq. 6)から L_a を算出した[20]。

$$L_a = 4.4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} = 4.4R^{-1} \quad (6)$$

KBEC300JとKBEC300J(1500)のRはそれぞれ1.3と1.1であり、Rから算出した L_a は3.4 nmと4.0 nmとなり、XRDから算出した L_a とほぼ一致していた。ラマン分光によってもKBEC300J(1500)はKBEC300Jと比較して炭素六角網面が成長していることが確認できた。

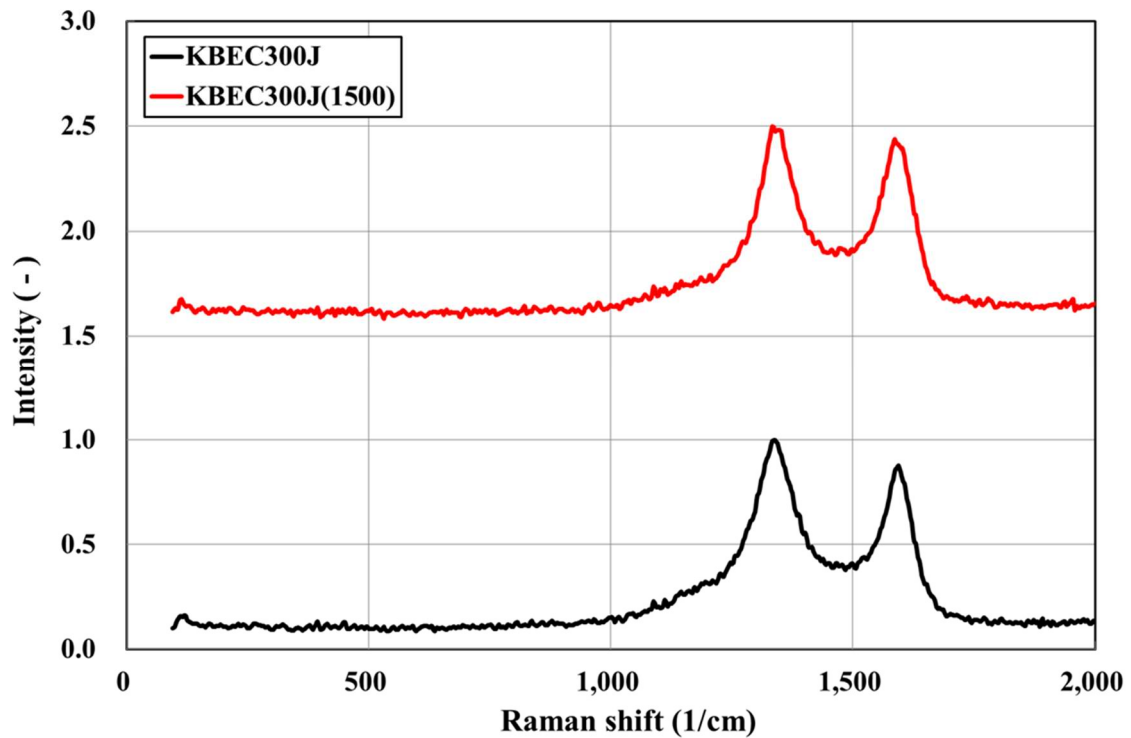


図 11 KBEC300J および KBEC300J(1500)のラマンスペクトル

ESR では試料に磁場とエネルギーを与えて、不対電子が高いエネルギー準位へ遷移する際のエネルギー吸収量を測定することで、ラジカルや遷移金属の電子スピンの状態と量を調べることができる。カーボンの評価では、ラジカルや格子欠陥を検知するのに適用されている。図 12 に

KBEC300J および KBEC300J(1500)の ESR スペクトルを示す。KBEC300J のみでピークが観察された。KBEC300J の ESR 信号は、材料にもともと含まれるラジカルである。そのスピン濃度は 5.2×10^{19} spin/g (86.3 $\mu\text{mol/g}$) であった。KBEC300J(1500)では ESR 信号は得られなかった。これは、熱処理により、原材料中に存在したラジカルが再結合し、これにより炭素六角網面が拡大したことをうかがわせる。また、この結果は、KBEC300J(1500)の構造考える際に、ラジカルを考慮する必要がないことを意味する。以上の ESR 測定結果から 1500°Cの熱処理によって炭素六角網面が成長し、ラジカルが消失していることが分かった。

