

博士論文

固体高分子形燃料電池用非白金カソード触媒に関する研究
Study on non-Pt cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells

横浜国立大学大学院

工学府

藤井 啓太郎

Keitaro Fujii

2015年6月

目次

第1章 緒論	
1.1. 背景	
1.1.1. 我が国を取り巻くエネルギー問題	2
1.1.2. 水素社会への期待	3
1.1.3. 燃料電池の概要	4
1.1.4. 固体高分子形燃料電池の概要と理論	5
1.1.5. 固体高分子形燃料電池の課題	8
1.1.6. 固体高分子形燃料電池用非白金カソード触媒に関する既往の研究	8
1.2. 本研究の目的	12
第1章参考文献	20
第2章 酸素空孔量と電解質 pH が $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性に与える影響	
2.1. 背景と目的	28
2.2. 実験	
2.2.1. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の作製	29
2.2.2. 物性解析	29
2.2.3. 電気化学測定	29
2.3. 結果と考察	
2.3.1. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の構造、物性解析	31
2.3.2. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の電気化学的レドックス特性	32
2.3.3. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性	33
2.3.4. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性点と水溶液 pH の影響に関する考察	34
2.4. 結言	37
第2章参考文献	49
第3章 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の MEA における性能と吸着水が ORR 活性に与える影響	
3.1. 背景と目的	52
3.2. 実験	
3.2.1. 水蒸気吸着試験	53
3.2.2. MEA の作製及び評価	53
3.3. 結果と考察	
3.3.1. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の水蒸気吸着特性	54
3.3.2. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ を用いた MEA の発電特性	54
3.3.3. 吸着水が $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性に与える影響	54

3.4. 結言	56
第3章参考文献	60
第4章 シリカ被覆 Pd 担持カーボンブラックの MEA における活性と耐久性	
4.1. 背景と目的	62
4.2. 実験	
4.2.1. シリカ被覆 Pd/CB の作製	63
4.2.2. 電気化学測定	63
4.2.3. MEA の作製及び単セル試験	63
4.3. 結果と考察	
4.3.1. シリカ被覆 Pd/CB の構造	65
4.3.2. RDE における ORR 活性と耐久性	65
4.3.3. MEA の性能と耐久性	66
4.3.4. シリカ被覆 Pd/CB における物質移動に関する考察	67
4.4. 結言	69
第4章参考文献	80
第5章 シリカ被覆による Pd/CB の高耐久化及び高活性化の要因解析	
5.1. 背景と目的	82
5.2. 実験	
5.2.1. シリカ被覆 Pd/CB の作製	84
5.2.2. 電気化学測定	84
5.3. 結果と考察	
5.3.1. 各 pH における CV と電位サイクル耐久性	85
5.3.2. 各 pH における ORR 活性	85
5.3.3. アイオノマー(Nafion)の影響	86
5.3.4. 各種アニオン共存下における CV	86
5.3.5. 各種アニオン共存下における ORR 活性	87
5.4. 結言	88
第5章参考文献	102
第6章 総括及び今後の展望	105
発表論文リスト	109
謝辞	111

第 1 章

序論

1.1. 背景

1.1.1. 我が国を取り巻くエネルギー問題

我が国は今、エネルギー問題の重大な岐路に立っている

2011年3月11日に発生した東日本大震災及び福島第一原子力発電所の事故の影響で、エネルギー政策は大きな見直しを迫られることになった。我が国の電源の約30%を担っていた原子力発電(原発)が全停止となり(2015年3月現在)、それを補うべく火力発電が電源の約90%を占めるまでになった¹。エネルギー政策の要諦は安全性(Safety)、経済性(Economic Efficiency)、エネルギー安全保障(Energy Security)、環境性(Environment)の3E+Sと言われるが、現在の状況は3Eに関して重大な課題を抱えている。

“Economic Efficiency”については、火力発電量の増加に伴う燃料調達費増大の影響で、各電力会社は電力単価を大幅に上げ、家計及び産業競争力を圧迫する要因となっている。また、我が国ではほぼ全ての化石燃料を輸入に頼っており、これにより年間28兆円²の国富が流出している(2014年)。さらに、原油の83%、天然ガスの30%が地政学的に不安定な中東からの輸入となっており³(2013年)、これは“Energy Security”の観点からも問題である。

さらに“Environment”の問題も重要である。火力発電量の増加は温室効果ガスである二酸化炭素の排出量の増加をもたらす。気候変動に関する政府間パネル第5次評価報告書では、気候システムの温暖化について疑う余地がないこと、また、気候変動を抑えるためには温室効果ガスの抜本的かつ継続的な削減が必要であることが示されている。世界の二酸化炭素排出量は、約210億トン(1990年)から約305億トン(2010)に増加し、国際エネルギー機関(IEA)によれば、2035年までにさらに20%増加すると予測されている。我が国においては、2009年の国連気候変動サミットにおいて、2020までに1990年比で温室効果ガスを25%削減するとの目標を宣言した。しかし、これは原発のさらなる新設を前提としたものであり、東日本大震災以降、原発の新設が事実上不可能になった今、大幅な見直しを余儀なくされた。2013年の国連気候変動枠組み条約の第19回締約国会議(COP19)においては、我が国は2020年までの温室効果ガス削減目標を2005年度比3.8減とした。これは1990年比に換算すると3.1%増となり、諸外国からは失望の声が聞かれることとなった。

こうした状況を鑑みて、2014年、新たなエネルギー基本計画が策定された。そこでは、原発を重要なベースロード電源と位置付けつつ原発依存度を漸次減らしていくこと、また、原発に替わる電源として、再生可能エネルギーをこれまでの計画で示してきた水準をさらに上回る水準で導入していくことが言明された。具体的な電源比(エネルギー・ベストミックス)は2015年中に策定されることとなっているが、再生可能エネルギーの割合を現在の約10%から2030年までに30%程度に増やすことが目標とされる見通しである。再生可能エネルギーには、太陽光、風力、水力、地熱、バイオマスなどがあるが、国内の賦活量とともに“Economic Efficiency”、“Energy Security”(安定性)の面で課題があり、目標達成への道のり

は容易ではない。現在、固定価格買取制度によって再生可能エネルギーの導入拡大が図られているが、賦課金による電力価格の上昇が懸念されているほか、出力変動が大きく安定供給が担保できないとの理由から電力会社を買取り受付を中断するといった問題が目下起こっている。

以上のように我が国はエネルギー問題に関してかつてない兆戦の時期を迎えており、言うまでもなく、その成否はエネルギー変換に関する技術革新に負うところが大きい。

1.1.2. 水素社会への期待

上述のエネルギー基本計画において、水素社会の実現へ向けた取り組みを推進していく旨が記載されている。水素は、石油、石炭、天然ガスなどあらゆる化石燃料やバイオマスの改質、工業プロセスの副生ガスの精製から得られるほか、太陽光、風力、水力、地熱、(原発)などの再生可能エネルギー由来電力による水の電気分解からも製造することができる³。すなわち、水素は多様なエネルギー源から供給可能であり、これはエネルギー安全保障(Energy security)に寄与する。また、再生可能エネルギーで課題となる出力変動について、様々な蓄電方法が検討されているが、大規模(数十GW)の出力変動を吸収する方法としては、電気分解により水素としてエネルギーを貯蔵する方法が有力視されている。さらには、水素をエネルギーキャリアとして海外の安価な再生可能エネルギーを”輸入”することも可能である。これらのことから、水素は、エネルギー安全保障、エネルギー安定供給(Energy Security)を確保しつつ再生可能エネルギー導入拡大による二酸化炭素排出量の削減(Environment)を可能とする将来の有望な二次エネルギーであると期待されている。

2014年、経済産業省の水素・燃料電池戦略協議会において、水素社会の実現に向けたロードマップが策定された(Figure 1-1)。そこでは、水素社会へ向けて3つのフェーズが設けられた。”フェーズ 1”(2015年頃~)は、水素利用の飛躍的拡大(燃料電池の社会への本格的実装)と位置付けられている。ここでは水素は主に化石燃料の改質から製造することが想定されており、無論その過程で二酸化炭素を排出するが、高効率な発電デバイスである燃料電池の普及拡大及び水素インフラの整備によって、将来の水素社会へ向けた基盤の確立が目標とされる。”フェーズ 2”(2025年頃~)は、水素発電の本格導入/大規模な水素供給システムの確立と位置付けられている。ここでは、水素利用デバイスとして燃料電池だけでなく大規模な水素発電の実用化も目指される。また、水素供給源として、海外の未利用エネルギーが想定されている。例えば、オーストラリアなどに豊富に埋蔵される褐炭は、取り扱いが困難である(発火する)ため従来ローカルな利用しかされてこなかったが、これを改質して水素として日本へ輸入することが考えられる。ここで、水素製造時に生成される二酸化炭素を地下へ貯留すれば、二酸化炭素排出量を実質ゼロとすることができる。”フェーズ 3”(2035年頃~)は、トータルでのCO₂フリー水素供給システムの確立と位置付けられている。ここでは、国内外の再生可能エネルギー由来電力を利用したCO₂フリーな水素製造が目標

とされ、これが水素社会の最終的に目指すべき絵姿となる。

水素サプライチェーンは大きく分けて、製造、貯蔵・輸送、利用の 3 段階があるが、いずれも現状では課題がある。水素製造については、特に再生可能エネルギーから水の電気分解を行う場合、再生可能エネルギーのコストに加えて電気分解装置のコスト、効率が課題となっている。水素貯蔵・輸送については、水素は常温常圧で気体であるためエネルギー密度が低く、そのままでは大規模かつ長距離な輸送が困難である。現状、高圧ボンベが用いられているが、将来的には液化水素、有機ヒドライド、アンモニアなどの形で水素を貯蔵・輸送する技術の確立が求められる。最後に水素利用については、熱機関と燃料電池の二つの方法がある。熱機関については、水素を安定的に燃焼させて発電する技術の確立が課題とされる。燃料電池については、小規模でも熱機関より水素を高効率に利用できるデバイスであり、その中でも常温運転が可能な固体高分子形燃料電池は特に水素社会と親和性が高い発電デバイスとして期待されるが、主にコスト面で課題が残されている。

本研究は、水素社会実現のための固体高分子形燃料電池の課題解決を上位概念のテーマとしている。次節以降では、燃料電池及び固体高分子形燃料電池の概要と課題を述べた後、本研究の目的を示す。

1.1.3. 燃料電池の概要

燃料電池(fuel cell)は、アノードに還元剤(燃料、主として水素)を、カソードに酸化剤(酸素、空気)をそれぞれ継続的に供給して電力を生み出す発電装置である。熱機関と燃料電池が本質的に異なる点は、前者は化学エネルギーを熱エネルギーに変換し、さらに運動エネルギーを経て電気エネルギーに変換するのに対し、後者は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することである。これにより、燃料電池は熱機関のようなカルノーサイクルの制約を受けない。燃料電池の理論発電効率と理論起電圧は次式で表わされる。

$$E = \Delta G^0 / \Delta H^0 \quad (\text{Eq.1-1})$$

$$V = -\Delta G^0 / nF \quad (\text{Eq.1-2})$$

ここで、 E は理論効率、 ΔG^0 は標準生成モルギブスエネルギー、 ΔH^0 は標準生成モルエンタルピー、 V は理論起電圧、 n は反応電子数、 F はファラデー定数である。燃料に水素、酸化剤に酸素を用いる場合の理論効率は 83 % (HHV)、理論起電力は 1.23 V となる。

燃料電池に関するこれまでの歩みを以下に述べる。

燃料電池の歴史は古く、1801 年にハンフリー・デービーによって原理が考案され、1839 年にウィリアム・グローブが初めて燃料電池による発電に成功した。この時の燃料電池は、電極として白金を、電解質として硫酸を、燃料として水素を用いたものであった。実用化が始まったのは 20 世紀後半以降である。米国で有人宇宙船用の電源として開発が進み、1965

年にジェネラル・エレクトリック社製の固体高分子形燃料電池がジェミニ 5 号に搭載されたほか、1968 年にアルカリ形燃料電池がアポロ 7 号に搭載され、スペースシャトル用電源として用いられてきた。1987 年にカナダのバラード社が、デュポン社製のプロトン交換膜(Nafion[®])を用いることで耐久性を飛躍的に向上させた固体高分子形燃料電池を開発、これを契機に開発が盛んになり、幅広い用途での実用化が期待されるようになった。

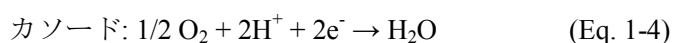
今日、燃料電池は来るべき水素社会における有力な水素利用デバイスの候補として大変注目されている。我が国においては主に家庭用電源、自動車用電源として導入期を迎えており、国を挙げて普及拡大へ向けての開発が進められている。

2009 年に、新日本石油(現 JX 日鉱日石エネルギー)、パナソニック、東芝から、世界初となる家庭用燃料電池システム「エネファーム」が発売された。エネファームは、都市ガスまたは LPG をオンサイトで改質して水素を生成し、固体高分子形燃料電池によって最大 700 W 程度の電力を供給し、また、発電時の排熱を回収して給湯に利用するコジェネレーションシステムである。また、2011 年には固体酸化物形燃料電池を用いたものも発売された。燃料電池の特長の一つとして、発電効率が規模に依存しないため、小規模分散型電源に適しており、エネファームはこの特長を活かしたものである。また、分散型電源であるために排熱を有効利用できるため、90 %以上の高い総合効率が得られる。これまでに累計約 10 万台が販売され、2020 年に 140 万台、2030 年に 530 万台の普及が目標とされている⁴。

2014 年に、トヨタ自動車から、燃料電池自動車(FCV)「MIRAI」が世界で初めて一般販売された。また、今年(2015 年)には本田技研工業からも FCV が一般販売される予定となっている。FCV には純水素を燃料とする固体高分子形燃料電池が用いられ、ガソリンを燃料とする従来の内燃機関と比較して効率が高く、また、走行中に排出するのは水だけである。これも、エネファームと同様、燃料電池が小規模でも効率が高いという特徴を活かしたものである。バッテリーを搭載する電気自動車と比較すると、航続距離が長いこと、燃料充填にかかる時間が短いことが特長である。普及拡大へ向けて水素ステーションなどインフラ面の整備も進められており、2025 年に FCV200 万台と水素ステーション 1000 カ所程度の普及が目標とされている⁵。

1.1.4. 固体高分子形燃料電池の概要と理論

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は、プロトン伝導高分子電解質を用いた燃料電池である。アノード及びカソードの半反応式は次の通りである。



アノード及びカソードの、可逆水素電極(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)に対する標準電

極電位は、それぞれ 0 V, 1.23 V である。

PEFC の基本構造を Figure 1-2 に示す⁶。アノード、電解質膜、カソードが接合された膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly, MEA)を、反応ガスの供給流路が彫り込まれたセパレータで挟みこんだ構造となっており、これを単セルと呼び、単セルが積層されたものをスタックと呼ぶ。MEA の断面のイメージ図を Figure 1-3 に示す。電解質膜は数十 μm 程度の厚さで、ガスの遮断とプロトンの伝導を担う。材料としては、Nafion[®]に代表されるような、スルホン酸基を有するフッ素系ポリマー(Figure 1-4)が主に用いられる。電解質膜を挟んでアノード触媒層及びカソード触媒層が配されている。両触媒層ともに、厚さは数十 μm 程度で、電極触媒とアイオノマーと呼ばれるプロトン伝導性ポリマー(通常、電解質膜と同一または類似の材料)が混合されている。電極触媒としては、アノード、カソードともに、2-3 nm 程度の白金または白金合金粒子をカーボンブラック担体に担持したもの(Figure 1-5)が用いられる。電極触媒(白金粒子)上で各電極反応が起こり、アイオノマーは触媒層内のプロトン伝導を担う。触媒層内では反応ガスの供給と、カソードにおいては生成水の排出が良好になされる必要があり、そのため触媒層は一定の細孔構造を有したものとなっている。

Figure 1-6 に、PEFC の典型的な電流-電圧曲線(I-V カーブ)を示す⁷。電流を掃引することにより電圧は低下し、理論起電圧からの低下電圧を過電圧または分極と呼ぶ。過電圧は大きく次の 3 種類に分けられる。

① IR ロス

IR ロスとは、プロトン伝導または電子伝導に起因する過電圧を指す。PEFC の場合、電子伝導に起因する IR ロスはほとんど無く、電解質膜と触媒層内のプロトン伝導に起因するのが支配的である⁷。IR ロスは基本的に電流値に比例し、電解質膜の IR ロス(η_{IR})は、次の式で表わされる。

$$\eta_{IR} = \sigma^{-1} di \quad (\text{Eq. 1-5})$$

ここで、 σ は電解質膜のプロトン伝導度、 d は膜厚、 i は電極面積あたりの電流密度である。プロトン伝導度は電解質膜の物性及び相対湿度等で決まり、通常、100% R.H. で 0.1 S cm^{-1} 程度である⁶。膜厚は通常 10-50 μm 程度である。IR ロスは、電気化学的インピーダンス法などによって測定することができる⁷。

② 活性化過電圧

活性化過電圧とは、電極反応に起因する過電圧を指す。PEFC の場合、アノード、すなわち水素酸化反応の活性化過電圧は無視できるほど小さい⁷。ただし、エネファームなど炭化水素系燃料の改質から製造した水素を供給した場合には、アノードガスに微量の一酸化炭素が含まれ、電極触媒が被毒されて活性化過電圧の増大要因となり得る⁷。通常、PEFC の過電圧の中で最も大きいのは、カソード、すなわち酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction,

ORR)の活性化過電圧である。活性化過電圧(η_a)と電流密度(i)の関係は次の式(Butler-Volmerの式より導出)で表わされる。

$$i = mSj_0[\exp \{(anF/RT) \eta_a\} - \exp \{-(1-\alpha) nF/RT \eta_a\}] \quad (\text{Eq. 1-6})$$

ここで、 m は電極面積当たりの電極触媒重量、 S は電極触媒の(電気化学的)比表面積、 j_0 は電極触媒上における交換電流密度、 α は移行係数(0-1)、 R は気体定数、 T は温度である。交換電流密度とは、平衡電位において電極触媒上で流れる触媒面積当たりの電流密度のことであり、電極触媒種、反応種、温度によって決まる。(ただし、平衡電位においては還元反応と酸化反応が釣り合うため見かけ上の電流値はゼロである。)この式の根拠は、過電圧によって活性化エネルギーが低減され(逆反応においては増大)、それによって反応速度、すなわち電流密度が大きく(逆反応においては小さく)なるということであり、アレニウスの式から導かれるものである。移行係数とは過電圧によってもたらされた活性化エネルギーの変化分を、還元反応と酸化反応に振り分ける割合のことであり、電極触媒種、反応種、電位などのファクターによって決まる。この式からわかるように、電極面積当たりの電極触媒重量が同じであれば、電極面積の比表面積が大きいほど、また、電極触媒上における交換電流密度が大きいほど活性化過電圧が低くなる。

過電圧が十分に大きい時、逆反応は無視できるほど小さくなる。この時、Eq. 1-6 の両辺の対数を取ると次の式になる。(Tafel の式)

$$\ln(i) = \ln(mSj_0) + (anF/RT) \eta_a \quad (\text{Eq. 1-7})$$

すなわち、活性化過電圧が支配的である場合には、縦軸にセル電圧を、横軸に電流密度の対数を取ると(Tafel Plot)、傾きが $-anF/RT$ の直線が得られ、これを Tafel Slope と呼ぶ(Figure 1-7)。Tafel Plot は発電性能や電極触媒の ORR 活性を解析する際によく用いられるが、IR ロスをキャンセルするため、セル電圧には IR ロスを補正した値を用いることが多い。一般に高電流密度域では Tafel Plot が Tafel Slope から乖離し、この乖離分が後述の濃度過電圧となる⁷。

③ 濃度過電圧

濃度過電圧とは、電極反応の進行に伴って反応物質の濃度(活量)がバルクに対して低下、または生成物質の濃度(活量)がバルクに対して上昇することに起因する過電圧を指す。ネルンストの式から、濃度過電圧(η_c)は次の式で表わされる。(反応物質と生成物質がそれぞれ1種類の場合。)

$$\eta_c = (RT/nF) \ln(a_{ro}a_g/a_r a_{go}) \quad (\text{Eq. 1-8})$$

ここで、 a_{ro} はバルクの反応物質の活量、 a_r は電極近傍の反応物質の活量、 a_{go} はバルクの生成物質の活量、 a_g は電極近傍の生成物質の活量を表わす。PEFC の場合、特に高電流密度に

において、カソードの酸素拡散が律速(電極近傍の酸素濃度が低下)となり、濃度過電圧が顕著になる⁷。

1.1.5. 固体高分子形燃料電池の課題

PEFC の普及拡大へ向けて、最大の課題となるのはコストである。エネファームの価格は、発売当初の約 300 万円から約 100 万円まで下がったものの、従来のガスコジェネレーションシステムやエコキュートなどと比較して依然高価である。また、2014 年にトヨタ自動車から発売された FCV「MIRAI」の価格は約 700 万円で、1 台 1 億円と言われた時期からは劇的にコストダウンが進んだものの、同クラスの従来車と比較して依然高価であり、本格普及のためには抜本的なコストダウンが必要である。

高コストの要因は一つではなく、特にエネファームにおいてはスタックだけでなく改質器や貯湯槽のコストも大きい。ここではスタックに関するコスト課題について述べる。やや古いデータとなるが、Figure 1-8 に、自動車用 PEFC スタックのコスト内訳を示す⁸。約半分が電極コストとなっており、電極の低コスト化がスタックコスト低減にとって最重要課題であると言える。電極コストが高い最大の要因は、電極触媒として用いられている白金である。前述のように、PEFC はカソードにおける ORR の活性化過電圧が大きい。特にカソードにおいて多量の白金が用いられている。他の部材については量産効果によるコスト低減も期待できるが、白金に関しては、量産はむしろ価格高騰要因となり得る。また、埋蔵量にも限りがあるため、PEFC カソードの抜本的な低白金化、究極的には非白金化が望まれる。

1.1.6. 固体高分子形燃料電池用非白金カソード触媒に関する既往の研究

PEFC カソード触媒として実用上求められる活性、耐久性のターゲットはアプリケーションによって異なるが、自動車用の場合、Figure 1-9 に示すようなターゲットが DOE から設定されている⁹。これによると、非白金カソード触媒の ORR 活性のターゲット(@2020 年)は 300 A cm^{-3} @800 mV (vs. RHE)となっており、ここでは触媒体積あたりの活性(電流値)で規定されている。Eq. 1-6 で表わされるように、基本的には触媒量を増やすほどトータルの活性は上がる(活性化過電圧が下がる)ため、単純に考えれば、触媒量当たりのコストが十分に安ければ触媒量を増やすことで活性を稼ぐことができる。しかし、触媒量を増やせば触媒層の厚みが増し、その分触媒層内のプロトン伝導過電圧や濃度過電圧が上昇してしまう。そのため、触媒体積あたりの活性がターゲットとして規定されている。もっとも、最終的な実用可否については材料コストや製造コストなども含めて総合的に判断する必要があることは言うまでもない。また、学術的には、触媒重量あたりの活性(質量活性)や触媒表面積あたりの活性(比活性)が議論されることが多い。現状の白金触媒の質量活性と比活性は

240 A g⁻¹, 2 A m⁻² @900 mV (vs. RHE)程度であり⁹、非白金触媒としても担体を除いて概ねこの程度の質量活性がターゲットの目安になると考えてよい。耐久性のターゲットについては、白金触媒と同様、0.6 V- 1.0 V の電位サイクル 30000 回で質量活性の低下が 40%以内とされている。

これまでに数多くの非白金 ORR 触媒の開発がなされてきたが、活性、耐久性両面で PEFC カソード触媒として実用に堪えうるものは未だ存在しない。以下に、主な既往の研究について材料種別に述べる。

① 酸化物系触媒

マンガン酸化物(MnO₂)は、1973 年に Zoltowski ら¹⁰によってアルカリ形燃料電池や亜鉛-空気電池用の電極触媒としての応用が報告された他、ORR 触媒として多くの報告例がある¹¹⁻²⁵。Chatenet ら²⁵は、MnO₂に Ni または Mg を添加することで ORR 活性が向上したと報告している。なお、彼らによると、Ni ドープ MnO₂ の 600 mV における比活性は約 0.2 A m⁻²であった。ORR メカニズムに関しては、複数の研究者^{13,17,18,20}によって、Mn(III)と Mn(IV) のレドックスを介して ORR が進行すると考えられている。ただし、全て塩基性水溶液中での使用を想定したものであり、PEFC のような酸性雰囲気では容易に腐食してしまうため使用できない。

Ota, Mitsubishi ら²⁶⁻⁴³は、タンタル、ニオブ、ジルコニアなど 4 族、5 族の金属酸化物をベースとした ORR 触媒を開発している。これらはバルブ金属と呼ばれ、表面に不動態を形成するため酸性雰囲気下において熱力学的に安定であるという特長がある。ただし、完全に酸化された状態では導電性が無いため ORR 活性は発現しない。彼らは、これら金属のカーボナイトライドを部分酸化することで ORR 活性が発現することを見出した。酸素飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液におけるオンセット電位は最大で 950 mV vs. RHE と報告されている。また、彼らの報告によると、ORR 活性点は酸素欠損で、部分酸化処理時に表面に析出したカーボンがローカルな導電パスになっていると推測されている。

複合酸化物系の ORR 触媒について述べる。ペロブスカイト型酸化物は ABO₃ の一般式で表わされる複合酸化物で、LaCoO₃ が塩基性水溶液中で ORR 活性を示すことが 1970 年に Meadow ら⁴⁴によって初めて報告された。以降、主に A サイトを La とするペロブスカイト型酸化物の ORR 活性について多くの研究がなされてきた⁴⁵⁻⁶²。報告によってやや異なるが、B サイトが Co, Mn, Ni のものが比較的高い ORR 活性を示すことがわかっている。近年、Shao-Horn ら^{58,59}によってペロブスカイト型酸化物の質量活性と比活性が調べられたが、それによると、LaNiO₃ の比活性は白金の 1/10 程度であった。ORR メカニズムについては、同じく Shao-Horn ら^{47,58}によると、B サイトカチオンの σ*電子軌道の占有率が ORR 活性の支配因子となっていることが実験や計算から示されたとされている。もっとも、これらランタノイド系のペロブスカイト型酸化物は塩基性雰囲気下では比較的安定であるが、酸性雰囲気下では化学的に不安定である。そのため、塩基性水溶液を電解質とする金属-空気電池

やアニオン交換膜形燃料電池では使用できるが、酸性の電解質を用いるプロトン交換型の PEFC のカソード触媒としては使用できない。

他の複合酸化物系 ORR 触媒として、パイロクロア型酸化物が挙げられる。パイロクロア型酸化物は $A_2B_2O_{7.6}$ の一般式で表わされる複合酸化物であり、組成によって酸素欠損を有する。1978 年、Horowitz ら⁶³⁻⁶⁵によって、A サイトを Pb または Bi、B サイトを Ru、Ir とするパイロクロア型酸化物が塩基性水溶液中で高い ORR 活性を示すことが初めて報告された。また、上述のペロブスカイト型酸化物と異なり、 $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ が塩基性水溶液中だけでなく、酸性水溶液中や Nafion などのプロトン伝導高分子電解質中においても安定で比較的高い ORR 活性を示すことが Goodenough ら⁶⁶⁻⁶⁹によって報告された。さらに、 $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ の Pb サイトを Bi、In、Sb などの金属カチオンで一部置換することで ORR 活性が向上することが、Shimizu ら⁷⁰⁻⁷³によって報告されている。

② 金属系触媒

金属系酸素還元触媒としては、Ag 系触媒が古くから研究されている⁷⁴⁻⁷⁷。近年、Meng ら⁷⁴によって、Ag/C にタンゲステンカーバイドをドーピングすることによって塩基性水溶液中で Pt と同等の活性を示したことが報告された。ただし、Ag は PEFC のような酸性雰囲気では使用では極めて容易に腐食するため、アルカリ形燃料電池や金属-空気電池など塩基性雰囲気での使用に限られる。

現在最も盛んに研究されている金属系非白金触媒は、Pd 系触媒である⁷⁸⁻¹¹⁴。Hoshi ら¹⁰⁰の研究によると、Pd は(100)面が最も ORR 活性が高く、Pd (100)面の ORR 活性は、Pt で最も ORR 活性が高い Pt (110)面の約 3 倍であった(酸性水溶液中)。ただし、Pd 単体粒子のトータルの ORR 活性としては、酸性雰囲気においては比活性ベースで Pt の数分の一に留まる。近年、Savadogo ら⁸¹によって、Pd-Co 合金が Pd 単体よりも高い ORR 活性を示すことが報告されてから、合金化によって Pd 触媒の ORR 活性を向上させる試みが多くなされてきている^{79-81, 83, 85-90, 92, 94, 99, 103, 105, 106, 108-110, 114}。Shao ら¹¹⁴は、Pd-Co 合金における最適な組成比の検討を行った結果、 Pd_2Co/C が最も高い ORR 活性を示したと報告した。その後、Wang ら¹⁰⁶も、Shao らとは異なる触媒調製方法で同様の結果が得られてことを報告している。Pd-Fe 合金について、いくつかのグループによって最適組成の検討が行われ、 Pd_3Fe/C が Pt/C と同等以上の極めて高い ORR 活性を示したことが報告された^{82, 86, 110}。三元系については、Raghuvver ら⁹⁹によって、Pd-Co-Mo 合金 (元素組成比 80:20:10)が Pt/C よりも高い ORR 活性を示したと報告された。(ただし、ここで比較に用いられた Pt/C の ORR 活性は一般的な既報の値よりも低い。)もっとも、Pd は酸性、高電位な環境においては容易に溶解するため、PEFC 用カソード触媒として使用するには耐久性の面で大きな課題がある。これまでに、Au や Mo などの元素との合金化によって耐久性が向上することが報告されているが^{99, 109, 113}、実用に堪えるレベルではない。これら Pd 系触媒については Shao らのレビュー¹⁰⁵で詳細にまとめられており、そちらも参照されたい。

③ カーボンアロイ触媒

カーボンアロイ触媒とは、金属大環状化合物を原料とする触媒の総称である。1964年、Jasinskiら¹¹⁵によって、コバルトフタロシアニンが塩基性水溶液中で ORR 活性を示すことが初めて発見された。以降、多くの研究者によってカーボンアロイ触媒の研究開発が行われてきた¹¹⁶⁻¹³⁵。Jahnkeら¹³³は上述のコバルトフタロシアニンが酸性水溶液中でも ORR 活性を示すこと、また、800°Cの熱処理(熱分解)を施すことで耐久性と活性が向上することを報告した。Meierら¹²⁷、Bakerら¹¹⁸は鉄フタロシアニン系のカーボンアロイ触媒につき、酸性水溶液中での ORR 活性を報告している。その他、ポルフィリン系の金属大環状化合物を原料とするカーボンアロイ触媒についても多くの報告がなされている^{119, 120, 122, 128-130}。これらについては Dicks らのレビュー¹²⁴で詳細にまとめられている。

カーボンアロイ触媒の活性点についてもこれまでに多くの議論がなされてきているが、統一的な見解は無い。大きく分けて、金属種が活性点であるとするもの^{126, 128, 135}と、カーボン材料そのものに ORR 活性があるとするもの^{117, 131, 134}である。Lefevreら¹²⁸は Fe をドーブしたカーボンアロイ触媒の TOF-SIMS 解析を行い、Fe 含有量が多いものほど ORR 活性が高かったことから、Fe サイトが ORR 活性点であると推察した。一方、Nallathambiら¹³¹は、Co-Fe-N キレート錯体を熱分解して作製したカーボンアロイ触媒を酸洗浄して金属フリーな触媒を作製したところ ORR 活性が向上したことから、金属サイトではなく窒素原子に囲まれたカーボンが ORR 活性点であり、金属は窒素がカーボン(グラフェン)に取り込まれるのをアシストしているに過ぎないと結論付けた。ただし、いずれにしても Fe や Co などの金属種は PEFC において溶解は不可避である。また、これらのイオンが電解質材料のプロトン伝導性や耐久性に悪影響を与えることから、このような金属種を含まないことが望ましい。さらに、カーボンは PEFC カソード環境において熱力学的には CO₂ となるため、カーボンアロイ触媒は耐久性の観点から根源的な課題があると言える。

④ 金属カルコゲニド

Bareselら¹³⁶によって Co-S が ORR 活性を示すことが初めて報告され、その後、遷移金属のカルコゲニドが ORR 触媒として研究されてきた¹³⁷⁻¹⁴⁰。Fengら¹³⁸は、Co₃S₄ と CoSe₂ のナノ粒子をカーボン担体上に担持した触媒を作製し、0.5 M H₂SO₄ 中で 700 mV vs. RHE のオンセット電位を得たと報告している。Leeら¹³⁷はタングステンカルボニル、コバルトカルボニル、セレンウム粒子を熱処理することで W-Co-Se を作製し、0.5 M H₂SO₄ 中で 755 mV vs. RHE のオンセット電位を得たと報告している。また、Alonso-Vanteら¹³⁸によって、Mo-Ru-Se 系の酸素還元触媒も報告されている。これら金属カルコゲニドは酸性雰囲気では比較的安定とされるが、活性の面では他の触媒系と比較して、現状大幅に劣位である。

1.2. 本研究の目的

これまでに述べてきたように、PEFCは次世代のエネルギーデバイスとして非常に有望であるものの、本格的な普及のためには抜本的な低コスト化が必要である。その中でも、カソードの白金触媒が大きなコスト要因となっており、非白金カソード触媒の開発が強く望まれる。しかし、これまでに様々な非白金カソード触媒の開発が試みられてきているものの、活性、耐久性両面でPEFCカソード触媒として実用に堪えうるものは未だ存在しない。

ここで、課題解決へ向けて二つのアプローチが考えられる。一つは、十分な耐久性を有する材料系で、活性を向上させていくという方向、もう一つは、十分な活性を有する材料系で、耐久性を向上させていくという方向である。本研究では、この考え方にに基づき、それぞれのアプローチに適した二つの材料系を研究対象とした。

第2章、第3章では、酸化物系触媒に属するパイロクロア型酸化物($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$)を取り上げた。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ は、PEFCカソード環境で十分な安定性を示し、かつ、非白金触媒としては比較的高いORR活性を示す⁶³⁻⁷³。しかしながら、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のORR活性は白金系触媒と比較してまだまだ低く、PEFC用カソード触媒として実用化するためには抜本的な活性向上が求められる。そのためには、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ におけるORR活性の活性点、反応メカニズム、律速過程を明らかにする必要があるが、研究例は少なく、ORR活性点やORRメカニズム、律速過程に関して未解明な部分が多い。最大の問題は、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のORR活性の決定因子となる触媒物性や反応場環境が未解明であることである。そこで本研究では、触媒物性として酸素空孔量に、反応場環境として電解質pHと水活量に着目した。種々の酸素空孔量を有する $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ を作製し、異なる反応場環境において活性を評価することで、酸素空孔量と反応場環境とORR活性の関係を解析し、ORR活性点やORRメカニズム、律速過程の解明を目指した。

第4章、第5章では、金属系触媒をベースとしたシリカ被覆電極触媒を取り上げた。こちらは耐久性向上を目指したものである。これまでの非白金触媒の耐久性向上検討は、異種元素のドーピングなどが主な手法となっているが、このような手法では本的な解決は難しい。

「シリカ被覆」技術は、触媒粒子を数nmのシリカ層で被覆するもので、化学反应用触媒の耐久性向上(シンタリング抑制)に効果があることが知られている¹⁴¹⁻¹⁴³。また、Takenakaら^{144, 145}によってPEFC用カソード触媒として開発されたシリカ被覆Pd担持カーボンナノチューブは、MEAにおいて高い耐久性を示すことが報告された。しかしながら、カーボンナノチューブの比表面積が小さいためPd担持密度が低く、負荷できる電流密度は低い値に留まった。そのため、実用レベルの電流を負荷した時の、シリカ被覆による電子伝導及び物質移動への影響が不明であった。本研究ではこれらを検証するため、高比表面積のカーボンブラックに高密度にPd粒子が担持された触媒にシリカ被覆を施し、シリカ被覆が耐久性と発電性能に与える影響を評価した。また、シリカ被覆による効果の本質要因についても水溶液系ハーフセルを用いて検証を行った。なお、被覆対象としてパラジウムを選択した理由は、

白金に迫る高いORR活性を示すものの耐久性に大きな課題があるためであるが、シリカ被覆技術の目指すところは、パラジウムだけでなくあらゆる電極触媒系において耐久性の課題をクリアし、PEFC用非白金カソード触媒の材料選択肢を拡大することである。

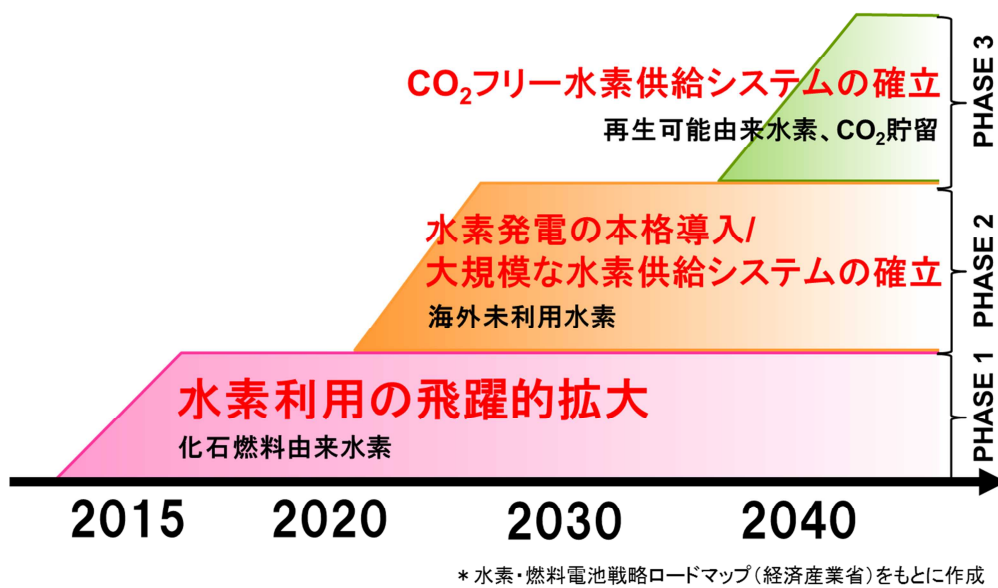


Figure 1-1. Roadmap for hydrogen society in Japan.

