

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	硫酸酸性溶液中における白金およびルテニウムの溶解機構
Title(English)	Dissolution Mechanism of Platinum and Ruthenium in Sulfuric Acid Solution
著者(和文)	菅原優
Author(English)	yuu sugawara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8157号, 授与年月日:2010年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方篤 准,水流 徹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8157号, Conferred date:2010/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:.
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

硫酸酸性溶液中における 白金およびルテニウムの溶解機構

指導教員

西方 篤 准教授

水流 徹 教授

東京工業大学

大学院理工学研究科 材料工学専攻

菅原 優

目次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 燃料電池の原理と特徴	5
1.3 固体高分子形燃料電池	8
1.3.1 固体高分子形燃料電池の構造と特徴	8
1.3.2 固体高分子形燃料電池の課題	10
1.3.3 白金触媒とその劣化	13
1.3.3.1 白金触媒の形状と性質	13
1.3.3.2 これまでの白金触媒の劣化に関する研究	17
1.3.3.3 低白金化への取り組み	22
1.3.4 白金ルテニウム触媒とその劣化	23
1.4 本論分の目的	25
1.5 本論分の構成	25
参考文献	27
第2章 硫酸酸性環境における白金の電気化学的挙動	32
2.1 緒言	32
2.2 電気化学水晶振動子マイクロバランス法	32
2.3 直流めっきによる白金電極の作製	35
2.3.1 めっき条件	35
2.3.2 めっき時の電流とEQCM 挙動	36
2.3.3 白金電極の形状	39
2.4 EQCM 法による白金電極の電気化学的挙動の解析	43
2.4.1 実験方法	43
2.4.2 白金のサイクリックボルタモグラムと電気化学的活性面積	45
2.4.3 白金の CV 測定におけるEQCM 応答	49
2.4.4 定電位分極測定におけるEQCM 応答	51
2.5 ICP-MS による溶解白金イオンの検出	53
2.5.1 現在までに報告された白金溶解の定量方法	53
2.5.2 ICP-MS による溶解白金イオンの検出	55

2.5.3 電気化学的前処理の検討	56
2.6 結言	57
参考文献	60
第3章 硫酸酸性環境におけるルテニウムの電気化学挙動と溶解	63
3.1 緒言	63
3.2 実験方法	64
3.2.1 ルテニウム電極の作製	64
3.2.2 ルテニウム電極の表面積の評価	64
3.2.3 EQCM 法によるルテニウムの電気化学測定	66
3.2.4 電位サイクル下におけるルテニウムの溶解	68
3.3 実験結果と考察	68
3.3.1 ルテニウムのサイクリックボルタモグラムとその EQCM 応答	68
3.3.2 定電位分極測定におけるルテニウムの EQCM 応答	70
3.3.3 電位サイクル下におけるルテニウムの溶解	76
3.3.4 浸漬試験によるルテニウムの溶解の検証	76
3.4 結言	82
参考文献	84
第4章 硫酸酸性環境における白金の溶解に及ぼす環境因子の影響	86
4.1 緒言	86
4.2 電位サイクル下における白金の溶解	88
4.2.1 はじめに	88
4.2.2 実験方法	89
4.2.3 電位サイクル下の白金の溶解量に及ぼす電位範囲の影響	91
4.2.4 電位サイクル下の白金の溶解量に及ぼす電位走査速度の影響	97
4.3 定電位分極下における白金の溶解	104
4.3.1 はじめに	104
4.3.2 実験方法	104
4.3.3 24 時間の定電位下における白金の溶解	105
4.3.4 繰り返し電位ステップ下における白金の溶解	109
4.3.5 電位サイクルと定電位による溶解挙動の違い	112

4.4 白金の溶解に及ぼすアニオンの影響	112
4.4.1 はじめに	112
4.4.2 実験方法	114
4.4.3 電位サイクル下での白金の溶解に及ぼす硫酸イオンの影響	116
4.4.4 電位サイクル下での白金の溶解に及ぼす塩化物イオンの影響	122
4.5 結言	126
参考文献	130
第 5 章 チャンネルフロー二重電極法による電位サイクル下での白金の溶解の検討	133
5.1 緒言	133
5.2 チャンネルフロー二重電極法	135
5.3 チャンネルフロー二重電極法を用いた白金の溶解量の in-situ 定量	140
5.3.1 実験方法	140
5.3.2 実験結果と考察	141
5.4 チャンネルフロー二重電極法と EPMA の併用による白金の溶解電位の決定	143
5.4.1 実験方法	143
5.4.2 実験結果と考察	146
5.5 結言	149
参考文献	150
第 6 章 電気化学活性面積の変化と溶解の関係	152
6.1 緒言	152
6.2 実験方法	155
6.3 実験結果と考察	155
6.3.1 電位サイクルによる電気学活性面積(ECA)の減少	155
6.3.2 白金微粒子の溶解と表面積の変化	160
6.4 結言	167
参考文献	168