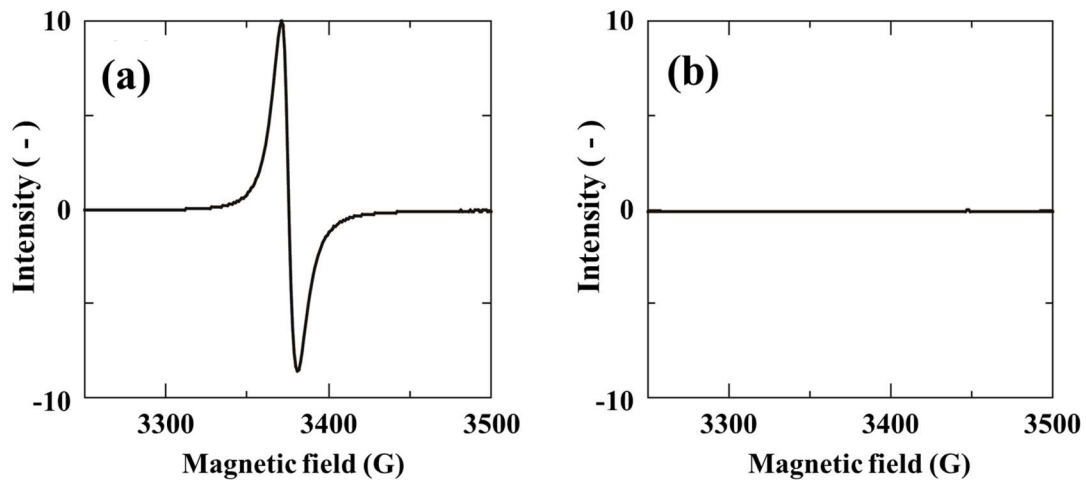


図 12 カーボン担体の ESR スペクトル
(a)KBEC300J、(b)KBEC300J(1500)

KBEC300J および KBEC300J(1500)の TPD-MS プロファイルを図 13 に示す。KBEC300J では、室温から 900°Cまでの昇温過程で水、二酸化炭素の脱離、600°Cから 1200°Cの間で一酸化炭素の脱離、700°Cから水素の脱離が始まり 1800°Cで完了した。KBEC300J(1500)では二酸化炭素の脱離は観測されず、微量の水や一酸化炭素、水素の脱離が観測された。

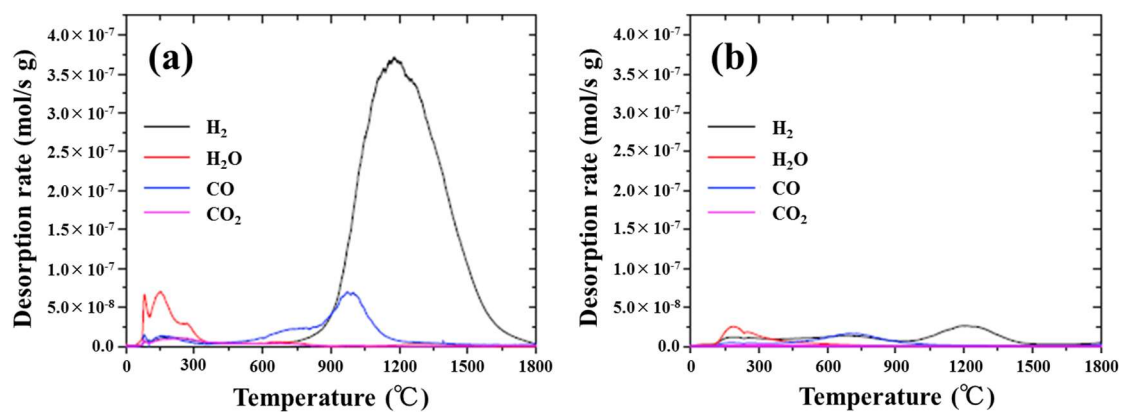


図 13 カーボン担体の TPD スペクトル
(a)KBEC300J、(b)KBEC300J(1500)

カーボン中のエッジサイト密度は石井ら方法によって計算した結果を図 14 に示す[6]。KBEC300J および KBEC300J(1500)のエッジ密度はそれぞれ 2100 $\mu\text{mol/g}$ と 250 $\mu\text{mol/g}$ であり、熱処理によってエッジサイト密度は大幅に減少していた。TPD 測定の結果から、含酸素官能基および水素の吸着量、エッジサイト密度の情報を得ることができた。図 14 に示したエッジサイトの総数(数 mmol/g オーダー)と比べると、KBEC300J のラジカルの量は十分に小さいため、その白金担持への寄与は無視できると考える。

