

第1章 序論

1.1 世界の環境問題について

近年、日本をはじめとする世界の国々は、温暖化による避けられない気候変動に直面している。2100年までの範囲内で世界平均気温は、大気中のCO₂成分とほぼ相関して増加していることが明らかになっている。2015年12月に採択されたパリ協定では、温室効果ガス(GHG)排出量を実質的にゼロレベルに緩和することで、世界平均気温の上昇を1.5°Cに維持することが宣言された。日本では、2018年に第5版に改訂された環境基本計画[1]に基づきいくつかの取り組みがなされてきた。持続可能な生産と消費の達成など、持続可能な社会を実証する6つの重点戦略を策定している。戦略には、化石資源以外の国内資源の活用によるグローバル競争力の強化が盛り込まれている。

環境基本計画において、日本は「地域循環共生圏」の創造と「世界の範となる日本」の確立によって、持続可能な循環共生型の社会である「環境・生命文明社会」の実現を謳っており、具体的には6つの重点戦略を策定している。その中にエネルギー利用の効率化、再生

可能エネルギー利用促進, 環境技術の開発・普及があり, 日本は世界各国と協調し, また世界の範となるべく行動していくことを宣言している。

1.2 GHG 排出量削減について

2014 年時点の経済セクター別で世界の GHG 排出量を図 1.1 に示す[2]。この図から, GHG 排出量は運輸部門からの排出が全体の 14%を占めることがわかる。また, 近年勢いを増している新興国の経済成長に伴い, 運輸部門の GHG 排出量は今後も増加することが見込まれている。運輸部門では, 自動車からの排出が 86%を占めており最大となっている[3]。GHG ガス排出量の削減には, 革新的な技術開発が必要であり, 最も効果的があると考えられている。近年, アイドリングストップ機能の搭載, エンジンの小型化, ハイブリッド電気自動車(HEV)の開発, クリーンディーゼル車の開発などにより自動車の燃費効率が大幅に向上し, 温室効果ガス排出量が大幅に削減されている。しかし, このような効率改善による GHG 排出削減のみでは十分ではなく, GHG 排出量のより少ない, あるいは全く排出しない新しい駆動システムの開発や, 代替燃料利用技術の開発が期待されている。電気自動車(EV)と燃料電池自動車(FCV)は, 走行中の GHG 排出量がゼロの, タンクから車輪まで(いわゆる Tank-to-Wheel)での GHG 排出がない環境への影響が大きく抑えられたシステムである。EV はバッテリーに充電された電気エネルギーを使用し, FCV はタンクに充填された水素を Pt 触媒で酸化して得られた電気エネルギーを利用してモーターの駆動に使用する。

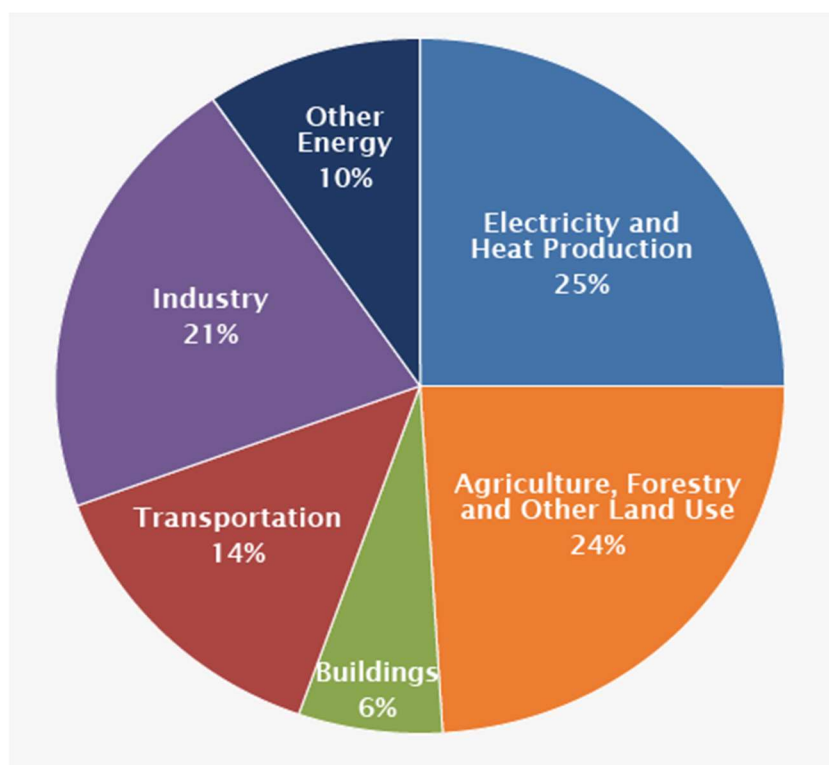


図 1.1 セクター別 GHG ガス排出量まとめ.

EV や FCV などの二次エネルギーを利用する駆動システムの本質的なエネルギー効率と CO₂排出量を議論するためには、二次エネルギーが生成されるプロセスにも着目する必要がある。図 1.2 に、各種駆動システムの油井から車輪まで(いわゆる Well-to-Wheel) の CO₂ 排出量の比較を示す [4]。FCV と EV は、CO₂ 排出量をガソリンと HEV よりも著しく減少させており、この 2 つのシステムはほぼ同等の CO₂ 排出量となっている。FCV と EV は Tank-to-Wheel 中の GHG 排出がないゼロエミッション車だが、それらのエネルギー源である電気と水素は、ガソリン車やハイブリッド車等の駆動用と同じく石油、天然ガスなどのさまざまな化石燃料の改質や太陽光、水力をはじめとする再生可能エネルギーからも得られ、1 次エネルギーの多様化にも貢献することができる。

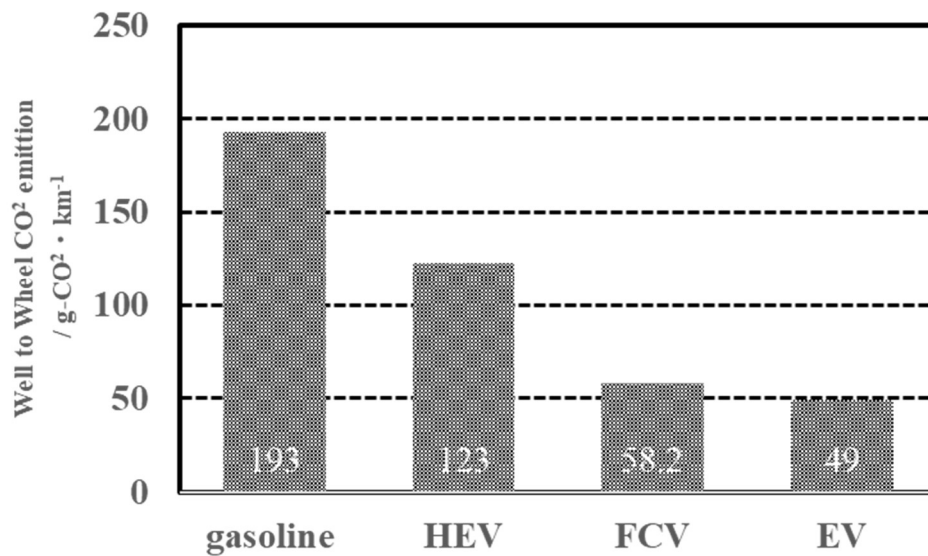


図 1.2 駆動システムごとの 1 km あたりの CO₂ 総排出量.

上記のように FCV, EV が 1 次エネルギーの多様化にも貢献できることは、日本のようなエネルギー源に乏しい国にとっては、Well-to-Tank における CO₂ 排出量の大幅な削減が期待できることもさることながら、緊急時のエネルギーセキュリティの観点からも非常に有用といえる[5]。世界的に見ても、1 次エネルギーの多様化は有用である。2013 年の世界の人口は約 71.6 億人で、2050 年には 95 億 5000 万人、2100 年には 108.5 億人に達すると予測されている[6]。2006 年の世界の 1 次エネルギー消費量は石油換算で約 128 億トンであったが、人口増加と経済成長により 2030 年には約 170 億トンに増加すると予測されていることから、電気や水素を 2 次エネルギーとして活用することには以下に述べる大きな意義がある。資源の少ない日本では 1 次エネルギー総供給量の約 9 割が海外から輸入されており、その大部分が石油、石炭、天然ガスなどの化石資源で賄われている[7]。1 次エネルギー源として太陽光や風力などの再生可能エネルギーを導入することが望ましいが、再生可能エネルギーは気候や日照時間によって大きく変化する不安定性を持っている。一方で水素は重量あたりのエネルギー密度が高く、安定した輸送および保管が可能であり、化石燃料から随伴ガス、

化学プラントからの副生水素，再生可能エネルギーから得た電気エネルギーでの電気分解等から得ることができる。

図 1.3 に日本の水素社会の実現に向けた取り組みを示す[8]。燃料電池の社会実装等による水素利用の拡大を促進し(フェーズ 1)，大規模な水素供給システム導入などで社会インフラとしての水素の役割を確立した後(フェーズ 2)，国内での水素供給を確立する(フェーズ 3)という 2040 年ごろまでの長期のロードマップが策定されている。

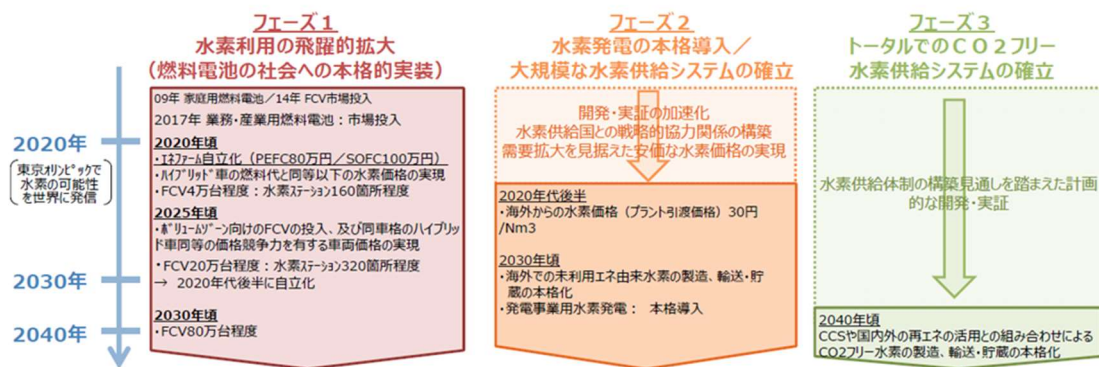


図 1.3 日本の水素社会実現に向けた戦略[8].

1.3 燃料電池システム

前述の通り，環境およびエネルギーの各種課題に対する一つの回答として，水素社会の実現が有効である。その水素社会の実現のために燃料電池の普及拡大が不可欠であり，日本は水素燃料電池戦略ロードマップを作成してそれを推進してきた[8]。その後，燃料電池の普及状況や，2050 年頃のエネルギー需要を見据えた水素基本戦略の策定を受け，具体的な普及台数およびコストが目標として掲げられた[9, 10]。FCV 市場の状況に着目すると，2014 年にトヨタから世界初の FCV である初代「MIRAI」がトヨタから市販開始，2016 年にホンダから「CLARITY FUEL CELL」がリース販売され，さらに 2020 年内にトヨタから新型「MIRAI」が発売されることが発表されている[11, 12]。MIRAI の走行可能距離は水素 1 充填

あたり 845 km で、燃料である水素を 1 回充填するのに必要な時間はわずか数分で、現在主流のガソリン車、ディーゼル車と同等であることから、今後着実に燃料電池の普及は進んで行くものと考えられる。

ここで燃料電池の原理、構成を述べる。燃料電池は化学反応により水素などの燃料のエネルギーを電力に変換するエネルギーデバイスである。燃料電池のエネルギー効率はカルノー効率の制約を受けないため、燃料を燃やすときに発生する熱エネルギーを仕事に変換する内燃機関と比べて高いという特徴がある。図 1.4 は燃料電池の一例として固体高分子形燃料電池(PEFC)の構成を示している。PEFC は電解質、アノードおよびカソードの触媒層、ガス拡散層、ガス流路と集電体を兼ねたセパレータとから構成される。図 1.4 に示すような構成を単セルと呼び、実際のシステムにおいては、必要とされる出力を確保するために、たとえば FCV 用では約 400 セルの単セルを直列に積み重ねられたスタックとして利用される。

PEFC では (1-1) 式と(1-2) 式に示すように、水素酸化反応(HOR)と酸素還元反応(ORR)がそれぞれアノードとカソードで進行することにより発電を可能となる。



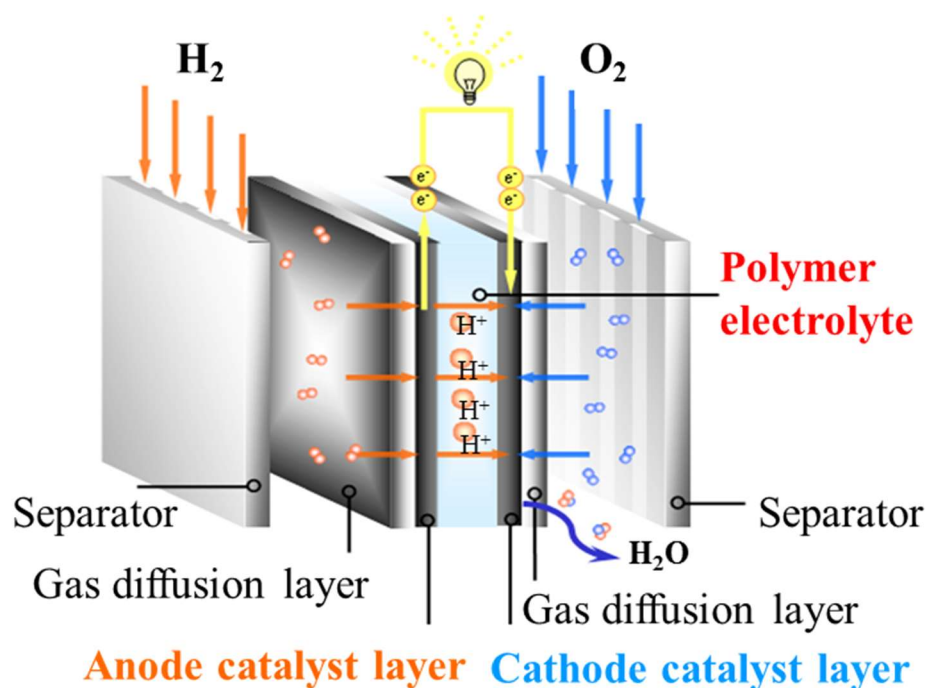


図 1.4 燃料電池システムの構成.

燃料電池から得られる理論的電気エネルギーは (1-3) 式で示される全反応の Gibbs 自由エネルギー変化(ΔG°)に等しく, 理論的効率(ε)は ΔG° と反応エンタルピー変化(ΔH°)の比率として定義される。

$$\varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \quad (1-4)$$

(1-3) 式の全反応の ΔH° は 25°C で $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり, 理論上の効率は 83%と計算される。カルノーサイクルによって仕事するガソリンエンジンの効率が 50%を切ることを考慮すると, 燃料電池システムは高効率で実用的に有用なエネルギーデバイスである。

燃料電池は電解質の材料によってアルカリ電解質形燃料電池(Alkaline Fuel Cell, AFC), 固体高分子形燃料電池(PEFC), リン酸形燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 熔融

炭酸塩型燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)に分類される。AFC は宇宙用燃料電池として開発され, アポロ宇宙船やスペースシャトルなどに用いられた実績がある。アルカリ電解質が大気中の CO_2 を吸収すると, 電解液の伝導度が低下するという問題があり, 民生用の燃料電池としての実用化は難しいと考えられている。PAFC は最も早くから実用化開発が進められた燃料電池で, 性能の面では実用的な段階に達している。実際, PAFC は複数の電機メーカーから発売され, 4 万時間以上の作動時間を達成したシステムもあり, 耐久性と信頼性がすでに確立されている燃料電池であるが, 高価なことが普及の妨げとなっている。MCFC はエネルギー変換効率が高く, 多様な燃料を利用できる特徴があり, 大型の火力代替発電システムとして期待されている。650°C 程度の高温で作動するため, Pt を触媒として用いずとも高い効率が得られるという利点を持つが, 熔融炭酸塩に対する材料の耐性やコストなど実用化には課題が残されている。SOFC は 700~1000°C という高温で動作するため, MCFC 同様に Pt 触媒を使用せずに高いエネルギー変換効率が得られるが, セラミックスタックなどの材料の品質管理, 起動停止時の材料の膨張収縮に対する耐久性向上等の高温作動に起因する課題がある。1990 年代は大型の火力代替システムとして開発が進められたが, 2000 年代に入って 1 kW 級の家庭用コージェネレーションシステムとしての開発が進められるようになり, 2011 年より ENE-FARM (Type S) として市販が開始されている。PEFC は電解質としてプロトン伝導性高分子膜を使用しており, 室温付近から約 80°C までの低い温度で動作するため起動時間を短くできる特徴を有する。この特徴から PEFC は, 自動車(FCV)および家庭用コージェネレーションシステムへの応用が期待され, 1990 年代後半から多くの企業, 大学, 研究機関によって研究開発が進み, 日本では 2009 年より家庭用コージェネレーションシステム(ENE-FARM)が, また 2014 年には FCV が市販されるに至っている。

1.4 燃料電池用カソード触媒の開発

PEFC ではアノード, カソードともに Pt をベースとした触媒が用いられている。(1-1) 式の

HOR 反応は反応速度が速く、アノードでの Pt 使用量が 0.05 mg cm^{-2} 程度まで低減可能である。これに対し、(1-2) 式で表される ORR は HOR と比較して反応速度が遅いことが知られており、これを補うためにはカソードでは $0.3\text{-}0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ という大量の Pt を使用する必要がある。Pt は貴金属であるため、高価であることに加え、埋蔵量が限られているという制約がある。そのため FCV に用いられる PEFC では、カソードでの大量の Pt 使用量は、コストダウンの妨げになり、将来の普及に向けた大きな課題となっている。したがって PEFC のコストを下げ、FCV を広く普及させるためにはカソードの Pt 使用量を下げることが急務であり、Pt 使用量低減に向けて、多くの大学、研究機関、企業において Pt 触媒の高活性化、高耐久性化の研究開発が進められている。

触媒活性の指標として、可逆水素電極(RHE)に対して 0.9 V における質量活性($MA, \text{A g}^{-1}\text{Pt}$)が広く用いられている。質量活性は(1-5)式によって表され、Pt の真の表面積あたりの活性、面積比活性($SA, \text{A m}^{-2}\text{Pt}$)、および電気化学的に活性な表面積、つまり電気化学的表面積($ECSA, \text{m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$)から算出される。

$$MA = SA \times ECSA \quad (1-5)$$

(1-5)式から触媒活性を向上させるためには触媒の面積比活性と ECSA のパラメータが重要であり、これらのいずれか、あるいは両者を高めることにより質量活性を高めることが可能となる。

現在実用化されている Pt 触媒では、 $2\sim 3 \text{ nm}$ に微細化された Pt 粒子径をカーボン担体に微細高分散担持することで触媒反応場である Pt 表面積を高めている。一方で Pt の触媒性能自体を向上させるさまざまな試みがなされており、①合金化[13-22]、②コアシェル化[23-30]、③露出結晶面制御[31-33]があり、それぞれの研究開発状況を以下に示す。

①の Pt 触媒の合金化による高活性化は、Pt と Co, Ni, Fe などの 3d 遷移金属元素を合

合金化した触媒で、Pt 原子が隣接する 3d 遷移金属元素原子に電子的影響を受け、ORR に適した電子状態へ近づくことで Pt 原子 1 個あたりの ORR 活性が向上する。この ORR に適した電子状態とは、O₂ 分子が Pt 原子へ乖離吸着して脱離するまでの反応が進行しやすい状態で、この電子状態は Pt 原子の 5d 軌道のエネルギー準位(d バンドセンター)と O₂ 分子の 2p 軌道のエネルギー準位との関係から説明される[15]。Pt 原子の d バンドセンターが元のバルク Pt より大きく低下すると、O₂ 分子との反結合性軌道により多くの電子が占有するため、そもそも乖離吸着が起こりにくくなるため活性が低下する。一方、d バンドセンターが大きく上昇した場合は O₂ 分子との反結合性軌道を占有する電子が少ないため、乖離酸素種は吸着状態で安定化して脱離が阻害されるために活性が低下する。Stamenkovic らのグループは、種々の 3d 金属元素と Pt の合金の ORR 活性と Pt の d バンドセンターとの関係を調べ、図 1.5 に示すような火山型の傾向があることをシミュレーションと実験で明らかにした。

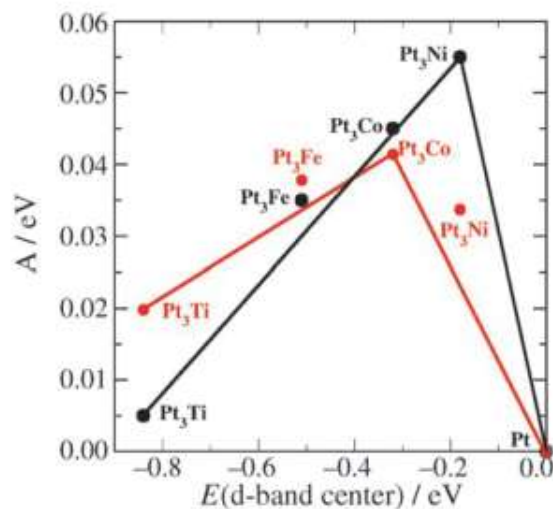


図 1.5 各種 Pt 合金の d バンドセンターと ORR 活性の関係[15].

②のコアシェル化については 1.5 項で詳細を述べるので簡潔に述べると、非 Pt 粒子(コア)の表面上に配置された Pt 単原子層(Pt Monolayer : Pt_{ML})からなるシェルを設けた触媒である。コアシェル触媒の面積比活性の増加も、かつては合金化と同じように d バンドセンター

を用いて説明されていたが、現在では Pt の原子間距離の減少によるわずかな圧縮応力に起因するという考え方が主流となっている[23-30]。

③の露出結晶面制御は、Pt ナノ粒子の形状を制御することで露出する Pt 結晶面を制御するもので、結晶面ごとに ORR 活性が異なるという単結晶での検討結果に基づいている[31]。Markovic らのグループによると、過塩素酸水溶液中での ORR 活性の結晶面ごとの序列は $(110) > (111) > (100)$ であり、面心立方構造をとる Pt ナノ粒子は立方体では (100) 面、正八面体では (111) 面からなる粒子を合成することが可能である。Pt ナノ粒子の形状制御の報告例として、Ahmadi らのグループがポリアクリル酸を保護剤とする合成法がある[32]。Toge らは、過去に上記の合成法で合成した立方体および正八面体の Pt ナノ粒子をカーボン担体に担持し、ORR 活性を測定したところ、正八面体の面積比活性は市販の Pt ナノ粒子触媒の 1.5 倍となり、結晶面によって ORR 活性が変わることを確認した[33]。

PEFC では通常 5 nm 以下のナノ粒子触媒が用いられるが、①～③のいずれにもあてはまらない触媒として Extended Surface 触媒がある。これ粒子サイズが大きく、平坦な Pt 表面上での面積比活性が高いという考えに基づくもので、3M が Nanostructured Thin Film(NSTF) として薄膜触媒を提案しており、Stamenkovic らはナノフレーム構造をそれぞれ提案している(図 1.6)[37]。しかし、大きな粒径サイズのために ECSA が小さく、実セルで十分な特性を得ることが難しいという課題がある。



(a)NSTF



(b)ナノフレーム触媒

図 1.6 各種 Extended Surface 触媒

1.5 コアシェル触媒

Pt_{ML} コアシェル触媒では, Pt の利用率が理論的に 100%であるため, 面積比活性の向上に加え, Pt 使用量の削減に適した有望な材料であるということが報告されている[23-30]。Adzic らのグループは, Pd(111)単結晶表面上に Pt_{ML} シェルを形成すると, Pt(111)単結晶と比較して Pt_{ML} シェルの面積比活性が向上することを報告した[23-26](図 1.7)。これは Pd コアによって Pt_{ML} シェルの *d* バンドセンターが適度にダウンシフトされ, 酸素還元に適した電子構造となることに起因すると彼らは報告している[24, 25](図 1.8)。さまざまな貴金属(111)単結晶上に形成された Pt_{ML} の ORR 活性序列を図 1.9 に示す。下地の金属として Pd を用いた場合に最も面積比活性が高く, Pd よりも原子間距離が長くなる, あるいは短くなる金属を用いた場合に活性が低下すると報告している[34, 35]。前述のように, 現在では Pt の原子間距離の減少によるわずかな圧縮応力に起因するという考え方が主流となっている[23-30]。

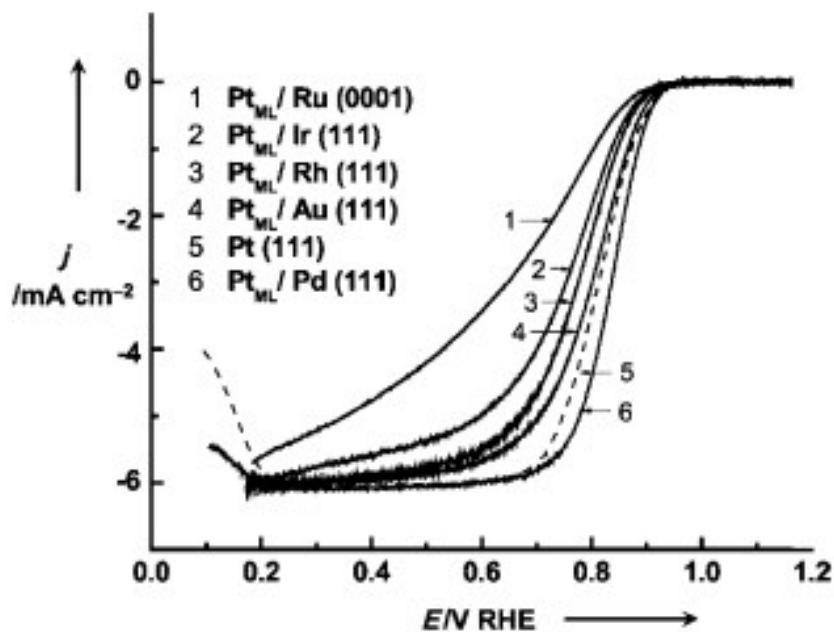


図 1.7 各種金属単結晶上に形成された Pt_{ML} の LSV [24].

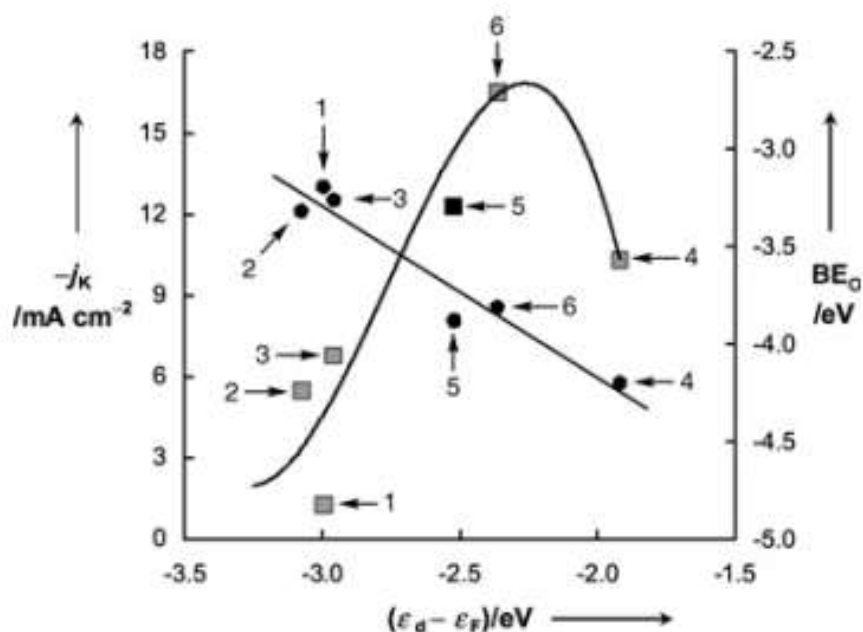


図 1.8 フェルミ準位と d バンドセンターの差(横軸)に対する活性($-j_k$)および酸素の結合エネルギー (BE_O) [24]. 1:Pt_{ML}/Ru(0001), 2:Pt_{ML}/Ir(111), 3:Pt_{ML}/Rh(111), 4:Pt_{ML}/Au(111), 5:Pt(111), 6:Pt_{ML}/Pd(111).



図 1.9 各種貴金属単結晶上に堆積された Pt_{ML} の ORR 活性序列.