第7章 硫酸酸性環境中における白金の溶解機構	169
7.1 緒言	169
7.2 Pt-O 形成機構	169
7.2.1 白金の酸化と水の酸化	169
7.2.2 Place-Exchange メカニズム	170
7.2.3 Place-Exchange メカニズムが溶解に与える影響	172
7.2.4 電位サイクル下と定電位下の溶解機構への Pt-O 形成機構の影響	174
7.3 電位サイクル下での白金の溶解機構	175
7.4 定電位下での白金の溶解機構	183
7.5 結言	189
参考文献	190
第8章 総括	191

謝辞

第 1 章

緒論

第1章 緒論

1.1 はじめに

20世紀後半より、地球温暖化問題が大きな関心を集めている。国連の下部組織である、気候変動に関する政府間パネル(IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change)によれば、Fig. 1.1.1 に示すように現在 100 年あたり 0.74°C の速度で温暖化が起きており、その速度は近年になればなるほど加速している¹⁾。この温暖化に起因する海面の上昇や海水の pH の低下も確認され、熱波や豪雨などの異常気象も温暖化によってその頻度を高めており、人類や生態系への悪影響が懸念されている。

この温暖化の原因は、人間活動による二酸化炭素(CO_2)などの温室効果ガスである可能性が高いと指摘されている¹⁾。実際に 1970 年から 2004 年にかけて CO_2 排出量は約 80%増加しており、2005 年の CO_2 濃度 379ppm は産業革命以前の自然変動の範囲である 180–300ppm を大きく上回る¹⁾。この CO_2 の増加は主に化石燃料の使用が原因であり、このままエネルギー源を化石燃料に依存する社会が続いた場合、2100 年の平均気温が約 4°C 上昇すると予測されており、大規模な排出量の削減が必要である。IPCC の第 4 次評価報告書は、温室効果ガス濃度を 445–490ppm に保つことができれば温暖化を $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$ 程度に抑えることができ、そのためには 2050 年までに世界全体の排出量を半減以下にすることが必要と述べている¹⁾。このため 2008 年 7 月に行われた G8 北海道洞爺湖サミット首脳宣言において、2050 年までに世界全体の排出量を半減以下にすることが、世界全体の目標として盛り込まれた。また 2009 年 9 月に国連本部で開かれた気候変動首脳会合においては、日本の温室効果ガスの排出を 2020 年までに 1990 年比で 25%削減することを鳩山首相が表明した。技術先進国である日本にとってこれらの高い目標は、環境技術において世界のリーダーとなるチャンスではあるが、現実的には非常に厳しく早急な技術革新が要求されている。

この大幅な温室効果ガスの削減には、脱化石燃料による低炭素社会の実現が不可欠である。Figure 1.1.2 に日本の部門別 CO_2 排出量の推移を示す²⁾。2008 年の CO_2 排出の約 95%が燃料の燃焼に伴って行われており、その 36%をエネルギー転換部門からの排出が占めていた。その上電力需要の増大により、エネルギー転換部門からの排出は 1990 年以降増加しており、全体の排出量増加の主要因となっている。我が国では、Fig. 1.1.3 に示すように、一次エネルギーの大部分を石油、石炭、天然ガスといった化石燃料から得ており、化石燃料消費の抑制が CO_2 排出の大幅な抑制に貢献できる³⁾。また近年の中国やインドの経済発展に伴うエネルギー需要の増大により、化石