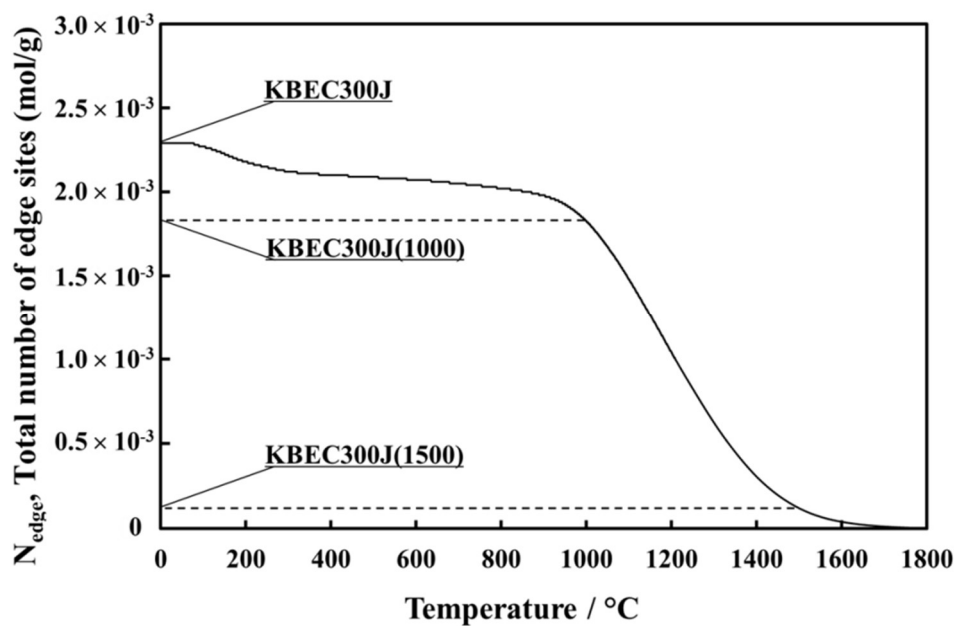


図 14 TPD 測定より推定したエッジサイト密度の熱処理温度依存性

TPD の結果からカーボン構造モデルを構築するために、麻生等によって提案されている coronene モデル (図 15 参照) を用いてカーボンのエッジサイト密度から炭素六角網面の平均的な大きさを算出する方法を用いた[21, 22]。

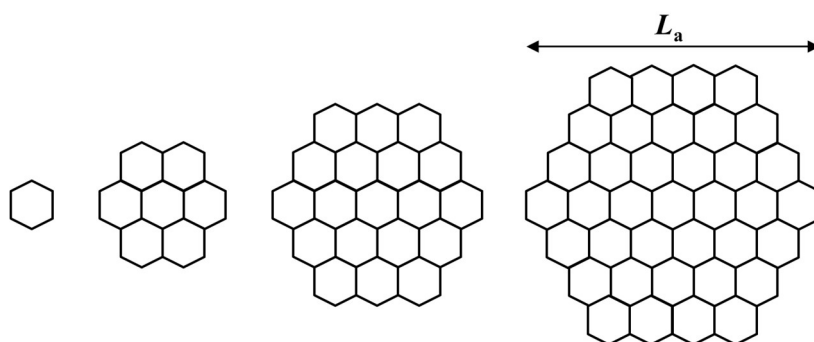


図 15 炭素六角網面の計算で使した coronene モデル

計算の結果、KBEC300J および KBEC300J(1500)の炭素六角網面の大きさ (L_a -TPD-MS)

は、それぞれ 20 nm、164 nm であった。熱処理によって炭素六角網面の大きさは 8 倍に成長していた。しかし、算出した炭素六角網面のサイズは XRD とラマンスペクトルから算出した L_a の結果とは合致しない。この不一致は既に報告されており、これらの分析手法の原理の違いから、次のように説明される[22]。 L_a は、XRD の結果から算出した炭素六角網面の結晶子径から求めている。したがって炭素六角網面の平滑な部分のみが部分的に測定されていると考えられる。これに対して、TPD-MS から求めた炭素六角網面のサイズは、非平面構造をも含む連続した炭素六角網面の大きさを表す。KBEC300J(1500)の TPD より求めた炭素六角網面の大きさは、カーボンブラックの一次粒子径(40~50 nm)に比べ非常に大きい。炭素六角網面は 6 員環によって構成された平面構造であるため、非平面構造を含むためには 5 員環、7 員環、欠陥が必要である。TPD の結果から得られたカーボン構造をまとめると、KBEC300J は多数の含酸素官能基や水素原子が表面やエッジ部に存在していた。KBEC300J(1500)では水素や含酸素官能基の消失し、炭素六角網面の成長と欠陥が存在していることが推定された。図 16 に TPD-MS と XRD の結果から算出したカーボンの構造のイメージ、図 17 に熱処理による炭素六角網面の変化の模式図を示す。図 17(b)に示すように 1500°Cでの熱処理によって含酸素官能基が縮合し、赤い丸で示すように炭素六角網面に欠陥が発生することをイメージしている。

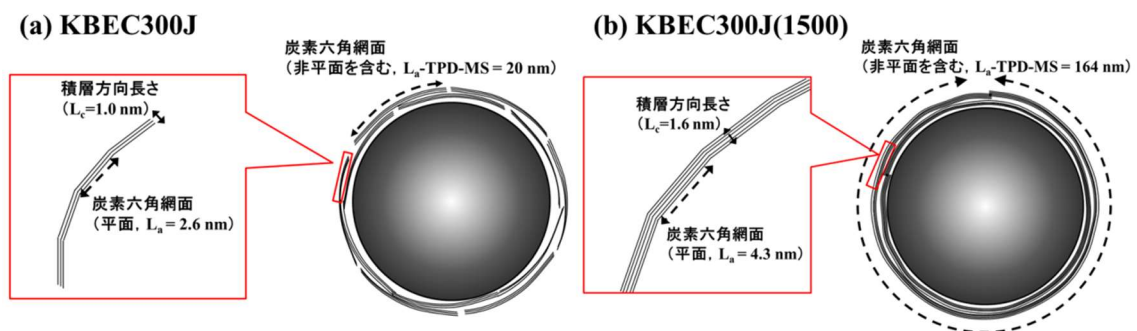


図 16 カーボン担体の表面構造モデル
(a)KBEC300J、(b)KBEC300J(1500)