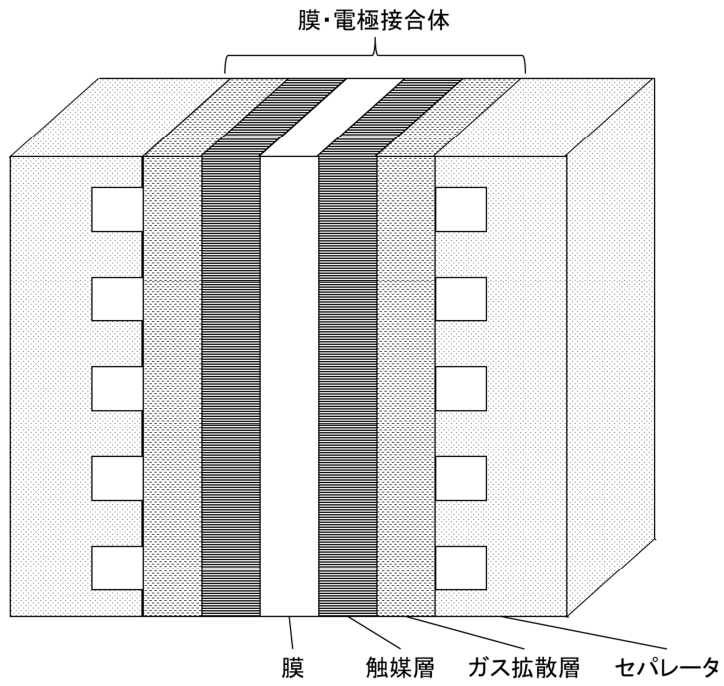


Figure 1-2. Basic structure of PEFC.

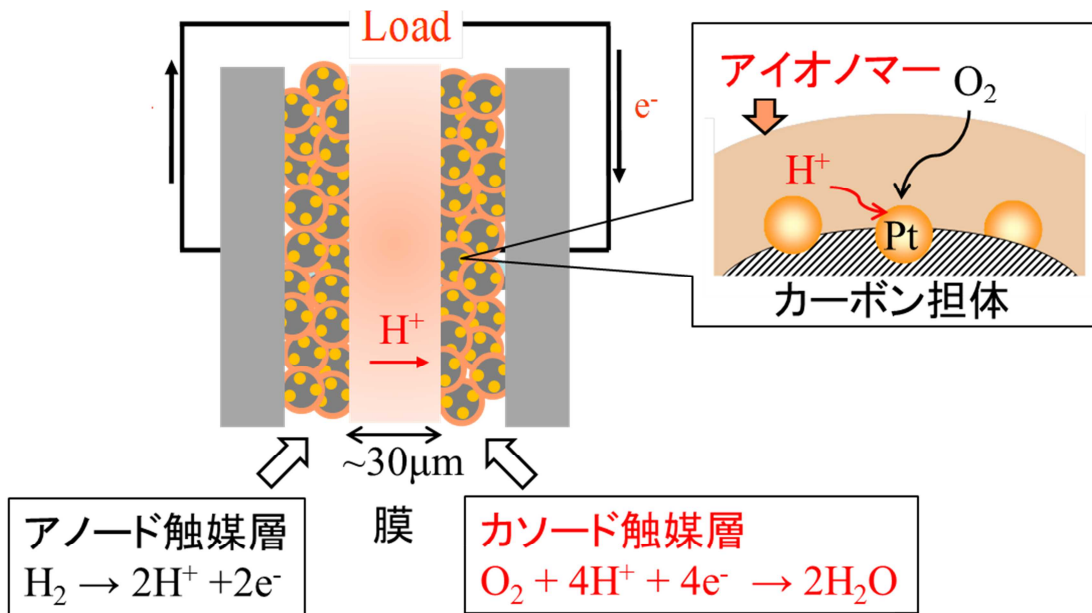


Figure 1-3. Cross-section image of MEA.

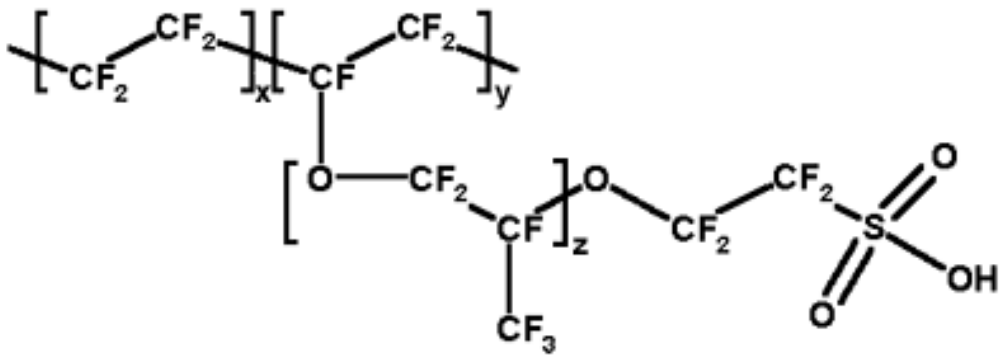


Figure 1-4. Chemical structure of proton exchange polymer for PEFC.

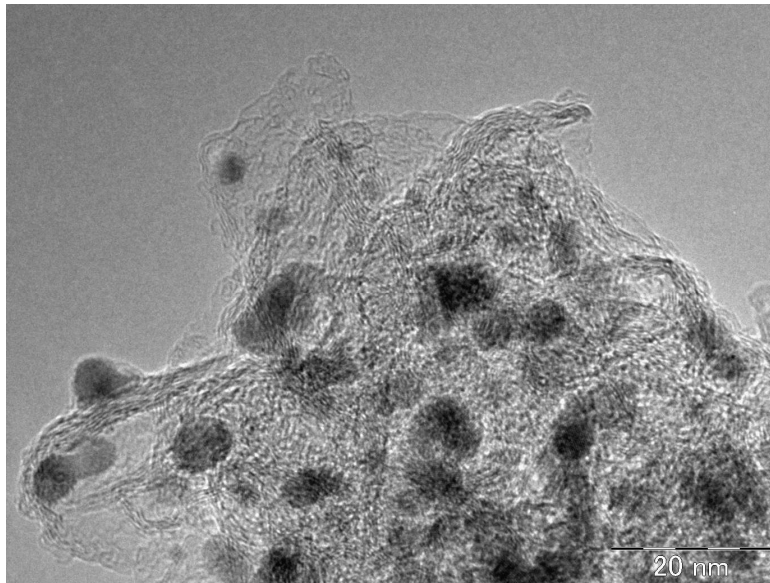


Figure 1-5. TEM image of Pt particles on carbon black

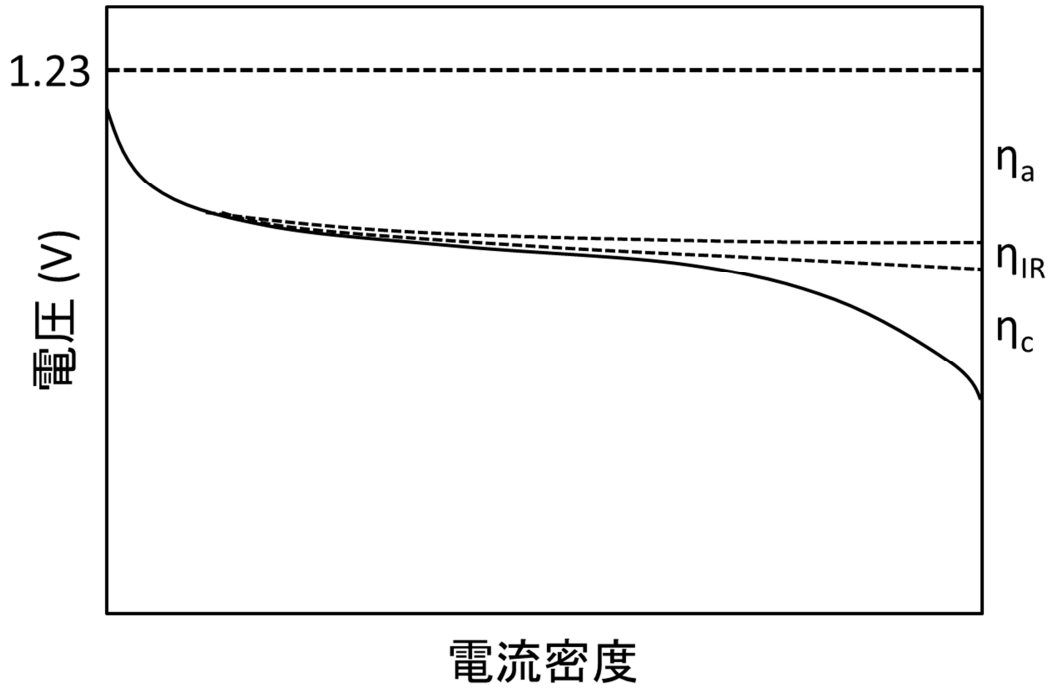


Figure 1-6. Typical I-V curve of PEFC.

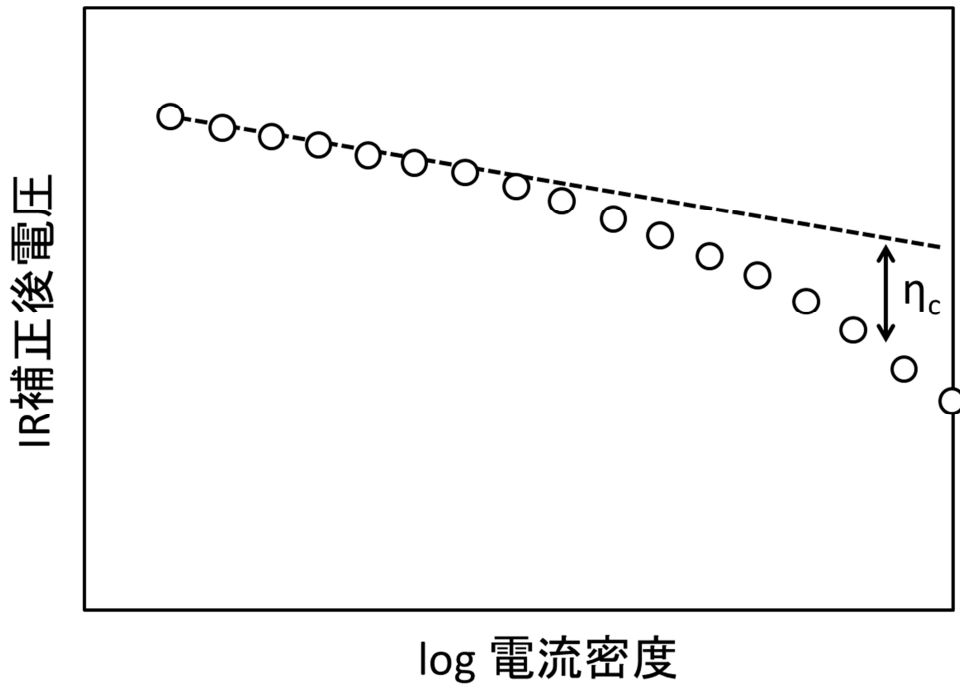


Figure 1-7. Typical Tafel plots of PEFC.

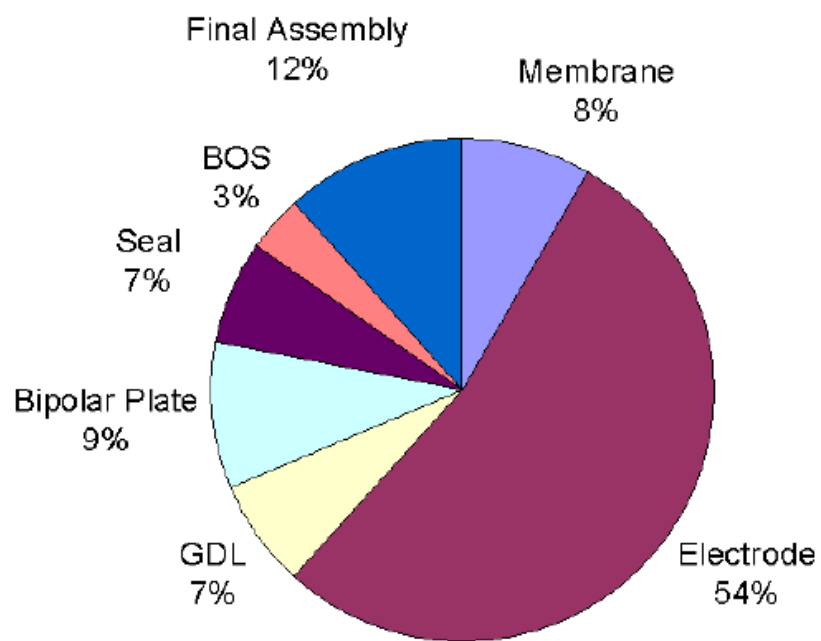


Figure 1-8. Cost breakdown of PEFC stack for FCV.⁸

Characteristic	Units	2011 Status	Targets	
			2017	2020
PGM total content	g/kW	0.19	0.125	0.125
PGM total loading	mg/cm ²	0.15	0.125	0.125
Loss in initial catalytic activity	% mass activity loss	48	< 40	< 40
Electro catalyst support activity	% mass activity loss	< 10	< 10	< 10
Mass activity	A/mg-Pt @900mV	0.24	0.44	0.44
Non-Pt catalyst activity per volume of supported catalyst	A/cm ³ @800mV	60	300	300

Figure 1-9. Targets of catalyst and MEA for FCV.

第1章参考文献

1. 関西経済連合会, *経済人*, **November** (2013).
2. 柳沢明ら, 一般財団法人日本エネルギー経済研究所定例研究報告会, **第 416 回** (2014).
3. 資源エネルギー庁「平成 25 年度エネルギーに関する年次報告」.
4. 経済産業省「水素・燃料電池ロードマップ」.
5. 燃料電池実用化推進協議会, *FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ*, (2010).
6. 高分子学会 燃料電池材料研究会, *燃料電池と高分子* (2005).
7. 高須芳雄ら, *燃料電池の解析手法* (2005).
8. *DOE Hydrogen Program Review*, (2009).
9. PEMFC MEA Component R&D at the DOE Fuel Cell Technologies Program, *CARISMA 2012*, (2012).
10. P. Żóltowski, D. M. Dražić, and L. Vorkapić, *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 271 (1973).
11. E. M. Benbow, S. P. Kelly, L. Zhao, J. W. Reutenauer, and S. L. Suib, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 22009 (2011).
12. J. P. Brenet, *J. Power Sources*, **4**, 183 (1979).
13. Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai, and L. F. Xiao, *J. Electroanal. Chem.*, **557**, 127 (2003).
14. F. Cheng, J. Shen, W. Ji, Z. Tao, and J. Chen, *ACS applied materials & interfaces*, **1**, 460 (2009).
15. X. Han, T. Zhang, J. Du, F. Cheng, and J. Chen, *Chem. Sci.*, **4**, 368 (2013).
16. B. Klápště, J. Vondrák, and J. Velická, *Electrochim. Acta*, **47**, 2365 (2002).
17. A. Kozawa and J. F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 959 (1965).
18. F. H. B. Lima, M. L. Calegari, and E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.*, **590**, 152 (2006).
19. L. Mao, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, D. Zhang, and T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A504 (2002).
20. L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, and T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, **48**, 1015 (2003).
21. K. Matsuki and H. Kamada, *Electrochim. Acta*, **31**, 13 (1986).
22. T. Ohsaka, L. Mao, K. Arihara, and T. Sotomura, *Electrochem. Commun.*, **6**, 273 (2004).
23. I. Roche and K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 197 (2009).
24. J. Yang and J. J. Xu, *Electrochem. Commun.*, **5**, 306 (2003).
25. I. Roche, E. Chañet, M. Chatenet, and J. Vondrák, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 1434 (2007).
26. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-i. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **154**,

- B362 (2007).
27. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *Electrochim. Acta*, **53**, 5442 (2008).
 28. A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda, and K.-i. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A201 (2005).
 29. A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B400 (2008).
 30. A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**, 7581 (2010).
 31. A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K.-i. Ota, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 18837 (2013).
 32. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-i. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A400 (2005).
 33. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**, 1239 (2010).
 34. Y. Maekawa, A. Ishihara, J.-H. Kim, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, B109 (2008).
 35. K. Matsuzawa, K. Nozawa, K. Yamauchi, A. Ishihara, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *J. Power Sources*, **226**, 16 (2013).
 36. K. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *Electrochim. Acta*, **55**, 7290 (2010).
 37. K. D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B158 (2009).
 38. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B885 (2010).
 39. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *Electrochim. Acta*, **68**, 192 (2012).
 40. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. i. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F162 (2012).
 41. K.-i. Ota, Y. Ohgi, K.-D. Nam, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and A. Ishihara, *J. Power Sources*, **196**, 5256 (2011).
 42. Y. Shibata, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-i. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B43 (2007).
 43. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, and M. Kishida, *J. Catal.*, **279**, 381 (2011).
 44. D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847 (1970).
 45. M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 268 (1998).
 46. T. Hyodo, M. Hayashi, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L266 (1996).

47. K. J. M. Jin Suntivich, Hubert A. Gasteiger, John B. Goodenough, and Yang Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383 (2011).
48. L. Jörissen, *J. Power Sources*, **155**, 23 (2006).
49. T. Kudo, H. Obayashi, and T. Gejo, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 159 (1975).
50. T. Kudo, H. Obayashi, and M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 321 (1977).
51. Y. Matsumoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **83**, 237 (1977).
52. Y. Matsumoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **79**, 319 (1977).
53. J. Ponce, J. L. Rehspringer, G. Poillierat, and J. L. Gautier, *Electrochim. Acta*, **46**, 3373 (2001).
54. T. Poux, A. Bonnefont, G. Kéranguéven, G. A. Tsirlina, and E. R. Savinova, *ChemPhysChem*, **15**, 2108 (2014).
55. Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3430 (1990).
56. R. N. Singh and B. Lal, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 45 (2002).
57. J. Sunarso, A. A. J. Torriero, W. Zhou, P. C. Howlett, and M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 5827 (2012).
58. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat Chem*, **3**, 546 (2011).
59. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1263 (2010).
60. K. L. K. Yeung and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 878 (1978).
61. M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *Catal. Today*, **126**, 313 (2007).
62. W. Zhou and J. Sunarso, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4**, 2982 (2013).
63. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1851 (1983).
64. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. T. Lewandowski, *U.S. Pat.*, **4**, 525 (1978).
65. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. T. Lewandowski, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 489 (1981).
66. W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1**, 231 (1980).
67. J. B. Goodenough, R. Manoharan, and M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2076 (1990).
68. J. M. Longo, P. M. Racciah, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **4**, 191 (1969).
69. J. M. Zen, R. Manoharan, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 140 (1992).
70. T. Iwanaga, S. Takase, and Y. Shimizu, *ECS Transactions*, **16**, 955 (2008).
71. T. Ozaki, S. Takase, and Y. Shimizu, *ITE letters on Batteries, New Technologies & Medicine*,

- 6, 335 (2005).
72. Y. Shimizu, H. Suzuki, J. Tokunaga, T. Ozaki, S. Takase, K. Tsujimoto, and Y. Uchida, *ITE letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, **4** (2003).
 73. Y. Shimizu, S. Takase, and T. Otsubo, *ECS Transactions*, **3**, 263 (2006).
 74. H. Meng and P. K. Shen, *Electrochem. Commun.*, **8**, 588 (2006).
 75. D. Šepa, M. Vojnović, and A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **15**, 1355 (1970).
 76. C.-Y. Wu, P.-W. Wu, P. Lin, Y.-Y. Li, and Y.-M. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1059 (2007).
 77. Y. Yang and Y. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 271 (1995).
 78. R. Pattabiraman, *Applied Catalysis A: General*, **153**, 9 (1997).
 79. B. Li and J. Prakash, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1162 (2009).
 80. W. Li and P. Haldar, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1195 (2009).
 81. O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. I. Ota, *Electrochem. Commun.*, **6**, 105 (2004).
 82. R. Wang, S. Liao, Z. Fu, and S. Ji, *Electrochem. Commun.*, **10**, 523 (2008).
 83. F. Fouda-Onana and O. Savadogo, *Electrochim. Acta*, **54**, 1769 (2009).
 84. M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, and A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, **53**, 7583 (2008).
 85. W. E. Mustain, K. Kepler, and J. Prakash, *Electrochim. Acta*, **52**, 2102 (2007).
 86. M. R. Tarasevich, G. V. Zhutaeva, V. A. Bogdanovskaya, M. V. Radina, M. R. Ehrenburg, and A. E. Chalykh, *Electrochim. Acta*, **52**, 5108 (2007).
 87. L. Zhang, K. Lee, and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **52**, 3088 (2007).
 88. L. Zhang, K. Lee, and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **52**, 7964 (2007).
 89. Y. Pan, F. Zhang, K. Wu, Z. Lu, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, and T. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 2993 (2012).
 90. Y.-C. Wei, C.-W. Liu, H.-W. Lee, S.-R. Chung, S.-L. Lee, T.-S. Chan, J.-F. Lee, and K.-W. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 3789 (2011).
 91. S. Chen and M. Schell, *J. Electroanal. Chem.*, **504**, 78 (2001).
 92. F. Fouda-Onana, S. Bah, and O. Savadogo, *J. Electroanal. Chem.*, **636**, 1 (2009).
 93. N. Hoshi, M. Kuroda, and Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.*, **521**, 155 (2002).
 94. M. Neergat, V. Gunasekar, and R. Rahul, *J. Electroanal. Chem.*, **658**, 25 (2011).
 95. S. M. Senthil Kumar, J. Soler Herrero, S. Irusta, and K. Scott, *J. Electroanal. Chem.*, **647**, 211 (2010).
 96. M. Arenz, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9813 (2003).
 97. V. Climent, N. M. Marković, and P. N. Ross, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**,

- 3116 (2000).
98. N. Hoshi, M. Kuroda, O. Koga, and Y. Hori, *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 9107 (2002).
99. A. M. Vadari Raghuvver, and Allen J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 22909 (2005).
100. S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, and N. Hoshi, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12625 (2009).
101. Y. Fu, Z. D. Wei, S. G. Chen, L. Li, Y. C. Feng, Y. Q. Wang, X. L. Ma, M. J. Liao, P. K. Shen, and S. P. Jiang, *J. Power Sources*, **189**, 982 (2009).
102. W. E. Mustain and J. Prakash, *J. Power Sources*, **170**, 28 (2007).
103. M. C. Oliveira, R. Rego, L. S. Fernandes, and P. B. Tavares, *J. Power Sources*, **196**, 6092 (2011).
104. J. J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, and O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, **172**, 229 (2007).
105. M. Shao, *J. Power Sources*, **196**, 2433 (2011).
106. W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, and D. L. Akins, *J. Power Sources*, **167**, 243 (2007).
107. Z. Zhang, X. Wang, Z. Cui, C. Liu, T. Lu, and W. Xing, *J. Power Sources*, **185**, 941 (2008).
108. J. L. Fernández, V. Raghuvver, A. Manthiram, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13100 (2005).
109. J. L. Fernández, D. A. Walsh, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 357 (2005).
110. M.-H. Shao, K. Sasaki, and R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3526 (2006).
111. L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, and H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 602 (2009).
112. L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, and R. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B643 (2009).
113. J. L. Fernández, J. M. White, Y. Sun, W. Tang, G. Henkelman, and A. J. Bard, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **22**, 10426 (2006).
114. M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, and R. R. Adzic, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **22**, 10409 (2006).
115. R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212 (1964).
116. K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng, and K. Müllen, *ACS Nano*, **6**, 9541 (2012).
117. L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, and L. Dai, *ACS Nano*, **4**, 1321 (2010).
118. R. Baker, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **53**, 6906 (2008).
119. S. L. Gojković, S. Gupta, and R. F. Savinell, *Electrochim. Acta*, **45**, 889 (1999).
120. I. Herrmann, U. I. Kramm, S. Fiechter, and P. Bogdanoff, *Electrochim. Acta*, **54**, 4275 (2009).

121. G. Lalonde, R. Côté, G. Tamizhmani, D. Guay, J. P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, L. T. Weng, and P. Bertrand, *Electrochim. Acta*, **40**, 2635 (1995).
122. C. Médard, M. Lefèvre, J. P. Dodelet, F. Jaouen, and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **51**, 3202 (2006).
123. S. Pylypenko, S. Mukherjee, T. S. Olson, and P. Atanassov, *Electrochim. Acta*, **53**, 7875 (2008).
124. R. Othman, A. L. Dicks, and Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 357 (2012).
125. S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, and E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 19 (1989).
126. M. C. M. Alves, J. P. Dodelet, D. Guay, M. Ladouceur, and G. Tourillon, *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 10898 (1992).
127. H. Meier, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, W. Albrecht, and G. Zeitler, *The Journal of Physical Chemistry*, **81**, 712 (1977).
128. M. Lefèvre, J. P. Dodelet, and P. Bertrand, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 11238 (2000).
129. H. Schulenburg, S. Stankov, V. Schünemann, J. Radnik, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, and H. Tributsch, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9034 (2003).
130. U. I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, and P. Bogdanoff, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 15356 (2008).
131. V. Nallathambi, J.-W. Lee, S. P. Kumaraguru, G. Wu, and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **183**, 34 (2008).
132. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, and H. Wang, *J. Power Sources*, **156**, 171 (2006).
133. H. Jahnke, M. Schönborn, and G. Zimmermann, in *Physical and Chemical Applications of Dyestuffs*, F. P. Schäfer, H. Gerischer, F. Willig, H. Meier, H. Jahnke, M. Schönborn and G. Zimmermann, eds., Vol. 61, p. 133, Springer Berlin Heidelberg, (1976).
134. F. D. Kuanping Gong, Zhenhai Xia, Michael Durstock, Liming Dai, *Science*, **323**, 760 (2009).
135. E. P. Michel Lefèvre, Frédéric Jaouen, Jean-Pol Dodelet, *Science*, **324**, 71 (2009).
136. D. Baresel, W. Sarholz, P. Scharner, and J. Schmitz, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **78**, 608 (1974).
137. K. Lee, L. Zhang, and J. Zhang, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1704 (2007).
138. Y. J. Feng, T. He, and N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, **10**, 77 (2010).
139. D. Susac, A. Sode, L. Zhu, P. C. Wong, M. Teo, D. Bizzotto, K. A. R. Mitchell, R. R. Parsons, and S. A. Campbell, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 10762 (2006).
140. W. Jaegermann and D. Schmeisser, *Surf. Sci.*, **165**, 143 (1986).
141. K. Nakagawa, T. Okayama, Y. Tanimoto, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, T. Moriga, S. Takenaka, and M. Kishida, *Applied Catalysis A: General*, **419–420**, 13 (2012).

142. T. Arike, S. Takenaka, H. Matsune, and M. Kishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 953 (2010).
143. K. Nakagawa, Y. Tanimoto, T. Okayama, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, S. Takenaka, and M. Kishida, *Catal. Lett.*, **136**, 71 (2010).
144. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, and M. Kishida, *Chem Commun (Camb)*, **46**, 8950 (2010).
145. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, and M. Kishida, *J. Catal.*, **279**, 381 (2011).