カーボン担体に高分散担持された Pd コア微粒子表面上に Pt シェルを設けた Pt/Pd/C 触媒は ORR 活性を飛躍的に向上させることが可能な魅力的な触媒であるが、PEFC カソード環境、つまり高電位、低 pH および 80°C 程度の高温度状態において、Pt シェルよりもレドックス電位が低い Pd コア(Pd:0.92 V, Pt:1.19 vs. NHE)から Pd が溶解、排出されるため、触媒の安定性と耐久性が懸念されている。佐々木らは、Pt/Pd/C 触媒をカソードとして使用した単セルで電位サイクル耐久試験を行い、試験後の膜-電極接合体(MEA)の Nafion®膜中に Pd バンドが形成していることを発見し、これを明確な Pd コアの溶解の証拠と考えた [28, 29]。

Zhang らも、Pt/Pd/C 触媒の電位サイクル耐久試験中に同様の Pd コア溶解を観察した。しかし、彼らの用いた Pt/Pd/C 触媒は電位サイクル耐久試験に対して標準的な Pt/C 触媒と比較して耐久性が高いこと(高活性が長期間維持されること)を別途回転ディスク電極(RDE)で確認しており、Zhang らはこの Pt/Pd/C 触媒の高い耐久性は優先的な(犠牲的な)Pd コアの溶出と、この溶出に起因した Pt リッチシェル-合金コア構造への変化によるものと主張している[30]。さらに興味深い点として、この Pt/Pd/C 触媒は電流-電圧 (IV)特性が耐久試験前に比べて向上することを単セル評価で確認したと報告している[35]。従来の標準触媒である Pt/C は電位サイクルによって大幅に活性が低下することから、長期的な耐久性において Pt/Pd/C 触媒が優位性を持つ可能性が示唆される。

Pt/Pd/C 触媒の大量合成法も実用的な触媒にとって重要である。従来、Pt_{ML} シェルは Cu 単原子層(Cu_{ML})がアンダーポテンシャルデポジション現象(Cu-UPD)を介して Pd コア表面に形成され、その後 Pt_{ML} シェルへの Cu_{ML} シェルの置換析出が行われる[23-29, 36]。Cu-UPD プロセスでは、カーボン担体に担持された Pd コア(Pd/C)がグラシーカーボン(GC)電極にキャストされ、GC 電極上の Pd/C コアの電位をポテンシostatを利用して約 0.3 V vs. NHE に制御される。その後、CuSO₄ を含む硫酸酸性溶液で Cu_{ML} が形成され、続いて K₂PtCl₄ 溶液に添加して Cu_{ML} シェルを Pt_{ML} シェルで置換し、Pt/Pd/C 触媒を得る。Cu-UPD/Pt 置換法は Pt_{ML} シェル形成において広く知られた優れた方法だが、精密な電位制御が必要であり、この方法で得られる Pt/Pd/C 触媒の量は非常に少量(数十マイクログラム)であり、大量生産可能な工業的プロセスとは言い難い。従って、コアシェル触媒の実用化に向けては大量生産が可能な Pt_{ML} シェル形成方法の開発が求められている。

1.6 本研究の目的

前項にて述べたように、CO₂などのGHGガス排出量削減のためにはFCVの普及は一つの有効な手段だが、その実用的な普及にはPt触媒の使用量低減によるコスト削減が必要であり、そのためには高活性で耐久性のあるPt触媒の開発が必要となる。Pt/Pd/C触媒はカーボン触媒のPt使用量を低減可能な魅力的な触媒だが、従来のCu-UPD法で供給可能な触媒量は実際のFCV製造に必要な量とはかけ離れており、Pt/Pd/Cコアシェル触媒の実用化を妨げる一因となっている。本研究では、高活性・高耐久性のPt/Pd/C触媒の実用化を目指して、その量産合成プロセスおよび高活性化前処理法を中心に検討を行った。本研究成果はFCVの低コスト化、高性能化に資するものであり、FCVの普及とそれに伴う環境、エネルギー問題の解決に寄与することが期待される。

1.7 本研究の構成

第1章では世界の気候環境問題とその原因について議論し、それを解決するためのさまざまな技術、国の政策について述べた。さまざまな環境技術の中から、地球温暖化の切り札と考えられている水素社会を取り上げ、その中で中心的な役割を担う燃料電池に関して、特にFCV用途に開発が進められているPEFCに関してその作動原理、構成を述べた。またFCVの低コスト化と普及にとって大きな障害となっている技術的課題として空気極(カソード)における白金の使用量低減を目的とした高活性触媒開発に関して概説した。その中で特に期待されるPt/Pd/Cコアシェル触媒の開発状況および実用化に向けた課題をまとめ、本研究の背景、目的や意義を述べた。

第2章ではPt/Pd/Cコアシェル触媒の製造に必要なPt_{ML}形成法として、Cu-UPD/Pt置換法の原理を応用し、外部から正確な電位制御を必要としない改良型Cu-UPD/Pt置換法を開

発した。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法により合成された Pt/Pd/C 触媒は、FCV の出力変動を模擬した耐久試験である電位サイクルによって ECSA が低下するものの、面積比活性が飛躍的に向上するため、結果として質量活性が向上するという特異的な挙動を示すことを明らかにした。また、この面積比活性の向上は、電位サイクルによって Pd コアの溶出と Pt シェル中の Pt 原子の再配列が起こり、表面の Pt シェルが ORR に適した構造へと変化することが要因であることを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で述べた電位サイクル耐久試験後の ORR 活性向上現象をもとに、Pt/Pd/C 触媒を劣化させずに高活性化が可能な電気化学的前処理方法を開発した。新たに開発された電気化学的前処理プロトコルは電位サイクル中の ECSA 減少を抑制するとともに、第 2 章で示され高い面積比活性が得られる Pt シェル構造を与えるため、結果として高い質量活性が得られることを明らかにした。さらに、この電気化学的前処理方法を化学的に模擬することによって、大量生産が可能な H₂-O₂ および Cu-O₂ 化学処理方法を開発し、その活性・耐久性に及ぼす影響を明らかにした。

第 4 章では改良型 Cu-UPD/Pt 置換法に代わって、非常に簡便で、さらに工業的な大量生産法として優れた Pt_{ML} 形成法として、直接置換反応(DDR)法を開発し、その活性および耐久性を評価した。DDR 法では、簡便な方法であるにもかかわらず、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法よりも均一な Pt シェルが形成され、かつ Pt シェルの被覆性も高いため ORR 質量活性が向上した。さらに、直接置換の過程で臭化物イオンを加えることにより、微細な Pd 粒子が溶解して質量活性が向上するだけでなく、コアシェル触媒の平均粒子サイズが増加して耐久性向上にも寄与することを明らかにした。さらに、DDR 法で合成された Pt/Pd/C 触媒を単セルで発電性能を評価し、標準 Pt/C 触媒の 2.4 倍の ORR 質量活性を有することを実証した。

第 5 章では, 第 1 章での本研究の目的に対し, 第 2 章～第 4 章で得られた結果および考察をまとめ, さらに今後の FCV 用高活性触媒の開発, 実用化に向けた展望を述べた。

参考文献

- [1] 第5次環境基本計画 環境省.
- [2] Global Emissions by Economic Sector, Global Greenhouse Gas Emissions Data, Environmental Protection Agency homepage, United State.
<https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data#Sector>
- [3] 運輸部門における二酸化炭素排出量, 国土交通省.
https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html
- [4] 水素・燃料電池実証プロジェクト平成22年度報告書「総合効率とGHG排出の分析」.
<http://www.jari.or.jp/portals/0/jhfc/data/report/2010/pdf/result.pdf>
- [5] 平成27年 総合資源エネルギー調査会, 資源エネルギー庁.
https://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/mitoshi/006/pdf/006_07.pdf
- [6] World Population Prospects, the 2012 Revision.
<http://esa.un.org/wpp/excel-data/population.htm>
- [7] 平成29年度 エネルギー白書 経済産業省.
- [8] 平成26年度 水素・燃料電池戦略ロードマップ 経済産業省.
- [9] 平成29年度 水素基本戦略 経済産業省.
- [10] 令和1年度 水素・燃料電池戦略ロードマップ 経済産業省.
- [11] トヨタ自動車ホームページ.
<https://newsroom.toyota.eu/toyota-advances-towards-a-hydrogen-mobility-future-with-second-generation-mirai/>
- [12] 本田技研工業ホームページ.
<https://www.honda.co.jp/news/2016/4160310.html>

- [13] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750-3756 (1999).
- [14] V.R. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11970-11979 (2002).
- [15] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2897-2901 (2006).
- [16] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* **6**, 241-247 (2007).
- [17] V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability, *Science* **315**, 493-497 (2007).
- [18] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2770-2778 (2008).
- [19] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M.F. Toney, A. Nilsson, Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nat. Chem.* **2**, 454-460 (2010).
- [20] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.C. Chang, A.P. Paulikas, D. Tripkovic, J. Pearson, K.L. More, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, Design and Synthesis of Bimetallic Electrocatalyst with Multilayered Pt-Skin Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14396-14403 (2011).

- [21] A.S. Bondarenko, I.E.L. Stephens, L. Bech, I. Chorkendorff, Probing adsorption phenomena on a single crystal Pt-alloy surface under oxygen reduction reaction conditions. *Electrochim. Acta* **82**, 517-523 (2012).
- [22] C. Wang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal.* **2**, 891-898 (2012).
- [23] J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 10955-10964 (2004).
- [24] J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2132–2135 (2005).
- [25] A.U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M.B. Vukmirovic, K. Sasaki, R.R. Adzic, M. Mavrikakis, Bimetallic and Ternary Alloys for Improved Oxygen Reduction Catalysis. *Top. Catal.* **46**, 276-284 (2007).
- [26] J.X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y.M. Choi, P. Liu, W.P. Zhou, R.R. Adzic, Oxygen Reduction on Well-Defined Core-Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17298-17302 (2009).
- [27] K. Sasaki, J.X. Wang, H. Naohara, N. Marinkovic, K. More, H. Inada, R.R. Adzic, Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores, *Electrochim. Acta* **55**, 2645-2652 (2010).
- [28] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8602-8607 (2010).

- [29] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Choi, Y. Cai, W.F. Chen, P. Liu, R.R. Adzic, Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nat. Commun.* **3**, 1115 (2012).
- [30] G. Zhang, Z.G. Shao, W. Lu, F. Xie, H. Xiao, X. Qin, B. Yi, Core-shell Pt modified Pd/C as an active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **132-133**, 183-194 (2013).
- [31] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan and E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249-259 (1994).
- [32] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein and M.A. El-Sayed, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science* **272**, 1924-1925 (1996).
- [33] A. Toge, T. Yokono, M. Saito, H. Daimon, A. Tasaka and M. Inaba, Oxygen Reduction Reaction Activity of Shape Controlled Pt Catalysts. *ECS Trans.* **41**, 2283-2288 (2011).
- [34] B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis calculations and concepts. *Adv. Catal.* **45**, 71-129 (2000).
- [35] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. *J. Chem. Phys.* **120**, 10240-10246 (2004).
- [36] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. *Surf. Sci.* **474**, L173-L179 (2001).
- [37] V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, Annual Merit Review Proceedings of DOE (2015).

第 2 章 電位サイクル耐久試験による Pt/Pd/C コアシェル触媒の酸素還元活性向上

2.1 緒言

白金単原子層(Pt_{ML})シェルを Pd コア粒子上に形成して得られる触媒粒子をカーボン担体に高密度担持したコアシェル触媒(Pt/Pd/C)は, Pt の利用率を理論的に 100%に高めることが可能なため, 固体高分子形燃料電池(PEFC)の Pt 使用量を飛躍的に低減することを可能とする。また, Pt/Pd/C 触媒は, Pd コアの影響によって Pt_{ML} の酸素還元活性が向上することも報告されており[1-8], 触媒活性の観点からも PEFC にとって魅力的な触媒である。 Pt/Pd/C 触媒の Pt_{ML} シェルは Cu 単原子層(Cu_{ML})のアンダーポテンシャル析出現象(Cu-UPD)を介して Pd コア表面に形成され, その後電気化学的な Cu_{ML} と Pt_{ML} の置換反応によって形成されている[1-8]。しかし, Cu-UPD プロセスでは, 電位制御が可能なポテンシostatを用いて Cu_{ML} が析出する電位(約 0.3 V vs. NHE)に正確に制御する必要があり, 非常に少量(数 10 μg)の Pt/Pd/C 触媒しか一度に合成できないという問題点があった。そこで, 簡便で, 量産に適した Pt/Pd/C 触媒の合成法が求められていた。

第2章では量産に適した Pt/Pd/C 触媒の Pt_{ML} 形成法として, Cu-UPD の原理を応用し, 量産工程構築において大きな課題であった「精密な電位制御」を必要としない, 化学合成法をベースとした改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を新たに開発し, 得られた Pt/Pd/C 触媒の酸素還元反応(ORR)活性と耐久性を回転ディスク電極法にて調査した。80°C の加速耐久性試験 (Accelerated durability test, ADT)では, 試験後に Pt/Pd/C 触媒の質量活性が大幅に向上するという特異な性質を有することが見いだされた。この活性向上機構を明らかにするために, 透過型電子顕微鏡(TEM), 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM, HAADF-STEM), エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)と組み合わせた STEM を使用して, Pt/Pd/C 触媒の形態および組成の変化を調査した。さらに Pt(111)面への Bi³⁺プローブの特異吸着現象を使用したサイクリックボルタモグラム(CV)測定[9-11]および in situ X 線吸収分光法(X-ray Absorption Spectra, XAS)を Pt/Pd/C 触媒の酸化状態, Pt シェル最表面の結晶構造を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 Pt/Pd/C 触媒の合成

Pt/Pd/C 触媒は新しく開発した改良型 Cu-UPD/Pt 置換法によって合成した。100 mg の Pd/C(平均直径 4.8 nm; Pd 担持率 30 wt%; 石福金属興業)を 10 mM CuSO₄を含む 250 ml の 50 mM H₂SO₄水溶液に超音波分散させた後, 銅板(24 cm × 4 cm, t = 500 μm)共存下, Ar ガスでバブリングしながら 5°C で保持した(図 2. 1(a))。このプロセスでは, Pd/C コア粒子が攪拌によって銅板に接触すると, Cu²⁺/Cu の平衡電位(約 0.3 V vs. NHE)が Pd/C に印加され, Pd ナノ粒子表面上で Cu-UPD 現象が進行する。その結果, Cu_{ML} シェルが Pd コア粒子表面に形成される。5 時間攪拌した後, 銅板を除去し, 68 mg の K₂PtCl₄ (Pt_{ML} シェルの 1.5 層分

に相当)の水溶液をすばやく加え, Ar 雰囲気下で 30 分間攪拌して(2-1)式の反応に従って Cu_{ML} シェルを Pt_{ML} シェルに置換した(図 2.1(b))[1-8]。



得られた Pt/Pd/C 触媒をろ過し, 純水(> 18 MΩ cm; Arium®611UV, Sartorius)で洗浄した後, 大気下, 60°C で乾燥した。

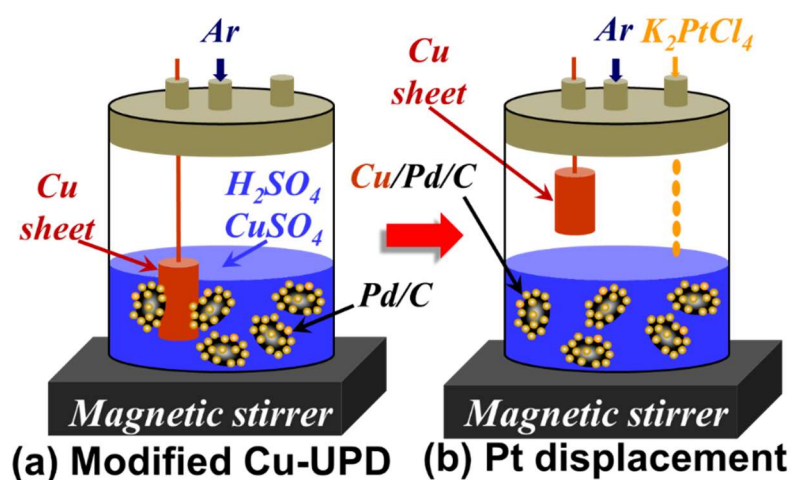


図 2.1. Pt/Pd/C 触媒合成の改良型 Cu-UPD/Pt 置換法の概略図.
(a)改良型 Cu-UPD プロセス, (b)Pt 置換プロセス

2.2.2 Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性評価

電気化学測定は, ポテンシostat(Model 600D, ALS/CH Instruments 社製)を使用して 25 °C で実施した。作用電極としてグラッシーカーボン(GC)回転ディスク電極(RDE;日厚計測, 直径 6 mm), 対極として Pt 線, 参照電極としての可逆水素電極(RHE)を使用する 3 極式電気化学セルを採用した。以後, 電位はすべて RHE 基準で表記する。Pt/Pd/C 触媒(約 50 mg)を 25 ml の 1-ヘキサノールに超音波分散し, 14.1 μg cm² の Pt 担持量となるように, この

分散液 10 μ l をピペットで GC ディスク電極に塗布, 乾燥させた。乾燥は大気下 25°C で一晩の後, 真空下の室温で 1 時間以上とした。さらに, アイオノマー層の厚みが 0.1 μ m となるように Nafion[®]溶液(5 wt%, Aldrich)を GC ディスク電極の触媒層に滴下し, 25°C の大気下で乾燥した。

電気化学測定の前処理として, Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 中で 0.05~1.2 V の電位範囲を 50 mV s⁻¹ で 40~50 サイクル走査し, 触媒表面をクリーニングして安定したサイクリックボルタモグラム(CV)を得た。触媒の電気化学的表面積(ECSA)は, CV(0.05-0.4 V)の水素脱離波の電流量から文献値 210 μ C cm⁻²-Pt を係数として使用して計算した[12, 13]。Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性はリニアスウィープボルタンメトリー(LSV)法にて測定した。LSV は 25°C の O₂ 飽和した 0.1 M HClO₄ 中で 10 mV s⁻¹, 0.05-1.0 V の正方向走査で測定した。触媒活性は 1600 rpm, 0.9 V で評価し, 電解液のオーム損を補正した後, 式(2-2)に従って拡散の影響を排除した活性支配電流値(I_k)を求めた。

$$I_k = I_d I / (I_d - I) \quad (2-2)$$

ここで I は 0.9 V で測定された ORR 還元電流値, I_d は LSV の 0.4 V での拡散限界電流値である[14]。触媒の面積比活性(μ A cm⁻²-Pt)および質量活性(A g⁻¹-Pt)は, それぞれ I_k を ECSA で除算および GC 電極上の Pt 質量で除算して得た。

また, 比較として標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E; 平均直径 2.8 nm; Pt 担持率 47 wt%; 田中貴金属工業)に関しても, 同様に活性および耐久性の評価を行った。

2.2.3 Pt/Pd/C 触媒の加速耐久試験

Pt/Pd/C 触媒の加速耐久性試験(ADT)は, 燃料電池自動車(FCV)の負荷変動を模擬した電位サイクル試験により行った。具体的には, 80°C の Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 中, 0.6 V (3 s)-

1.0 V (3 s)の矩形波電位サイクルを10,000 サイクル実施したのち、25°Cで ECSA および ORR 活性を評価した。一般的に Pt 触媒の ADT は 25~60°Cで行われることが多いが、FCV 用途での PEFC の作動温度は、80°C 程度であるので、本研究では ADT に 80°C という高い温度を設定し、より過酷な条件での評価を行った。80°Cでの長期 ADT では電解液の蒸発が問題となるため、本研究では 2°C の冷却水が循環するコンデンサーを備えた 3 極式電気化学セルを使用した。なお、FCV 用の Pt 系触媒については、上記の ADT 試験に加えて、起動停止を模擬した電位サイクル耐久試験(1.0~1.5 V)が設定されている。この電位サイクル試験は起動停止時にカソード触媒にかかる高電位に起因する炭素担体の腐食($C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+$)現象を加速することを目的とした耐久性試験である。本章では Pt/Pd/C 触媒の構造変化に焦点を当てるために、0.6 V-1.0 V の電位サイクルプロトコルのみを使用して評価を行った。

2.2.4 Pt/Pd/C 触媒の物性評価

Pt/Pd/C 触媒の金属含有率は熱重量分析(TG-DTA, Thermo Plus TG-8120, Rigaku)によって評価した。触媒の X 線回折測定(XRD)は、CuK α 線($\lambda = 0.154056$ nm)での粉末 X 線回折装置(SmartLab, Rigaku)で行った。TEM 画像解析は、JEOL JEM-2100F を使用し、加速電圧 200 kV で実施した。Pt/Pd/C 触媒の金属平均組成は、TEM-EDX (JEOL JEM-2100F)、および大気圧力下にて Rh ターゲットを使用する蛍光 X 線(XRF)分光計(SEA-1200VX, SII)で測定した。200 kV で動作する HAADF-STEM および STEM-EDX (JEOL JEM-ARM200F)によって、触媒粒子のコントラスト画像、元素マッピングおよび断面組成分析を行った。

Pt/Pd/C 触媒のコアシェルナノ粒子表面上の Pt(111)面(HClO $_4$ を電解液とした場合 ORR 活性が高い[15])の存在を明らかにするために、Feliu のグループによって報告された結晶面への Bi $^{3+}$ プローブイオンの吸着特性についても調査した[9-11]。GC ディスク電極上の

Pt/Pd/C 触媒を、25°Cの Ar 飽和 0.05 M H₂SO₄ 中で、0.05-1.2 V の電位範囲、50 mV・s⁻¹ の走査速度で 40-50 サイクルすることで触媒表面のクリーニングを行った。続いて、0.05-0.8 V の電位範囲で走査速度 10 mV・s⁻¹、25°C でブランク CV を測定した。次に GC ディスク電極を 0.5 mM Bi₂O₃ を溶解させた 0.05 M H₂SO₄ に 25°C で 1 分間浸漬して、Bi³⁺プローブをコアシェルナノ粒子の Pt(111)面に吸着させた。GC ディスク電極を純水で洗浄した後、ブランクと同じ条件で CV を測定し、Pt(111)面への Bi³⁺プローブの吸着状態を評価した。

Pt/Pd/C 触媒の in situ X 線吸収分光法(XAS)測定は、SPring-8 のビームライン BL14B2 で、ポテンシオスタット(北斗電工)によって電位走査可能な自作の電気化学セルを使用して行った。Pt L_{III} 吸収端の XAS スペクトルは、蛍光モードで測定した。Nafion[®]溶液と混合した Pt/Pd/C 触媒をカーボンペーパー(TGP-H-090, TORAY)にスプレー塗工し、作用電極とした。in situ 測定には、前述の ADT 試験(Ar 飽和 0.1 M HClO₄ で 80°C, 10,000 サイクル, ADT(0.6 V(3 s)-1.0 V(3 s)の矩形波電位サイクル)前後の作用電極を使用した。Pt L_{III} 吸収端の XAS スペクトルは、3 つの異なる電位(0.5, 0.85, および 1.15 V)でデータ収集した。コアシェルナノ粒子の Pt シェルの Pt-Pt 結合距離は、ADT 前後の広域 X 線吸収微細構造(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)分析で測定した。測定データは REX-2000 データ分析ソフトウェアを使用して解析し、計算には FEFF8 で計算された理論的な後方散乱位相と振幅を用いた[16]。

2.3 結果と考察

2.3.1 Pt/Pd/C 触媒の合成

XRF および TEM-EDX 分析により、合成直後の Pt/Pd/C 触媒の組成は Pt₃₂Pd₆₈(原子比)と求められた。Pt_ML/Pd_{4.8 nm} コアシェルナノ粒子の組成は Pt₂₈Pd₇₂(原子比)と計算されるため、

この測定結果から平均直径 4.8 nm の Pd コアに対して原子直径 0.278 nm の Pt 原子が平均的に 1.2 ML 被覆したことに相当する。改良型 Cu-UPD プロセスでは、Pd/C コアが銅板と接触すると、Cu 原子が Pd コア表面に徐々に UPD 現象により析出し、Cu_{ML} が形成される。この Cu-UPD 現象の進行具合を時間経過ごとに Pt 置換析出量で評価した(図 2.2)。Pt/Pd/C 触媒の Pt 量は、改良型 Cu-UPD プロセスでの攪拌時間とともに増加し、3 時間の攪拌でおよそ単層(1.2 ML)に達した後、ほとんど変化しなかった。そこで以降の実験では、改良型 Cu-UPD プロセスにおける攪拌(反応)時間は 5 時間とした。Pd コア表面に形成された Cu_{ML} シェルは、酸性溶液(50 mM H₂SO₄, pH~1)中の酸素の平衡電位(約 1.0 V)の下で容易に溶解するため、すべての改良型 Cu-UPD、濾別、洗浄プロセスは N₂ ガス雰囲気で行い、酸素の漏れ込みがないよう注意深く行った。

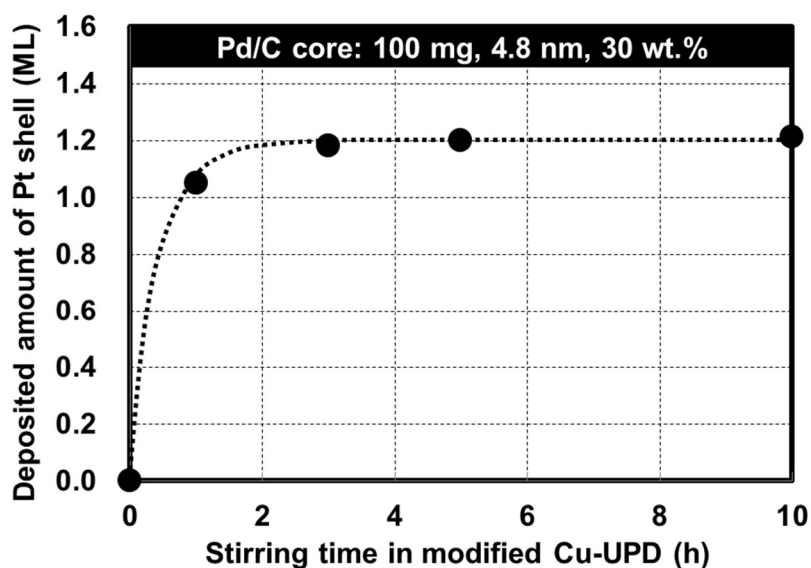


図 2.2 改良型 Cu-UPD 後の Pt 置換反応 (5°C, 30 分) にて合成した Pt/Pd/C 触媒の Pt シェル層数の反応時間に対する変化. 改良型 Cu-UPD プロセスは 5°C で行った.

改良型 Cu-UPD プロセスで Pd コア表面に析出した Cu_{ML} シェルは 2 回の実験で 0.7 および 0.8 ML と見積もられ、改良型 Cu-UPD プロセスでは完全な単原子層となっていないことが示唆された。したがって [PtCl₄]²⁻ は Cu シェルだけでなく、露出した Pd 原子と直接置換されて

1.2 ML の Pt シェルが形成されていることがわかった。さらに XRF 組成分析は、合成直後の Pt/Pd/C 触媒が原子比で 2~3%の Cu(約 0.5 重量%)を含むことが示された。しかし、触媒に残った Cu は少量であり、Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性には影響を与えないと考えている。

前述のとおり、改良型 Cu-UPD プロセスで得られる Cu シェルは完全な単原子層ではないため、Pt 置換プロセスで得られる Pt シェルは Cu との置換反応だけでなく、Pd コアとの直接置換反応($\text{Pd} + \text{Pt}^{2+} = \text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd} + \text{Pd}^{2+}$)によっても形成されていると考えられる。そこで Pd コアとの直接置換反応について検証するため、改良型 Cu-UPD プロセスを経ずに同量の K_2PtCl_4 (68 mg)を含む 50 mM H_2SO_4 中、 5°C で 30 分間 Pd/C コアを攪拌して、Pd 粒子上に析出する Pt 析出量を測定した。直接置換による Pt シェルの Pt 析出量は、XRF 組成分析により 0.4 ML 相当であることが明らかになった。本検証によって改良型 Cu-UPD/Pt 置換法での Pd コアとの直接置換による Pt の析出量は、最大でも 0.4 ML であることがわかった。

Pd/C コア、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で得られた Pt/Pd/C および ADT 試験後の TEM 写真を図 2.3 に示す。図 2.3(a), (b)に示すように、Pt シェル形成後のナノ粒子の平均直径が 4.8 nm から 5.4 nm に増加していた。この 0.6 nm の増加は、1.1 ML Pt シェルに相当する。これは組成分析から求められた 1.2 ML Pt シェルとよく一致する。一方で、いびつな形状の Pt シェルを持つコアシェルナノ粒子が多く観察された (図 2.3(b))。このいびつな形状の Pt シェルは、Pd 粒子上に理想的な単原子層の Pt シェルが得られていないことを示唆し、GC ディスク電極上で行う従来型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成された Pt/Pd/C 触媒でも観察されていた。 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 濃度、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 添加速度、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 添加温度を変更することにより、いびつな Pt シェル形成の排除を試みたが、抑制はできなかった。さらに、Pt/Pd/C 触媒を HAADF-STEM で分析したところ、カーボン担体上に直接析出した微細な Pt ナノ粒子が観察された。これは、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 還元が Pd コア粒子なしの炭素担体上でも発生することを意味している。さらに、前述のように $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ は、Pd コア表面の Cu シェル被覆が不完全であるために Pd で直接還元される(Cu シェルは 0.7~0.8 ML)。したがって、いびつな Pt シェルの形成、カーボン担体上の微

細な Pt ナノ粒子の析出および $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の Pd コアによる直接還元は、従来型および本研究で開発した改良型 Cu-UPD/Pt 置換法では避けることが難しいと考えられる。

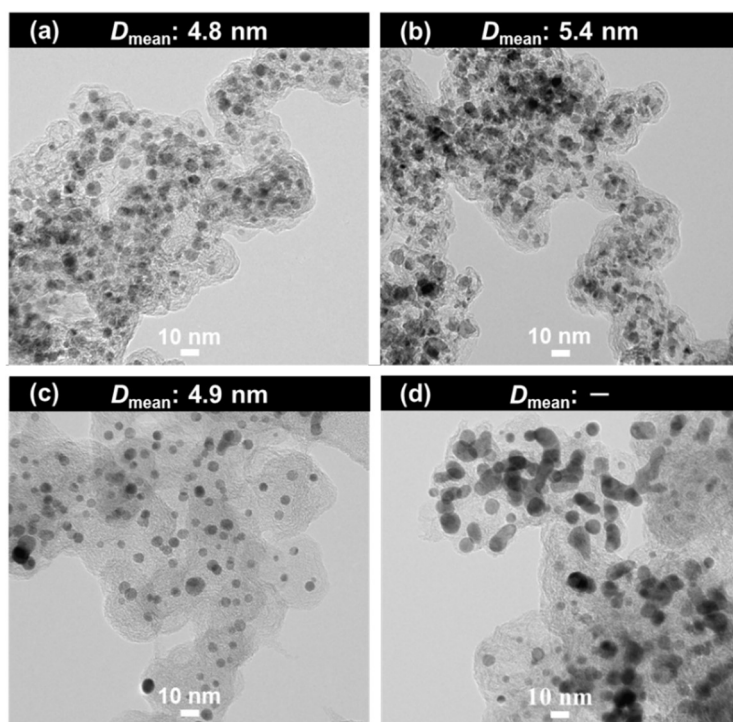


図 2.3 (a)Pd/C コア, (b)合成直後 Pt/Pd/C 触媒, (c), (d) ADT (80°C, 10000 サイクル)後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 観察像.

図 2.4 に Pd/C コアと改良型 Cu-UPD/Pt 置換法によって合成された Pt/Pd/C 触媒の XRD パターンを示す。図中の青い点線の矢印は、バルクの Pt および Pd の(220)回折角を示す。Pd/C コアは、Pd の面心立方晶(fcc)に典型的なパターンを示し、Pt シェル形成後に回折角のシフトは確認されなかった。ただし、Pt シェルは TEM 観察からいびつな形状であり、Pd コア上に形成された Pt シェルの被覆性は不均一である可能性がある。Pt シェルの均一性は Shao のグループによって報告されているように、He および H_2 ガス雰囲気を使用して in situ XRD 測定にて定性的に分析できる[17]。本研究では、この手法を直接使用することはできなかったが、本研究で得られた Pt/Pd/C 触媒の XRD パターンの特徴は、Pt シェル形成後の(220)回折ピーク(図 2.4(b)の赤線)が対称的であり、2 つの近接する回折ピーク(ここでは Pd と Pt

の回折ピーク)の共存に起因する波形の偏りが無いことである。この結果から、Pd コア上に形成された Pt クラスタおよびカーボン担体上に単独で堆積された Pt ナノ粒子のサイズが、X 線回折ピークを与えない程度に非常に小さかったことを示唆している。

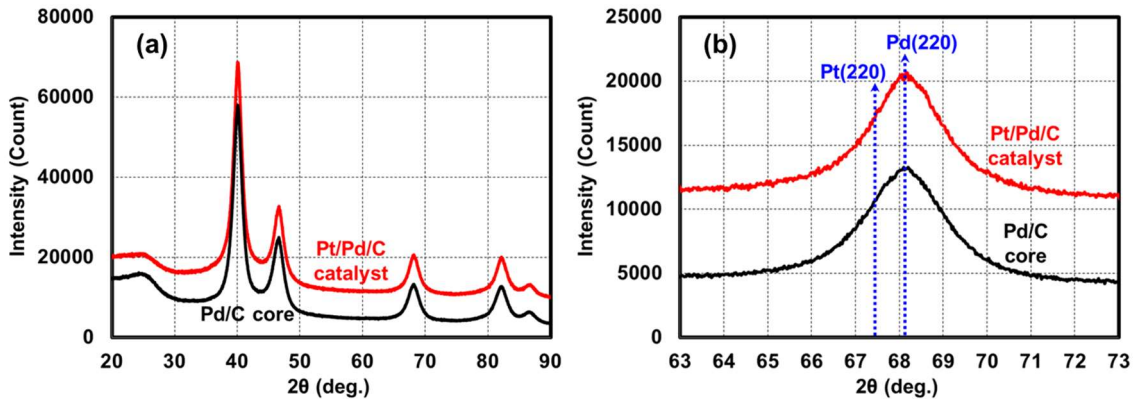


図 2.4 Pd/C コア(黒線)と合成直後の Pt/Pd/C 触媒(赤線)の XRD パターン. (a)20-90°の回折範囲および(b)(220)回折ピークの回折範囲(63-73°).

