

白金単結晶電極上の酸素還元反応と
白金酸化物形成量の相関に関する研究

2015年1月

千葉大学大学院工学研究科

共生応用化学専攻 共生応用化学コース

田中 裕行

(千葉大学審査学位論文)

白金単結晶電極上の酸素還元反応と
白金酸化物形成量の相関に関する研究

2015年1月

千葉大学大学院工学研究科

共生応用化学専攻 共生応用化学コース

田中 裕行

目次

第1章 概要	1
第2章 序論	4
2.1. 背景	5
2.2. 燃料電池の概要	11
2.3. 固体高分子形燃料電池の構造と発電特性	15
2.4. 自動車用固体高分子形燃料電池の課題と開発動向	19
2.5. 固体高分子形燃料電池電極触媒の酸素還元活性 向上に向けた課題	26
2.6. 現象解明のためのモデル電極	34
2.7. 本研究の目的	39
第3章 実験方法	40
3.1. 測定準備	41
3.2. 白金単結晶電極の作製	43
3.3. 白金単結晶電極を用いた電気化学計測	50
3.4. 白金単結晶電極を用いた赤外反射吸収分光法	55
第4章 白金単結晶基本指数面上における白金酸化物 形成量の ORR 活性に及ぼす影響	58
4.1. 単結晶面の確認	59
4.2. ORR 活性の電位走査方向依存性	61
4.3. 酸化物形成量と ORR 活性の相関	64
4.4. まとめ	74

第 5 章 赤外分光法を用いた白金酸化物の観測	75
5.1 単結晶面の確認	76
5.2 PtOH 形成過程、PtOH 形成量と ORR 活性の相関	79
5.3 まとめ	87
第 6 章 結論	88
参考文献	91
謝辞	97

第 1 章

概 要

燃料電池はエネルギー変換効率の高い発電装置であり、発電中の二酸化炭素排出量がゼロであることから、様々な用途への利用が期待されている。そのなかでも、高分子形燃料電池（PEFC）は、次世代の自動車用動力源として注目されている。しかし、その実用化には解決すべき課題が多く残されている。なかでも、電極触媒中の白金使用量低減が非常に重要である。この白金使用量低減のためには、空気極の酸素還元反応(ORR)に対する触媒活性の向上が必要であり、触媒活性を向上させるためには触媒活性支配因子と ORR 活性の相関を明確にすることが重要となる。そこで、本研究では活性支配因子の一つである白金酸化物の形成に着目し、ORR に及ぼす影響並びに酸化物形成過程を把握することで、白金酸化物形成量と ORR 活性の相関の解明を目的とした。

白金酸化物と ORR 活性の相関を把握するため、本研究ではモデル電極として白金単結晶基本指数面を用いた。白金単結晶電極の電位を白金の酸化電位に保持し、その保持時間を変えることで表面の白金酸化物形成量を変化させ、酸化物で被覆した状態の白金単結晶電極の ORR 活性評価を実施した。その結果、酸化物形成後の ORR 活性は、酸化物が殆ど形成されていない状態に対し活性は低下するが、同じ酸化物形成条件下においては、各単結晶面の ORR 活性の序列は酸化物の有無に影響を受けず Pt(100)<Pt(111)<Pt(110)の序列となることが明らかとなった。さらに、長時間酸化電位に保持することにより、Pt(111)上でのみ還元されにくい酸化物が形成され、この還元されにくい酸化物により大きく ORR 活性が低下することが確認された。

次に、白金酸化物の一つである PtOH を赤外分光法によりその形成過程を観測し、ORR 活性との相関を検討した。その結果、PtOH 形成電位並びに PtOH 形成量は結晶面により異なり、酸化物形成挙動は白金の表面構造に依存しており、PtOH 形成電位は Pt(110)<Pt(100)<Pt(111)の順になっていることが明らかとなっ

た. また, ORR 活性の指標電位である 0.9 V における PtOH 形成量の序列は, Pt(110)<Pt(111)<Pt(100)の序列であった. この序列は, ORR 活性の序列と逆相関であることが分かった. このことから, 白金酸化物の一つである PtOH は ORR の阻害因子の一つであることが明らかとなった.

第 2 章

序 論

2.1 背景

国際連合の気候変動に関する政府間パネル（ICPP：Intergovernmental Panel on Climate Change）第4次報告書によると、二酸化炭素（CO₂）などの温室効果ガス（GHG：Greenhouse gas）のもたらす地球温暖化の影響で2020年代には発展途上国を中心に水不足の被害を受ける人口が数億人規模となり、洪水や熱波、感染症などの危険性が高まると指摘している[1]。このような危険性を避けるためには温室効果ガスの排出量を削減することが大きな課題である。Fig. 2.1は2004年時点のGHG排出量の分野別排出比率のグラフである[2]。このグラフは、運輸部門からのGHG排出量は全体の13.1%を占めていることを示している。

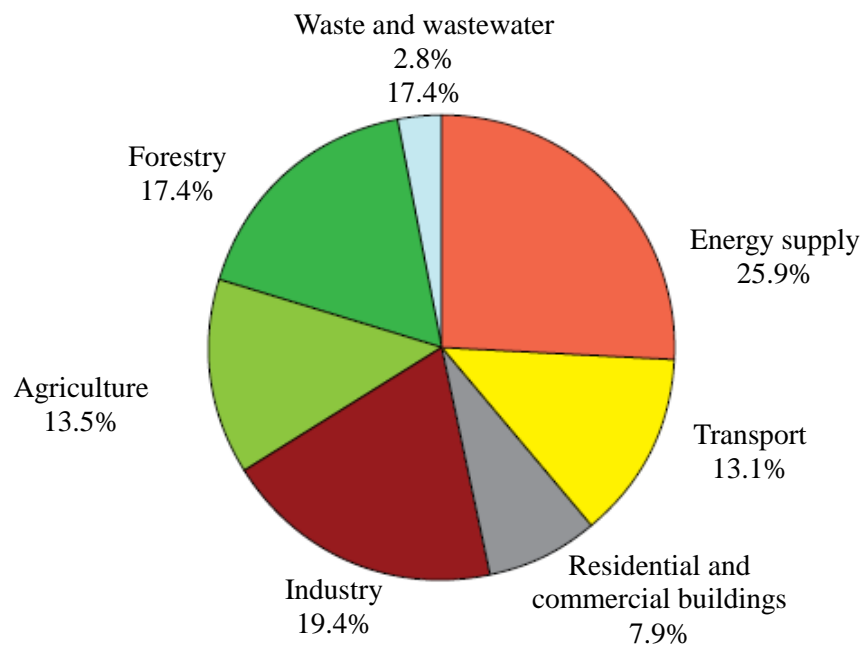


Fig. 2.1 Share of different sectors in total anthropogenic GHG emissions in 2004 in terms of CO₂-equivalent [2].

また、近年勢いを増している新興国の経済成長に伴い、Fig. 2.2に示すように

運輸部門における GHG の排出量の大幅な増加が予測されている[3]。ちなみに、燃料などを車両で消費する場合を Tank-To-Wheel (タンクから車輪まで)、生産・供給から車両供給までを Well-To-Tank (油井からタンクまで) と表現され、両者を合わせて Well-To-Wheel (油井から車輪まで) と表現される。

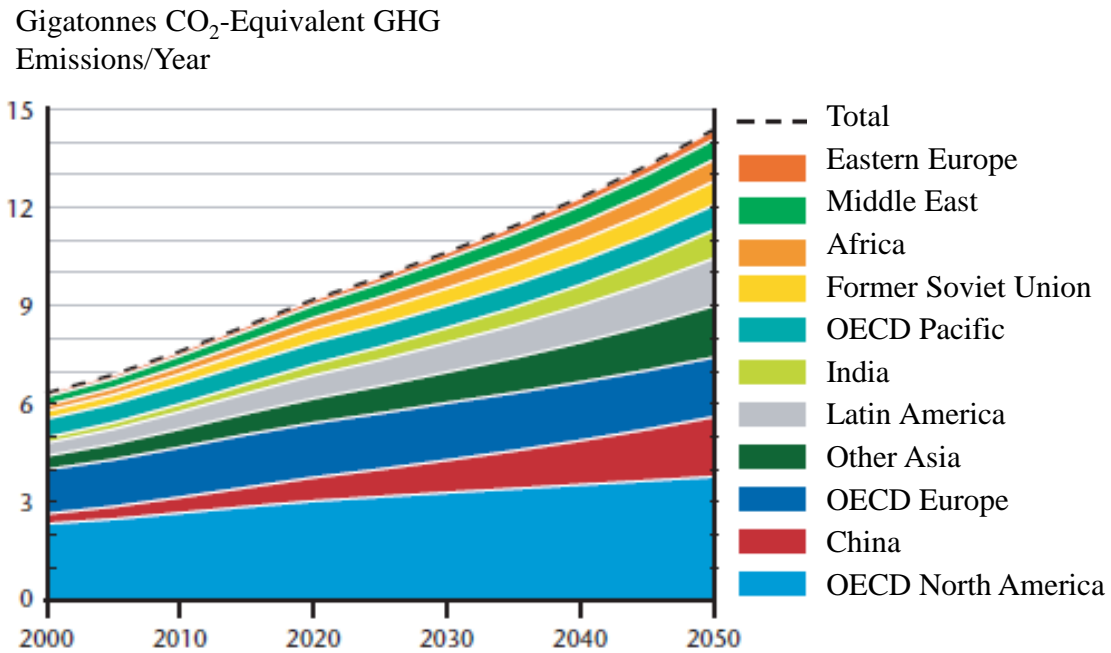


Fig. 2.2 Transport-related Well-To-Wheel CO₂ emissions by region [3].

国土交通省[4]によれば、運輸部門の GHG 排出量のうち道路交通が約 87% を占めるため、自動車から排出される GHG の削減が地球環境保護において非常に重要な課題である。この GHG 削減策には、自動車本体の技術的対策によるエンジンの高効率化に加え、交通の円滑化、物流の高効率化、公共交通機関の利用推進、運転者の意識改革などがあげられる。このような解決策のなかでも、自動車本体の技術的対策が最も重要であり、最も効果的であると考えられる。これまでも、高効率燃焼や摩擦損失低減によるエンジン効率の向上をはじめ、空気抵抗低減、車体の軽量化、変速機の効率向上など様々な技術改善により自動車

の燃料消費の高効率化が実施されてきた。また近年では、アイドリングストップ機能の搭載、エンジンのダウンサイジング、ハイブリッド車（HEV : Hybrid electric vehicle）やクリーンディーゼル車の開発、電気自動車の量産化などにより、自動車の燃料消費の高効率化が著しく進歩している。しかしながら、このような効率改善による排出 GHG の削減量よりも、自動車需要の増加に伴う排出 GHG の増加量の方が多いため、新たな駆動システム技術開発と GHG 排出が少ない、もしくは排出しない代替燃料利用技術の開発が期待されている。

Fig. 2.3 は、各種駆動システムと燃料の組み合わせごとに単位走行距離あたりの GHG 排出量を比較したグラフである[5]。GHG 排出量は、車両が消費する燃料の側面から捉えるだけでなく、燃料の生産・供給時に発生する GHG も含めて考える必要がある。

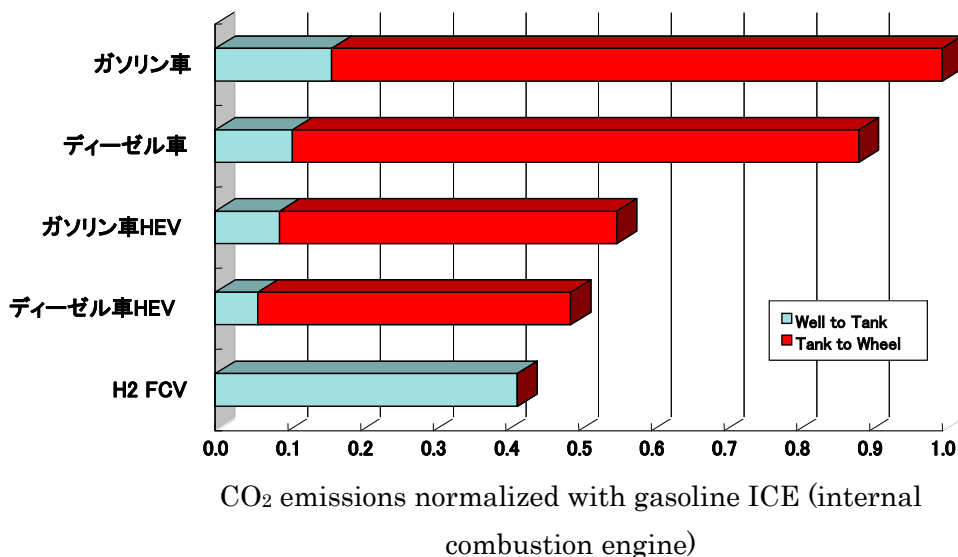


Fig. 2.3 Well-To-Wheel CO₂ emissions for various propulsion system combinations [5].

Fig. 2.3 によると、燃料にガソリンやディーゼルを内燃機関やハイブリッド車

と比較すると燃料電池自動車における Tank-To-Wheel の CO₂ 排出量が極めて少なくほぼゼロであることが分かる。一方、Well-To-Tank の CO₂ 排出量は他の駆動系と比較すると多くなっていることが分かる。運輸部門から排出される CO₂ 排出量を削減するためには、この Well-To-Tank での CO₂ 排出量削減は、燃料電池自動車に限らず重要な課題であるが、燃料電池自動車における Tank-To-Wheel での CO₂ 排出量がほぼゼロであることを考えると、燃料となる水素の精製方法を改良し、水素製造時の CO₂ 排出量を抑制することができれば、燃料電池自動車における Well-To-Wheel での CO₂ 排出量を大幅に低減可能であると考えられる。このことから水素を燃料とする燃料電池自動車（FCEV：Fuel Cell Electrical Vehicle）の実用化に対し、地球温暖化対策の観点から非常に高い期待が寄せられている。

また、燃料に水素を用いることは、エネルギー資源、つまり、化石燃料資源の枯渇という観点からも非常に有益である。2013年の世界人口は約71.6億人であり、2050年に95.5億人、2100年には108.5億人に達するという見通しがある[6]。世界全体の一次エネルギー消費量は石油換算で2006年には約128億トンであり、人口増加と経済成長に伴い、2030年には約170億トンにまで増加することが予測されている[7]。資源の乏しい日本においては一次エネルギー総供給の約9割を海外から輸入しているが、Fig. 2.4に示すように日本では一次エネルギーの約8割強を石油、石炭、天然ガスの化石資源が占めている[8]。

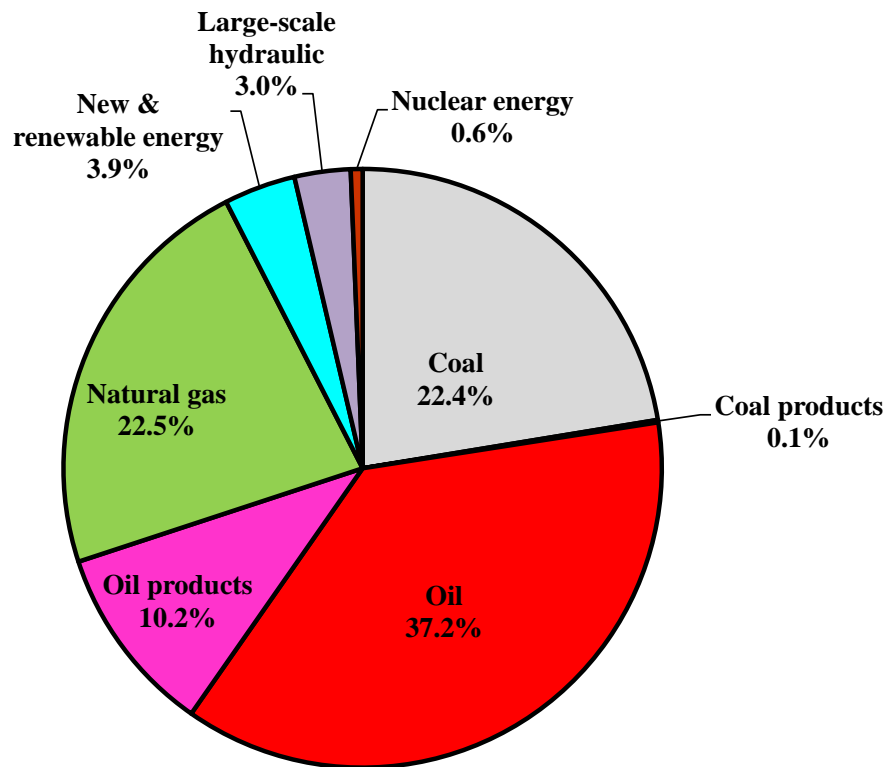


Fig. 2.4 Share of sources in total primary energy supply in Japan (FY2012) [7].

今後のエネルギー需要の増加により、化石燃料の中長期的な安定供給が懸念されており、化石燃料に代替される新たなエネルギーの安定供給が求められている。化石燃料の代替として原子力エネルギーの利用促進も考えられるが、この原子力エネルギーも化石燃料と同様に限りある資源である上に、運輸用燃料としての直接利用が困難であること、また、2011年に発生した東日本大震災時における原子力発電所事故で知られるように、原子力エネルギー利用に対する安全性も問われている。また、ほぼ無限に供給可能とみなせる太陽光や風力などの再生可能エネルギーを大幅に導入することが望ましいが、再生可能エネルギーは低密度[9]であり、かつ時間や季節による変動が大きいため、エネルギーを局所的に高密度で使用する現代社会においては利便性が低く、運輸用燃料と

して使用することが極めて困難である。そのため、高密度な二次エネルギーに変換することが必要であり、前述した水素はこのような二次エネルギーの有力候補である。

水素は、気体・液体・固体（金属水素化物）として、用途に応じた形態での貯蔵が可能であり、長距離輸送にも適し、自動車などの移動体用のエネルギー源としての利用が可能である。また、水素は他の燃料と比較しても単位重量あたりのエネルギーが大きく、燃焼生成物は生物や環境にやさしい水のみであるといった性質がある。特に水素は、電気化学システムにより電気エネルギーと直接相互に変換可能であるといった特長を有しているため、水素の製造・利用の両面で有用性を極めて高いものになっている。

以上のことから、水素エネルギーの導入により、地球温暖化の防止とエネルギーの安定供給が実現できることが期待できる。水素エネルギー社会の実現に向けては、水素の製造技術、輸送技術、貯蔵技術、利用技術それぞれの課題を克服する必要がある。特に水素利用技術の確立が短期的課題として鍵を握っており、その中心となる燃料電池には、後述するように様々な課題が残されている。

2.2 燃料電池の概要

燃料電池は、燃料の持つ化学エネルギーを、電気化学反応を利用することで直接電気エネルギーに変換する装置である。Fig. 2.5 は固体高分子型燃料電池（PEFC：polymer electrolyte fuel cell）の基本構成を示した図である。PEFCの基本構成単位は、電解質、それを挟んで相対する電極、電極に燃料及び酸化剤を供給するための供給流路が構成される。この構成単位は単セル（single cell）と呼ばれる。

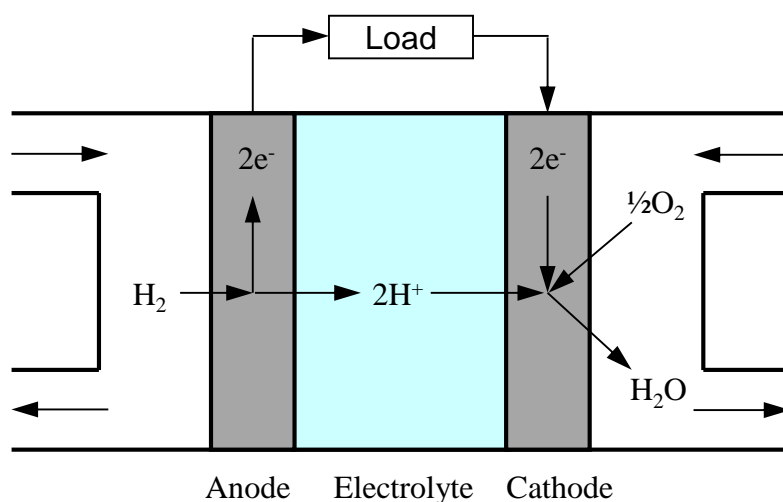
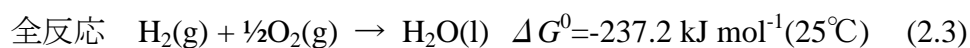
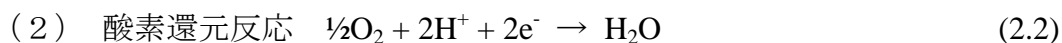
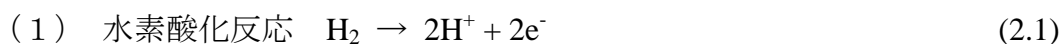


Fig. 2.5 Elementary unit of fuel cell (single cell of polymer electrolyte fuel cell).