第 2 章

酸素空孔量と電解質 pH が $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の ORR 活性に与える影響

2.1. 背景と目的

$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ は酸素空孔を有するパイロクロア型酸化物(Figure 2-1)の一つで、高い電子伝導性を示すことが知られている¹⁻¹¹。水溶液中での共沈法と熱処理(300-750°C)によって作製された $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ が塩基性水溶液中で高い ORR 活性を示すことが Horowitz ら⁵によって初めて報告された。その後、燃料電池、空気電池、酸素センサーなどの電気化学デバイスへの $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の応用を目指した様々な研究がこれまでに報告されている^{5, 6, 12-22}。例えば、Goodenough ら^{19, 23}は、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ が塩基性水溶液中だけでなく、酸性水溶液中や Nafion などのプロトン伝導高分子電解質中においても安定で比較的高い ORR 活性を示すことを見出した。さらに、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の Pb サイトを Bi、In、Sb などの金属カチオンで一部置換することで ORR 活性が向上することが、清水らによって報告されている¹⁴。

しかしながら、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性は白金系触媒と比較してまだまだ低く、PEFC のカソード触媒として実用化するためには抜本的な活性向上が求められる。そのためには、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ における ORR 活性の活性点、反応メカニズム、律速過程を明らかにする必要がある。これらに関して、反応速度論、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の電気化学的レドックス特性、表面電位等の観点から研究された例^{3, 19, 23-25}はいくつかあるものの、未だ不明瞭な部分が多い。最大の問題は、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性の決定因子となる触媒物性が未解明であることである。よって、異なる物性を有する $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性を比較し、ORR 活性に影響を与える要素を抽出することが重要と考えられる。

本研究において、筆者らは、 K_2RuO_4 と $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の中和による沈殿形成と熱処理からなる簡便な $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 作製法を開発した(Figure 2-2)^{26, 27}。その中で、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の酸素空孔量が熱処理温度によって変化し、それが $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の電気化学的特性に大きな影響を与えることを見出した。そこで本研究では、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ における ORR の活性点及び律速過程の解明を目的として、種々の熱処理温度で作製した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ につき、ORR 活性、及び、比表面積、酸素空孔量、電気化学的レドックス特性などの物性を評価した。ORR 活性と電気化学的レドックス特性は、回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode, RDE)を用いて、酸性水溶液中及び塩基性水溶液中で評価した。

2.2. 実験

2.2.1. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の作製

$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ は K_2RuO_4 と $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の中和による沈殿形成と熱処理によって作製した。まず、 K_2RuO_4 を含む水溶液(I)と $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液(II)を次の方法で調製した。 $\text{K}_2\text{RuO}_4/\text{KOH}$ 水溶液 218mg (フルヤ金属製、 K_2RuO_4 : 120 mmol, KOH : 320 mmol)に HNO_3 を 6.74 g (107 mmol)添加し、水溶液(I)とした。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 39.7 g (120 mmol)と HNO_3 13.4g (213 mmol)を純水 150 mL に添加し、水溶液(II)とした。次に、水溶液(II)を室温で攪拌しながら水溶液(I)を滴下した。これにより、塩基である K_2RuO_4 と、酸である $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 が等量で中和され、沈殿が形成された。沈殿を純水で濾過、洗浄した。洗浄は、濾液の導電率が $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ 以下となるまで行った。得られた試料を、 120°C で一晩乾燥した。その後、 350°C 、 450°C 、 600°C 、または 700°C の空气中で 6 時間熱処理を行い、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ を得た。得られた $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ は、以後、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(\text{X})$ と表記する。ここで、X は熱処理温度($^\circ\text{C}$)を表わすものとする。なお、熱処理を行わなかったものについては、便宜上 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(120)$ と表記する。

2.2.2. 物性解析

2.2.1.で得られた $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ における Pb と Ru の比率は、inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES, SPS-1500V, SEIKO 製)により、1.0: 1.0 であることを確認した。酸素空孔量(δ)を求めるため、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ における O の含有量を、次に述べる temperature programmed reduction (TPR)法により見積もった。試料を窒素ガス供給下 120°C で 3 時間乾燥して吸着水を除去した後、供給ガスを水素に切り替え $30^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で 700°C まで昇温した。その時の重量減少(Table 2-1)を元々の O 含有量として、酸素空孔量(δ)を求めた。ただし、熱処理していない $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(120)$ については多量の水酸基を含むと考えられるため、ここでは除外した。X-ray diffraction (XRD, RINT2500, RIGAKU 製)により、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造を解析した。窒素吸着試験から、BET 法により $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の比表面積を求めた。X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Quantera, ULVAC-PHI 製)により、Ru の酸化状態を解析した。

2.2.3. 電気化学測定

電気化学測定は RDE とポテンシオスタット(HZ-5000, 北斗電工製)により行った。対極は白金ワイヤー、参照極は Ag/AgCl (ルギン管を介して設置)とした。電解液は 0.1M HClO_4 または 0.1M KOH 水溶液とした。参照極は可逆水素電極 (RHE)により校正した。以下、電位の表記は全て RHE 基準とする。作用極は次の方法で作製した。45 mg の $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ と 5 mg のカーボンブラック(CB) (Ketjenblack EC-600JD, Akzo Nobel 製)を純水 20 mL とエタノール

30 mL の混合溶媒中に超音波分散し、触媒インクを作製した。次に、9 μL の触媒インクと 2 μL の 0.5 wt.% Nafion/エタノール分散液をグラッシーカーボン(0.196 cm^2 、北斗電工製)に滴下し、120°C で 1 時間乾燥し、作用極とした。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ と CB の担持量はそれぞれ 41 $\mu\text{g cm}^{-2}$ 、4.5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ である。比較のため、CB (4.5 $\mu\text{g cm}^{-2}$) のみを担持した作用極も作製した。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の ORR 活性を評価するため、酸素飽和下、電極回転速度 3600 rpm で、100-1000 mV (1 mV s^{-1}) の範囲でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行った。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気化学的レドックス特性を評価するため、ヘリウム飽和下、100-1000 mV (10 mV s^{-1}) の範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。全ての測定の前に、エージング処置として、ヘリウム飽和下、0 mV で 1 時間保持することを行った。全ての測定は 25°C で行った。

2.3. 結果と考察

2.3.1. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の構造、物性解析

Figure 2-3 に、本研究で得られた $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の XRD パターンを示す。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(120)$ はほぼアモルファスであったが、 350°C 以上で熱処理を施したものについては全てパイロクロア型酸化物に固有の回折ピーク^{6,24,28}が確認された。Table 2-2 に、(2 2 2)面に帰属される回折ピーク(2θ)、半値幅($FWHM$)、格子定数(a)、及び結晶子径(d)をまとめた。 a 、 d はそれぞれ次の Eq. 2-1, Eq. 2-2(シェラーの式) より求めた。

$$a^2 = \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) (4 \sin^2 \theta)^{-1} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

$$d = K \lambda (\beta \cos \theta)^{-1} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

ここで、 λ は X 線波長(0.15418 nm)、(h, k, l) はミラー指数、 K は形状因子(0.9 と仮定)である。格子定数については 1.024 - 1.030 nm となり、熱処理温度による有意な変化は無く、文献値²⁸(1.0253 nm) とほぼ一致した。一方、結晶子径は熱処理温度が高いほど単調に増大することが示された。

Table 2-3 に、各温度で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の、窒素吸着試験による比表面積(S_{N_2})並びに TPR より見積もった δ をまとめた。 S_{N_2} は熱処理温度が高くなるほど小さくなり、特に 350°C を超えるとその傾向がより顕著であった。これは前述のシェラーの式から求めた結晶子径の傾向と合致する。一方、 δ は熱処理温度が高くなるほど増大する、すなわち、熱処理温度が高いほどより多くの酸素空孔が生成することがわかった。Figure 2-4(a) (b)に、各温度で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の Ru $3_{p_{3/2}}$ 電子の束縛エネルギーに関する XPS 測定結果を示す。高温で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ほど Ru $3_{p_{3/2}}$ 電子の束縛エネルギーが低い、すなわち、Ru の価数が低いことがわかった。

以下に、 δ と Ru 価数の関係について説明する。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ における Pb と Ru の価数は、各々 Pb^{2+} と (Ru^{4+} , Ru^{5+}) の混合となる。ここで、金属カチオンと酸素アニオン(2 価)のチャージバランスが合うように酸素空孔が形成される^{6,30}。すなわち、金属カチオンの価数を加味した組成式としては、 $\text{Pb}^{2+}_2(\text{Ru}^{4+}_\delta \text{Ru}^{5+}_{1-\delta})_2\text{O}_{7-\delta}$ と表わされ、Ru カチオンの内、 Ru^{4+} の割合が多いほど多くの酸素空孔が形成される。前述の XPS 測定結果(Figure 2-4)において、高温で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ほど Ru の価数が低かったことは、高温で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ほど Ru^{5+} に対して Ru^{4+} がリッチであったことを意味しており、高温で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ほど δ が大きいという TPR の結果を裏付けるものである。

本研究における $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の作製方法では、出発物質(K_2RuO_4)中の Ru の価数は 6+ である。 Ru^{6+} は極めて不安定であるため容易に Ru^{5+} に還元され、沈殿形成時に組成式 $\text{Pb}^{2+}_2\text{Ru}^{5+}_2\text{O}_7$ で表わされるパイロクロア型構造が形成されたと考えられるが、この時点では Ru^{4+} 、酸素

空孔はほとんど存在せず、その後の熱処理によって酸素が脱離し、酸素空孔が形成されたと考えられる。この時、高温であるほど酸素が脱離しやすくなるため、より高温で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ ほど、より多くの酸素空孔が形成されたと考えられる。

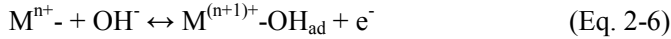
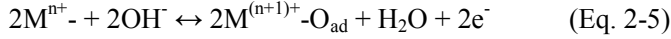
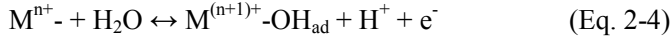
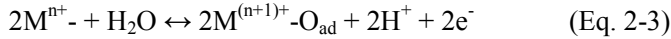
なお、Hrovat ら²⁹の報告では、 RuO_2 と PbO から固相法(850°C における混合熱処理)で作製された $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の δ は 0.5 であった。また、Horowitz ら⁶の報告では、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$ による水溶液中での共沈法と熱処理で作製された $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の δ は 0.5 ± 0.1 であった(熱処理温度については明確な記載無し)。これらの既報においては出発物質中の Ru の価数が 4+ または 3+ であり、本研究のそれよりも小さい。その結果、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 中の Ru カチオンが本研究と比較して相対的に Ru4+リッチとなり、 δ の値が大きくなったと考えられる。

2.3.2. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の電気化学的レドックス特性

Figure 2-5 に、本研究で得られた $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ と CB の、ヘリウム飽和下、酸性及び塩基性水溶液中における、エージング処理(0 mV で 1 時間保持)前後の典型的な CV を示す。なお、本測定に先立って、作用極の触媒担持量と CV のレドックス容量が比例し、触媒利用率が十分高いことを確認している³¹。Figure 2-5 に示すように、エージング処理によってレドックスピークが増大した。これは、エージング処理によって $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の表面状態が変化し、活性化されたことを示している。その原因は明らかではないが、一つの可能性として、沈殿形成及び熱処理過程において薄いパッシベーション層が形成され、これがエージング処理によって還元されたことが考えられる。なお、エージング処理後に 100-1000 mV の電位サイクルを数回繰り返しても CV は変化せず、少なくとも本測定系においてはエージング処理後の表面状態が安定であることを確認した。これ以降記載する全ての結果はエージング処理後のものである。

エージング処理後、ポジティブスキャンにおいては約 470 mV にアノードックピークが(酸性水溶液では明確には見られず)、約 700 mV 以上で顕著な酸化電流が観測された。また、ネガティブスキャンにおいては、約 280 mV(酸性水溶液)または約 360mV にカソードックピークが、約 200 mV 以下で顕著な還元電流が観測された。既報^{3, 19, 23-25}において、詳細な CV 波形やその解釈に若干の違いはあるものの、Figure 2-5 に示す電位範囲においては Ru カチオンサイトのレドックスが起こることが報告されている。Goodenough らの報告²³を参考に、各レドックスを $\text{Ru}^{2+} \leftrightarrow \text{Ru}^{3+}$ と $\text{Ru}^{3+} \leftrightarrow \text{Ru}^{4+}$ と帰属した(Figure 2-5 中に図示)。

さらに、本研究ではレドックス電荷量に着目した。チャージバランスの観点から、金属カチオンの価数変化は酸素アニオンの増減で補完される必要がある^{6, 30}。よって、上述の電気化学的レドックスは、水分子または OH⁻に由来する酸素種の電気化学的吸脱着とみなすことができる(Eq. 2-3, 2-4: 酸性水溶液、Eq. 2-5, 2-6: 塩基性水溶液、M は金属カチオンサイトを表わす)。



つまり、CVにおけるレドックス電荷量は酸素種の吸脱着量に対応し、 O^2 の吸着断面積(0.062 nm^2 , Pauling のイオン半径 0.14 nm より算出)から $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ の酸素種吸着表面積を見積もることができる。

100-1000 mVにおけるアノードック電流を積分し、100-1000 mVにおける酸化電荷量を算出した。ここで、CBの電気二重層容量(Figure 2-5)は差し引いたが、 $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ の電気二重層容量については、表面積(CB: $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $Pb_2Ru_2O_{7.8}$: $< 34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)を考慮するとCBより極めて小さいと考えられるため、無視した。Figure 2-6(左軸)に、触媒表面積で規格化した、各温度で熱処理した $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ の、100-1000 mVにおける酸化電荷量(Q)を示す。酸性水溶液中、塩基性水溶液中共に、熱処理温度が高いほど Q の値が増大した。つまり、より高温で熱処理された $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ ほど、その表面でより多くの酸素種の電気化学的吸脱着量が起こったことが示された。また、Figure 2-6(右軸)に、各 $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ の窒素吸着表面積(S_{N_2})と酸素種吸脱着表面積($S_{O_{ad}}$)の比($S_{O_{ad}}/S_{N_2}$)を示す。興味深いことに、 450°C 以上で熱処理された $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ については、 $S_{O_{ad}}/S_{N_2}$ の値が1を大幅に上回った。これは、酸素種の電気化学的吸脱着に、 $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ 粒子のtop-surfaceだけでなくsub-surfaceも関与していることを示唆するものである。しかし、酸素種がsub-surfaceに直接的に吸着するとは考えにくい。ここで、酸素種の電気化学的吸脱着に、酸素空孔が重要な役割を担っていると考えられる。すなわち、top-surfaceに吸着した O_{ad} が酸素空孔を介してsub-surfaceに移動し、その結果空いたtop-surfaceにさらに酸素種が吸着したものと考えられる。これは、より多くの酸素空孔を有する、より高温で熱処理された $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ ほど高い Q の値を示したことと符合する。

2.3.3. $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ の ORR 活性

Figure 2-7に、 $Pb_2Ru_2O_{7.8}$ とCBの、酸素飽和下、酸性及びアルカリ性水溶液中における典型的なLSVを示す。活性支配電流(i_k)をEq. 2-7(Levich equation)より求めた。

$$\bar{i}^{-1} = i_k^{-1} + i_l^{-1} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

ここで、 i_l は拡散限界電流値を表わす。塩基性水溶液中では酸性水溶液中より拡散限界電流値が大きかったが、これは反応電子数の違いに起因すると考えられる。

触媒重量で規格化した i_k を質量活性(j_M)と定義し、800 mVにおける j_M を算出した。Figure 2-7に示すように、CBのみで得られる電流は、酸性水溶液中、塩基性水溶液中共に800 mVにおいては無視できるほど小さいため、800 mVにおける電流は全て $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のORR電流とみなした。また、Figure 2-7に示すように、酸性水溶液中及び塩基性水溶液中共に明確な拡散限界電流は見られなかったが、ここでは200 mVにおける電流値を拡散限界電流値とみなした。200 mVにおける電流値が真の拡散限界電流値に対して最大20%の誤差があると仮定した場合、Eq. 2-7に基づいて算出した800 mVにおける j_M の最大誤差は、酸性水溶液中で約1%、塩基性水溶液中で約10%と見積もられた。

Figure 2-8に、800 mVにおける j_M と熱処理温度の相関を示す。 j_M の値は熱処理温度によって異なり、酸性水溶液中、塩基性水溶液中共に600°Cで最大(最小の350°Cの約2倍)となった。ここで、次の式に基づいて比活性(j_S)を算出した。

$$j_M = j_S S_{N_2} \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Figure 2-9に、 j_S と熱処理温度との相関を示す。酸性水溶液中、塩基性水溶液中共に、 j_S は熱処理温度の増大によって単調に増大し、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(700)$ は $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(120)$ の約10倍の比活性を有することがわかった。つまり、熱処理過程において、比表面積の低下と比活性の増大というトレードオフが起こり、その結果、質量活性が600°Cで最大化されたと解釈することができる。水溶液pHの効果に関しては、塩基性水溶液におけるORR活性は酸性水溶液の約40倍となった。特に、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(700)$ の塩基性水溶液における j_S の値は 11 A m^{-2} となり、これは本研究で測定した市販Pt/Cの値(15 A m^{-2})に近い結果となった。

2.3.4. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のORR活性点と水溶液pHの影響に関する考察

Figure 2-10に、酸性水溶液中及び塩基性水溶液中における各温度で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の j_S をTafel plotで表わしたものを示す。Tafel slopeは、酸性水溶液中で $-69 \pm 2 \text{ mV decade}^{-1}$ 、塩基性水溶液中で $-54 \pm 2 \text{ mV decade}^{-1}$ となった。熱処理温度によるTafel slopeの違いはほとんど無かったことから、熱処理温度による j_S の違いの由来は、ORRメカニズムによる違いではなく活性点の数の違いと考えられる。一方、酸性水溶液中と塩基水溶液中の j_S の違いについては、Tafel slopeが異なることから、ORRメカニズムの違いに帰属することができる。

$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ におけるORR活性点に関しては、実験に基づいた確かな知見はこれまで存在しない。しかし、タンタルベースの酸化物系ORR触媒に関する最近の研究³²⁻³⁴で、触媒表面の酸素空孔が酸素分子を引き寄せ、ORR活性点となることが示唆されている。Figure 2-11は、各温度で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の j_S と δ の相関を表わしているが、酸素空孔量が多い $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ ほど高い比活性を有することが示された。これは、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ においても表面の酸素空孔がORR活性点であることを示唆している。ただし、 j_S と δ の相関はリニアではなく、また、酸性水溶液中と塩基水溶液中とで傾向が若干異なった。 j_S と δ の相関がリニアではな

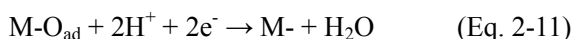
かった理由としては、表面の酸素空孔の量だけでなく酸素空孔間の距離がORR活性に影響している可能性が考えられる。あるいは、 δ はバルクの酸素空孔量を表わすものであるため、反応場における表面の酸素空孔量が直接反映されていない可能性も考えられる。そうであれば、酸性水溶液中と塩基水溶液中との若干の傾向の違いも、水、アニオン種、カチオン種の吸着などの触媒表面状態が各々の水溶液で異なり、それが表面の酸素空孔量に影響を与えたため、と説明することができる。

ここで、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ のORR活性点についてさらに考察するため、ORR活性と電気化学的レドックス特性の相関に着目した。Figure 2-12に、 j_s と Q の相関を示す。興味深いことに、酸性水溶液中、塩基性水溶液中共に、 j_s と Q の間にリニアな相関が見られた。これは、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気化学的レドックスに関与するサイトが同時にORR活性点となっていること、さらに、ORRの場合もtop-surfaceだけでなくsub-surfaceの酸素空孔が反応に寄与していることを示唆している。 j_s と Q のリニアな相関を式で表わすと次のようになる。

$$j_s = Qk \quad (\text{Eq. 2-9})$$

ここで、 k はターンオーバー指数と同じ次元を有する比例定数である。 k の値は、酸性水溶液中で 0.014 s^{-1} 、塩基性水溶液中で 0.79 s^{-1} となった。

一般的に水溶液中におけるORRは、まず、酸素分子が活性点に酸素種として吸着し、続いてそれらが水分子(酸性水溶液)または OH^- (塩基性水溶液)として電気化学的に脱着する、というスキームとなり^{20,24}、例えば次のように表わされる。



よって、ORRのターンオーバー指数は上記吸着(Eq. 2-10)または脱着(Eq. 2-11)の速度で決定される。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気化学的レドックスに関与するサイトが同時にORR活性点であるとの推論に基づくと、ORRにおける酸素種の電気化学的脱着(Eq. 2-11)は、CVにおけるカソードイック反応(Eq. 2-3, 2-4, 2-5, 2-6の逆反応)とアナロジーであると考えられる。Figure 2-13に、各温度で熱処理した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の、酸性水溶液中及び塩基性水溶液中のCVにおけるカソードイックピーク電位(RHE基準)を示す。同一水溶液中での比較では、熱処理温度によるカソードイックピーク電位に明確な差は無く、カソードイックピーク電位とORR活性の間に明確な相関は見られなかった。一方、酸性水溶液中と塩基性水溶液中のカソードイックピーク電位を比較すると、塩基性水溶液中の方が酸性水溶液中より80-100 mV程度高かった。これは、塩基性水溶液中の方が酸性水溶液中より、酸素種の電気化学的脱着の速度が速いことを意味しており、酸性水溶液中と塩基性水溶液中のORR活性の差の要因となり得る。もっとも、ここでカソードイックピーク電位とORR活性を定量的に結びつけることはできず、また、ORRの律速過程が酸素種の電気化学的脱着であることも現段階では証明できな

い。今後、in-situでの吸着種の観察など、より詳細な分析によって、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ におけるORRの各素反応を解析していく必要がある。

2-4. 結言

第2章の結言を以下にまとめる。

- ・ 酸性水溶液中、塩基性水溶液中共に、酸素空孔量が多い $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ ほど高いORR比活性を示した。このことから、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ におけるORR活性点が表面酸素空孔であることが示唆された。
- ・ ORR活性とCVにおけるレドックス電荷量にリニアな相関が見られた。このことから、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の電気化学的レドックスに関与するサイトが同時にORR活性点となっていることが示唆された。
- ・ CVにおける電気化学的レドックス電荷量から見積もられた $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の酸素吸着表面積は、窒素吸着試験から見積もられた触媒表面積を大幅に上回った。このことから、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 粒子において、top-surfaceだけでなくsub-surfaceも $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の電気化学的レドックスやORRに関与していることが示唆された。
- ・ 塩基性水溶液中における $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のORR活性は酸性水溶液中の約40倍であり、最も酸素空孔量が多い $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ (700)の塩基性水溶液中におけるORR比活性は市販Pt/Cに近い値となった。CVより、塩基性水溶液中の方が酸性水溶液中よりも吸着酸素種の電気化学的脱着速度が速いことが示唆され、これが酸性水溶液中と塩基性水溶液中のORR活性の差の要因となっている可能性が考えられた。

Table 2-1. Initial weight (W_0) and weight reduction (ΔW) during TPR

	Heat-treatment temperature (°C)			
	350	450	600	700
W_0 (mg)	30.978	31.956	31.518	30.679
ΔW (mg)	4.820	4.927	4.748	4.531

Table 2-2. Diffraction peak (2θ) of (2 2 2) plane by XRD measurement, full width at half maximum ($FWHM$), lattice constant (a), and crystallite diameter (d)

	Heat-treatment temperature (°C)				
	120	350	450	600	700
2θ (degree)	30.1	30.06	30.06	30.12	30.24
$FWHM$ (degree)	-	0.48	0.35	0.30	0.22
a (nm)	1.028	1.030	1.030	1.028	1.024
d (nm)	-	17	24	27	37

Note: The values of $FWHM$ and d of $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ (120) could not be estimated because the peak was too broad.

Table 2-3. Specific surface area (S_{N_2}) and oxygen non-stoichiometry (δ)

	Heat-treatment temperature (°C)				
	120	350	450	600	700
S_{N_2} (m ² /g)	34	23	9.6	7.8	4.7
δ (-)	-	0.02	0.10	0.28	0.44

Note: The values of δ contain error of ca. ± 0.02 . The value of δ of $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ (120) was omitted because it was assumed to contain a lot of hydroxide and it was inappropriate to estimate δ from oxygen composition.

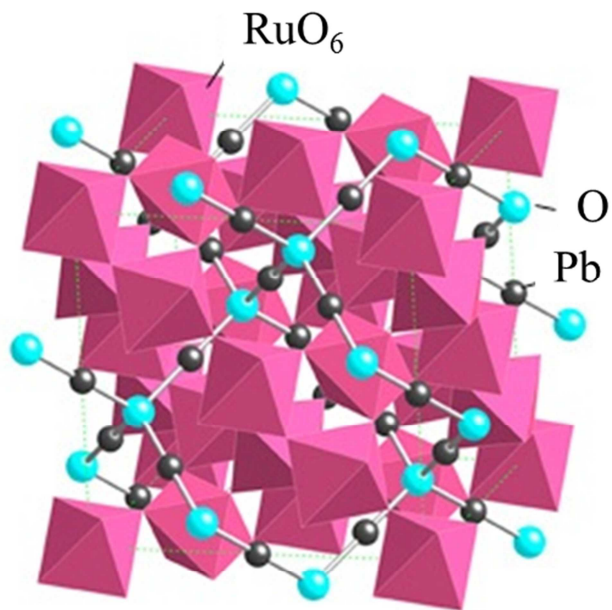


Figure 2-1. Structure of pyrochlore-type oxide ($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$).⁴

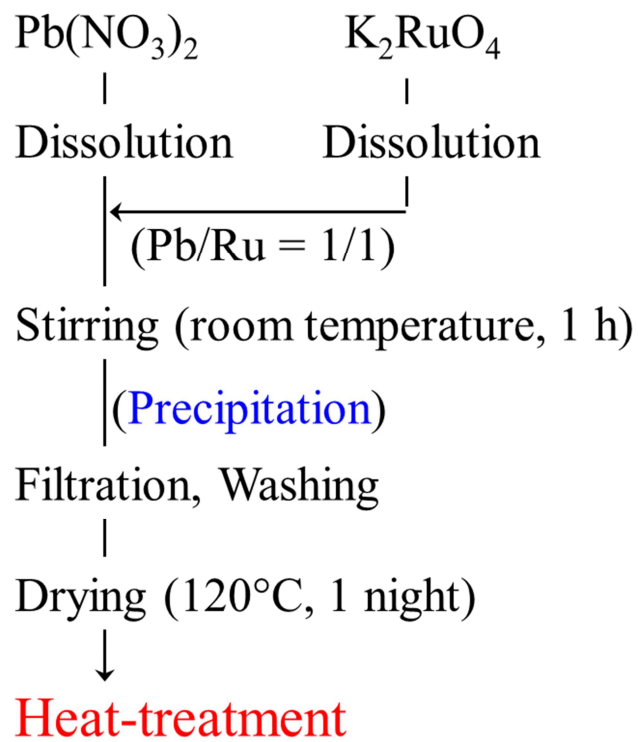


Figure 2-2. Preparation scheme of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$.

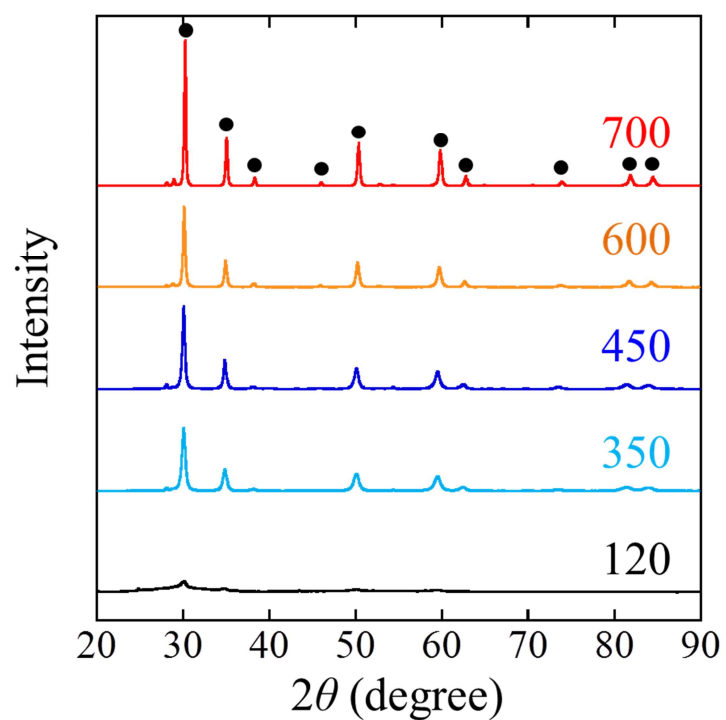


Figure 2-3. XRD patterns of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ heat-treated at respective temperature ($^{\circ}\text{C}$). The marked peaks correspond to the following Miller indexes in increasing order of angle; (2,2,2), (4,0,0), (3,3,1), (5,1,1), (4,4,0), (6,2,2), (4,4,4), (8,0,0), (6,6,2), and (8,4,0).

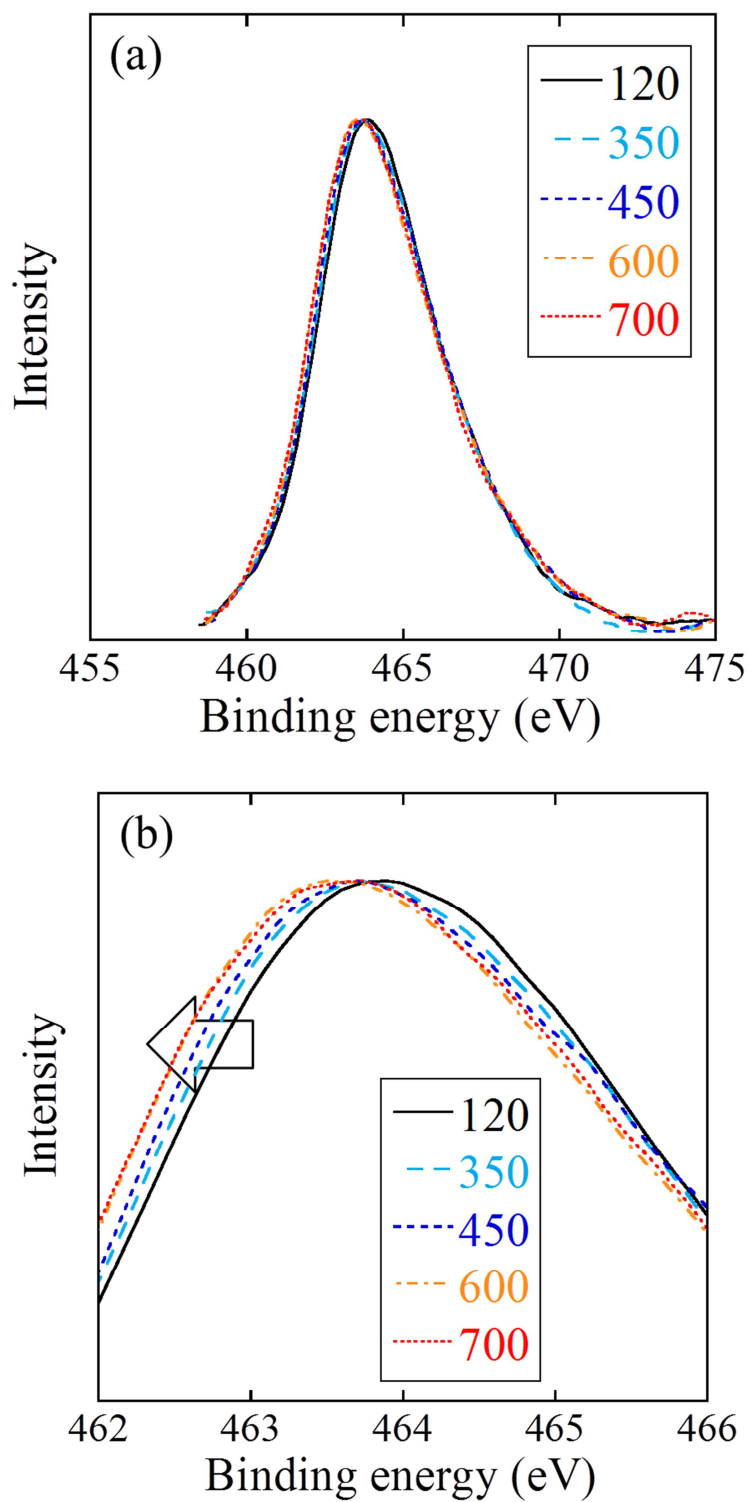


Figure 2-4. XPS spectra of Ru 3p_{3/2} of Pb₂Ru₂O_{7-δ} heat-treated at respective temperature (°C) in wide range (a) and narrow range (b).