Adzic らは、電位制御を用いた従来型 Cu-UPD/Pt 置換法のスケールアップによる Pt/Pd/C 触媒の合成結果を報告している[5]。彼らは、RuO₂ でコーティングされた円筒形の Ti 作用電極(Ti/RuO₂)、Pt 黒付き Pt 対極および Ag/AgCl 参照電極で構成される 3 電極電気化学セルを使用し、セルの底面に配置した Ti/RuO₂ 作用電極に接触できるよう敷き詰められた Pd/C コアに対し、Ti/RuO₂ 作用電極の電位をポテンシostatを使用して正確に 0.4 V に制御する手法を報告した。一方で、本研究では Pd/C コア粒子が Cu シートに接触した際に Cu/Cu²⁺の平衡電位(約 0.3 V vs. NHE)が印加されることを利用する改良型 Cu-UPD プロセスを新たに開発した (図 2.1(a))。電気化学的な平衡電位を利用することで、改良型 Cu-UPD プロセスは複雑な 3 電極電気化学セルと正確な電位制御を必要としない。Pt/Pd/C 触媒の大量生産の観点から、改良型 Cu-UPD プロセスは従来のコアシェル構造の触媒合成法よりもはるかに簡便で、Pt/Pd/C 触媒の大量生産に適していると考えられる。

2.3.2 Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性評価

合成直後の Pt/Pd/C 触媒と標準 Pt/C 触媒の CV を図 2.5 に示し, 得られた ECSA および ORR 活性を表 2.1 にまとめる。合成直後の Pt/Pd/C 触媒($133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$)の ECSA は, Pt/C 触媒($73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$)の ECSA よりもはるかに高く, これはコアシェル化によって Pt 利用率が向上したことによる。Pt_{ML}/Pd_{4.8 nm} ナノ粒子の理論的 ECSA は $186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$ と計算され, 実測値($133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$)が計算値よりも低いことは, Pt シェルの多層化および Pd コアの表面が Pt_{ML} シェルで完全に覆われていないことを意味する。コアシェル触媒の被覆性が不完全であることは, CV でも確認できる。図 2.5 では Pd に起因する水素の吸蔵と放出に相当する $0.05 \sim 0.08 \text{ V}$ の電位範囲のピークが観察され, これは Pt シェルが Pd コアの表面を完全には被覆しておらず, Pd コア表面が部分的に露出していることを示しており, さらに $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$ の実測値は Pd コア表面からの水素吸蔵を含んでいる値であるため, Pt シェルの多層化している割合は高いと予想される。いびつな形状に成長した Pt シェルを平滑化し, Pt シェルの被覆率を高めるために Pt/Pd/C 触媒を H₂/Ar 雰囲気中で 200°C および 450°C で 2 時間熱処理した。触媒ナノ粒子の形態は丸みを帯びた形状に変化し, 図 2.6 に示すように, $0.05 \sim 0.08 \text{ V}$ の電位範囲で観測された水素脱離ピークは熱処理温度の増加とともに減少し, Pt シェルの被覆率が増加したことが示された。このような熱処理法は Pt シェルの平滑化方法として有用であると考えられるが, さらなる検討が必要であり, 以降の実験では合成直後の Pt/Pd/C 触媒を使用して検討した。

表 2.1 ADT 前後の Pt/Pd/C 触媒および Pt/C 触媒の ECSA, ORR 活性*.

Catalyst	ECSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$)	ORR specific activity @0.9 V ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{Pt}$)	ORR mass activity @0.9 V ($\text{A g}^{-1}\text{Pt}$)
As-synthesized Pt/Pd/C	133	235	312
Pt/Pd/C after ADT at 80°C	37	1,172	434
As-received Pt/C	73	350	255
Pt/C after ADT at 80°C	25	570	142

*測定条件: Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 25 °C, 50 mV s⁻¹.

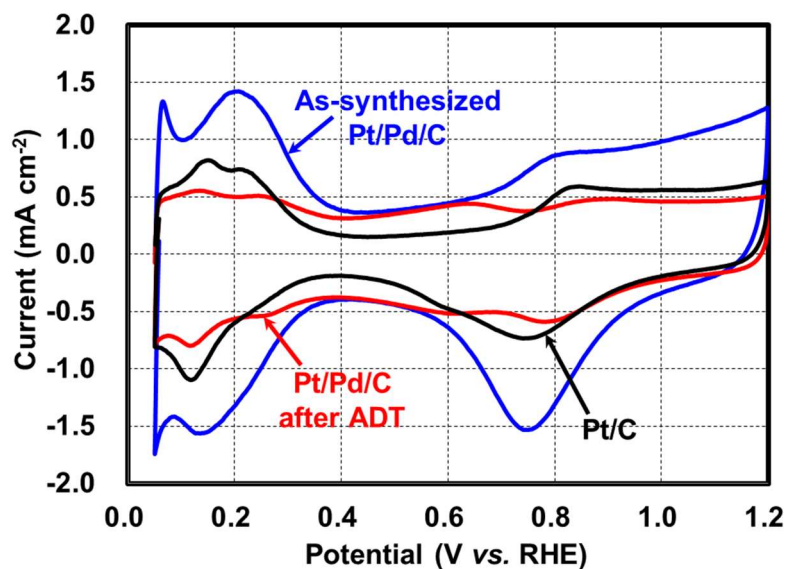


図 2.5 合成直後の Pt/Pd/C 触媒(青線), 80°C, 10,000 サイクルの ADT 後の Pt/Pd/C 触媒(赤線)および Pt/C 触媒(黒線)の CV. (Ar 飽和した 0.1 M HClO₄ 中, 25°C, 50 mV s⁻¹ の走査速度で測定)

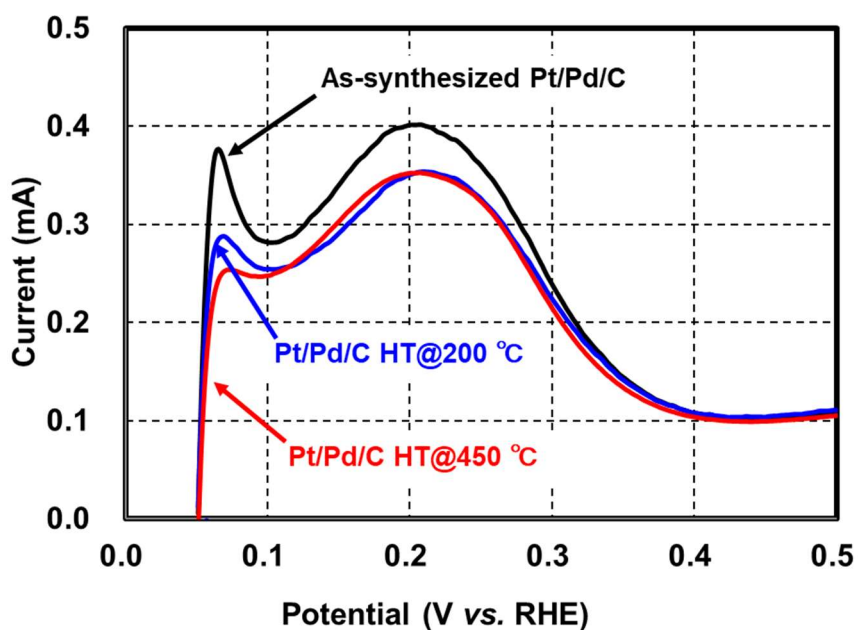


図 2.6 熱処理による Pt/Pd/C 触媒の CV の変化. (黒線は合成直後の Pt/Pd /C 触媒(As-synthesized Pt/Pd/C), 青線は 200°C で熱処理された Pt/Pd/C 触媒(Pt/Pd/C HT@200°C)。赤線

は 450°C で熱処理された Pt/Pd/C 触媒をそれぞれ示す (Pt/Pd/C HT@200°C)。熱処理は H₂/Ar 雰囲気 で 2 時間行った。)

前述のように、合成直後の Pt/Pd/C 触媒の ECSA は CV の水素脱離波から計算した。ただし、0.05~0.08 V の電位範囲で示される Pd コアからの水素脱離ピーク (図 2.5, 図 2.6) を分離できていない。Pd に起因する水素吸蔵・脱離波以外は Pt/Pd/C 触媒と Pt/C 触媒の CV の特徴は図 2.7 に示すように類似している。このように水素脱離成分を除けていないため、ECSA は過大評価となっている可能性があり、合成直後の Pt/Pd/C 触媒の 133 m² g⁻¹Pt の ECSA は参考値である。CO は Pt 原子と Pd 原子の両方に吸着するので、CO 吸着量での ECSA 評価も、合成直後の Pt/Pd/C 触媒の ECSA 評価に適した手法ではない。したがって、合成直後の Pt/Pd/C 触媒の再表面の Pt 原子のみで構成される正確な ECSA を評価することは現状では困難である。合成直後の Pt/Pd/C 触媒の面積比活性は 235 μA cm⁻²Pt であり、標準 Pt/C 触媒 (350 μA cm⁻²Pt) よりも低かった。それにもかかわらず、Pt/Pd/C 触媒の ECSA が高いため質量活性 (312 A g⁻¹Pt) は標準 Pt/C よりも高かった。Pt/Pd/C 触媒の低い面積比活性は、以降に述べる不規則な Pt シェルの形成および Pt シェルの被覆性が低いこと (Pd 原子の表面露出による ECSA 過大評価) に起因すると考えている。

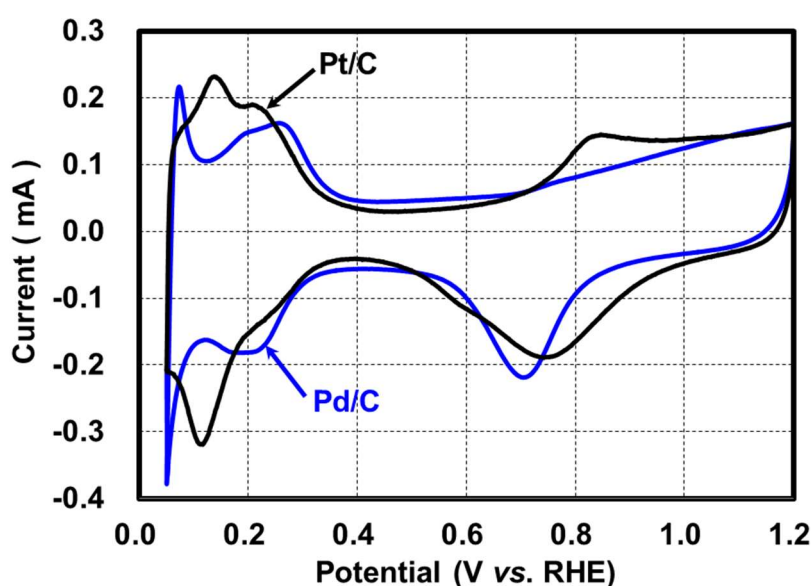


図 2.7 Pd/C コア(青線)と Pt/C 触媒(黒線)の CV の拡大図. (Ar 飽和した 0.1 M HClO₄ 中, 25°C, 50 mV s⁻¹ の走査速度で測定)

Adzic らは貴金属単結晶基板を使用した Pt コアシェル触媒のモデル電極に関する先駆的な研究成果を報告している[2]。Pt_{ML}/Pd(111)モデル触媒の面積比活性の向上は、主に下層の Pd(111)による Pt_{ML}シェルの圧縮ひずみが要因で、これにより Pt_{ML}シェルと Pt 表面上に存在する酸化物中間体の結合エネルギーを弱めることに起因すると考えられている[2, 3, 18, 19]。ただし、Pd(111)単結晶基板を使用しても、Pt_{ML}/Pd(111)モデル触媒の ORR 比活性の向上は、0.8 V において Pt(111)単結晶表面と比較して 1.3 倍にすぎない[2]。これは、電位制御による従来型 Cu-UPD/Pt 置換法によって Pd コア上に形成された Pt_{ML}シェルの面積比活性が、Pd(111)単結晶基板であっても高くないことを明確に示している。先に述べたように、Cu-UPD/Pt 置換法ではいびつな Pt シェル形成とカーボン担体への微細な Pt 単独の粒子析出が避けられないため、Pd(111)単結晶基板上でも同様の現象が発生し、Pt(111)単結晶基板に対して 1.3 倍程度の低い比活性向上を示したと考えられる。

本研究では、コア材料として直径 4.8 nm の Pd コアナノ粒子を使用した(図 2.3(a))。すなわち、Pd コア表面にはエッジとコーナーの存在比率が高く、そのままの比率で Pt シェルに置換すると推定される。エッジおよびコーナーに存在する Pt 原子の面積比活性、いわゆる低配位 Pt 原子の面積比活性は、テラスサイトにある Pt 原子のそれよりも低いことはよく知られている。Pt-M 合金触媒(M:Fe, Co, Ni, Cu)では、非酸化性雰囲気(真空, Ar, N₂)下で触媒をアニリングして形成された滑らかな Pt 表面(Pt スキン)よりも、HClO₄ や H₂SO₄ 等の酸性溶液に浸漬して卑金属成分を溶出させて Pt 原子の配位数が小さく、ラフネスが高い Pt 表面(Pt スケルトン)の面積比活性が低いことが報告されている[20, 21]。さらに、吸着酸素中間体との結合エネルギーが高い低配位表面 Pt 原子の割合が増加するため、Pt 触媒の面積比活性が粒子サイズの減少とともに減少することはよく知られている[18, 22-27]。Pt 原子よりも ORR 活性が低い Pd 原子は、図 2.5 の CV に示されているように、不完全な Pt シェル被覆性のため

に触媒粒子表面に露出する。したがって、合成直後の Pt/Pd/C 触媒の低い面積比活性は、Pd コア上のいびつな Pt シェル形成、炭素担体上の微細な Pt 単独の析出、コア材料としてのシングルナノサイズの Pd ナノ粒子の使用によるものと結論づけた。

2.3.3 Pt/Pd/C 触媒の電位サイクル耐久試験による ORR 活性向上

Pt/Pd/C 触媒に対して電位サイクル耐久試験(Accelerated Durability Test, ADT)を実施し、FCV の負荷変動に対する耐久性を調査した。FCV の動作温度は約 80°Cであるため、ADT の温度を 80°C とすることが非常に重要である。ADT のサイクル数に対する Pt/Pd/C 触媒および標準 Pt/C 触媒の ECSA 変化を図 2.8 に示し、ECSA および ORR 活性の変化を表 2.1 にまとめる。ADT 後の標準 Pt/C および Pt/Pd/C 触媒の ECSA は、それぞれ 73 から 25 m² g⁻¹Pt および 133 から 37 m² g⁻¹Pt に減少した。標準 Pt/C の 0.9 V での質量活性は、ECSA の減少が 66%と大きいため、255 から 142 A g⁻¹Pt と大幅に減少した。ADT 後、図 2.9 に示すように標準 Pt/C 触媒の平均直径は 2.8 nm から 9.0 nm に増加し、ECSA が 73 から 25 m² g⁻¹Pt と大きく減少し、それにもなって質量活性が 255 から 142 A g⁻¹Pt に減少した。一方で、Pt/Pd/C 触媒では ECSA が 72%も減少したにもかかわらず、質量活性は ADT 後に 312 から 434 A g⁻¹Pt (1.4 倍)に増加するという特異な現象が見られた。また、ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の半波電位($\Delta E_{1/2}$)は、図 2.10 に示すように 10 mV 正にシフトしている。これは、ADT 後に面積比活性が 235 から 1172 $\mu\text{A cm}^{-2}\text{Pt}$ (5.0 倍)に劇的に向上したことに起因する。

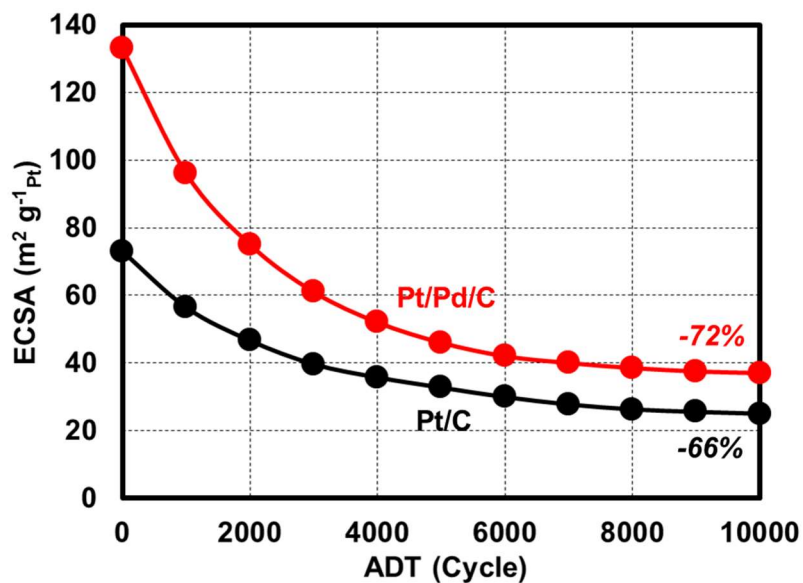


図 2.8 80°C で実施した ADT による標準 Pt/C(黒丸)および Pt/Pd/C(赤丸)触媒の ECSA 変化. 0.6 V(3 s)-1.0 V(3 s)の矩形波を用い, 80°C, Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 中で行った。

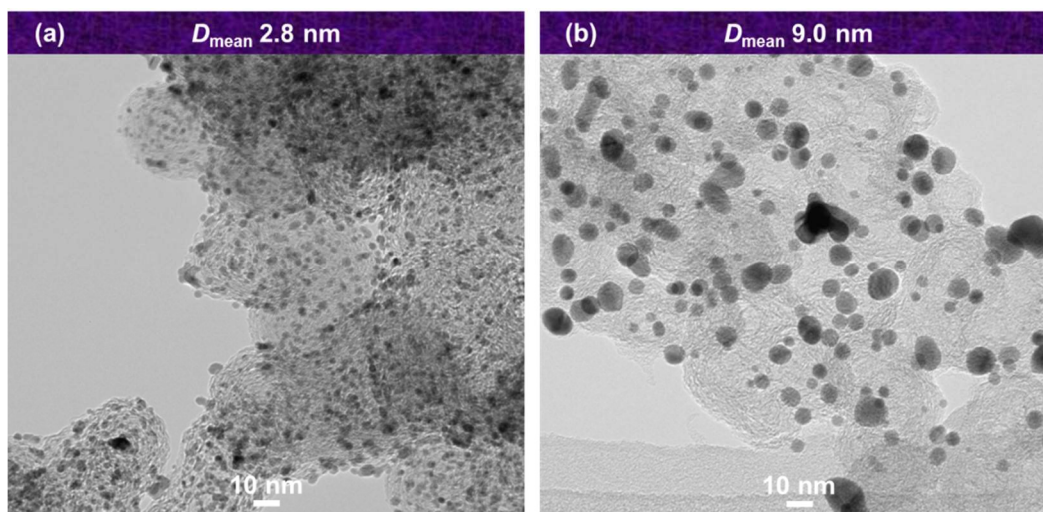


図 2.9 標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E, 田中貴金属工業)の TEM 画像. (a)初期状態と(b) 80°C, 10,000 サイクルの ADT 後.

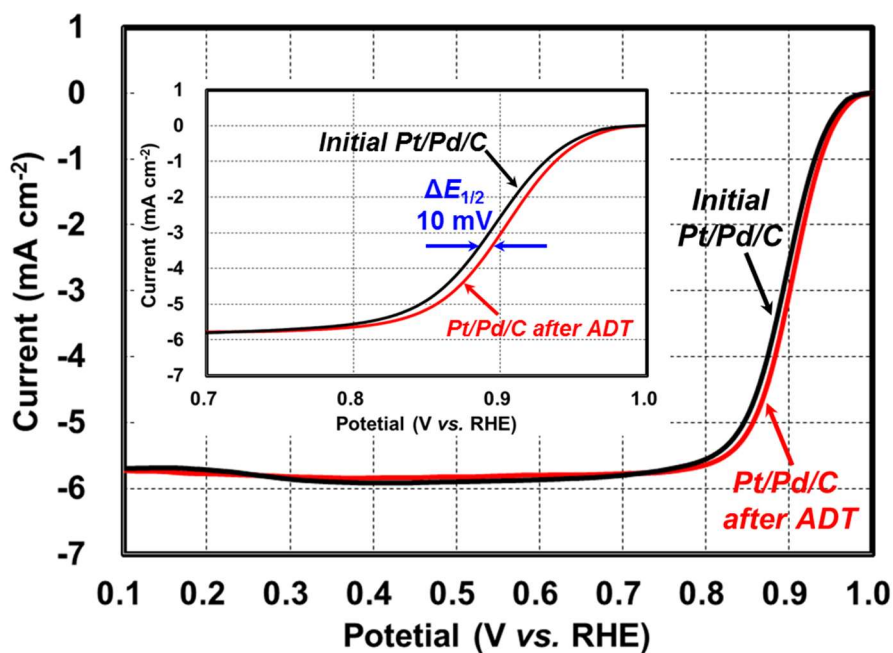


図 2.10 ADT 前後の Pt/Pd/C 触媒の LSV. 黒線:初期, 赤線 ADT 後, 挿入図: 電位範囲が拡大された LSV(0.7-1.0 V).

ADT による Pt/Pd/C 触媒の面積比活性の大幅な向上のメカニズムを明らかにするために、ADT 前後の触媒を詳細に分析した。前出の図 2.3 に 80°C で ADT を実行する前後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像を示してある。合成直後のコアシェルナノ粒子(図 2.3(b))は、いびつな Pt シェル形成のために角張った形状をしており、ナノ粒子は平均直径 5.4 nm の明瞭な球体形状ではない。ADT によってコアシェルナノ粒子は凝集して、視野中のコアシェル粒子数が減少した。これは ADT 中に著しくオストワルド成長が進んだことを示している[29-32]。TEM-EDX 分析によって、ADT 後に Pt/Pd/C 触媒の平均組成が Pt₃₂Pd₆₈ から Pt₆₈Pd₃₂(原子%)に変化したことが明らかになり、Pd コアが 78%溶解したことを示している。ICP-MS を用いて、ADT 後の Pt 溶解量の分析を試みたが、GC 電極上の Pt の初期担持量は 4.0 μg しかなかったため、装置の検出限界よりも濃度が低くなり、電解液への Pt の溶解量を分析できなかった。

Pd コアは、ADT 中に犠牲電極として機能したと考えられる。Pd の酸化還元電位は Pt の

酸化還元電位より低いことで(Pd:0.92 V, Pt:1.19 V vs. NHE)[6], Pt シェルの溶解に先駆けて Pd が溶出するからである。そこで, Pt の溶解がないと仮定した場合の Pd コアの溶解率を算出した。これらの分析データをもとに見積もった ADT 前後のコアシェル粒子の形態変化を図 2.11 に示す。Pd コアの平均直径は ADT によって 4.8 nm から 2.9 nm に減少したと推定できる。Pt_{ML}/Pd_{2.9 nm} ナノ粒子の組成は Pt₄₀Pd₆₀ と計算されるため, ADT 後の Pt₆₈Pd₃₂ の実際の組成は, 図 2.11 に示すように Pt シェルが約 3.2 ML に厚くなったことを示唆している。Dubau らもまた, PEFC 作動環境中における PtCo 合金ナノ粒子触媒の犠牲的 Co 溶出に起因する Pt シェルの厚膜化を報告している[28-31]。Pt_{3.2ML}/Pd_{2.9 nm} ナノ粒子の ECSA 計算値は 86 m² g⁻¹Pt であるため, ADT 後の 37 m² g⁻¹Pt は, Pt 利用率を低下させる Pt シェルの厚膜化に加え, 触媒ナノ粒子の激しい凝集(図 2.3(d))から生じたと推定できる。

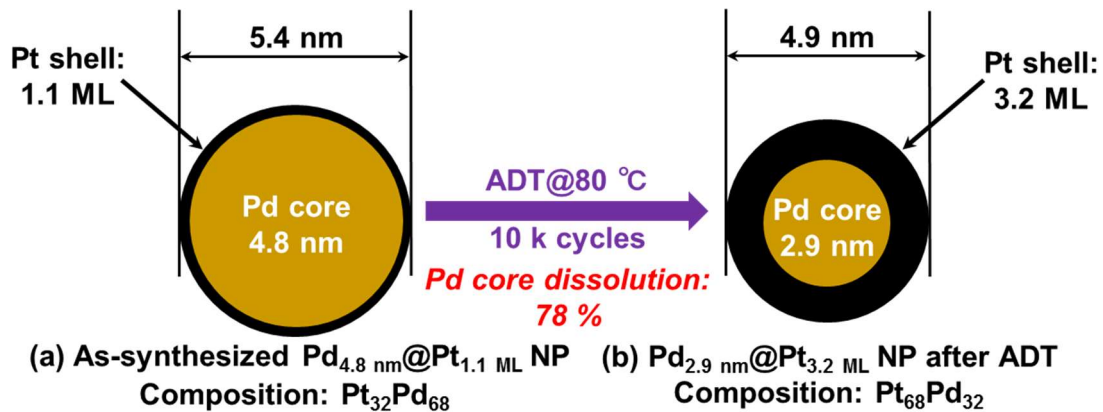


図 2.11 ADT 前後の Pt/Pd ナノ粒子触媒の構造変化. (a)合成直後の Pt_{1.1 ML}/Pd_{4.8 nm} コアシェルナノ粒子, (b) ADT 後の Pt_{3.2 ML}/Pd_{2.9 nm} コアシェルナノ粒子.

ADT 前後の Pt/Pd/C 触媒の HAADF-STEM 画像, STEM-EDX 組成マッピングおよびライン分析を図 2.12 にまとめて示す。合成直後の Pt/Pd/C 触媒からの Pt 信号強度は, STEM-EDX 元素マッピングでは弱い(図 2.12(b)), STEM-EDX ラインプロファイルで見ると, 触媒ナノ粒子がコアシェル構造を有していることを示している(図 2.12(c))。ADT 後, Pt 信号強度はより明確に, そして Pt シェルは厚くなり, より明確なコアシェル構造が形成されたことを示している(図 2.12(e), (f))。図 2.5 の CV に示したように, 合成直後の Pt/Pd/C 触媒の 0.05~0.08 V の電位範囲で観察された Pd の水素吸蔵・放出ピークは, ADT の後に消失している(図 2.5 の赤線)。Pt シェルの Pd コア被覆性は, Pt シェル中の Pt 原子が再配列されて向上したと推定している。STEM-EDX ライン分析は, Pt/Pd コアシェル ナノ粒子の中心位置での Pd/Pt 比が ADT 後に減少することを示し, Pd コアの溶解も示唆している。

図 2.3(c), (d)の TEM 画像に示すように, 合成直後の Pt/Pd ナノ粒子触媒の形態は, ADT 中の Pt シェルの再配列によっていびつな角ばった形状から, 真球状へと変化し, これは ADT 中の Pd コアの優先的な(犠牲的な)溶解によって促進される[6]。したがって, 図 2.13 の模式図に示すように ADT 後に Pt/Pd/C 触媒の ORR 比活性が大幅に向上する 1 つの要因は, 低配位数を有する表面 Pt 原子数が減少することである。合成直後の Pt/Pd/C 触媒では,

Pd コア上に形成された Pt シェルには多くの欠陥があり, 図 2.5 の CV から明らかなように Pd コア表面を完全には被覆していない。Pt(100)および Pt(111)テラスサイトの面積比活性は, Pt エッジおよびコーナーサイトに存在する低配位数 Pt 原子よりも高い[23-28]。配位数の低い Pt 原子の d バンドセンターが高まって Pt-O 結合が強くなり, その結果 ORR 比活性が低下することが報告されている[18, 22-27]。したがって, 合成直後の Pt/Pd/C 触媒における Pt シェル中に存在する低配位数を有する Pt 原子数が ADT 後の再配列化, 厚膜化された Pt シェルで減少し, 面積比活性が向上したと考えられる。Dubau らもまた, PEFC の長期運転に伴う Pt₃Co 合金ナノ粒子触媒の低配位表面 Pt 原子が溶解して厚膜化した Pt シェルに堆積し, 低配位数を有する表面 Pt 原子の数が減少すると報告している[28-31]。

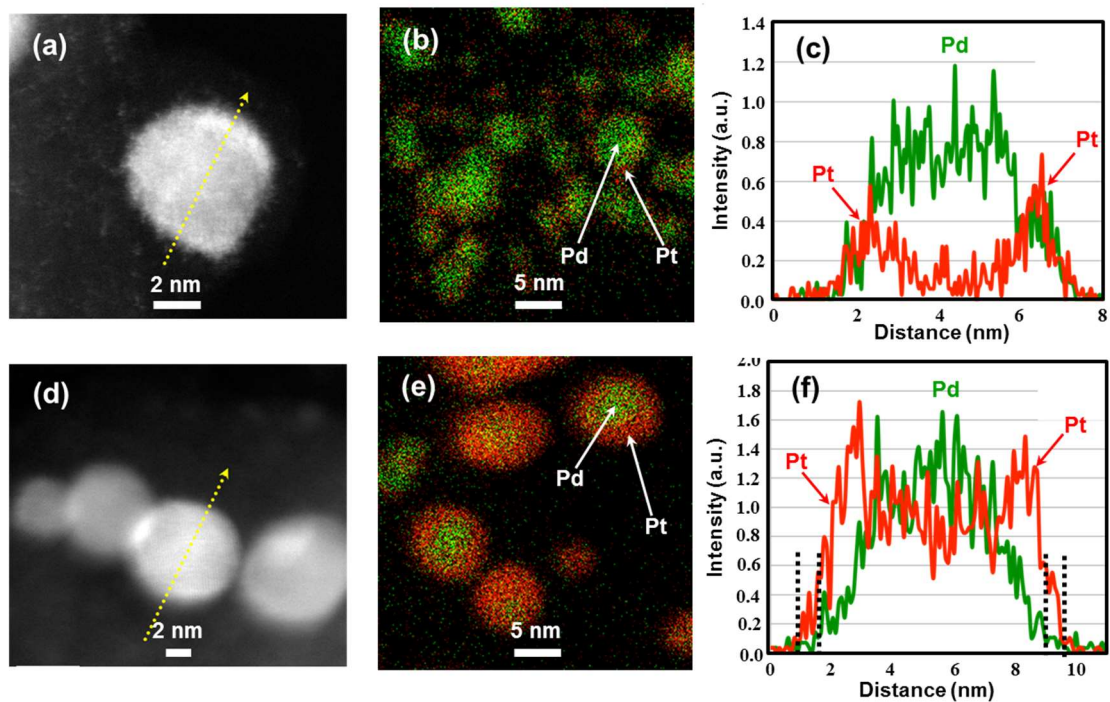


図 2.12 HAADF-STEM 画像(a, d), STEM-EDX 組成マッピング(b, e), および Pt/Pd/C のラインプロファイル(c, f)。合成直後の Pt/Pd/C 触媒(a, b, c)および ADT 後(d, e, f)。

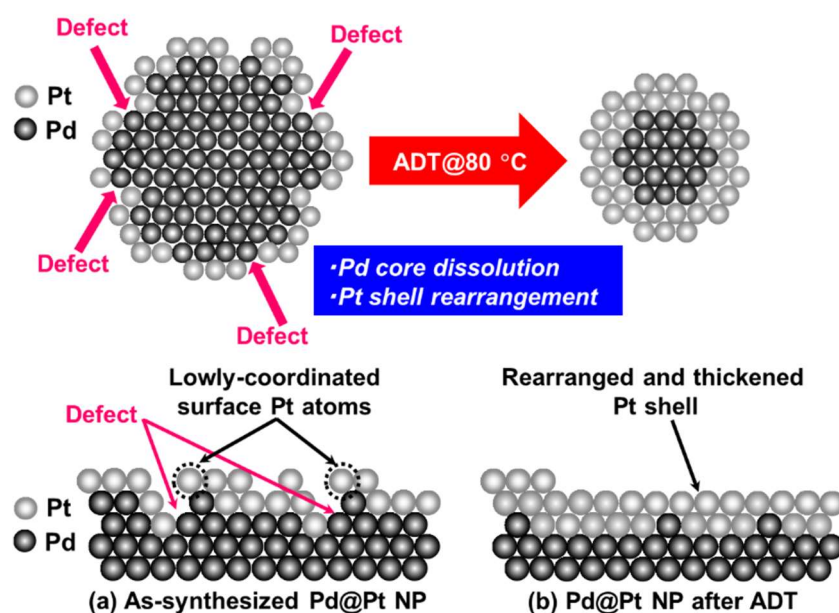


図 2.13 Pt/Pd コアシェルナノ粒子とその表層部の模式図. (a)合成直後および(b)ADT 後.