燃料電池の基本作動原理は、例えば水素のような燃料の燃焼反応 ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) を、(1) 燃料（水素）の酸化反応、(2) 酸化剤（酸素）の還元反応に分離し、生じる電子を外部回路に導くことで電気エネルギーを取り出す電気化学反応である。すなわち以下のような反応式に表される。



全反応のギブス自由エネルギー変化 (ΔG^0) に相当するエネルギーが電気エネルギーに変換され、理論発電効率 ε は燃料 (水素) のもつ反応エンタルピー: ΔH^0 に対して変換される電気エネルギーの比率で定義され、(2.4)式で表される。

$$\varepsilon = \Delta G^0 / \Delta H^0 \quad (2.4)$$

(2.3)式に示す水素の燃焼反応は、25°Cにおいて $\Delta H^0 = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるので、 $\varepsilon = 83\%$ となり、このような高い理論発電効率が燃料電池の実用化に対して期待が高まっている一つの要因となっている。

燃料電池においては、酸化反応が進行する電極をアノード (Anode)、還元反応が進行する電極をカソード (Cathode) といい、両電極間の理論上の電位差 (理論起電力) U^0 は、

$$U^0 = -\Delta G^0 / nF \quad (2.5)$$

で表される。 n は反応電子数、 F はファラデー定数 (96485 C mol^{-1}) である。(2.3)式の反応においては、 U^0 は 1.229 V であるが、電極内部の抵抗、電解質膜の抵抗及び各部材の接触抵抗等により 1 V 以下に低下する。このようにセル一つ (単セル) では電圧が低く実用的ではないため、実用上は多数の単セルを複数積層したスタック (Stack) として使用する。

このような燃料電池は用いる電解質の種類により、アルカリ形燃料電池 (AFC : alkaline fuel cell)、熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC : molten carbonate fuel cell)、固体酸化物形燃料電池 (SOFC : solid oxide fuel cell)、りん酸形燃料電池 (PAFC : phosphoric acid fuel cell)、固体高分子形燃料電池 (PEFC : polymer electrolyte fuel cell) に分類される。Table 2.1 は近年研究開発が盛んな 4 種類のタイプの燃料電池 (PEFC, PAFC, MCFC, SOFC) の比較を示している。

Table 2.1 Comparison of fuel cell types.

	Polymer electrolyte fuel cell	Phosphoric acid fuel cell	Molten carbonate fuel cell	Solid oxide fuel cell
	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Polymer ion exchange membrane	Liquid phosphoric acid	Liquid molten carbonate salt	Perovskites (Ceramics)
Electrode	Carbon	Carbon	Ni, NiO	Perovskites, perovskites/metal cermet
Catalyst	Pt	Pt	Electrode material	Electrode material
Fuel	H ₂	H ₂	H ₂ , CO	H ₂
Oxidant	O ₂	O ₂	O ₂ , CO ₂	O ₂
Operating temperature	r.t.-100°C	190-200°C	600-700°C	700-1000°C
Efficiency	30-40	40-45	50-65	50-70

Table 2.1 より、燃料電池はその種類により用いる電解質や触媒、用いる燃料や作動温度、発電効率が異なっている。PAFC は様々なタイプの燃料電池のなかで研究開発が最も進んでおり、性能面ではほぼ実用段階に達していると言われている。しかしながら、電解質であるりん酸による腐食が起こるため、触媒としては安定な金属である白金を用いることが一般的であり、コスト低減が大きな課題としてあげられる。

MCFC は発電効率が高く、火力発電に代替する発電システムとして期待されており、MW 級の発電プラントの実用化試験が行われている。高温作動するため、電極での反応が進みやすく、白金のような高価な触媒が不要である。さらに、排出される高温の排ガスを有効に利用できることからエネルギー効率が高く、また炭化水素燃料や CO など様々な燃料が使用可能であるという利点もある。しかしながら、高温で熔融している炭酸熔融塩は腐食性が高いため、この熔融塩と接触している部材の劣化などの信頼性向上に対する課題が多く残されている。

SOFC も MCFC と同様に高温で作動するため、白金のような高価な金属を触媒に用いる必要がなく、様々な種類の燃料電池のなかでも最も高いエネルギー効率が期待できる。一方、高温作動のため、材料に要求される特性は厳しく、膨大な部品点数、SOFC に用いられている各部材の品質管理、SOFC をスタックにする際の難度、起動時間の長さ、建設コストの高さなどの課題があげられる。

PEFC は、プロトン電導性の高分子膜を電解質に用い、室温付近から 100℃ 付近と非常に低温で作動するため、起動時間が短い。さらに、電解質成分の飛散がなく、薄膜化も可能であり、触媒表面積の増加も比較的容易に可能であることから小型軽量化が可能である。また、液体材料を含まないため、振動に対しても非常に安定である。これらのことから、PEFC は携帯用電源や自動車、家庭用電源として多くの企業、大学、研究機関が研究開発を実施している。家庭用電源としてはエネファームが市場に投入され、近年販売数が大きく増加している。また、自動車産業界においても一部メーカーがリースによる市場投入を行っており、2015 年以降には燃料電池自動車の市販化が公表されている（2014 年 12 月にトヨタ自動車が販売を開始することを発表）。一方、PAFC 同様に触媒には高価な白金を使用しており、コスト低減が大きな課題である。さらに、自動車用途においては、起動と停止の繰り返し、頻繁に発生する出力変動に伴い、触媒を中心に電極内での劣化が進行しやすい環境にあり、耐久性・信頼性の改善も大きな課題となっている。

2.3 固体高分子形燃料電池の構造と発電特性

2.3.1 構造

PEFC スタックの構造は、高分子電解質膜の両側に触媒層が塗布された部材 (CCM: catalyst coated membrane) が2枚のガス拡散層 (GDL: gas diffusion layer) によって挟持された膜 - 電極接合体 (MEA: membrane electrode assembly) を、ガス供給のための流路が設けられたセパレータを介して積層することで構成される。

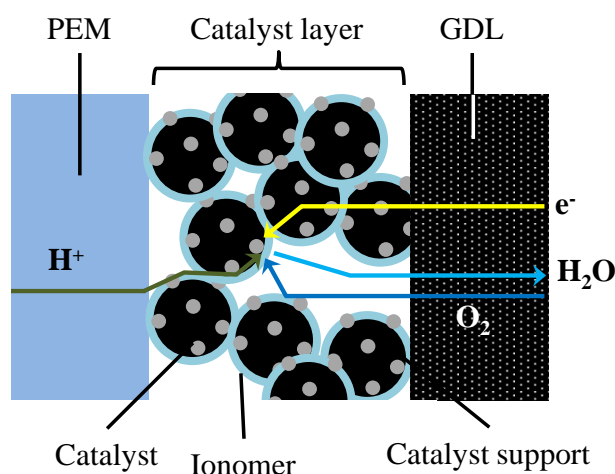


Fig. 2.6 Structure of cathode catalyst layer.

発電のための各反応は触媒層内にて進行し、アノードにおいては(2.1)式に示す水素酸化反応が進行し、カソードにおいては(2.2)式に示す酸素還元反応が進行する。これらの反応を効率的に進行させるためには触媒の表面積が大きく、かつ反応に必要な電子、反応物の移動経路、さらには反応生成物排出のための移動経路が確保されていることが必要である。そのため、PEFCの触媒層は Fig. 2.6 に示した模式図のように、電子電導性の高い高比表面積カーボン粒子を触媒担

体とし、その表面にナノメートルオーダーの触媒微粒子を高分散に担持した触媒担持カーボンと、プロトン電導性を確保するためのアイオノマー (ionomer)、反応ガス (水素, 酸素) や生成物 (水) の透過性を確保するための空孔を有する構造となっている。

2.3.2 発電特性

PEFC の発電特性は、Fig. 2.7 に示すような電流 - 電圧曲線で表される。燃料電池の理論起電力は前述したように約 1.229 V であるが、実際は内部抵抗などに起因する電圧低下要因により理論起電力には達しない。また、電流を高くするほど電圧は低下する。

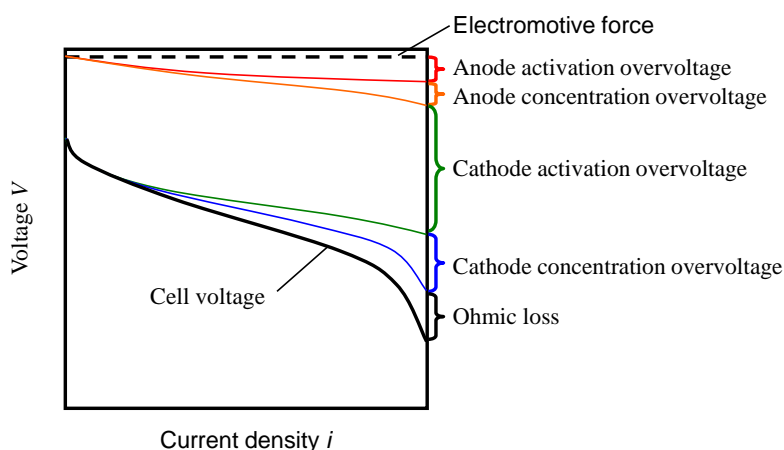


Fig. 2.7 Current-voltage relationships of fuel cell.

電気化学反応を平衡状態から外れた電流で進行させるとき、反応の活性化エネルギーはその反応速度に見合うように低下させる必要がある。電気化学反応の活性化エネルギーは電極電位に依存しているため、電極電位は平衡電位からずれる。このように電極電位が変化する現象を分極 (polarization) といい、その時の電位のずれを過電圧 (overvoltage, overpotential) という。特に、活性化エネ

ルギーの変化に必要な過電圧を活性化過電圧 (activation overvoltage, activation overpotential) といい、活性化過電圧の大小は主に使用する触媒の活性によって決まる。(2.1)式で示されているアノードにおける水素酸化反応は触媒に白金を用いた場合においては非常に早く進行するため、活性化過電圧は殆ど無視できる。燃料に CO が混入した場合には CO が触媒白金表面に強く吸着し、発電環境下では CO が脱離しないため著しく触媒能が低下し、活性化過電圧の増加に至ってしまう。これに対し(2.2)式で示されているカソードにおける酸素還元反応は触媒に白金を用いてもその反応は遅く、大きな活性化過電圧を示す。これが PEFC における最大の電圧低下要因である。

電気化学反応の進行によりその反応界面への反応物の供給が遅れた場合、反応界面における反応物濃度が低下する。電気化学反応における反応速度は他の化学反応と同様に反応物質の濃度に依存するため、反応物の濃度低下は反応速度低下の一因となる。従って、反応物濃度が低下してもある反応速度を維持するためには、活性化エネルギーを下げる必要が生じ、その結果電極電位が変化する。この際の過電圧を濃度過電圧 (concentration overvoltage, concentration overpotential) という。濃度過電圧は GDL における反応ガス (水素, 酸素) の拡散性や電気化学反応による生成水の排水性、触媒層内におけるガスの透過性が影響する。GDL の排水性が低いと、カソードで生成した水が GDL に蓄積し (フラディング, flooding), ガスの拡散を阻害することで濃度過電圧が上昇する現象が発生する。電流密度が高いほど反応生成水が多くなるため、このフラディング現象は電流密度が高いほど顕著に発生する。

前述した活性化過電圧, 濃度過電圧によって生じる抵抗を反応抵抗と呼ぶ。この反応抵抗は一定の抵抗値とはならず、オームの法則には従わない。

また、セル電圧を低下させる要因としては前述の反応抵抗の他、オーム抵抗

が挙げられる。オーム抵抗はオームの法則に従う抵抗であり、電圧低下は電流の大きさに比例する。電子だけでなくイオンも含め、荷電粒子の移動には駆動力として電位勾配が必要であるため、イオン伝導体である高分子電解質膜もオーム抵抗体であり、プロトン移動時には電位勾配が生じセル電圧低下の要因となる。オーム抵抗に起因する電圧低下はオーム損 (ohmic loss) と呼ばれる。

オーム損は高分子電解質膜に起因するだけでなく、燃料電池を構成する各種部材 (GDL, セパレータ, スタック両端に設けられる集電板などの電子伝導体) によっても引き起こされる。ただし、各種電子伝導部材のバルク抵抗は高分子電解質膜の抵抗よりもはるかに低いため、電圧低下に対する影響は極めて低い。一方、各種部材の界面で生じる接触抵抗はその大きさが無視できるほど低くない。従来セパレータにはカーボン材料が用いられてきたが、より高い強度、より薄い材料としてアルミのような金属材料を用いたセパレータの使用が主流になりつつあり、その際には金属セパレータ表面には腐食処理のための不動態皮膜処理が施され、この不動態皮膜の存在により接触抵抗が大きく増加することが懸念される。

その他の電圧低下要因としては燃料のクロスオーバーや電極間の電氣的な絶縁不良が挙げられ、これらは電流密度が低い状態での影響が大きい。

2.4 自動車用固体高分子形燃料電池の課題と開発動向

PEFC を自動車用の動力源として利用するためには、PEFC 本体はもちろん、燃料となる水素の貯蔵タンク、圧縮空気をスタックに供給するためのコンプレッサー、スタックの温度制御装置、供給ガスの過失装置などの補機類や、それらの制御方法からなる燃料電池システムの構築が必要であり、燃料電池システムとしての性能は補機類や制御系の性能が大きく影響を及ぼすため、これらの改良に向けた研究開発も PEFC 本体と同様に注力されている。

自動車用途に PEFC を用いるためには、PEFC スタックが自動車における居住性や積荷の積載性を損なわないことが求められる。つまり、自動車に搭載される PEFC スタックはその容積が十分に小さい（内燃機関のエンジンと同程度）必要がある。また、スタックを小さなサイズにしても、2 トン近い自動車を十分に発進・加速させるために十分な出力を提供する必要がある。つまり、単位容積当たりの出力である出力密度が高いことが必要不可欠である。2.3.2 で述べた発電特性は、出力密度を決定する重要な要因である。また、自動車は耐久消費財であり、比較的買い替えの頻度が高い日本においても、乗用車が新車登録されてから廃車手続きされるまでの平均使用年数は 12 年以上である[8]。つまり、このような長期間にわたる使用に耐えるための十分な耐久性が備わっていることも求められる。

このように PEFC の性能は、出力密度、耐久性に大別できるが、現時点では内燃機関の自動車と同等に普及できるレベルには到達していない。加えて本格的な普及に対しては、コストの低減も必須である。以下、出力密度向上、耐久性向上、コスト低減の観点から、課題と開発動向について述べる。

2.4.1 出力密度向上

PEFC の出力密度を向上させる手段としては、スタックの容積低下と出力、すなわち発電性能の向上に大別できる。スタックの容積は、セルピッチの低減、ガスマニホールドなど電極面以外の部分を縮小させるといった方策がとられてきた。特に、ガスマニホールドに関しては、これまでに大幅に縮小されてきており、過度の縮小は圧力損失の増加によるネット出力低下を引き起こしたり、燃料、酸化剤の各セルへの供給が不均一になる恐れがあることから、ほぼ限界に達しているといわれている。一方、セルピッチ低減に関しては、従来のカーボン材料のセパレータから金属セパレータへの変更が進んでいる。

発電特性の向上は、2.3.2 で述べたような各種部材の性能向上が有効である。このなかでもカソードにおける活性化過電圧の発電特性に及ぼす影響が大きい。カソードの触媒使用量、すなわち白金の使用量を増加させることでカソード過電圧を低減することが可能である。しかし、触媒使用量を増加させるとコストの増加につながるため、避けなければならない。従って、触媒単位質量当たりの触媒活性、すなわち質量活性 (mass activity) を向上させることが求められる。触媒活性は、ある決まった電位においてどれだけ電流が流れるかで示され、質量活性を $i_m(\text{A g}^{-1})$ で表すと、

$$i_m = i_s \times A_m \quad (2.6)$$

と表すことができる。(2.6)式において、 $i_s (\text{A m}^{-2})$ は触媒単位面積当たりの活性である面積比活性 (area specific activity)、 $A_m (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$ は触媒単位質量あたりの表面積である比表面積 (specific area) を示す。現在実用化されている触媒では、白金粒子を 2~3 nm 程度に微粒化することで高比表面積を実現している。一方、面積比活性を向上させる手段として、Pt と Co や Pt と Ni といった合金触媒がこれまでに開発されているが、合金化することで粒子径が白金粒子よりも大きく

なり，そのため比表面積が低下するため，飛躍的な質量活性向上は実現できていない．また，近年，反応に寄与しない粒子内部を他の金属（Pd，Au，あるいはNiなどの卑金属）に置き換えたコアシェル触媒（Core-Shell catalysts）などの開発が盛んに行われている．しかしながら，耐久性の確保や，量産化などといった課題が残っている．

2.4.2 耐久性向上

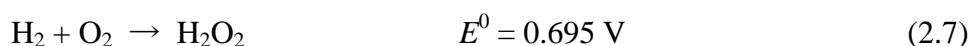
燃料電池において，耐久性に優れているということは，燃料電池発電を繰り返し，または，長時間行っても，その発電特性が低下しないということである．現状，燃料電池がその運転により発電特性が低下するという劣化現象は多く知られている[10]．発電特性の低下とは，Fig. 2.7 で示した各種の過電圧やオーム損が上昇することである．従って，燃料電池の耐久性を確保するということは，運転により引き起こされるこれらの過電圧及びオーム損の上昇を抑制することである．Table 2.2 に PEFC で発生する主な劣化現象を示す．

Table 2.2 Performance decay in PEFC.

Voltage loss	Degradation	Factor of degradation
Activation loss	Lowering of the surface area of catalyst	Dissolution of catalyst Agglomeration of catalyst Enlarging of catalyst
	Lowering of area specific activity	Particle size change Dissolution of alloying element
Concentration loss	Lowering of gas diffusibility	Structural change of GDL Corrosion of carbon support
	Lowering draining of GDL	The change of draining
Ohmic loss	Lowering proton conductivity	Lowering of ion exchange capacity of electrolyte membrane
	Increasing of contact resistance	Surface oxidation of separator
Crossover	Degradation of gas barrier of membrane	Thinning of membrane
Shortning	Lowergin shortning resistance	Hole formation of membrane

これらの劣化現象により各種過電圧やオーム損が上昇することで発電特性が低下する。これらの劣化現象を抑制するためには、劣化メカニズムを明確にし、それぞれに対し対策を施す必要がある。

電解質膜においては、その劣化は過酸化水素生成により生じるパーオキシラジカル ($\text{HO}_2\cdot$) による化学的な劣化[11, 12]や、Dry-Wet のサイクルによる機械的劣化が起こりうる。以下にラジカル生成機構[12]を示す。



(2.8)式中の M は系内に存在する不純物成分である。次に、Dry-Wet での劣化現

象について説明する．燃料電池は発電時には水を生成するため湿潤状態（Wet）となる．一方，停止時においては乾燥状態（Dry）となる．一般的に用いられている Nafion（Dupont 社）に代表される電解質膜は水を含むと膨潤する性質を有しており，Dry-Wet のサイクル時には電解質膜は膨潤 - 収縮を繰り返すため，電解質膜が機械的に破断されるという現象を引き起こす．

また，触媒に関しては，多くの劣化現象が観察されている．例えば，起動停止時や燃料不足時に起こる転極現象時に発生する担体カーボンの腐食，燃料ガス及び酸化剤ガスに含まれる不純物による触媒被毒，負荷変動による白金の溶解，合金触媒を使用した際には合金成分の溶出などが挙げられる．以下に担体カーボン腐食の詳細を説明する．起動停止に伴うカーボン腐食は，以下のように進行することが知られている[13]．燃料電池を一定時間停止状態とすることでアノード，カソード共に空気雰囲気となる．その後，燃料電池を起動すると，アノードには水素を，カソードには空気を供給する．起動直後において，アノードガス供給付近（Region A）は水素で満たされるが，アノードガス出口付近（Region B）では空気が残存している（Fig. 2.8）．

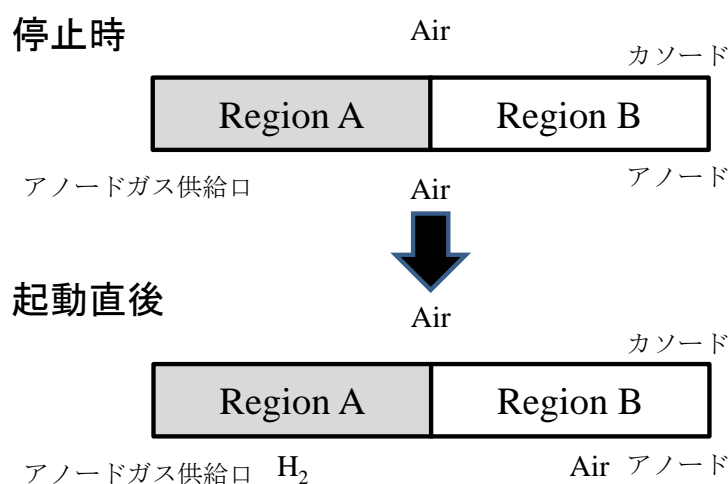


Fig. 2.8 Atmosphere change at start and stop of fuel cells.

起動直後において Region A, Region B では Fig. 2.9 に示すような反応が進行し、アノード出口付近に位置するカソードにてカーボンの腐食（酸化）反応が進行する。

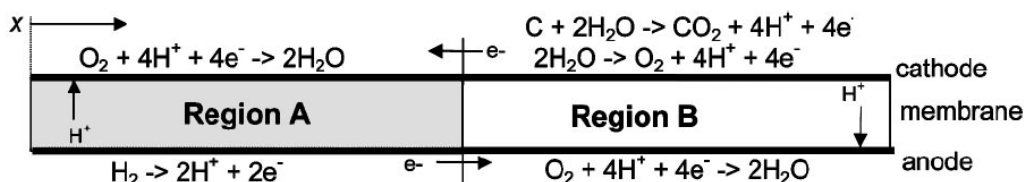


Fig. 2.9 Reaction of carbon corrosion [13].

また、燃料不足の状況に陥ると、アノードで生成する H^+ が不足することとなる。そのため、アノードにおいて H^+ を生成することが必要となり、アノード極では水素から H^+ を生成する反応 ((2.1)式) の他に(2.10)式や(2.11)式のような反応が進行することが考えられる。



(2.11)式の反応はカーボン担体の腐食反応に相当する。このように、担体カーボン腐食など一部はメカニズムが解明されており、すでに対策が講じられているものもある。しかしながら、耐久性の対策を講じたため、発電特性が低下してしまうことも起こりうる。さらには、未解明の現象も多く残っており、また、現象が解明されていたとしても必ずしも対策が講じられているとは限らない。

2.4.3 コスト低減

アメリカ合衆国エネルギー省 (United States Department of Energy, DOE) によると、2005年に約 $\$70 \text{ kW}^{-1}$ とされていた燃料電池のスタックコストを2013年時

点で約\$24 kW⁻¹にまで下げることができており，さらに 2020 年には\$20 kW⁻¹に下げること目標として掲げている[14]. 2013 年時点における年間生産量あたりの燃料電池スタックコストの内訳を Fig. 2.10 示す[14].