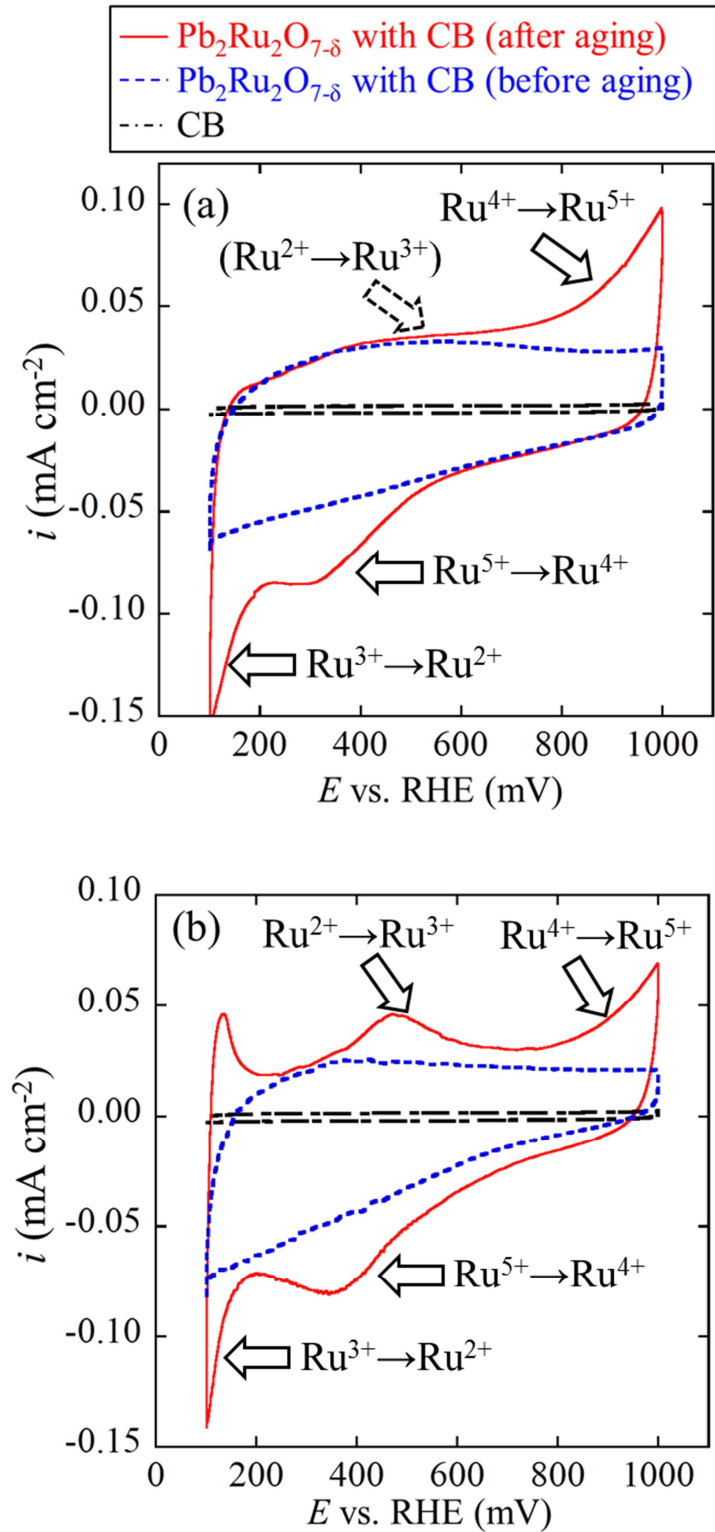


Figure 2-5. CVs of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (450) with carbon black in He saturated (a) acid and (b) alkaline solution. The current values are normalized by geometric area of electrode. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

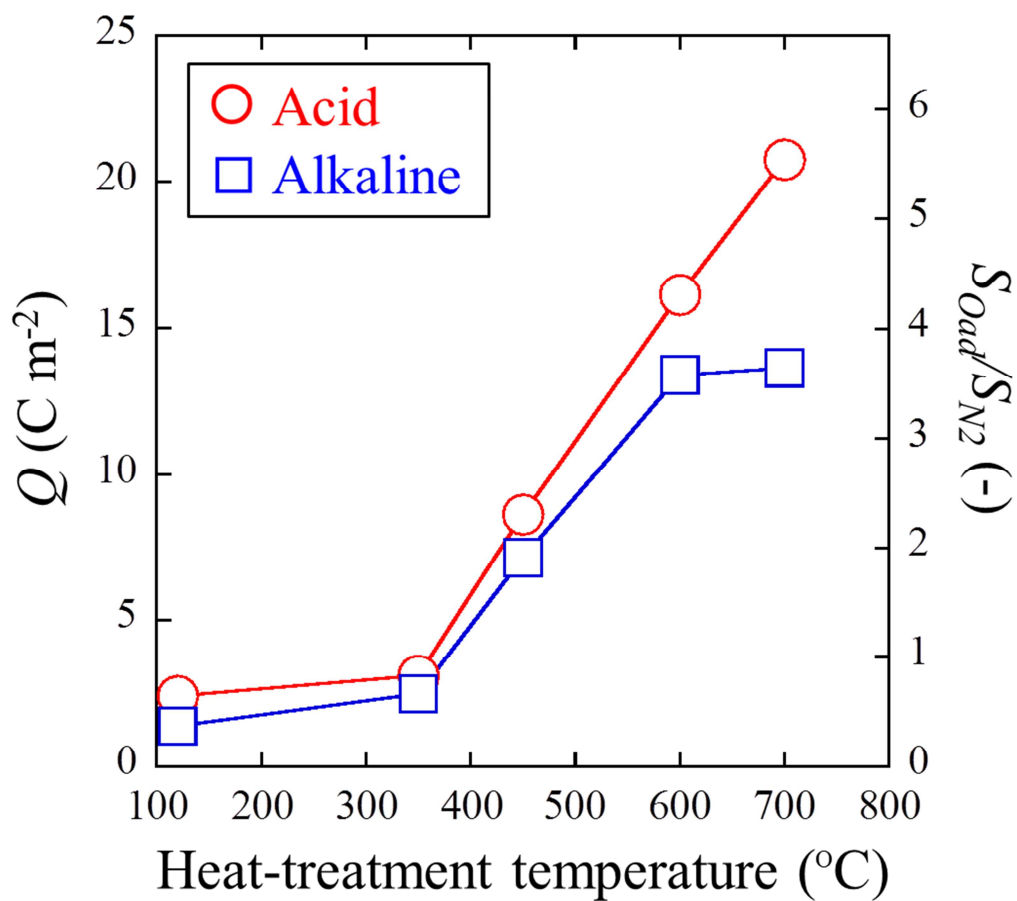


Figure 2-6. Variation of the oxidation charge amount in CV normalized by the catalyst surface area (Q) and the ratio of the adsorption area of oxygen species (S_{Oad}) to the catalyst surface area (S_{N_2}) as a function of the heat-treatment temperature in acid and alkaline solution. The value of S_{Oad} was calculated on the assumption that the adsorbed oxygen species was O_{ad} .

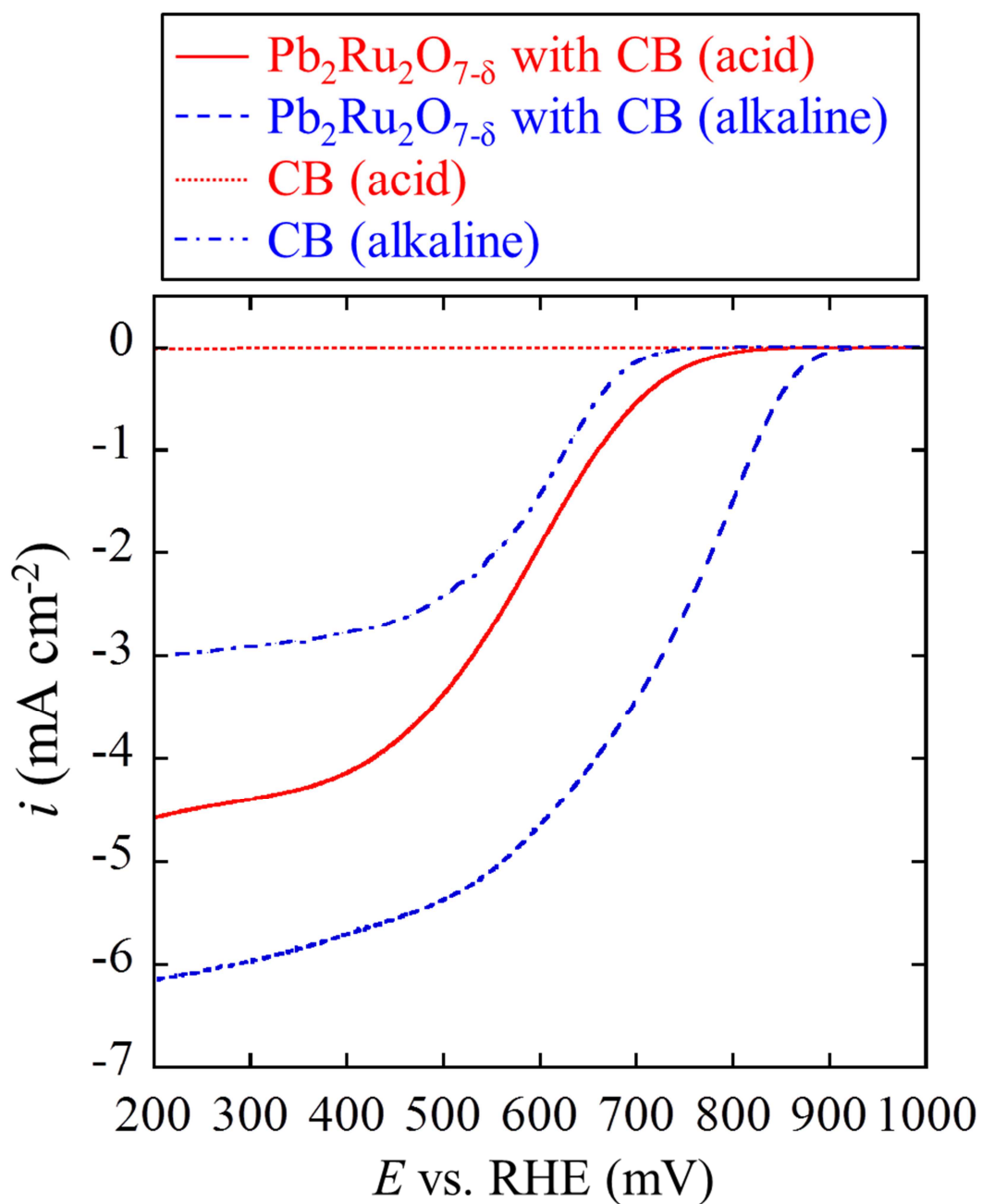


Figure 2-7. LSVs of ORR of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (450) with carbon back measured in O_2 saturated acid and alkaline solution. The current values are normalized by geometric area of electrode. Scan rate: 1 mV s^{-1} , rotation rate: 2500 rpm.

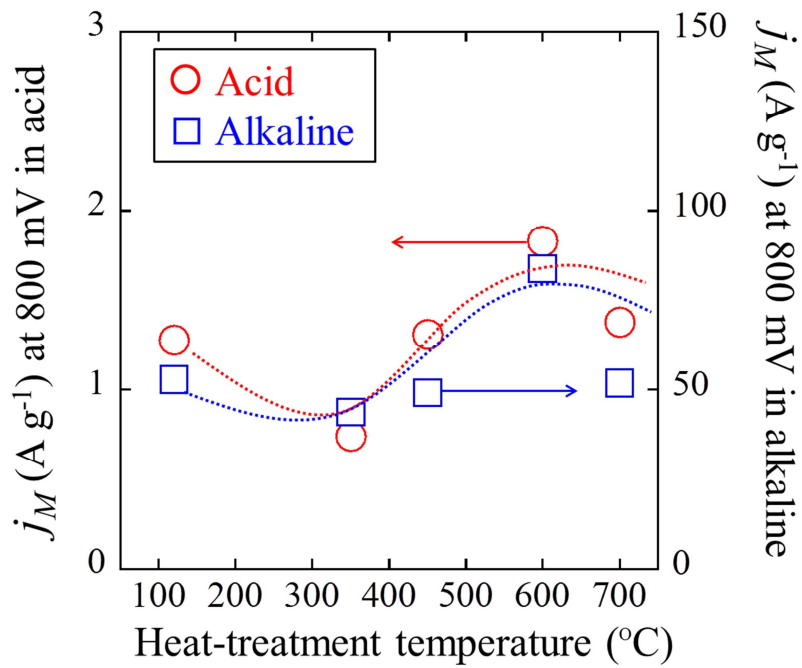


Figure 2-8. Variation of the mass activity (j_M) at 800 mV vs. RHE as a function of the heat-treatment temperature in acid and alkaline solution.

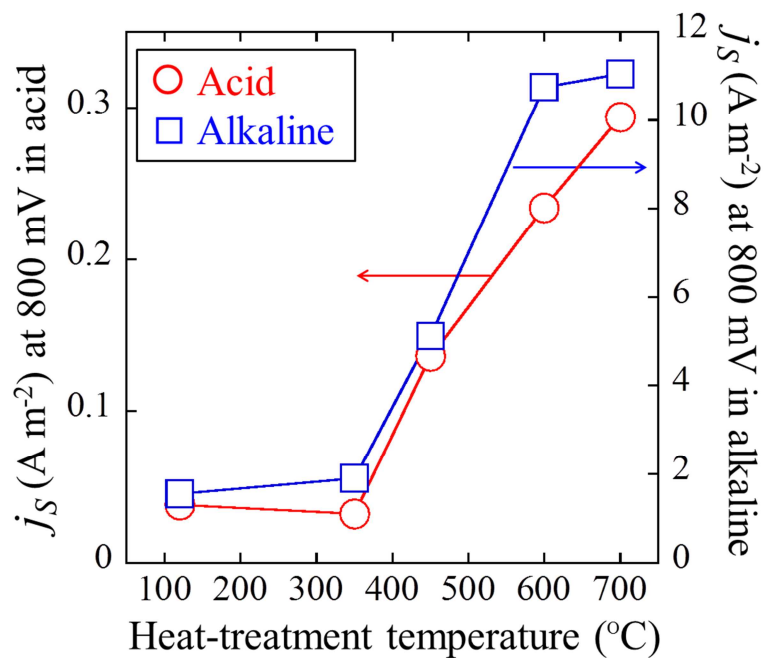


Figure 2-9. Variation of the specific activity (j_S) at 800 mV vs. RHE as a function of the heat-treatment temperature in acid and alkaline solution.

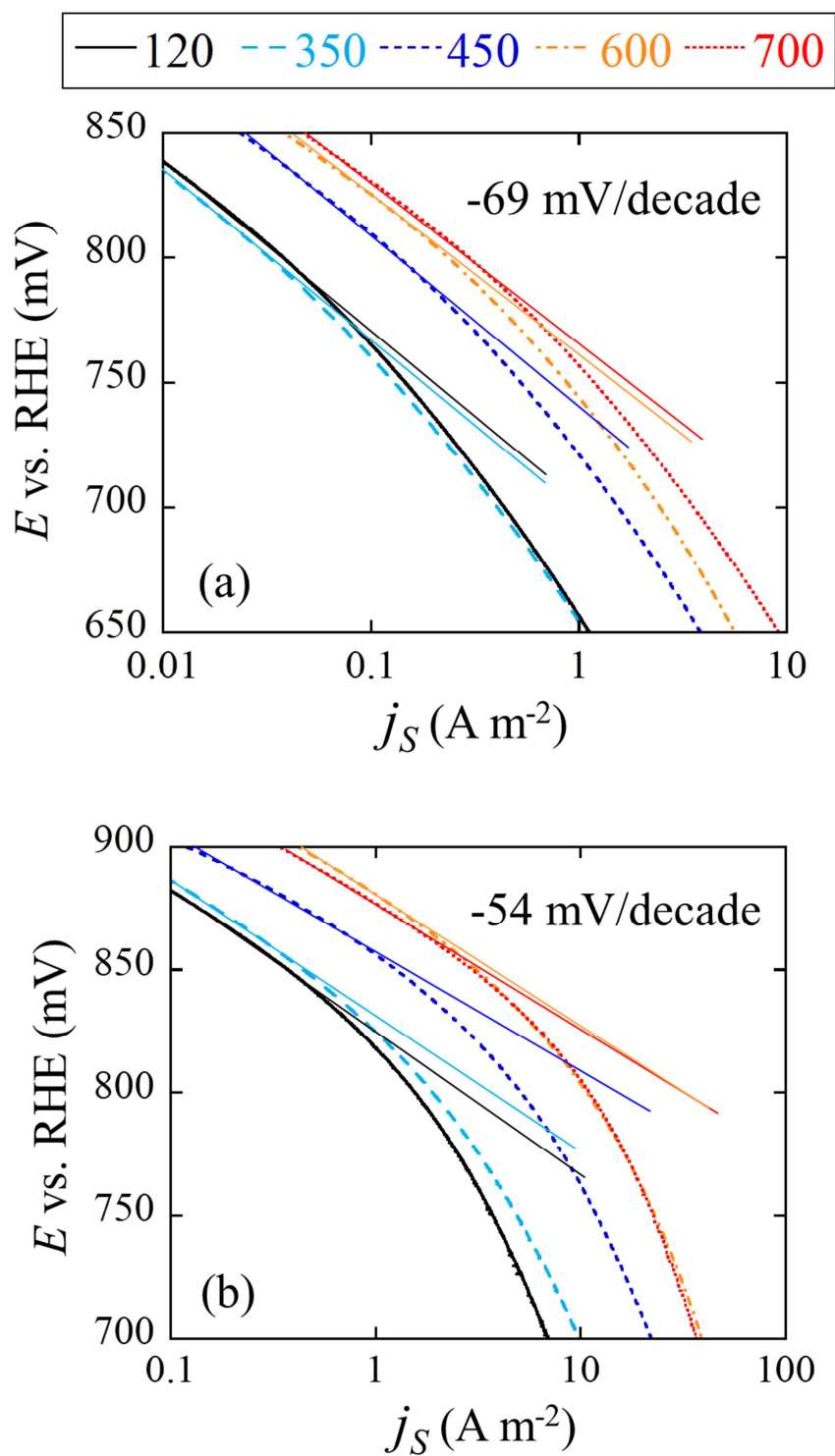


Figure 2-10. Tafel plots of the specific activity of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ heat-treated at respective temperature (°C) in (a) acid and (b) alkaline solution.

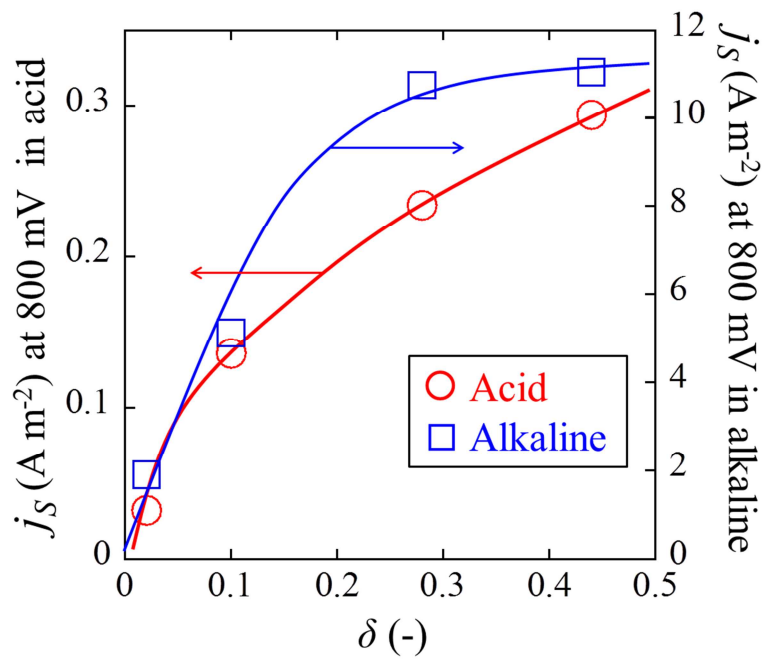


Figure 2-11. Variation of the specific activity (j_s) at 800 mV vs. RHE as a function of the oxygen non-stoichiometry (δ) in acid and alkaline solution.

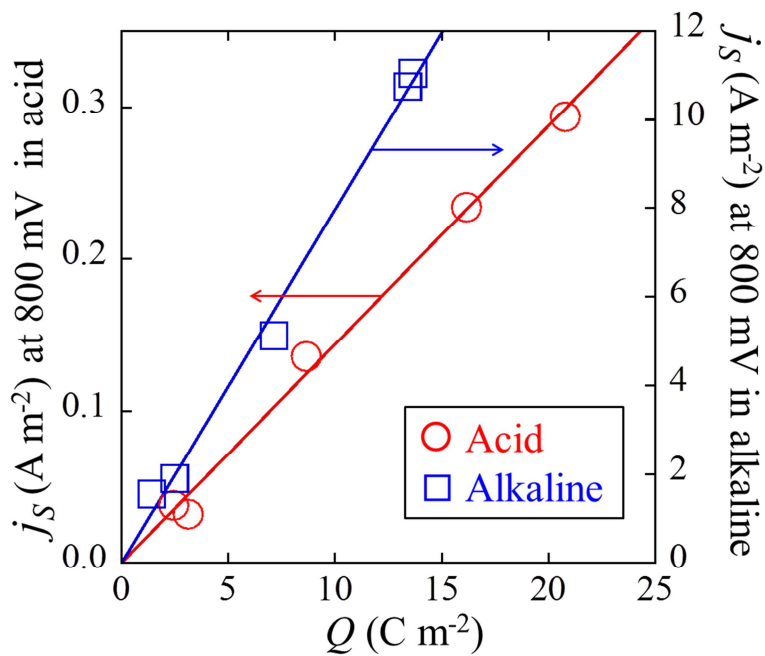


Figure 2-12. Correlation between the oxidation charge amount in CV normalized by the catalyst surface area (Q) and the specific activity (j_s) at 800 mV vs. RHE in acid and alkaline solution.

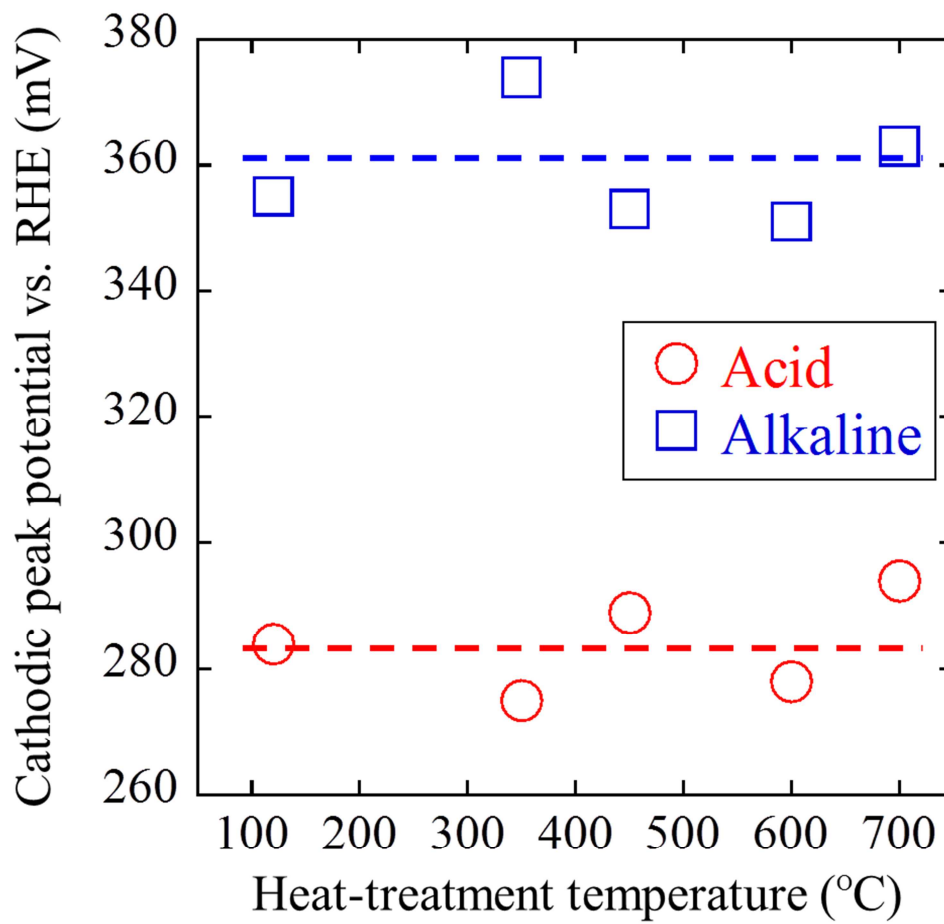


Figure 2-13. Cathodic peak potentials vs. RHE in CV of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ heat-treated at respective temperature in acid and alkaline solution.

第2章参考文献

1. R. A. Beyerlein, H. S. Horowitz, and J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, **72**, 2 (1988).
2. R. A. Beyerlein, H. S. Horowitz, J. M. Longo, M. E. Leonowicz, J. D. Jorgensen, and F. J. Rotella, *J. Solid State Chem.*, **51**, 253 (1984).
3. R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett, and C. C. Naish, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **79**, 893 (1983).
4. Z. Hiroi and M. Hanawa, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 1021 (2002).
5. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. T. Lewandowski, *U.S. Pat.*, **4**, 525 (1978).
6. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. T. Lewandowski, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 489 (1981).
7. W. Y. Hsu, R. V. Kasowski, T. Miller, and T. C. Chiang, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 792 (1988).
8. J. M. Longo, P. M. Raccach, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **4**, 191 (1969).
9. J. J. Randall and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2629 (1959).
10. A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 775 (1971).
11. T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1730 (2000).
12. J. M. Bae and B. C. H. Steele, *J. Electroceram.*, **3**, 37 (1999).
13. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1851 (1983).
14. T. Iwanaga, S. Takase, and Y. Shimizu, *ECS Transactions*, **16**, 955 (2008).
15. T. Ozaki, S. Takase, and Y. Shimizu, *ITE letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, **6**, 335 (2005).
16. Y. Shimizu, H. Suzuki, J. Tokunaga, T. Ozaki, S. Takase, K. Tsujimoto, and Y. Uchida, *ITE letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, **4** (2003).
17. Y. Shimizu, S. Takase, and T. Otsubo, *ECS Transactions*, **3**, 263 (2006).
18. J. A. R. Van Veen, J. M. Van Der Eijk, R. De Ruyter, and S. Huizinga, *Electrochim. Acta*, **33**, 51 (1988).
19. J. M. Zen, R. Manoharan, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 140 (1992).
20. J. M. Zen, A. Senthil Kumar, and M. R. Chang, *Electrochim. Acta*, **45**, 1691 (2000).
21. J. M. Zen and C. B. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L51 (1994).
22. J.-M. Zen, A. S. Kumar, and J.-C. Chen, *Anal. Chem.*, **73**, 1169 (2001).
23. J. B. Goodenough, R. Manoharan, and M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2076 (1990).
24. J. Prakash, D. A. Tryk, and E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4145 (1999).
25. J.-M. Zen, A. S. Kumar, and J.-C. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **165**, 177 (2001).
26. Y. Sato and K. Fujii, *U.S. Pat.*, **8**, 543 (2013).
27. Y. Sato, T. Mizuno, and Y. Seki, *U.S. Pat.*, **8**, 129 (2012).

28. P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz, *Inorg. Chem.*, **4**, 1152 (1965).
29. M. Hrovat, A. Benčan, J. Holc, and M. Kosec, *Mater. Res. Bull.*, **36**, 767 (2001).
30. F. A. Kröger and H. J. Vink, in *Solid State Physics*, S. Frederick and T. David, eds., Vol. 3, p. 307, Academic Press, (1956).
31. T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, and R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2354 (1998).
32. H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191905 (2010).
33. K. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *Electrochim. Acta*, **55**, 7290 (2010).
34. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *Electrochim. Acta*, **68**, 192 (2012).

第 3 章

Pb₂Ru₂O_{7-δ} の MEA における性能と 吸着水が ORR 活性に与える影響

3.1. 背景と目的

第2章では、水溶液中における $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR を解析した。本章では、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ を MEA に応用し、単セル試験によって性能評価を行った。

一般的に、水溶液中における ORR 活性と単セル試験における性能は必ずしも一致しない。本章の一つの目的は、第2章で得られた水溶液中における ORR 活性の序列が、MEA 中でも同様であり、水溶液中における $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性点などに関する議論が MEA においても適用できるか確認することである。

本章のもう一つの目的は、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 粒子の表面吸着水が ORR に与える影響を検証することである。一般に、金属酸化物粒子は、表面に水分子を引き付ける性質を持っている¹⁻⁸。金属酸化物粒子における水吸着サイトは、主に水酸基と酸素空孔である^{2,3,5,6}。水酸基については、水分子と水素結合を形成することで吸着水が安定化し、酸素空孔については、酸素空孔に水分子の酸素原子が吸着して金属原子の酸素配位座が埋まることで吸着水を安定化させる。過去に Goodenough ら¹によって、表面吸着水が $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ における ORR を阻害する可能性が指摘されたが、実験による裏付けはなされていない。そこで本研究では、水蒸気吸着試験によって $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 粒子表面の吸着水を定量し、単セル試験において、種々の相対湿度で、ORR 活性が支配因子となる開回路電圧(OCV)と低電流密度領域における I-V 特性を評価し、吸着水が ORR 活性に与える影響について解析した。

3.2. 実験

3.2.1. 水蒸気吸着試験

$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の水蒸気吸着特性を評価するため、第 2 章で作製した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600)$ につき、 100°C にて 3 時間乾燥処理を行った後、 30°C にて水蒸気吸着試験(BELSORP, 日本ベル製)を行った。相対湿度は低湿度側から $15\% \text{ h}^{-1}$ の速度で上昇させ、重量法により吸着水量を測定した。また、BET 法により水吸着比表面積を算出した。

3.2.2. MEA の作製及び評価

第二章で作製した $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(120)$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(350)$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600)$ をカソード触媒とする MEA を、次の方法で作製した。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 450 mg、CB 50 mg、Nafion アイオノマー溶液 (20 wt.%) 7.45 g、純水 3.8 g、1-プロパノール 16 g を遊星型ボールミルで混合し(400 rpm、30 min)、触媒インクを作製した。スプレー塗工機(ノードソン製)を用いて、触媒インクを NR212 (DuPont 製)上に塗布した。この時、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の目付量が 0.5 mg cm^{-2} となるようにした。その後、これを Pt/C (TEC10E50E, 田中貴金属工業製)アノード(Pt 目付量 0.5 mg cm^{-2})と 120°C で 3 分間ホットプレスして接合し、MEA を作製した。比較のため、両極に Pt/C を用いた MEA も作製した(両極共に Pt 目付量 0.5 mg cm^{-2})。

単セル試験は、アノードに水素(大気圧)、カソードに酸素(大気圧)を供給して行った。セル温度は 80°C とし、供給ガスの湿度はバブラーによって制御した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の水蒸気吸着特性

Figure 3-1 に、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600)$ の水蒸気吸着等温線を示す。相対湿度の上昇とともに水吸着量は増大し、70% R.H.以上で特に顕著となった。水吸着の BET 比表面積は $4.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。これは、窒素吸着の BET 比表面積の約 55%である。

3.3.2. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ を用いた MEA の発電特性

Figure 3-2に、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(120)$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(350)$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600)$ をカソード触媒とするMEAの、供給ガス相対湿度100%におけるI-VカーブとiR補正後電圧のTafel plotsを示す。なお、iR補正は、交流インピーダンス測定(AUTOLAB PGSTAT302N, Metrohm Autolab B.V.)にて1k Hzにおける抵抗値を膜抵抗($\sim 100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$)とみなして行った。全電流密度域において、セル電圧の序列は $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600) > \text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(120) > \text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(350)$ となった。高電流密度域におけるTafel plotsの直線からの乖離はいずれも同程度であり、いずれのMEAも物質移動特性に相違は無いことがわかった。Tafel plotsが直線に乗る活性化支配領域($\sim 50 \text{ mA cm}^{-2}$)で、同電圧における電流密度を比較すると、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600)$ は $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(120)$ の約2倍であった。これは、水溶液中における質量活性の結果と合致する(第2章, 2.3.3.)。よって、MEAにおいても、水溶液中と同様に、表面酸素空孔がORR活性点として作用すると推定される。

3.3.3. 吸着水が $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の ORR 活性に与える影響

Figure 3-3に、両極の供給ガスの相対湿度を変えた時のOCVの変化を示す。なお、OCV計測時に用いたポテンショスタット内部抵抗は $1 \text{ M}\Omega$ であった。 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}(600)$ を用いたMEAのOCVは、相対湿度の低下とともに顕著に上昇し、10% R.H.以下においてはPt/Cを上回った。(ただし、Pt/Cを用いたMEAのOCVが10% R.H.を下回ると低下した原因は現状不明である。)また、Figure 3-4に示すように、ORR活性が性能を支配すると考えられる低電流密度領域の性能(Tafel plots)も、相対湿度が低いほど向上することがわかった。

これらの結果は、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ は本来的には極めて高いORR活性を有するが、高湿度環境下においてはORR活性が著しく抑制されたことを示している。第2章で示した水溶液中での $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のORR活性についてもおそらく同様であったと考えられる。そしてその原因は上述の表面吸着水であると推測される。これらの水分子はバルクの水分子よりアクティビティが低い、すなわち安定化している。特に酸素空孔を起点として吸着した水分子は、金属カチオンとの相互作用により強力に吸着している⁴。よって、ORRにおける酸素分子の活性点(酸素空孔)への吸着は水分子の吸着と競争になると考えられる。すなわち、この過程で

大きな活性化エネルギーが必要となり、高湿度環境下におけるORRの律速過程の一つになっていたと考えられる。

3-4. 結言

第3章の結言を以下にまとめる。

- ・ 単セル試験から、熱処理温度が異なる $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ のMEAにおけるORR活性の序列は、水溶液中の序列と一致することを確認した。よって、MEAにおいても、水溶液中と同様に表面酸素空孔がORR活性点として作用すると考えられる。
- ・ 単セル試験において、相対湿度100%条件ではOCVが0.90 Vだったのに対し、ドライ条件では1.14 Vと市販Pt/Cを上回る非常に高いOCVを示した。また、供給ガスの湿度が低いほど、触媒のORR活性が支配的な低電流密度領域におけるセル電圧も高かった。すなわち、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ はドライ条件では非常に高いORR活性を示すが、高湿度環境下においてはORR活性が著しく抑制されることが示された。
- ・ 水蒸気吸着試験の結果、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ 粒子表面は、高湿度ほど多くの水分子が吸着することがわかった。よって、ORRにおける酸素分子の活性点(酸素空孔)への吸着は、水分子の吸着との競争になると考えられる。この過程で大きな活性化エネルギーが必要となり、高湿度環境下におけるORRの律速過程の一つになっていたと考えられる。

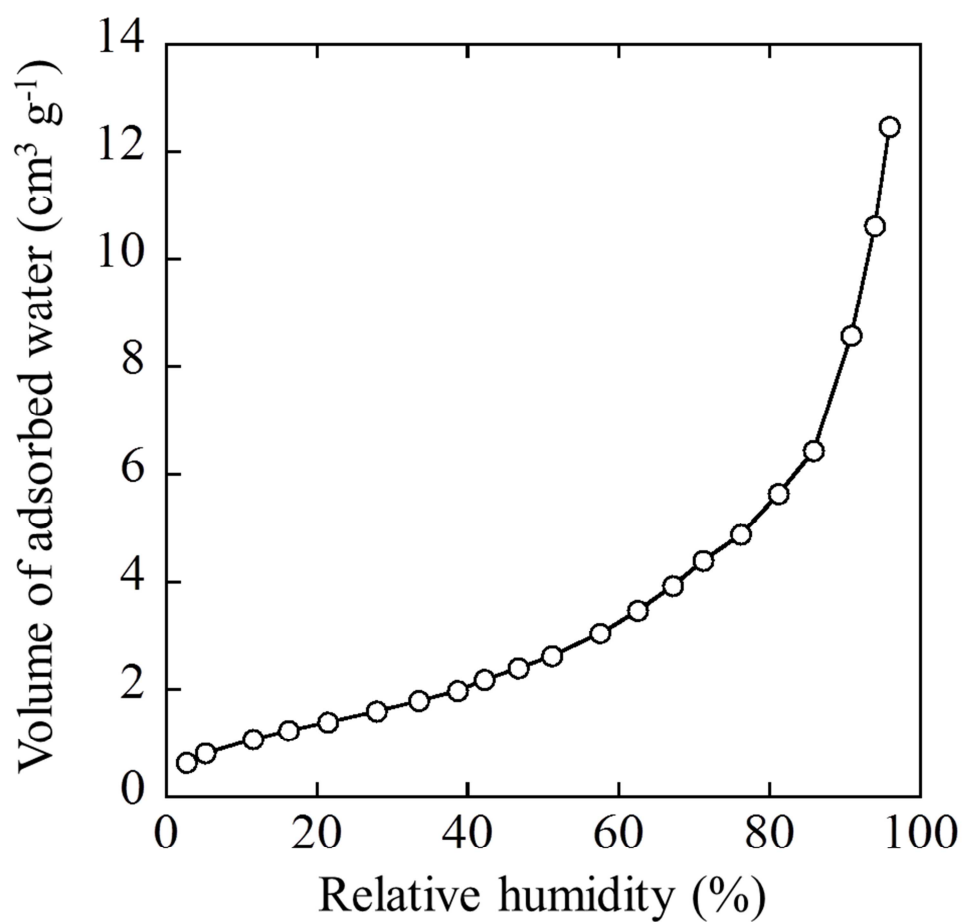


Figure 3-1. Water adsorption isotherm at $30\text{ }^\circ\text{C}$ of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ (600) measured by increasing relative humidity at a rate of 15 \% h^{-1} . The volume of adsorbed water is normalized by the weight of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ (600).

