

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：城石 英伸

2. 養成カリキュラム名：燃料電池用電極触媒に関する研究

3. 養成カリキュラムの達成状況

まず、新規触媒の開発及び混合触媒調整法についてであるが、現在も精力的に白金代替触媒ならびにメタノール耐性触媒開発に向け、新規触媒の探索を行っているところである。

次に、多電子反応解析の電気化学的評価法であるが、前期においてほぼ予定通りの成果を上げることができた。カリキュラムでは、このテーマは前期で終了であったが、更なる向上に向け現在も研究を行っている。

反応場の局在的活性化法について、当初計画していたヘテロポリ酸による活性の向上は残念ながらできなかったが、ある構造を有する有機化合物ならびにその有機化合物を配位子に持つ錯体を添加剤として用いることによって、白金触媒に反応選択性を持たせ、ダイレクトメタノール燃料電池のカソード極において、膜を透過してきたメタノールの酸化を抑制し選択的に酸素還元反応を起こさせることに道を開くことができた(現在特許出願中)。

本年度後期から開始した多電子反応解析の分光学的評価法であるが、現在主に上記添加剤のメカニズムの研究に用い、成果が得られつつある。

総合的に見ると、比較的順調にカリキュラムを達成していると考えている。

4. 成果

### a) 複数種の金属錯体を用いた役割分担触媒の構築

近年、小型のDMFCが携帯機器用電池として注目されている。カソード触媒としてはPtが用いられているが、クロスオーバーしたメタノールによってカソード電流の得られる電位がネガティブ方向にシフトするということが問題になっている。近年さまざまなメタノール耐性カソード触媒が報告され始めているが、実用化されるにはいたっていない。カリキュラムでは役割分担触媒を構築することによって高活性かつメタノール耐性を有する酸素還元触媒の開発を目指す。役割分担触媒を構築するためには、まず、おのおの役割部分について効率的な構造を研究する必要がある。本研究では、ヒドロキシ基で架橋された2つの銅金属構造が酸素還元活性中心として機能するかということの研究した。また、酸素還元反応に対するメタノールの影響を研究した。

1atm酸素下の電流-電位曲線を測定した結果、 $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4]$ の場合は0.45V (RHE)付近から酸素還元反応に由来するカソード電流の増大が見られ、0.15V (RHE)で拡散限界電流に到達した。カソード電流の得られる電位は錯体がない場合と比べ大幅に正方向にシフトしており、 $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4]$ 錯体が酸素還元能を有することが明らかとなった。拡散限界電流が得られる電位領域で、4電子還元の場合は約92%であり、高い割合で4電子還元が進行することが示された。

1Mメタノール存在下においてもメタノール非存在下とほぼ同様の電位からカソード電流が増大した。また、拡散限界電流はメタノールが存在しない場合の約95%となり、この錯体がメタノールの影響を受けずに酸素還元反応を触媒することが明らかとなった。

$[\text{Cu}_2(\text{phen})_4]$ 錯体存在下では、 $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4]$ 錯体存在下より多少ポジティブ側から酸素還元由来するカソード電流の増大が見られた。しかしながら、拡散限界電流の値は $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4]$ のそれと比較して15%ほど低くなった。また、4電子還元の場合は $[\text{Cu}(\text{phen})_4]$ 錯体存在下では、80%と低くなった。酸素還元反応が配位子に依存するという結果は、銅二核錯体においても、銅単核錯体と同様、酸素還元反応が内圏機構で進行するというこ

とを示唆している。なぜなら、phen配位子とbpy配位子のサイズはほぼ同一であり、外圏機構であれば、その差は生じにくいと考えられるからである。メカニズムは現在検討中であるが、ひとつの可能性として、phen配位子はピリジンが2重結合で平面的に架橋された構造をしており、bpy配位子に比べリジッドであるといえる。これが、酸素還元反応に影響を与えている可能性が考えられる。

## b) 多電子反応解析の電気化学的評価法

### 1. 最適化定常状態ボルタモグラム法(フィードバック型電位ステップ法)の開発

触媒活性を解析するためには、従来、一定速度で電位を走引する方法が用いられてきた。この方法では電気二重層の充電容量や表面反応などの影響を受けてしまうため、非常に遅い走引速度にしなければ正確な酸素還元触媒活性を評価することはできなかった。しかしながら、この方法では1回の測定に非常に時間がかかってしまうので、触媒のスクリーニングには用いにくい、ならびに触媒の経時変化を追うことができないという欠点があった。