HClO₄ 水溶液中での Pt 基本単結晶面の ORR 活性は, Pt(111) > Pt(100)であることが知られており, ADT 後に再配列されて厚膜化した Pt シェル表面では Pt(111)の割合が多くなっている可能性がある[15]. Pt(111)面の存在を検証するために, Feliu らの報告による Pt(111)への Bi³⁺プローブの特異吸着性を利用して, CV 測定により触媒粒子表面上の Pt(111)面の割合を見積もった. Pt(111)面の存在は, CV 測定で約 0.62 V に現れる吸着 Bi³⁺プローブの酸化還元ピークによって評価が可能である. 図 2.14 は Bi³⁺イオンを含む Ar 飽和 0.05 M H₂SO₄ 中に 1 秒間浸漬した後, 純水で洗浄し, Bi³⁺イオンを含まない Ar 飽和 H₂SO₄ 中で測定した Pt/Pd/C 触媒の CV を示す. 合成直後の Pt/Pd/C 触媒では, Bi³⁺プローブ吸着の前後で CV の 0.6 V 付近には変化が見られず, 合成直後の触媒表面には明確な Pt(111)がほとんど存在しないことがわかる(図 2.14(a)). ADT 後, Bi³⁺プローブ吸着後の CV で約 0.62 V にて小さな酸化還元ピークが観察され, Pt(111)が触媒表面に形成されたことを示している(図 2.14(b)). 触媒表面の Pt(111)の割合は, Bi³⁺酸化還元波の電荷量を水素吸着/脱離波の電荷量と比較することによって得られ, 約 8%と推定された. ADT により Pt シェル上に形成され

た Pt(111)の割合は小さい(8%)が, Pt(111)が Pt/Pd/C 触媒の面積比活性の向上に少し貢献したと考えられる。ナノ粒子の触媒最表面の Pt 配列は ORR 活性に大きな影響があると考えられ, 高活性触媒を開発するためには今後その詳細をさらに明確にする必要があると考えている。

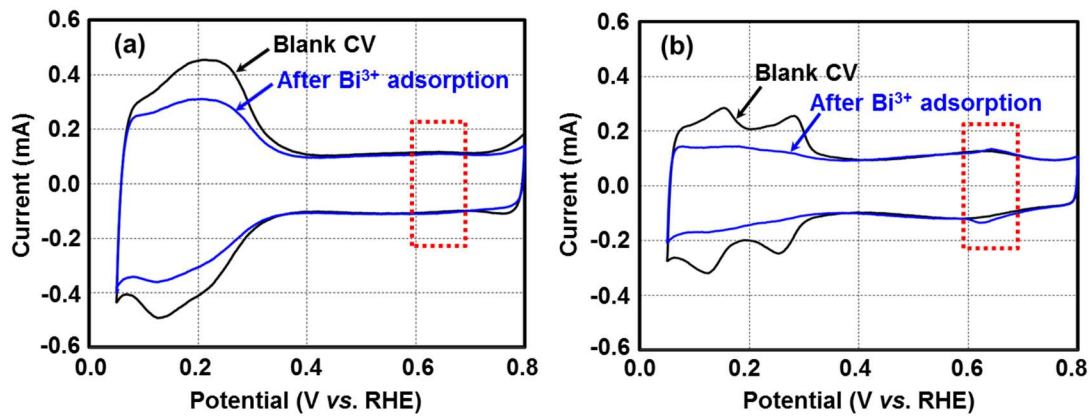


図 2.14 Bi^{3+} プローブの特定の吸着前(黒線)と吸着後(青線)の Pt/Pd/C 触媒の CV. (a)合成直後および(b)ADT 後. 電解液:Ar 飽和 0.5 M H_2SO_4 . 温度:25°C. 走査速度:50 mV s^{-1} . Bi^{3+} イオンの特異吸着は, 25°C, 0.5 mM Bi_2O_3 を含む 50 mM H_2SO_4 中で 1 秒間浸漬することで行った.

上で述べたように, Pt/Pd/C 触媒の Pt シェルは, ADT によって再配列されて厚くなり, 低配位数を有する表面 Pt 原子の数が減って Pt(111)が形成されて面積比活性が向上した。これら一連の構造変化は, ADT 中に Pd コアが優先的に(犠牲的に)溶解することによって促進されると考えている。近年, Mayrhofer らは Pt と Pd の溶解挙動を広範囲に研究し, 1.0 V 未満の電位範囲では, 電位が貴から卑に急激に変化すると溶解が加速的に起こることを報告した[33-35]。図 2.7 に示すように, コアの溶解は Pd の酸化/還元電位を含む ADT の電位変動(0.6-1.0 V)によって加速される。そこで次の 2 つの条件で Pd/C コアの溶解挙動を比較した。

(i) Pd の酸化還元電位(0.92 V)よりも高い 1.2 V の一定電位を 100 分間保持

(ii) 0.6 V(3 秒)-1.0 V(3 秒)の矩形波電位サイクルを 1000 サイクル(100 分)

これらの 2 条件について、いずれも 80°C, Ar 飽和した 0.1 M HClO₄ 中で実施し、得られた CV の変化を図 2.15 に示す。Pd/C コアに 1.2 V の一定電位を印加した(i)の場合、水素の吸着/脱離波はほとんど変化しなかったが、(ii)の ADT と同様の電位サイクルを行った場合はピーク面積が激減し、Pd コア溶解が ADT 電位変動(0.6-1.0 V)によって加速されたことが示された。

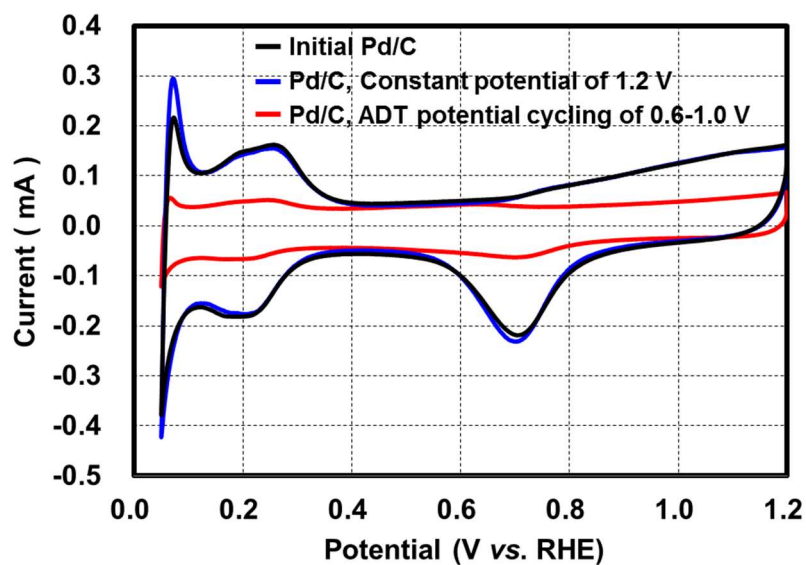


図 2.15 各電位印加処理後の Pd/C コアの CV. 黒線:初期 Pd/C コア, 青線:1.2 V, 100 分一定保持御, 赤線:0.6 V(3 秒)-1.0 V(3 秒), 1,000 サイクル後.

ADT 前後の Pt/Pd/C 触媒の Pt-Pt 結合距離の変化を in situ XAS 測定[16]で分析した結果を図 2.16 に示す。合成直後の Pt/Pd/C 触媒では、Pt-Pt 結合距離は標準の Pt 薄膜よりも短い 0.5~1.15 V の電位範囲において平均 2.742Å だった。一方で ADT 後、Pt-Pt 結合距離は同じ電位範囲での平均で 2.726Å にさらに減少していた。この Pt-Pt 結合距離の減少は、

ADT によって Pt シェルにさらに圧縮ひずみがかかっていることを意味し、面積比活性の向上に有効であることが報告されている[2, 3, 18, 19]。合成直後の Pt/Pd/C 触媒では、Pt-Pt 結合距離は電位の増加に伴ってわずかに増加したが、ADT 後には電位の増加に伴ってわずかに減少する傾向を示した。ADT 前後で反対の傾向を示したことは、現時点では明らかになっていない。

これらの分析結果に基づいて、ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の面積比活性の大幅な向上は、(1)再配列による低配位数を有する表面 Pt 原子数の減少、(2)再配列されて厚くなった Pt シェルに部分的に形成された Pt(111)、(3)Pt シェルに適切にかかる圧縮ひずみによるものと結論づけられる。

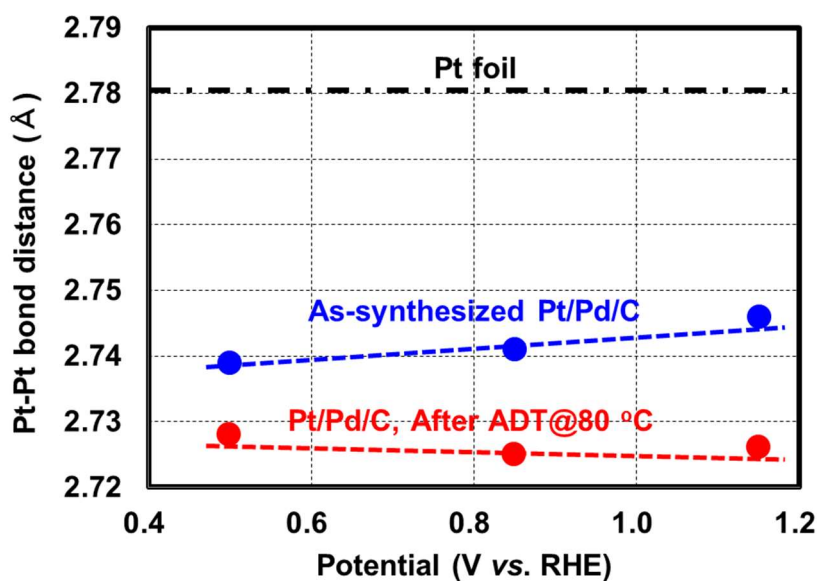


図 2.16 合成直後 Pt/Pd/C 触媒(青円), ADT 後 Pt/Pd/C 触媒(赤円), Pt 箔(黒線)の各電位における Pt-Pt 結合距離.

2.4 結論

正確な電位制御を必要とせず、簡便で大量生産に適した改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開

発し, Pt/Pd/C 触媒を合成した。この方法により, Pd コア表面に単原子層レベルの Pt シェルが形成されたが, Pd コア表面の不均一な Pt シェル形成に起因する Pt シェルの欠陥が多く, Pd コア表面を完全には被覆していなかった。合成直後の Pt/Pd/C 触媒の面積比活性は, 標準 Pt/C 触媒よりも低かった。しかし, Pt/Pd/C 触媒は標準 Pt/C 触媒よりもはるかに高い ECSA を持っているため, 標準 Pt/C よりも高い質量活性が得られた。興味深いことに, Pt/Pd/C 触媒の面積比活性は, 80°C での電位サイクル耐久試験(ADT)の後に 5.0 倍と大幅に向上する一方で, ECSA の大きな減少によって質量活性は ADT 前の 1.4 倍に増加した。ADT 後には触媒ナノ粒子の形態は真球状に変化し, Pt シェルは ADT 中に再配列と厚膜化したことがわかった。Pt/Pd/C 触媒の面積比活性の大幅な向上は, (1)低配位数を有する表面 Pt 原子数の減少, (2) Pt シェルに部分的に形成された Pt(111)の出現, および(3) Pt シェルに適切にかかる圧縮ひずみによると結論づけられた。これらの構造変化は, Pd と Pt の酸化還元電位を含む電位範囲の ADT(0.6-1.0 V)での Pd コアの優先(犠牲)溶解と Pt シェル中の Pt 原子の再配列によって引き起こされるものと推測された。

参考文献

- [1] J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 10955-10964 (2004).
- [2] J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2132–2135 (2005).
- [3] A.U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M.B. Vukmirovic, K. Sasaki, R.R. Adzic, M. Mavrikakis, Bimetallic and Ternary Alloys for Improved Oxygen Reduction Catalysis. *Top. Catal.* **46**, 276-284 (2007).
- [4] J.X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y.M. Choi, P. Liu, W.P. Zhou, R.R. Adzic, Oxygen Reduction on Well-Defined Core-Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17298-17302 (2009).
- [5] K. Sasaki, J.X. Wang, H. Naohara, N. Marinkovic, K. More, H. Inada, R.R. Adzic, Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores, *Electrochim. Acta* **55**, 2645-2652 (2010).
- [6] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8602-8607 (2010).
- [7] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Choi, Y. Cai, W.F. Chen, P. Liu, R.R. Adzic, Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nat. Commun.* **3**, 1115 (2012).
- [8] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Metal monolayer deposition by replacement of

- metal adlayers on electrode surfaces. *Surf. Sci.* **474**, L173-L179 (2001).
- [9] J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Aldaz, An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **243**, 419-433 (1988).
- [10] P. Rodriguez, E. Herrero, J.S. Gullon, F.J.V. Iglesias, A. Aldaz, J.M.Feliu, Specific surface reactions for identification of platinum surface domains: Surface characterization and electrocatalytic tests, *Electrochim. Acta* **50**, 4308-4317 (2005).
- [11] J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Surface characterization of platinum electrodes. *Phys. Chem.Chem. Phys.* **10**, 1359-1373 (2008).
- [12] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205-209 (1979).
- [13] J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure, Electrochemical adsorption behavior of Pt(100) in sulphuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.* **127**, 281-287 (1981).
- [14] A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd edn. (Wiley, New York, 2001), p. 331.
- [15] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249-259 (1994).
- [16] X. Wang, Y. Orikasa, Y. Takesue, H. Inoue, M. Nakamura, T. Minato, N. Hoshi, Y. Uchimoto, Quantitating the Lattice Strain Dependence of Monolayer Pt Shell Activity toward Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5938-5941 (2013).
- [17] M.P. Humbert, B.H. Smith, Q. Wang, S.N. Ehrlich, M. Shao, Synthesis and Characterization of Palladium-Platinum Core-Shell Electrocatalysts for Oxygen Reduction.

- Electrocatalysis* **3**, 298-303 (2012).
- [18] B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts. *Adv. Catal.* **45**, 71-129 (2000).
- [19] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. *J. Chem. Phys.* **120**, 10240-10246 (2004).
- [20] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* **6**, 241-247 (2007).
- [21] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.C. Chang, A.P. Paulikas, D. Tripkovic, J. Pearson, K.L. More, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, Design and Synthesis of Bimetallic Electrocatalyst with Multilayered Pt-Skin Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14396-14403 (2011).
- [22] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **56**, 9-35 (2005).
- [23] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis *J. Phys. Chem. B* **109**, 14433-14440 (2005).
- [24] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochim. Acta* **53**, 3181-3188 (2008).
- [25] W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo, Y. Shao-Horn, Size Influence on the Oxygen Reduction

- Reaction Activity and Instability of Supported Pt Nanoparticles. *J. Electrochem. Soc.* **159**, B96-B103 (2012).
- [26] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity. *Nano Lett.* **11**, 3714-3719 (2011).
- [27] B. Hammer, J.K. Nørskov, Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surf. Sci.* **343**, 211-220 (1995).
- [28] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt₃Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation. *Electrochim. Acta* **56**, 776-783 (2010).
- [29] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. Andre, E. Rossinot, Durability of Pt₃Co/C Cathodes in a 16 Cell PEMFC Stack: Macro/Microstructural Changes and Degradation Mechanisms. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1887-B1895 (2010).
- [30] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of Bollow[^] Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect. *Electrochim. Acta* **56**, 10658-10667 (2011).
- [31] L. Dubau, M. Lopez-Haro, L. Castanheira, J. Durst, M. Chatenet, P.B. Guillemaud, L. Guétaz, N. Caqué, E. Rossinot, F. Maillard, Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt₃Co/C nanocrystallites during a 3422 h PEMFC ageing test. *Appl. Catal. B Environ.* **142-143**, 801-808 (2013).
- [32] A.A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J.C. Meier, S.O. Klemm, K.J.J. Mayrhofer, Dissolution of Platinum: Limits for the Deployment of Electrochemical Energy Conversion? *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 12613-12615 (2012).
- [33] A.A. Topalov, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, J.C. Meier, I. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer, Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media. *Chem. Sci.*

5, 631-638 (2014).

- [34] E. Pizzutilo, S. Geiger, S.J. Freakley, A. Mingers, S. Cherevko, G.J. Hutchings, K.J.J. Mayrhofer, Palladium electrodisolution from model surfaces and nanoparticles. *Electrochim. Acta* **229**, 467-477 (2017).
- [35] N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, Electrochemical and Chemical Treatment Methods for Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst. *Electrochim. Acta* **244**, 146-153 (2017).

第 3 章 Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 活性向上のための電気化学的および化学的処理法

3.1 緒言

非 Pt コア粒子表面上に Pt 単原子層(Pt_{ML})シェルが形成された Pt コアシェル触媒は, Pt 利用効率は理論的に 100%であり, Pd をコア金属に適用した場合に Pt_{ML} シェルの酸化還元反応(ORR) 面積比活性が著しく向上するという特徴を有する[1-4]。しかし, Pd(111)単結晶基板上に Cu-UPD/Pt 置換析出法[5, 6]を使用して Pt_{ML} シェルを形成したモデル的なコアシェル構造の場合でも, Pt_{ML}/Pd(111)の面積比活性の向上比率は, Pt(111)表面と比較して 1.3 倍である[6]。さらに, Pd(111)単結晶基板の代わりに Pd ナノ粒子(NP)をコア材料として使用すると, Pd NP 表面のエッジやコーナーの低配位数の Pd が Pt シェルに置換される可能性があり, また一般にエッジやコーナーに存在する Pt 原子は活性が低いことが知られているため, 結果的に Pd NP コア上に形成された Pt シェルの面積比活性はそれほど高くないと考えられる[7, 8]。最近, Schmidt らは, CO₂ 超臨界乾燥を使用して, 1 ステップおよび 2 ステップのゲル化プロセスによって得た担体を用いない PtPd 合金エアロゲル触媒を報告した[9-11]。

彼らは、高い Pt 含有量の PtPd エアロゲル触媒が高い質量活性($> 1,000 \text{ A g}^{-1}\text{metal}$)と耐久性を示し、これらは Pd との合金化による効果と考えた。したがって、PtPd 合金触媒も魅力的な触媒の一つである。

活性だけでなく、耐久性も実用化に向けて Pt 系触媒に求められる重要な要素である。Sasaki らは、カソード触媒として Pt/Pd/C コアシェル触媒を使った単セル電位サイクル耐久試験を行った。彼らは、耐久試験後に Nafion[®]膜中に明確な Pd バンドの形成を観察し、これがサイクル試験中での Pd コア溶出の明確な証拠であると報告している[12, 13]。Zhang らも、Pt/Pd/C カソード触媒の電位サイクル耐久試験にて、同様の Pd コア溶出を観察したことを報告した[14]。興味深いことに、これらの Pt/Pd/C コアシェル触媒は、市販のカーボン担持 Pt 触媒(Pt/C)よりも電位サイクル耐久試験に対する耐久性を有していることが報告されており、その原因として Pd コアからの Pd の優先的な(犠牲的な)溶出によるという説と[12], 粒子内の構造変化によって表面近傍の Pt 組成が高い合金ナノ粒子(NP)への変化によるものという説がある[14]。さらに、単セルを使用した電位サイクル耐久試験の後に、ORR 活性向上が観察されている[14, 15]。したがって、これらの結果は、電位サイクルが Pd コアの溶出を通じて Pt/Pd/C 触媒の構造変化を引き起こし、さらにその構造変化によって ORR 活性が向上することを示唆していると考えられる。

第 2 章では、Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成法として、ポテンシostatを使用した正確な電位制御を必要とせず、触媒の大量生産に適した改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発した[16, 17]。この方法で得られた触媒は、0.6 V(3 s)-1.0 V(3 s)の矩形波電位サイクルを使用した 80°Cでの加速耐久性試験(ADT)の後、Pt/Pd/C 触媒の面積比活性の顕著な向上を示した。触媒の構造解析および組成分析により、ADT 後の面積比活性の大幅な向上は、(i) シェル Pt 原子の再配列による低配位 Pt 原子数減少(合成直後の Pt 原子は配位数が低く、ORR 比活性を減少させる主要因であった)、(ii) Pt シェルに部分的に形成された Pt(111)テラスの存在、(iii) Pt シェルに適切に導入された圧縮ひずみ、の 3 つの要因によって引き起こされてい

ることを明らかにした[16]。これらの変化は、Pd コアの優先的な(犠牲的な)溶出をきっかけとし[12]、Pt および Pd 原子の ADT の酸化/還元サイクルにて促進された Pt シェル原子再配列[16]によるものと考えている。

Pt/Pd/C コアシェル触媒の面積比活性は ADT により大幅に向上することが明らかになったが、量産プロセスの Pt/Pd/C 触媒の高活性化処理方法としてそのまま適用することができない。また、面積比活性は 235 から 1,172 $\mu\text{A cm}^{-2}\text{Pt}$ (約 5.0 倍)に向上したが、質量活性は 1.4 倍(312 から 434 $\text{A g}^{-1}\text{Pt}$)の向上に留まった。これは、ADT により触媒 NP の凝集によって電気化学的表面積(ECSA)が 133 から 37 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}\text{Pt}$ に大きく減少するためである[16]。質量活性は面積比活性と ECSA の積であるため、ECSA の減少を抑制する電位サイクルプロトコルが実現されれば、質量活性をさらに向上することができると考えられる。第 3 章では、Pt/Pd/C コアシェル触媒の高活性化処理方法開発を目的として最適化して、ECSA の減少を緩和し、質量活性をさらに向上させることが可能な電位サイクルプロトコルを開発した。さらに、このプロトコルの原理を応用し、電位制御を必要とせず、コアシェル触媒の大量生産に適した 2 種類の化学的高活性化処理法($\text{H}_2\text{-O}_2$ および Cu-O_2 化学処理法)を開発した。

3.2 実験方法

H_2SO_4 (99.9%)と K_2PtCl_4 (98%)は和光純薬から、 HClO_4 (濃度 70%, 純度 99.999%)は多摩化学工業から、Nafion[®]溶液(5 wt.%)は Aldrich から、Ar, O_2 , N_2 ガス(純度 99.999%)は、太陽日産から購入し、精製等を行わずにそのまま使用した。また、各種水溶液の調製には超純水(> 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, Arium 611UV, ザルトリウス)を使用した。

3.2.1 Pt/Pd/C 触媒の合成

Pt/Pd/C 触媒は、第 2 章で開発した改良型 Cu-UPD/Pt 置換法にて合成した[16]。1.0 g のカーボン担持 Pd コア(Pd/C, 平均直径:4.8 nm, 金属担持率:30 wt.%, 石福金属興業製)を 0.01 mol dm⁻³ (M)の CuSO₄を含む 800 ml の 0.05 M H₂SO₄ に分散させた。銅板(6 cm×60 cm×30 μm^t, 純度 99.9%)を溶液に浸漬させた後, Ar バブリング(500 ml min.⁻¹)下で 5°C, 5 時間攪拌した。この工程では, 攪拌中に Pd/C コアが銅板に接触すると, Cu/Cu²⁺の平衡電位(約 0.3 V vs. SHE)が Pd/C コアに接触電位として印加され, Cu-UPD 現象により Cu_{ML} シェルが Pd コア表面に形成される。続いて銅板を溶液から取り外し, 1.5 Pt_{ML} 相当の Pt イオンを含む K₂PtCl₄ 水溶液を素早く投入して, Cu_{ML} 原子を Pt 原子に置換し, Pt/Pd/C 触媒を形成した。この際, Pt²⁺の不均化反応: $2Pt^{2+} = Pt + Pt^{4+}$ による微細 Pt NP の形成を抑制するために, K₂PtCl₄ の投入も 5°C で実施した。得られた触媒を濾過し, 純水で数回洗浄した後, 空气中 60°C で一晩乾燥した。

合成直後の Pt/Pd/C 触媒は, 蛍光 X 線分析(XRF)により 3 原子%の Cu を含んでいたが, 少量のため触媒の電気化学的特性にほとんど影響を与えないと考え, 特に除去は行わなかった。

3.2.2 Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性評価

電気化学測定は, 回転ディスク電極(RDE, グラッシーカーボン(GC), 直径 6 mm, 日厚計測)を用いた RDE 法[18, 19]により行った。Pt/Pd/C 触媒(約 50 mg)を 25 ml の 1-ヘキサノール溶媒中に超音波分散し, 得られた懸濁液 10 μl をピペットで GC ディスク電極上にキャストした。Pt 担持量は 14.1 μg cm⁻²である。電極を空气中, 25°Cで一晩乾燥させた後, 室温にて 1 時間以上真空乾燥させた。次いで, 0.1 μm の厚さに相当する Nafion[®]溶液を GC ディスク

電極上に滴下し、空气中 25°C で乾燥させた。得られた GC ディスク電極を作用極として、Pt ワイヤ(0.5mmφ×0.8 m, 99.999%)を対極として、可逆水素電極(RHE)を参照電極として使用した。以下、電位は RHE に対する電位で表記する。比較のために、市販の Pt/C 触媒 (TEC10E50E, 平均粒径:2.8 nm, 金属担持量:47 wt.%, 田中貴金属工業)を標準触媒として使用し、同様に GC ディスク電極上にキャストした。

電気化学測定はポテンシostat(モデル 600D, ALS/CH Instruments)を使用して 25°C で行った。電気化学的測定の前に、GC ディスク電極を 25°C の Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 中、0.05~1.2 V の電位範囲を 50 mV s⁻¹ で数十サイクル走査して触媒表面を洗浄し、定常状態となったサイクリックボルタモグラム(CV)を記録した。触媒の ECSA は、CV における水素脱離波(0.05-0.4 V)の積分電気量から、文献値 210 μC cm⁻²Pt の値を使用して計算した[20, 21]。ORR 活性は、O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 中、10 mV s⁻¹ および 25°C でポジティブスキャン (0.05-1.0 V)の Liner sweep voltammetry(LSV)によって測定した。LSV は RDE の回転速度は 1,600rpm で測定した。ORR の活性支配電流(I_k)は 0.9 V で評価し、電解液のオーム損を補正した後、(3-1)式を使用して物質移動の影響を除いた値とした。[30]:

$$I_k = I_d \cdot I / (I_d - I) \quad (3-1)$$

ここで、 I は 0.9 V で測定された電流値、 I_d は LSV の 0.4 V での拡散限界電流値である。面積比活性(μA cm⁻²Pt)および質量活性(A g⁻¹Pt)は、それぞれ I_k を ECSA および触媒中の Pt 質量(総貴金属質量ではなく、Pt 質量のみ)で除算して評価した。

3.2.3 Pt/Pd/C 触媒の物性評価

Pt/Pd/C 触媒の総金属重量は、熱重量分析(TG)分析(Thermo-plus TG-8120, Rigaku)に

よって決定した。X線回折(XRD)パターンは、CuK α 線($\lambda = 0.154056$ nm)を使用して、粉末X線回折装置(SmartLab, Rigaku)で評価した。TEM画像は、JEOL JEM-2100Fを使用して、200 kVの加速電圧で取得した。触媒の平均組成は、TEM-EDX(JEOL JEM-2100F)、および大気圧下でRhターゲットを使用する蛍光X線(XRF)分光計(SEA-1200VX, SII)で決定した。

3.2.4 Pt/Pd/C 触媒の加速耐久試験

電位サイクル耐久試験(加速耐久性テスト, Accelerated durability test: ADT)は、Ar飽和0.1 M HClO₄中、0.6 V(3 s)-1.0 V(3 s)の矩形波を連続的に印加して、80°Cで10,000サイクル実施した。ADTの電位サイクルプロトコルは、燃料電池自動車(FCV)の加減速で起こるロードでの負荷変動を模擬し[22]、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)[23]で推奨されているプロトコルである。温度はPt系触媒の耐久性に大きく影響し、FCV用途のPEFCの動作温度はおよそ80°Cであるため、本章ではADTに80°Cという高温を採用した。耐久試験セルには、2°Cに冷却されたコンデンサーを装備し、80°Cにおける電解質からの水の蒸発を防止した。

3.2.5 電気化学的活性化処理法の電位サイクルプロトコルの最適化

Pt/Pd/C触媒をキャストしたGCディスク電極を使用して、ECSAの減少を最小限に抑えて質量活性を高めることを目的として、電位サイクリングプロトコルを最適化した。さまざまな電位範囲と保持時間の電位サイクル試験をAr飽和0.1 M HClO₄中、80°Cで行い、ECSAおよび活性を評価した。電位範囲は上限電位を1.0 Vに固定し、下限電位を0.05から0.8 Vまで変化させた。また、上限電位と下限電位の保持時間はそれぞれ3秒から300秒まで変化させて検証を行った。

3.2.6 H₂-O₂ および Cu-O₂ 化学的活性化処理法

Pt/Pd/C 触媒の化学的活性化処理法, GC ディスク電極上で実施する電位サイクルを模擬する 2 種類の化学処理法(H₂-O₂ および Cu-O₂ 化学処理法と呼ぶ)を開発した。前者の方法では, 水素ガスと酸素ガスを交互にバブリングして, 触媒に低電位と高電位(それぞれ約 0.0 V と 1.0 V)を繰り返して印加する。標準的な手順としては, 300 mg のコアシェル触媒を 800 ml の 2.0 M H₂SO₄ に分散させ, 酸素脱気のための N₂ ガスバブリング(500 mL min.⁻¹)下, 600 rpm, 室温で 30 分間攪拌した。次に, 溶液温度を 80°C に上げ, H₂ ガス(200 mL min.⁻¹), N₂ ガス(800 mL min.⁻¹), O₂ ガス(200 mL min.⁻¹), および N₂ ガス(800 mL min.⁻¹)の順序で, それぞれ 6, 10, 6, 10 分間バブリングした。この一連のバブリングサイクルを 30 サイクル繰り返した。N₂ バブリングは H₂ と O₂ のバブリングの間に挿入することで, H₂ と O₂ ガスの混合を防ぎ, 直接 H₂ と O₂ が反応する危険を予防している。2°C に冷却されたコンデンサーを備えた 1 L のセパラブルフラスコを使用して, 80°C の化学処理方法中の反応溶液からの水分蒸発を防いだ。H₂-O₂ 化学処理後の Pt/Pd/C 触媒はろ過した後, 水で数回洗浄後, 空气中 60°C で一晩乾燥させた。