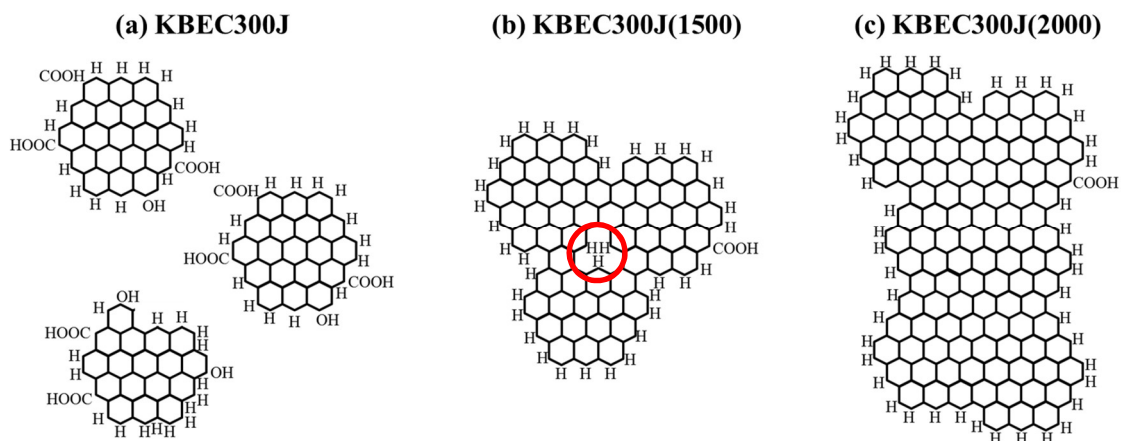


図 17 熱処理による炭素六角網面の縮合と欠陥形成および拡大過程の模式図
 1500℃の熱処理によって赤い丸で示すように炭素六角網面に欠陥が発生することを表したイメージ図

HOPG やガラス状炭素の表面にアルゴンを照射して平滑なカーボンの表面に欠陥を形成し、白金を担持すると白金の電子状態や形状が変化し、特に 2 nm 以下で担体との相互作用の効果が顕著になることが報告されている[3, 23]。Pt/KBEC300J(1500)は熱処理によって欠陥を有したカーボン担体を形成することで形成し、白金の粒子径を 2 nm 以下にすることで担体との相互作用の効果を発現させたことによって高い ORR 活性が得られたと考えられる。

4-3-4. Pt/KBEC300J(1500)および Pt/KBEC300J の耐久性

燃料電池用触媒の白金担持カーボンの触媒活性は電位変動によって低下することが知られている。劣化モードは耐久試験に適用する電位範囲に依存する。燃料電池内の負荷応答を模擬したとされる 0.6 V から 1.0 V vs RHE の電位サイクルでは白金粒子が劣化し、起動停止を模擬したとされる 1.0 V から 1.5 V vs RHE の電位サイクルではカーボン担体が劣化する[24]。ここでは KBEC300J および KBEC300J(1500)に担持した白金粒子の安定性を議論するために、負荷応答を模擬した電位範囲の耐久試験条件を適用した。図 18(a)および(b)に電位サイクル耐久試験後の TEM 観察結果を示す。図 3 で示した電位サイクル耐久試験前の TEM 観察結果と比較する

と、耐久試験後の Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の白金粒子は明らかに粗大化していることが分かる。図 18(c)および(d)に電位サイクル耐久試験後の白金粒子径の粒子径分布を示す。粒子径分布から算出した Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の平均粒子径は、それぞれ 3.9 nm および 4.1 nm であった。白金粒子径は電位サイクル耐久試験前と比較して 2.6 から 2.8 倍になっていた。