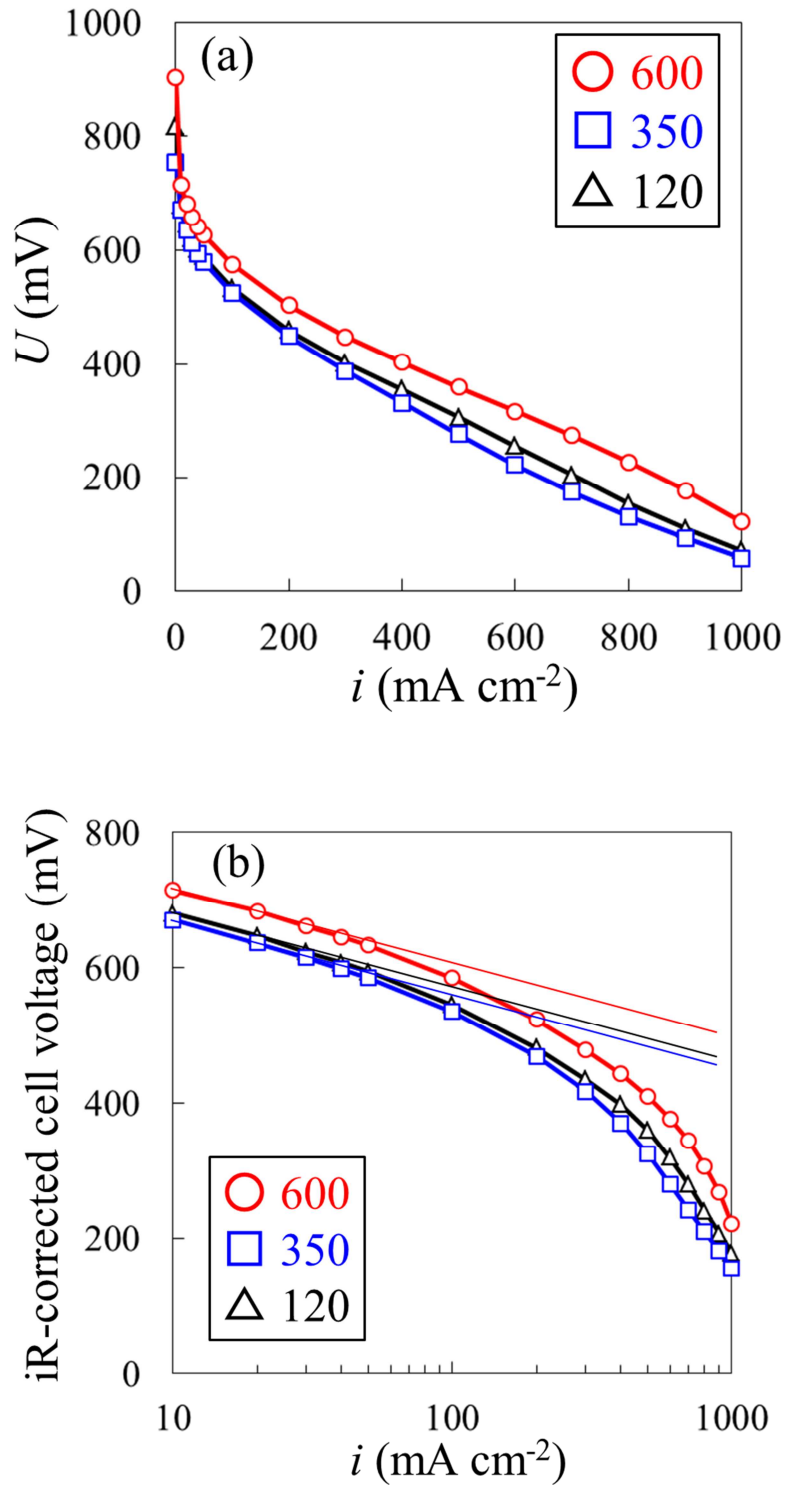


Figure 3-2. (a) I-V curves and (b) Tafel plots of iR-corrected cell voltages of MEAs with $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(600)$, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(350)$, and $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}(120)$. The current values are normalized by geometric area of electrode.

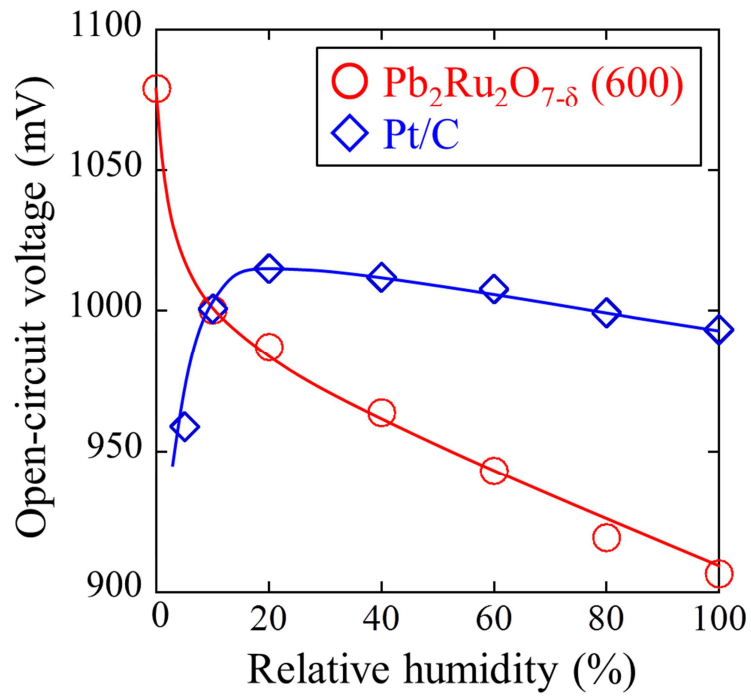


Figure 3-3. Variation of OCV of the MEAs with $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (600) and Pt/C as a function of relative humidity.

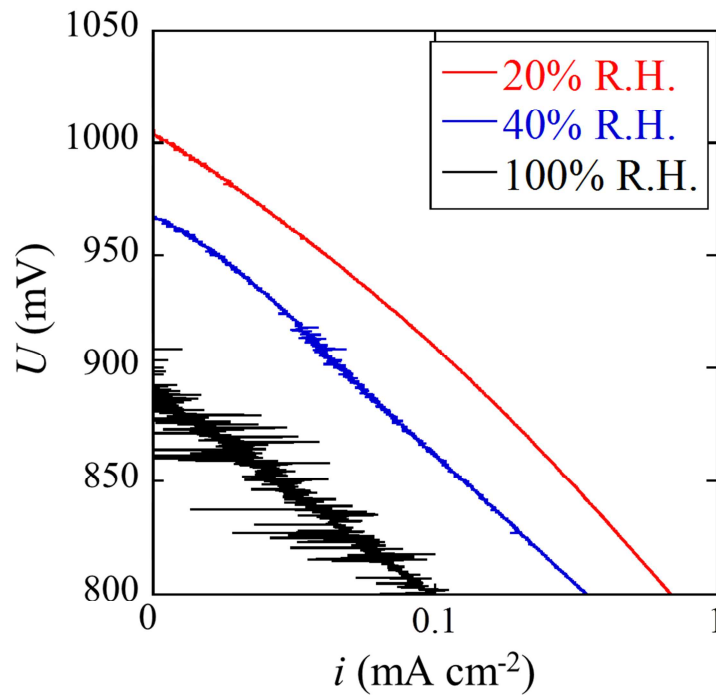


Figure 3-4. Tafel plots of cell voltages of the MEA with $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (600) at low current density with various relative humidity. The current values are normalized by geometric area of electrode.

第3章参考文献

1. R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett, and C. C. Naish, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **79**, 893 (1983).
2. W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1**, 231 (1980).
3. J. B. Goodenough, R. Manoharan, and M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2076 (1990).
4. C. Morterra, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **84**, 1617 (1988).
5. A. K. Shukla, R. Manoharan, and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **26**, 5 (1988).
6. M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia, and M. Anpo, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 7387 (2005).
7. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997).
8. A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, R. Buzzoni, and G. Petrini, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 16584 (1996).

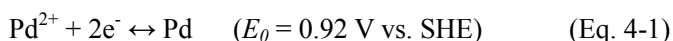
第 4 章

シリカ被覆 Pd 担持カーボンブラックの MEA における活性と耐久性

4.1. 背景と目的

PEFC 用非白金カソード触媒の開発を困難にしている最も大きな問題は、低 pH、高電位、高温という過酷な PEFC カソード環境である。ほとんどの金属種は、この PEFC カソード環境下において熱力学的に安定に存在することができず溶出する。溶出した金属種は、他の粒子上へ再析出して粒成長の原因となり、また、膜中へ拡散して膜の劣化やプロトン伝導度の低下を引き起こす¹⁻³。これらの問題によって非白金カソード触媒開発において、耐久性の観点から材料系の選択肢が著しく制約されている。よって、過酷な PEFC カソード環境下において金属種を安定させる技術の開発が望まれる。

最近、Takenakaらに⁵によって、新規な非白金金属触媒として、シリカ被覆Pd担持カーボンナノチューブ(SiO₂/Pd/CNT)が開発され、高い耐久性を示すことが報告された。つまり、本来PdはPEFCカソード環境下においては容易に溶出するにもかかわらず(Eq. 4-1)、Pd粒子を被覆するシリカ層によってPdの溶出が抑制されたということである。



このシリカ被覆技術は、耐久性の観点から従来PEFCカソードには使用できなかった金属種が使用できるようになることで、非白金触媒開発の可能性を大いに拡大するものである。しかし、報告によると、Pd/CNTやSiO₂/Pd/CNTを用いたMEAの性能は、実用上求められる性能より大幅に低かった。そのため、大きな電流を負荷した時に、シリカ被覆によって、ORRに必要な電子伝導、プロトン伝導、酸素拡散が阻害され、性能が低下してしまうのではないかと、という懸念が残る。MEA性能が低かったのは、Pd/CNTにおけるPd担持密度が低かった(約5 wt.%)^{4,5}ことが主な原因と考えられる。CNTはシンプルな構造であるため、シリカ被覆のコンセプト検証には適した担体であるが、比表面積が小さい(<100 m² g⁻¹) ため、金属粒子を高密度で担持することは難しい。よって、高比表面積の担体にPd粒子が高密度に担持された触媒をシリカ被覆し、MEAにおいて実用レベルの電流密度を負荷した時の性能と耐久性を評価する必要がある。

本研究では、高比表面積のカーボンブラック(CB)に高密度にPd粒子が担持された触媒(Pd/CB)につきシリカ被覆を施し、RDE及びMEAの単セル試験によって、シリカ被覆Pd/CBの性能と耐久性を検証した。

4.2. 実験

4.2.1. シリカ被覆Pd/CBの作製

Pd/CBは田中貴金属工業株式会社より購入した。CB担体の比表面積は約 $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、Pd濃度は29 wt.%、Pd粒子の平均粒径は約5 nmである。水溶液中において、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) とテトラエトキシシラン (TEOS) を加水分解及び縮重合させることで、Pd/CBのシリカ被覆を行った^{4,5}。まずAPTESのアミノ基をPd/CBへ吸着させてシリカの核を形成させ、その後、形成された核を起点にTEOSによってバルクのシリカ層を形成させることが狙いである。詳細を以下に記載する。

550 mgのPd/CBを、220 mLの純水中に超音波分散した。この際、温度は 60°C とし、また、トリエチルアミンを適量添加して水溶液のpHを10.5に調整した。ここに、290 mgのAPTES (東京化成株式会社) を添加し、30分間攪拌した。その後、1150 mgのTEOS (関東化学株式会社) を添加し、3時間攪拌した。遠心分離によって試料を回収し、 60°C で一晩乾燥した。その後、 H_2/N_2 (H_2 : 5vol.%) 雰囲気下 350°C で2時間熱処理を行い、シリカ被覆Pd/CB ($\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$, Figure 4-1) を作製した。シリカ層の形態は、transmission electron microscopy (TEM, HD-2700, Hitachi High-Technologies Corp.) によって観察した。

4.2.2. 電気化学測定

電気化学測定はRDEとポテンショスタット (HZ-5000, 北斗電工製) により行った。対極は白金ワイヤー、参照極はAg/AgCl (ルギン管を介して設置) とした。電解液は0.1M HClO_4 水溶液とした。参照極は可逆水素電極 (RHE) により校正した。以下、電位の表記は全てRHE基準とする。

作用極は次の方法で作製した。一定量の触媒 (Pd/CBまたは $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$) とNafion[®]アイオノマー溶液 (DE2020CS, DuPont製) を、純水20 mLとエタノール30 mLの混合溶媒中に超音波分散し、触媒インクを作製した。ここで、NafionとCBの重量比が1.0になるようにした。10 μL の触媒インクをグラッシーカーボン (0.196 cm^2 , 北斗電工製) に滴下し、 120°C で1時間乾燥し、作用極とした。ここで、Pd/CB、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ とともにPdの目付量が $5.0 \mu\text{g cm}^{-2}$ となるようにした。

ヘリウム飽和下でCVを、酸素飽和下でLSVを行った。耐久試験として、50-1200 mV三角波の電位サイクル (500 mV s^{-1}) をヘリウム飽和下で行った。全ての測定は 25°C で行った。

4.2.3. MEAの作製及び単セル試験

Pd/CB または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ をカソード触媒とする MEA を、次の方法で作製した。適量の触

媒と Nafion[®]アイオノマー溶液を純水/1-プロパノール混合溶媒中に分散させ、遊星型ボールミルで混合し(400 rpm、30 min)、触媒インクを作製した。ここで、Nafion と CB の重量比が 1.0 になるようにした。また、触媒インク中の水/1-プロパノールの重量比が 1/3、固形分(触媒、Nafion)の濃度が 3 wt.%となるようにした。スプレー塗工機(ノードソン製)を用いて、触媒インクを NR212 (DuPont 製)上に塗布した。ここで、Pd/CB、SiO₂/Pd/CB とともに Pd 目付量が 0.35 mg cm⁻²となるようにした。その後、これを Pt/C (TEC10E50E, 田中貴金属工業製)アノード(Pt 目付量 0.5 mg cm⁻²)と 150°C で 10 分間ホットプレスして接合し、MEA を作製した。比較のため、両極に Pt/C を用いた MEA も作製した(両極ともに Pt 目付量 0.5 mg cm⁻²)。

アノードに水素、カソードに窒素を供給して CV を行った。アノードに水素、カソードに酸素を供給して I-V 試験を行った。耐久試験として、アノードに水素、カソードに窒素を供給して、セル電圧を 50-1200 mV 三角波でサイクルさせた(500 mV s⁻¹)。全ての測定は大気圧で行い、セル温度は 70°C、供給ガスの湿度はバブラーによって 100% R.H.となるようにした。

4.3. 結果と考察

4.3.1. シリカ被覆Pd/CBの構造

SiO₂/Pd/CBにおけるシリカ重量分率は、inductively coupled plasma atomic emission spectroscopyから、40 wt.%と見積もられた。Figure 4-2に、(a) SiO₂/Pd/CBのTEM像、(b) energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)によるSi、C、Pdの元素マッピングを示す。CB担体上のPd粒子は、ほぼ完全に約5 nmのシリカ層によって被覆されていた。一方、CB担体表面の内、Pd粒子の無い部分については、多くが未被覆のままとなっていた。すなわち、シリカ層がPd粒子上に選択的に形成されていることがわかった。Figure 4-3に、既報^{4,5}におけるPd/CNTとSiO₂/Pd/CNTのTEM像を示すが、シリカ層がCNT表面にほぼ均一に形成されており、本研究のSiO₂/Pd/CBはこれと対照的な構造となっていた。

Pd/CB、Pd/CNTともに、APTESとTEOSの逐次的加水分解によってシリカ被覆が施された。ここで、シリカ層のモルフォロジーを決定する要因として、APTESと、Pd粒子、カーボン担体との相互作用の強弱が考えられる。Pd/CNTの場合は、CNT表面のグラフェンとAPTESのアミノ基との相互作用により、APTESが主にCNT担体上に吸着し、加水分解によってシリカ層の核が形成され、そこを起点にTEOSが加水分解されてバルクのシリカ層が形成されたと考えられる⁵。その結果、Pd粒子とともにほぼすべてのCNT担体表面がシリカ層で均一に被覆されたと考えられる。一方、Pd/CBの場合、APTESとPd粒子との相互作用が、APTESとCB担体との相互作用よりも強く、CB担体よりもPd粒子上に主にAPTESが吸着し、その結果、Pd粒子上に選択的にシリカ層が形成されたと考えられる。この選択的なシリカ被覆構造は、Pd粒子への電子伝導パス(未被覆のCB担体表面)が広く確保されるため、PEFCカソードにおけるORRにとって好適であると期待される。

4.3.2. RDEにおけるORR活性と耐久性

Figure 4-4に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBの、ヘリウム飽和下0.1M HClO₄水溶液におけるCVを示す。いずれについても、H-吸脱着と水素発生、水素酸化(< 400 mV)、及びPd酸化還元(> 600 mV)に対応するレドックスピークが観測された。Pd粒子の電気化学的表面積(ECSA)を、H-吸着電荷量(80-400 mV, Figure 4-4参照)とH-吸着断面積(210 μC cm⁻²)^{6,7}から算出した結果、Pd/CBで78 m² g⁻¹、SiO₂/Pd/CBで84 m² g⁻¹となった(Table 4-1)。なお、CVにおいて電位掃引速度を変えた時、H-吸着領域(80-400 mV)において、電位掃引速度にほぼ比例する電流が観測され、Pd粒子への水素吸蔵の影響がほぼ無いことを確認した(Figure 4-5)。この結果は、SiO₂/Pd/CBにおけるPd粒子が電気化学的に十分活性であることを意味している。すなわち、プロトン、水などの反応物質が多孔質のシリカ層を通してPd粒子表面まで拡散し、電子は未被覆のCB表面を通してPd粒子まで伝導されたと考えられる。ただし、電気二重層容量に

については、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ は Pd/CB よりも若干小さくなった。これは、不導体であるシリカによって、カーボン表面が部分的ではあるが被覆されていたためと考えられる。 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ の方が Pd/CB よりECSAが大きくなった理由については、第5章で考察する。

Figure 4-6に、 Pd/CB と $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ の、酸素飽和下0.1M HClO_4 水溶液における、ORR活性が支配因子とみなせる低電流密度(高電位)領域でのLSVを示す。 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ がORR活性を示したということは、プロトン、水に加えて酸素分子もシリカ層を拡散し得るということである。さらに興味深いことに、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ のLSVは Pd/CB より20-30 mV程度貴な電位になっており、シリカ層の存在にもかかわらず、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ の方が Pd/CB よりORR活性が高いことがわかった。この理由については第5章で詳細に考察する。

Figure 4-7に、 Pd/CB と $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ の、電位サイクルをかけた時のECSA(初期値で規格化)の変化を示す。 Pd/CB のECSAは電位サイクルによって急激に低下した。これは、 Pd/CB においてPd種が溶解、拡散したことを意味しており、Pdの溶解電位(Eq. 4-1)から考えて妥当な結果である。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ のECSAは電位サイクルをかけてもほとんど低下しなかった。シリカ層によってPd種の溶解、拡散が抑制され、その結果、本来Pdが容易に溶解する条件にもかかわらず、Pd粒子が安定化したと考えられる。

4.3.3. MEAの性能と耐久性

Figure 4-8に、 Pd/CB または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAで得られたCVを示す。各レドックスピークの帰属は4.3.2.で述べた通りだが、RDEの場合と異なり、水素酸化ピークが見られなかった。これは、カソードに窒素ガスを流通しながらCV測定を行ったため、発生した水素が直ちにパーズされたためと考えられる。RDEの場合と同様の方法でPd粒子のECSAを算出した結果、 Pd/CB で $67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ で $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった(Table 4-1)。これらはRDEにおける値の、それぞれ86%、85%であり、MEAのカソード触媒層において、Pd粒子表面が良好に利用できていることが確認された。RDEの場合と同様に、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ の電気二重層容量は Pd/CB より若干小さかった。

Figure 4-9に、 Pd/CB または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAの、初期のI-V特性を示す。既報の Pd/CNT 、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CNT}$ の結果⁵も併せて記載した。 Pd/CB または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAは、 Pd/CNT または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CNT}$ を用いたMEAより著しく高い性能を示し、十分に実用レベルの電流値を負荷することができた。これは、高比表面積のCBに高濃度にPd粒子を担持できたためと考えられる。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAは、 Pd/CB を用いたMEAよりも発電性能が高かった。電気化学インピーダンス測定⁸より見積もった、各々のMEAの直流抵抗は、 Pd/CB で $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ で $106 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ だった。シリカ被覆によって直流抵抗が若干上昇した理由としては、触媒層の電子伝導抵抗が若干増大したためと考えられる。なお、各々のMEAにおける触媒層の電子伝導抵抗については4.3.4.で詳細に述べる。

Figure 4-10に、 Pd/CB または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAの、iR補正後セル電圧のTafel plotを

示す。SiO₂/Pd/CBのTafel plotはPd/CBより約30 mV高く、RDEと同様にMEAにおいてもSiO₂/Pd/CBがPd/CBより高いORR活性を示すことがわかった。さらに、高電流密度領域におけるiR補正後セル電圧のTafel slopeからの乖離は、SiO₂/Pd/CBとPd/CBで同等であった。Tafel slopeからの乖離は、触媒層におけるプロトン伝導、酸素拡散などの物質移動に起因する過電圧を意味する。すなわち、この結果は、シリカ層内の物質移動に起因する過電圧が、1 A cm⁻²程度の高電流密度領域においてもほとんど現れなかったことを示すものである。

Figure 4-11に、カソードに電位サイクルをかけた時の、Pd/CB、SiO₂/Pd/CB、Pt/CBのECSA(初期値で規格化)の変化を示す。なお、Pt/CBの初期のECSAは、Pd/CBやSiO₂/Pd/CBと同様の方法で算出した結果、89 m² g⁻¹となった。Pd/CBのECSAは電位サイクルとともに著しく低下したのに対し、SiO₂/Pd/CBはPt/CBをも上回る極めて高い耐久性を示した。つまり、PEFCカソードにおいて、発電性能を犠牲にすることなく、Pd種の溶解、拡散がシリカ層によって著しく抑制できることが示された。

Figure 4-12に、Pd/CBまたはSiO₂/Pd/CBを用いたMEAの、初期、電位サイクル2000回後、同5000回後のI-V特性を示す。Pd/CBを用いたMEAの発電性能は電位サイクルによって大幅に低下した。これは、上述の通り、電位サイクルによってPdのECSAが大幅に低下したためと考えられる。一方、SiO₂/Pd/CBのMEAについては、電位サイクル2000回後にはむしろ発電性能が上昇し、同5000回後においても初期より高い発電性能を維持した。SiO₂/Pd/CNTに関する既報⁵においても、電位サイクルによって発電性能が上昇したことが報告されている。Figure 4-13に、電位サイクルをかけた時の、Pd/CB及びSiO₂/Pd/CBの比活性の変化を示す。ここで、比活性とは、iR補正後セル電圧800 mVにおける、ECSAあたりの活性化支配電流密度と定義し、活性化支配電流密度は低電流密度領域におけるTafel plotを直線外挿することで算出した。図で示すように、Pd/CB、SiO₂/Pd/CBともに、電位サイクルによって比活性が上昇していた。この理由は現状明らかではないが、一つの可能性を以下に述べる。通常、Pt/CBなどの単セル試験を行う場合、金属表面の不純物を除去するため、I-V試験を行う前に数回から数十回の電位サイクルをかけるなどのエージング処理を行う^{9,10}。しかし、今回の実験においては、特にPd/CBにおいてPdのECSA低下を避けるため、そのようなエージング処理は行わなかった。つまり、電位サイクルによってPd粒子表面がクリーニングされ、その結果、比活性が上昇した可能性が考えられる。

4.3.4. シリカ被覆Pd/CBにおける物質移動に関する考察

前述のように、MEAの発電性能において、シリカ被覆による電子伝導阻害及びシリカ層内の物質移動(プロトン、酸素)に起因する過電圧は見られなかった。以下では、SiO₂/Pd/CBにおける物質移動について考察する。

Figure 4-14に、SiO₂/Pd/CBにおける電子伝導、プロトン伝導、酸素拡散のイメージ図を示す。前述のように、シリカ層はPd粒子に選択的に被覆されているため、電子は未被覆のCB

表面を通してPd粒子まで伝導できると考えられる。プロトンと酸素については、多孔性シリカは一定のプロトン伝導度¹¹⁻¹⁵と酸素拡散性¹⁶⁻²⁰を示すことが知られており、SiO₂/Pd/CBにおいても、シリカ層内の細孔を拡散してPd粒子表面に供給されたと考えられる。

電子伝導については、単セル試験を行う前に、膜上へ塗布したカソード触媒層の電気抵抗をFigure 4-15に示す方法で測定した。触媒層の比抵抗(ρ)、面積抵抗(R_a)を次の式によって算出し、結果をTable 4-2に記載した。

$$\rho = RdWL^{-1} \quad (\text{Eq. 4-2})$$

$$R_a = \rho d \quad (\text{Eq. 4-3})$$

ここで、 R は測定した抵抗、 d は触媒層厚さ(Pd/CB: 35 μm , SiO₂/Pd/CB: 38 μm)、 W は触媒層幅(2.2 cm)、 L は本抵抗測定用電極の電極間距離(1.0 cm)である。シリカ被覆による触媒層の面積抵抗の増加は約8 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ であった。これは、MEAの直流抵抗の増加分(6 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)と概ね一致するが、発電性能に重大な影響を与えるものではないと言える。

プロトン伝導については、例えばNogamiら¹⁵によると、TEOSを加水分解して400°Cで熱処理することで作製された多孔性シリカが、70°Cにおいて約 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導度を示したと報告されている。シリカ層内のプロトン伝導に起因する過電圧(η_H)は、次の式からおおまかに見積もることができる。

$$\eta_H = id(\sigma ms)^{-1} \quad (\text{Eq. 4-4})$$

ここで、プロトン伝導度(σ)に $5.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、PdのECSA(s)に $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、Pd目付量(m)に 0.35 mg cm^{-2} 、シリカ層厚さ(d)に5 nmを代入すると、300 mA cm^{-2} における η_H は $1.2 \times 10^{-3} \text{ mV}$ と見積もられた。これはセルの発電性能において無視できるほど小さい。

酸素拡散については、カソード供給ガスを酸素から空気に変換した時の電圧低下(O₂ゲイン)を測定したところ、Pd/CBを用いたMEAで45 mV、SiO₂/Pd/CBを用いたMEAで37 mVであった(負荷電流は300 mA cm^{-2})。このことから、シリカ層内を酸素が十分に拡散していることは明らかである。しかし、既報における多孔性シリカ内の酸素拡散係数については 10^{-3} から $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^{16, 19, 20}と極めて幅広く、SiO₂/Pd/CBにおけるシリカ層内の酸素拡散に起因する過電圧を見積もることはできなかつた。もっとも、多孔性シリカにおけるプロトン伝導や酸素拡散は、当然細孔径や細孔体積、シラノール基の量などによって変わると考えられる。残念ながら、現状、SiO₂/Pd/CBにおけるシリカ層のプロトン伝導度や酸素拡散係数を直接測定することは難しいが、今後シリカ層内の細孔構造や物質移動についてより詳細に分析することが望ましい。

4.4. 結言

第4章の結言を以下にまとめる。

- ・ $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ は、RDE及びMEAにおける電位サイクル試験の結果、市販Pt/CBを上回る極めて高い耐久性を示した。よって、過酷なPEFCカソード環境下において、Pd種の溶解、拡散がシリカ層によって著しく抑制されることが示された。
- ・ $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ はPd/CBよりも高いORR活性を示した。また、実用上求められる高い電流密度領域においても、シリカ被覆による電子伝導、プロトン伝導、酸素拡散の阻害に起因する発電性能の低下はほとんど見られなかった。その結果、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAは、初期においてもPd/CBを用いたMEAより高い発電性能を示した。

Table 4-1. Electrochemical surface area of the Pd particles ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

	in RDE	in MEA
Pd/CB	78	67
SiO ₂ /Pd/CB	84	71

Table 4-2. Resistivity (ρ) and area resistance (R_a) of the catalyst layer

	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	R_a ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)
Pd/CB	0.93	3.3
SiO ₂ /Pd/CB	2.9	11

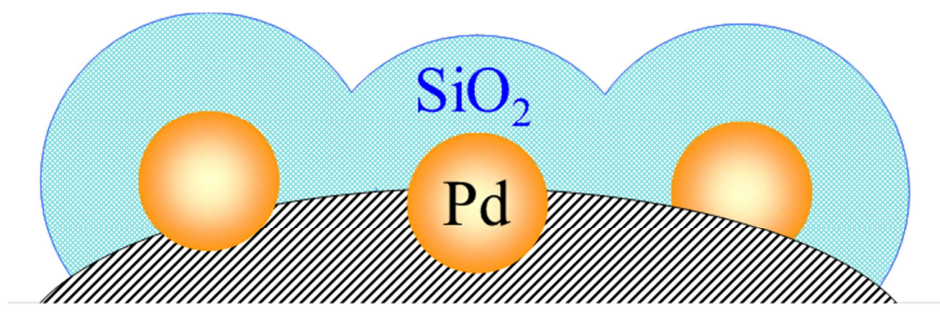


Figure 4-1. Image of SiO₂/Pd/CB.

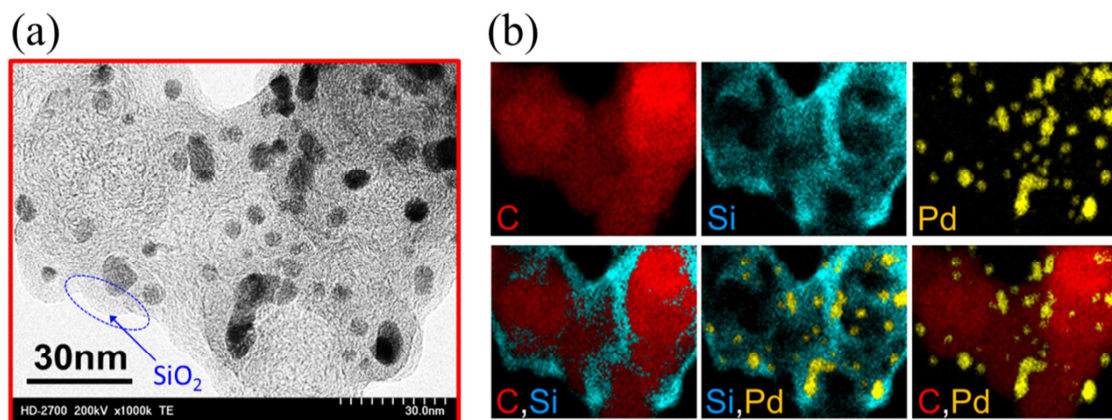


Figure 4-2. (a) TEM image of SiO₂/Pd/CB and (b) elemental mapping of Si, C, and Pd by EDX.