Cu-O₂ 化学処理法では, H₂-O₂ 化学処理法における水素バブリングの代わりに, Cu/Cu²⁺ の平衡電位を触媒への低電位印加に利用した。溶媒は 0.01 M CuSO₄ を含む 2.0 M H₂SO₄ 溶液を使用した。最初のステップにおいてのみ銅板(6 cm×60 cm×30 μm², 純度 99.9%)を N₂ ガスバブリング(500 mL min.⁻¹)下の溶液に浸漬し, 80°C で攪拌した。続く 3 つのステップでは, まず銅板を溶液から引き上げ, バブリングガスを N₂, O₂, N₂ の順に 500 mL min.⁻¹ で切り替えた。これらの合計 4 つのステップを 30 サイクル繰り返した。Pt/Pd/C 触媒の Cu-O₂ 化学処理後, 銅板の腐食により脱落した微細な Cu 粒子が, 触媒中に混入するので, 反応後は触媒を濾過し, 800 mL の 1 M H₂SO₄ に再分散し, 空気または O₂ バブリング(500 mL min.⁻¹)の下で 30°C, 5 時間攪拌して, 微細な Cu 粒子を溶解, 除去した。XRF 分析によって, 最終的な Pt/Pd/C 触媒の Cu 組成は全金属成分の 1~2 原子%とわかった。したがって, 残留 Cu は

触媒の電気化学的特性にほとんど影響を与えないと考えている。

H₂-O₂ 化学処理法で Pt/Pd/C 触媒に印加される電位を測定するために、Pt/Pd/C 触媒を GC ディスク電極にキャストし、80°C で 2 M H₂SO₄ で H₂, Ar, O₂, Ar の順にガスを切り替え、触媒に化学的に印加される電位を測定した。Cu-O₂ 化学処理法での Cu/Cu²⁺平衡電位の測定では、銅板(純度 99.9%)を 80°C で Ar 飽和した 0.01 M CuSO₄ 添加 2 M H₂SO₄ に浸漬し、銅板の電位変化を測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性向上に適した電位サイクルプロトコルの最適化

第 2 章で示されたように、Pt/Pd/ C 触媒の面積比活性は、ADT(80°C にて 0.6 V(3 s)-1.0 V(3 s)の矩形波 10,000 サイクル)で著しく向上した。しかし、ECSA は 133 から 37 m² g⁻¹Pt へと大幅に減少した[16]。最近、Mayrhofer らは、Pt と Pd の溶解挙動を広範囲に研究し[24-27]、1.6 V の高電位が適用されても、時間の経過に伴う電位変動がない場合、触媒の溶解速度は無視できる程度であることを報告した。Pt 触媒においては、Pt 溶解は主に 1.0 V 以上の高電位から 1.0 V 未満の低電位に急速に変動したときに進行すると考えられている[24, 25]。ADT 中の Pd コアの溶解は、Pt/Pd/C 触媒の面積比活性を高めるための鍵となるため[16]、電位サイクルプロトコルを変更して、Pd/C コアの溶解挙動を調査した。図 3.1 に 80°C で異なる電位保持時間の矩形波電位サイクル(0.6-1.0 V)で 1000 サイクルした後の Pd/C の CV の変化を示す。この実験では、上限電位と下限電位での保持時間を 0.1 秒から 6 秒に変えて行った。水素の吸着脱離のピークは保持時間の増加に伴って小さくなり、これは保持時間の増加によって Pd コアの溶解が加速されたことを示している。ただし図 3.1 では、Pd コアの溶解が、Pd の標準酸化還元電位(0.92 V vs. SHE)よりも高い電位に保持される時間に依存する

可能性があるため、高電位保持の影響を調べるために、Pd/C コアに 1.0 および 1.2 V の一定電位を 80°C で 100 分間印加した。その結果を図 3.2 に示す。CV にはごくわずかな変化しか観察されず、このことから、電位変動のない 1.0 および 1.2 V の高電位保持では表面に Pd 酸化物層が保護皮膜として形成され、Pd コアの溶解が加速されないことが推察された。これらの結果から、表面の電気化学的な酸化還元を繰り返す電位サイクルが Pd コアの溶解に必要であり、また保持時間を一定の値以上に長くすることが溶解促進に有効であることが示された[27]。

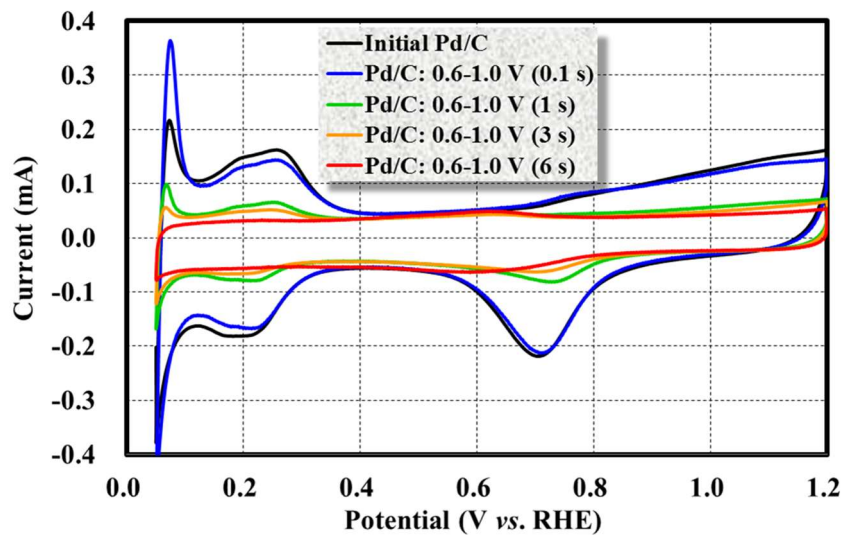


図 3.1 異なる電位保持時間(0.1-6.0 s)の矩形波電位サイクル(0.6-1.0 V)で 1000 サイクルした後の Pd/C の CV 変化. 電解液: Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 80°C.

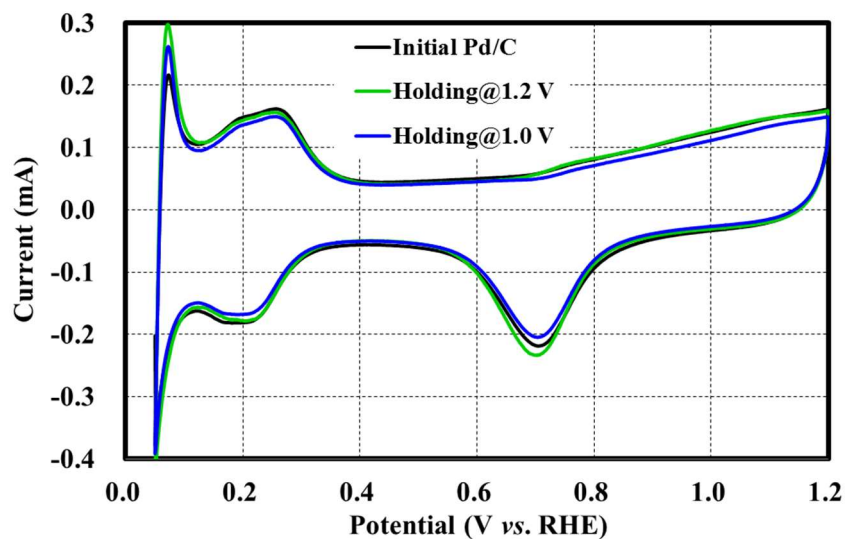


図 3.2 1.0 V および 1.2V で 100 分間保持した後の Pd/C の CV 変化. 電解液: Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 80°C.

次に、市販の標準 Pt/C 触媒の ECSA 減少に対する保持時間とサイクル数の影響を同様に調べた結果を図 3.3 に示す。保持時間を 3 秒から 6 秒に延長しても、水素の吸脱着波の縮小に変化はなかったが、保持時間 3 秒で固定し、サイクル数を 1,000 サイクルから 10,000 サイクルに増やすと、水素吸脱着波はさらに小さくなった。これらの結果から、Pt/C 触媒の ECSA 減少が、保持時間の増加によってではなく、電位サイクルの回数、すなわち電位変化が起こる回数によって加速されることが示された。

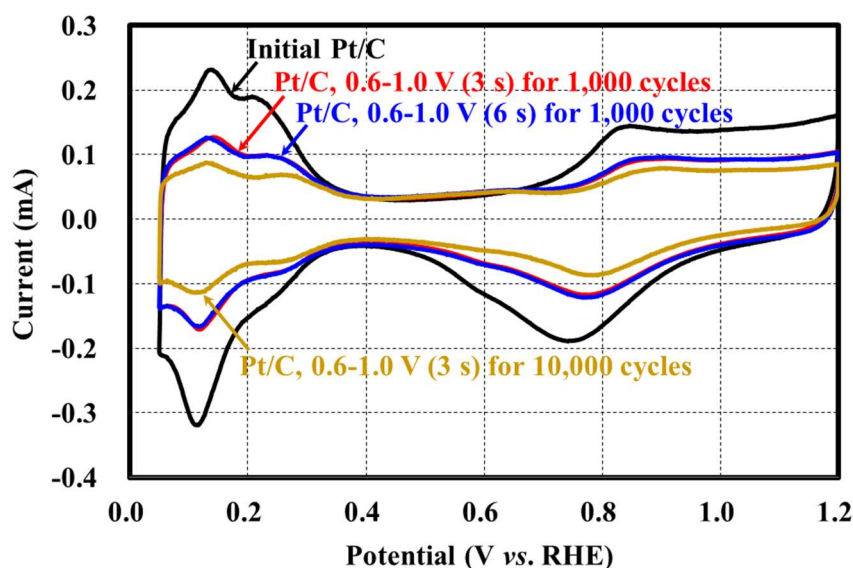


図 3.3 異なる保持時間とサイクル数で電位サイクルした Pt/C 触媒の CV の変化. 黒線:初期 Pt/C, 赤線:3 秒保持, 1,000 サイクル後, 青線:6 秒保持, 1,000 サイクル後, 黄色線:3 秒保持, 10,000 サイクル後. 電解液: Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 80°C.

Pt/Pd/C 触媒の場合, Pd コアの溶解は面積比活性の向上に重要な役割を果たすが, Pt シェルの溶解は触媒活性低下を引き起こすため, できるだけ抑制する必要がある。図 3.1~3.3 に示した Pd および Pt NP の溶解試験の結果から, 保持時間の延長(Pd 溶解を加速)およびサイクル数の減少(Pt 溶解を抑制)の電位サイクルプロトコルは, ECSA の減少を緩和し, Pt/Pd/C 触媒の触媒活性を最大限化することが期待される。これらの結果に基づいて, Pt/Pd/C 触媒の電気化学的活性化処理として, 新しい電位サイクルプロトコルを設計した(高活性化プロトコル, High activation protocol: HAP)。ここでは, HAP の下限電位と上限電位をそれぞれ 0.4 V と 1.0 V に設定した。下限電位は 0.4 V で ADT の下限電位である 0.6 V より少し低くなるが, これは下限電位を 0.6 V とした場合には, 上限電位で形成された酸化物の完全な還元には不十分であるためである(図 3.2 および図 3.3 参照)。保持時間は 300 秒とした。これは, 後節で述べる量産性の高い化学処理方法を開発することが第 3 章の最終目標であり, 秒単位で繰り返されるガス切り替えは量産工程への展開が現実的ではないためであ

る。

80°C, 30 サイクルの HAP および 80°C, 10,000 サイクルの ADT プロトコルを実施した Pt/Pd/C 触媒の ECSA および質量活性の変化を図 3.4 にまとめて示す。HAP と ADT の前後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像を図 3.5 に示す。ADT プロトコルを用いた場合には、触媒 NP の凝集によって粒子サイズが大幅に増加し、ECSA が 105 から 28 m² g⁻¹Pt(-73%)に大幅に減少した。前述のように ECSA の減少が大きいため、質量活性の向上はわずか(標準 Pt/C 触媒の 1.6 倍)であった。一方、HAP を用いた場合には、触媒 NP の凝集を十分に抑制でき、ECSA の減少は 105 から 84 m² g⁻¹Pt(-20%)と大幅に緩和され、粒子サイズはわずかに減少した(平均直径が 5.3 から 4.3 nm)。これは、HAP の間に大量の Pd が溶解したことを意味している。Pt/Pd/C 触媒の質量活性は、900 A g⁻¹Pt に向上し、これは市販の標準 Pt/C 触媒(320 A g⁻¹Pt)の初期質量活性の 2.8 倍に相当する値である。

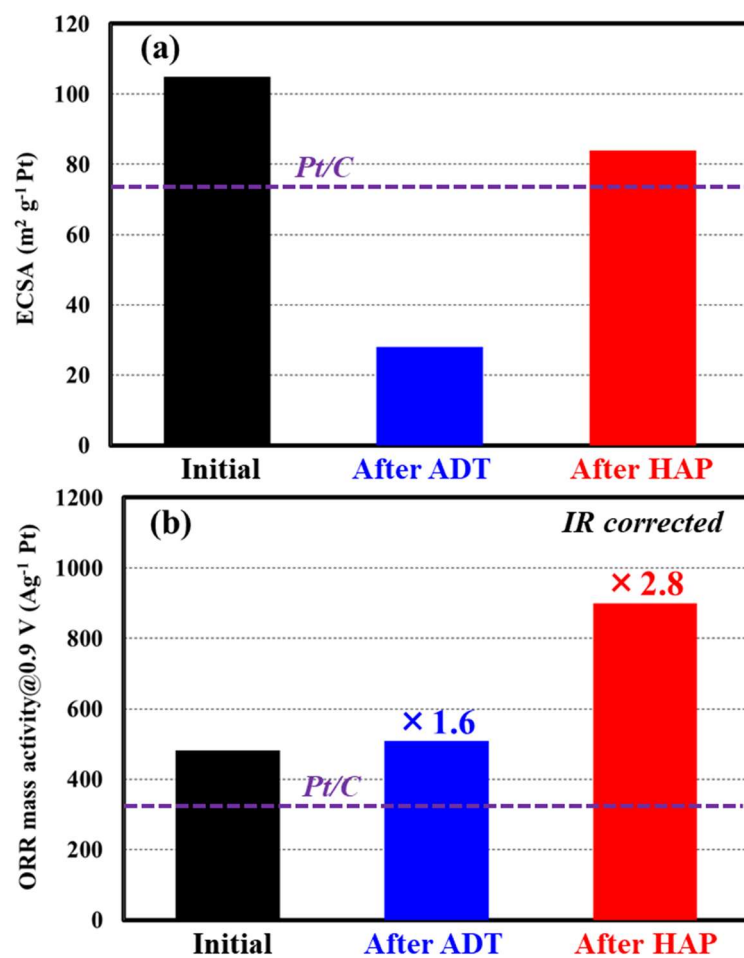


図 3.4 Pt/Pd/C 触媒の ADT(10,000 サイクル)および HAP(30 サイクル)による(a) ECSA および(b) 質量活性変化. 電解液:Ar 飽和 0.1 M HClO_4 , 80°C.

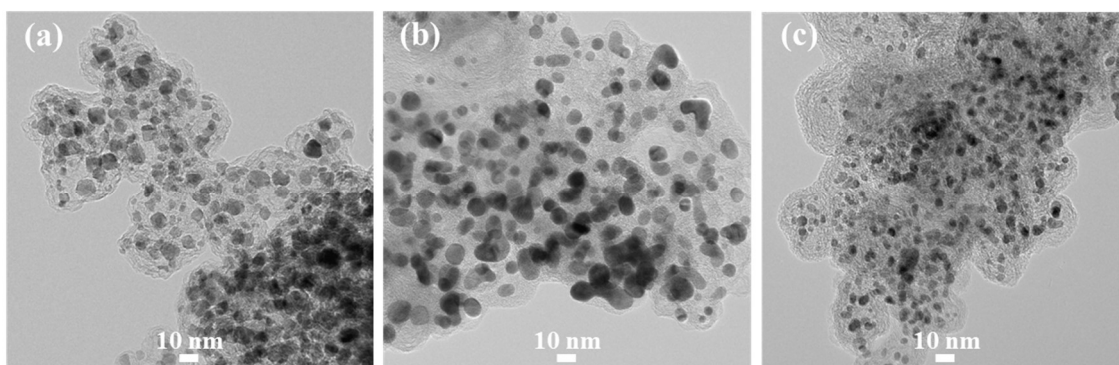


図 3.5 (a)合成直後, (b)ADT(10,000 サイクル) 後および(c)および HAP(30 サイクル)後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像. 電解液:Ar 飽和 0.1 M HClO_4 , 80°C.

3.3.2 HAP プロトコルの下限電位の影響

前節では、Pd コアの溶解[27]が加速すること、シェル Pt の再配列促進のために金属的性質を有することのそれぞれ対し、表面酸化物が十分還元されていることが重要であると考えたため HAP の下限電位として 0.4 V を採用した。ここでは、HAP の下限電位が触媒の電気化学的特性に及ぼす影響をさらに調査した。上限電位を 1.0 V に固定し、下限電位を 0.05 V から 0.8 V の範囲で変化させ、80°C で 30 サイクルさせた後の ECSA および質量活性を図 3.6 に示す。下限電位が 0.8 V の場合を除き、ECSA は 30 サイクル後に $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$ におおよそ収束しており、大きな違いはなかった。ORR 質量活性については、下限電位が 0.2～0.6 V の範囲の場合、おおよそ $950 \text{ A g}^{-1}\text{Pt}$ に収束しており、下限電位が 0.05 および 0.8 V に設定された場合の活性向上効果は低かった。

HAP 中に溶解した Pd の量を TEM-EDX で分析し、下限電位に対してプロットした結果を図 3.7 に示す。下限電位を 0.05～0.6 V の範囲で設定した場合、溶解した Pd 量はおおよそ 50%程度でほぼ一定であったのに対し、下限電位を 0.8V で設定した場合は 35%に低下した。その理由は、図 3.1 および 3.3 で明らかであり、Pd と Pt の表面酸化物が 0.8 V で還元されなかったことによる。したがって、下限電位を 0.8 V に設定すると、Pd の溶解と Pt シェルの再配列が不十分であると推定され、ECSA は維持できるが、質量活性の向上が不十分である[24-28]。下限電位を 0.05 V に設定した場合、Pd は 50%溶出したが、質量活性はそれほど向上していない。Pd および Pt 表面への水素のアンダーポテンシャル析出(H-UPD)は、図 3.1 および図 3.3 に示すように、0.05 V においてはほぼ完了している。過去の *in situ* STM イメージングテクニックによって、0.25 V において H-UPD 水素原子が表面の Pt 原子の拡散をブロックし、表面の Pt 原子の再構築を抑制することが報告されており[29]、Pt シェルの再配列/再構築は、0.05 V の HAP においても同様に、Pt シェルの再配列が抑制されていることが推察される。図 3.1 および 3.2 はまた、0.1 V 未満の電位で水素が Pd コアに吸収されることも示しており、質量活性向上が不十分であることは、水素吸蔵とこれに起因する Pd 水素化物生成

[30, 31]も一つの要因であると考えられるが、現時点で詳細なメカニズムは不明である。

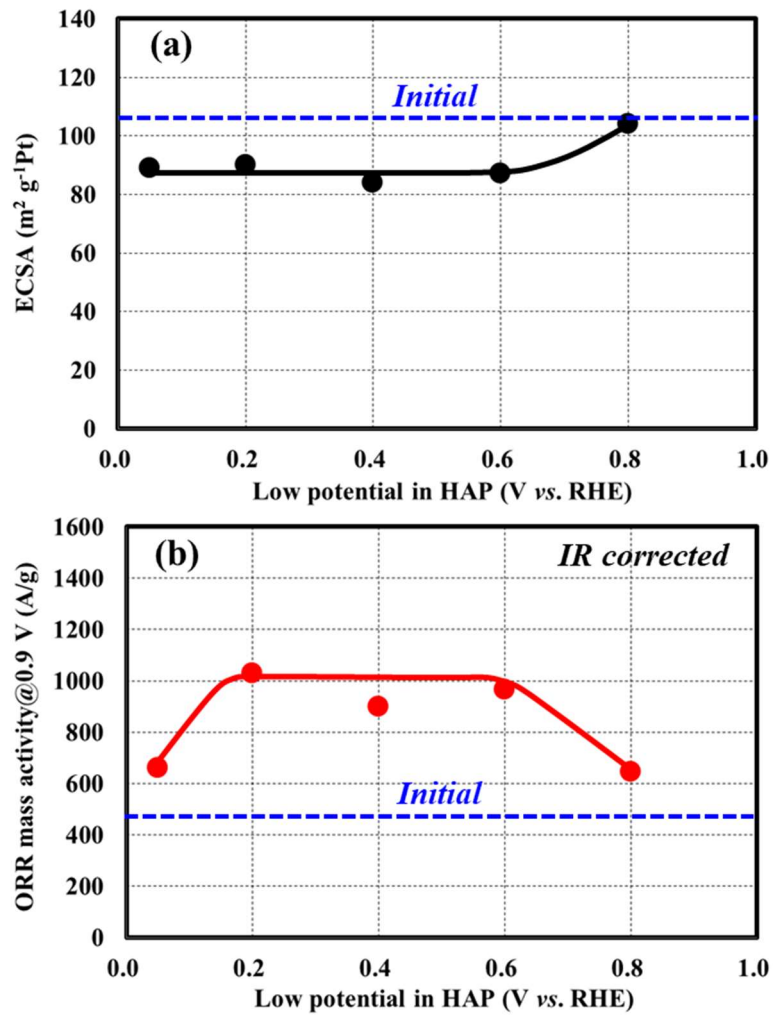


図 3.6 Pt/Pd/C 触媒の(a)ECSA および(b)質量活性に及ぼす HAP 下限電位の影響. 電解液:Ar 飽和 0.1 M HClO_4 , 80°C. HAP: 上限電位 1.0 V, 30 サイクル.

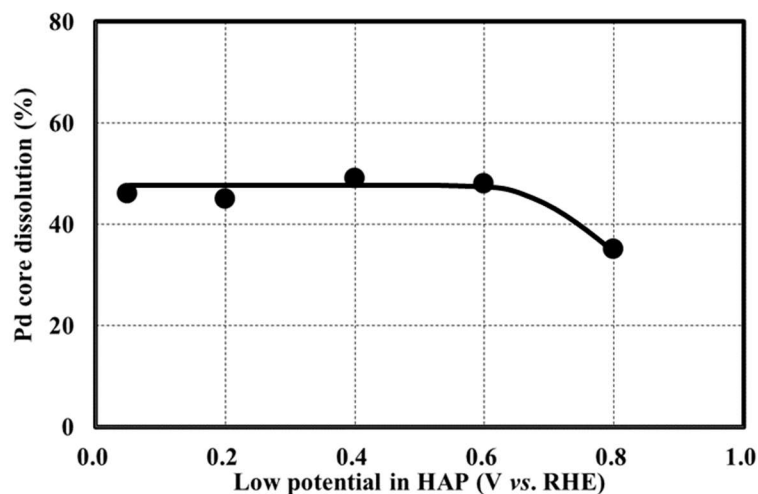


図 3.7 Pt/Pd/C 触媒の Pd コア溶解に対する HAP 下限電位の影響. 電解液: Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 80°C. HAP: 上限電位 1.0 V, 30 サイクル.

3.3.3 HAP を模擬した化学高活性化処理方法

GC ディスク電極上で検討した HAP は ECSA の減少を軽減し, Pt/Pd/C 触媒の質量活性を大幅に向上させたが, この方法で一度に処理できる触媒量は極めて少量である(約 30 μg)。また, 触媒に印加される電位はポテンショスタット等によって精密に制御される必要があり, 量産プロセスを見据えた活性化処理法には不向きである。

そこで, コアシェル触媒の量産化を見据え, HAP の電位変動を模擬する 2 種類の化学処理方法を開発した。1 つ目は H₂-O₂ 化学処理法で, 還元剤と酸化剤としてそれぞれ水素 (E^0 : 0.0 V vs. SHE) と酸素 (E^0 : 1.23 V vs. SHE) を利用する。図 3.8 は, 80°C の 2 M H₂SO₄ 中で H₂, Ar, O₂ ガスをそれぞれ 360 秒, 300 秒, 360 秒繰り返してバブリングしたときに測定した GC ディスク電極上の Pt/Pd/C 触媒の電位の変化を示す。水溶液に H₂ ガスをバブリングすると, 即座に触媒の電位が約 0 V まで低下した。O₂ ガスをバブリングすると, 約 0.95V に上昇したが, 酸素の平衡電位から予想される電位 (E^0 : 1.23 V) より大幅に低い。これは Pt 触媒で一般的に観察され, ORR に対する Pt の触媒活性が不十分であることに加え, 過酸化水素の

形成などの副反応に起因する混成電位の影響と考えられている。これらの結果から、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 化学処理では、 H_2 と O_2 のバブリング(およびその間に Ar または N_2 にバブリングを切り替えて、 H_2 と O_2 の直接混合を防ぐ)を切り替えることにより、下限電位として 0.0 V, 上限電位として 0.95 V に相当する電位を交互に触媒に印加できることがわかった。

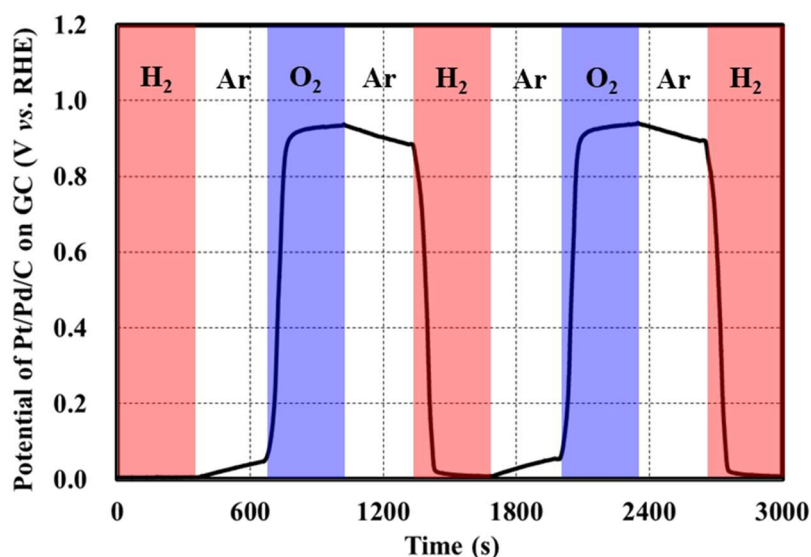


図 3.8 H_2 (赤), Ar(白), O_2 (青)でバブリングした 80°C , 2 M H_2SO_4 に浸漬した GC 電極上の Pt/Pd/C 触媒の電位変化.

2つ目の方法は、 Cu-O_2 化学処理法である。 Cu-O_2 化学処理法では、下限電位の印加方法として水素バブリングに代わって Cu/Cu^{2+} の平衡電位(E^0 : 0.34 V vs. SHE)を利用した。図 3.9 は、 80°C で銅板を浸漬した Ar 飽和 2 M H_2SO_4 に 0.01 M CuSO_4 を添加した際の銅板の電位の変化を示す。0.01 M CuSO_4 を添加した後、Cu シートの電位は上昇し、0.26 V で平衡に達した。これは Nernst 式によって算出した値(0.28 V)に近い値となった。したがって、攪拌によって Pt/Pd/C 触媒を銅板へ接触させることで、 Cu/Cu^{2+} の平衡電位を利用して約 0.3 V の電位を触媒へ印加できることがわかった。

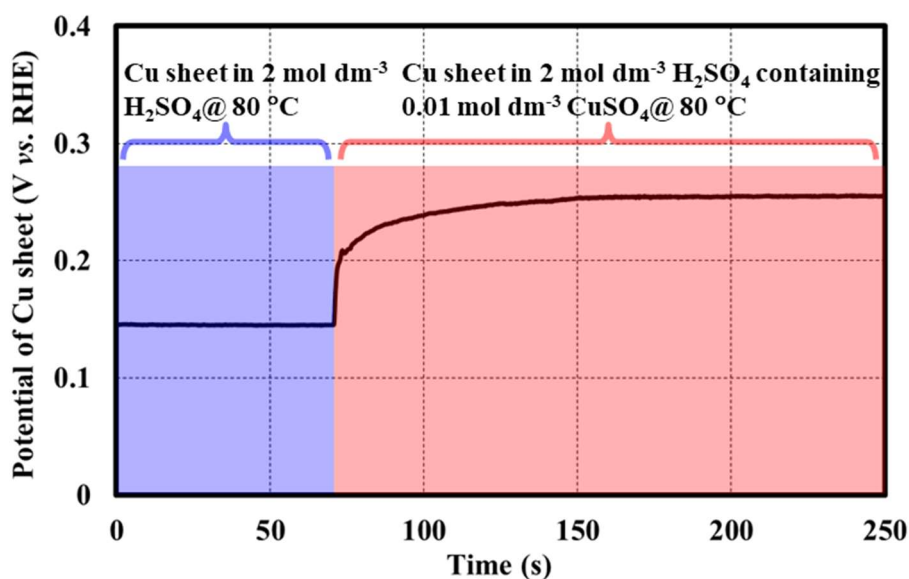


図 3.9 Ar 飽和下, 80°C の 2 M H₂SO₄ に浸漬した銅板(水色)および 0.01 M CuSO₄ を添加した後の銅板(淡赤)の時間変化.