そこで、本研究では、従来行われてきた定常状態ボルタモグラム法を改良し、高速で正確な触媒評価の確立を目指した。

まず、従来用いられているPtがどのぐらいの時間で定常状態になるのか研究した。電位を0.1Vずつマイナス側に電位をステップさせて電流値の経時変化を測定した結果、0.5V (SCE)へのステップ以外では、電位ステップ直後に電気二重層へ充電がおり、ほぼ1秒以内に電流値が収束したが、0.5V(SCE)へのステップでは電流値が収束するまでに約30秒かかった。0.5V(SCE)周辺では酸素還元反応が起こりはじめるとともにPt表面の吸着酸素の脱離をとまなう金属原子の還元反応がおこっており、これらの反応が定常状態に達するのに時間がかかるためであると考えられる。

これらを考慮して、「最適化定常状態ボルタモグラム」測定モジュールを作成した。測定高速化のために、2つの方法を用いた。ひとつは一定時間ずつ電流値をサンプリングし、直前の測定値との差が設定値以下なら収束とみなし次を測定するという方法であり、もう一つは、収束点同士を比較し、設定値以下なら電位ステップ量を増やし、設定値以上なら電位ステップ量を減らすという方法である。

この測定モジュールを用いて測定した結果、最適化定常状態ボルタメトリでは1 mV s<sup>-1</sup>でスキャンした場合の約5分の1の時間で測定が終了した。Tafel Plotによる解析を行った結果、最適化定常状態ボルタメトリではTafel Plotの傾きはほぼ1 mV s<sup>-1</sup>で走引したときと等しく、約51 mV dec<sup>-1</sup>となった。また、完全に電気二重層の充電に伴う電流を除外することができた。1 mVs<sup>-1</sup>での走引でも電気二重層の充電に伴う電流を完全には除外できなかったため、定常状態ボルタメトリは1mVs<sup>-1</sup>で電位走引する場合に比べ測定時間も圧倒的に短く、測定精度もよい方法であるといえる。

### 2. Pt上の酸素還元解析のための回転ディスク電極測定シミュレータの作成

近年、コンピュータの高速化・大容量化に伴い、パソコンレベルでもシミュレーションや高度な数値解析を行うことができるようになってきた。特に、解析解が得られない非平衡状態の実験データ解析には、これらは非常に有用なツールである。本研究では、燃料電池に広く用いられている白金触媒をターゲットにし、計算負荷の少ない方法で、高分子膜やMEAなどの電気化学的実験データを解析する際に有効な回転リングディスク電極測定シミュレータを作成した。

作用極には、Pt ディスク電極(6 mm φ)または、Pt/XC72R (Electrochem)分散 Nafion 被覆グラッシーカーボンディスク電極(6 mm φ)を用いた。電気化学測定は、参照極には SCE を、対極には Pt 線を用い、参照極からの塩素の侵入を防ぐため2室式セルを用いて行った。測定前に 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で 0V から 1.5V の間で繰り返し電位掃引することにより、電極のクリーニングを行った。

シミュレータは Visual Basic Ver. 6 (SP5)を用いて作成した。また、数値計算には Crank-Nicolson 法を、実験値とのフィッティングには Gauss-Newton 法を用いた。

Pt 上の酸素還元反応は、D.B. Sepa らによって詳細に研究されている。それによると、酸素還元機構は電位に依存し、Tafel 勾配が高電位側では 60mV に、低電位側では 120mV になる。これは、Pt 表面への酸素種の吸脱着反応機構が電位に依存するためであるといわれている。Pt disk 電極の場合、表面反応を組み込んでも計算量はほとんど変化しないが、MEA の場合は計算量が倍になる。Gauss-Newton 法などの非線形最小二乗法を用いて実験値とシミュレーションをフィッティングさせる場合、1つのフィッティングに 100 回程度サイクルする必要があるため、シミュレートする系が大きくなると計算量の増大は深刻な問題となる。解析の用途に

よっては、電流値ならびに酸素濃度分布を計算できればいい場合が多いので、計算量を減らすために次のように仮定を立て、電流-電位曲線が再現できるか試みた。

仮定 A: 高電位側の律速過程の中間体と低電位側の律速過程の中間体の間に熱力学的な平衡関係が成り立つ。

このような仮定を含む回転ディスクシミュレータを作成し、Pt disk 電極の酸素還元反応の分極曲線を実験値とフィッティングさせた結果、仮定 A を用いた計算では Butler-Volmer 式だけの場合に比べてよく実験値を再現し、この仮定が分極曲線の再現に有効であることが示唆された。