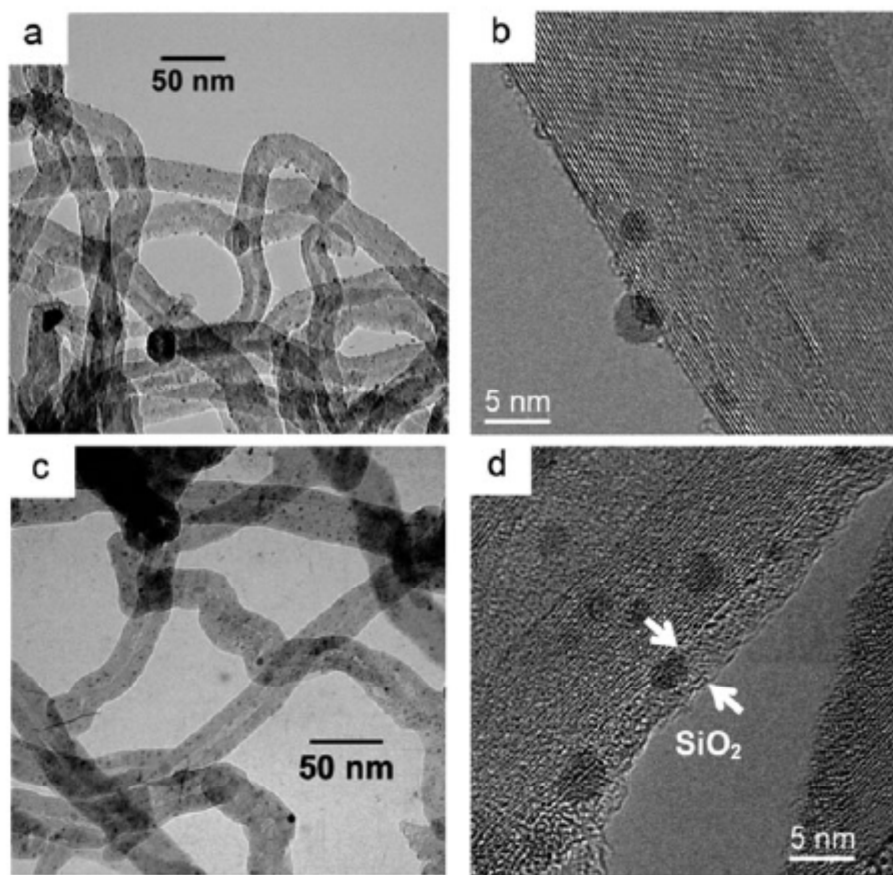


Figure 4-3. TEM image of (a)(b) Pd/CNT and (c)(d) SiO₂/Pd/CNT.⁴

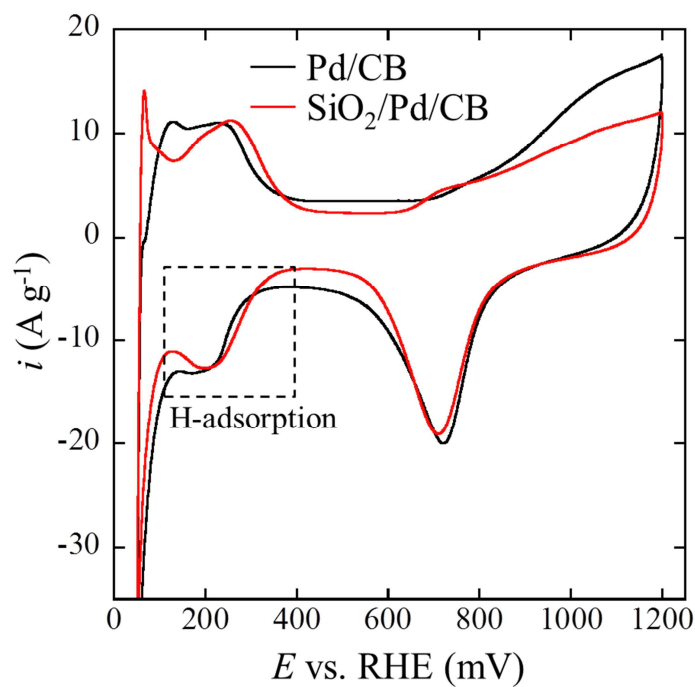


Figure 4-4. CVs for Pd/CB and SiO₂/Pd/CB in He saturated 0.1M HClO₄ aqueous solution with Nafion. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

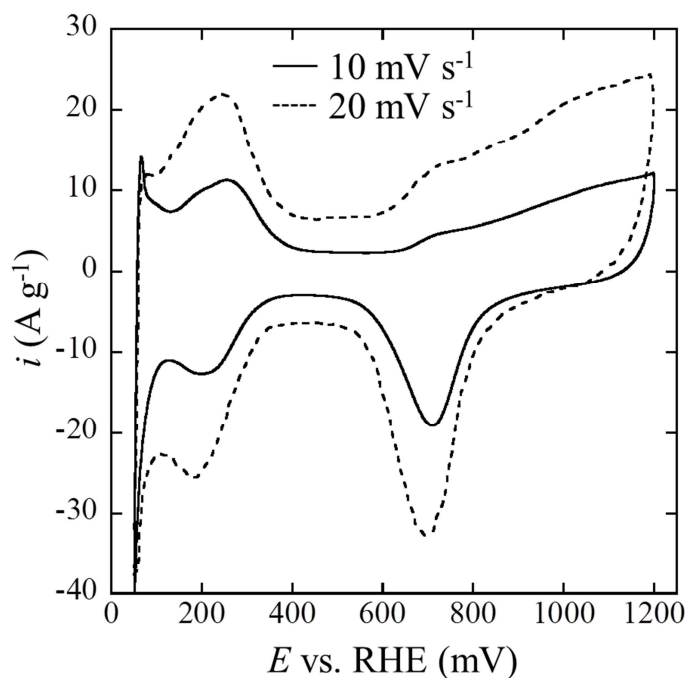


Figure 4-5. CVs for SiO₂/Pd/CB in He saturated 0.1M HClO₄ aqueous solution with Nafion measured by different scan rates; solid line: 10 mV s⁻¹ and dashed line: 20 mV s⁻¹. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode.

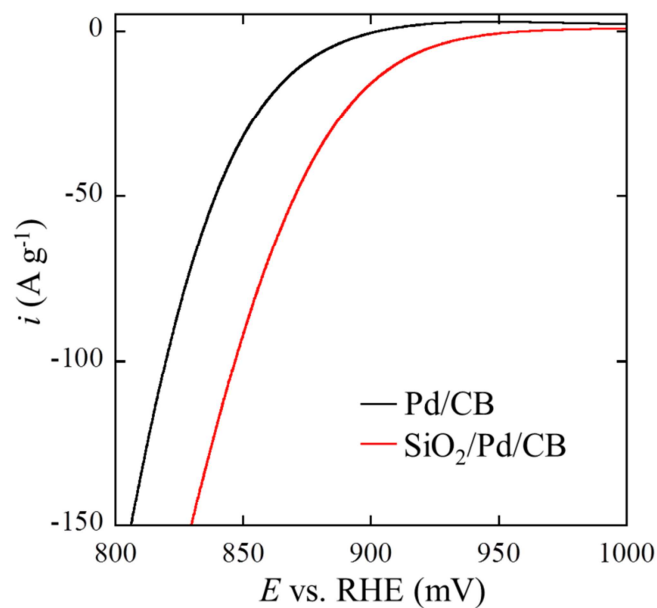


Figure 4-6. LSVs for Pd/CB and SiO₂/Pd/CB in O₂ saturated 0.1M HClO₄ aqueous solution condition with Nafion in the potential region where the currents could be considered almost dominated by ORR kinetics. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 1 mV s⁻¹ (positive scan), rotation rate: 2500 rpm.

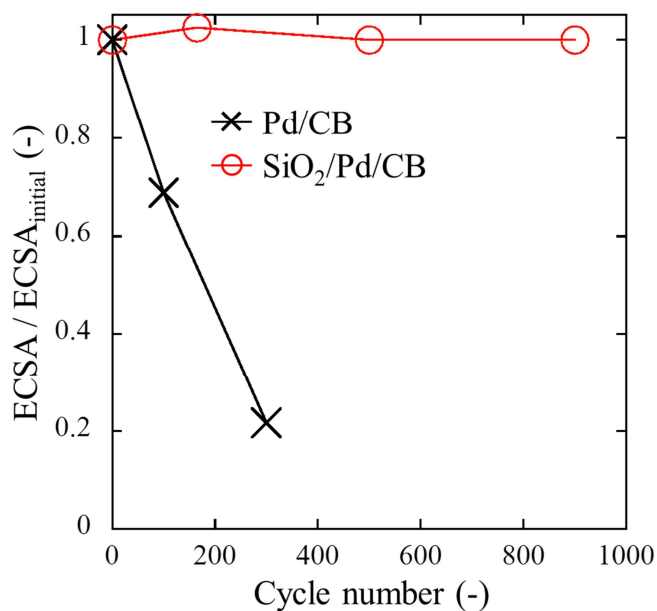


Figure 4-7. Change of ECSAs for Pd/CB and SiO₂/Pd/CB during potential cycles in He saturated 0.1M HClO₄ aqueous solution with Nafion. The values of ECSAs are normalized by the initial values (ECSA_{initial}).

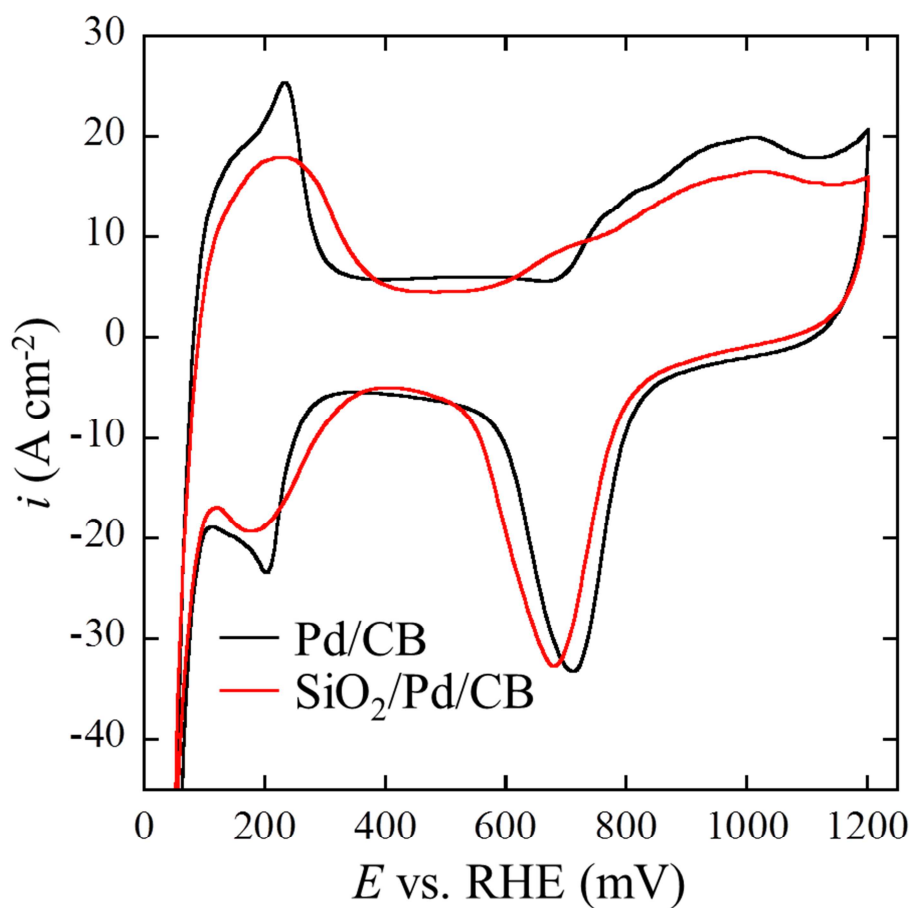


Figure 4-8. CVs for MEAs with Pd/CB or $\text{SiO}_2/\text{Pd/CB}$ measured under supply of H_2 to anode and N_2 to cathode. The current values are normalized by geometric area of electrode. Scan rate: 50 mV s^{-1} .

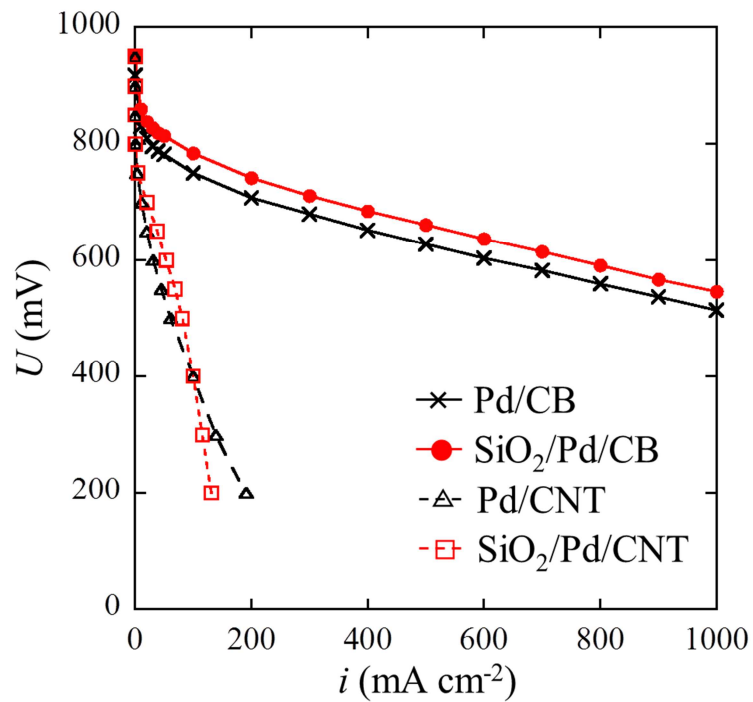


Figure 4-9. I-V curves in initial state for MEAs with Pd/CB, SiO₂/Pd/CB, Pd/CNT or SiO₂/Pd/CNT* measured under supply of H₂ to the anode and O₂ to the cathode. The current values are normalized by geometric area of electrode.

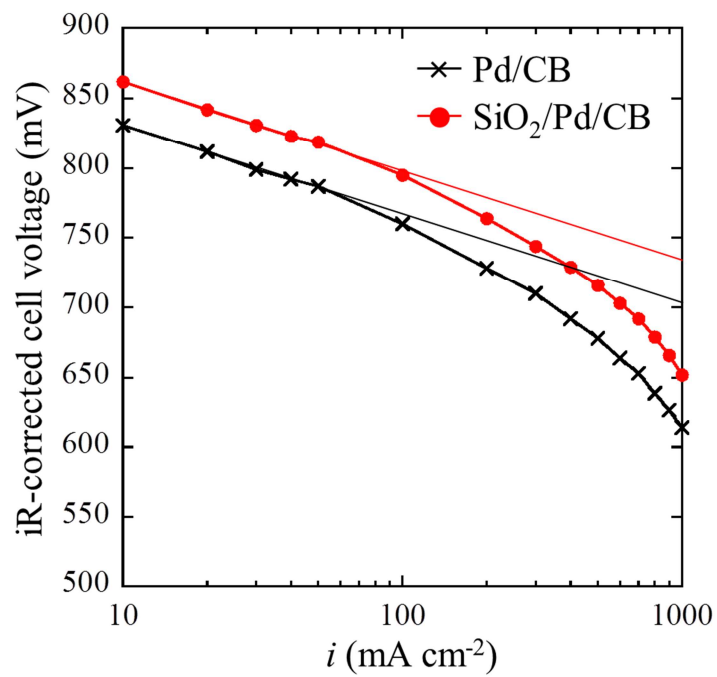


Figure 4-10. Tafel plots of iR-corrected cell voltages of MEAs with Pd/CB or SiO₂/Pd/CB. The current values are normalized by geometric area of electrode.

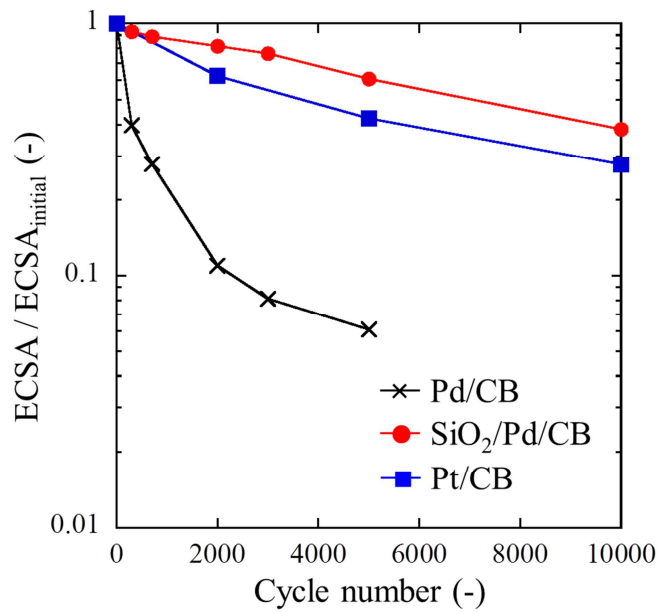


Figure 4-11. Change of ECSAs for Pd/CB, SiO₂/Pd/CB, and Pt/CB during potential cycles in MEAs under supply of H₂ to the anode and N₂ to the cathode. The values of ECSAs are normalized by the initial values (ECSA_{initial}).

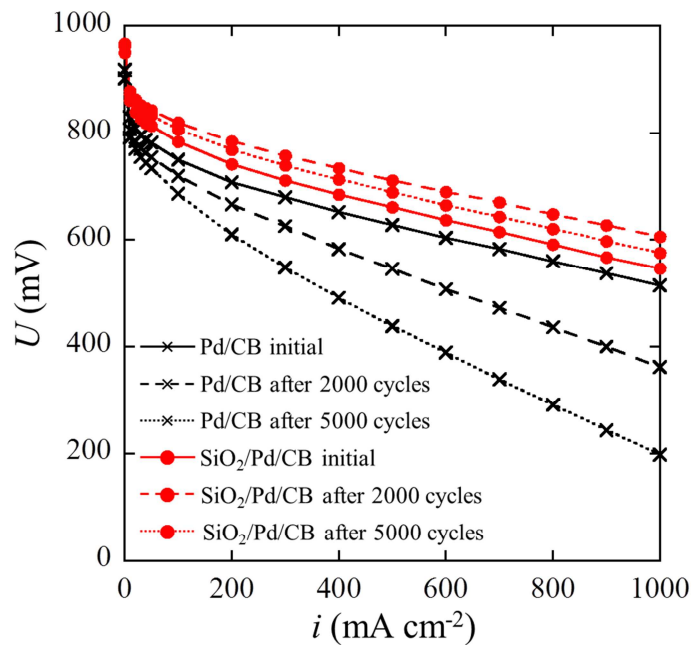


Figure 4-12. I-V curves for MEAs with Pd/CB or SiO₂/Pd/CB measured under supply of H₂ to the anode and O₂ to the cathode. The cell voltage was measured from higher current density to lower current density by keeping a constant current density for 2 minutes. The current values are normalized by geometric area of electrode.

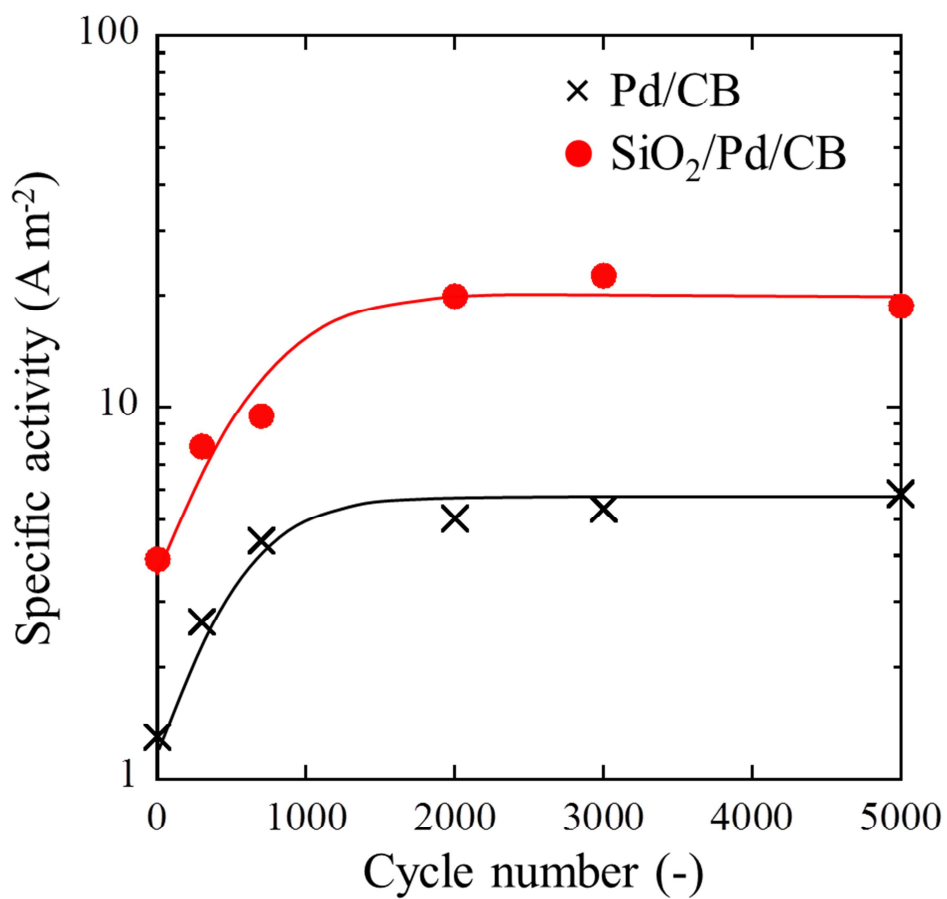


Figure 4-13. Change of specific activity of Pd at 800 mV of iR-corrected cell voltage during potential cycles in MEAs. The current values are normalized by ECSAs.

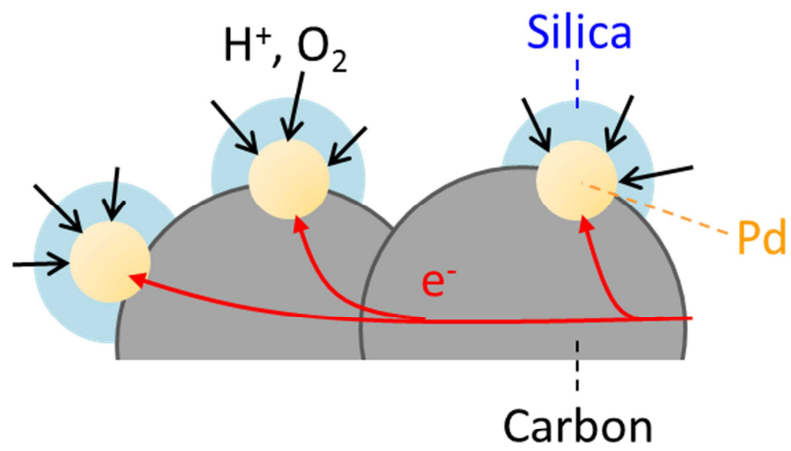


Figure 4-14. Image of electron conduction, proton conduction, and oxygen diffusion in SiO₂/Pd/CB.

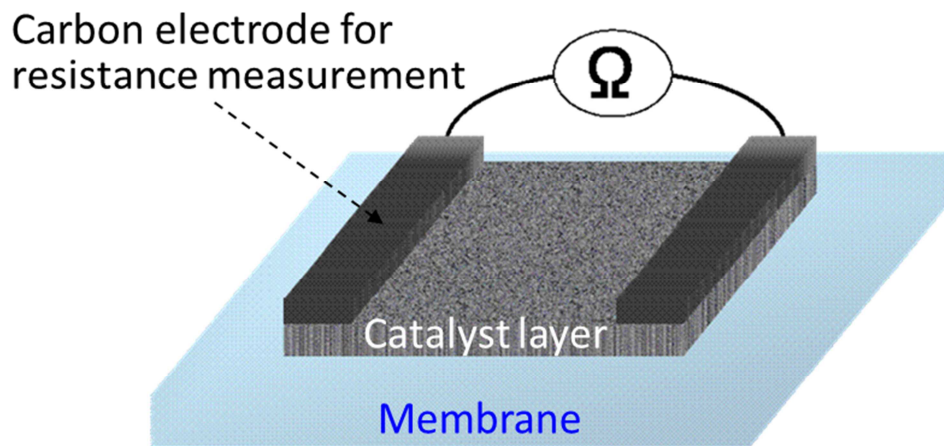


Figure 4-15. Method for measurement of electric resistance of catalyst layer.

第4章参考文献

1. E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B96 (2007).
2. T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **158**, 1222 (2006).
3. T. Okada, Y. Ayato, H. Satou, M. Yuasa, and I. Sekine, *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 6980 (2001).
4. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, and M. Kishida, *Chem Commun (Camb)*, **46**, 8950 (2010).
5. S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, and M. Kishida, *J. Catal.*, **279**, 381 (2011).
6. N. Cheng, H. Lv, W. Wang, S. Mu, M. Pan, and F. Marken, *J. Power Sources*, **195**, 7246 (2010).
7. L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, and R. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B643 (2009).
8. K. R. Cooper and M. Smith, *J. Power Sources*, **160**, 1088 (2006).
9. E. Higuchi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **583**, 69 (2005).
10. H. I. Toda Takako, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
11. Y. Daiko, T. Kasuga, and M. Nogami, *Chem. Mater.*, **14**, 4624 (2002).
12. Y. Daiko, T. Kasuga, and M. Nogami, *Microporous Mesoporous Mater.*, **69**, 149 (2004).
13. H. Li and T. Kunitake, *Microporous Mesoporous Mater.*, **97**, 42 (2006).
14. M. A. A. M.T. Colomer, *J. Non-Cryst. Solids*, **290**, 93 (2001).
15. M. Nogami, R. Nagao, and C. Wong, *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 5772 (1998).
16. F. J. García-Rodríguez, F. Pérez-Robles, A. Manzano-Ramírez, Y. V. Vorobiev, and J. González-Hernández, *Solid State Commun.*, **111**, 717 (1999).
17. K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, and H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 514 (2007).
18. K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja, and H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 224 (2008).
19. J. C. Mikkelsen, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1187 (1984).
20. S. Satoh, I. Matsuyama, and K. Susa, *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 206 (1995).

第 5 章

シリカ被覆による Pd/CB の 高耐久化及び高活性化の要因解析

5.1. 背景と目的

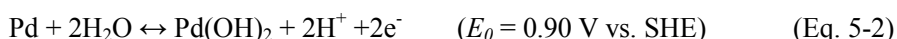
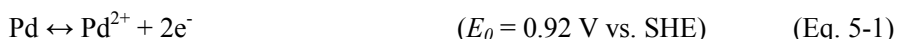
第4章で、SiO₂/Pd/CBが、PEFCカソードにおいて市販Pt/CBを上回る電位サイクル耐久性とPd/CBを上回るORR活性を示すことが示された。本章では、シリカ被覆によるPd/CBの高耐久化と高活性化の要因について検証を行った。

Pd/CBの劣化メカニズムとしては、主に二つの過程が存在する。すなわち、Pd粒子(表面はPd(OH)_xになり得る)からPdがイオンとして「溶解」する過程と、Pd²⁺が「拡散」する過程である(Figure 5-1)。よって、シリカ被覆によるPd/CBの高耐久化のメカニズムも、大きく分けて二通り考えられる。一つは「拡散抑制モデル」(Figure 5-2 (a))で、溶解したPd²⁺の拡散がシリカの物理的効果によって抑制されたとするもの、もう一つは「溶解抑制モデル」(Figure 5-2 (b))で、Pd粒子の溶解そのものがシリカの化学的効果によって抑制されたとするものである。ここで、第4章におけるMEAの発電性能評価の結果から、シリカ層中をプロトン、酸素、水は十分に拡散できることが示唆されているため、「拡散抑制モデル」が主要な高耐久化要因とは考えにくい。よって筆者らは、「溶解抑制モデル」が主要な高耐久化要因であると考え、シリカによる化学的効果に着目し、次の仮説を立てた(Figure 5-3)。

- ・ 仮説 1(高耐久化要因) :
「シリカによってアイオノマーの酸の影響が緩和され、Pd近傍が高いpHに保たれた。」
- ・ 仮説 2(高活性化要因) :
「シリカによってアイオノマー(アニオン)特異吸着が抑制された。」

以下に詳細を述べる。

シリカの溶解は、電位と電解質pHから、次の各平衡に基づいて決まる。



ここで、Pd²⁺の活量を10⁻⁸とすると(RDEの実験において有意にPdが劣化したときに想定される値)、Figure 5-4に示す電位-pH図が得られる。この図から、低pHではPdは高電位にて溶解するが、pH=3-4程度以上であればPdの溶解は(見かけ上)起こらないことがわかる。PEFCカソードに用いられるアイオノマーはスルホン酸基を有しており、pH=0-1程度になっていると考えられ、Pd粒子とアイオノマーが接していればPdは容易に溶解する。しかし、SiO₂/Pd/CBにおいては、Pd粒子とアイオノマーの間にシリカ層が介在する。Yamaguchiら¹の研究で、多孔性シリカの細孔内pHは外部電解質のpHと異なるとの結果が報告されている。そこで筆者らは、SiO₂/Pd/CBにおいて、強酸性の外部電解質(アイオノマー)に対して、

シリカ層内は比較的高い pH に保たれ、これが高耐久化の要因となったと推測した。

一般に、金属系電極触媒について、電解質に存在するアニオンが粒子表面に特異吸着することが知られている²⁻⁴⁵。PEFC カソードの場合、アイオノマーに含まれるスルホン酸アニオンの特異吸着により ORR 活性が低下することが、Pt 系電極触媒においてよく知られている⁴⁰⁻⁴⁵。Pd についても同様に各種アニオンが特異吸着することが知られており¹⁵⁻³⁹、PEFC カソードにおいて、アイオノマーに含まれるスルホン酸アニオンが Pd 粒子へ吸着し、Pd/CB の ORR 活性の低下要因となっていた可能性が考えられる。一方、SiO₂/Pd/CB の場合、やはり Pd 粒子とアイオノマーの間にはシリカ層が介在する。そこで筆者らは、スルホン酸アニオンの吸着がシリカによって抑制され、これが高活性化の要因となったと推測した。

本研究では、RDE を用いて、各種 pH 条件、各種アニオン共存下において Pd/CB 及び SiO₂/Pd/CB の電気化学的特性を評価し、シリカ被覆による pH 保持効果、アニオン吸着抑制効果を検証した。

5.2. 実験

5.2.1. SiO₂/Pd/CBの作製

第4章で用いたものと同じのPd/CBを用いて、第4章と同様の方法でSiO₂/Pd/CBを作製した。

5.2.2. 電気化学測定

電気化学測定はRDEとポテンショスタットにより行った。測定系の主な構成は第4章と同様。また、以下の電位の表記は全てRHE基準とする。第4章と同様の方法でPd/CBまたはSiO₂/Pd/CBを担持した作用極を作製した。ただし、第4章では作用極にアイオノマー(Nafion)を用いたが、ここではアイオノマーの無い作用極も作製した。なお、アイオノマーを用いなくても実験後に触媒の落下がほとんど無かったことをマイクロスコープで確認した。

シリカ被覆によるpH保持効果の検証のため、電解液として、HClO₄及びNaClO₄を用いて、pH=1-4の各種電解液を調製した。ここで、ClO₄濃度が全て約0.1 Mとなるようにした。アイオノマーによる影響を排除するため、作用極にはアイオノマーの無いものを用いた。

シリカ被覆によるアニオン吸着抑制効果の検証のため、電解液として、0.1 M HClO₄水溶液、同水溶液に0.9 M NaClO₄、または0.1 M NaHSO₄を添加したもの、さらに、1M H₃PO₄水溶液を調製した。0.1 M HClO₄水溶液中での評価では作用極にアイオノマーの有るものと無いもの、その他の水溶液での評価では作用極にアイオノマーの無いものを用いた。

各実験の条件をTable 5-1にまとめる。それぞれの条件で、第4章と同様の方法で、CV、LSV、電位サイクルによる耐久試験を行った。全ての測定は25°Cで行った。

5.3. 結果と考察

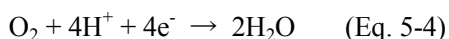
5.3.1. 各pHにおけるCVと電位サイクル耐久性

Figure 5-5に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBの、ヘリウム飽和下各pHの水溶液におけるCVを示す。各レドックスピークの帰属は第4章(4.3.2.)で述べた通りである。Pd/CBについては、pH=1に比べて、pH=2-4ではPd酸化還元ピークが小さくなった。これは、プロトン活量が低いとPd酸化が起りにくいことを示している。一方、SiO₂/Pd/CBについては、pHが高いほど水素酸化ピークが小さく、また、pH=4で水素吸脱着及びPd酸化還元のピークが若干小さくなったことが、Pd/CBと比較して各pHによるCV波形に大きな差異は見られなかった。これは、シリカによって外部電解質のpH変化が緩和されたことを示唆するものである。

Figure 5-6に、Pd/CBの、ヘリウム飽和下pHの水溶液において電位サイクルをかけた時のECSA(初期地で規格化)の変化を示す。pHが高くなるほどECSAの低下は抑制され、pH=4ではほとんどECSAの低下が見られなかった。つまり、Figure 5-4の電位-pH図から予測された通り、pH=3-4程度以上であればPdの劣化は抑制されることが示された。

5.3.2. 各pHにおけるORR活性

Figure 5-7に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBの、酸素飽和下各pHの水溶液における、ORR活性が支配因子とみなせる低電流密度(高電位)領域でのLSVを示す。また、Figure 5-8に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBの、850 mVにおける質量活性のpH依存性を示す。ここで、質量活性とは、電流値をPd重量で規格化した値と定義する。Pd/CBについては、pHが高くなるほどORR活性がほぼ単調に低下した。酸性雰囲気におけるORRは次の式で表わされる。