80°C, 30 サイクルの H₂-O₂ および Cu-O₂ 化学処理後の Pt/Pd/C 触媒の形態, LSV および電気化学特性をそれぞれ図 3.10~3.12 に示す。ECSA に関しては, H₂-O₂ および Cu-O₂ 化学処理後でそれぞれ 55 および 67 m² g⁻¹Pt となり, TEM 写真からはいずれの方法ともコアシェル触媒 NP の凝集に対して大きな抑制効果を確認できた。これは図 3.4(a)に示した電気化学的 HAP 後に観察した TEM 写真に類似している。また, いずれの方法でも ECSA 低下の抑制により, 高い質量活性が得られた。特に Cu-O₂ 化学処理法後の質量活性(783 A g⁻¹Pt, 標準 Pt/C 触媒の 2.4 倍に相当)が, 大幅に向上していることに注目すべきである。これは, 図 3.4(b)に示した HAP 後の電気化学特性に傾向が酷似している。一方, H₂-O₂ 化学処理法では質量活性の向上は Cu-O₂ 化学処理法よりも小さな値となった。これは前述したように, 水素原子が Pt 表面に吸着し, さらに H₂ バブリングによって Pd コアに吸収されるなどの現象により, Pt シェルの再配置/再構築が抑制されるためと考えられる[29]。

Cu-O₂ 化学処理は, 高い質量活性が得られるという利点があるが, H₂-O₂ 化学処理は処

理の設備，ハンドリングを含めたプロセスが簡便であることに加え，省廃棄物量であることも量産工程に適している。酸濃度，バブリング時間，温度，サイクル数などの処理条件をさらに最適化することで， H_2-O_2 化学処理の質量活性向上効果を高められる可能性がある。また，これらの化学処理方法は，Pt 表面を繰り返し酸化および還元し，ORR に適した構造の「高品質」の白金スキン層を与えるため，ORR 活性を高めるための手法として白金合金触媒を含む他の白金ベースの触媒に役立つ可能性がある有用な処理法と考えられる。

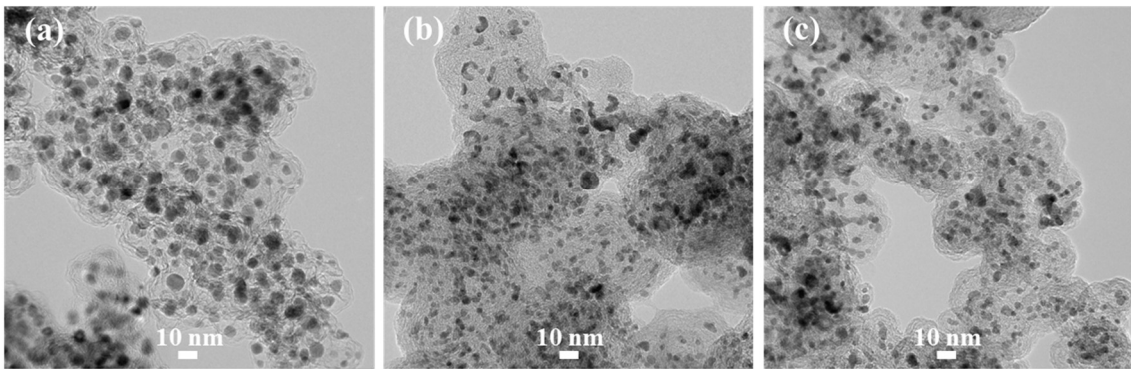


図 3.10 合成直後 (a)， $Cu-O_2$ 化学処理後 (b)，および H_2-O_2 化学前処理後(c)の Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像。

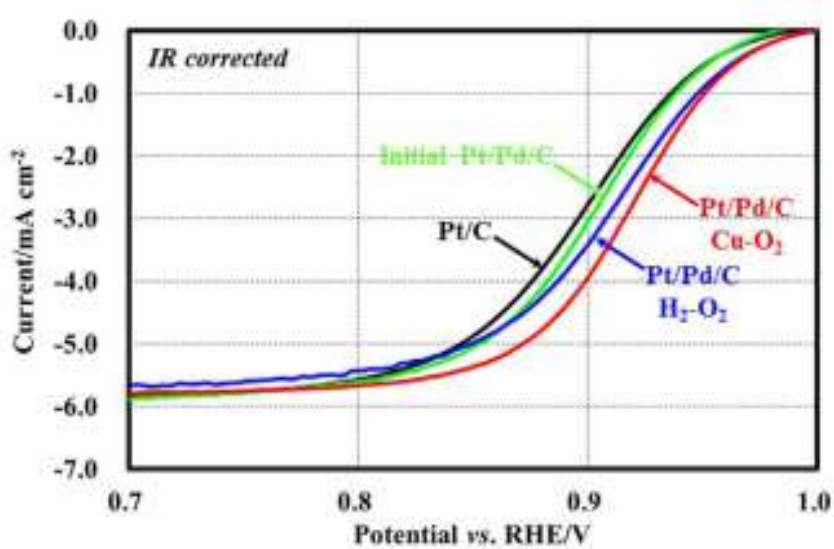


図 3.11 合成直後， $Cu-O_2$ 化学処理後，および H_2-O_2 化学前処理後の Pt/Pd/C 触媒および市販 Pt/C の LSV。電解液： O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ ，温度： $25^\circ C$ ，走査速度： 10 mV s^{-1} 。

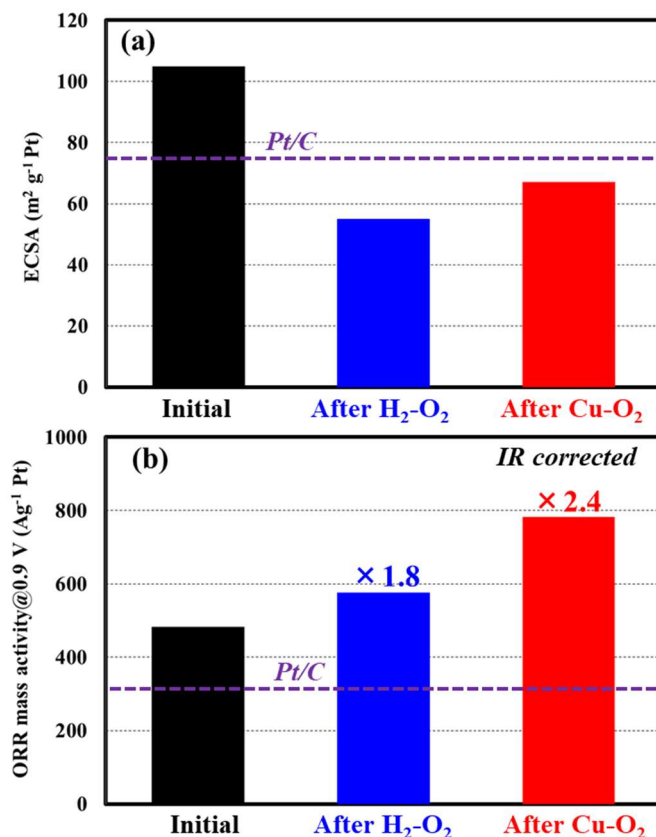


図3.12 80°C, 2 M H₂SO₄でH₂-O₂およびCu-O₂化学前処理を30サイクル実施前後のPt/Pd/C触媒の(a)ECSA および(b)ORR 質量活性の変化.

3.4 結論

第3章では、Pt/Pd/C触媒のORR活性を高めるための電気化学処理法として、高活性化プロトコル(HAP)を開発した。ECSAの減少は、ADTプロトコルで規定されている保持時間およびサイクル数(3秒, 10,000サイクル)と比較して、長い保持時間(300秒)でサイクル数を削減(30サイクル)することで大幅に軽減された。コアシェル触媒の活性向上には表面酸化・還元サイクルの繰り返しが必要であることを見出し、下限電位を0.2~0.6Vの範囲の電位に設定することが必要であることを実証した。さらに、GCディスク電極上で実施するHAPの電位サイクルを模擬する、大量生産に適したH₂-O₂およびCu-O₂化学処理法という量産に適した

Pt/Pd/C 触媒の高活性化のための化学処理法を開発した。どちらの方法でも, ECSA の減少が緩和され, Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性が向上した。Cu-O₂ 化学処理法は質量活性が高いため魅力的だが, H₂-O₂ 化学処理法も, 処理方法として簡便で量産プロセスに適しているためさらなる検討が必要と考える。

参考文献

- [1] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, Enhancement of Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, Co, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3750-3756.
- [2] V.R. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Co Alloy Surfaces, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 11970-11979.
- [3] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 2897-2901.
- [4] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nat. Mater.* **6** (2007) 241-247.
- [5] J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 10955-10964.
- [6] J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2132-2135.
- [7] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B: Environ.* **56** (2005) 9-35.
- [8] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity, *Nano Lett.* **11** (2011) 3714-3719.
- [9] W. Liu, P. Rodriguez, L. Borchardt, A. Foelske, J. Yuan, A.K. Herrmann, D. Geiger, Z. Zheng,

- S. Kaskel, N. Gaponik, R. Kçtz, T.J. Schmidt, A. Eychmuller, Bimetallic Aerogels: High-Performance Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 9849-9852.
- [10] M. Oezaslan, W. Liu, M. Nachtegaal, A.I. Frenkel, B. Rutkowski, M. Werheid, A.K. Herrmann, C.L. Bonnaud, H.C. Yilmaz, N. Gaponik, A.C. Filemonowicz, A. Eychmuller, T.J. Schmidt, Homogeneity and elemental distribution in self-assembled bimetallic Pd?Pt aerogels prepared by a spontaneous one-step gelation process, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 20640-20650.
- [11] M. Oezaslan, A.K. Herrmann, M. Werheid, A.I. Frenkel, M. Nachtegaal, C. Dosche, C.L. Bonnaud, H.C. Yilmaz, L. Kehn, E. Rhiel, N. Gaponik, A. Eychmeuller, T.J. Schmidt, Structural Analysis and Electrochemical Properties of Bimetallic Palladium-Platinum Aerogels Prepared by a Two-Step Gelation Process, *Chem. Cat. Chem.* **9** (2017) 798-808.
- [12] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 8602-8607.
- [13] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Choi, Y. Cai, W.F. Chen, P. Liu, R.R. Adzic, Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Nat. Commun.* **3** (2012) 1115.
- [14] G. Zhang, Z.G. Shao, W. Lu, F. Xie, H. Xiao, X. Qin, B. Yi, Core-shell Pt modified Pd/C as an active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* **132-133** (2013) 183194.
- [15] A. Kongkanand, N.P. Subramanian, Y. Yu, Z. Liu, H. Igarashi, D.A. Muller, Achieving High-Power PEM Fuel Cell Performance with an Ultralow-Pt- Content Core-Shell Catalyst, *ACS Catal.* **6** (2016) 1578-1583.

- [16] (a) M. Inaba, H. Daimon, Development of Highly Active and Durable Platinum Core-Shell Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **58** (2) (2015) 55-63 (b) N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehata, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, Y. Otsuka, M. Inaba, Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test, *Electrocatalysis*, **9**, 125-138 (2018).
- [17] N. Aoki, T. Nishikawa, K. Koga, H. Daimon, M. Inaba, H. Inoue, Large scale synthesis of Pd core/Pt shell structured catalyst and their electrochemical properties, The 228th electrochemical society meeting, #1376, Phoenix, USA, 2015, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2015-02/37/1376.abstract>.
- [18] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2354-2358.
- [19] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* **495** (2001) 134-145.
- [20] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. Electroanal. Chem.* **107** (1980) 205-209.
- [21] J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure, Electrochemical adsorption behavior of Pt(100) in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* **127** (1981) 281-287.
- [22] M. Uchimura, S. Sugawara, Y. Suzuki, S. Kocha, Electrocatalyst Durability under Simulated Automotive Drive Cycles, *ECS Trans.* **16** (2) (2008) 225-234.
- [23] Fuel Cell Commercialization Conference of Japan, Objective and Problem in PEFCs and

- Proposal on Evaluation Techniques for PEFCs, January 2011.
- [24] A.A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J.C. Meier, S.O. Klemm, K. J.J. Mayrhofer, Dissolution of Platinum: Limits for the Deployment of Electrochemical Energy Conversion?, *Angew, Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 12613-12615.
- [25] A.A. Topalov, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, J.C. Meier, I. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer, Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media, *J. Chem. Sci.* **5** (2014) 631-638.
- [26] S. Cherevko, G.P. Keeley, S. Geiger, A.R. Zeradjanin, N. Hodnik, N. Kulyk, K.J.J. Mayrhofer, Dissolution of Platinum in the Operational Range of Fuel Cells, *Chem. Electro. Chem.* **2** (2015) 1471-1478.
- [27] E. Pizzutilo, S. Geiger, S.J. Freakley, A. Mingers, S. Cherevko, G.J. Hutchings, K.J.J. Mayrhofer, Palladium electrodisolution from model surfaces and nanoparticles, *Electrochim. Acta.* **229** (2017) 467-477.
- [28] P. Jovanovic, A. Pavlišić, V.S. Selih, M. Sala, N. Hodnik, M. Bele, S. Hocevar, M. Gaberscek, New Insight into Platinum Dissolution from Nanoparticulate Platinum-Based Electrocatalysts Using Highly Sensitive In Situ Concentration Measurements, *Chem. Cat. Chem.* **6** (2014) 449-453.
- [29] Q. Xu, E. Kreidler, D.O. Wipf, T. He, In Situ Electrochemical STM Study of Potential-Induced Coarsening and Corrosion of Platinum Nanocrystals, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) B228-B231.
- [30] S. Yuna, S.T. Oyama, Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *J. Membr. Sci.* **375** (2011) 28-45.
- [31] M.G. Montes de Oca, H. Kumarakuru, D. Cherns, D.J. Fermín, Hydrogen Adsorption at Strained Pd Nanoshells, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 10489-10496.

第 4 章 簡便な直接置換法によって合成された Pt/Pd コアシェル触媒の電気化学特性および発電特性

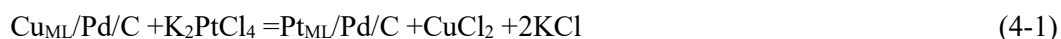
4.1 緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードでは、酸素還元反応(ORR)の反応速度が遅く、現状では大量の Pt 触媒($0.3\text{-}0.4\text{ mg cm}^{-2}$ [1])を使用せざるを得ず、燃料電池自動車(FCV)のコスト削減に向けて Pt 使用量を大幅に低減することが求められており、そのための高活性触媒の開発が進められている。有望な高活性触媒の候補の 1 つである Pt コアシェル触媒は過去 20 年間に渡って広範な研究が行われており[2-12]、適切なコア金属の選択によって最外層の Pt 原子の電子構造を制御することで ORR 活性を高められることが広く認識されている [13-17]。

Adzic らは、世界に先駆けて Cu のアンダーポテンシャル析出法(Cu-UPD)にて Pd コア上に Cu 単原子層(Cu_{ML})シェルを形成するプロセス[18]と、続いて Cu_{ML} シェルとの置換反応を起こして Pt_{ML} シェルを析出[2-5]させることによって、カーボン担持 Pd コア-Pt シェル触媒 (Pt/Pd/C)の合成法を開発した。彼らはさらに、Cu-UPD/Pt 置換析出法をグラムスケールまで

スケールアップしている[6, 7]が、電気化学的に電位を制御することが必要であるなど、大量生産には向いている方法とは言えない。第 2 章では、電位制御を必要とせず、コアシェル触媒の大量生産に適した改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発した。この方法では、カーボンに担持された Pd コア(Pd/C)を銅板共存下で CuSO₄を含む酸性溶液中で攪拌し[19]、Pd/C コアが攪拌中に銅板と接触すると、Cu/Cu²⁺の平衡電位(約 0.3 V vs. SHE)が Pd/C コアに印加されて Cu-UPD 現象が起こる。したがって、改良型 Cu-UPD プロセスでは、複雑な 3 極式電気化学セルとポテンシostatを使用した正確な電位制御が必要なく、Pt/Pd/C 触媒の大量生産に適した合成法である。

従来の電位制御を必要とする方法とおよび改良型 Cu-UPD 法では、共に Pd コア上に形成された Cu_{ML} シェルは、(4-1)式に従って Pt シェルが置換析出する。



しかし、第 3 章で示したように、実際には Cu-UPD 法で作製した Pt シェルは Pd コア上に均一に析出させるのは難しいという課題が残されている。K₂PtCl₄ および CuSO₄ の濃度、K₂PtCl₄ 溶液の供給速度、反応温度などの反応パラメーターの影響度を調査し、Pt シェルの均一性を向上しようとしたが改善されなかった[19]。Shao らも、気相でのその場観察 X 線回折法を使用して、Pt/Pd/C 触媒で「Pt クラスター」と呼ばれる不均一な Pt シェルの形成を観察した[20-22]。彼らは、(4-1)式の Cu_{ML} より与えられる電子は自由に Pd 表面上を移動し、その置換反応活性と表面エネルギーが最大である時はどこでも Pt²⁺カチオンを還元することができ[23]、その結果、Pt クラスターが形成されると説明している。彼らはさらに、置換反応においてクエン酸を添加することにより、Pt クラスター形成が抑制されることを報告した。これは置換された Pt 原子にクエン酸が吸着し、Pt 原子上にさらに Pt 原子が堆積することを阻害するためであると説明した[24-26]。最近、Mahesh と Sarkar は、還元剤としてギ酸を使用することに

より、Pd コア上に極薄の Pt シェルを形成できることを報告した。これは Pt 上のギ酸の酸化反応は、その過電圧がとて大きいためであるとされている。これらの結果から考えて、Cu-UPD 法で不均一に Pt シェルが形成する理由は、(4-1)式の Cu_{ML} シェル(0.340 V vs. SHE)と $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (0.758 V vs. SHE)の酸化還元電位間に大きな電位差があるため、反応速度が非常に速いためであると推定した。そこで第 4 章では(4-2)式で示す単純な直接置換反応(Direct displacement reaction, DDR)を使用する新たな Pt/Pd/C 触媒の合成法を開発した。



この反応では、Pd コアと $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 間の電位差は、(4-1)式の Cu_{ML} シェルと $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の間の電位差よりも小さい。これにより置換反応速度が遅くなり、均一な白金シェルが得られるものと考えられる。また、得られた Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性、ORR 活性および耐久性を調査した。さらに、Pt/Pd/C 触媒をカソードとして用いた単セルも作製し、その発電特性を評価した。

4.2 実験

コア材料として、Ketjen Black EC300J を担体とする Pd コア(Pd/C, 平均粒径:4.4 nm, 金属担持率: 30.8 wt.%, 石福金属興業製)を用いた。H₂SO₄(99.9%), K₂PtCl₄(98.0%), KBr(99.5%)は富士フイルム和光純薬から購入した。HClO₄(純度 99.999%)は多摩化学工業から購入した。Nafion[®]溶液(5 wt.%)は Aldrich から購入した。これらの化学物質はすべて、精製等を行わずそのまま使用した。Ar, O₂, N₂ ガス(純度 99.999%)は太陽日産から購入し、H₂ガス(純度 99.999%)は電解水素発生装置(H-260, GL Sciences)により得た。すべての実験で、超純水(> 18 MΩ cm, Arium[®]611UV, ザルトリウス)を使用した。

4.2.1 直接置換法(direct displacement reaction: DDR)による Pt/Pd/C 触媒合成

Pt/Pd/C 触媒は、簡便な直接置換反応(DDR)によって合成した。300 mg の Pd/C とともに 200 ml の H₂SO₄ 水溶液(pH 1)を 300 ml のセパラブルフラスコに投入し、N₂ ガス雰囲気下、5°C で分散させた。Pt 単原子層(Pt_{ML}, 0.363 mmol)に相当する K₂PtCl₄ を 5°C で分散液に添加し、0.5 時間攪拌した。次に、ウォーターバスを使用して溶液の温度を 2°C min⁻¹ で 70°C まで上昇させた。さらに 70°C で 3 時間攪拌した。セパラブルフラスコには 2°C に冷却されたコンデンサーを装備し、70°C での水の蒸発を防いだ。得られた触媒は濾過、水で数回洗浄した後、空气中 60°C で一晩乾燥させた。一部の実験では、分散液 KBr を K₂PtCl₄ の 4 倍当量追加して、DDR で生成された Pd²⁺カチオンの配位状態を制御した。

比較のために、第 2 章で開発した改良型 Cu-UPD/ Pt 置換法によって合成された Pt/Pd/C 触媒[19]、および市販の Pt/C 触媒(TEC10E50E, 平均粒径:2.8 nm, 金属担持率:48 wt.%, 田中貴金属工業)も実験に用いた。

4.2.2 Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性

電気化学測定は、ポテンシostat(Model 600D, ALS/CH Instruments)を用いて、回転ディスク電極法[28, 29]で行った。作用電極にグラッシーカーボン(GC)電極(直径 6 mm, 日厚計測), 対極に Pt 線(0.5mmφ×0.8 m, 99.999%), 参照極に可逆水素電極(RHE)を用いる 3 極式電気化学セルを使用した。以下、特に明記しない場合の電位は RHE に対する値とする。Pt/Pd/C 触媒(約 50 mg)を 25 ml の 1-ヘキサノールに超音波で分散し、10 μl の懸濁液を GC 電極に Pt 担持量が 14.1 μg cm⁻²となるようにピペットでキャストした。この GC 電極を 25°C の空气中で一晩乾燥させ、続いて真空下、室温で 1 時間以上乾燥させた。最後に、0.1 μm の厚さに相当する Nafon[®]溶液を触媒上に滴下し、25°C で空気乾燥した。市販の Pt/C 触媒も

標準触媒として使用し、同様に GC ディスク電極上にキャストした。

ORR 活性評価に先立ち、25°C で Ar 飽和した 0.1 mol dm⁻³ (M) HClO₄ 中、GC ディスク電極を 50 mV s⁻¹ で 0.05 から 1.2 V の範囲を数十サイクル走査して触媒表面をクリーニングし、定常的となったサイクリックボルタモグラム(CV)を得た。このとき、初回サイクルの CV は、作用電極の電位を 0.05 V で 2 秒間保持した後に測定した。水素は Pt シェルに存在する欠陥を介して Pd コアに吸収されるため、0.05 V で 2 秒間保持することにより、初回の CV 測定で Pt シェルの被覆性を定性的に評価できる。触媒の電気化学的表面積(ECSA)は、CV 上の水素脱離波(0.05-0.4 V)の電気量を、文献値 210 μC cm⁻²Pt [30, 31]の値で除して得た。ECSA の算出では、Pd コアへの水素吸蔵量が算入されないように、GC 作用電極を 0.05 V で 2 秒間保持せずに CV をスキャンした。ORR 活性の評価には、25°C、O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 中、回転数 1,600 rpm、走査速度 10 mV s⁻¹ で 0.05 から 1.0 V までのリニアースweepボルタンメトリー(LSV)を行った。電解液のオーム損を補正した後、0.9 V における活性化支配電流(I_k)を、(4-3)式にて算出した。[32]

$$I_k = I_d \cdot I / (I_d - I) \quad (4-3)$$

ここで、 I は 0.9 V での電流値、 I_d は LSV における 0.4 V の拡散限界電流値である。面積比活性(μA cm⁻²Pt)と質量活性(A g⁻¹Pt)は、それぞれ I_k を ECSA および GC ディスク電極上にキャストした Pt 質量で除して算出した。

4.2.3 Pt/Pd/C 触媒の物性評価

Pt/Pd/C 触媒中の金属担持量は、熱重量分析(TG, Thermo-plus TG-8120, Rigaku)を使用して決定した。コアと触媒の粉末 X 線回折(XRD)パターンは、CuKα 線(λ= 0.154056 nm)を備えた X 線回折計(SmartLab, Rigaku)で測定した。触媒粒子の形態は、透過型電子顕微鏡

(TEM, JEOL JEM-2100F)により, 200 kV の加速電圧で観察した。触媒の High Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF/STEM)-Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)測定は加速電圧 300 kV の EDS (Super-X, Bruker))を備えた TITAN cubed G2 60-300 透過型電子顕微鏡(FEI Company)を用いて行った。触媒の Pt および Pd 含有量は, X線蛍光分光分析(XRF, SEA-1200VX, SII)および TEM-EDX 分析(JEOL JEM-2100F)によって決定した。XRF 分析では, 直径 1 mm の円の範囲で触媒粉末に X 線を照射し, Pt および Pd の信号を 5 箇所異なる場所を測定し, 平均値を採用した。TEM-EDX 組成分析では, Pt および Pd の信号を 5 箇所異なる 100 nm×100 nm の正方形の範囲を測定し, 平均値を採用した。TEM-EDX と XRF で測定した Pt と Pd の組成は, 1 原子%以下の誤差で一致し, 2 つの分析での誤差範囲は 0.5 原子%だった。また, 組成は Inductivity coupled plasma (ICP) 発光分光分析 (iCAP 6000 シリーズ, Thermo SCIENTIFICS)で分析した値と 1 原子%以内で一致しており, 精度高く定量できたと考えている。

その場 X 線吸収分光法(in situ XAS)測定は, SPring-8 の BL36XU ラインを使用し [33-35], 25°C の N₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 中, Pt/Pd/C 触媒を GC 電極にキャストして Pt L_{III} エッジに対して行った。入射 X 線は, Si(111)二重結晶モノクロメータを使用して単色化され, 入射 X 線と蛍光 X 線の強度は, それぞれのイオンチャンバー(I⁰:Ar 5%/N₂ 95%)と 21 素子 Ge 検出器を用いて測定した。触媒の電位は, 0.1 V の電位ステップで 0.4 から 1.2 V にスイープし, XAS スペクトルの電位依存性を測定した。スペクトルは各電位で 1 時間収集して解析に十分な S/N 比が得られた。X 線吸収端近傍(XANES)スペクトルは, Athena ソフトウェアによって正規化した[36]。

4.2.4 Pt/Pd/C 触媒の加速耐久試験

加速耐久試験(Accelerated durability test, ADT)として, 80°C の Ar 飽和 0.1 M HClO₄ で

で、0.6 V(3 s)～1.0 V(3 s)の矩形波電位サイクルを 10,000 サイクル実施した。ADT プロトコルは、燃料電池車(FCV)の頻繁な出力変動を想定したカソードでの急激な電位変動を模擬している[37, 38]。温度が Pt 系触媒の耐久性に大きく影響することが報告されており、PEFC の動作温度は FCV 用途では 80°C であることを勘案して、ADT には 80°C の高温を採用した[39-41]。ADT では、2°C に冷却されたコンデンサーを電気化学セルに装備し、80°C の電解液からの水の蒸発を防止した。

4.2.5 ORR 活性向上のための化学的前処理

第 3 章では、Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性を高めるために 2 種類の化学前処理法 (Cu-O₂ および H₂-O₂ 前処理法)を開発した[42]。これらのうち、第 4 章では H₂-O₂ 前処理を採用した。H₂ および O₂ ガスは、Pt/Pd/C 触媒を含む 80°C の硫酸溶液に交互に導入され、その結果下限電位 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2, E = \text{ca. } 0.0 \text{ V vs. NHE}$) と上限電位 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}, E = \text{ca. } 1.0 \text{ V vs. NHE}$) が交互に Pt/Pd/C 触媒へ印加される。

4.2.6 単セルにおける発電特性

H₂-O₂ で高活性化処理した Pt/Pd/C 触媒をカソード触媒、市販の Pt/C 触媒(TEC10E50E, 平均直径:2.8 nm, 金属担持率:48 wt.%, 田中貴金属工業)をアノード触媒として用い、Nafion[®]膜(NRE211, 厚さ 25μm, DuPont), および 2 つのガス拡散層(Sigracet GDL, 28BC, SGL Carbon Group Co., Ltd.)を組み合わせて、電極面積が 1 cm × 1 cm の膜電極接合体(MEA)を作製した[43]。比較のため市販 Pt/C 触媒をカソード触媒に用いた MEA も同様に作製した。Pt/Pd/C および Pt/C 触媒のカソード Pt 量は 0.12 mg cm⁻²であった。単セルの発電性能は、セル温度 80°C で、大気圧下、水素と空気を用いて測定した。水素と空気は 78.7°C で十分に加湿され、それぞれ 418 と 998 cm³ min⁻¹ のガス流量で供給した。IV 曲線は、電子

負荷装置(Kikusui, PLZ164WA)を使用して、低電流密度から高電流密度に電流密度を増加させる過程で測定した。セルは各電流密度で 10 分間保持し、安定化した電圧を記録した。

4.3 結果と考察

4.3.1 直接置換法(direct displacement reaction: DDR)による Pt/Pd/C 触媒合成

DDR による Pt シェル形成時の反応温度上昇に伴う Pt 組成の変化を図 4.1 に示す。Pt 組成は、DDR 開始後、70°Cでの保持を開始するまでの昇温途中に 5 ml の溶液を途中サンプリングして TEM-EDX で分析した。Pt 組成は 5°C で 0.5 時間攪拌後、約 5 at.%であった。Pt 組成は 30°C を超えたところで増加し始め、70°C で 20 at.%に達した。70°Cで 3 時間攪拌した後、組成は最終的に 0.86 Pt_{ML}に相当する 28 at.%に達した。

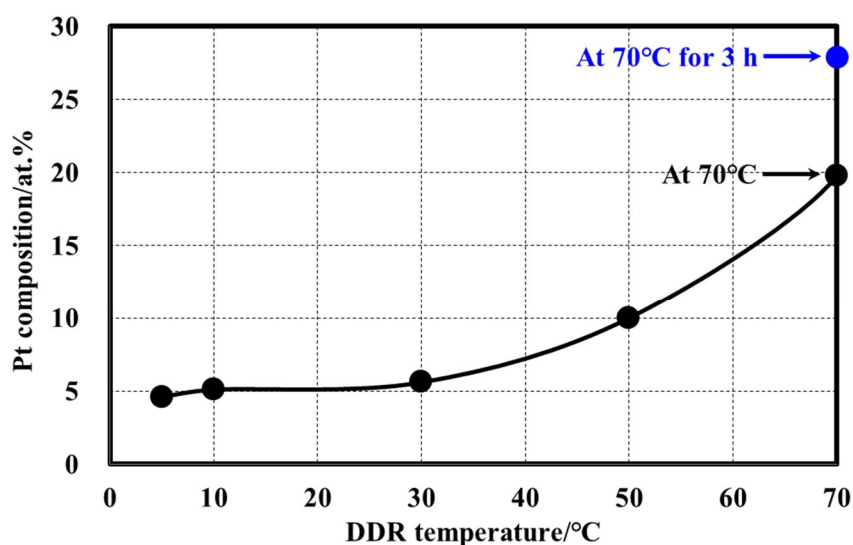


図 4.1 DDR による Pt シェル形成時の反応温度と Pt/Pd/C 触媒の Pt 組成の関係(黒丸)。青丸は 70°Cに達した後、DDR を 3 時間継続した後の Pt 組成を示す。

反応前の Pd/C コアと DDR で処理して Pt 被覆された Pt/Pd/C 触媒の CV を図 4.2 に示す。Pd/C コアは、0.05~0.1 V の電位範囲に大きな酸化還元ピークを示した。これは、Pd が

水素を吸蔵放出することによる Pd 特有のよく知られた特性である。これに対し、DDR 処理して Pt 被覆した Pd/C コアでは 0.05~0.1 V の吸蔵放出ピークが大幅に減少しており、Pd コア粒子上に Pt シェルが形成され、Pt/Pd/C 触媒が形成されていることがわかる。図 4.2 の挿入図は、DDR と改良型 Cu-UPD/Pt 置換法によって合成された Pt/Pd/C 触媒の CV を示している。DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の水素吸蔵放出ピークは改良型 Cu-UPD/Pt 置換法によって合成された触媒よりもさらに減少した。これは、DDR で合成された触媒の Pt シェル被覆率が、改良型 Cu-UPD 法によって合成された触媒のそれよりも高いことを示している。

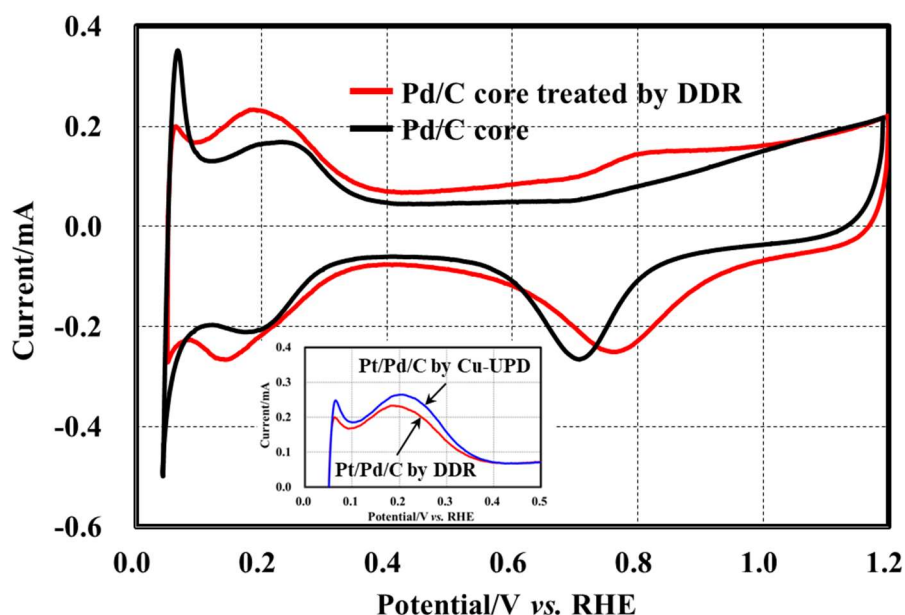


図 4.2 Pd/C コアの CV(黒線)および DDR で処理された Pd/C コア(赤線)の CV. 挿入図に DDR(赤線)と改良型 Cu-UPD 法(青線)によって合成された Pt/Pd/C 触媒の CV を示す. 電解液:Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 測定温度:25°C, 走査速度:50 mV s⁻¹.