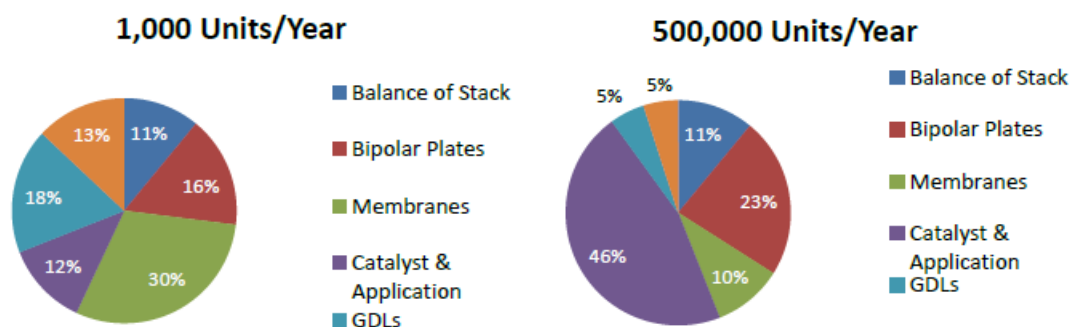


Fig. 2.10 Cost breakdown of fuel cell stack for 1000 or 500000 units per year [14].

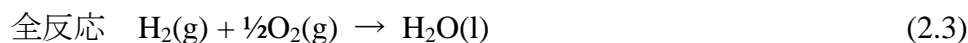
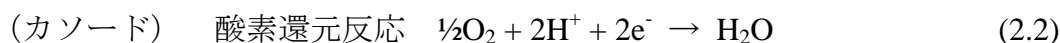
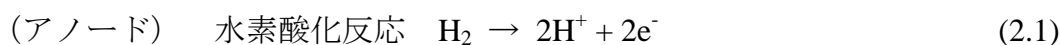
年間 1,000 ユニット程度の少ない生産量であれば，電解質膜のコストが大きな割合を占めているが，年間 500,000 ユニット程度生産量となると，スタックコストの大部分が電極触媒のコスト，そしてその大部分を占めているのが，触媒として使用されている白金である．従って，燃料電池が本格的に普及した際，スタックの低コスト化のためには白金使用量の低減が必須となってくる．燃料電池としての出力を維持しつつ白金使用量を低減させるためには，触媒の質量活性を飛躍的に向上させることが必要である．

2.5 固体高分子形燃料電池電極触媒の酸素還元活性向上に向けた課題

現在、電極触媒の高活性・高耐久化に向けた研究が盛んにおこなわれており、材料で分類すると白金から非貴金属、さらには非金属まで広範囲にわたっている。しかしながら、実用化されているものは白金及び白金を含む合金にとどまっており、少なくとも燃料電池の自動車の普及初期まではこの傾向は続くであろうと考えられている。上述したように、燃料電池の歴史は古く、かつ単一金属を用いている白金触媒ですら数多くの未解決な現象が残されており、これらを解明することが白金触媒並びに白金系合金触媒の改良に結びつくことはもちろんのこと、新規な電極触媒開発に向けた重要な知見に結びつく。この電極触媒の酸素還元活性を向上させるための開発方針を得るため、酸素還元反応の活性支配因子を整理し、活性支配因子の観点から触媒活性向上を果たす方法について説明する。

2.5.1 酸素還元反応に対する触媒活性支配因子

2.2 燃料電池の概要で述べたように固体高分子形燃料電池において、アノードでは水素酸化反応が、カソードでは酸素還元反応が進行する。



この反応において、触媒に白金を使用すると、アノードにおける水素酸化反応の過電圧は極めて低く、非常に速い反応である。一方、カソードにおける酸素還元反応の過電圧は高く、非常に遅い反応である。従って、固体高分子形燃料電池の触媒活性を向上させることは、酸素還元反応（Oxygen Reduction

Reaction : ORR) に対する触媒活性を向上させるということに言い換えることができる。この ORR 活性を向上させることを目的とした研究が盛んにおこなわれており、触媒としては白金から合金、さらには非貴金属や非金属まで広範にわたっている。しかしながら、最も構造が簡単である白金でさえ、その触媒作用については明確にはできていない。一方、ORR 活性に影響を及ぼす因子としては様々な因子について研究が行われており、例えば、粒子径[15-18]や合金組成[18-21]、*d*-band center[22-24]、露出結晶面[25-28]、白金酸化物[29, 30]などが挙げられている。

触媒の活性を表す指標として、0.9 V における質量活性が用いられることが一般的である。質量活性は面積比活性と比表面積を用い (2.6)式で表される。(2.6)式より、触媒活性を向上させるためには、触媒の面積比活性及び比表面積を増加させることが必要であることが分かる。触媒の比表面積は触媒単位重量当たり (単位白金重量当たり) の表面積で表される ((2.11)式)。

$$A_m = A / m \quad (2.11)$$

ここで A (m^2) は触媒粒子の表面積、 m (g) は表面積測定に使用した触媒重量 (白金重量) である。(2.11)式より、比表面積を増加させるためには、粒子径を小さくすることで表面積 A を大きくする、もしくは合金化等により一粒子中の白金重量 m を小さくするという手段が考えられる。これまでの触媒調製技術の進歩により、現状の白金触媒の白金粒子径はおよそ 2 nm 程度であり、粒子の調製技術及び耐久性の観点から現状以上の微粒化はないと考えられる。一方、合金触媒においては、白金と同じ粒子径を実現できれば合金成分金属の重量分だけ(2.11)式中の m を小さくすることが可能であり、結果として比表面積の増加が期待されるが、実際は合金化を行う際に熱を加えることが必要であり、その結果粒子のシンタリングが進行し、粒子径が増加することで表面積が低下するた

め、比表面積の大きな向上は期待できない。

また、触媒活性を向上させるもう一つの手段として触媒の面積比活性を向上させることが挙げられる。この面積比活性は、様々な要因により変化することが報告されており、粒子径や合金組成、露出結晶面などが面積比活性に影響を及ぼしている。

前述したような活性支配因子の他に、白金表面に形成される白金酸化物も活性を支配する因子の一つであることが報告されている。このように、触媒活性支配因子は多数存在し、どの因子が最も活性に影響を及ぼしているかは明確にはされていない。また、粒子径や組成などのように容易に分析できる因子から、**d-band center** や白金酸化物のようにその分析が容易でないものまで存在する。これらの因子の触媒活性への影響を明確にし、これら活性支配因子を制御する方法を見いだせれば触媒活性を飛躍的に向上させることが可能であると期待される。

2.5.2 各支配因子の触媒活性に及ぼす影響

前述したように、触媒活性の支配因子はいくつか挙げられており、これら因子と触媒活性との相関も報告されている。以下に、活性支配因子と触媒活性の相関について述べる。

触媒粒子径

Fig. 2.11 は白金触媒の触媒粒子サイズ及び触媒比表面積 (ECA, Electrochemical Active Surface Area) と触媒活性の相関関係[18]である。また、Fig. 2.12 は触媒粒子を球と仮定して計算した触媒粒子径と比表面積の関係である。

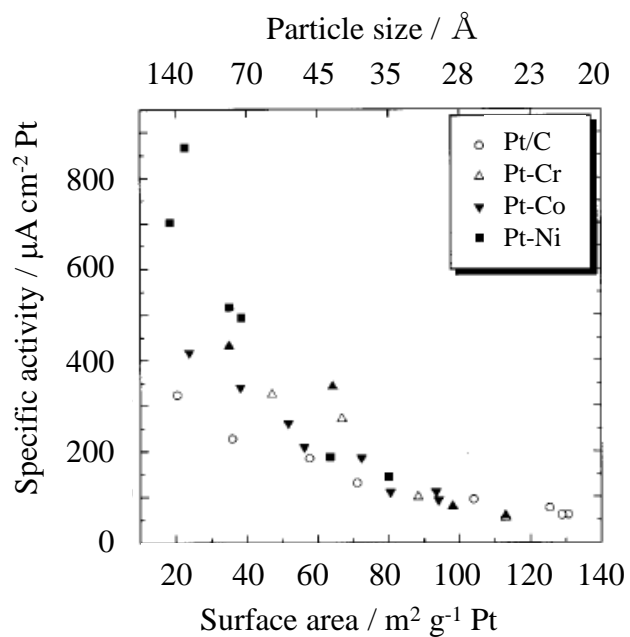


Fig. 2.11 Relationship between the surface area or particle size and specific activity [18].

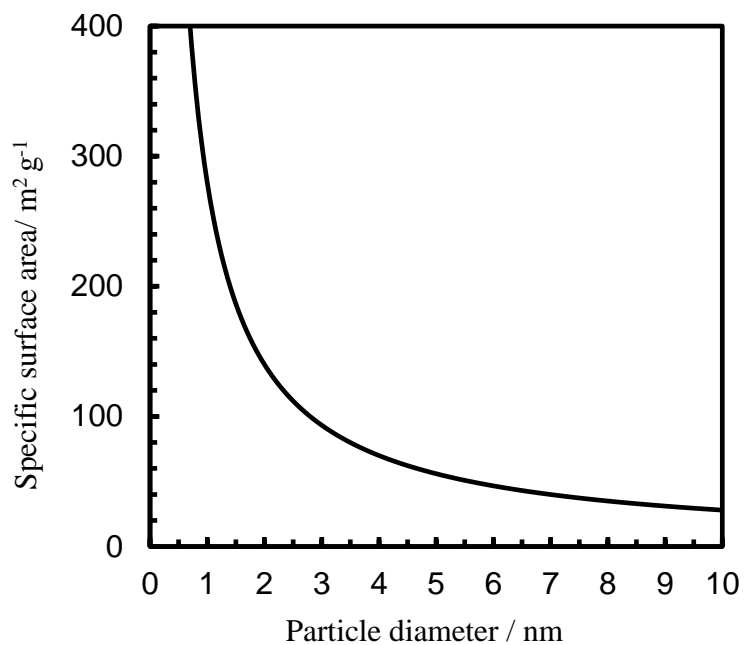


Fig. 2.12 Relationship between ECA and particle size.

Fig. 2.11 より，比表面積が小さくなるほど，つまり，触媒粒子径が大きくなるほど面積比活性が高くなる傾向にあり，最も活性が高くなるのは触媒粒子径が無限大，つまり，粒子ではなく平板であることが分かる．一方，Fig. 2.12 より，粒子径が大きくなるほど比表面積が低下する．このため，面積比活性と比表面積の積で表される質量活性を向上させるためには，粒子径は小さすぎても大きすぎても良くないことが分かる．

担持濃度

Fig. 2.13 は触媒担持濃度 (wt%) と Pt 粒子径の相関[31]である．ここで触媒担持濃度とは，一般的な燃料電池用電極触媒ではケッチェンブラック等のカーボンブラック上に微粒子状の白金を担持しているものであり，この時の全触媒質量に対する白金質量の割合で表され，単位は質量パーセント (wt%) で示される．

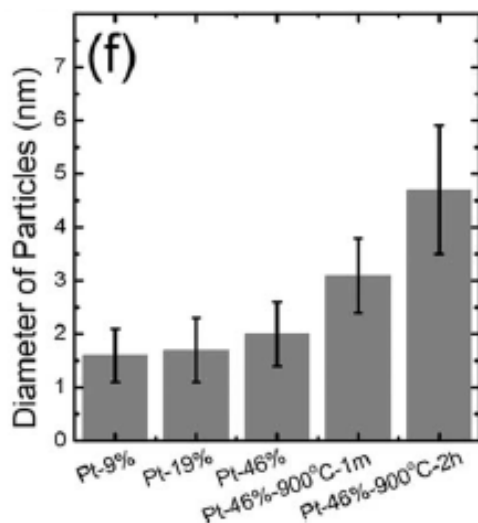


Fig. 2.13 Relationship between the concentration of Pt (wt%) on carbon support and diameter [31].

Fig. 2.13 より，触媒担持濃度が高くなるほど Pt 粒子径が大きくなる傾向にある．これは，担持濃度が高くなるほど担体であるカーボンブラック上で触媒粒

子が凝集したためであると考えられる. Fig. 2.12 より粒子径が大きくなると比表面積が小さくなる, つまり, 担持濃度が高くなるほど比表面積が小さくなる傾向にあるといえる. そのため, 触媒活性の観点からみると担持濃度は低い方が好ましいが, 触媒担持濃度が低くなると, 同量の白金量を電極に用いた際に担持濃度が高い触媒と比較すると触媒層が厚くなってしまい, 反応物質 (酸素及び水素) の拡散抵抗の増大を引き起こすため, 担持濃度は低すぎても高すぎても良くないことが分かる.

合金組成

燃料電池用電極触媒に用いられている白金は希少かつ高価な貴金属であること, また, 更なる触媒活性の向上のため, 古くから白金と異種金属との合金触媒についての研究がおこなわれている[18-21]. この合金触媒としては, 白金と異種金属をランダムに混合させた合金粒子に始まり, 最近では粒子の内部を非白金金属で置き換えたコアシェル触媒[32]や白金と異種金属が規則的に配列した規則合金の研究が盛んにおこなわれている. これらの触媒は白金のみの触媒と比較すると触媒活性が向上していることが確認されており, このような触媒活性の向上因子としては合金化や Pt 層の下地金属の効果により, 原子間距離が収縮していること, *d*-band center が変化していること等が影響していると言われている.

白金酸化物

これまで, 触媒活性を支配する因子として, 粒子径, 担持濃度や合金組成について述べてきた. これらの因子は電極触媒を調製した直後から発電中まで基本的には同一状態である (正確に述べると, 発電の繰り返しにより粒子径や合

金組成の変化，また白金溶出による担持濃度の変化は起こっている)。一方，白金酸化物は発電環境により変化する因子である。Fig. 2.14 は 0.1 M 過塩素酸中で計測した代表的な白金担持カーボン（TEC10E50E，田中貴金属工業）のサイクリックボルタモグラムである。

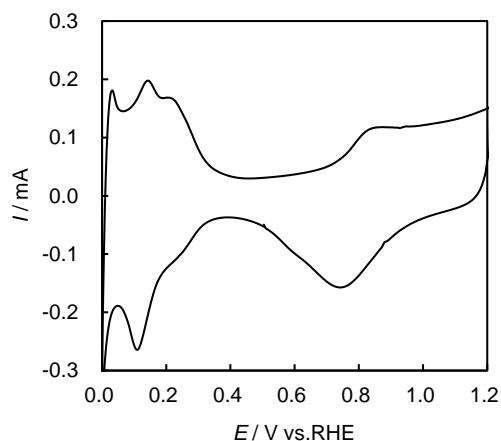


Fig. 2.14 Cyclic voltammogram of Pt in N_2 saturated 0.1 M $HClO_4$ with 50 mV s^{-1} .

Fig. 2.14 のサイクリックボルタモグラムにおいて，0～0.4 V 付近に観測される電流は白金表面上での水素の吸着・脱離に伴う電流であり，0.6 V より高電位側の酸化電流は白金表面での白金酸化物の形成に伴う電流，還元電流は形成された白金酸化物の還元電流に相当する。つまり，白金が高電位にさらされている際にはその表面は酸化物で被覆されており，一方低電位ではその表面に酸化物は存在しないことが分かる。

この白金酸化物の触媒活性に及ぼす影響[29]を Fig. 2.15 に示す。

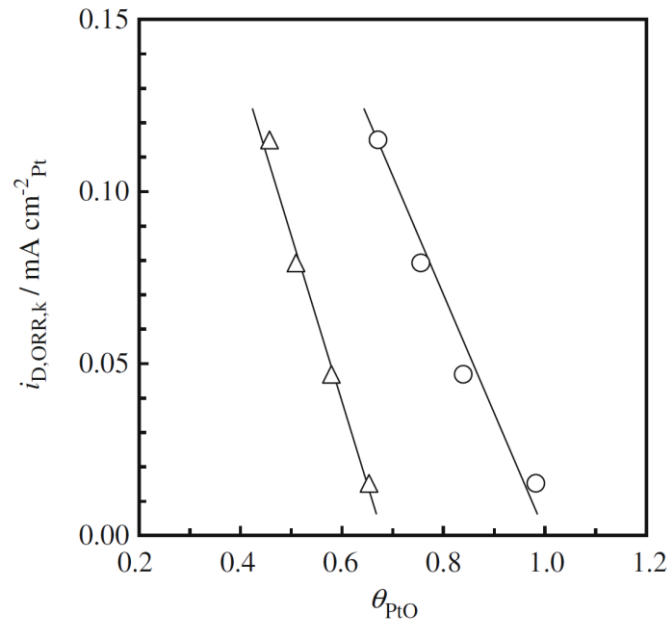


Fig. 2.15 The influence of Pt oxide on the ORR activity [29].

Fig. 2.15 から分かるように、触媒表面の白金酸化物の被覆率が増加するにつれ、触媒活性が大きく低下していることが分かる。しかしながら、白金酸化物には PtOH や PtO, また PtO₂ などのように複数の酸化状態が存在し、これらの酸化物がどの程度触媒活性に影響を及ぼしているかについては不明である。さらに、白金ナノ粒子を用いた研究の報告例はあるが、ナノ粒子を用いていることから、粒子表面は様々な配列の白金原子が存在しているため、白金酸化物の形成過程や触媒活性に及ぼす影響を解明するのは極めて難しい。現象解明のためには単結晶のように表面構造が規整された電極を用いることが望ましいが、白金単結晶を用いた酸化物形成と触媒活性の関係に関する報告例は少ない[30, 33, 34].

2.6 現象解明のためのモデル電極

1982年、Clavilier[35]らにより、火炎溶融法による金属単結晶作製法が提唱され、金属単結晶を簡易的な手法により作製することが可能となり、金属単結晶電極を用いた研究が盛んに行われるようになった。燃料電池用電極触媒の研究においては、触媒活性と表面原子構造の相関に関する研究、並びに酸素還元反応メカニズム解明等を目的とし、白金単結晶を用いた研究が盛んに行われるようになった。本節では、金属単結晶についての概要について述べ、加えて白金単結晶電極を用いた燃料電池用電極触媒としての酸素還元活性及び白金酸化物の影響についての研究報告例について述べる。

2.6.1 金属単結晶

全部分において結晶方位が同一である固体を単結晶と呼ぶ。金属単結晶には三つの形態が知られており、それぞれ面心立方格子 (fcc, face-centered cubic), 体心立方格子 (bcc, body-centered cubic), 及び六方最密充填構造 (hcp, hexagonal closed-packed) と呼ばれている。燃料電池用電極触媒等に用いられている白金は面心立方格子である。

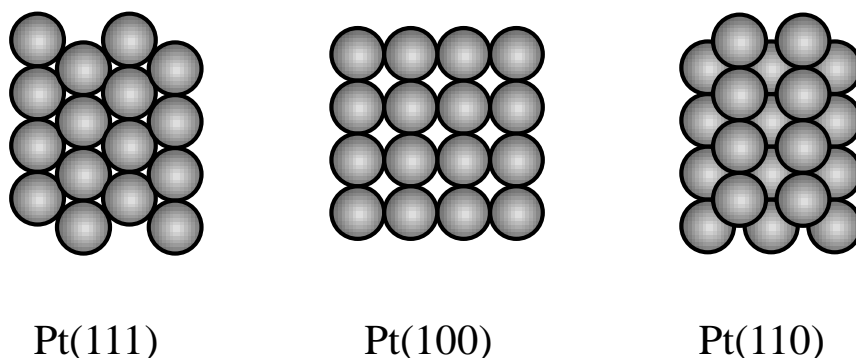


Fig. 2.16 Hard sphere models of the low index planes of Pt.

金属単結晶はその結晶方位をミラー指数の逆数を用いて表記し、そのなかでも(111), (100), (110)の三つの指数面を基本指数面（低指数面）と呼び、それ以外の単結晶面を高指数面と呼ぶ。Fig. 2.16 は白金単結晶基本指数面の剛体球モデルである。

本研究では、Fig. 2.16 に示した白金単結晶の基本指数面を用い、電気化学計測による表面の酸化物形成の酸素還元活性に及ぼす影響の検討、並びに振動分光法を用いた白金酸化物形成挙動の観察を行い、酸素還元活性との相関を明確にすることを試みた。

2.6.2 白金単結晶電極を用いた ORR 活性

白金単結晶基本指数面を用いた ORR 活性の評価は広く行われてきた[23-26]。白金単結晶を用いた ORR 活性に関する報告例においては、その活性の序列は硫酸中においては $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$ 、過塩素酸中では $\text{Pt}(100) < \text{Pt}(111) < \text{Pt}(110)$ となることが報告されている[25-27]。硫酸中と過塩素酸中で傾向が異なるのは $\text{Pt}(111)$ においては硫酸アニオンが特異吸着することにより ORR が阻害されていることが要因であると言われている[28]。しかしながら、これらの白金単結晶を用いた研究においては低電位から高電位に電位掃引することで ORR 活性を評価している。これは白金単結晶電極が酸化されることにより表面構造が荒れることを避けるためである。一方、燃料電池、とりわけ自動車用途においては、電位は高電位から低電位に変化するため、白金単結晶を用いて ORR の詳細を理解する際にも高電位から低電位に電位掃引させることが重要となる。これまでに負方向に電位掃引した際の ORR 活性は正電位方向に電位掃引した時よりも ORR 活性が低くなり、その原因は酸化物が被覆することによる反応物質である酸素の白金表面への吸着過程が阻害されているためであるということが報告さ

れている[36]. しかしながらこのように負方向に電位掃引した際の ORR 活性に関する報告は極めて少ない[30, 33, 34].