0°C、0mmは1961–1990年の平均値を示している。

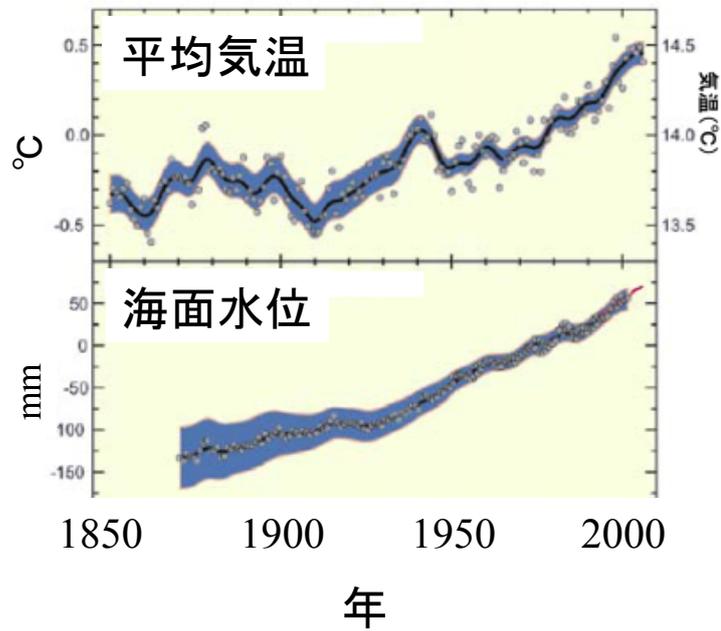


Fig. 1.1.1 Observed changes in global average surface temperature and sea level¹⁾.

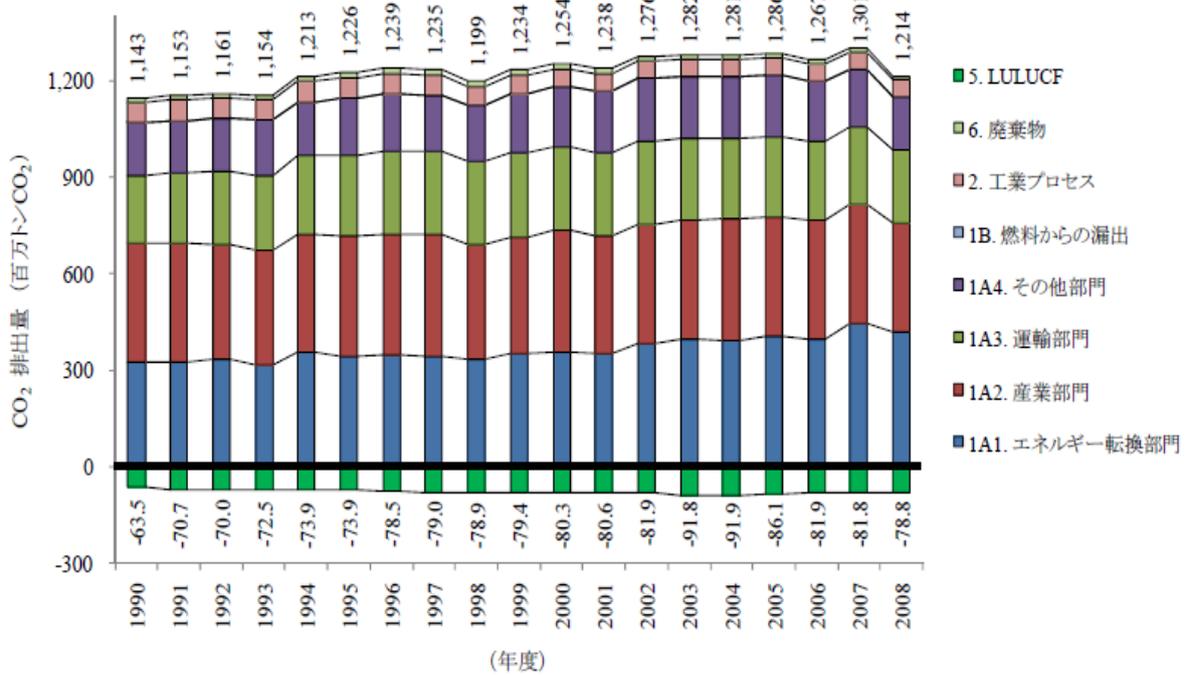


Fig. 1.1.2 Change of sectoral CO₂ emissions in Japan²⁾.