図 4.3 に改良型 Cu-UPD/Pt 置換法および DDR 法で作製された Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像を示す。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で作製された Pt/Pd/C 触媒粒子表面には不定形で不均一な Pt シェルが形成されていることがわかる。一方、DDR 法(KBr 添加無)で作製された

Pt/Pd/C 触媒粒子はより平坦な表面を有していたが、同時に図 4.3(e)に示されるような異常成長粒子の存在が認められた。DDR 法により平坦で均一な表面を有する理由として、Pd コアと $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の電位差が、 Cu_{ML} シェルと $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の差よりも小さく、置換反応速度が抑制されていることによると推定している。さらに、DDR によって合成された触媒では、平均粒子サイズが増加し、粒子密度の減少が観察された。これは、強酸性(pH 1)かつ高温(70°C)の H_2SO_4 水溶液中において $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ から放出される Cl^- アニオンによって、微細な Pd コア粒子が優先的に溶解されるためと推測している[44-51]。

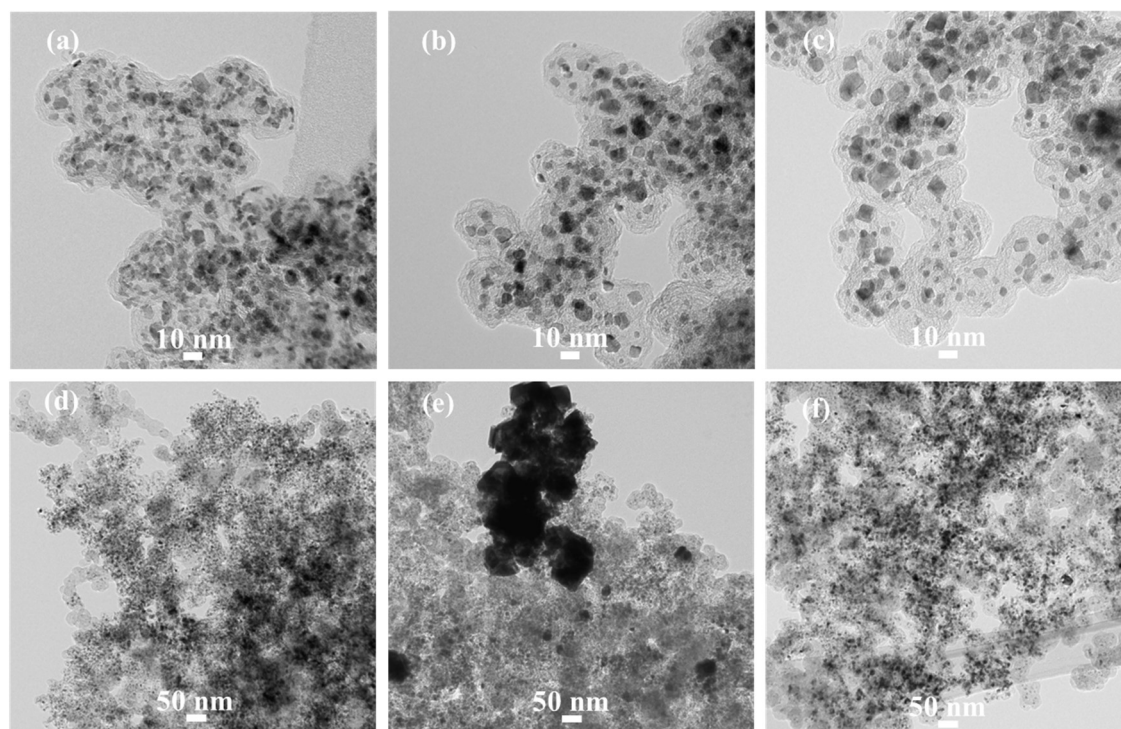


図 4.3 改良型 Cu-UPD/Pt 置換法(a, d), DDR (b, e)および KBr 添加 DDR (c, f)によって合成された Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像. ((a), (b), (c))は高倍率, (d), (e), (f))は低倍率. KBr 添加 DDR (c, f)については 4.3.2 節で説明.

図 4.3(e)の TEM 画像に示すように、DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒では異常に粗大化した粒子が現れることが課題として残った。Pd/C コアと改良型 Cu-UPD 法と DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の XRD パターンを図 4.4 にまとめる。すべての回折パターン

は面心立方格子(fcc)に帰属された。Pd/C コアと改良型 Cu-UPD 法および DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の(220)における XRD 回折から算出されたシェラー径は、それぞれ 4.4 nm, 4.6 nm, 9.5 nm となった。Pd と Pt の原子直径がそれぞれ 0.274 nm と 0.278 nm を考慮すると DDR で理想的な反応が起こった場合には粒径増加はごくわずかであるはずであるが、DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の粒径変化は 4.4 nm から 9.5 nm と、ここでも粒子の粗大化が示唆される結果となった。TEM-EDX 分析によって求めた粗大粒子の組成は Pt₂₅Pd₇₅(at%)であり、その Pt の大部分は粒子の表面近傍に存在していたことから、粒子内部の主成分は Pd と考えられる。従って、4.4 nm から 9.5 nm への粒子サイズの増加は、DDR における粗大 Pd 粒子の形成によるものであると考えられる。

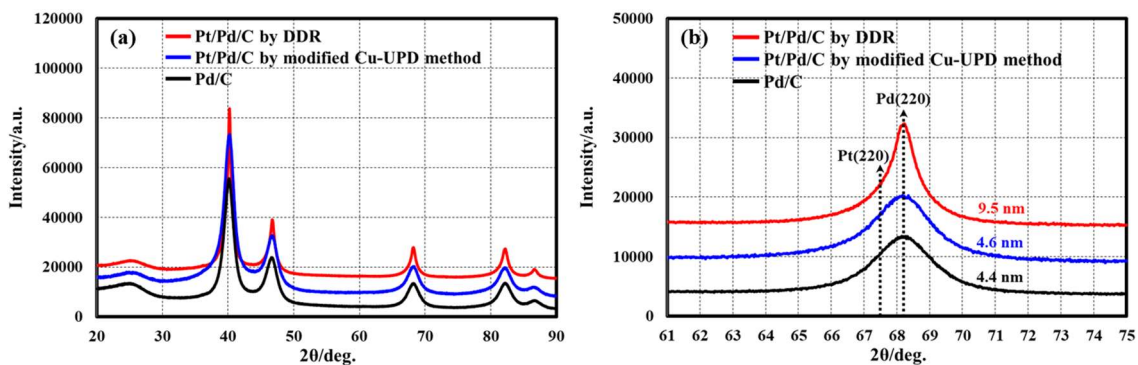


図 4.4 Pd/C コア (黒線), 改良型 Cu-UPD/Pt 置換法(青線)と DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒(赤線)の X 線回折パターン. (a)に 10~90°, (b)に 61-75°の領域を示す. 黒い破線の矢印は、それぞれ Pt(220)と Pd(220)の回折角を示す.

4.3.2 DDR における Pd 粗大粒子発生抑制

K₂PtCl₄を使用した Pd/C コアの DDR は、(4-2)式の反応の進行に伴って Pd²⁺カチオンを生成する。放出された Cl⁻アニオンは、微細な Pd コア粒子を優先的に溶解し、Pd²⁺カチオンを生成する可能性がある。したがって、粗大 Pd 粒子は、(4-4)式で表されるような Pd²⁺カチオンの不均化反応によって形成されたと推定した。



そこで、錯化剤を添加して安定な錯体を形成することにより、 Pd^{2+} カチオンを安定化させることによって、(4-4)式の不均化反応の抑制を試みた。アンモニア(NH_3)とエチレンジアミン($(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$)は、塩基性媒体で遷移金属カチオンを安定化する効果的な配位子として知られているが、これらの配位子の窒素の孤立電子は、酸性媒体でプロトンに占有される。したがって、酸性媒体(H_2SO_4 水溶液, pH 1)で行われる DDR で生成された Pd^{2+} カチオンを安定化するための錯化剤として、 Br^- アニオンを選択した。

まず、 Pd^{2+} カチオンを安定化し、大きな Pd 粒子の形成を抑制するための配位子としての Br^- アニオンの添加効果を検討した。DDR での粗大 Pd 粒子の形成が、 Pd^{2+} カチオンの不均化反応によるものであることを確認するために、カーボン担体(ケッチェンブラック EC300J, 210 mg, LION) を 0.8 mmol の Na_2PdCl_4 を含む 2 M H_2SO_4 に分散させ、さらに pH 1 に調整した 200 mL の水溶液に溶解、分散させた。DDRと同じ条件である N_2 ガス雰囲気下で 70°C , 3 時間攪拌した。図 4.5(a), (b)は、得られたサンプルの TEM 画像を示す。カーボン担体上に大きな Pd 粒子が形成されることがわかった。 Pd^{2+} カチオンを安定化するために、 Br^- アニオン源として KBr を選択した。 KBr を Na_2PdCl_4 水溶液($[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]: 2.5 \text{ mM}$, $[\text{KBr}]: 10.0 \text{ mM}$, 室温で pH 1 に調整)に加え、配位子置換の進行を色の変化から観察した。図 4.6 に示すように、 Na_2PdCl_4 水溶液の黄色は、 KBr の添加直後にすぐに琥珀色に変化し、 Cl^- 配位子が Br^- アニオンで置き換えられ、より安定な錯体、たとえば $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ を形成したものと考えられる。また、Fig. 4.5(c), (d)の TEM 写真で示されるように、Pd 粒子は全く析出しておらず、 KBr の添加により、(4-4)式の不均化反応が抑制され、粗大 Pd 粒子の成長が抑えられることがわかった。

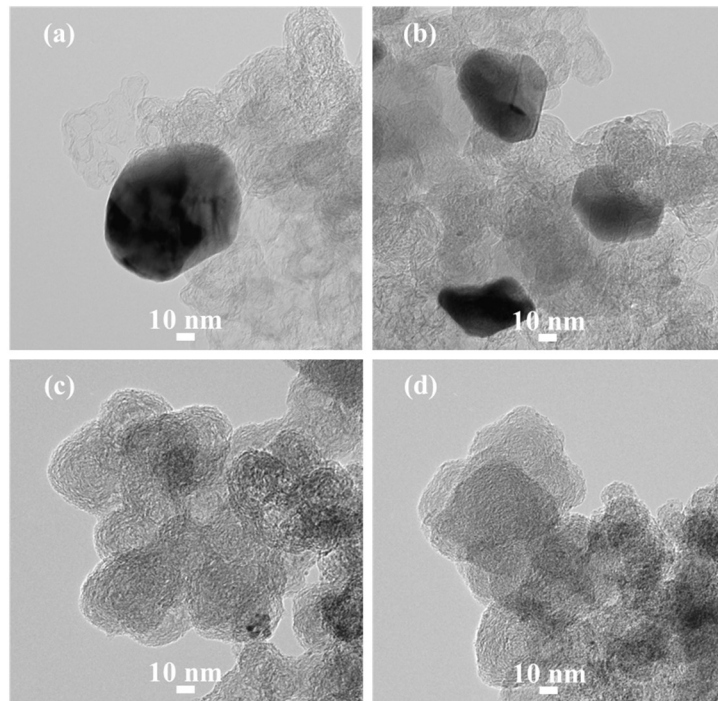


図 4.5 0.85mmol の Na_2PdCl_4 水溶液(pH 1)中で, 70°C , 3 時間, N_2 ガス雰囲気下で攪拌した各種カーボン担体(Ketjen black EC300J, LION)の TEM 画像. (a), (b):KBr 添加なし, (c), (d):KBr 添加有り.

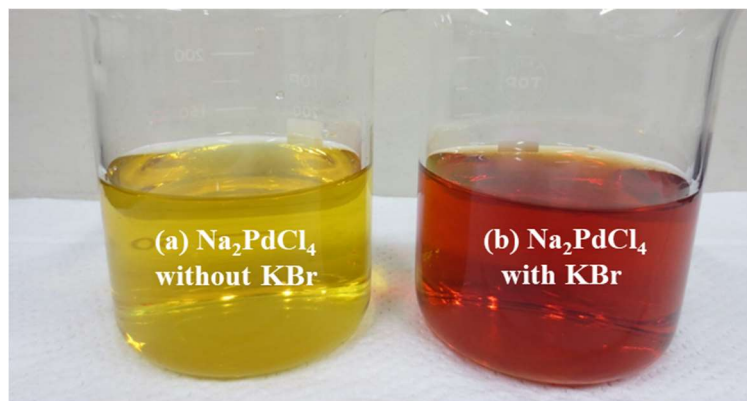


図 4.6 KBr 添加による Na_2PdCl_4 水溶液の変化. $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$: 2.5 mM, $[\text{KBr}]$: 10.0 mM, pH 1.

Pt/Pd/C 触媒を KBr 添加 DDR によって合成した。KBr は, K_2PtCl_4 を添加する直前に添加し, N_2 ガス雰囲気下, 5°C で K_2PtCl_4 添加後 0.5 時間攪拌した。その後液温を 70°C に上

げ、70°Cで3時間攪拌した。図 4.3(c), 4.3(f)に、KBr 添加 DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の TEM 画像を示す。粗大 Pd 粒子の形成は、KBr 添加によって十分に抑制された(図 4.3(c), 4.3(f))。これに対応して、KBr を追加すると図 4.7 に示すように、Pt/Pd/C 触媒のシェラ一径が 9.5 nm から 5.9 nm に減少した。表 4.1 に KBr を添加した場合と添加しない場合での DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の金属担持率と Pd 溶解量をまとめる。直径 4.4 nm の Pd コア粒子の最表面に存在する Pd シェルが、Pt_{ML} シェルで置き換えられた理想的なコアシェル構造の値も計算値で表に示した。KBr を添加しない DDR で合成された Pt/Pd/C 触媒の Pd 溶解は、添加ありと比べて約 24%低下した。KBr 添加なしの DDR では計算値に対して Pd 溶出率は 7%低くなっており、これは図 4.3(e)に示した Pd²⁺カチオン不均化反応による粗大 Pd 粒子の存在によるものと考えられる。一方で、KBr 添加 DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒での Pd 溶出量は、KBr 添加による粗大 Pd 粒子形成が抑制されたために計算値に近かった。これらの結果から、Br⁻アニオンは DDR 中に生成された Pd²⁺カチオンを安定化させ、Pd²⁺カチオンの不均化反応を抑制し、粗大 Pd 粒子の形成が抑制できることがわかった。

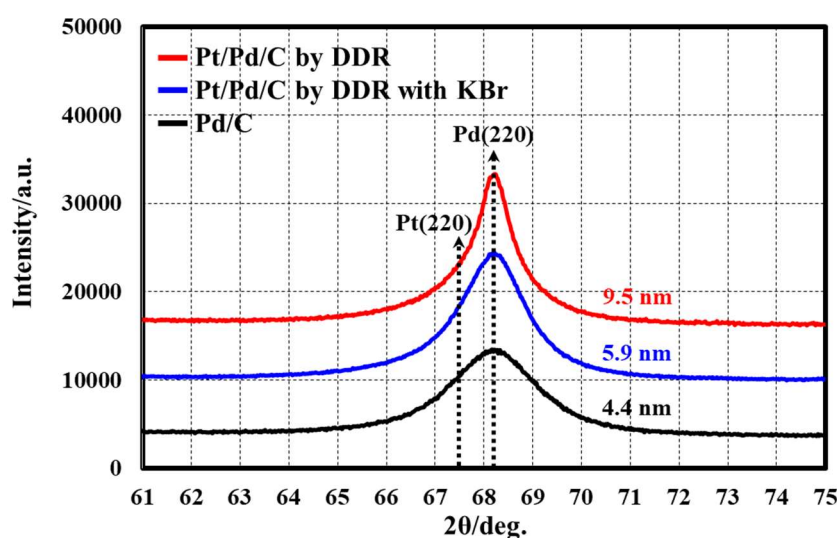


図 4.7 Pd/C コア(黒線), KBr 添加あり(青線)および KBr 添加なし(赤線)の DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の XRD パターン。黒い破線矢印は、Pt(220)と Pd(220)の回折角度をそれぞれ示す。

表 4.1 KBr 添加の有無での DDR で合成された Pt/Pd/C 触媒の金属担持率と Pd 溶出率

Synthetic method of Pt/Pd/C catalyst	Metal loading (wt.%)		Pd dissolution (%)
	Pt	Pd	
DDR without KBr	13.0	21.6	25.8
DDR with KBr	19.7	18.3	33.7
Ideal DDR	17.0	19.1	32.9

図 4.8 および図 4.9 に、それぞれ改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で作製された Pt/Pd/C 触媒および KBr 添加 DDR 法で作製された Pt/Pd/C 触媒の HAADF/STEM-EDS 元素マッピングを示す。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で作製された Pt/Pd/C 触媒では明確な Pt シェルが確認されないが、KBr 添加 DDR 法で作製された Pt/Pd/C 触媒では明確な Pt シェルが形成されていることがわかり、DDR 法の優位性が示された。

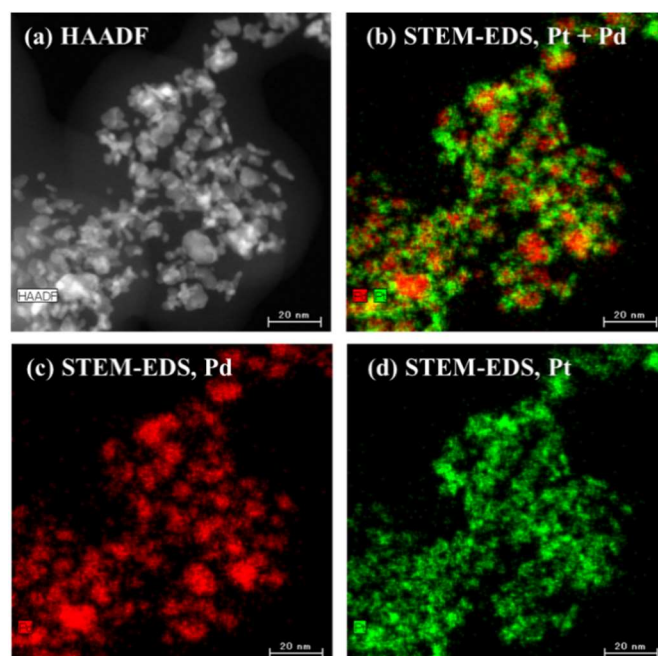


図 4.8 改良型 Cu-UPD/Pt 置換法によって合成された Pt/Pd/C 触媒の HAADF/STEM-EDS 観察像。(a)HAADF 画像, (b)Pt と Pd を重ね合わせた STEM-EDS 元素マッピング, (c)Pd の STEM-EDS 元素マッピング, (d)Pt の STEM-EDS 元素マッピング。

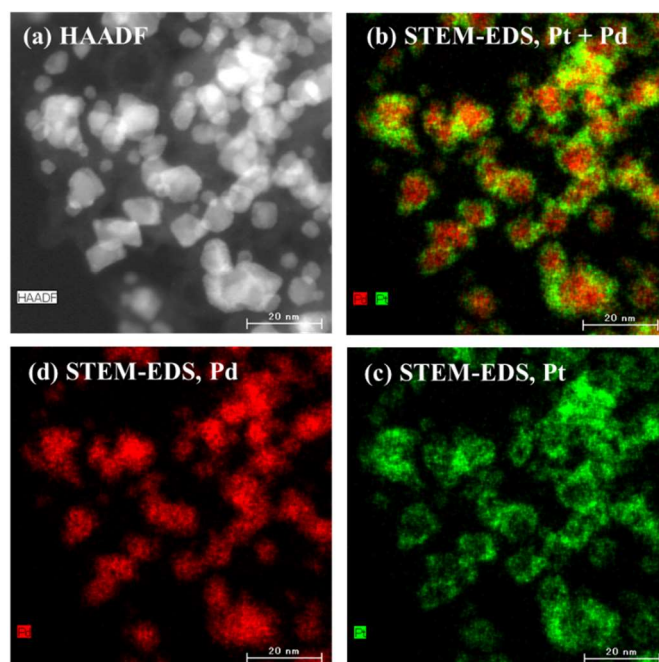


図 4.9 KBr 添加 DDR 法によって合成された Pt/Pd/C 触媒の HAADF/STEM-EDS 観察像。(a)HAADF 画像, (b)Pt と Pd を重ね合わせた STEM-EDS 元素マッピング, (c)Pd の STEM-EDS 元素マッピング, (d)Pt の STEM-EDS 元素マッピング。

4.3.3 Pt/Pd/C 触媒の電気化学的および化学的前処理による ORR 活性向上と耐久性向上

第 3 章では Pt/Pd/C 触媒の質量活性を高めるために、面積比活性を向上し、かつ ECSA 減少を軽減する電気化学的前処理(高活性化プロトコル, High activation protocol:HAP)を開発した。HAP では触媒を GC ディスク作用電極にキャストして、80°C, Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 中で 0.05 V(300 秒)～1.0 V(300 秒)の矩形波電位サイクルが 50 サイクル繰り返す[42]。HAP 前後の Pt/Pd/C 触媒の ECSA, 比活性, 質量活性の変化を図 4.10 にまとめる。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成された Pt/Pd/C 触媒の初期 ECSA は 133 m² g⁻¹Pt で、これは DDR で合成された触媒(KBr 添加ありおよびなし)の触媒よりも大きかった。図 4.2 の挿入図に示したように、Pt シェルの被覆率が低いため、むき出しの Pd コアへの大きな水素脱離波が分離されずに算出されているため触媒の ECSA が大きくなったと考えられる。理想的な Pt コアシェ

ル構造触媒の ECSA はおよそ $188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$ と計算され、 $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$ はまだ理想値より低い値となる。改良型 Cu-UPD 法では、図 4.3(a)および 4.8 に示すように、Pd コア粒子上に Pt シェルが均一に形成されなかったため、クラスターとして Pt が部分的に堆積し、Pt 利用率が低下したため ECSA が低下したと考えられる。一方、KBr 添加の有無にかかわらず DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の ECSA は、計算値の約半分となった。これらの触媒において、不均一な Pt シェル形成は、図 4.3(b), 4.3(c)および 4.9 に示したように抑制されたことを確認できた。さらに、図 4.11 に示すように、KBr 添加 DDR によって合成された触媒では、Pd/C コアからの大きな水素脱離ピークがさらに減少した。したがって、被覆性の高い Pt シェル多層膜が KBr を添加した DDR によって形成されたと考えられる。

DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の初期面積比活性および質量活性は、改良型 Cu-UPD 法によって合成された触媒よりも高く、均一に形成された Pt シェルと、低配位表面 Pt 原子の数が減少した効果と考えられる[52, 53]。KBr 添加 DDR で合成された Pt/Pd/C 触媒の面積比活性および質量活性は、KBr なし DDR 法に対してさらに増加した。Pd の ORR 活性は Pt よりも低いため、KBr 添加 DDR で合成した触媒では、粗大 Pd 粒子の形成が抑制され、初期 ORR 活性が高くなったものと考えられる。各触媒の面積比活性および質量活性は HAP 電位サイクルによって向上し、改良型 Cu-UPD 法で合成された Pt/Pd/C と同様の活性向上の傾向を示した。HAP 後、KB 添加 DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒は、0.9 V で $1,050 \text{ A g}^{-1}\text{Pt}$ の質量活性を示した。これは、市販の標準 Pt/C 触媒($320 \text{ A g}^{-1}\text{Pt}$, TEC10E50E, 田中貴金属工業)の 3.3 倍の活性に相当する。

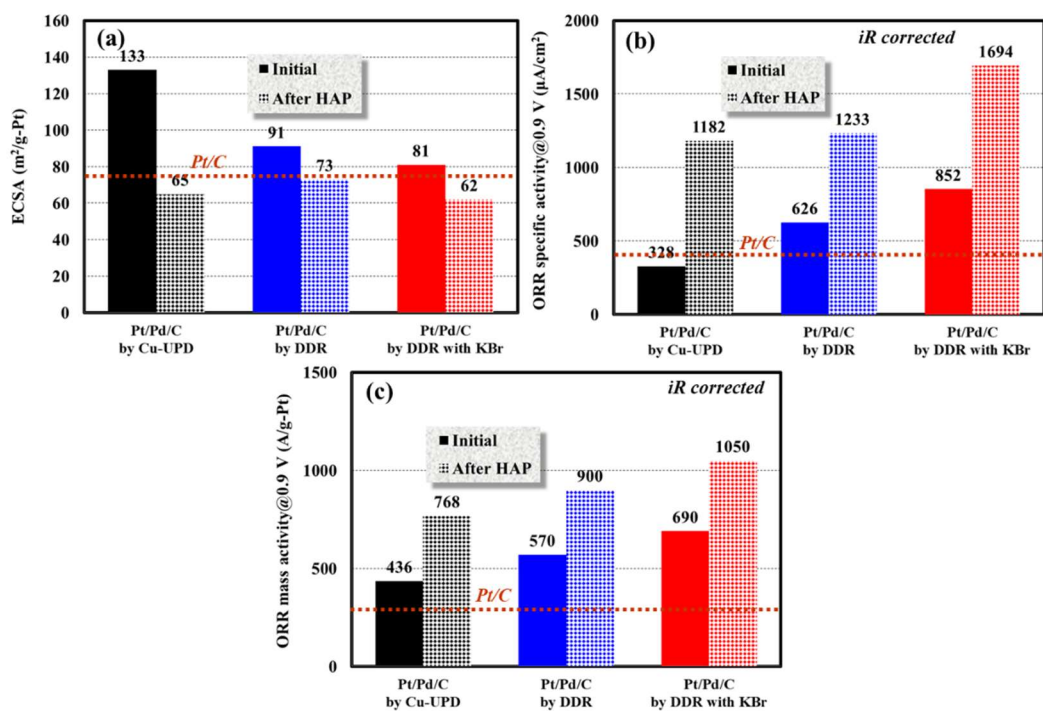


図 4.10 改良型 Cu-UPD 法(黒), DDR(青), KBr 添加 DDR(赤)で合成された Pt/Pd/C 触媒の高活性化プロトコル(HAP)前後の(a) ECSA, (b)面積比活性, (c)質量活性. 茶色の破線は, 標準 Pt/C 触媒の値を示す. 評価電位: 0.9 V, 電解液: O₂ 飽和 0.1 M HClO₄, 測定温度: 25°C, 走査速度: 10 mV s⁻¹.

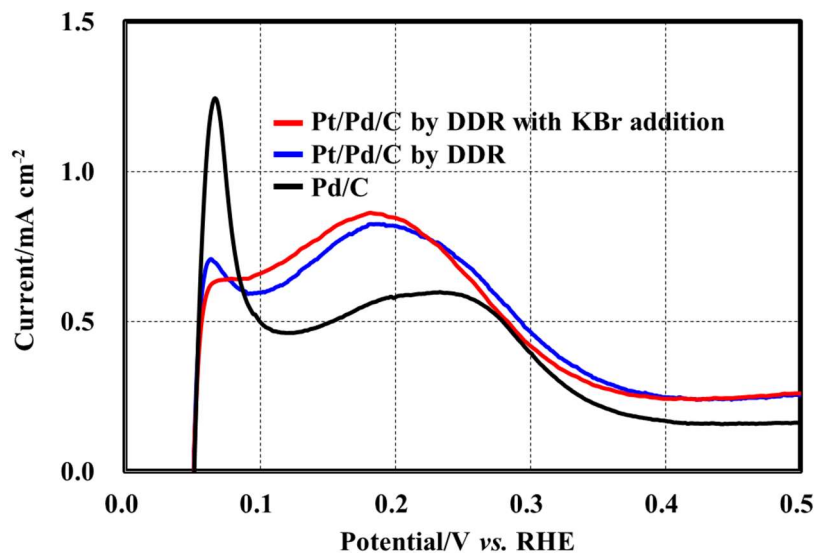


図 4.11 Pd/C コア(黒線), KBr なし DDR(青い線)および KBr 添加 DDR(赤線)によって合成された Pt/Pd/C 触媒の CV. 電解液: Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 測定温度: 25°C, 走査速度: 50 mV s⁻¹.