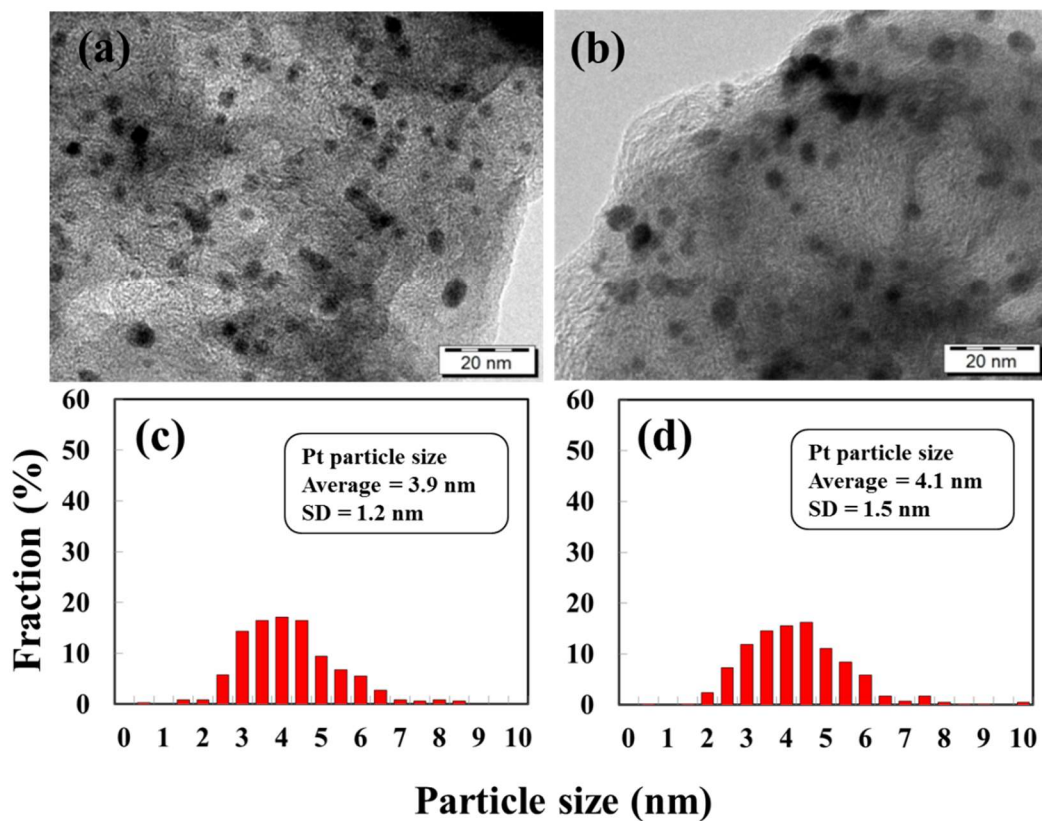


図 18 耐久試験後の Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の TEM 像および白金粒子径分布:(a)および(c)Pt/KBEC300J、(b)および(d)Pt/KBEC300J(1500)

図 19 に耐久試験中に 1000 サイクルごとに測定した CV を示す。Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の水素吸着量は、電位サイクルによって低下する。10000 サイクルの電位サイクル耐久試験後の Pt/KBEC300J と Pt/KBEC300J(1500)の波形も異なっていた。

Pt/KBEC300J の水素吸着波は電位サイクル耐久試験によって明確なピークの形状が失われていったが、Pt/KBEC300J(1500)の水素吸着波の電流値は低下するものの形状に大きな変化はなかった。特に、Pt/KBEC300J(1500)に特徴的な 0.12 V の水素吸着波は、10000 サイクル後でも維持されていた。

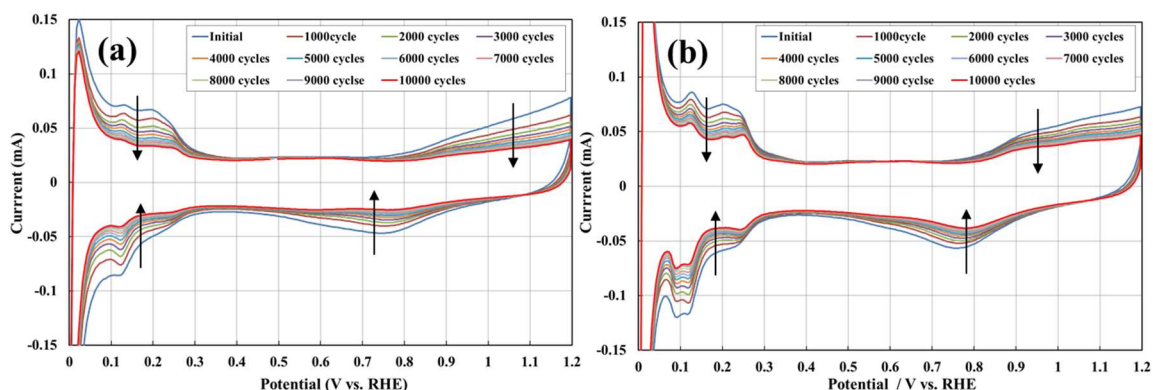


図 19 耐久試験に伴う CV の変化
(a)Pt/KBEC300J、(b)Pt/KBEC300J(1500)

CV から算出した ECSA のサイクル数依存性を図 20 に示す。Pt/KBEC300J(1500)の方が Pt/KBEC300J と比較して、初期および耐久試験後ともに高い ECSA が維持されていた。初期の Pt/KBEC300J(1500)の ECSA が Pt/KBEC300J と比較して高いのは STEM-HAADF で観察された原子状白金に起因すると考えられる。図 19 の CV の結果から 0.12 V の特徴的な水素吸着波が耐久試験後も残っていることから、原子状白金が残っていると推定している。電位サイクル時の白金触媒の劣化メカニズムは溶解再析出と移動凝集に分けることができる。カーボンの欠陥上に担持された白金は酸化されにくくことが先行研究で報告されており、原子状の白金は欠陥上に担持されていると推定しているため、溶解再析出に対して耐性を有したと考えられる[23]。また第一原理計算の結果からカーボンの欠陥上に担持された白金の結合エネルギーが高くなることが先行研究で報告されており、移動凝集に対しても同様に耐性を有したと考えられる[26]。