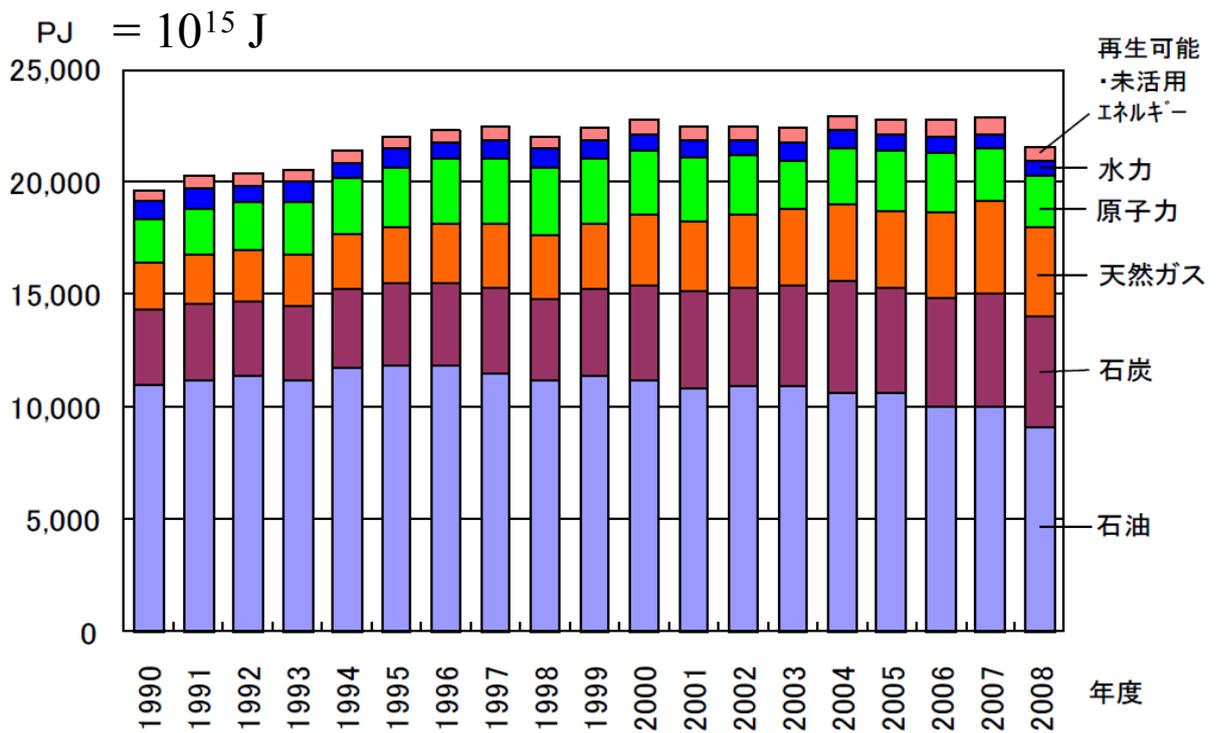


Fig. 1.1.3 Change of primary energy supplies in Japan³⁾.

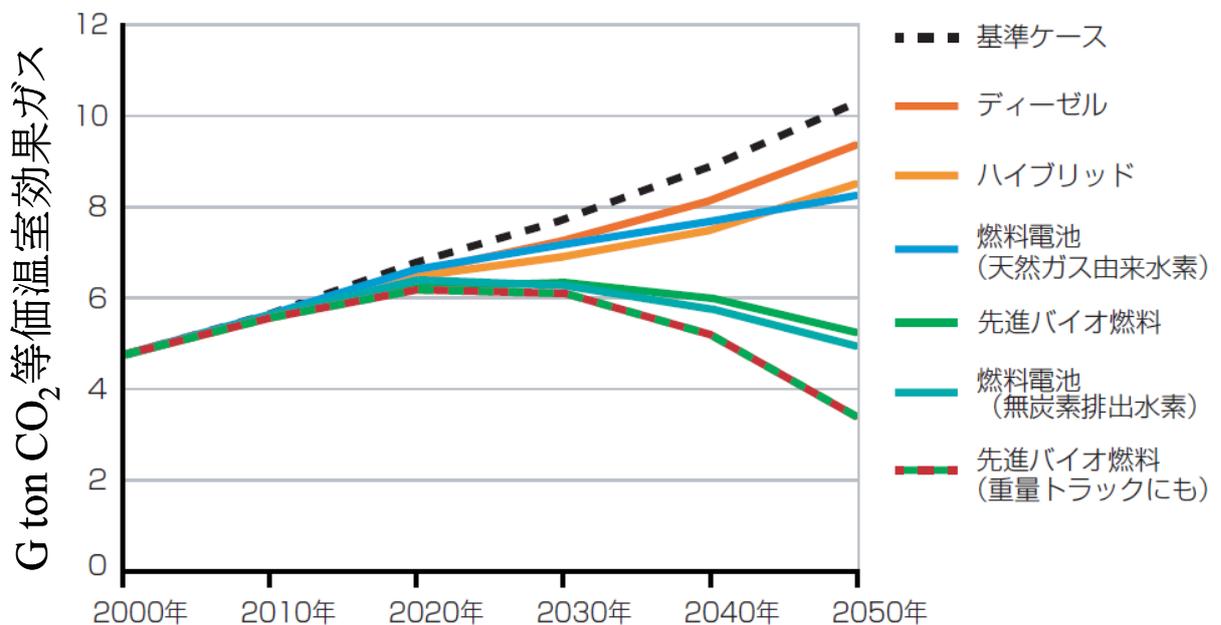


Fig. 1.1.4 Hypothetical potential of individual technologies to lower road transport well-to-wheels CO₂ emissions⁵⁾.