また、白金酸化物は ORR の阻害因子であることが報告されている[28, 29]. つまり、ORR 活性の向上のためには酸化物形成の抑制が可能な手段を見出すことが効果的であることが分かる. この白金酸化物形成に関する過去の研究においては、Pt(100)、Pt(110)は Pt(111)よりも低電位側で酸化物が形成されることが報告されており[37-39], Pt(111)と用いたクロノアンペロメトリーやサイクリックボルタンメトリーによる研究では酸化物形成の初期段階においては周囲に存在する水の吸着により PtOH が形成され、高電位では PtOH が酸化されることで PtO となることが報告されている[40, 41]. また Pt(111)の酸化反応は比較的早い電子移動反応と遅い電子移動反応の組み合わせから進行するとされている[42]. しかしながら、いずれの報告においても白金酸化物の ORR 活性への影響については報告されていない. この白金酸化物と ORR 活性の相関に関しては、白金ナノ粒子担持カーボン[28, 43, 44]や白金多結晶電極[28, 44, 45]を用いた報告例があるが、これらは白金表面構造が規整されていないため、その詳細を正確に理解することは難しい.

そこで本研究では、白金酸化物の ORR に及ぼす影響の詳細を理解するため、白金単結晶基本指数面を用いて検討を行った.

2.6.3 白金単結晶電極を用いた白金酸化物形成

酸素還元反応機構を検討するには、電流と電位の関係から得られる Tafel-slope を解析することが重要である. 酸性溶液中における白金触媒上での酸素還元反応の Tafel-slope は、高電位領域と低電位領域で異なり、白金ディスク電極を用いるとおよそ 0.8 V vs RHE を境に、高電位領域では $120 \text{ mV decade}^{-1}$ 、低電位領

域では $60 \text{ mV decade}^{-1}$ となる[46-48]. Sepa らは, 酸素種の吸着が高電位領域では Temkin 型であり, 低電位領域では Langmuir 型であることが Tafle-slope の変化の原因であると解釈している[49]. 後に, Markovic らは, 水の酸化により生成する吸着酸素種は, 酸素還元反応に活性なサイトをブロックし, さらに, 反応中間体の吸着エネルギーの変化をもたらすことを想定した(2.12)式のような酸素還元反応速度式を提案している[30].

$$i = i_0(1-\theta)\exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\gamma r\theta}{RT}\right) \quad (2.12)$$

ここで, i_0 は交換電流密度, θ は酸化物被覆率, β および γ は対称因子, F はファラデー定数, η は過電圧, r は Temkin パラメータ, R は気体定数, T は温度である. (2.12)式の考え方によれば, 低電位領域では白金表面に白金酸化物が形成されていないので, このときに見られるターフェル勾配が本質的なものであり, 高電位領域では酸化物が形成することで見かけ上ターフェル勾配が緩やかになると解釈できる.

最近, Wang らにより活性化エネルギーと吸着エネルギーをパラメータに用いた複数経路モデルが提唱された. このモデルによれば, 高電位領域におけるターフェル勾配の低下は, 酸素還元反応中間体と考えられている吸着酸素種 (O_{ad} の OH_{ad}) への還元反応の逆反応が酸素還元反応を低下させることに起因すると解釈される[50].

ターフェル勾配の変化については上記のように若干の解釈の相違はあるものの, 白金表面の酸化物または酸素種による被覆が重要であるという点で共通している.

以上に述べたように, 白金酸化物が白金電極上の ORR の阻害因子になってい

ることが報告されている[29, 30]. 従って白金酸化物形成を抑制することで ORR 活性の向上が期待できる. 構造が規整された電極である白金単結晶を用いた酸化物形成に関する研究も報告されており, Pt(100)と Pt(110)は Pt(111)よりも低電位側で酸化物が形成されることが報告されている[37, 38]. また Pt(111)と用いたクロノアンペロメトリーやサイクリックボルタンメトリーによる研究では酸化物形成の初期段階においては周囲に存在する水の吸着により PtOH が形成され, 高電位では PtOH が酸化されることで PtO となることが報告されている[40, 41]. 白金酸化物の形成に関しては超高真空下 (UHV, Ultra High Vacuum) における分光法を用いた報告がされている[38, 51-56]. しかしながら, UHV 環境下では電気化学環境下と圧力や温度, 水和状態, 電位が異なるため, 観測された白金酸化物が電気化学環境下と同様である保証はない.

当研究室において, 赤外反射分光法 (IRAS, Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) を用いアルカリ電解質溶液中で Pt(111)表面に吸着した OH について報告した[57].

2.7 本研究の目的

上述したように、エネルギー問題や地球環境問題の観点から、FCEV の本格的普及に期待が高まっている。しかしながら、出力密度向上、耐久性向上、コスト低減など様々な課題が残されている。なかでも、燃料電池において電極触媒は化学エネルギーを電気エネルギーに変換する役割を担っていることから、その性能が出力密度や耐久性に強く影響し、さらに、高価な白金を使用しているため、FC システム全体に占める触媒コストの割合が高く、コストの観点からも電極触媒の改良が非常に重要である。これらの問題を解決するためには、電極触媒の活性を向上させ、触媒使用量を低減することが必要である。そのためには、酸素還元反応の支配因子を明確にし、その支配因子を制御可能な触媒構造を見出すことが重要である。

そこで本研究では、電極触媒の触媒活性の支配因子の一つである白金酸化物の形成に着目し、この白金酸化物の形成量と触媒活性の関係、及び白金酸化物形成量と白金表面構造の関係を明確にし、電極触媒の改良指針を導き出すことを目的とした。

第 3 章

実 験 方 法

本研究の目的である白金酸化物の酸素還元活性（ORR 活性）に及ぼす影響と白金表面構造の関係明確化のため、モデル電極として白金単結晶を用い、酸化物形成後の ORR 活性を電気化学評価により、白金酸化物種の一つである PtOH の形成過程の観測を赤外反射吸収分光法により実施した。本章では電極作製及び各種評価手順について説明する。

3.1 測定準備

3.1.1 超純水の作製

水溶液中の電気化学計測においては、微量の不純物が測定電流に対し影響を及ぼすため、高純度の水、高純度の試薬を使用することが必須である。

水溶液中の電気化学計測で使用する水は超純水を用いるのが基本である。超純水とは、水質が極めて高い水のことを意味するが、明確な定義や規格は存在していない。本研究では、25°Cにおける比抵抗が $18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ 以上、かつ全有機炭素（TOC, Total Organic Carbon）が 5 ppb 以下の状態の超純水を使用している。なお、超純水は水道水から RO 水（逆浸透膜を透過させた水）製造装置（Elix® Essential 10 UV, メルクミリポア）を精製し、引き続き超純水製造装置（Milli-Q Advantage A10, メルクミリポア）を用いて精製した。

3.1.2 実験器具の洗浄

電極表面での各種反応を観測するためには、使用する実験器具の清浄性は極めて重要である。表面に極微量の不純物が付着していると、例えば、電気化学計測の際には不純物の反応（酸化反応など）に起因する電流が目的の反応電流に加算された状態で観測される。また分光法の際にはこの不純物由来の吸収等

が観測されてしまい、目的の吸着物の吸収が観測されないことも起こり得る。従って、使用する実験器具の洗浄は非常に重要とされている。

実験に使用するガラス器具、電気化学計測用セルは濃硫酸（特級，和光純薬工業株式会社）に浸漬し，150℃で2時間保持することで表面に付着した有機物を除去した。その後 RO 水に浸漬し超音波洗浄（3分×3回）を実施し，最後に，超純水に浸漬し超音波洗浄（3分×3回）を行った。また電気化学セル用の蓋及び O-ring などの非ガラス器具に関しては3質量%に希釈した過酸化水素水（特級，三徳化学工業）に12時間以上浸漬し，硫酸洗浄時と同様の超音波洗浄を行った。

3.2 白金単結晶電極の作製

本研究で用いた白金単結晶は H_2/O_2 ガス炎を用いた火炎溶融法 (Clavilier 法) [35]により作製した。以下に白金単結晶作製の手順を記す。

3.2.1 白金単結晶の作製

1 mm ϕ の Pt 線 (99.99%, 田中貴金属工業株式会社) を 6 cm 程度に切断し, 150°C の熱濃硫酸で 30 分間洗浄, 超純水を用い超音波洗浄 (3 分 \times 3 回) を行った。洗浄した Pt 線をクランプに固定し Pt 線の下部から H_2/O_2 炎を近づけ, 白金線を溶融させる。溶融開始後, Pt 線下部が球状となるので直径 3 mm 程度になるまで溶融を継続し, その後融線 (溶融部位と非溶融部位の境界) を球と線の付け根付近で 3 分間保持し, 融線を徐々に下げ固化させる。この際融線が球の 1/4 下がるごとに 1 分間融線を保持させた。この球体の Pt 表面には (111), (100) 面に相当するファセットが形成されている (Fig. 3.1)。

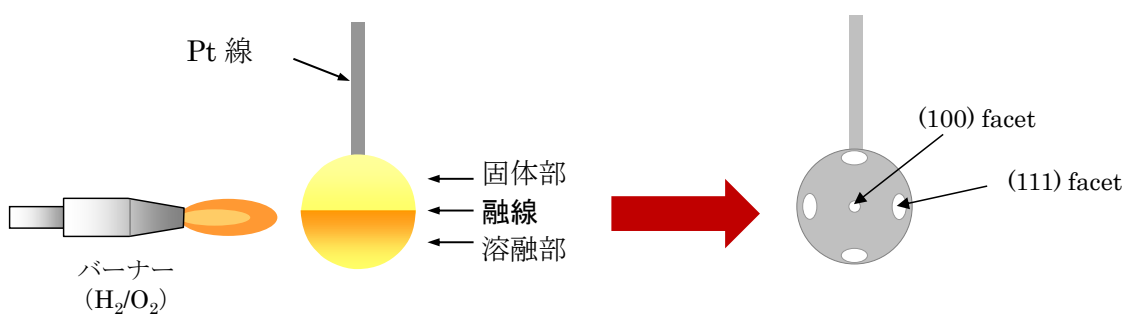


Fig. 3.1 Preparation method of single crystals.

3.2.2 大型単結晶の作製

白金単結晶電極を用いた赤外反射吸収分光法においては, 上述した手順で作製した単結晶では面積が小さく用いることができない。そこで, より面積の大き

な単結晶（大型単結晶）を作製することが必要となる。この大型単結晶電極の作製手順について説明する。

3.3.1 の手順で作製した白金単結晶を再度溶融させ、融線を球状単結晶の中央付近の位置で安定させ、その後球状単結晶の下部から Pt 線を近づけ少しだけ溶かした Pt 液滴を付け足す。この際に融線の位置が上昇するため、再度中央付近に融線を移動させさらに Pt 液滴を付け足す。この操作を目的の大きさになるまで繰り返し、目的の大きさの単結晶にまで成長させる。このような手順で大型単結晶を作製した。

作製した単結晶に He/Ne レーザーを照射し、反射光の位置関係から作製した単結晶が精確に作成できているかを確認した。次節にその確認方法について記す。

3.2.3 単結晶確認

He/Ne レーザー、ビームスプリッター、精密二次元バイス及び精密ジャッキを Fig. 3.2 のように配置する。この際、精密二次元バイスが水平状態であることを水準器を用いて確認する。

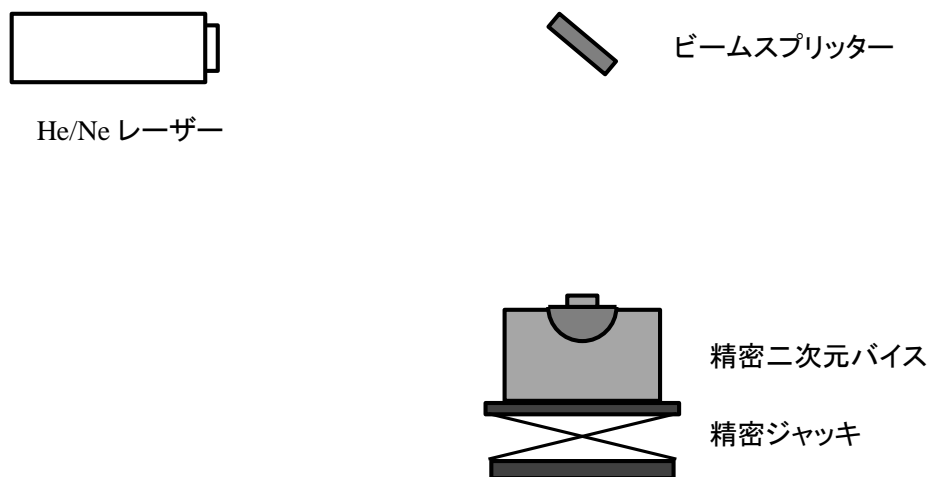


Fig. 3.2 Tools for adjustment of the orientation of a single crystal.

次に、精密二次元バイス上にミラーを設置し、レーザーを照射させ入射光と反射光が一致するようにビームスプリッターの角度を調節した (Fig. 3.3).

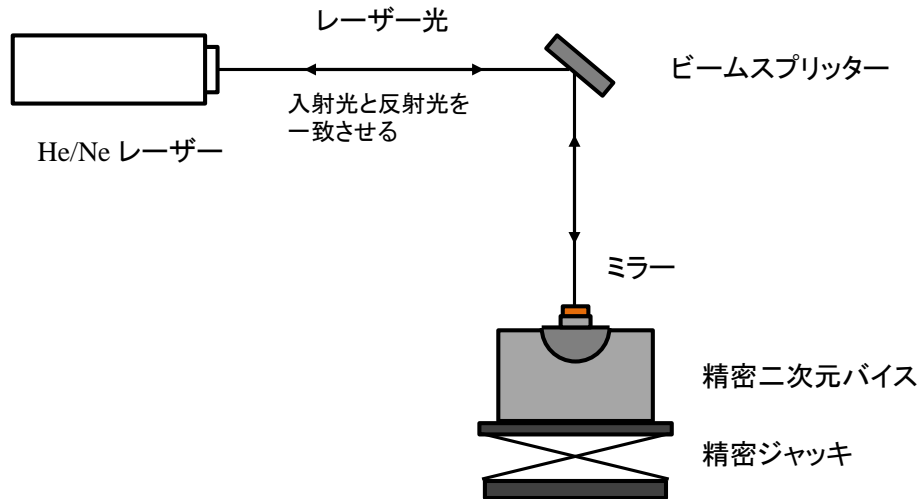


Fig. 3.3 Adjustment of the orientation of a single crystal (adjustment of beam splitter).

(111)ファセットと(110)ファセットが精確な位置関係に存在していることを確認することで単結晶の結晶性を判断することができる。(111)ファセットと(110)ファセット間の角度は $35^{\circ} 16'$ である。そこで精密二次元バイスを $\pm 35^{\circ} 16'$

傾けてミラーからの反射光を記録し、作製した単結晶の全ての隣り合う二つの(111)ファセットの反射光が先に記録した個所に一致していることを確認する。この操作により、作製した単結晶の結晶性を評価できる (Fig. 3.4)。

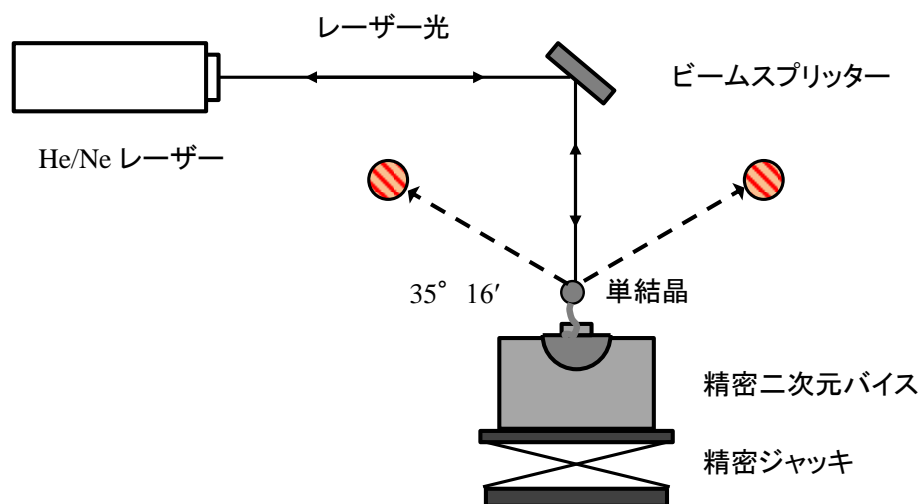


Fig. 3.4 Confirmation of the completeness of a single crystal.

3.2.4 単結晶面方位

前節のように作製した単結晶表面には(111)ファセットは目視で観測できる((100)ファセットも確認できることもある)が、他の結晶面は目視では確認することができず、また(111)ファセットであっても面積が極めて小さいため電気化学計測等に用いることはできない。そのため、目的の結晶面の面積を大きくする必要がある。目的の結晶面と平行に単結晶を研磨することでその面積を大きくする。この際、目的の結晶面を正確に研磨治具底面と平行にして研磨をしなければならない(研磨については次節)。以下に本研究で使用した白金単結晶基本指数面(Pt(111), Pt(100), Pt(110))の面方位合わせの方法について説明する。面方位を合わせる際には作製した球状の白金単結晶の柄の部分を図 3.5 に示すようにステンレスリング(研磨治具)にテクノビット樹脂(4004番, マルトー)を用いてリングと水平部分まで固定する。その後、測定対象の結晶面をこのステ

ステンレスリング底面と平行に配置する。

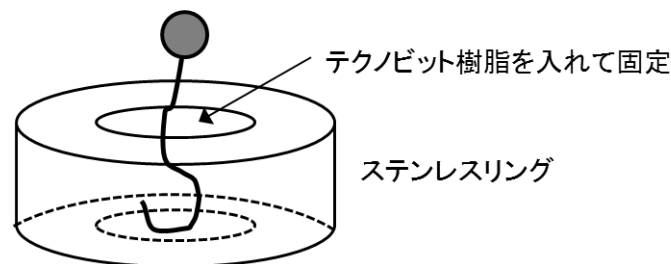


Fig. 3.5 Fixation of a single crystal to stainless ring.

① Pt(111)の面方位

(111)ファセットがステンレスリングに平行になるように調節する。Fig. 3.3のミラーの位置にステンレスリングに固定した白金単結晶をセットし、(111)ファセットからの反射光がレーザーの出力口に重なるようにピンセットを用いて調節する。このようにすることで(111)面がステンレスリング底面に平行に配置される。

② Pt(100)の面方位

(100)ファセットは(111)ファセットと比較するとその面積は非常に小さく、レーザー反射光がレーザーの出力口で判別できない。そのため、(111)とは異なる方法で行う必要がある。Fig. 3.3の状態、ミラーからの反射光がビームスプリッターを透過した箇所に印をつける。次いでミラーの位置にステンレスリングに固定した白金単結晶をセットし、(100)ファセットからの反射光が先につけた印に一致するように調節する。これによりステンレスリング底面に平行な位置に(100)ファセットが配置される。

③ Pt(110)の面方位

(110)ファセットは(111)や(100)とは異なり、ファセットとして単結晶表面に現れない。(110)面は(111)面に対し $35^{\circ} 16'$ 傾いているため、Fig. 3.4 で印を付けた位置に隣り合う二つの(111)ファセットからの反射光が重なるように調節することでステンレスリング底面に平行な位置に(110)ファセットが配置される。

3.2.5 研磨による単結晶面拡大

目的の単結晶面をステンレスリング底面に平行な位置に配置した後、ステンレスリングにテフロンホルダーをはめ、テクノビット樹脂に包埋させた。テクノビット樹脂は加圧下で硬化させると気泡が発生しない特性を有しているため、窒素ガスを用い加圧下で硬化させた。その後、テフロンホルダーを取り外し、ダイヤモンドカッター (IsoMet LowSpeedSaw, Büehler) を用いて電極の最大面積となる部位の直上まで切断した。単結晶の研磨は二種類の研磨機を用いて実施し、1次研磨をマルトー社製研磨機 (ML-150L)、二次研磨、3次研磨、4次研磨 (最終研磨) を Büehler 社製研磨機 (Ecomet Automet 250 Pro) を用いて実施した。

1次研磨は、ダイヤモンドパッド (150φ #110, マルトー) に水を滴下しながら単結晶電極が最大面積となる部位まで研磨した。次いで、2次研磨では、研磨紙 (CarbiMet 2 #600/P1200, Büehler) を用い、流水下で 40 秒間研磨を行った。3次研磨では研磨紙 (MicroCut Discs #800/P1500, Büehler) を用い、流水下で研磨を行い単結晶表面に見られる大きな傷が消えるまで研磨を継続した。最終研磨では研磨バフ (MicroCloth 10/PK, Büehler) を使用し、研磨剤 (MetaDi Supreme, 3 μm, Büehler) を 1 分おきに滴下し 240 秒間研磨を実施した。この最終研磨は電極表面に目視で確認できる傷がなくなり、表面が鏡面状になるまで繰り返

し実施した.

研磨終了後のステンレスリングに固定された単結晶をアセトン（特級，ナカライテスク）に 24 時間浸漬し，テクノビット樹脂を溶解させ単結晶電極を取り出した.