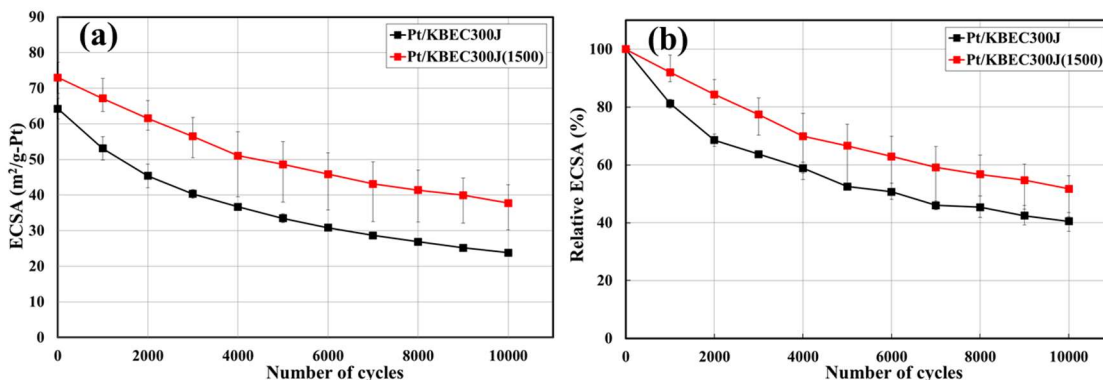


図 20 耐久試験での ECSA 変化
(a)ECSA、(b)ECSA 維持率

耐久試験前後で測定した ORR ボルタモグラムを図 21 に示す。電位サイクル耐久試験は Pt/KBEC300J および Pt/KBEC300J(1500)の ORR ボルタモグラムを低電位側にシフトさせ、表 1 に示すように 0.85 V vs RHE での活性支配電流 j_k を低下させた。一方で Pt/KBEC300J(1500) の活性支配電流密度 j_k は電位サイクル試験前後でほとんど変わらず、Pt/KBEC300J の活性支配電流密度 j_k は低下していた。Pt/KBEC300J(1500)の活性支配電流密度 j_k が一定であったことは 0.12 V vs RHE の水素吸着波のピークが電位サイクル耐久試験後も維持されていたこととよく一致する。図 3(d)に示す Tafel プロットから耐久試験前後の Tafel 勾配に変化はなかった。これは耐久試験によって ORR の律速段階に変化がないことを示している。また耐久試験後も Pt/KBEC300J(1500)は Pt/KBEC300Jと比較してより高電位まで Tafel 勾配が 120 mV/decade を維持しており、より酸化されにくい状態を維持していることが分かる。

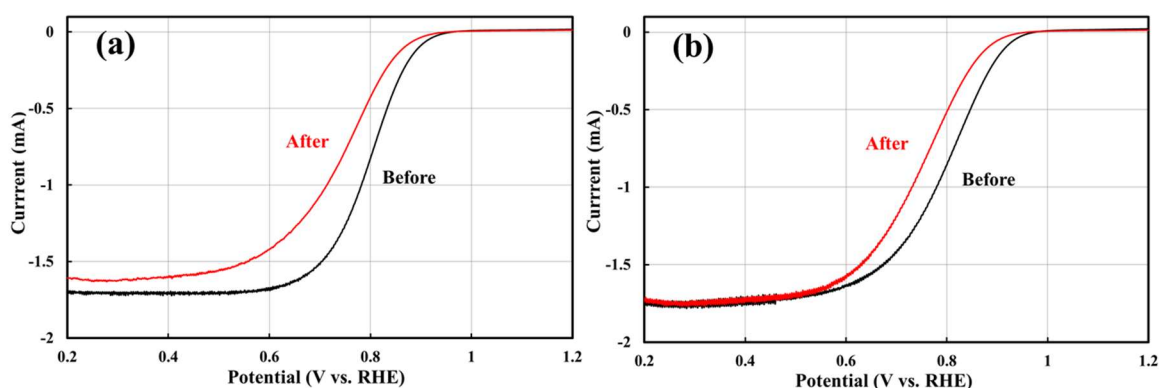


図 21 耐久試験前後の ORR ボルタモグラム
(a)Pt/KBEC300J、(b)Pt/KBEC300J(1500)

4-4. 結言

KBEC300J(1500)は TPD-MS の結果から熱処理によって含酸素官能基や水素が消失していた。非平面構造を含む連続した炭素六角網面の大きさは熱処理によって 20 nm から 160 nm に成長していた。XRD の結果から算出した平面な炭素六角網面の大きさ L_a が 4.3 nm であることから非平面構造を形成するための欠陥を有していると考えられる。

Pt/KBEC300J(1500) は原子状の白金が担持されていることが分かった。Pt/KBEC300J(1500)は Pt/KBEC300Jと比較して耐久試験前後で高い活性支配電流密度 j_k および ECSA が得られた。高い活性支配電流密度 j_k および耐久性は原子状白金によるものと推定した。

参考文献

- [1] K. Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, S. Tanaka, M. Kohyama, *Surf. Sci.* 604 (2010) 144-154.
- [2] K. Okazaki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1130E (2009) W12-25.
- [3] 近藤剛弘, 中村潤児, *J. Vac. Soc. Jpn.* 51 (2008) 245-249.
- [4] 近藤剛弘, 中村潤児, 第 50 回真空に関する連合講演会プロシーディングス 53 (2010) 123-128.
- [5] 中村潤児, 近藤剛弘, *表面科学* 32 (2011) 704-709.
- [6] T. Ishii, *Ph. D. Thesis*, Tohoku University (2015).
- [7] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 1-4.
- [8] 参照触媒・評価法検討会報告書 触媒学会燃料電池関連触媒研究会 (2013)
http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/textiles/department/mce/ECenergy/FC_Cat/FC-Cat_ALL.pdf
- [9] 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案 燃料電池実用推進協議会 (2011) http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf
- [10] 太田健一郎, 科学技術振興機構報告書「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」(2006).
- [11] 渡辺政廣, 科学技術振興機構報告書「高温運転メタノール直接型燃料電池の開発」(2004).
- [12] H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6293-6300.
- [13] M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4310-4315.