燃料の価格は高騰し、枯渇の問題も懸念されており、徐々に化石燃料への依存から脱却していく必要がある。しかしながら、Fig. 1.1.3 に示すように、水力発電や再生可能なエネルギー（太陽光発電や風力発電など）の割合は非常に低く、全一次エネルギー供給に対して大きな割合を占めるためには解決すべき課題が多い。原子力発電も低コスト、低炭素ではあるが、放射性廃棄物の処理問題を抱え、新たな発電所の建設には莫大な建設コストと住民の理解が必要であり、今後急激に供給を増大させることは困難である。

このような背景から、水素を燃料として用いる水素エネルギー社会への関心が高まっている。水素は炭化水素系ガスの改質によって容易に得られるだけでなく、海水の電気分解によっても得られるため枯渇の心配がない。またバイオマス等と比べエネルギー密度が高いため、貯蔵や輸送に適している。何よりも消費すると残るのは水だけであるため、CO₂だけでなく大気汚染物質である SO_x や NO_x を排出しない。このことから、低炭素社会実現において水素は究極の燃料であると言える。将来的には原子力、水力、太陽光発電などによって得られたエネルギーを水素に変換して貯蔵し、それを消費するというエネルギーパスが理想的である。

この水素の化学エネルギーを電気エネルギーに変える際のエネルギー変換デバイスとして、燃料電池が使用されている。2009年5月に世界に先駆けて、東京ガスなどが参加する FCA(燃料電池普及促進協会)は、家庭用燃料電池コージェネレーションシステム「ENE・FARM」の販売を開始した。この家庭用燃料電池は燃料電池の高い効率に加え、発電所からの送電ロスがないため高いエネルギー利用率を持ち、発電によって得られる熱を利用できるため、従来の火力発電と給湯器の使用と比べ CO₂ の排出を 45%抑えることができる⁴⁾。また燃料電池を動力源とする燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)の研究が自動車会社により進められている。Figure 1.1.2 によれば、CO₂ 排出の約 20%を運輸部門が占め、運輸部門における約 90%が自動車による排出であるため、自動車における化石燃料からの脱却は CO₂ の削減に大きく貢献できる。Figure 1.1.4 に自動車における各技術が可能な限り 100%に近い普及率となった場合、CO₂ 排出量に与える影響を示す⁵⁾。この結果からディーゼル車やハイブリッド車の導入による CO₂ 排出の削減だけでは、自動車需要の増加に伴う CO₂ 排出の増加に対応できないことが分かる。一方でカーボンニュートラルな水素を使用した FCV の導入により、CO₂ 排出量は減少に転じており、FCV の普及に大きな期待が寄せられている⁵⁾。現在、JHFC(水素・燃料電池実証プロジェクト)を中心として、水素ステーションなどインフラストラクチャーの整備が行われ、リースという形で 6 社の FCV が限定的に市場に導入さ

れている。

しかし、家庭用燃料電池やFCVはその動力源である燃料電池のコスト、耐久性の問題により普及の遅れが懸念されている。家庭用燃料電池は2010年現在、販売価格350万円の4割を国からの補助金が占めており、コストパフォーマンスの向上なしに今後の普及は難しい。耐久性に関しても、最近の研究から40,000時間の燃料電池スタックの耐久性を見通すことができているが、これは7-8年程度の稼働年数に過ぎず、将来的にはさらに長い時間の耐久性が求められている⁶⁾。一方FCVは深刻であり、1億円程度のコストを1/100に抑える必要がある。さらに自動車は数万回にも及ぶ起動停止や負荷変動を経験する厳しい作動環境の中、5,000時間以上の運転寿命と20万kmの走行達成が求められ、燃料電池の性能劣化は避けられず、高耐久化が依然として大きな問題となっている⁷⁾。

以上から、温室効果ガスの削減に向けた低炭素社会の実現には燃料電池の導入が望ましく、その普及には低コスト化、高耐久化が不可欠である。特に高耐久化の実現は低コスト化への指針を与えるため、最も重要な課題である。そこで本章では、燃料電池の原理・特徴に触れ、燃料電池の劣化、特に燃料電池システムの中で最もコストがかかる白金触媒の劣化に関するこれまでの知見をまとめる。最後に本研究の目的、および構成について示す。