3.2.6 表面処理 (Annealing)

作製直後の単結晶電極は表面構造に歪を有しておりそのままでは目的の結晶面に規整されていない. また，大気中に曝露された電極や，電解液中で高電位を印加した電極等もその結晶面は十分に規整されていない. そのため，単結晶電極を用いた計測を実施する際には，表面を目的の結晶面に規整する必要がある. この規整する手法としては H_2/O_2 炎を用い融点付近まで加熱する Annealing を行う. Annealing により各結晶面を原子レベルで規整することが可能であるが，冷却時や実験系に電極をセットする際に大気に曝露すると表面に nm オーダーの凹凸が生じる[58]. また，結晶面により最適な冷却雰囲気異なることが報告されており[59]，冷却時の雰囲気を慎重に選択する必要がある. 本研究では，Pt(111)の場合は Ar (100%)，Pt(100)の場合は Ar/ H_2 (60%/40%)，Pt(110)の場合は Ar/ H_2 (80%/20%) 中で室温まで冷却した. その後，超純水に電極を浸漬し，電極表面を超純水で保護した状態で計測器具に移動させた. 一度評価を行った電極には次の測定前に必ず Annealing を実施した.

3.3 白金単結晶電極を用いた電気化学計測

白金単結晶の結晶面の確認，及び ORR 活性評価は電気化学計測により実施した．以下にその評価方法について述べる．

3.3.1 ハンギングメニスカス法

白金単結晶電極は Fig. 3.6 に示すように，半球状の形態であり，所定の原子配列をなしているのは上部のフラットな面のみである．従って，このフラットな面（単結晶面）以外の箇所を電解質溶液に接触することを避けなければならない．そこで Fig. 3.7 に示すようなハンギングメニスカス法[60] (Hanging meniscus) にて電気化学評価を実施することで，所定の単結晶面のみでの反応電流を観測した．



Fig. 3.6 Pt single crystal electrode.

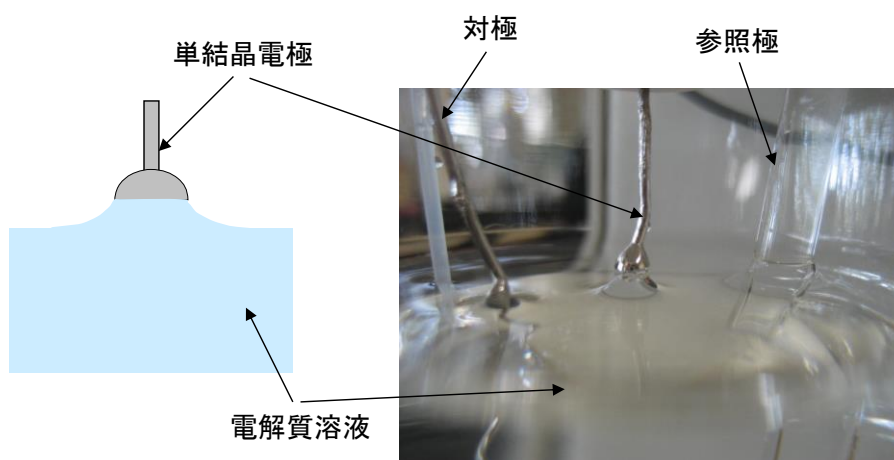


Fig. 3.7 Hanging meniscus configuration in electrochemical measurement.

3.3.2 サイクリックボルタンメトリー (CV, Cyclic Voltammetry)

作製した白金単結晶電極の面確認を目的に実施した。Fig. 3.8 は本実験で用いた電気化学セルの模式図である。不活性ガス以外のガスが電解質溶液に溶存しているとこれらのガスの酸化もしくは還元反応に起因する電流が計測されてしまうため不活性ガスである窒素で飽和させた 0.1 M HClO₄, または 0.05 M H₂SO₄ を電解質溶液として用いた。対極には白金線, 参照極には可逆水素電極 (RHE, Reversible Hydrogen Electrode) を使用した。0.05~0.9 V の電位範囲を 50 mV s⁻¹ の走査速度で 3 サイクル測定し, 3 サイクル目のサイクリックボルタモグラムのプロトン吸脱着の電流ピーク電位, 並びに白金の酸化還元電流のピーク電位を既報の結果と比較し, 目的の単結晶面に規整されているかを確認した。

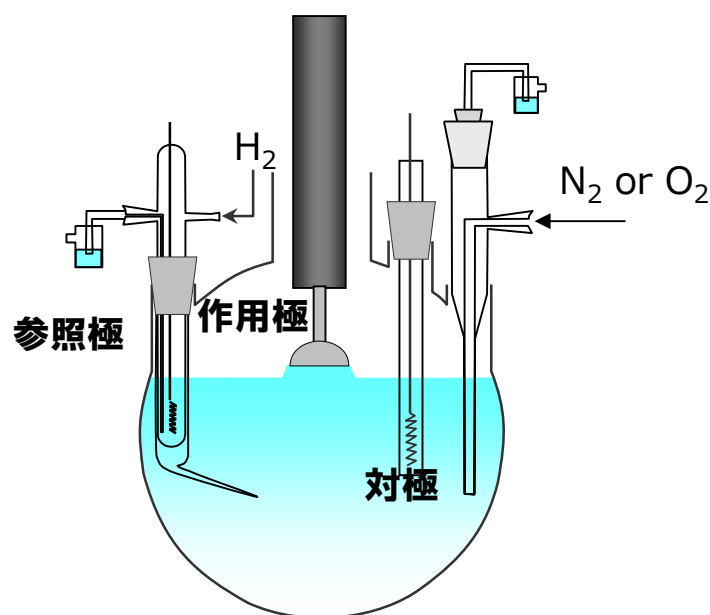


Fig. 3.8 Experimental set-up for electrochemical measurement.

3.3.3 ORR 活性評価

白金単結晶電極の ORR 活性評価をリニアスイープボルタンメトリー (LSV,

Linear Sweep Voltammetry) 実施した. 白金表面に極力酸化皮膜が形成されていない環境下での ORR 活性を評価するため, 低電位から正方向に電位を走査させ, 一般的に ORR 活性の指標とされている 0.9 V における酸素還元反応の活性化支配電流を抽出した. Fig. 3.9 は本実験における ORR 活性評価プロトコルである.

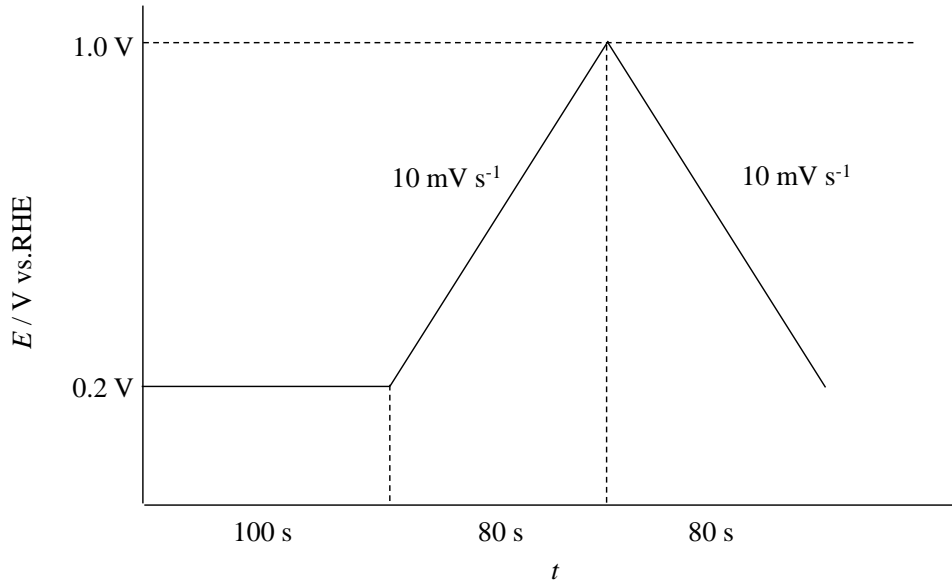


Fig. 3.9 Protocol for the measurement of ORR activity.

酸素還元活性評価は酸素飽和した電解質溶液中で計測するが, この際計測された電流 I_{O_2} は(3.1)式のように, 酸素還元反応電流 I_{ORR} の他に全電位範囲で電気二重層の充放電による電流 I_{DL} , さらに白金表面の酸化還元反応に起因する電流 I_{PtOx} が, 白金表面への水素吸脱着反応に起因する電流 I_{Had} が含まれる.

$$I_{O_2} = I_{ORR} + I_{DL} + I_{PtOx} + I_{Had} \quad (3.1)$$

一方, 窒素飽和した電解質溶液中で同様の測定を行った際に計測される電流 I_{N_2} は(3.2)式のように表すことができ,

$$I_{N_2} = I_{DL} + I_{PtOx} + I_{Had} \quad (3.2)$$

(3.1)式から(3.2)式の差をとると, I_{ORR} は以下の(3.3)式となる.

$$I_{ORR} = I_{O_2} - I_{N_2} \quad (3.3)$$

つまり、 O_2 飽和下での計測電流から N_2 飽和下での計測電流を引くことで酸素還元反応電流を得ることができる。次いで、求めた I_{ORR} から活性支配電流 I_k を(3.4)式で表される Koutecky-Levich 式より求めた[24, 26, 28].

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_L} \quad (3.4)$$

I_L は反応物質の拡散限界電流であり、(3.5)式で表される Levich[24, 26, 28]式より求めることができる。

$$I_L = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (3.5)$$

この式において、 F はファラデー定数 ($96,485 \text{ mol C}^{-1}$)、 A は電極幾何面積 (cm^2)、 D は反応物質の拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)、 ω は電極回転の角速度 (rad s^{-1})、 ν は溶液の動粘度 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)、 C は反応物質濃度 (mol cm^{-3}) である。本研究では 1600 rpm の電極回転速度で評価し、得られた I_L 、 I から (3.4)式を用いて I_k を算出した。

3.3.4 酸化物形成後の ORR 活性評価

本研究では、白金単結晶表面に形成された酸化物の酸素還元活性に及ぼす影響を把握することが目的である。従って、表面に意図的に酸化物を形成し、その状態での ORR 活性を計測する必要がある。そこで、Fig. 3.10 に示すプロトコルにより酸化物形成後の ORR 活性を計測した。

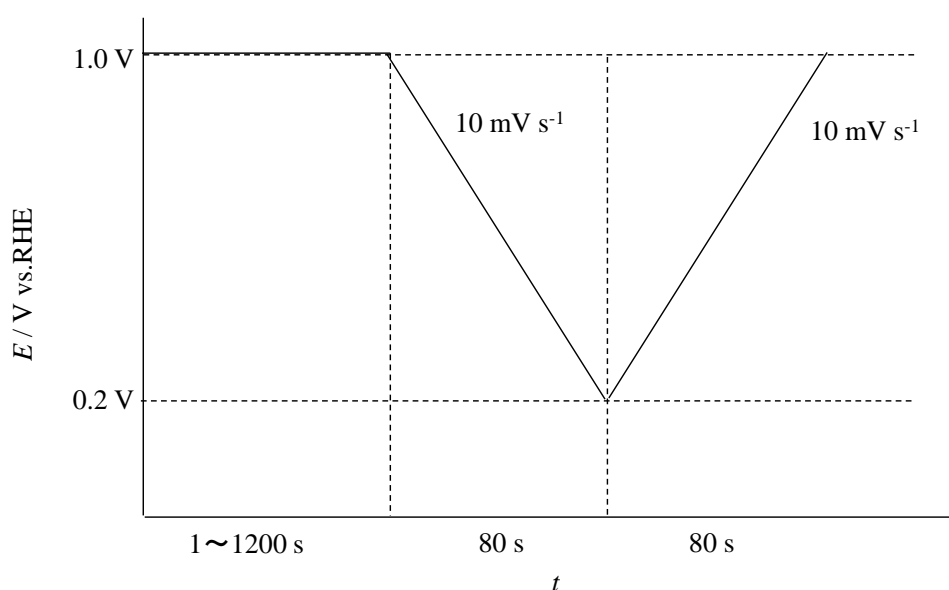


Fig. 3.10 Protocol for the measurement of ORR activity after forming Pt oxides.

前述したように、 O_2 飽和下での計測電流と N_2 飽和下での計測電流の差から酸素還元反応の電流 I_{ORR} を抽出し、この I_{ORR} と計測された限界電流 I_L から(3.4)式を用いて活性化支配電流を算出した。また、酸化物形成後の酸素還元活性評価は 1600 rpm の電極回転速度にて実施した。

3.4 白金単結晶電極を用いた赤外反射吸収分光法 (IRAS, Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)

白金酸化物と ORR 活性の相関を把握するためにはその白金酸化物の形成過程の観測並びに白金酸化物形成を定量評価することが必要である。そこで、白金酸化物の一つである PtOH を IRAS により測定した。

IRAS 測定は、0.1 M HF (Ultrapur, 関東化学工業) を使用し、対極には白金線、参照極には RHE を用いた。Fig. 3.11 に本実験で使用した IRAS 測定セルの概略図を示す。

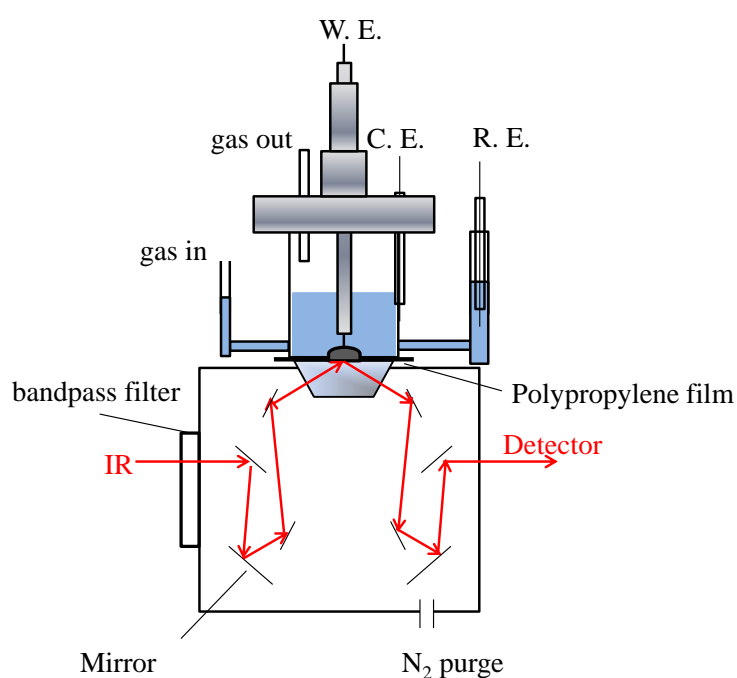


Fig. 3.11 Model of IRAS cell.

赤外窓には OH 面内変角振動バンドの波数領域を観測可能な BaF₂ を用い、電解液への溶出対策として BaF₂ 表面にポリプロピレンフィルム (5 μm, Chemiplex Industries) を配置した。また赤外窓表面の曇りと凹凸を除去するため、サンドペ

ーパーとアルミナ粒子を用いて研磨を行った。

測定対象の白金単結晶電極のアニール処理を行い、その後 Fig. 4.1 に示すように、単結晶電極を赤外窓に押付け、電解質溶液の薄層を形成し、IRAS 測定セルをフーリエ変換赤外分光装置 (Bruker Vertex 70v) にセットし、MCT 検出器を液体窒素で冷却し IRAS スペクトル測定を実施した。本実験で使用した IRAS 測定装置の仕様を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Specification of IRAS equipment.

Measurable range	8000–350 cm ⁻¹
Accuracy	<0.01 cm ⁻¹
Resolution	0.4 cm ⁻¹
Size of sample box	25.0 cm(W) × 27.0 cm(D) × 16.0 cm(H)
Polarization	p-polarization
Interferometer	RockSolid
Beam splitter	KBr
Detector	MCT

本実験系では、電極表面への入射光と反射光は溶媒及び電解質を通過するため得られたスペクトルにはこれらの吸収も含んだスペクトルになる。そこで、吸着種が存在しているスペクトルと吸着種が存在していないスペクトルの差 (差スペクトル) から吸着種のみを抽出した。スペクトル抽出方法を以下に示す。吸着種の存在する試料電位 E_S で試料スペクトル R_S を、吸着種の存在しない参照電位 E_R で参照スペクトル R_R を積算し、

$$-\Delta R/R_R = -(R_S - R_R)/R_R \quad (3.5)$$

または,

$$Absorbance = -\log(R_S/R_R) \quad (3.6)$$

を計算することで吸着種のみ IRAS スペクトルを取得した. 本実験では参照電位を 0.1 V とし, 試料電位を 0.2~1.0 V まで 0.1 V 刻みで変化させた. さらに, OH 面内変角振動バンドは非常に弱い. つまり, S/N 比を高めるためには積算回数を増加させる必要がある. しかし, 長時間経過することで形成した電解質溶液の薄層状態が変化する可能性があるため, 短時間の積算を複数回繰り返し得られたスペクトルを足し合わせる SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FT-IR Spectroscopy) という手法を用いた. 本実験では R_R と R_S を 128 回ずつ積算し, この操作を 10 セット行うことで差スペクトルを測定した.

第 4 章

白金単結晶基本指数面上における白金酸化物 形成量の **ORR** 活性に及ぼす影響

本研究の目的である白金酸化物の酸素還元活性（ORR 活性）に及ぼす影響と白金表面構造の関係明確化のため，本章では電気化学評価により酸化物形成後の ORR 活性の把握と，酸化物形成量と ORR 活性の相関について検討した。

4.1 単結晶面の確認

作製した電気化計測用の白金単結晶電極表面の確認のため， N_2 飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタモグラムを取得した。得られたサイクリックボルタモグラムを Fig. 4.1 に，既報[61]のサイクリックボルタモグラムを Fig. 4.2 に示す。

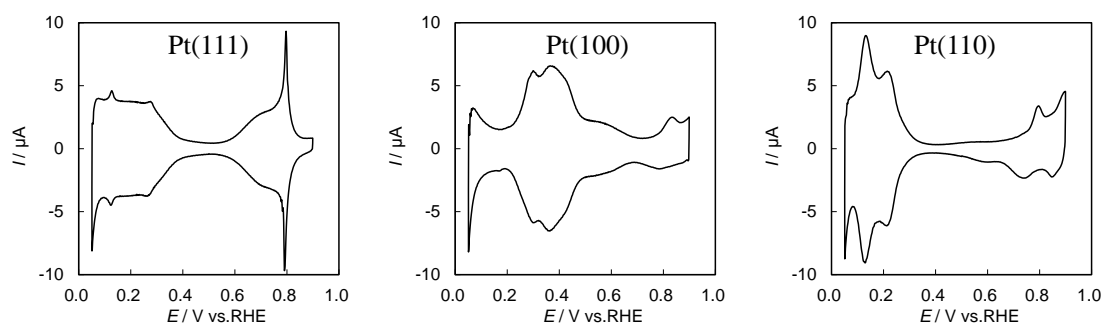


Fig. 4.1 Cyclic voltammograms of the low index planes of Pt in 0.1 M $HClO_4$.

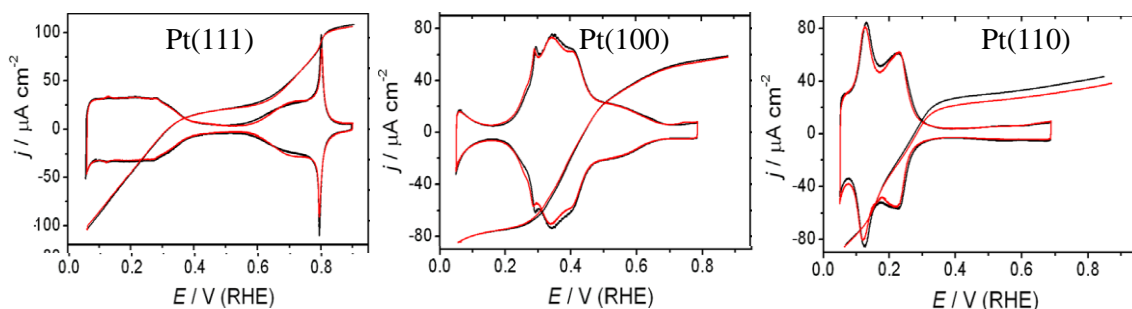


Fig. 4.2 Reported cyclic voltammograms in 0.1 M $HClO_4$ of the low index planes of Pt [61].

Fig. 4.1 と Fig. 4.2 の比較から，水素吸脱着反応に起因する電流応答，並びに電

流ピーク位置が文献値とほぼ一致しており，このことから，作製した単結晶が目的の結晶面に規整されていることが分かる．また，**ORR** 活性評価を実施する際には表面構造を目的の構造に規整するため毎回アニールを実施し，アニール後サイクリックボルタモグラム測定を実施し Fig. 4.1 と同様のボルタモグラムが取得できていることを確認した．

4.2 ORR 活性の電位走査方向依存性

白金単結晶基本指数面の ORR 活性の走査方向依存性の評価を 3 章で記した Fig. 3.9 の ORR 活性評価プロトコルで計測した. 正方向走査と負方向走査時に得られた分極曲線 Fig.4.3 を示す.