詳細なORRメカニズムは定かではないが、プロトンが反応物質であるため、酸性雰囲気においてpHが高くなるほどORR活性が低下することは妥当であると言える。一方、興味深いことに、SiO₂/Pd/CBについては、ここで示したpH範囲において、ORR活性がpHに依らずほぼ一定であった。これも前述のCVと同様、シリカによって外部電解質のpH変化が緩和されたことを示唆するものである。つまり、MEAにおけるSiO₂/Pd/CBの高耐久化の要因として、シリカによってアイオノマーの酸の影響が緩和され、Pd近傍が高いpHに保たれたとの仮説を支持する結果となった。

ただし、ここで次に述べる二つの疑問が残る。一つは、MEAの条件に近いと考えられるpH=1においてPd/CBの方がSiO₂/Pd/CBより高いORR活性を示しており、MEAやアイオノマー(Nafion)を用いたRDEの結果と矛盾する。もう一つは、Figure 5-8のグラフからは、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBのORR活性が等しくなるpHが2-3程度と読み取ることができる。よって、シリ

カ層内のpHは2-3程度と一見推定されるが、これではPdの劣化を十分に抑制することができないはずである。これらはアニオン吸着被毒の影響によるものと考えられ、詳細を後述する。

5.3.3. アイオノマー(Nafion)の影響

Figure 5-9に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBそれぞれにつき、ヘリウム飽和下0.1 M HClO₄水溶液におけるNafion有りまたはNafion無しの場合のCVを示す。また、各条件において算出したECSAの値をTable 5-2にまとめる。(ECSAの算出方法は第4章(4.3.2.)と同様。) Nafion無しの場合のSiO₂/Pd/CBのECSAは、Nafion無しの場合のPd/CBのECSAより若干小さかった。これは、SiO₂/Pd/CBにおいて大部分のPd粒子は電気化学的に活性だが、一部のPd粒子が電気化学的に孤立していることを意味しており、おそらく絶縁体のシリカによって電子伝導が一部阻害されたことが原因と考えられる。しかし、Nafion有の場合で比較すると、Pd/CBについてはNafionによってECSAが低下し、第4章でも述べた通り、SiO₂/Pd/CBの方がむしろECSAが大きくなった。また、Pd/CBについては、NafionによってPd酸化のオンセット電位が貴な方向へシフトした。Pd/CBで見られたこれらの傾向は、既報^{5, 27, 42}によるとNafionのスルホン酸アニオンが金属表面に吸着したことが原因と考えられる。一方、SiO₂/Pd/CBについては、Nafionの有無に依らずほぼ同一のCV波形が得られた。この結果は、Nafionのスルホン酸アニオン吸着がシリカによって抑制されたことを示唆するものである。

Figure 5-10に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBにつき、酸素飽和下0.1 M HClO₄水溶液における、Nafion有りまたはNafion無しの場合の、ORR活性が支配因子とみなせる低電流密度(高電位)領域でのLSVを示す。Pd/CBのORR電流はNafion共存下において大幅に低下した。CVの結果を考慮すると、これは、Nafionのスルホン酸アニオンがPd粒子表面に吸着したことによる被毒効果と考えられる。一方、SiO₂/Pd/CBについてはNafion共存下においてもORR電流はほぼ変わらなかった。その結果、Nafion有りの場合の850 mV vs. RHEにおける質量活性はSiO₂/Pd/CBの方が高く、Pd/CBが32 A g⁻¹だったのに対しSiO₂/Pd/CBは52 A g⁻¹となった。(同様の実験である第4章Figure 4-5で示したものとSiO₂/Pd/CBの活性がやや異なるが、これは触媒ロット差によるものである。) この結果は、CVの結果と同様、Nafionのスルホン酸アニオン吸着がシリカによって抑制されたことを示唆するものである。

5.3.4. 各種アニオン共存下におけるCV

Figure 5-11に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBそれぞれにつき、ヘリウム飽和下各種アニオン種を含む水溶液におけるCVを示す。Pd/CBについては、いずれの場合も0.1 M HClO₄水溶液の場合と比較して、水素吸脱着ピーク(ECSA)が小さくなり、また、Pd酸化のオンセット電位が貴な方向へシフトした。これらは、Nafionの場合と同様、アニオンがPd粒子表面へ特異吸着し

たためと考えられる。さらに、いずれの場合もPd酸化ピークに対してPd還元ピークが明らかに小さかった。ここでのPd酸化は、Eq. 5-1またはEq. 5-2の順反応のいずれかで、Pd還元はほとんどがEq. 5-2の逆反応であると考えられる。つまり、この結果は、Pd/CBにおけるPd酸化はEq. 5-1が大部分、すなわちPd溶解が顕著であることを示している。これは、共存するアニオンによってPd²⁺が安定化するためと考えられる。既報^{5,6}によると、Pdとアニオン種の相互作用の強さは、ClO₄⁻ < HSO₄⁻ < H₂PO₄⁻とされている。しかし、本結果では、アニオン吸着の影響は、特にHSO₄⁻で顕著であり、既報とはやや傾向が異なった。Pd/CBでは上述のようにアニオン特異吸着の影響が強く観察されたのに対し、SiO₂/Pd/CBについては、各種アニオン共存下のCVはいずれもほぼ同様の波形となった。よって、シリカによってアニオン特異吸着が大幅に抑制されることが示唆された。

5.3.5. 各種アニオン共存下におけるORR活性

Figure 5-12に、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBそれぞれにつき、酸素飽和下各種アニオン種を含む水溶液におけるLSVを示す。また、Figure 5-13に、850 mVにおける各条件での質量活性を示す。Pd/CBにおいては、いずれのアニオン種についても吸着被毒による著しい活性低下が見られた。各条件における活性の序列は0.1 M HClO₄⁻ >> 0.1 M HClO₄ + 0.9 M NaClO₄ ~ 1 M H₃PO₄ > 0.1 M HClO₄ + 0.1 M H₂SO₄となり、これはCVにおけるアニオン特異吸着影響の傾向と一致する。一方、SiO₂/Pd/CBにおいては、0.1 M HClO₄ + 0.1 M H₂SO₄と1 M H₃PO₄についてはややアニオン吸着被毒による活性低下が見られたものの、Pd/CBの場合と比較するとその影響は明らかに小さかった。0.1 M HClO₄水溶液においては、SiO₂/Pd/CBはPd/CBよりもORR活性が低いにもかかわらず、それ以外の水溶液においてはPd/CBの数倍の活性を示した。以上の結果は、シリカ被覆によってアニオン特異吸着が大幅に抑制されるとの仮説を支持するものであり、これがMEAにおける高活性化の要因であったと考えられる。

ところで、ClO₄⁻は、H₂SO₄やH₂PO₄⁻と比較すると特異吸着の影響は弱いものの、Pd/CBに対して少なからず被毒効果があることがわかった。前述のORR活性のpH依存性検証においてClO₄⁻濃度は全て0.1 Mであったが、Pd/CBについては一定の被毒を受けているはずである。つまり、Pd/CBの各pHにおける「真の」ORR活性は、より高いものと考えられる。一方、SiO₂/Pd/CBについてはpH依存性検証の実験においてはほぼ「真の」ORR活性を示していたと考えられる。よって、Figure 5-8のグラフからは、Pd/CBとSiO₂/Pd/CBのORR活性が等しくなるpHが一見2-3程度と読み取られるが、各々の「真の」ORR活性が等しくなるpHは、より高いpHであると推測される。これについては、今後、より低濃度のClO₄⁻を含む水溶液で同様の実験を行い、Pd/CBにおけるClO₄⁻の吸着被毒の影響を検証する必要がある。

5.4. 結言

第5章の結言を以下にまとめる。

- ・ 各pH(1-4)においてPd/CBとSiO₂/Pd/CBのORR活性を調べた結果、Pd/CBはpHが高いほどほぼ単調にORR活性が低下したのに対し、SiO₂/Pd/CBはpHに依らずほぼ一定のORR活性を示した。このことから、外部pHの変化に対してシリカ層内ではpH変化が大幅に緩和されることが示唆された。MEAにおいては、強酸性のアイオノマーに対してシリカ層内のpHが比較的高く維持され、これが高耐久化の要因であったと考えられる。
- ・ 各種アニオン共存下においてPd/CBとSiO₂/Pd/CBのORR活性を調べた結果、Pd/CBはアニオン特異吸着による被毒が著しく、アニオン種の存在によってORR活性が大幅に低下したのに対し、SiO₂/Pd/CBではその影響が大幅に抑制されることがわかった。また、Pd/CBはNafionによっても大幅にORR活性が低下したが、SiO₂/Pd/CBではNafion存在下でもORR活性は低下せず、Pd/CBよりも高いORR活性を示した。以上から、シリカ被覆によってアニオン特異吸着が大幅に抑制されることが示唆された。MEAにおいては、アイオノマー(Nafion)のスルホン酸基による吸着被毒の影響がシリカ被覆によって抑制され、これが高活性化の要因であったと考えられる。

Table 5-1. Experimental conditions

	Electrolyte	pH	Nafion
1	0.1 M HClO ₄	1.00	not used
2	0.01 M HClO ₄ + 0.09 M NaClO ₄	2.00	not used
3	0.001 M HClO ₄ + 0.09 M NaClO ₄	3.00	not used
4	0.0001 M HClO ₄ + 0.09 M NaClO ₄	4.00	not used
5	0.1 M HClO ₄	1.00	used
6	0.1 M HClO ₄ + 0.9 M NaClO ₄	1.00	not used
7	0.1 M HClO ₄ + 0.1 M NaHSO ₄	0.95	not used
8	1 M H ₃ PO ₄	0.81	not used

Note: Each value of the concentration of electrolyte includes ca. 10 % of error.

Table 5-2. Electrochemical surface area of the Pd particles (m² g⁻¹)

	without Nafion	with Nafion
Pd/CB	92	78
SiO ₂ /Pd/CB	84	84

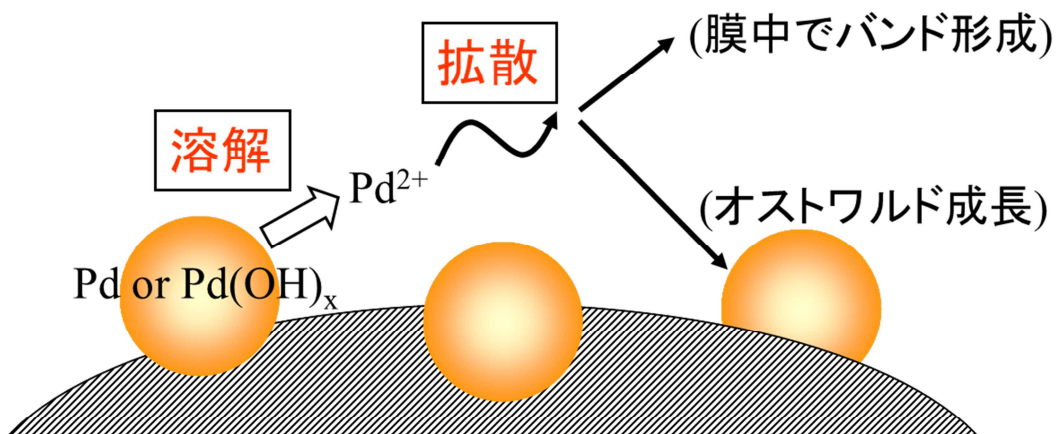
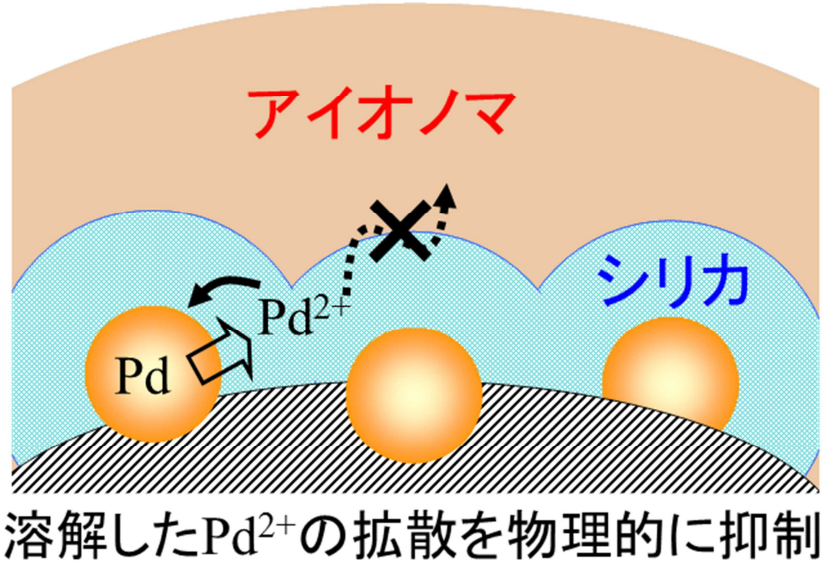


Figure 5-1. Image of degradation of Pd/CB in the cathode of PEFCs.

拡散抑制モデル(物理的効果)



溶解抑制モデル(化学的効果)

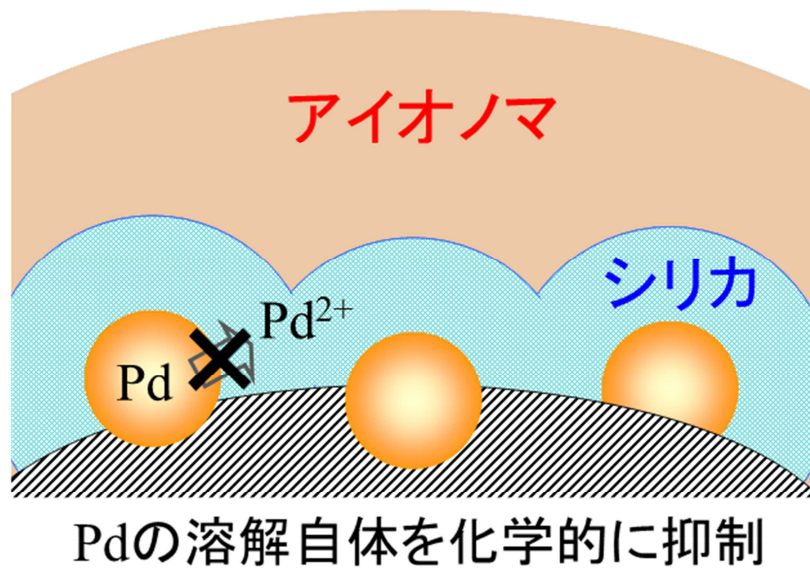


Figure 5-2. Models of the suppression of the degradation of Pd/CB by the silica layers.

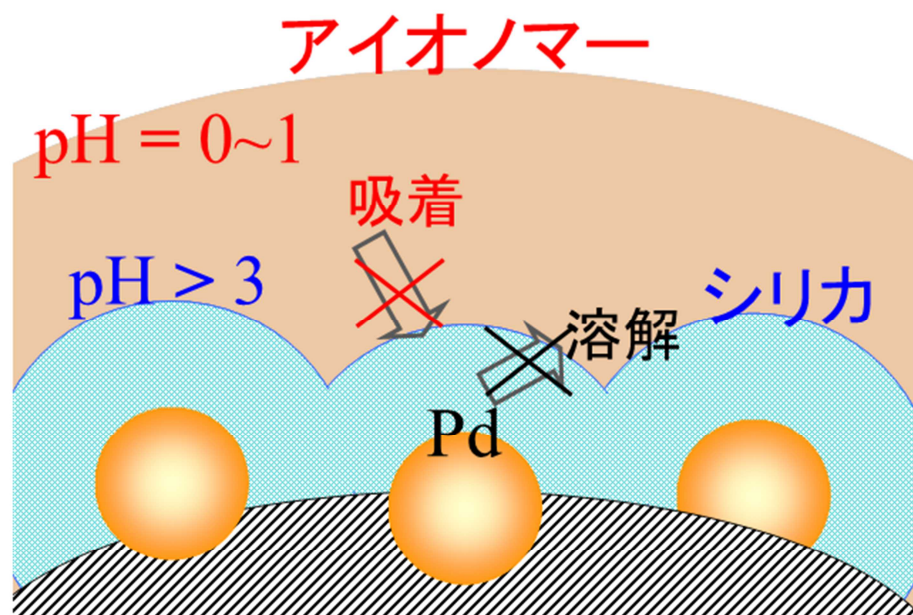


Figure 5-3. Image of the hypothesis of the chemical effects by the silica layers.

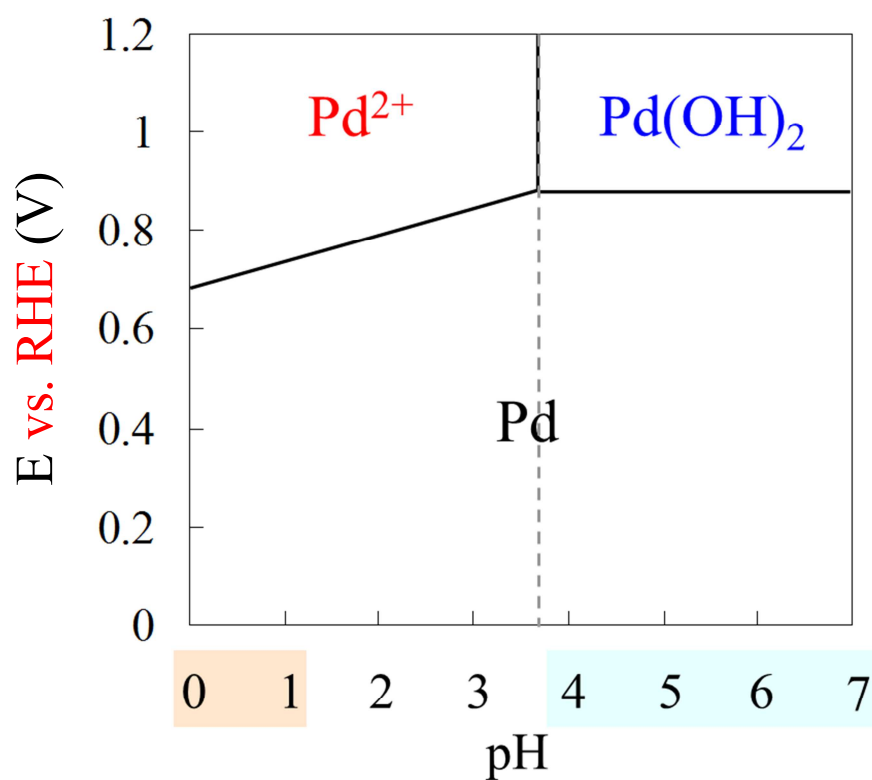


Figure 5-4. Potential-pH diagram of Pd species.

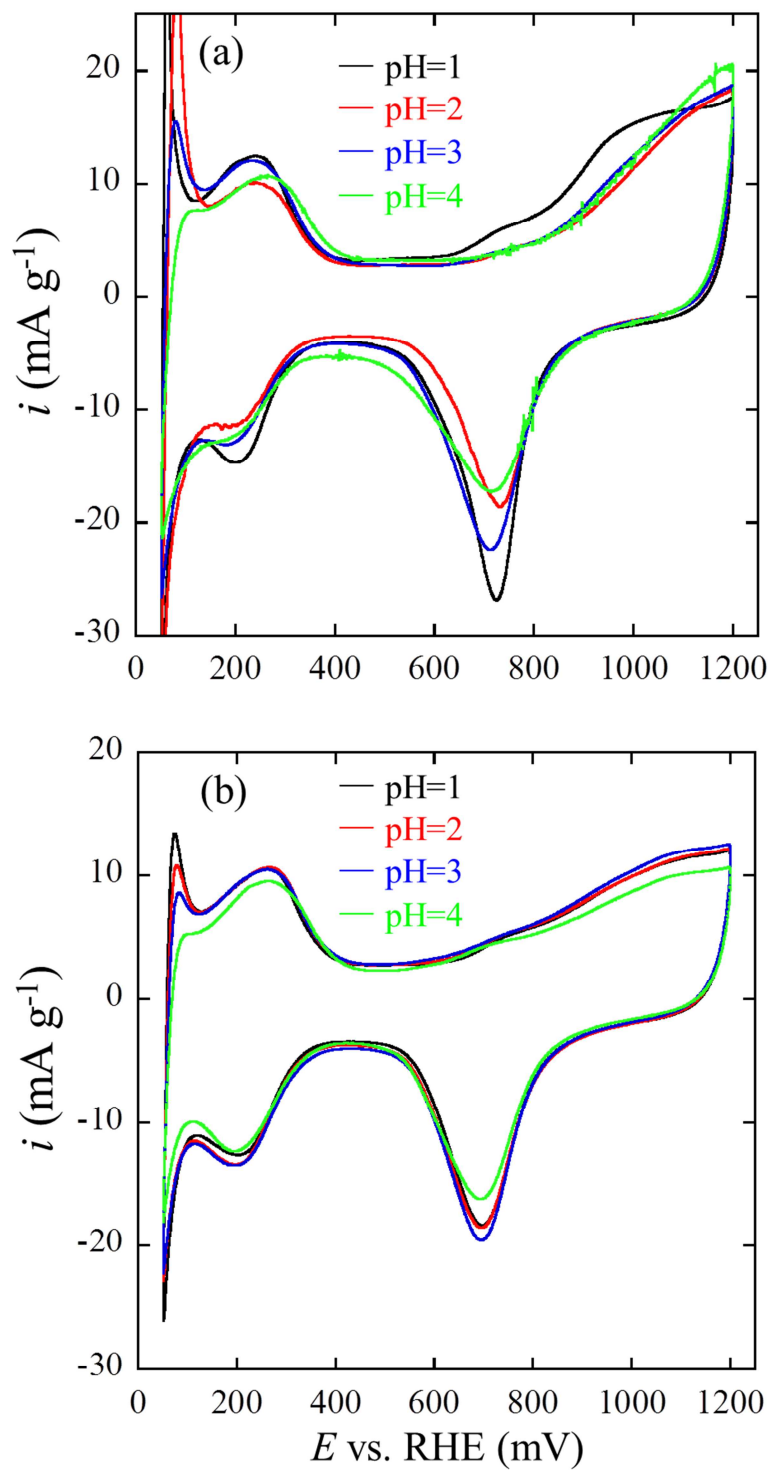


Figure 5-5. CVs for (a) Pd/CB and (b) SiO₂/Pd/CB in aqueous solution of various pH. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

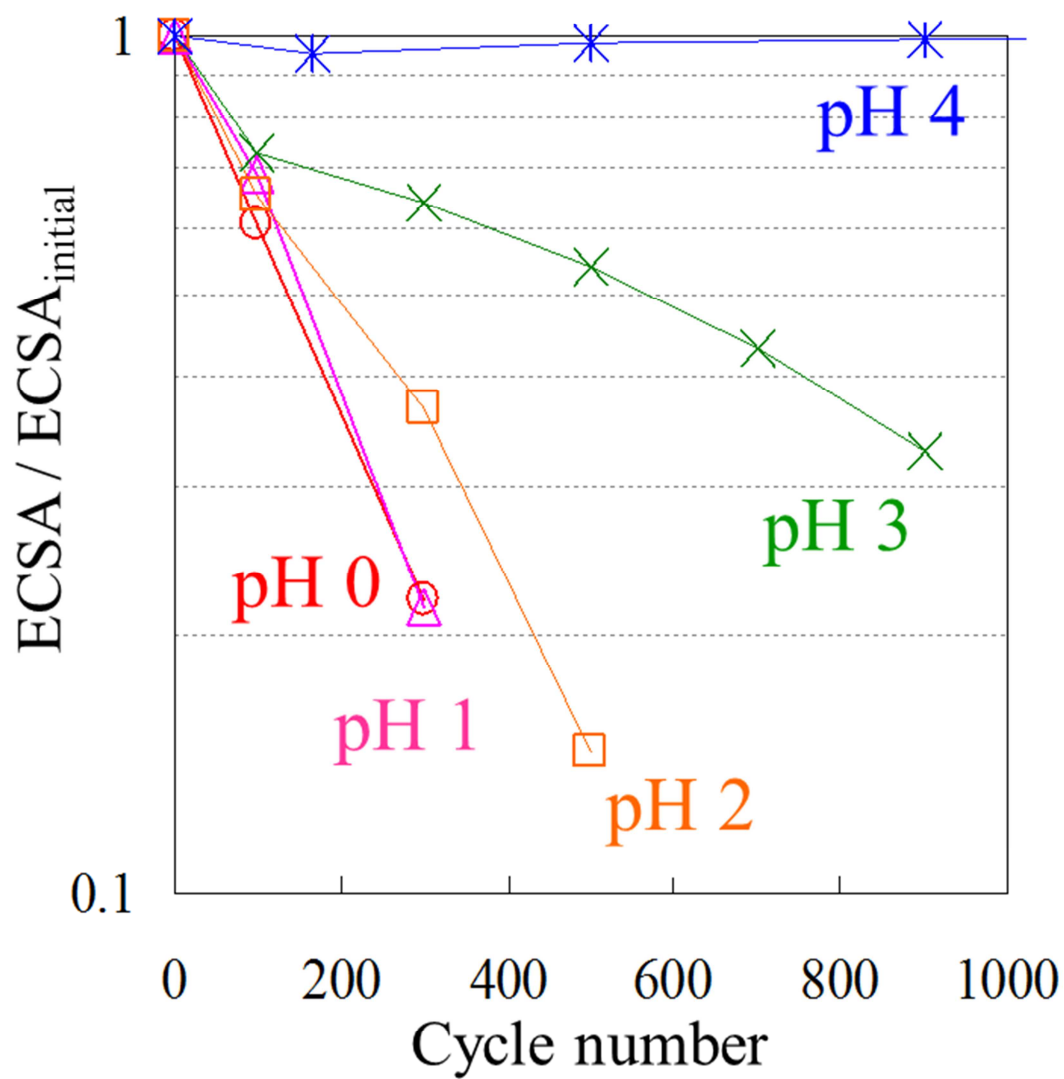


Figure 5-6. Change of ECSAs for Pd/CB during potential cycles in He saturated aqueous solution of various pH. The values of ECSAs are normalized by the initial values (ECSA_{initial}).

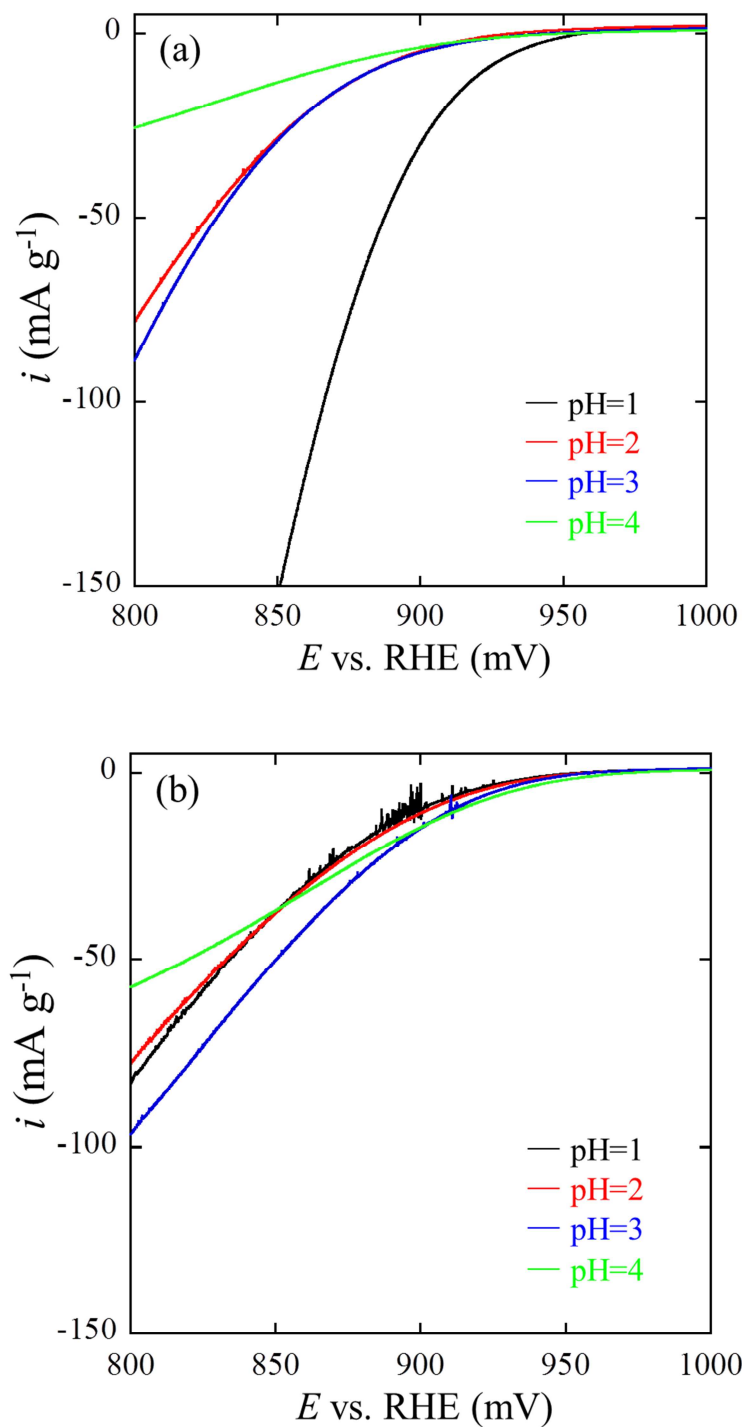


Figure 5-7. LSVs for (a)Pd/CB and (b)SiO₂/Pd/CB in O₂ saturated aqueous solution of various pH in the potential region where the currents could be considered almost dominated by ORR kinetics. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 1 mV s⁻¹ (positive scan), rotation rate: 2500 rpm.

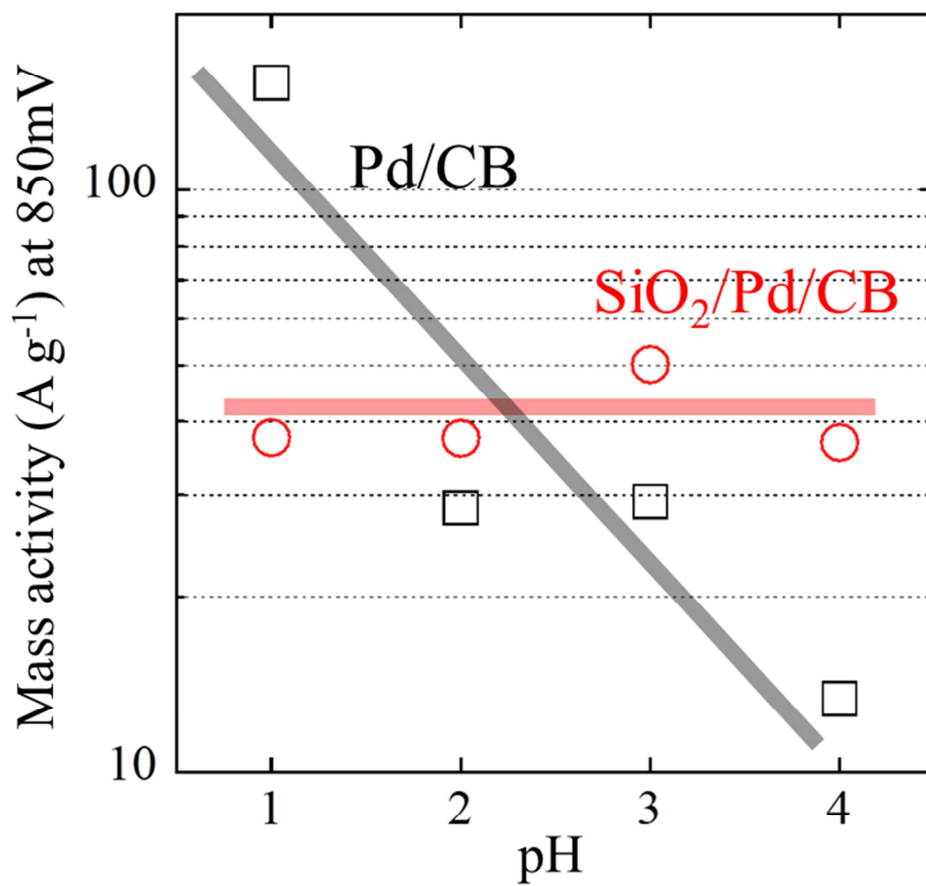


Figure 5-8. Correlations between pH and mass activity for Pd/CB and SiO₂/Pd/CB.