1.2 燃料電池の原理と特徴

電池は化学エネルギーを直接電気的工作に変換する装置であり、一次電池、二次電池(蓄電池)、燃料電池等に分類される。一次電池、二次電池は酸化体、還元体はその電池内に存在するが、負極の活物質として燃料を用いてその燃焼反応を電気化学的に行い、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置を燃料電池という。そのため、原理的には燃料を供給し続ける限り発電を続けることができる。燃料電池にはヒドラジン(N_2H_4)を燃料とするヒドラジン燃料電池や、メタノール(CH_3OH)を燃料とするメタノール燃料電池などの種類があるが、本論文では水素を燃料とする水素-酸素燃料電池を燃料電池と呼ぶことにする。

燃料電池の歴史は古く、1839年にウィリアム・グローブ卿によって初めて実証されたが、そこから長年にわたり実用化への研究は行われなかった。1930年代に宇宙開発の場において研究が再開され、1965年にNASAの有人宇宙船「ジェミニ5号」に燃料電池が初めて搭載され実用化を果たした。

前述の通り、燃料電池の最大のメリットの一つは生成物が水だけであり、地球環境に

負荷を与えないことである。Figure 1.2.1 に各種燃料電池の模式図を示す⁸⁾。例として固体高分子形燃料電池 (PEFC: polymer electrolyte fuel cell) を考えると、負極ではアノード反応として供給された水の酸化反応(式 1.1) が起こる。



生成したプロトンは水分子と配位結合して電解質中を正極側へ泳動する。また電子も外部回路を経て、正極に到達する。この 2 つと正極に酸化剤として導入された酸素が反応し、水が生成する。(式 1.2)



よって全反応は式 1.3 で示される水の分解の逆反応となる。



このため、基本的に発電時には CO_2 や大気汚染物質である SO_x や NO_x を排出しない。しかし現時点では水素の製造の際に CO_2 を排出しており、カーボンニュートラルな水素の製造システムの構築が望まれる。Figure 1.2.1 には計 5 種類の燃料電池における燃料と使用温度が示されているが、基本的にすべての燃料電池において全反応は式 1.3 に示される反応であり、電解質の違いによりイオン伝導種が異なっている。

また燃料電池のメリットとして発電効率の高さも挙げられる。燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することが可能なため、カルノーサイクルの制限を受ける従来の火力発電などの熱機関と比べ、エネルギーの損失を少なくすることができる。25°C における発電効率 η は式 1.3 における標準ギブズエネルギー変化 ΔG^0 (-237.13kJmol^{-1}) と標準エンタルピー ΔH^0 (-285.83kJmol^{-1}) を用いて式 1.4 のように示せる。

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-237.13}{-285.83} = 0.83 \quad (1.4)$$

この式より燃料電池の理論発電効率が、火力発電所の理論効率約 60% を大きく上回っていることが明らかである。また燃料電池の理論起電力 E^0 は以下の式 1.5 で表すことができ、反応次数 n を 2 とすると 1.23V となる。