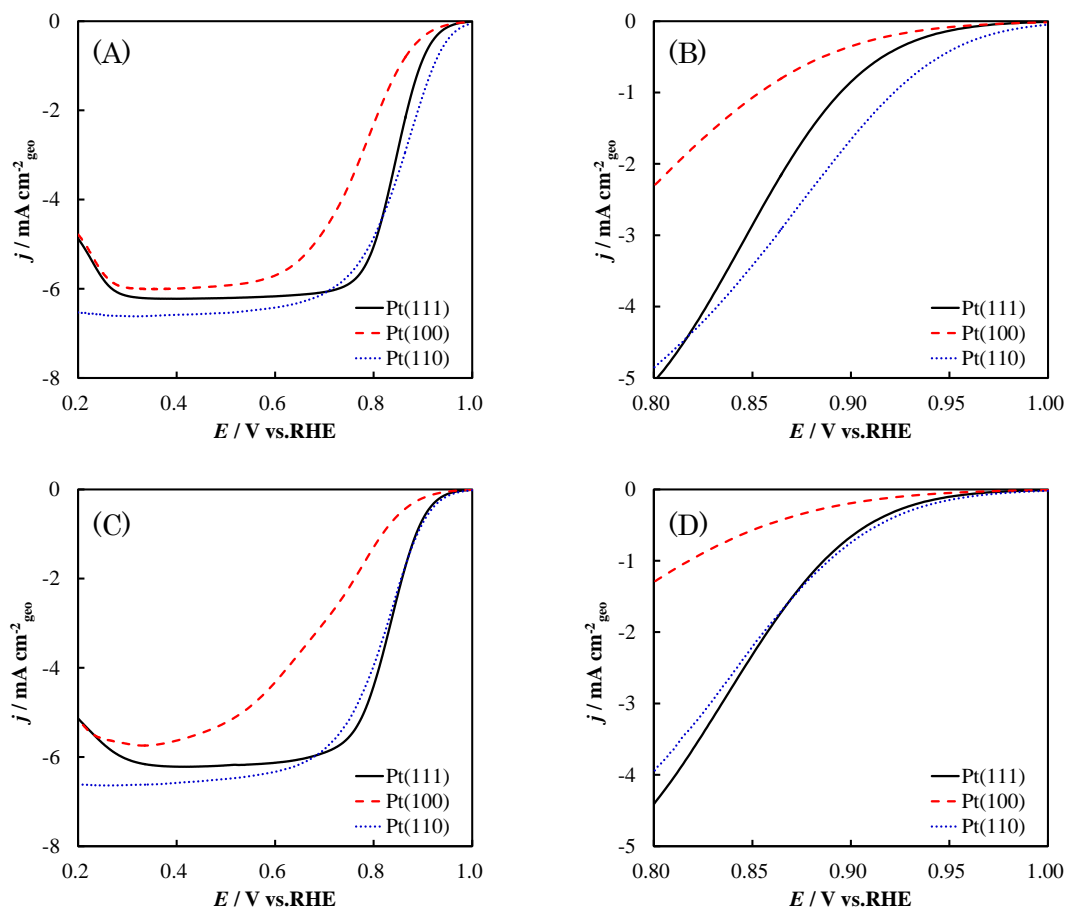


Fig. 4.3 Polarization curves of Pt single crystals at positive sweep((A) and (B)) and negative sweep ((C) and (D)) in 0.1 M HClO₄. (B) and (D) show expansions around 0.90 V. Scanning rate: 10 mV s⁻¹. Rotation rate: 1600 rpm.

Fig. 4.3(A)と(B)より，正方向に電位走査させた際の 0.9 V における電流値を比較すると，その序列は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)となっており，この活性の序列は既報 [2]と一致する．また，Fig. 3.13(C)と(D)より負方向に電位走査させた際の 0.9 V における電流値を比較すると，その序列は正方向走査の時と同じである．

Fig. 4.4 に各結晶面における電位走査方向の活性に及ぼす影響を示す．

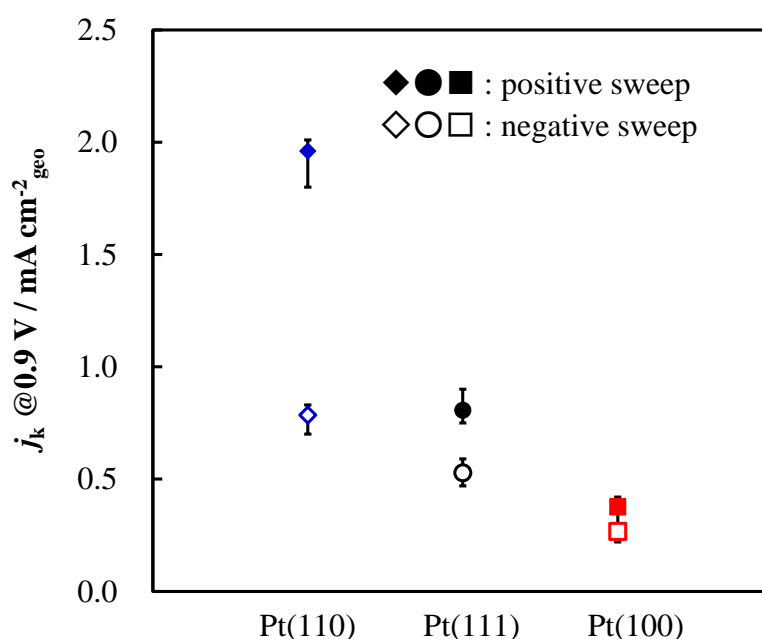


Fig. 4.4 Kinetic current density j_k at 0.9 V in the positive and negative sweep in 0.1 M HClO₄.

Fig. 4.4 より，いずれの電極においても正方向走査での活性の方が負方向走査での活性より高い活性を示している．この走査方向による触媒活性の違いは次のように考えることができる．白金は約 0.6 V vs.RHE 以上となると表面に酸化物を形成することが知られている．負方向走査時は電位走査が高電位から開始され，電位走査開始段階で既に表面に酸化物が形成されており，この白金酸化

物が酸素還元反応を阻害しているためである。これは 2.5 節で述べたように、白金酸化物が酸素還元活性の支配因子[28, 35]であることを意味している。しかしながら、酸化物形成条件が同一であれば ORR 活性は表面酸化物の有無にかかわらずその活性の序列には変化はないということが明らかとなった。

4.3 酸化物形成量と ORR 活性の相関

前節の結果より，白金酸化物の影響により ORR 活性が低下することが明らかとなった．この酸化物の ORR 活性に及ぼす影響について詳細に検討するため，各電極を白金酸化物形成電位（1.0 V）に保持した後の ORR 活性を Fig. 3.10 のプロトコルにより計測した．1.0 V での保持時間と ORR 活性の相関を Fig. 4.5 に示す．

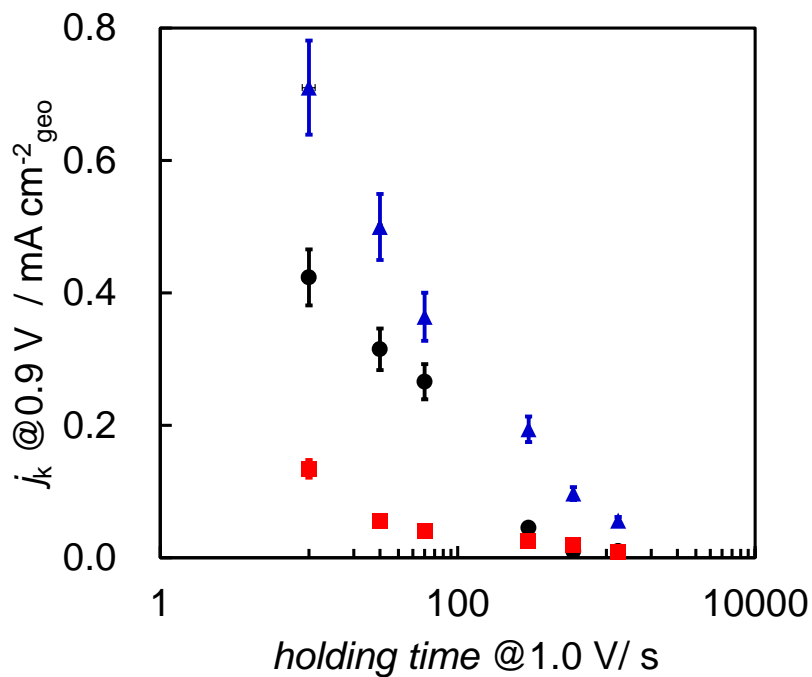


Fig. 4.5 Correlation between kinetic current density j_k and holding time at 1.0 V.

Circles, squares, and triangles show the results on Pt(111), Pt(100) and Pt(110), respectively.

Fig. 4.5 より，1.0 V 保持時間の増加に伴い 0.9 V における活性化支配電流，つ

まり、ORR 活性が低下していることが分かる。また、Pt(100)と Pt(110)においてはほぼ直線的に ORR 活性が低下しているが、Pt(111)においては保持時間が 300 秒を超えると急激に低下していることが分かる。このように、1.0 V 保持時間が増加することによる ORR 活性の変化の要因としては①形成された白金酸化物量の増加、②白金酸化物形成により単結晶表面構造が変化している、の二点が考えられる。②の要因の寄与を以下の手順により確認した。1.0 V で 10 秒間保持し、その後 0.2 V に電位をステップさせることで表面に形成された酸化物を還元した。その後正電位方向に電位掃引しその際の ORR 活性を計測した。その結果を Table 4.1 に示す。

Table 4.1 The values of j_k at 0.9 V in the positive sweep from 0.2 V with and without holding the potential at 1.0 V.

	without holding the potential	after holding the potential at 1.0 V
	$j_k / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$	$j_k / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$
Pt(111)	0.81	1.13
Pt(100)	0.38	0.56
Pt(110)	1.96	2.43

Table 4.1 より、1.0 V 保持後は ORR 活性は若干増加する傾向にある。この活性増加の要因は表面が荒れることによる表面積の増加、及び表面に吸着した不純物が酸化除去されたことが原因と推定される。白金単結晶の表面構造が高電位を印加することにより変化すると、サイクリックボルタモグラムにおいて水素の吸脱着に起因する電流変化が観測される[61]。しかし、後に示す Fig. 4.10 において 10 秒間 1.0 V 保持を行った後も全ての電極において水素吸脱着電流は Fig. 4.1 の高電位を印加していない状態の水素吸脱着電流と差異がない。つまり、10 秒間 1.0 V 保持を行うことによる表面構造の変化が起こっていないことが確認

できる. このことから, Fig. 4.5に見られた 1.0 V 保持による活性低下の要因は表面構造の変化ではなく表面に形成された酸化物の影響によるものだと考えるのが妥当である.

以上のように, 白金酸化物の影響により ORR 活性が低下することが確認できた. そこで, この酸化物の形成量と ORR 活性の関係について詳細に検討した. 電位走査時に観測された白金酸化の電気量 (Q_{ox}) を白金酸化物形成量とみなし, この酸化物形成量と各基本指数面の ORR 活性の相関を比較した. ここで, 白金酸化物の被覆率を算出しなかったのは, 白金酸化物は複数形態の酸化物が存在することが知られており [36, 62, 63], どの種の酸化物が形成されているかにより算出される被覆率が異なってしまうためである. Q_{ox} の算出方法を Fig. 4.6(A)に示す. また, Fig. 4.6(A)のプロトコルで得られた電流 (実線) と電位 (破線) の時間変化を Fig. 4.6(B)に示す.

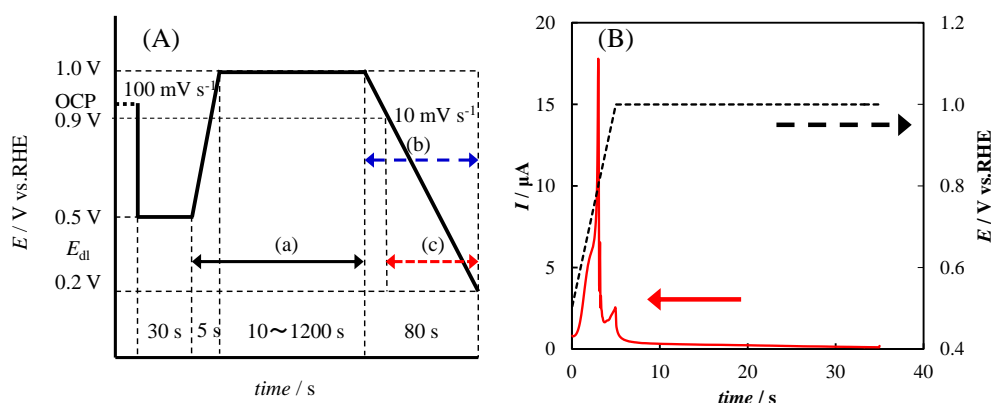


Fig. 4.6 Evaluation protocol (A). Chronoamperometry (B) in the region (a) of Fig. 4.6(A) on Pt(111).

Fig. 4.6(A)のプロトコルにおける(a)の電位範囲で計測された電流 (Fig. 4. 6(B))の全てが白金酸化物形成電流であるとみなし, この電流値を積分することで Q_{ox}

を算出した．このようにして算出した Q_{ox} と 1.0 V 保持時間の関係を Fig. 4.7 に示す．

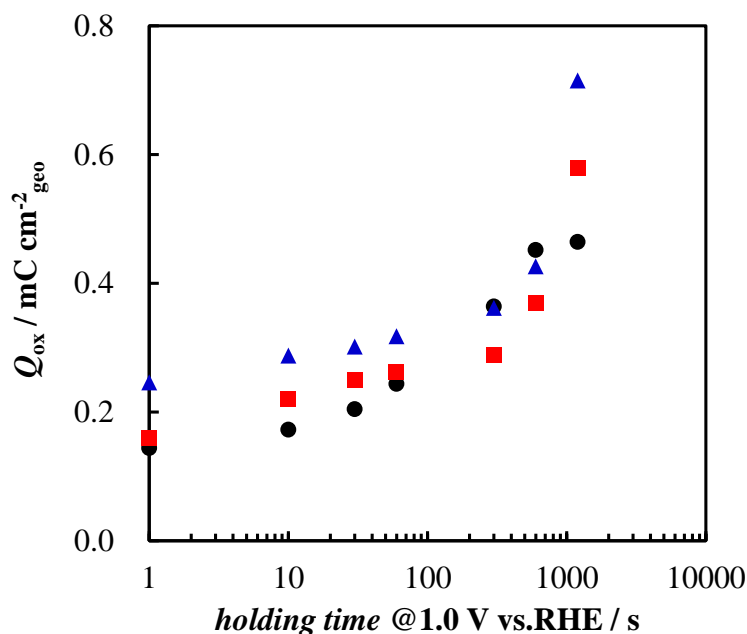


Fig. 4.7 Correlation between Q_{ox} and holding time at 1.0 V. Circles, squares, and triangles show the results on Pt(111), Pt(100) and Pt(110), respectively.

Fig. 4.7 より, 1.0 V での保持時間が長くなるほど Q_{ox} が増加している, つまり, 保持時間が長いほど白金酸化物量が増加していることが確認できる. このことから, 1.0 V 保持により目的通り白金酸化物形成量を変化させることが可能である. また, Pt(111) で保持時間が 300 秒を超えると Q_{ox} の増加速度が緩やかになっていることが分かる. Fig. 4.5 より, Pt(100) と Pt(110) は Q_{ox} の増加と ORR 活性の低下は連続的に変化しているのに対し, Pt(111) においては 1.0 V 保持時間が 300 秒を超えると ORR 活性が急激に低下している. しかし, 300 秒より保持時間が長いときの Pt(111) 上の Q_{ox} の変化は極めて小さい (Fig. 4.7). このことから,

300 秒以上 1.0 V で保持することで Pt(111)表面には Pt(100)や Pt(110)とは異なる形態の酸化物が形成されている可能性が考えられるが、Fig. 4.6(B)で計測される電流には白金の酸化反応の電流に加え、電気二重層の充放電電流も含まれているため、白金酸化物の影響のみを抽出できていない可能性がある。そこで、ORR 活性の評価電位である 0.9 V から二重層電位までの白金酸化物の還元反応の電流から求めた還元電気量 ($Q_{\text{ox}, 0.9 \text{ V}}$) を ORR 活性を評価している状態での白金酸化物量とした。この $Q_{\text{ox}, 0.9 \text{ V}}$ の酸化電位保持時間依存性を Fig. 4.8 に示す。

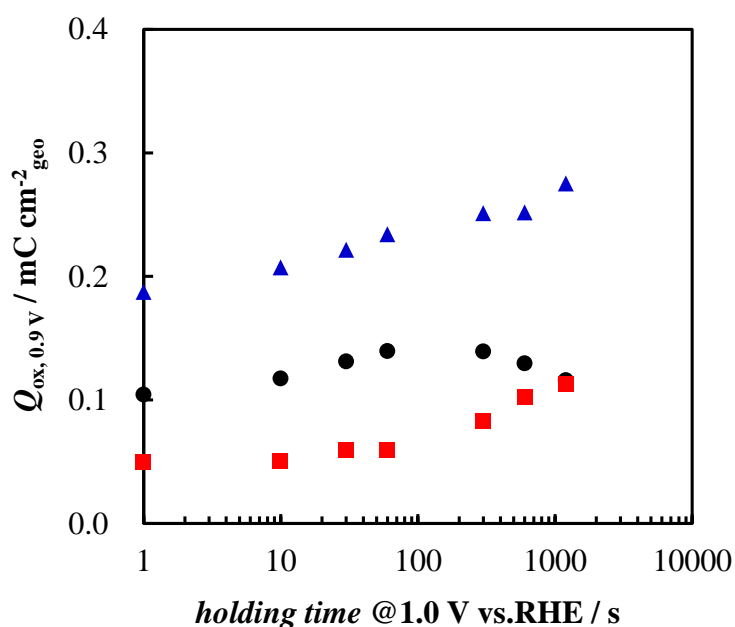


Fig. 4.8 Correlation between the electricity of Pt oxides reduction (potential range is from 0.9 V to double layer) and holding time at 1.0 V.

Circles, squares, and triangles show the results on Pt(111), Pt(100) and Pt(110), respectively.

Fig. 4.8 より、Pt(100)と Pt(110)においては、酸化電位保持時間が増加するほど

$Q_{\text{ox}, 0.9\text{V}}$ が増加する傾向にある。一方, Pt(111)においては, 酸化電位保持時間が300秒を超えると $Q_{\text{ox}, 0.9\text{V}}$ は減少する。Fig. 4.7より酸化物形成電気量は酸化電位保持時間が長くなるほど増加傾向にあるが, Fig. 4.8における還元電気量は酸化電位保持時間が300秒を超えると減少する傾向にあり, これは二重層電位より高電位側で還元されなかった酸化物が存在していることを示唆している。つまり, 保持時間が300秒以上となるとPt(111)ではPt(100), Pt(110)とは異なる形態の酸化物が形成されていることを示唆している。次に, $Q_{\text{ox}, 0.9\text{V}}$ とORR活性の関係をFig. 4.9に示す。

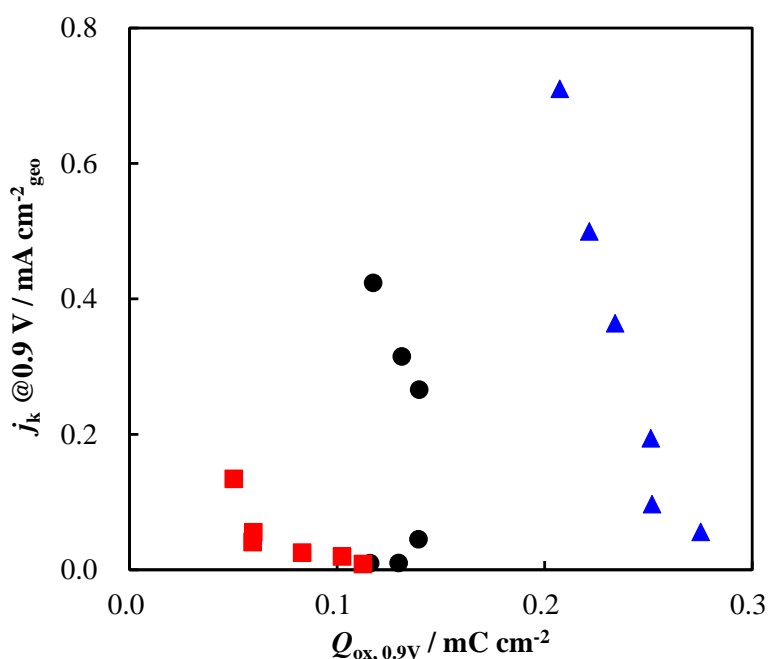


Fig. 4.9 Correlation between the ORR activity and the electricity of the reduction of Pt oxides (potential range is from 0.9 V to double layer).

Circles, squares, and triangles show the results on Pt(111), Pt(100) and Pt(110), respectively.

Fig. 4.9より, Pt(111)を除けば $Q_{\text{ox}, 0.9\text{V}}$ が増加するほどORR活性が低下してい

た. また Pt(110)は $Q_{\text{ox}, 0.9 \text{ V}}$ が大きいにも関わらず, つまり, 酸化物形成量が多いにも関わらず ORR 活性は高いことが分かる. また, Pt(100)においては酸化物形成量が最も少ないにもかかわらず ORR 活性が最も低い結果であった. このことから, 白金単結晶基本指数面において, 同一電極においては白金酸化物の形成量の増加により ORR 活性は変化するが, 異なる基本指数面間での ORR 活性の大小は酸化物形成量ではなく, 酸化物で被覆されていない領域の ORR 活性によって決まると考えられる.

次に, Pt(111)における酸化物形成に関する特異的な挙動の詳細を理解するため, Fig. 4.10 に 1.0 V 保持後のサイクリックボルタモグラムを示す.