- [14] J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit, *J. Electroanal. Chem.* 205 (1986) 267-277.
- [15] 喜多英明, 葉深, 嶋津克明, *表面* 51 (1988) 561-871.
- [16] D. Armand, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 233 (1987) 251-265.
- [17] I. Mochida, S. Yoon, S. Lim, S. Hong, *炭素*, 215 (2004) 274-284.
- [18] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pcschl, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742.
- [19] *1日で学ぶ炭素材料-入門編*, 炭素材料学会 (2010).
- [20] D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 385-393.
- [21] H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma, A. Tomita, *Carbon* 42 (2004) 2963-2973.
- [22] H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma, A. Tomita, *Energy Fuels* 18 (2004) 1309-1314.
- [23] T. Kimata, S. Katoa, T. Yamaki, S. Yamamoto, T. Kobayashi, T. Teraia, *Surface and Coatings Technology*, 306 (2016) 123-126.
- [24] A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, *ECS Transactions* 41 (2011) 775-784.
- [25] K. Okazaki-Maeda, T. Akita, S. Tanaka and M. Kohyama, *Materials Transactions* 49 (2008) 2441-2444.

第5章 総括

本研究では固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード触媒として用いられる白金担持カーボンの高性能化に資する知見を得るために実施した。カーボンに白金を担持するための白金前駆体を選定とカーボン担体への吸着特性 (第 2 章)、熱処理したカーボン担体への白金の担持と ORR 面積比活性 (第 3 章)、熱処理によるカーボンの変化と白金の高活性化、高耐久性化メカニズム (第 4 章) について検討した。これらの検討結果から以下のことを明らかにした。

第 1 章では日本におけるエネルギー問題とこれまでの燃料電池開発の開発経緯と位置付けを示した。また PEFC が今後普及期を迎えるためには白金使用量を低減できる高活性、高耐久な触媒が求められていることを述べた。白金担持カーボンのカーボン担体に着目し、簡便な熱処理によって表面化学構造、結晶構造、電子状態を変化させることで担持した白金の変化とその触媒特性を理解することを本研究の目的とした。

第 2 章では熱処理をしたカーボン担体に白金を担持する方法について検討した。調製方法としては吸着液相還元法を選択した。白金前駆体はカーボンに吸着し易い $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ エタノールを選定した。カーボンの熱処理によって比表面積を変化させることで、白金錯体の吸着量を制御できることを明らかにした。

第 3 章では熱処理したカーボン担体に白金を担持して、その ORR 活性を評価した。カーボンの熱処理によって ORR 面積比活性は向上し、カーボン担体の熱処理温度が 1500°C で最大に達した。この ORR 面積比活性は CV で 0.12 V 付近に出現した Pt(110)由来と推定される水素吸着波の電気量と良い相関があることが分かった。

第 4 章ではカーボン担体の熱処理による変化と ORR 活性向上のメカニズムの解明と耐久性を

検討した。熱処理をしたカーボン担体に担持した白金は高活性、高耐久な結果が得られた。TPD-MSの結果からカーボン担体は熱処理によって炭素六角網面の成長と含酸素官能基と水素の消失が起きており、欠陥を有する炭素六角網面が形成されていた。STEM-HAADFの結果から熱処理したカーボン担体上には原子状の白金が担持されていることがわかった。この原子状白金が高活性化、高耐久化の原因と推定した。

研究業績

関連論文 (1)

著者名 : Hideo Inoue, Kazuhisa Hosoya, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki

論文題目 : Influence of heat-treatment of Ketjen Black on the oxygen reduction reaction of Pt/C catalysts

(和訳) 白金担持触媒の酸素還元活性に対するケッチェンブラックの熱処理の影響

雑誌名 : *J. Power Sources* 220 号 173 頁~179 頁 2012 年 7 月

関連論文 (2)

著者名 : Hideo Inoue, Takafumi Ishii, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki

論文題目 : Influence of heat-treatment of Ketjen Black on the oxygen reduction reaction of Pt/C catalysts

(和訳) 熱処理したカーボンに分散担持された原子状白金の電気化学特性

雑誌名 : *ChemistrySelect* 1 巻 1 頁~10 頁 2016 年 7 月

参考論文 (1)

著者名 : Xiaoming Wang, Yuki Orikasa, Yuki Takesue, Hideo Inoue, Masashi Nakamura, Taketoshi Minato, Nagahiro Hoshi, Yoshiharu Uchimoto

論文題目 : Quantitating the Lattice Strain Dependence of Monolayer Pt Shell Activity toward Oxygen Reduction