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.5)$$

ここで F はファラデー定数 (96485C mol^{-1}) である。

他にも燃料電池には、発電の際に生じる排熱を利用する「コージェネレーションシステム」の構築が容易であること、発電の際に騒音や振動が発生しないことなど多くのメ

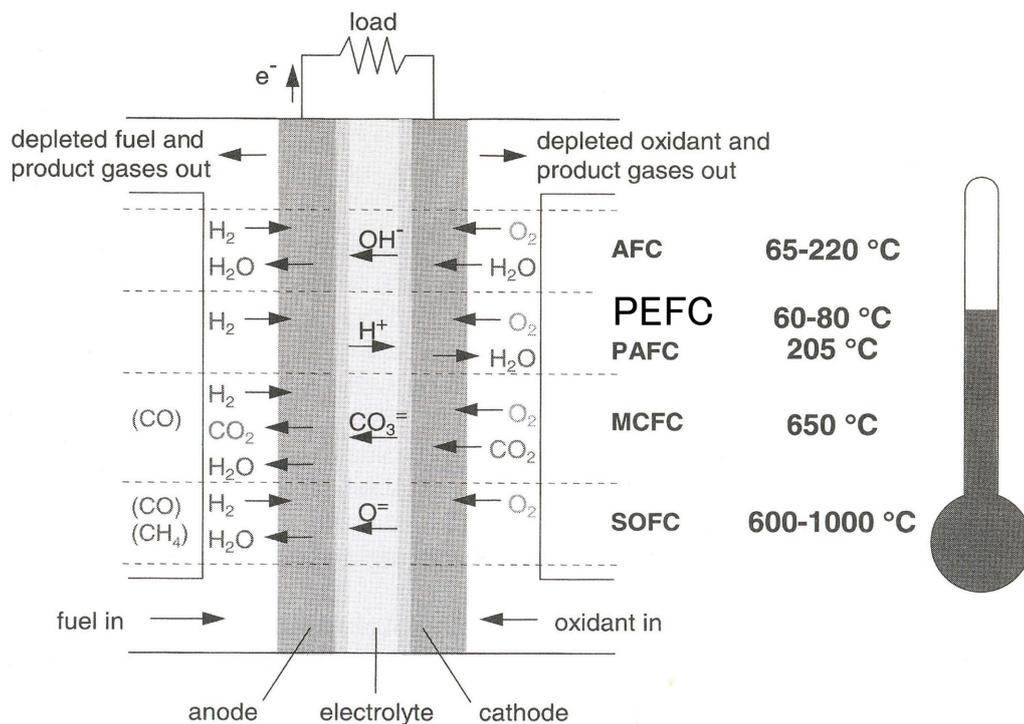


Fig. 1.2.1 Types of fuel cells, their reactions and operating temperatures⁸⁾.

Table 1.2.1 Character of five types of fuel cells⁹⁾.

	アルカリ形 (AFC)	溶融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)	リン酸形 (PAFC)	固体高分子形 (PEFC)
電解質	KOHaq	Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	H ₃ PO ₄	高分子膜
燃料	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂	H ₂
酸化剤	O ₂	O ₂	Air	O ₂ , Air	O ₂ , Air
運転温度	室温-240°C	600-700°C	700-1000°C	160-220°C	室温-100°C
電極触媒	Ni酸化物等	不要	不要	Pt	Pt
イオン電導種	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺	H ⁺
発電効率	50-60%	45-60%	50-65%	35-50%	35-50%
用途	スペースシャトル	定置発電 大規模発電	定置発電 大規模発電	定置発電 大規模発電	家庭用電源 携帯機器 自動車

リットがある。

Figure 1.2.1 の 5 種類の燃料電池の特徴を Table 1.2.1 に示す⁹⁾。燃料電池にはアルカリ形燃料電池 (AFC: alkaline fuel cell)、熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC: molten carbonate fuel cell)、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: solid oxide fuel cell)、リン酸形燃料電池 (PAFC: phosphoric acid fuel cell)、PEFC の 5 種類があり、使用される電解質の違いによりイオン伝導種や運転温度が異なっている。AFC はスペースシャトルなどの宇宙開発の分野で、PAFC は工場やビルなどのコージェネレーションシステムが富士電機等から販売され、実用化を果たしている。MCFC や SOFC も高い作動温度ゆえに材料の耐久性に問題を抱えるが、火力発電の代替として実証段階に入っている。しかし前述の家庭用燃料電池や FCV の動力源には安全面から比較的低い作動温度が要求されるため、PAFC、MCFC、SOFC は適していない。また AFC も腐食性の低いアルカリ環境のため安価な触媒を使用できるが、CO₂ 存在下では電解質が容易に劣化してしまうため、高純度の水素、酸素が不可欠であり、今のところ特殊環境のみの使用に限定される。この観点から、常温から 100℃程度の温度範囲で使用できる PEFC に家庭用燃料電池や FCV の動力源として近年注目が集まっている。

1.3 固体高分子形燃料電池

1.3.1 固体高分子形燃料電池の構造と特徴

Figure 1.3.1 に PEFC の単セルの模式図を示す。PEFC は電解質である固体高分子膜を電極触媒、ガス拡散層 (GDL)、セパレータで挟んで単セルを形成している。このとき、高分子膜と塗布した触媒層を合わせて CCM (catalyst-coated membrane) と呼び、さらに 2 枚の GDL で挟み込んだものを膜電極接合体 (MEA: membrane electrode assembly) と呼ぶ。これら単セルを直列に並べスタックを形成し、FCV や家庭用燃料電池に十分な大きさの電圧を得ている。2005 年当時、FCV 用 (80–100kW) にはセル面積が 500–1,500cm² の単セルが 250–400 個、家庭用電源にはセル面積が 200cm² 前後の単セルが 60–90 個程度必要となっている¹⁰⁾。

高分子膜にはパーフルオロスルホン酸膜の一つであるデュポン社のナフィオンが広く使用されている。Figure 1.3.2 にナフィオンの分子構造を示す⁸⁾。ナフィオンは化学的、機械的安定性が優れ、高いプロトン伝導性を持つ。PAFC の電解質であるリン酸と異なり、ナフィオンは低温でも高いプロトン伝導性を保てることで、PEFC の低温作動を可能にしている。電極触媒としてカーボン上にアノード側には白金ルテニウム微粒子、カソード側には白金微粒子が担持されたものが用いられている。触媒の詳しい構造に関