### c) 反応場の局在的活性化法

近年の携帯機器の消費電力増大に伴い、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)への実用化への期待は高まっている。しかしながら DMFC を実用化するためには、まだいくつかの難しい問題がある。そのひとつはメタノールのクロスオーバーの問題である。メタノールのクロスオーバーによって、カソード極では酸素還元とメタノールの酸化反応が競争的に起こり、結果として起電力の著しい低下と燃料効率の低下という深刻な問題をもたらす。DMFC 実用化のためには、装置単位体積あたりのエネルギー密度を向上させるために高濃度のメタノールを使わなければならない、メタノールクロスオーバーの問題は非常に深刻である。従来新規電解質膜の開発とメタノール参加に不活性な酸素還元触媒の開発によってこれらを乗り越える研究がなされてきた。

本研究では第 3 の方法として、メタノール存在下の硫酸水溶液中において低濃度のある構造を有する有機化合物やその錯体を添加剤として添加することによって、Pt 上で著しくメタノール酸化反応が抑制され、よりポジティブ側からカソード電流が得られることが明らかにした。

特定の構造を有する有機化合物およびその錯体を添加剤として用いた。電気化学測定は、Pt ディスク電極(直径 6 mm)を作用極に、SCE を参照極に、Pt 線を対極に用いて参照極からの塩素の侵入を防ぐために 2 室式セルを用いて行われた。クリーニングは測定前に 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で 0V から 1.5V まで電位掃引することにより行った。

種々のメタノール濃度、添加剤無添加時の 1atm 酸素下における分極曲線を測定した結果、カソード電流が得られる電位は 0.207V (0.1M MeOH)ならびに 0.295V (1M MeOH)ネガティブシフトし、メタノールの影響を強く受けることが示唆された。また、拡散限界電流値はそれぞれ 98.4% (0.1M MeOH)ならびに 93.1%(1M MeOH)に減少した。

添加剤共存下、1atm 酸素下における分極曲線を測定したところ、メタノール非存在下において 0.034 V ポジティブシフトした。これは、添加剤を添加することによって Pt の酸化皮膜の生成が抑えられたためであると考えられる。メタノール存在下では、分極曲線は未添加のものに比べ 0.167 V(0.1M メタノール)ならびに 0.133 V(1M メタノール)ポジティブ側からカソード電流値が立ち上がった。これにより、Pt 上でメタノール酸化反応が抑制され、結果として酸素還元反応が選択的に進行することが示された。

### d) 多電子反応解析の分光学的評価法

前述の添加剤によって、メタノール酸化が抑制されるメカニズムについて、表面増強赤外分光法(SEIRA)によって研究を行った。表面増強赤外分光法とは、シリコン上に白金薄膜を形成し、背面から赤外光を照射することにより、水の吸収に妨げられることなく表面反応の赤外測定ができるというものである。

スペクトル測定の結果、メタノール添加によって生成したリニアCOならびにブリッジCOのピークが添加剤を添加することによってそれぞれ0.19倍、0.3倍に減少した。これより、添加剤は表面に生成したメタノールを追い出すことが明らかになった。この研究は始まったばかりであり、今後詳細に研究していきたいと考えている。

## 5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済, または査読済を対象。)

“Open-source Electrochemical Measurement System Equipped with Macro Language for Successive Measurement”

Hidehiko Shiroishi and Tatsuhiko Okada, *J. Comput Chem. Jpn.*, in press.

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

混合原子価錯体を用いた酸素還元反応の研究(2)

城石 英伸, 岡田 達弘, 電気化学会創立70周年記念大会(2N05), 2003年4月2日

混合原子価錯体を用いた酸素還元反応の研究(3)

城石 英伸, 岡田 達弘, 2003年(秋)電気化学秋季大会(2A03), 2003年9月12日

メタノール存在下 Pt 上の酸素還元反応に対する添加剤の効果

城石 英伸, 綾戸 勇輔, 国松 敬二, 岡田 達弘, 電気化学会第 71 回大会(1O21), 2004年3月24日

Pt 上の酸素還元解析のための回転ディスク電極測定シミュレータの作成

城石 英伸, 岡田 達弘, 電気化学会第 71 回大会(3L24), 2004年3月26日

(3) 特許等の出願件数

1 件