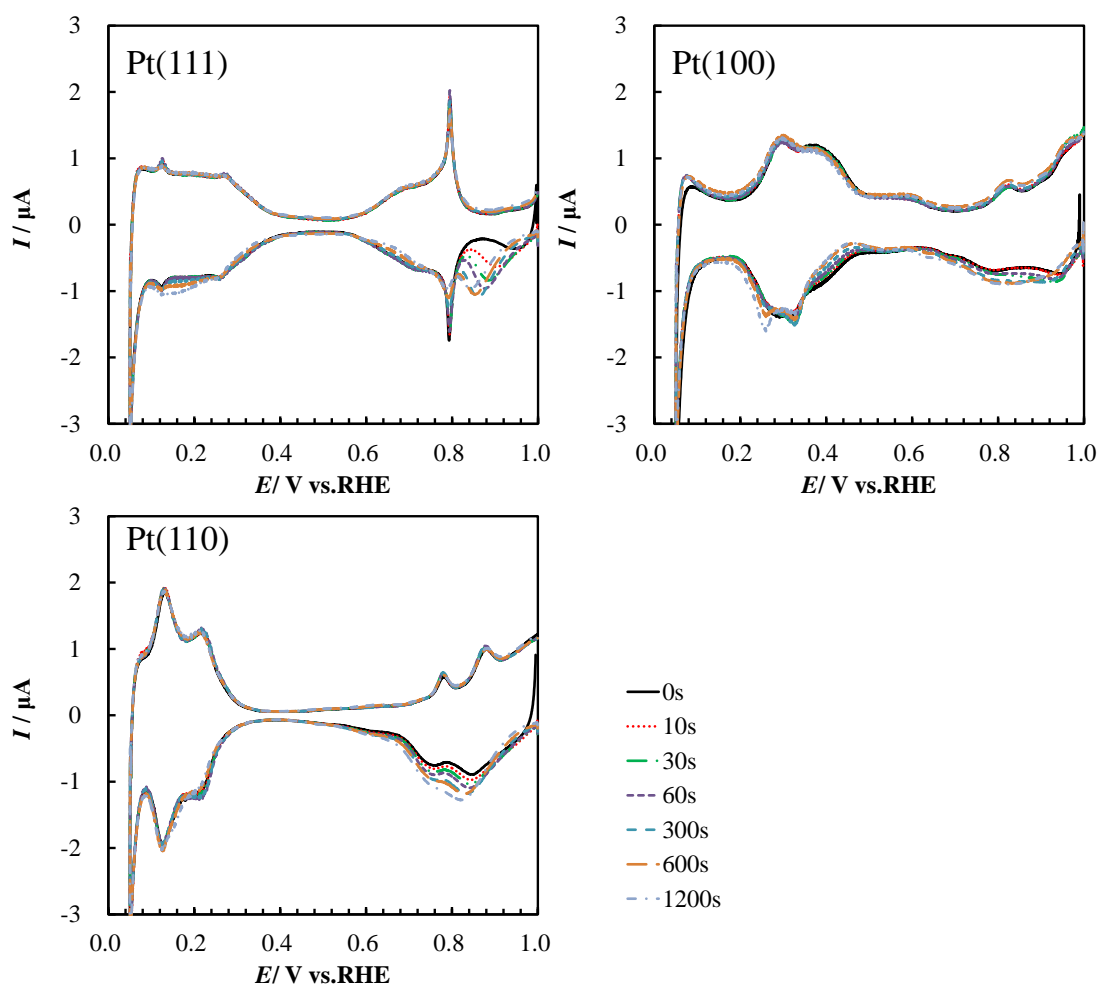


Fig. 4.10 Voltammograms after holding the potential at 1.0 V in N_2 saturated 0.1 M $HClO_4$. Scanning rate: 10 mV s^{-1} .

Fig. 4.10 より, 形成された白金酸化物の還元のパーク電位は酸化電位保持時間の増加に伴い低電位側にシフトしている[41]. この低電位側への還元パークシフトは $PtOH$ や PtO よりも還元されにくい酸化物形成によると考えられる. このパークシフトは $Pt(111)$ において最も顕著にみられ, この還元されにくい酸化物は $Pt(111)$ で最も多く形成されたことを示唆している. さらに, $Pt(111)$ で保持時間が 300 秒を超えると, 水素吸着電流が流れる領域において 300 秒未満では観測され

なかった還元電流が観測された。その一方で、水素脱離の際の酸化電流は保持時間に関わらずほぼ一定である。このことから、水素吸着領域に観測された還元電流の増加は 0.5 V より高電位側で還元されなかった酸化物の還元反応に起因すると考えられる。このことから、Pt(111)において 300 秒以上 1.0 V 保持した際の急激な ORR 活性の低下は、より還元されにくい酸化物が生成したためであると考えられる。また、Fig. 4.8 における Pt(111)で 300 秒以上酸化電位した際の 0.9 V から二重層電位までの還元電気量の減少は、二重層電位より高電位で還元されない酸化物の増加により二重層電位より高電位で還元される酸化物量が減少したことが原因であると考えられる。

前述したように、Pt(111)の Q_{ox} , $Q_{ox, 0.9V}$ の酸化電位保持時間依存性は Pt(100), Pt(110)の傾向とは異なる。この違いは形成される白金酸化物が異なっていることに起因していると考えられる。Pt(100)と Pt(110)の表面構造は“open structure”であり、そのため形成される酸化物は比較的容易に還元される PtOH や PtO でありこれらの酸化物が最表面にのみ形成されていると推測できる。一方、Pt(111)の表面構造は“closed structure”であり、表面で形成された PtO の酸素原子の一部が白金原子と“place exchange”することにより酸素原子が電極内部に潜り込んでしまう[61]。さらに、一部の酸化物は Pt(111)表面でさらに還元されにくいより高次の酸化物へと酸化されていると推測される。このような還元されにくい酸化物の観測に関しては電気化学計測では極めて難しい。そのため走査プローブ顕微鏡や振動分光法などによる観測が必要である。走査型トンネル顕微鏡 (STM, Scanning Tunneling Microscope) を用い、Pt(111)を 0.1~1.3 V vs RHE の電位範囲をサイクルさせた後の表面観察結果が報告[64]されており、サイクルを繰り返すことでアイランド状の構造が形成される。しかし、STM を用いた検討では原子レベルでの構造観察は可能であるが、酸化物種の同定は原理上不可能

である。また、X線光電子分光法（XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy）[38] や電子エネルギー損失分光法（EELS, Electron Energy-Loss Spectroscopy）[51]を用いた白金酸化物の報告例はあるもののこれらの手法は超高真空下に限定されており、ORR との相関を議論するためには電気化学環境下での酸化物形成を“その場”で観測する必要がある。

白金酸化物には、酸化状態の異なる複数の酸化物が存在することが知られている[36, 62, 63]。つまり、白金酸化物の ORR 活性に及ぼす影響を明確にし、燃料電池電極触媒の高活性化を実現するためには、燃料電池作動環境下で形成される各種白金酸化物の形成過程、形成量の ORR 活性に及ぼす影響を明確にすることが必要である。しかしながら、STM や XPS, EELS などによる観測では上述したように不十分である。つまり、これら手法とは異なり、かつ形成された酸化物を定量的に評価できる測定手法の確立が必要である。本研究では、白金酸化物種の一つである PtOH の IRAS スペクトルから白金酸化物の形成過程を把握し、定量的な評価を行った。次章でその結果について論じる。

4.4 まとめ

白金酸化物と ORR 活性に及ぼす影響を白金単結晶基本指数面を用いて検討した。その結果、白金酸化物が ORR を阻害する因子であることが分かった。同条件で白金酸化物の形成を行った後の ORR 活性は Pt(100)<Pt(111)<Pt(110)であり、白金酸化物が形成されていないときの ORR 活性の序列と同じである。また、Pt(110)は、ORR 活性が最も高いにもかかわらず白金酸化物形成量は白金単結晶基本指数面の中で最も多く、Pt(100)は ORR 活性が最も低いにもかかわらず最も酸化物形成量が少ない。この結果は、Pt(110)は酸化物で被覆されていない部分の ORR 活性が極めて高いことを示している。

全ての白金単結晶基本指数面において、高電位保持時間の増加により ORR 活性が低下し、Pt(111)においては 300 秒以上保持することで ORR 活性の低下が著しい。この著しい ORR 活性の低下の要因は、Pt(111)でのみ形成された還元されにくい状態の酸化物であることが明らかとなった。

第 5 章

赤外分光法を用いた白金酸化物の観測

4章において、白金単結晶基本指数面上に形成される白金酸化物の ORR 活性に及ぼす影響を論じた。その結果、酸化物により ORR 活性が低下し、この ORR 活性の低下は酸化物形成量に依存していることが明らかとなった。さらに、Pt(111)においては、1.0 V で 300 秒以上保持することで、他の指数面や Pt(111)における 300 秒未満の保持の際に形成される酸化物とは異なる形態の酸化物が形成されることが示唆された。そのため、複数種存在することが報告されている白金酸化物[36, 62, 63]において、各種酸化物の ORR 活性に及ぼす影響を個々に明確にすることが必要である。そこで、本章では複数種存在する白金酸化物のうち、PtOH[36, 62, 63]に着目し、その形成過程の観測及び定量化を IRAS を用いて実施した。

5.1 単結晶面の確認

作製した IRAS 測定用の大型単結晶電極表面の確認のため、0.05 M H₂SO₄ 中で測定したサイクリックボルタモグラムの Fig. 5.1 に、既報のサイクリックボルタモグラム[63]を Fig. 5.2 に示す。

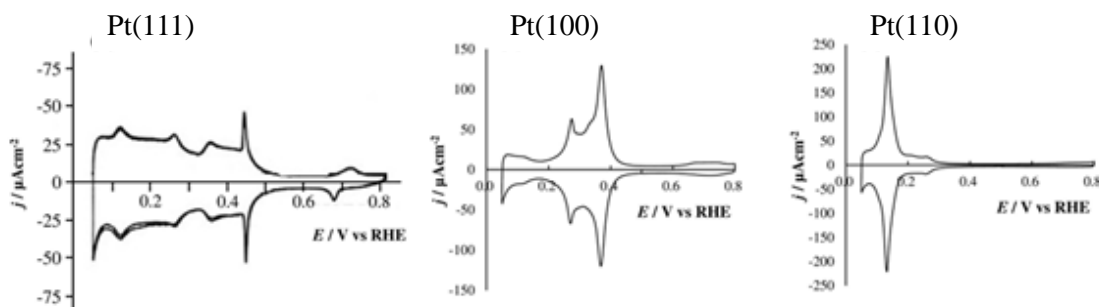


Fig. 5.1 Cyclic voltammograms of the low index planes of Pt in 0.5 M H₂SO₄.

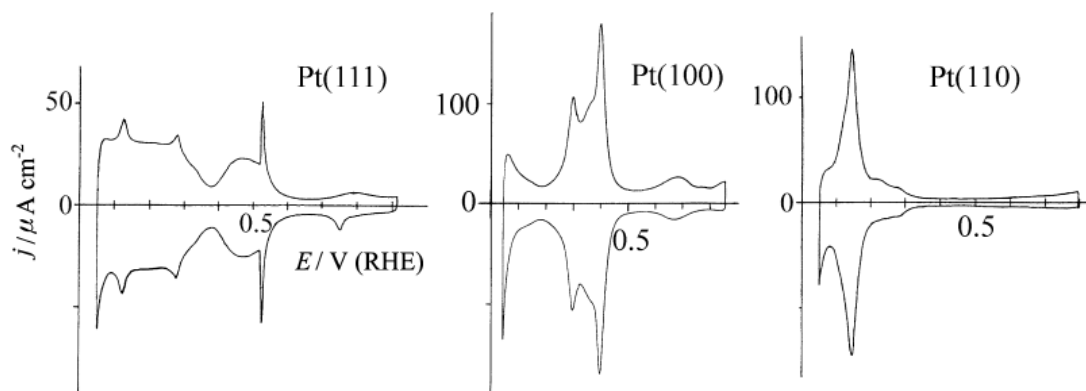


Fig. 5.2 Reported cyclic voltammograms in 0.05 M H₂SO₄ of the low index planes of Pt [65].

得られたサイクリックボルタモグラムは既報のボルタモグラム[32, 65-69]とほぼ同一の波形を示しており，作製した単結晶電極が所望の結晶面に規整されていると判断した．Pt(111)面では，0.47 V 付近に硫酸イオンの超格子構造の相転移に起因するスパイクピークが観測された．硫酸イオンはこのピークより負電位側では無秩序構造，正電位側では($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)の超格子構造をとる[66, 67]．また，0.12, 0.27 V 付近のピークはそれぞれ(110), (100)テラスエッジ由来の欠陥ピークであり，この二つのピークが小さいほど Pt(111)に良く規整されているといえる．また，Pt(100)では 0.37 V 付近に水素吸脱着に起因するピークが，Pt(110)では 0.13 V 付近に硫酸イオン及び水素吸脱着に起因する鋭いピークが観測された．

次に，IRAS スペクトルから算出した PtOH 形成量と白金酸化物形成の電気量の相関関係を把握するため，IRAS 測定環境である 0.1 M HF 中において同様にサイクリックボルタモグラムを測定した．得られたボルタモグラムを Fig. 5.3 に示す．

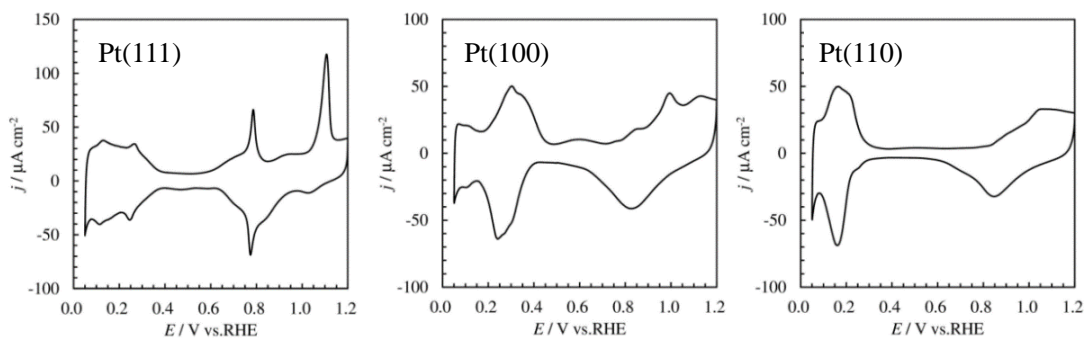


Fig. 5.3 Cyclic voltammograms in 0.1 M HF with scanning rate 50 mV s^{-1} . (A) Pt(111), (B) Pt(100), (C) Pt(110).

Fig. 5.1 と比較すると電解質溶液が異なることでその形状が大きく異なることが分かる。特に、Pt(111)においては硫酸イオンの存在の有無によりその形状が大きく異なり、 H_2SO_4 中では 0.47 V 付近に硫酸アニオンの相転移に起因するスパイクピークが観測されたが、HF 中では 0.8 V 付近に OH 吸着に起因するピークが観測され、これは白金表面に特吸着するアニオンが含まれていない HClO_4 中の測定結果とほぼ同様の形状である。また、Fig. 5.3 で示したサイクリックボルタモグラムが非対称になっているのは 1.2 V までの電位掃引により表面が荒れたことに起因している。この表面の荒れにより、Pt(111)のボルタモグラムにおいて 0.25 V 付近にカソードピークを生じることが Berna [61]らにより報告されている。

Fig. 5.3 のボルタモグラムにおいて、 0.5 V より高電位側で観測される電流は白金の酸化還元に起因する電流であり、各単結晶面の酸化物形成開始電位は、Pt(111)では約 0.6 V 、Pt(100)では約 0.5 V 、Pt(110)では約 0.8 V であった。

5.2 PtOH 形成過程, PtOH 形成量と ORR 活性の相関

参照電位を 0.1 V, 試料電位を 0.2~1.0 V まで 0.1 V 刻みで変化させた際の IRAS スペクトルを Fig. 5.4 示す. Fig. 5.4 において, 1300 cm^{-1} より高波数領域は表示していないが, これは窓材である BaF_2 の溶出抑制に用いているポリプロピレンフィルムの吸収が現れるためである.

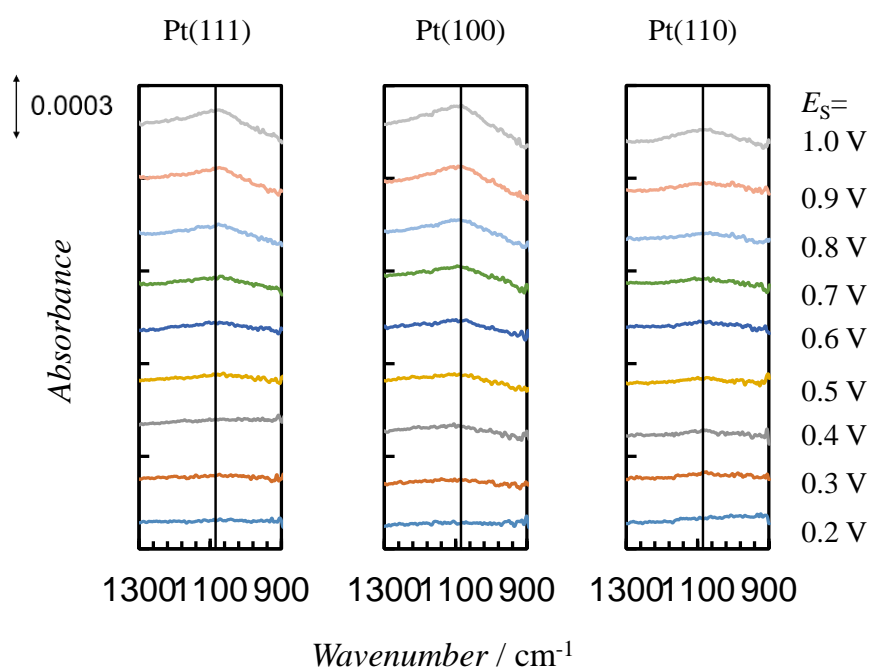


Fig. 5.4 Potential dependence of IRAS spectra of the low index planes of Pt in 0.1 M HF saturated with Ar.

Reference spectra are collected at 0.10 V vs RHE.

Fig. 5.4 に示すように, 単結晶電極において 1100 cm^{-1} 付近にピークが観測された. EELS を用いた検討結果[49]より, Pt(111)上の吸着 OH の OH 面内変角振動モード (δ_{PtOH}) が 1015 cm^{-1} 付近に現れることが報告されている. 水溶液中にお

いては、電極表面に吸着した OH と電解液中の水との間で水素結合を形成することで δ_{PtOH} が高波数側にシフトする[57]。また重水中ではこのバンドは 900 cm^{-1} より高波数側では観測されない[57]。従って、この 1100 cm^{-1} 付近に観測されたピークは、白金表面における吸着 OH の δ_{PtOH} であると帰属した。試料電位が高電位になるほどバンド強度が増加していることが分かり、この強度の増加は吸着 OH の被覆量が高電位になるほど増加していることを示している。

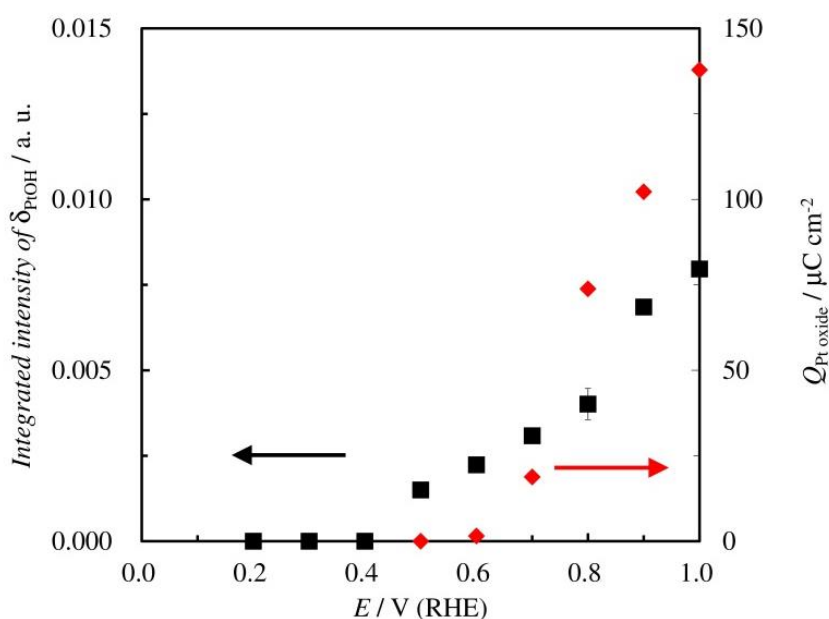


Fig. 5.5 Correlation between the integrated band intensity of δ_{PtOH} (square) and the charge of the Pt oxide formation in cyclic voltammogram of Pt(111) (diamond).

Pt(111)における電極電位と IRAS スペクトルから算出した δ_{PtOH} バンドの積分強度、並びにサイクリックボルタモグラムから算出した白金酸化物形成電気量の間を Fig. 5.5 に示す。Pt(111)では δ_{PtOH} の生成電位は 0.5 V であり、これはサイクリックボルタモグラムで観測された白金酸化物形成電位よりも低い電位であった。また、後で述べる Pt(100)と Pt(110)においては δ_{PtOH} の生成電位は Pt(111)よりもさらに低く、その生成電位はサイクリックボルタモグラムで観測される

水素の吸脱着電位領域と重なっているが、Pt(111)では重なっていない。このように δ_{PtOH} の生成電位は白金表面構造に大きく依存していることが分かる。Areazらは[70]熱力学的手法により、Pt(111)表面上のOH吸着は電気二重層電位領域(約0.5 V)で起こると報告しており、本研究におけるIRASでの観測結果とよく一致する。一方、脇坂らは[53]超高真空下でのXPS測定により、白金単結晶上のOH吸着電位は0.6 Vより高電位側で起こると報告している。このように検討手法によりOH吸着開始電位が異なる。XPSの測定環境は超高真空下であるため、電極電位並びに水和状態が電気化学環境下と大きく異なり、OH吸着電位が電気化学環境下と異なると考えられる。一方、同じ電気化学環境下であるサイクリックボルタモグラム中においても0.5 Vでは白金上のOH吸着： $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ に起因する酸化電流が殆ど観測されていない。Areazら[70]の報告によれば、PtOHの形成電位はおよそ0.5 Vである。サイクリックボルタモグラム測定時は 50 mV s^{-1} の走査速度で計測しているため、0.5 V付近が酸化開始電位であるとするサイクリックボルタモグラム測定で観測される0.5 Vにおける酸化電流値は限りなくゼロに近い。一方、IRAS測定時はSNIFTIRS法によりスペクトルを得ているが、各電位での保持時間が発生し(本研究ではおよそ90秒程度)、IRASスペクトルで検出するには十分な量のPtOHが表面に形成されたためであると推測している。

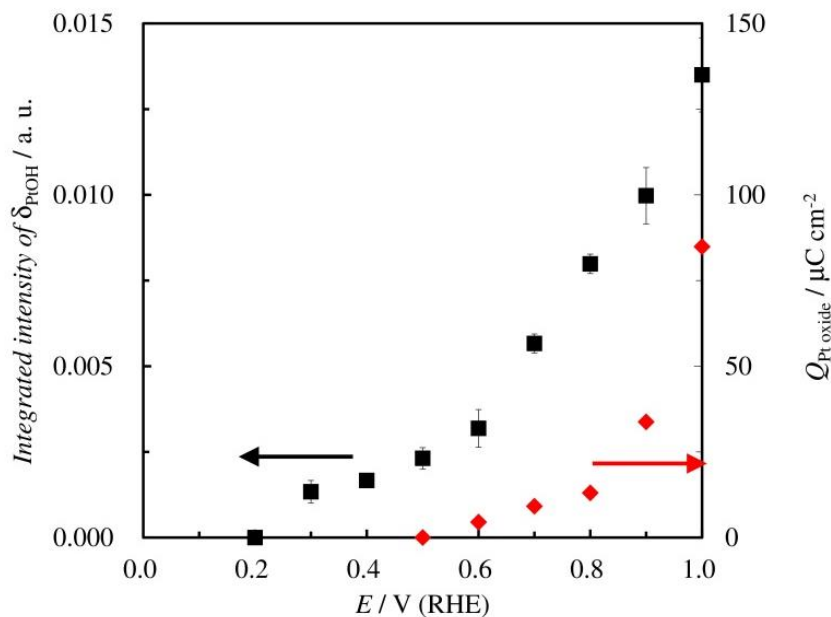


Fig. 5.6 Correlation between the integrated intensity of δ_{PtOH} (square) and the charge of the Pt oxide formation in cyclic voltammogram (diamond) of Pt(100).