第3章では、さらに上記 HAP をベースにした、量産性に優れる H₂-O₂ 化学処理法を開発した。H₂-O₂ 化学処理法は、H₂ ガスと O₂ ガスを、80°C の Pt/Pd/C 触媒を含む酸性溶液に交互に導入する前処理法である。GC ディスク電極を使用して低電位と高電位をサイクルする HAP を模擬し、下限電位を H₂ ガスバブリング ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ $E = \text{ca. } 0.0 \text{ V vs. NHE}$) で、上限電位を O₂ バブリング ($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$ $E = \text{ca. } 1.0 \text{ V vs. NHE}$) で交互に触媒に印加する方法で、高活性 Pt/Pd/C 触媒の大量生産に適している[42]。図 4.12 に KBr 添加 DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の H₂-O₂ 化学処理前後の CV と LSV の変化をまとめた。Pt/Pd/C 触媒の ECSA は、H₂-O₂ 化学処理によって 81 m² g⁻¹Pt から 61 m² g⁻¹Pt に減少し、これは、GC ディスク電極上で実施される HAP と同程度の減少であった(図 4.10(a))。H₂-O₂ 化学処理後の Pt 表面酸化の開始電位は 0.69 V から 0.72 V に正方向にシフトした(図 4.12(a)の黒と赤の矢印)。これは、Pt シェルが高電位まで酸化されず、金属性を維持するような何らかの電子的変化が起こったことを意味している。この変化は、図 4.12(b)に示すように、H₂-O₂ 化学処理後に LSV が正電位にシフトしたことにも現れている。その結果、質量活性が 0.9 V において 690 A g⁻¹Pt から、標準 Pt/C 触媒の 2.7 倍に相当する 850 A g⁻¹Pt に向上した。

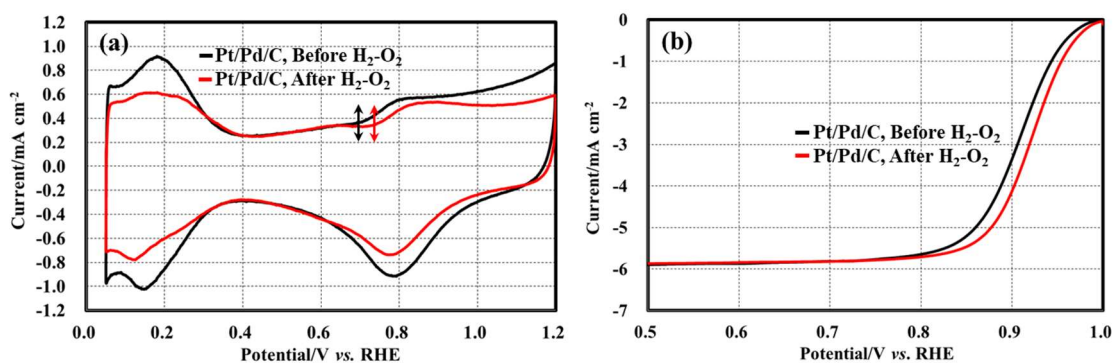


図 4.12 KBr 添加 DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の H₂-O₂ 化学前処理前後の CV(a) および LSV(b)。黒矢印と赤矢印は、H₂-O₂ 化学的前処理前後の Pt シェル表面酸化の開始電位をそれぞれ示す。測定条件は(a)図 4.10 および(b)図 4.11 に同じ。

H₂-O₂ 化学処理による Pt シェルの変化を確認するために、触媒の Pt L_{III} 端構造の電位依存性を明らかにするために、in situ X 線吸収スペクトル(XAS)を SPring-8 の BL36XU ビームラインにて測定した。DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒の H₂-O₂ 化学処理の前後の電位依存 X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)を図 4.13(a)と 4.13(b)に示す[33-35]。0.4 V の強度で規格化された 11,582 eV のホワイトライン強度を図 4.13(c)に示す。ホワイトライン強度は金属の酸化状態に依存して増加するため、この 0.4 V の強度で規格化されたホワイトライン強度を比較することで、金属の酸化状態を比較できる。H₂-O₂ 化学処理前の Pt/Pd/C 触媒の強度は、0.6 V を超える電位で直線的に増加した。一方で、H₂-O₂ 化学処理後の触媒では、ホワイトライン強度が徐々に増加した。これらの in situ XAS データは、触媒の Pt シェルが H₂-O₂ 化学処理によって金属状態を高電位でも維持できるよう変化したことが確認された。これは、図 4.12(a)に示した CV で観察された Pt シェルの表面酸化の開始電位がポジティブ方向にシフトした結果と一致した。

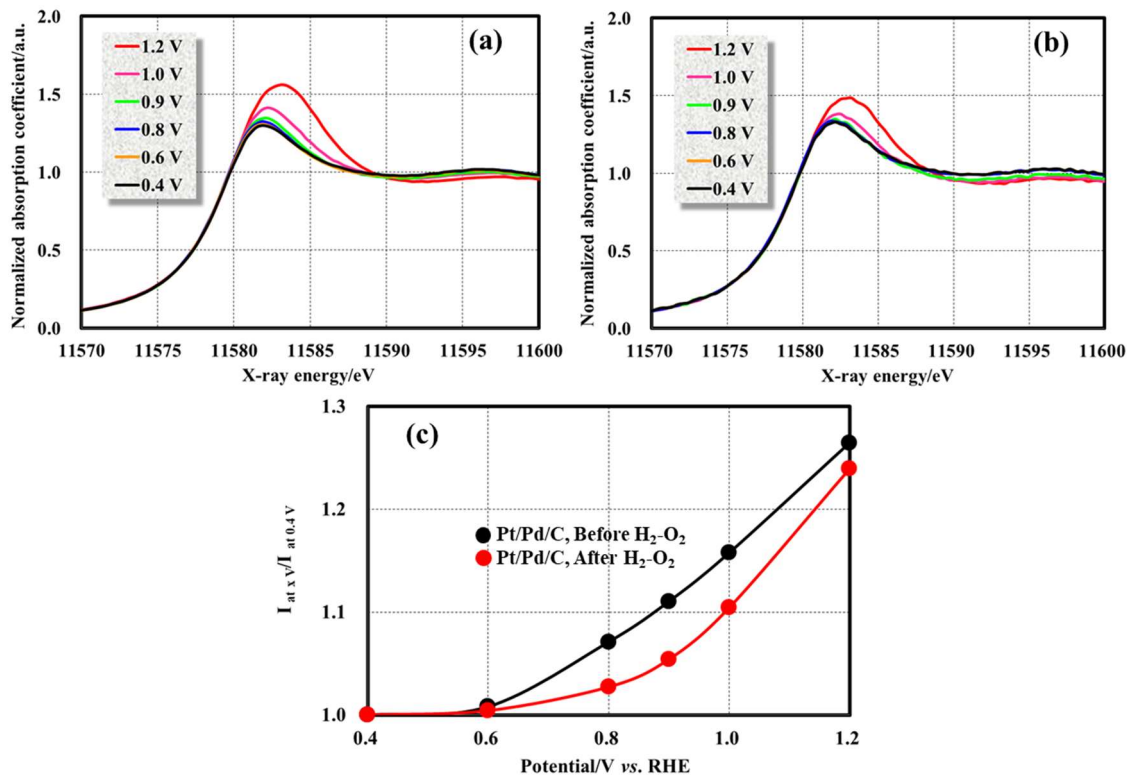


図 4.13 KBr 添加 DDR で合成された Pt/Pd/C 触媒の in situ 電位依存 X 線吸収端近傍スペクトル(XANES). (a)と(b)は, それぞれ H₂-O₂ 化学前処理前後のスペクトルで, (c)は 0.4 V の強度で規格化された 11,582 eV でのホワイトライン強度の変化を示す.

Pt/Pd/C 触媒の耐久性を調べるために, 加速耐久性試験(Accelerated durability test, ADT)を行った。ADT プロトコルは, 0.6 V(3 s)-1.0 V(3 s)の矩形波電位サイクルで, 80°C, Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 中で 10,000 サイクル実施した。ADT サイクルによる ECSA 減少挙動を, 標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E, 田中貴金属工業)も合わせて図 4.14 にまとめた。改良型 Cu-UPD 法で合成された Pt/Pd/C 触媒の ECSA は, ADT 後に 133 m² g⁻¹Pt から 32 m² g⁻¹Pt(-76%)に大幅に減少した。一方で, KBr 添加 DDR によって合成された Pt/Pd/C 触媒では 81 m² g⁻¹Pt から 48 m² g⁻¹Pt (-41%)のように ECSA 低下が軽減され, 標準 Pt/C 触媒の減少率(-67%)よりも抑制されている。KBr 添加 DDR によって合成された触媒の耐久性が向上したのは, 図 4.3(c), 図 4.3(f), 図 4.9 に示したように, 改良型 Cu-UPD 法によって合成された触媒と比較して, Pt シェル被覆性の向上と微細な触媒粒子数の減少に起因する。

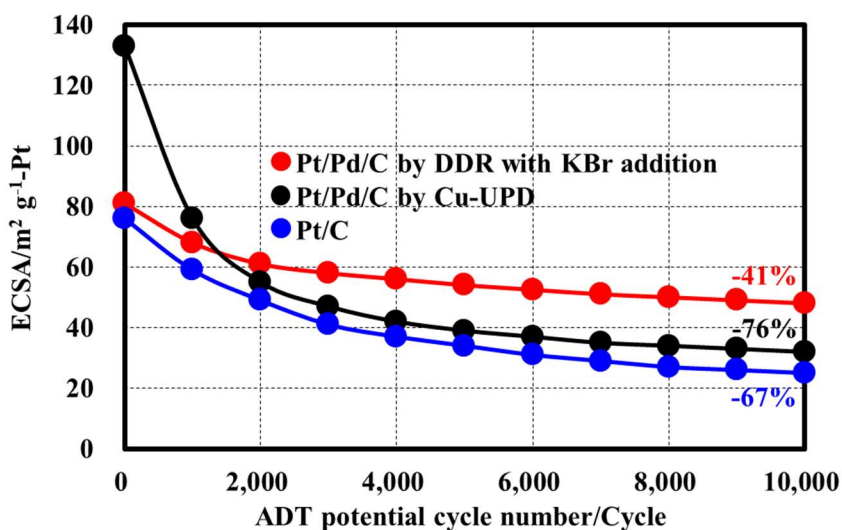


図 4.14 KBr 添加 DDR(赤円), 改良型 Cu-UPD 法(黒円)で合成された Pt/Pd/C 触媒および標準 Pt/C 触媒(青円)の ADT 電位サイクル中の ECSA 変化. 電解液:Ar 飽和 0.1 M HClO₄, 温度:80°C, 矩形波電位サイクル:0.6 V (3 s)-1.0 V (3 s).

4.3.4 単セルにおける発電特性

図 4.15 に、KBr 添加 DDR で合成された後、 H_2-O_2 化学処理で活性化された Pt/Pd/C 触媒をカソードに適用した単セルの性能と、市販の標準 Pt/C 触媒をカソードに適用した単セルの発電性能を比較して示す。Pt 担持量は Pt/Pd/C、標準 Pt/C とともに 0.12 mg cm^{-2} とした。Pt/Pd/C 触媒をカソードに適用した単セルの性能は、 $0.0 \sim 2.5 \text{ A cm}^{-2}$ の電流密度範囲で、Pt/C 触媒をカソードに適用した単セルの性能を大きく上回った。標準 Pt/C を用いた単セルでコアシェルを用いた単セルと電流密度 1.0 A cm^{-2} において同等の発電性能を得るには、カソード Pt 担持量を 0.12 mg cm^{-2} から 0.29 g cm^{-2} に増加する必要がある、この結果から標準 Pt/C をカソード触媒として用いる単セルと比較して、Pt 使用量を 59%削減($0.12 \text{ mg} / 0.29 \text{ mg}$)できることが示された。この 59%削減は質量活性で 2.4 倍に相当し、RDE 測定で得られた質量活性測定で得られた 2.7 倍に近かった。

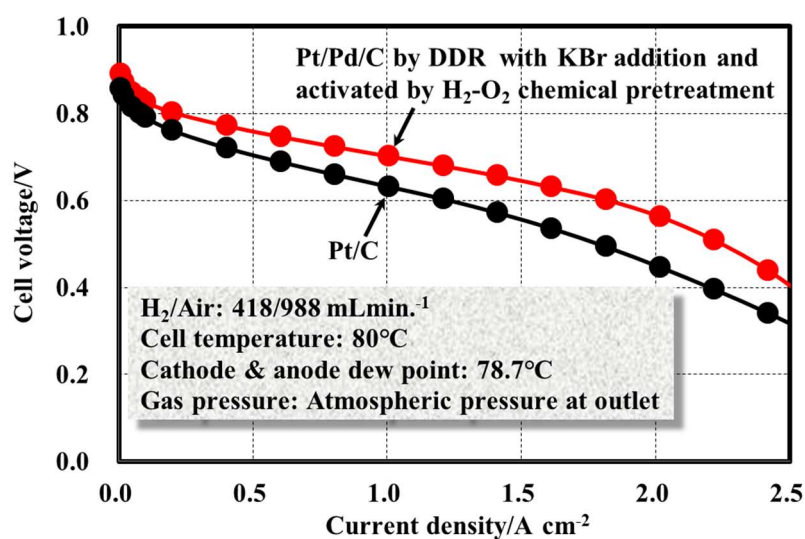


図 4.15 KBr 添加 DDR によって合成され、 H_2-O_2 化学前処理によって活性化された Pt/Pd/C 触媒を使用した MEA と標準 Pt/C 触媒の単セル発電特性。MEA 面積： 1 cm^2 、カソード白金担持量： 0.12 mg cm^{-2} 。

4.4 結論

第4章では、Pt/Pd/C 触媒の合成法として非常に簡便な直接置換反応(DDR)について検討した。DDR での合成では、改良された Cu-UPD 法で観察された不均一な Pt シェルの形成が抑制され、Pt シェルの被覆率が増加することにより、ORR 活性が向上した。しかし、DDR 中に発生する Pd²⁺カチオンの不均化反応を通じて粗大 Pd 粒子が Pt/Pd/C 触媒中に形成されることが確認された。そこで、反応中に進行することが推定された Pd²⁺カチオンの不均化反応抑制を目的として、Pd²⁺カチオンを安定化するための Br⁻アニオンを錯化剤として添加する方法を検討した。KBr 添加 DDR によって合成した Pt/Pd/C 触媒は、改良型 Cu-UPD 法で合成した触媒よりも ORR 活性と耐久性が高かった。Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性は、HAP および H₂-O₂ 化学処理によって向上させることができた。さらに、H₂-O₂ 化学処理によって活性化された Pt/Pd/C 触媒をカソードとして使用した単セルの性能は、市販の標準 Pt/C 触媒をカソードとして使用した MEA 特性を大きく上回った。したがって、DDR は、高活性で耐久性のある Pt/Pd/C コアシェル触媒の大量生産に適した合成方法であると言える。

現在、Pd / C コアの合成方法を改善し、粗大 Pd 粒子精製の原因となる微細な Pd コア粒子を事前に除去する方法も開発を進めており、これにより Br⁻アニオンを添加しなくても、DDR 中の粗大 Pd 粒子形成が十分に抑制できることを期待している。

参考文献

- [1] DOE's Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting, fc135_borup_2018_o, Washington, D.C, USA, May 2018
https://hydrogen.energy.gov/pdfs/review18/fc135_borup_2018_o.pdf.
- [2] J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. R. Adzic, Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 10955-10964.
- [3] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2132-2135.
- [4] A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, Bimetallic and Ternary Alloys for Improved Oxygen Reduction Catalysis, *Top Catal.* **46** (2007) 276-284.
- [5] J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. M. Choi, P. Liu, W. P. Zhou, R. R. Adzic, Oxygen Reduction on Well-Defined Core-Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17298-17302.
- [6] K. Sasaki, J. X. Wang, H. Naohara, N. Marinkovic, K. More, H. Inada, R. R. Adzic, Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 2645-2652.
- [7] W. P. Zhou, K. Sasaki, D. Su, Y. Zhu, J. X. Wang, and R. R. Adzic, Gram-Scale-Synthesized Pd₂Co-Supported Pt Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 8950-8957.
- [8] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic,

- Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 8602-8607.
- [9] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Choi, Y. Cai, W. F. Chen, P. Liu, R. R. Adzic, Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Nat. Commun.* **3** (2012) 1115.
- [10] G. Zhang, Z. G. Shao, W. Lu, F. Xie, H. Xiao, X. Qin, B. Yi, Core-shell Pt modified Pd/C as an active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* **132-133** (2013) 183-194.
- [11] Y. Zhang, Y. C. Hsieh, V. Volkov, D. Su, W. An, R. Si, Y. Zhu, P. Liu, J. X. Wang, and R. R. Adzic, High Performance Pt Monolayer Catalysts Produced via Core-Catalyzed Coating in Ethanol, *ACS Catal.* **4** (2014) 738-742.
- [12] L. Zhang, L. T. Roling, X. Wang, M. Vara, M. Chi, J. Liu, S. I. Choi, J. Park, J. A. Herron, Z. Xie, M. Mavrikakis, Y. Xia, Platinum-based nanocages with subnanometer-thick walls and well-defined, controllable facets, *Science* **349** (2015) 412-416.
- [13] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3750-3756.
- [14] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 2897-2901.
- [15] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2132-2135.
- [16] B. Hammer, J. K. Nørskov, Theoretical Surface Science and Catalysis-Calculations and Concepts, *Adv. Catal.* **45** (2000) 71-129.

- [17] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, and J. G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 10240-10246.
- [18] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces, *Surf. Sci.* **474** (2001) L173-L179.
- [19] N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehara, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, Y. Otsuka, M. Inaba, Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test, *Electrocatal.* **9** (2018) 125-138.
- [20] M. P. Humbert, B. H. Smith, Q. Wang, S. N. Ehrlich, M. Shao, Synthesis and Characterization of Palladium-Platinum Core-Shell Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *Electrocatal.* **3** (2012) 298-303.
- [21] M. Shao, B. H. Smith, S. Guerrero, L. Protsailo, D. Su, K. Kaneko, J. H. Odell, M. P. Humbert, K. Sasaki, J. Marzullo, and R. M. Darling, Core-shell catalysts consisting of nanoporous cores for oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 15078-15090.
- [22] M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, and R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* **116** (2016) 3594-3657.
- [23] C. Thambidurai, D. K. Gebregziabiher, X. Liang, Q. Zhang, V. Ivanova, P. H. Haumesser, and J. L. Stickney, E-ALD of Cu Nanofilms on Ru/Ta Wafers Using Surface Limited Redox Replacement, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) D466-D471.
- [24] S. Zhu, J. Yue, X. Qin, Z. Wei, Z. Liang, R. R. Adzic, S. R. Brankovic, Z. Du, and M. Shao, The Role of Citric Acid in Perfecting Platinum Monolayer on Palladium Nanoparticles during the Surface Limited Redox Replacement Reaction, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016)

D3040-D3046.

- [25] S. Khateeb, S. Guerreo, D. Su, R. M. Darling, L. V. Protsailo, and M. Shao, Fuel Cell Performance of Palladium-Platinum Core-Shell Electrocatalysts Synthesized in Gram-Scale Batches, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) F708-F713.
- [26] L. Zhang, S. Zhu, Q. Chang, D. Su, J. Yue, Z. Du, and M. Shao, Palladium-Platinum Core-Shell Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction Prepared with the Assistance of Citric Acid, *ACS Catal.* **6** (2016) 3428-3432.
- [27] I. Mahesh and A. Sarkar, Self-Restraining Electroless Deposition for Shell@Core Particles and Influence of Lattice Parameter on the ORR Activity of Pt(Shell)@Pd(Core)/C Electrocatalyst, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 9283-9291.
- [28] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2354-2358.
- [29] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* **495** (2001) 134-145.
- [30] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. Electroanal. Chem.* **107** (1980) 205-209.
- [31] J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure, Electrochemical adsorption behavior of Pt(100) in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* **127** (1981) 281-287
- [32] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., p. 331, John Wiley & Sons Inc., New York, 2001, <http://as.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-04711043729.html>.

- [33] K. Nagasawa, S. Takao, S. Nagamatsu, G. Samjeské, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, T. Uruga, and Y. Iwasawa, Surface-Regulated Nano-SnO₂/Pt₃Co/C Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated by a Selective Electrochemical Sn Deposition Method, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 12856-12864.
- [34] Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada, XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials and Surfaces, Springer, New York, 2016.
- [35] X. Zhao, S. Takao, K. Higashi, T. Kaneko, G. Samjeské, O. Sekizawa, T. Sakata, Y. Yoshida, T. Uruga, and Y. Iwasawa, Simultaneous Improvements in Performance and Durability of an Octahedral PtNi_x/C Electrocatalyst for Next-Generation Fuel Cells by Continuous, Compressive, and Concave Pt Skin Layers, *ACS Catal.* **7** (2017) 4642-4654.
- [36] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, Y. Yacoby, Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards, *Phys. B* **208-209** (1995) 154-156.
- [37] M. Uchimura, S. Sugawara, Y. Suzuki, S. Kocha, Electrocatalyst Durability under Simulated Automotive Drive Cycles, *ECS Trans.* **16** (2008) 225-234.
- [38] Fuel Cell Commercialization Conference of Japan, Objective and Problem in PEFCs and Proposal on Evaluation Techniques for PEFCs, January 2011.
- [39] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, *J. Power Sources* **163** (2006) 76-81.
- [40] W. Bi, T. F. Fuller, Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) B215-B221.
- [41] S. R. Dhanushkodi, S. Kundu, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, Study of the effect of temperature on Pt dissolution in polymer electrolyte membrane fuel cells via accelerated stress tests, *J. Power Sources* **245** (2014) 1035-1045.
- [42] N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba,

- Electrochemical and Chemical Treatment Methods for Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst, *Electrochim. Acta* **244** (2017) 146-153.
- [43] H. Shingu, A. Daimaru, Missions and Progressions of PEFC Evaluation Project in Japan, *ECS Trans.* **42** (2012) 165-170.
- [44] M. Pourbaix, ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, Pergamon Press, Oxford, New York, 1966.
- [45] J. A. Harrison, T. A. Whitfield, The dissolution of palladium in various electrolytes, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 1229-1236.
- [46] J. Genescà, R. Durán, The effect of Cl⁻ on the kinetics of the anodic dissolution of Pd in H₂SO₄ solutions, *Electrochim. Acta* **32** (1987) 541-544.
- [47] J. R. McBride, M. P. Soriaga, Adsorbate-catalyzed corrosion: Anodic dissolution of palladium catalyzed by chemisorbed iodine in halide-free acid solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **303** (1991) 255-259.
- [48] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, ACzerwinski, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7583-7598.
- [49] S. Chen, W. Huang, J. Zheng, Z. Li, Study on the electrodisolution and roughening of a palladium electrode in chloride containing solutions, *J. Electroanal. Chem.* **660** (2011) 80-84.
- [50] R. Ayala, E. S. Marcos, S. D. Moreno, V. A. Sole, and A. M. Paez, Geometry and Hydration Structure of Pt(II) Square Planar Complexes [Pt(H₂O)₄]²⁺ and [PtCl₄]²⁻ as Studied by X-ray Absorption Spectroscopies and Quantum-Mechanical Computations, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7588-7593.

- [51] O. S. Alexeev, A. Siani, G. Lafaye, C. T. Williams, H. J. Ploehn, and M. D. Amiridis, EXAFS Characterization of Dendrimer-Pt Nanocomposites Used for the Preparation of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 24903-24914.
- [52] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B: Environ.* **56** (2005) 9-35.
- [53] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity, *Nano Lett.* **11** (2011) 3714-3719.

第5章 総括

本論文では PEFC カソード触媒の Pt 使用量低減に向けた高活性触媒開発を目的として、Pt/Pd/C コアシェル触媒に焦点を当て、大量生産プロセスで利用可能な化学合成法を開発した。さらに、コアシェル触媒粒子を ORR に適切な構造へと変化させ、ORR 活性向上に寄与する化学処理法を開発した。上記の方法で合成されたコアシェル触媒に対し、RDE での触媒性能評価のみではなく、開発したコアシェル触媒の発電性能を単セルで評価し、優れた発電性能を発現できることを実証した。

本論文で得られた主な成果は次のとおりである。

第2章では、正確な電位制御の必要ない改良型 Cu-UPD/Pt 置換法について述べた。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法によって合成された Pt/Pd/C コアシェル触媒は、質量活性が ADT によって向上するという特徴的な挙動を示した。TEM 観察によって、ADT によって触媒粒子の形態が球状に変化し、さらに平均粒径が減少したことが示された。TEM-EDX 組成分析により、ADT によって Pd コアが優先的に溶解し、Pt シェルが再配列されて厚膜化することが明らか

かになった。Bi³⁺プローブを使用した CV 測定では、ADT 後に Pt シェル中に Pt(111)面が部分的に形成されていることが示唆され、さらに、EXAFS 分析は、Pt シェルの Pt-Pt 結合距離が ADT 後に圧縮されたことが示された。ADT 後の触媒の面積比活性の大幅な向上は、低配位表面 Pt 原子の数の減少、触媒表面に部分的に形成された Pt(111)ファセット、および ADT 中の Pd コアの優先的な溶解によって引き起こされた Pt シェルの再配置を要因とする Pt シェルへの適度な圧縮ひずみが原因であると考えられた。

第 3 章では、第 2 章で見いだされた ADT 後の高活性化現象に着目し、Pt/Pd/C 触媒の高活性化プロトコル(HAP)について述べた。HAP は、ECSA の減少を緩和し、質量活性を向上させる電位サイクルを使用した電気化学的処理法である。ADT プロトコルで適用される条件(3 秒, 10,000 サイクル)に比べて、保持時間が長く、サイクル数が少ない(300 秒, 30 サイクル)と、ECSA の減少が大きく抑制され、質量活性が向上することを見出した。さらに、GC 電極上で実行される HAP を化学的に模擬する H₂-O₂ および Cu-O₂ 化学的処理法を開発し、これらの方法では Cu/Cu²⁺、水素、酸素の平衡電位をコアシェル粒子の酸化還元を採用した。どちらの方法でも、ECSA の減少が緩和され、質量活性が向上し、Cu-O₂ 化学処理法で特に高くなった。これらの化学的処理法は、高活性の Pt/Pd/C 触媒の大量生産に適していると考えられる。

第 4 章では、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法に代わって、より簡便で高活性、高耐久性の Pt/Pd/C 触媒が得られる直接置換反応(DDR)を開発した。DDR では、70°C の N₂ 飽和 H₂SO₄ 水溶液中で攪拌されることで、Pd コア粒子は [PtCl₄]²⁻ で直接置換される。DDR では、Pd コアと [PtCl₄]²⁻ の電位差が改良型 Cu-UPD/Pt 置換法での電位差と比較して減少しており、不均一な Pt シェル形成が抑制されて Pt シェル被覆性が大きく改善し、酸素還元反応(ORR)の活性が向上した。さらに、[PtCl₄]²⁻ から放出された Cl⁻ アニオンによって、微細な Pd コア粒子が優先的に溶出し、触媒粒子の平均粒径が増加し、Pt/Pd/C 触媒の耐久性が向上した。一方で、DDR 中に生成された Pd²⁺ カチオンの不均化反応によって、Pt/Pd/C 触媒中に粗大 Pd 粒

子が形成されるという課題があったが、これは Br⁻アニオン錯化剤の添加によって抑制できることを見出した。Br⁻アニオン添加 DDR によって合成され、H₂-O₂ 化学処理によって活性化された Pt/Pd/C 触媒をカソードに使用した単セルは、1.0 A cm⁻² の電流密度で市販の Pt/C 触媒の 2.4 倍の ORR 質量活性を示した。したがって、DDR は高活性、高耐久性の Pt/Pd/C 触媒の大量生産に適した合成方法であると結論した。

今後の展望

本論文では Pt/Pd/C コアシェルナノ粒子触媒の合成法と得られた触媒の性能に関して得られた成果を述べたが、以下に開発した触媒が燃料電池(FC)関連製品に搭載されて広く普及するまでのプロセスにおいて対応すべき課題や展望を述べる。FC 関連製品のユーザー企業においては、触媒中に含まれる貴金属総量は触媒コストに直結するため、非常に高い関心が寄せられている。特に昨今は Pt を除く貴金属価格が高騰しており[1]、特に Pd, Rh 等の自動車触媒向けで大量に使用される貴金属の価格の高値が続き、現在では本研究で使用している Pd は Pt の 2 倍程度の価格(重量あたり)となっている。あくまで現在の価格での評価であるが、Pd が高騰しているため性能向上がコスト低減につながっていない。しかしながら、現在の Pd の高騰は強化されたガソリンエンジンの排ガス規制への対応によるもので、いずれ需給バランスが落ち着き、ここまでの Pt と Pd の価格差は解消されると予想している。また、さらなる低コスト化に向けても、将来的には Pd を用いずに高活性と高耐久性を両立可能な Pt 系触媒の開発も必要であろう。いずれにしても FC 用の触媒は貴金属を含んでいるため、ユーザーからも地金調達の各種リスク対応のためにも強く要望されるリサイクルが重要となる。同種の貴金属が使用され、そのリサイクル手法が確立している自動車排ガス触媒からの貴金属回収と FC 触媒からの貴金属回収の大きな違いは、使用済 FC 触媒には電解質膜やアイオノマーといった部材に含まれるフッ素の除去が必要なことである。フッ素を含んで

いるため、自動車排ガス触媒と同様の酸抽出では精製効率が悪い。また熱処理でフッ素を除去することが可能であるが、排出されるフッ素化合物の環境負荷影響と人体への暴露影響を考慮する必要がある。そのため精製効率と安全性を考慮した処理設備導入と技術開発が求められる。

今後、2030年以降のFC触媒に求められる開発要素としては、先のNEDO燃料電池課題共有フォーラム[2]にて提示された高出力化に向けた高温作動性と高耐久化、量産性向上がある。これらの課題に対しては2020年より新たに開始されたNEDOプロジェクト[3]での開発が進められており、著者の属する石福金属興業が関与しているプロジェクトにおける開発事例を以下に示す。高出力化に向けた高温作動性に対しては、酸素拡散性の不足と触媒層の低加湿状態へ対応させるため、触媒担体およびその内部構造の改良による担体内部の酸素拡散性の向上、またイオン液体添加等によって高温低加湿運転時のプロトン導電性の向上の研究を進めている[1, 4]。また、高耐久化に対しては、ナノ粒子である触媒のPt溶出および粒子凝集を、ナノシート構造を持たせることによるこれらの劣化現象の抑制に関して研究を進めている[1, 4]。量産性向上に対しては、従来のバッチ方式での検討も石福金属興業において進められており、本論文で述べたPd/Cコアおよび直接置換によるPtシェル形成工程を1kg/バッチ化への見通しも既に立てている[5]。しかしながら、反応系内の均熱性や分散状態の均一性を考慮すると、バッチ式ではこれ以上のスケールアップには大きな課題があると考え、FCV普及期の触媒需要に対応可能な連続生産方式の基礎的検討も進めている。本論文の成果のみではそのまま白金コアシェル触媒の社会実装に至ることは難しく、FCVの普及期に向けては未だに多くの開発要素が残されている。しかし、本論文で得られた合成法や知見は今後のさらなる触媒開発の基礎となる重要な成果と考えており、白金コアシェル触媒を含む高活性酸素還元触媒の社会実装への着実な第一歩となったと考えている。

参考文献

- [1] 石福金属興業ホームページ
<http://www.ishifuku.co.jp/market/price/index.html>
- [2] 固体高分子形燃料電池の「2030/2040 年に向けたチャレンジ ～課題と対応～」, 燃料電池実用化推進協議会
<http://fccj.jp/pdf/2020-PEFC-1.pdf>
- [3] 燃料電池の飛躍的な普及拡大に向けた研究開発事業を開始, NEDO
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101351.html
- [4] 鉄鋼新聞, 2020 年 9 月 9 日
https://www.japanmetaldaily.com/metal/2020/notsteel_news_20200909_1.html
- [5] 2019 年度 NEDO 次世代電池・水素成果報告会, NEDO
https://www.nedo.go.jp/events/report/ZZHY_00005.html

発表論文リスト

第 2 章

“Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test”

N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehara, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, Y. Otsuka, M. Inaba, *Electrocatal.* **9** (2018) 125-138.

第 3 章

“Electrochemical and Chemical Treatment Methods for Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst”

N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, *Electrochim. Acta* **244** (2017) 146-153.

第 4 章

“Electrochemical Properties and Single Cell Performance of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized by a Simple Direct Displacement Reaction”

Naoya Aoki, Hideo Inoue, Reiko Yoshiura, Yuya Hasegawa, Shunya Miyazaki, Ayono Suzuki, Hideo Daimon, Takayuki Doi, Minoru Inaba, Kotaro Higashi, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, (2020) 044513.

その他発表論文

“Durability Improvement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by Porous SiO₂ Coating”

Naoya Aoki, Hideo Inoue, Hisashi Kawasaki, Hideo Daimon, Takayuki Doi and Minoru Inaba, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, (2018) F373.

謝 辞

著者は、本研究を遂行するにあたり、終始熱心なご指導を賜りました同志社大学工学部 機能分子・生命化学科 稲葉稔教授、に厚く御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたりご助言をいただきました同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻 森 康維教授、産業技術総合研究所エネルギー・環境領域電池技術部門研究部門長 安田 和明博士に深く御礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、有益なご指摘、ご助言を賜りました土井貴之教授、橋之口道宏先生、春田正和先生、大門英夫先生に心より感謝いたします。とりわけ大門英夫先生には研究の遂行のみならず研究者としての心得に至るまでご指導いただき、厚く御礼申し上げます。X線吸収微細構造分析にご協力いただいた京都大学 内本善晴教授、電子顕微鏡観察にご協力いただいた東レリサーチセンター 稲本伸氏、大塚祐二氏、MEAでの発電試験にご協力いただいた山梨県産業技術センター 大丸明正氏、三上武史氏に厚く御礼申し上げます。日々の議論とさまざまな知見をいただきました電気化学研究室の皆様、特に大川貴志氏、池畑雄太氏、白井瑛氏、樋口峻也氏、松井祐貴氏、川崎久氏、野口優衣氏、長谷川佑哉氏、宮崎俊哉氏、鈴木彩乃氏、岸本祐子氏、吉浦玲子氏、戸田美和子氏に厚く御礼申し上げます。

さらに、石福金属興業株式会社の榎本裕司常務、亀ヶ谷洋一顧問、横田幸尚部長、松山聡次長、井上秀男上席研究員、西川健仁氏のご理解とご支援に感謝の意を表します。

最後に、妻の智美、息子の悠也、透也、玲也、および両親の利意と優子の理解と絶え間ない励まし、協力に心から感謝します。この論文は、かかわったみなさまの支援なしには決して完成できなかったでしょう。

青木 直也

2021年3月