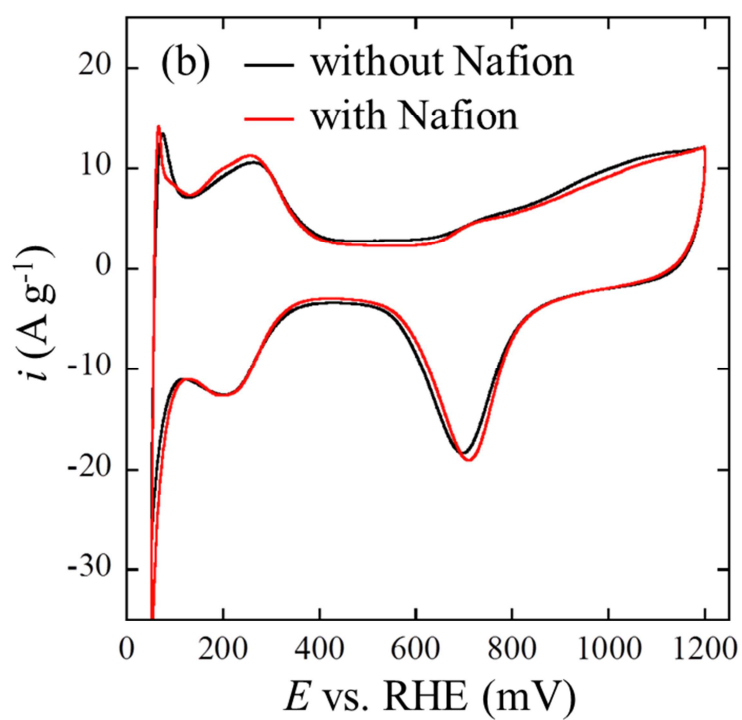
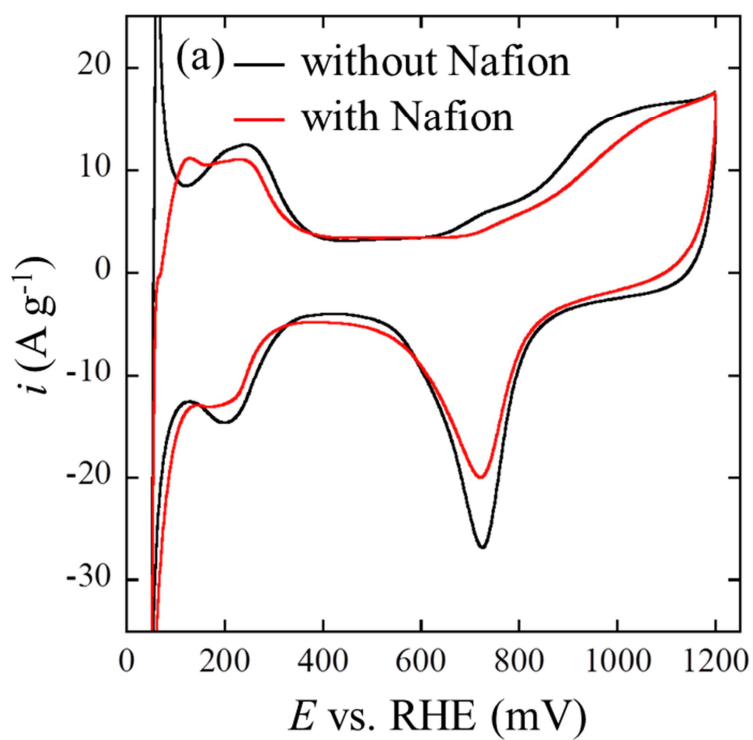


Figure 5-9. CVs for (a) Pd/CB and (b) SiO₂/Pd/CB in He saturated 0.1M HClO₄ aqueous solution with and without Nafion. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

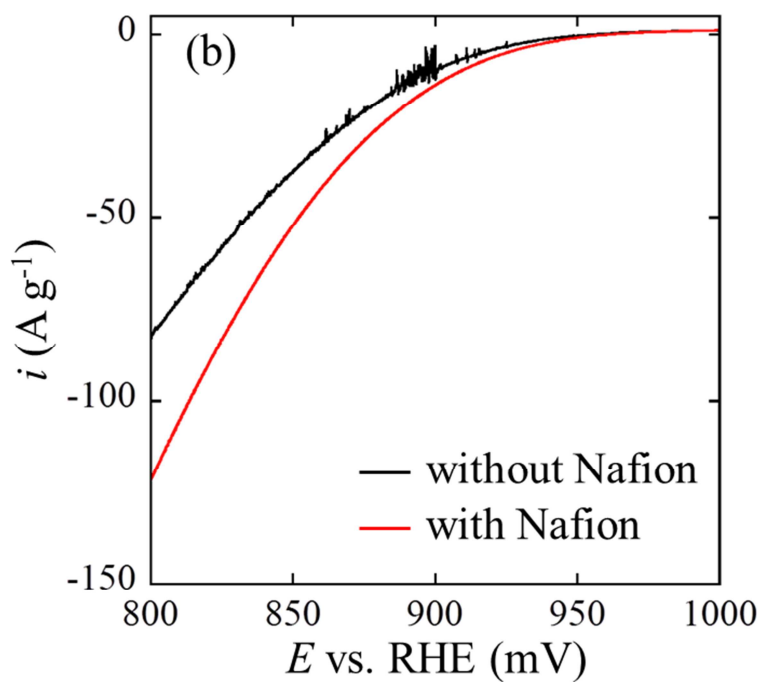
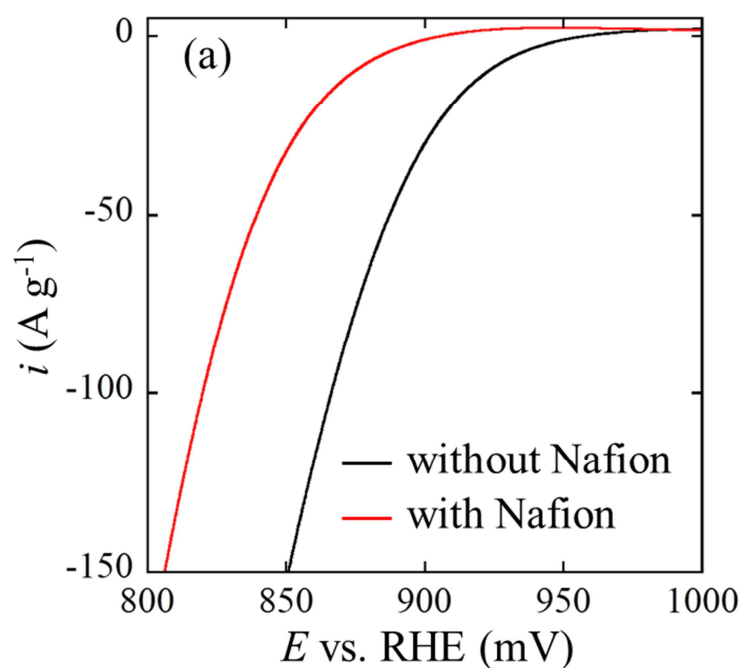


Figure 5-10. LSVs for (a) Pd/CB and (b) SiO₂/Pd/CB in O₂ saturated 0.1M HClO₄ aqueous solution condition with and without Nafion in the potential region where the currents could be considered almost dominated by ORR kinetics. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 1 mV s⁻¹ (positive scan), rotation rate: 2500 rpm.

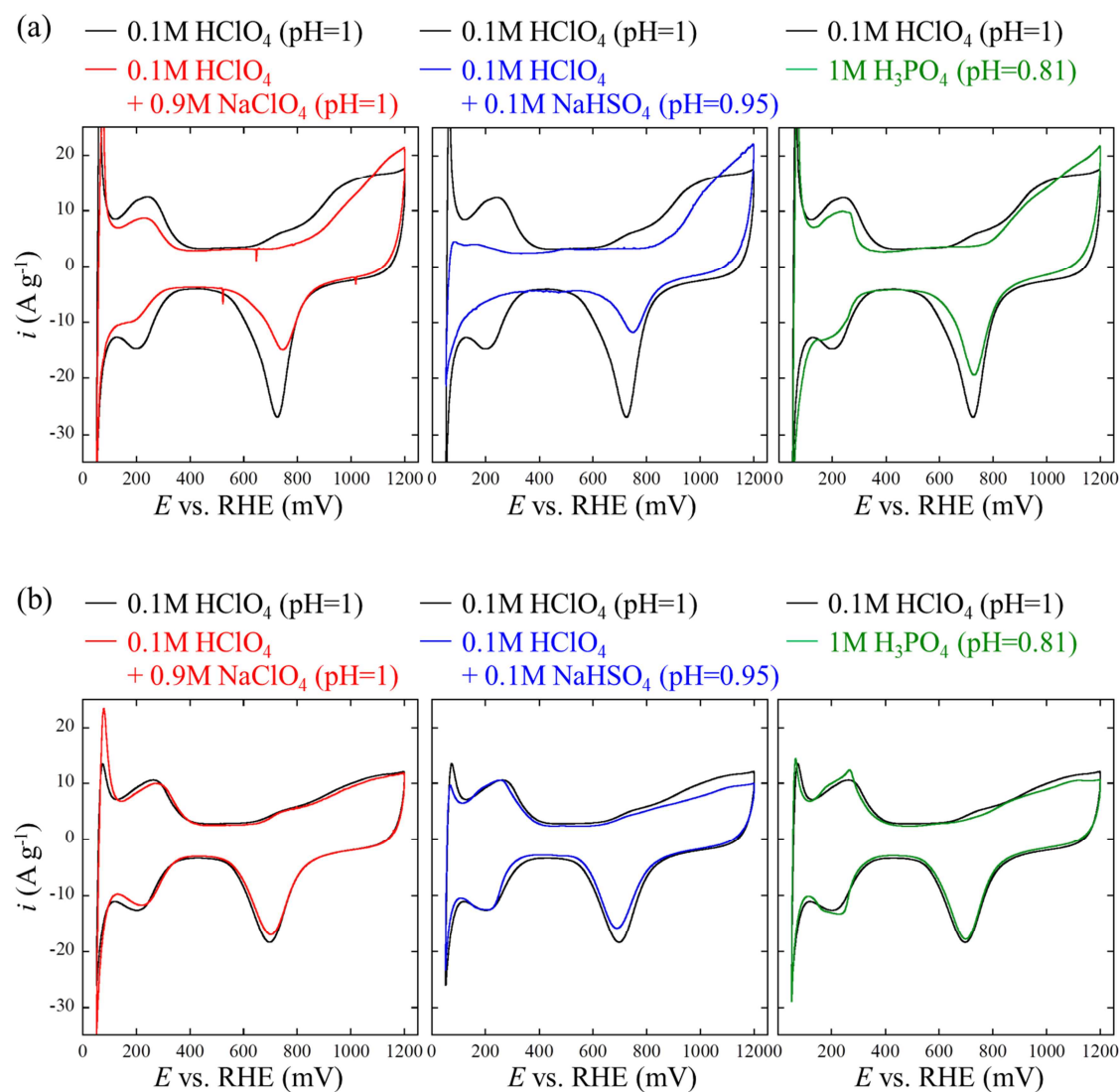


Figure 5-11. CVs for (a) Pd/CB and (b) SiO₂/Pd/CB in aqueous solution containing various anion species. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

- 0.1M HClO₄ (pH=1)
- 0.1M HClO₄ + 0.9M NaClO₄ (pH=1)
- 0.1M HClO₄ + 0.1M NaHSO₄ (pH=0.95)
- 1M H₃PO₄ (pH=0.81)

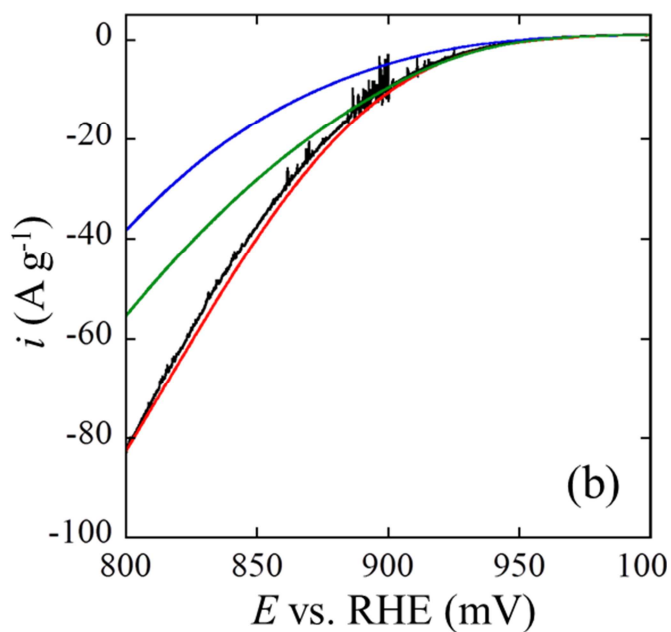
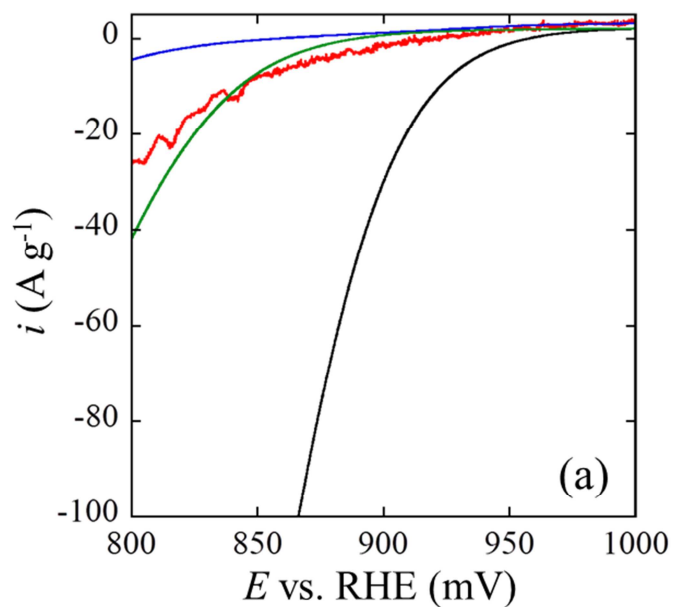


Figure 5-12. LSVs for (a) Pd/CB and (b) SiO₂/Pd/CB in O₂ saturated aqueous solution containing various anion species. in the potential region where the currents could be considered almost dominated by ORR kinetics. The current values are normalized by Pd weight loaded on the working electrode. Scan rate: 1 mV s⁻¹ (positive scan), rotation rate: 2500 rpm.

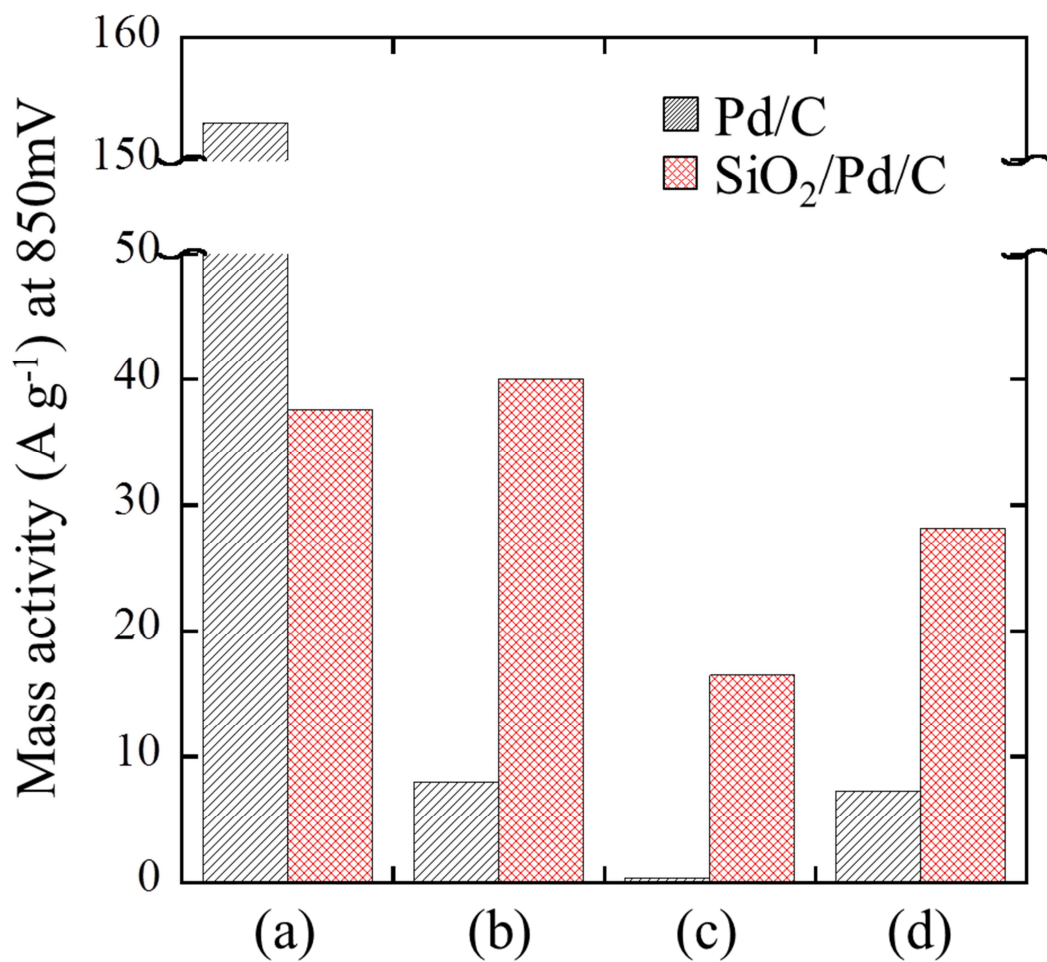


Figure 5-13. Mass activity at 850 mV for Pd/CB and SiO₂/Pd/CB in (a) 0.1 M HClO₄, (b) 0.1 M HClO₄ + 0.9 M NaClO₄, (c) 0.1 M HClO₄ + 0.1 M NaHSO₄, and (d) 1 M H₃PO₄ aqueous solution.

第5章参考文献

1. A. Yamaguchi, M. Namekawa, T. Kamijo, T. Itoh, and N. Teramae, *Anal. Chem.*, **83**, 2939 (2011).
2. M. Arenz, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9813 (2003).
3. S. Chen and M. Schell, *J. Electroanal. Chem.*, **504**, 78 (2001).
4. V. Climent, N. M. Marković, and P. N. Ross, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 3116 (2000).
5. M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, and A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, **53**, 7583 (2008).
6. J. Horkans, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **209**, 371 (1986).
7. N. Hoshi, M. Kuroda, and Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.*, **521**, 155 (2002).
8. N. Hoshi, M. Kuroda, O. Koga, and Y. Hori, *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 9107 (2002).
9. M. Shao, *J. Power Sources*, **196**, 2433 (2011).
10. M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, and R. R. Adzic, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **22**, 10409 (2006).
11. T. Solomun, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **217**, 435 (1987).
12. T. Solomun, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **255**, 163 (1988).
13. T. Solomun, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **302**, 31 (1991).
14. M. Tian, N. Kanavillil, L. Davey, K. T. Leung, H. Schraft, and A. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **611**, 133 (2007).
15. B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, and J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **497**, 125 (2001).
16. P. W. Faguy, N. S. Marinković, and R. R. Adžić, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **12**, 243 (1996).
17. P. W. Faguy, N. Markovic, R. R. Adzic, C. A. Fierro, and E. B. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **289**, 245 (1990).
18. P. W. Faguy, N. Markovic, and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1638 (1993).
19. A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, and R. Vogel, *Surf. Sci.*, **324**, L343 (1995).
20. A. M. Funtikov, U. Stimming, and R. Vogel, *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 147 (1997).
21. M. E. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P. S. Zelenay, and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*,

- 348**, 451 (1993).
22. J. T. Glass, G. L. Cahen, and G. E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 656 (1989).
 23. Q. He, B. Shyam, M. Nishijima, D. Ramaker, and S. Mukerjee, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 4877 (2013).
 24. Q. He, X. Yang, W. Chen, S. Mukerjee, B. Koel, and S. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12544 (2010).
 25. E. Herrero, J. Mostany, J. M. Feliu, and J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **534**, 79 (2002).
 26. S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, and C. Roth, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 6210 (2013).
 27. K. Kunimatsu, H. Uchida, M. Osawa, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **587**, 299 (2006).
 28. N. Markovic and P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 499 (1992).
 29. H. Ogasawara, Y. Sawatari, J. Inukai, and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, **358**, 337 (1993).
 30. J. Omura, H. Yano, M. Watanabe, and H. Uchida, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **27**, 6464 (2011).
 31. J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, and J. Clavilier, *Electrochim. Acta*, **39**, 1519 (1994).
 32. M. C. Santos, D. W. Miwa, and S. A. S. Machado, *Electrochem. Commun.*, **2**, 692 (2000).
 33. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 41 (2001).
 34. Y. Shingaya and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 299 (1999).
 35. M. Teliska, V. S. Murthi, S. Mukerjee, and D. E. Ramaker, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 9267 (2007).
 36. S. Thomas, Y. E. Sung, H. S. Kim, and A. Wieckowski, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 11726 (1996).
 37. J. X. Wang, N. M. Markovic, and R. R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 4127 (2004).
 38. A. Zolfaghari and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **422**, 1 (1997).
 39. A. Zolfaghari and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 11 (1997).
 40. M. Ahmed, D. Morgan, G. A. Attard, E. Wright, D. Thompsett, and J. Sharman, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 17020 (2011).
 41. Y. Ayato, K. Kunimatsu, M. Osawa, and T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A203 (2006).
 42. A. Ohma, K. Fushinobu, and K. Okazaki, *Electrochim. Acta*, **55**, 8829 (2010).
 43. A. Parthasarathy, C. R. Martin, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 916 (1991).
 44. H. Yano, E. Higuchi, H. Uchida, and M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*,

110, 16544 (2006).

45. H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, and A. Wieckowski, *PCCP*, **8**, 4932 (2006).

第 6 章

総括及び今後の展望

本論文では、PEFC用非白金カソード触媒の開発を目指し、パイロクロア型酸化物 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ とシリカ被覆電極触媒の二つの材料系について研究を行った。各々に関して、総括及び今後の展望を述べる。

① パイロクロア型酸化物 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$

パイロクロア型酸化物 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ に関して、ORR活性向上の指針を得るため、構造的・化学的物性と反応場の環境とORR活性の関係を解析し、ORR活性点やORRメカニズム、律速過程を解明することを目的とした。具体的には、触媒作製時の熱処理温度を変えることで種々の酸素空孔量を有する $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ を作製し、ORR活性と電気化学的レドックス特性を、酸性及びアルカリ性の水溶液中で評価した。また、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ への吸着水がORR活性に与える影響を検証するため、種々の相対湿度条件下で単セル試験を行った。得られた主な知見は以下の通りである。

電解質pHによらず酸素空孔量とORR比活性に正の相関が見られ、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ におけるORR活性点が表面酸素空孔であることが示唆された。また、ORR活性とCVにおけるレドックス電荷量にリニアな相関が見られたことから、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気化学的レドックスに関与するサイトが同時にORR活性点となっていることが示唆された。さらに、CVにおける電気化学的レドックス電荷量から見積もられた $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素吸着表面積は、窒素吸着試験から見積もられた触媒表面積を大幅に上回ったことから、top-surfaceだけでなくsub-surfaceも $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気化学的レドックスやORRに関与していることが示唆された。塩基性水溶液中における $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ のORR活性は酸性水溶液中の約40倍であり、比活性は市販Pt/Cに近い値となった。

単セル試験において、相対湿度100%条件ではOCVが0.90 Vだったのに対し、ドライ条件では1.14 Vと市販Pt/Cを上回る非常に高い開回路電圧を示した。また、供給ガスの湿度が低いほど、触媒のORR活性が支配的な低電流密度領域におけるセル電圧も高かった。また、供給ガスの湿度が低いほど、触媒のORR活性が支配的な低電流密度領域におけるセル電圧も高かった。すなわち、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ はドライ条件では非常に高いORR活性を示すが、高湿度環境下においてはORR活性が著しく抑制されることが示された。水蒸気吸着試験の結果、P $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粒子表面は、高湿度環境下(95% R.H.以上)においては、約10層の水分子が吸着することがわかった。ORRのためには、酸素分子は酸素空孔に強く吸着した水分子と置換する形で活性点(酸素空孔)に吸着する必要があり、この過程が律速過程の一つであると考えられた。

以上を踏まえ、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ のORR活性向上へ向けた今後の展望を述べる。

ORR活性上のためには、比表面積の増大、表面積あたりの活性点密度の増大、活性点当たりの反応速度の増大の3つアプローチが考えられる。本研究では、熱処理温度が高いほど

表面積あたりの活性点(酸素空孔)が増大するものの比表面積が低下するというトレードオフがあったが、これは本研究における $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ の作製方法に固有の問題であり、出発物質や熱処理時の雰囲気(酸素濃度)を最適化することで解決可能であると考えられる。本質的には、表面積あたりの活性点密度(酸素空孔量)の最大値は金属組成によって平衡論的に決まる。第三金属の添加など、平衡論的に酸素空孔リッチな組成にすることで、さらなる活性点密度の増大が期待できる。第3章で得られた吸着水の影響に関する知見は、活性点あたりの反応速度の向上について新しい重要な示唆を与えるものとする。すなわち、吸着水によるORR阻害を緩和することで、大幅な活性向上が期待できる。例えば表面を疎水的な官能基で修飾することなどが考えられる。その他、塩基性水溶液における高活性の要因を解明することで活性点あたりの反応速度向上のための示唆が得られることが期待され、in-situでの吸着種解析など、ORR素反応のさらに詳細な解析が今後の重要課題と考える。

② シリカ被覆電極触媒

非白金触媒の耐久性向上のため、触媒粒子を数nmのシリカ層で被覆したシリカ被覆電極触媒の検討を行った。具体的には、パラジウム担持カーボンブラックをシリカ層で被覆し($\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$)、単セル試験においてシリカ被覆が耐久性と発電性能に与える効果について検証した。また、RDEを用いてシリカ被覆が耐久性と触媒のORR活性に与える効果の原理について検証を行った。得られた主な知見は以下の通りである。

$\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ は、MEAの単セル試験において市販Pt/CBを上回る極めて高い電位サイクル耐久性を示した。すなわち、過酷なPEFCカソード環境下において、Pd種の溶解、拡散がシリカ層によって著しく抑制されることが示された。また、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ を用いたMEAは、初期においても、全電流密度域($\sim 1 \text{ A cm}^{-2}$)でPd/CBを用いたMEAより高い発電性能を示した。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ はPd/CBよりも高いORR活性を示し、かつ、実用上求められる高い電流密度領域においても、シリカ被覆による電子伝導、プロトン伝導、酸素拡散の阻害に起因する発電性能の低下がほとんどないことがわかった。

RDEを用いて、Pd/CBと $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ のORR活性のpH依存性(pH 1-4)を調べた結果、Pd/CBはpHが高いほどほぼ単調に活性が低下したのに対し、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ はpHに依らずほぼ一定の活性を示した。このことから、外部pHの変化に対してシリカ層内ではpH変化が大幅に緩和されることが示唆された。MEAにおいては、強酸性のアイオノマーに対してシリカ層内のpHが比較的高く維持され、これが高耐久化の要因であったと考えられた。また、各種アニオン共存下においてPd/CBと $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ のORR活性を調べた結果、Pd/CBはアニオン特異吸着による被毒が著しく、アニオン種の存在によって活性が大幅に低下したのに対し、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ ではその影響が大幅に抑制されることがわかった。また、Pd/CBはNafionによっても大幅に活性が低下したが、 $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{CB}$ ではNafion存在下でも活性は低下せず、Pd/CBよりも高い活性を示した。このことから、シリカ被覆によってアニオン特異吸着が大幅に抑制されることが示唆された。MEAにおいては、アイオノマー(Nafion)のスルホン酸基による

吸着被毒の影響がシリカ被覆によって抑制され、これが高活性化の要因であったと考えられた。

以上を踏まえ、シリカ被覆電極触媒についての今後の展望を述べる。

本研究により、シリカ被覆技術は、セルの発電性能を犠牲にすることなく、PEFCカソード環境下において本来不安定な金属種を安定化させる、極めて実用的な技術であることが示され、非白金触媒開発の可能性を広げる新たなコンセプトが確立された。SiO₂/Pd/CBのORR活性はPd/CBよりは高いものの白金と比較すると十分とは言えないが、パラジウム触媒に関する既往の研究で示されている通り、合金化によって白金並のORR活性も十分に期待できる。ただし、より卑な金属種を安定化させるためにはさらなる改良が必要と考えられる。シリカ被覆による高耐久化の要因として、強酸性のアイオノマーに対してシリカ層内のpHが比較的高く維持されたことが示唆されたが、想定されるシリカ層内pH(3-4程度)では、AgやCuなどの金属種の場合、高電位においては腐食してしまうと予想される。これらの金属種を安定化させるためには、シリカ層内をより高いpHにする必要がある。また、Pd/CB、Pb₂Ru₂O_{7.8}を含めて多くの非白金触媒について、塩基性雰囲気の方が高いORR活性を示すことがわかっている。よって、もしシリカ層内を塩基性雰囲気(pH > 7)にすることができれば、耐久性だけでなくORR活性もさらに向上することが期待できる。具体的な手法としてはシリカ層内を塩基性の官能基で修飾することなどが考えられる。

本研究ではシリカ被覆の目的は耐久性向上にあったが、アニオン特異吸着を抑制するというシリカ被覆の特性を活かして、例えばリン酸型燃料電池のようなアニオン特異吸着によるORR活性低下が課題となっている系への適用も期待できる。

まとめると、シリカ被覆の本質は電極反応場の雰囲気制御である。従来は電解質がすなわち電極反応場であったのが、シリカ被覆によって電極反応場の雰囲気を独立的に制御することができる。将来的には、PEFCのみならず、あらゆる電気化学デバイスにとってシリカ被覆技術は課題解決のための有効な手段になる可能性を秘めている。

発表論文リスト

<主要投稿論文>

- 1) Keitato. Fujii, Yasushi. Sato, Satoko. Takase, and Youichi. Shimizu
J. Electrochem.Soc., 162, F129-F135 (2015)
“Effects of Oxygen Vacancies and Reaction Conditions on Oxygen Reduction Reaction on Pyrochlore-Type Lead-Ruthenium Oxide”
- 2) Keitato. Fujii, Mizuki. Ito, Yasushi. Sato, Sakae. Takenaka, and Masahiro. Kishida,
J. Power Sources, 279, 100-106 (2015)
“Performance and durability of carbon black-supported Pd catalyst covered with silica layers in membrane-electrode assemblies of proton exchange membrane fuel cells”

<その他投稿論文>

- 1) Hyangmi Jung, Keitaro Fujii, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi
J. Membr. Science, 373, 107-111 (2011)

<国際学会>

- 1) Keitaro. Fujii, Yasushi. Sato, Satoko. Takase, and Youichi. Shimizu
Electrochemical Society 219th meeting, Montreal (2011)
“Development and Application to PEFCs of Pyrochlore-Type Oxide Electrocatalyst for Oxygen Reduction”
- 2) Yasushi. Sato, Keitaro. Fujii, Mizuki. Ito, Sakae. Takenaka, and Masahiro. Kishida
Electrochemical Society 219nd meeting, Honolulu (2012)
“Investigation on MEA-performances of Highly Durable Silica-coated Pd/C Electrocatalysts”
- 3) Keitaro. Fujii, Mizuki. Ito, Yasushi. Sato, Sakae. Takenaka, and Masahiro. Kishida
Grand Renewable Energy 2014, Tokyo (2014)
“Investigation on MEA-performances of Highly Durable Silica-coated Pd/C Electrocatalysts”
(ポスター賞受賞)

<国内学会>

- 1) 藤井啓太郎、佐藤康司、萩原亮可、高瀬聡子、清水陽一
2010年電気化学秋季大会、神奈川 (2010)
“パイロクロア型酸化物系カソード触媒及びそれらを用いた MEA の開発”
- 2) 藤井啓太郎、伊藤瑞希、佐藤康司、竹中壮、岸田昌浩
第 53 回電池討論会、福岡 (2012)
“PEFC 用高耐久シリカ被覆 Pd/C 触媒の開発と MEA への応用”
- 3) 藤井啓太郎、佐藤康司、竹中壮
第 55 回電池討論会講演要旨集、京都 (2014)
“シリカ被覆による電極触媒へのアニオン吸着被毒抑制効果”

謝辞

本研究は、多くの方々のご支援のもとに行われました。ここに感謝の意を表します。

主査の横浜国立大学大学院工学府の光島重徳教授には、本論文作成と投稿論文作成など博士課程全般にわたり貴重なご指導、ご助言を賜りました。深く感謝いたします。

横浜国立大学大学院工学府の羽深等教授、奥山邦人教授、石原顕光教授、吉武英昭准教授、松澤幸一准教授には、お忙しい中審査をしていただき、本論文作成にあたって貴重なご助言を賜りました。深く感謝いたします。

九州工業大学大学院総合理工学研究科の清水陽一教授、高瀬聡子助教には、パイロクロア型酸化物に関する共同研究において、貴重なご指導、ご助言を賜りました。深く感謝いたします。

九州大学大学院工学研究院の岸田昌浩教授、竹中壮准教授には、シリカ被覆電極触媒に関する共同研究において、貴重なご指導、ご助言を賜りました。深く感謝いたします。

株式会社フルヤ金属様、特に佛坂裕泰様には、パイロクロア型酸化物の作製にあたって技術面で多大なサポートを賜りました。深く感謝いたします。

JX日鉱日石エネルギー株式会社(以下、JX)の濱田陽様、安斉巖様には、社会人博士課程進学という貴重な機会を与えていただき、また、在学中は仕事と学業が両立できるよう様々なご配慮を賜りました。深く感謝いたします。

JXの佐藤康司様には、入社以来、研究全般の指導者として多大なご支援を賜りました。いつも熱心にディスカッションをしていただき、かつ、自由に研究をさせていただきました。また、この度の社会人博士課程進学を最初に薦めていただきました。深く感謝いたします。

JXの大島伸司様には、社会人博士課程在籍にご理解をいただき、業務調整においてご配慮を賜りました。水野環樹様、伊藤瑞希様、三好康太様、ウィリーヤント・ウィジャヤ様、並びに池上芳様には、主に実験面で多大なサポートを賜りました。松岡孝司様には、主に投稿論文作成にあたって多くの貴重なご助言を賜りました。深く感謝いたします。

最後に、会社員であり学生であり夫である私を、物心両面で支え続けてくれた妻に心から感謝いたします。