(和訳) モノレイヤー白金シェルの酸素還元特性に対する格子歪み依存性の定量化

雑誌名 : *J. Am. Chem. Soc.* 135 巻 16 号 5938 頁~5941 頁 2013 年 4 月

参考論文 (2)

著者名 : Naoya Aoki, Hideo Inoue, Takashi Okawa, Yuta Ikehata, Akira Shirai, Hideo Daimon, Takayuki Doi, Yuki Orikasa, Yoshiharu Uchimoto, Hiroshi Jinnai, Shin Inamoto, Yuji Otsuka, Minoru Inaba

論文題目 : Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test

(和訳) パラジウムコア白金シェル触媒の電位サイクル耐久試験による酸素還元活性向上

雑誌名 : *Electrocatalysis* 2017 年 7 月 <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0399-1>

参考論文 (3)

著者名 : Naoya Aoki, Hideo Inoue, Akira Shirai, Shunya Higuchi, Yuki Matsui, Hideo Daimon, Takayuki Doi, Minoru Inaba

論文題目 : Electrochemical and Chemical Treatment Methods for Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst

(和訳) パラジウムコア白金シェル触媒の酸素還元活性に対する電気化学および化学処理による高活性化

雑誌名 : *Electrochim. Acta* 244 巻 146 頁~153 頁 2017 年 5 月

口頭発表

関連発表

発表者 : 井上秀男、細谷和寿、神成尚克、尾崎純一

発表題目 : 熱処理したカーボンブラックに担持した白金触媒の酸素還元特性

学会名 : 第 37 回炭素材料学会 (2010 年 12 月 1 日-12 月 3 日)

発表者 : 井上秀男、細谷和寿、神成尚克、尾崎純一

発表題目 : Pt の担持状態と酸素還元活性に対するカーボンブラックの熱処理の効果

学会名 : 第 38 回炭素材料学会 (2011 年 11 月 29 日-12 月 1 日)

発表者 : 井上秀男、石井孝文、神成尚克、尾崎純一

発表題目 : 熱処理したカーボンブラックに担持した白金の分散状態とその電気化学特性

学会名 : 第 44 回炭素材料学会 (2017 年 12 月 6 日-12 月 8 日)

参考発表

第 2 回新電極触媒シンポジウム (2009 年 10 月 19 日-10 月 20 日)

炭素材料学会第 7 回スキルアップセミナー (2011 年 9 月 2 日)

222th Meeting of the Electrochemical Society (2012 年 10 月 7 日-10 月 12 日)

2012 年 NEDO 成果報告会 (2012 年 12 月 10 日)

第 1 回 FCV フォーラム (2013 年 4 月 16 日)

2013 年 NEDO 成果報告会 (2013 年 8 月 30 日)

第 54 回電池討論会 (2013 年 10 月 7 日-9 日)

224th Meeting of the Electrochemical Society (2013年10月26日-11月2日)
第6回新電極触媒シンポジウム (2013年11月11日-11月12日)
第7回ACEPS (2013年11月25日-11月27日)
2014年NEDO成果報告会 (2014年9月17日)
226th Meeting of the Electrochemical Society (2014年10月5日-10月9日)
第7回新電極触媒シンポジウム (2014年10月24日-25日)
日産アーク第1回 関西電池セミナー (2015年7月24日)
2015年NEDO成果報告会 (2015年8月31日)
228th Meeting of the Electrochemical Society (2015年10月11日-10月16日)
電気化学会電解科学技術委員会第98回委員会 (2016年2月1日)
電気化学会燃料電池研究会第131回セミナー (2016年4月15日)
日産アーク電池セミナー (2016年8月4日)
2016年NEDO成果報告会 (2016年10月25日)
230th Meeting of the Electrochemical Society (2016年10月2日-10月7日)
IEA AFC Annex31 spring meeting (2017年5月15日-16日)
2017年NEDO成果報告会 (2017年9月19日)
IEA AFC Annex31 autumn meeting (2017年10月6日)

その他の業績

NEDO プロジェクト

「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」2012年7月～2015年2月

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発／コアシェル触媒の大量生産技術開発」2015年7月～2018年2月

関連特許：特開 2012-236138 高活性な燃料電池用カソード白金触媒

謝辞

本論文をまとめるにあたり終始丁寧なご指導頂きました群馬大学の尾崎純一教授に心より深く感謝いたします。研究内容の議論および論文作成にご指導頂きました大谷朝男特任教授、松井雅義助教、神成尚克助教、石井孝文助教、細谷和寿氏に感謝いたします。書類の手続き等を円滑に進めていただきました佐山幸子さん、小堀由貴さんに感謝いたします。

また、ご多忙な中、本論文を丁寧に審査して頂きました群馬大学の中川紳好教授、鳶島真一教授、白石壮志教授、佐藤和好准教授に感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、種々の便宜を図って頂くとともに、実験等を手伝って頂きました石福金属興業株式会社の朝木知美氏、佐々木幸記氏、亀ヶ谷洋一氏、榎本裕司氏、熊木正明氏、横田幸尚氏、青木直也氏、古閑一則氏、青山哲也氏、西川健仁氏に感謝いたします。

最後に、本論文をまとめるにあたり終始陰ながら支えてくれた妻の薫と娘の綾乃に感謝いたします。