Pt(100)における電極電位と IRAS スペクトルから算出した δ_{PtOH} バンドの積分強度、並びにサイクリックボルタモグラムから算出した白金酸化物形成電気量との関係を Fig. 5.6 に示す. サイクリックボルタモグラムより観測された白金酸化電流の開始電位は約 0.5 V であったが, IRAS で観測された δ_{PtOH} の生成電位は 0.3 V であり, これは Pt(111)よりも低電位であった. Fig. 5.3 のサイクリックボルタモグラムにおいて 0.3 V 付近における酸化還元電流は白金表面での水素吸脱着反応電流である. δ_{PtOH} の生成電位はこの水素吸脱着反応の電位領域に重なっていることが分かる. この結果は, Areaz ら[70]や Gomez ら[40, 41]の結果と一致しており, Pt(100)のサイクリックボルタモグラムで計測された 0.3 V 付近の電流には OH 吸着反応電流も含んでいることを示している. また, δ_{PtOH} の積分強度は 0.6 V から急激に増加しているがにもかかわらず, サイクリックボルタモグラム

より求めた白金酸化の電気量は 0.8 V から急激に増加している. このような結果は, 0.8 V 以下では得られた酸化電気量は PtOH 生成が主であり, 0.8 V より高電位となると, さらに酸化された状態である PtO 生成が支配的となっていることを示している.

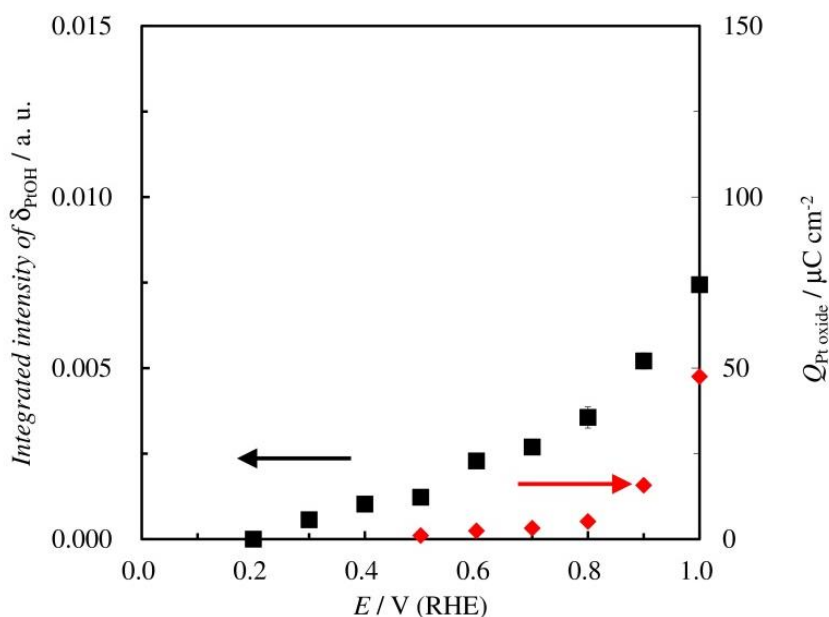


Fig. 5.7 Correlation between the integrated band intensity of δ_{PtOH} (square) and the charge of the Pt oxide formation in cyclic voltammogram (diamond) of Pt(110).

Pt(110)における電極電位と IRAS スペクトルから算出した δ_{PtOH} バンドの積分強度, 並びにサイクリックボルタモグラムから算出した白金酸化物形成電気量との関係を Fig. 5.7 に示す. サイクリックボルタモグラムから白金酸化の電流は約 0.8 V から観測される一方, IRAS スペクトルより δ_{PtOH} の生成電位は 0.3 V であり, Pt(100)で確認された現象と同様に水素吸脱着反応の電位領域に重なって OH 吸着が起こっていることを示している.

以上のように, 白金単結晶基本指数面において, その表面構造が異なること

により表面上への δ_{PtOH} の生成電位が異なることが明らかとなった。この δ_{PtOH} バンドの積分強度は白金表面に形成された PtOH の被覆量を表していると考えられるため、各白金単結晶基本指数面上における δ_{PtOH} バンドの積分強度を比較した。その結果を Fig. 5.8 に示す。

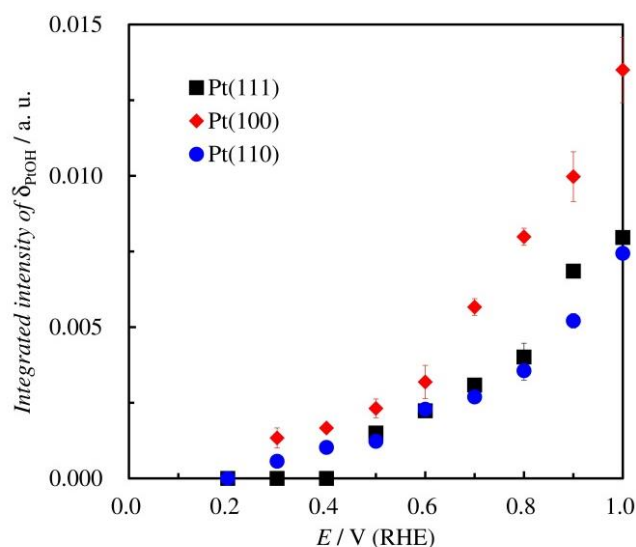


Fig. 5.8 Potential dependence of the integrated band intensity of δ_{PtOH} on the low index planes of Pt in 0.1 M HF.

それぞれの異なる結晶面を用いた IRAS 測定を異なる電極を用いて複数回実施し、その平均値を示している。その際得られた結果の誤差は 25%以内であった。また分光法で得られる”Absorbance”は Lambert-Beer の法則に従い吸収係数、光路長と濃度に比例する。IRAS 測定においては、バンド強度は IR 光の入射光の角度と吸着種の配向に依存する。水もフッ化水素もどちらも 1100 cm^{-1} 付近には吸収がないため、入射角を一定に保っていれば電極と窓材間の厚みはバンド強度に影響を及ぼさない。また、密度汎関数理論 (DFT, density functional theory) 計算より、吸着 OH の最も安定な構造は Pt-O が表面に対し垂直に吸着している

状態であることが分かっている[71]. このことから, 同一セルを用いて計測された IRAS スペクトルから算出した δ_{PtOH} バンド強度は白金電極上の吸着 OH の被覆率と比例関係にあるといえる. 前述したように δ_{PtOH} バンドの生成電位は表面構造に依存しており, $\text{Pt}(110) \leq \text{Pt}(100) < \text{Pt}(111)$ である. δ_{PtOH} バンド積分強度は全電位範囲において $\text{Pt}(100)$ が最も大きく, 0.7 V より高電位では $\text{Pt}(110)$ が最も小さい.

白金酸化物は ORR 活性に大きく影響を及ぼす因子である[29, 30]. また, ORR 活性は多くの報告において 0.9 V vs RHE での反応電流密度を用いて表される. この ORR 活性は硫酸中では $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$ の順に高くなり, 過塩素酸中では $\text{Pt}(100) < \text{Pt}(111) < \text{Pt}(110)$ の順に高くなることが報告されている[25-28]. 硫酸中での $\text{Pt}(111)$ の ORR 活性が低くなる要因は $\text{Pt}(111)$ 表面に硫酸アニオンが強力に吸着するためである[28]. 本研究では, 電解質溶液として 0.1 M HF を用いており, フッ化物イオンは Pt 電極表面に殆ど吸着しない. そのため, Fig. 5.3 に示した HF 中で得られたサイクリックボルタモグラムは HClO_4 中で得られるサイクリックボルタモグラムとほぼ同じ電流応答を示す[25-28, 38]. 従って, 0.1 M HF 中で測定した IRAS スペクトルから算出した δ_{PtOH} バンド強度と 0.1 M HClO_4 中で得られた ORR 活性との関係を比較することは可能であると考えられる. 触媒の ORR 活性の指標とされている 0.9 V vs RHE における δ_{PtOH} バンドの積分強度は $\text{Pt}(110) < \text{Pt}(111) < \text{Pt}(100)$ の順に大きくなっている. この δ_{PtOH} バンドの積分強度の序列は ORR 活性の序列と逆の相関関係であった.

ORR 活性は触媒表面の幾何学的な構造, 電子状態に大きく依存している. そして酸化物や不純物, 吸着アニオンなど多くの因子が ORR 活性を失活させる. そして, 本研究で観測した吸着 OH も ORR 活性を失活させる因子の一つであることが明らかとなった.

4 章において, $\text{Pt}(111)$ を 300 秒以上酸化電位 (1.0 V vs RHE) に保持すること

で還元されにくい酸化物が形成されていることが分かった。本章において、IRASにより PtOH 形成過程の観測を可能にした。一方、IRAS 測定から得られた PtOH 形成の挙動はその形成量は電極表面構造に大きく依存しているが、Pt(111)のみ特殊な傾向を示しておらず、全ての基本指数面において同様の酸化物が形成されていた。従って、3章で観測された還元されにくい酸化物は PtOH よりさらに酸化された PtO や PtO₂ のような酸化物、あるいは表面の O 原子が Pt 原子と”place exchange”することにより内部に潜り込んだ状態になっていることが示唆される。

5.3 まとめ

白金単結晶基本指数面を用いた 0.1 M HF 中の in-situ IRAS 測定により，白金表面に吸着した OH (δ_{PtOH}) の OH 面内変角振動バンドの観測環境を確立した．その結果， δ_{PtOH} バンドの生成電位は Pt(110)<Pt(100)<Pt(111)の順に高くなっていることが分かった．加えて，Pt(100)と Pt(110)においては，OH 吸着は水素吸脱着反応が起こる電位領域で起こっていることが観測された．

ORR 活性の指標とされている 0.9 V vs RHE における δ_{PtOH} バンドの積分強度は Pt(110)<Pt(111)<Pt(110)の順に大きくなっており，ORR 活性の序列とは逆の相関関係であった．このことから白金表面上に吸着した OH (Pt-OH_{ad}) は ORR 活性の阻害因子の一つであることが明らかとなった．

第 6 章

結 論

本研究では ORR 活性支配因子の一つである白金酸化物に着目し, ORR に及ぼす影響並びに酸化物形成過程を把握し, 白金酸化物と ORR 活性の相関の解明を目的とした. 得られた成果を要約し, 以下にまとめる.

白金酸化物と ORR 活性の相関を把握するため, モデル電極として白金単結晶基本指数面を用いた. 白金の酸化電位に電極電位を保持し, その保持時間を変えることにより表面の白金酸化物形成量を変化させ, 白金酸化物の ORR 活性に及ぼす影響を評価した. 酸化物が形成された状態での ORR 活性は酸化物が殆ど形成されていない状態と比較して低下する. 同じ酸化物形成条件下においては, 各結晶面の序列は酸化物形成の有無に影響を受けず, ORR 活性の序列は Pt(100)<Pt(111)<Pt(110)であることが明らかとなった. さらに, Pt(111)においてのみ一定時間以上酸化電位に保持することで還元されにくい酸化物が形成され, この還元されにくい酸化物が ORR 活性を顕著に低下させることが明らかとなった.

白金酸化物の一つである PtOH 形成過程の表面構造依存性並びに ORR 活性との相関を把握するため, 白金単結晶電極を用い, 電気化学環境下での赤外反射吸収分光法 (IRAS) を実施した. その結果, PtOH 形成電位は Pt(110)<Pt(100)<Pt(111)の順に高くなり, PtOH 形成電位が白金表面構造に依存していることが明らかとなった. また, Pt(110), Pt(100)においては, 白金表面上の水素吸脱着反応の電位領域において PtOH が形成され, 熱力学的な計算から求めた過去の報告を実験的に確認することができた.

また, ORR 活性の指標とされている 0.9 V vs RHE における δ_{PtOH} バンドの積分強度は Pt(110)<Pt(111)<Pt(100)の順に大きくなる. この序列は ORR 活性の序列と逆の相関関係であり, PtOH 形成量が多いほど ORR 活性が低くなる, つまり,

PtOH が ORR の阻害因子の一つであることが明らかとなった。また、Pt(111)でのみ形成が確認された還元されにくい酸化物は PtOH ではなく、さらに酸化された状態の白金酸化物もしくは酸化物種が電極内部に”place exchange”により潜り込んでいる状態であることが示唆された。

本研究の結果より、白金酸化物の形成を抑制することが触媒活性の向上につながるということが明らかとなった。さらに、白金酸化物の一つである PtOH が ORR の阻害因子であることが明らかとなった。異なる形態の白金酸化物である PtO の形成過程を観測し、PtO 形成の構造依存性並びに ORR に対する影響を把握することで、燃料電池用電極触媒の酸化物形成の抑制に効果的な構造を明示することが可能となると考えられる。

また、Pt(111)において長時間酸化電位に保持することで還元されにくい酸化物が形成され、これにより ORR 活性が大きく低下することが明らかとなった。そのため、表面に(111)構造を形成しないような実用触媒の合成条件を採用することが望ましい。

参考文献

- [1] C. Rosenzweig, G. Casassa, D. J. Karoly, A. Imeson, C. Liu, A. Menzel, S. Rawlins, T. L. Root, B. Seguin, P. Tryjanowski, L. Kajfež-Bogataj, J. Pretel, A. Watkinson, *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability*, Chapter 3, IPCC, pp. 169-250.
- [2] H. Rogner, D. Zhou, R. Bradley, P. Crabbé, O. Edenhofer, B. Hare, L. Kuijpers, M. Yamaguchi, *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change*, Chapter 1, IPCC, pp. 95-116.
- [3] T. A. Gottschalk, S. Toyoda, J. Van der Veer, J. E. Schrempp, W. C. Ford Jr., T. Fukui, E. Michelin, C. Ghosn, E. Reiten, L. Schweitzer, B. Pischetsrieder, *Mobility 2030: Meeting the Challenges to Sustainability*, Chapter 2, World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), pp. 25-64.
- [4] 国土交通省ホームページ
http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html
- [5] S. K. Ribeiro, S. Kobayashi, M. Beuthe J. Gasca, D. Greene, D. S. Lee, Y. Muromachi, P. J. Newton, S. Plotkin, D. Sperling, R. Wit, P. J. Zhou, R. Bose, H. Kheshgi, *Climate Change 2007: Working Group III: Mitigation of Climate Change*, Chapter 5, IPCC, pp. 325-385.
- [6] World Population Prospects, the 2012 Revision.
<http://esa.un.org/wpp/excel-data/population.htm>
- [7] N. Tanaka, *World Energy Outlook 2008*, PART A, Chapter 2, International Energy Agency, pp. 77-90.
- [8] わが国の自動車保有動向 平成 25 年度版, 自動車検査登録情報協会
- [9] 三菱重工ホームページ

<http://www.mhi.co.jp/discover/earth/know/history/future/renewable/about.html>

- [10] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 3904-3951.
- [11] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald, in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, Wiley, New York, 2003, 647-662.
- [12] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 5746-5753.
- [13] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005) A273-A276.
- [14] 2013 DOE Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting - Fuel cell session introduction
- [15] S. Mukerjee, *J. Apply. Electrochemistry*, **20** (1990) 537-548
- [16] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, *Nano Lett.*, **11** (2011) 3714-3719
- [17] K. Wikander, H. Ekström, Anders E. C. Palmqvist, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 6848-6855
- [18] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 4211-4217
- [19] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2659-2668
- [20] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3787-3798

- [21] E. Antolini, Jose R. C. Salgado, E. Gonzales, *J. Power Source*, **160** (2006) 957-968
- [22] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature*, **376** (1995) 238-240
- [23] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2819-2822
- [24] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nature Chemistry*, **1** (2009) 37-46
- [25] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, Jr, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1591-1597
- [26] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **377** (1994) 249-259
- [27] J. Perez, H. M. Villullas, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **435** (1997) 179-187
- [28] N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., *Surf. Sci. Rep.*, **45** (2002) 117-229
- [29] S. Sugawara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Shinohara, K. Ota, *Electrocatal.*, **2** (2011) 60-68
- [30] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **467** (1999) 157-163
- [31] W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) B96-B103
- [32] M. B. Vukmirovic, J. Zhang, K Sasaki, A. U. Nilekar, F. Uribe, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 2257-2263
- [33] F. El Kadiri, R. Faure, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **301** (1991) 177-188
- [34] V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **500** (2001) 44-51

- [35] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 205-210
- [36] A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **599** (2007) 333-343
- [37] B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **339** (1992) 123-146
- [38] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 1662-1666
- [39] N. Furuya, S. Koide, *Surf. Sci.*, **220** (1989) 18-28
- [40] A. M. Gómez-Marín, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, **104** (2013) 367-377
- [41] A. M. Gómez-Marín, J. Clavilier, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **688** (2013) 360-370
- [42] K. Kodama, R. Jinnouchi, T. Suzuki, T. Hatanaka, Y. Morimoto, *Electrochim. Acta*, **78** (2012) 592-596
- [43] S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 537-548
- [44] H. A. Gasteiger, S. S. Koicha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B; Environmental*, **56** (2005) 9-35
- [45] U. A. Paulus, T. J. Schmit, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495** (2001) 134-145
- [46] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, *Electrochim. Acta*, **15** (1970) 1281-1283
- [47] A. Damjanovic, D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 887-889
- [48] D. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 78-82
- [49] D. B. Sepa, M. N. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 781-793
- [50] J. X. Wang, J. Zhang, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 12702-12710
- [51] G. B. Fisher, B. A. Sexton, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980) 683-686
- [52] M. Peuckert, F. P. Coenen, H. P. Bonzel, *Electrochim. Acta.*, **29** (1984) 1305-1314

- [53] M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, **25** (2009) 1897-1900
- [54] K. Bedürftig, S. Völkening, Y. Wang, J. Wintterlin, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 11147-11154
- [55] A. P. Seitsonen, Y. Zhu, K. Bedürftig, H. Over, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 7347-7351
- [56] G. S. Karlberg, F. E. Olsson, M. Persson, G. Wahnström, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 4865-4872
- [57] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri, O. Sakata, *ChemPhysChem*, **14** (2013) 2426-2431
- [58] S. Motoo, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, **172** (1984) 339-358
- [59] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **484** (2000) 73-82
- [60] B. D. Cahan, H. M. Villullas, *J. Electroanal. Chem.*, **307** (1991) 263-268
- [61] A. Berná, J. M. Feliu, L. Gancs, S. Mukerjee, *Electrochemistry Communications*, **10** (2008) 1695-1698
- [62] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y. Park, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1451-1459
- [63] S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B153-B158
- [64] M. Wakisaka, S. Asizawa, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 4184-4190
- [65] 星永宏, 表面化学, **25**, (2004) 76-83
- [66] A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, R. Vogel, *Surf. Sci.*, **324** (1995)

L343-L348

[67] M. S. Wilson, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 355-363

[68] R. Gomez, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **354** (1993) 189-208

[69] N. Hoshi, T. Suzuki, Y. Hori, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 8520-8524

[70] N. Garcia-Araez, V. Climent, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **649** (2010) 69-82

[71] A. P. Seisonen, Y. Zhu, K. Bedürftig, H. Over, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001)

7347-7351

謝辞

本論文の作成にあたり，終始懇切なご指導，ご助言を賜った千葉大学大学院工学研究科星永宏教授，中村将志准教授に心より感謝の意を表する．

触媒評価解析全般において，千葉大学大学院工学研究科博士前記課程鈴木俊介氏（平成 24 年修了），上野貴大氏には多大なるご協力を頂き，深く感謝の意を表する．

日産自動車株式会社総合研究所 EV システム研究所篠原和彦氏，菅原生豊主任研究員，大間敦史主任研究員には，格別なご指導，ご助言を頂き，深く感謝の意を表する．

触媒性能評価解析全般において，日産自動車株式会社永原良樹氏には多大なるご協力を頂いた．ここに深く感謝の意を表する．

千葉大学大学院工学研究科・星研究室ならびに，日産自動車株式会社総合研究所 EV システム研究所の諸氏の多大なるご協力を頂き，厚く御礼申し上げます．