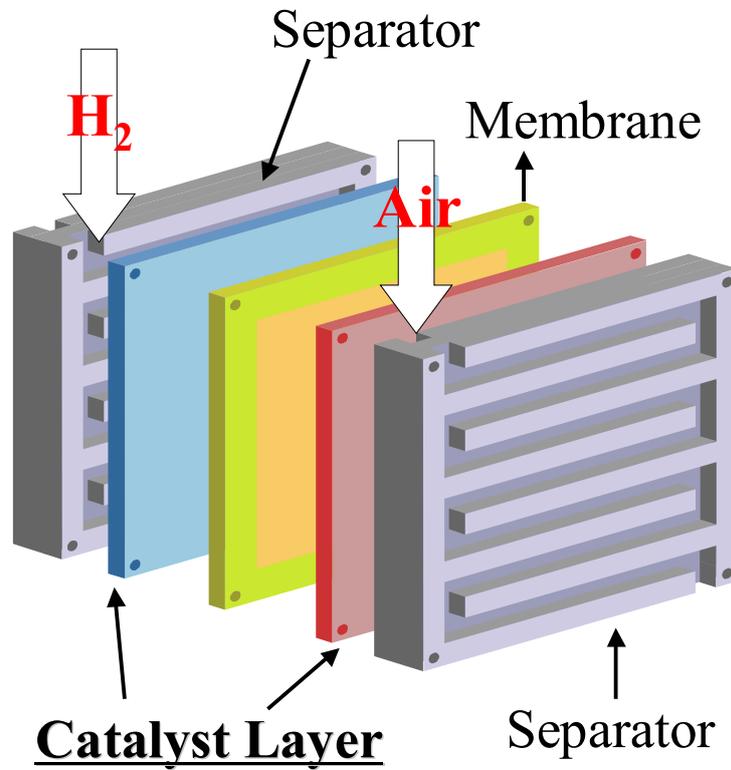


Fig. 1.3.1 Schematic of Polymer Electrolyte Fuel Cell.

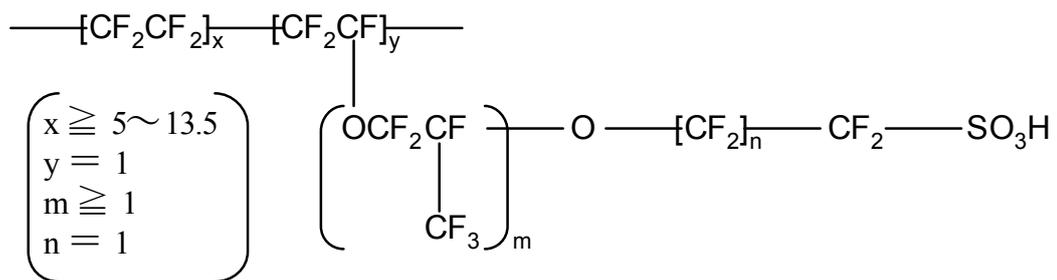


Fig. 1.3.2 Molecular structure of Nafion membrane⁸⁾.

しては後述する。GDLには供給されるガスや生成した水の流路がスムーズに確保されることが求められるため、撥水性を有した多孔質な構造が必要である。現在は PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) で撥水処理が施されたカーボンペーパーが主に使用されている。また FCV ではより撥水性を上げるため、触媒層と GDL の間に、カーボンブラックと撥水化のための PTFE を混合したマイクロ孔を有する MPL (micro porous layer) を塗布している¹¹⁾。セパレータはガスや水の流路、集電体として、ガス不透過性、良電気伝導性、高強度、耐食性等が求められる。家庭用燃料電池では主にカーボンセパレータが使用されているが、FCV を中心にコスト、加工性、強度の観点から金属セパレータが導入されている。

他の燃料電池と比べ低温で使用できる PEFC は、起動時間が短いため電源を頻繁に ON-OFF することが可能である。また触媒微粒子を高分散担持した電極触媒を使用しているため、非常に高い出力密度を得ることができる。このようなメリットから家庭用燃料電池や FCV の動力源として期待されているが、同時に深刻な問題も多数抱えている。

1.3.2 固体高分子形燃料電池の課題

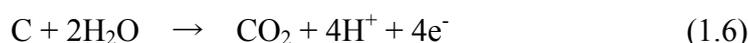
PEFC の課題は主に低コスト化と耐久性の向上、発電性能の向上である¹²⁾。

特に PEFC の普及に向け、最も重要な課題は耐久性である。Figure 1.3.3 に燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) によってまとめられた、FCV において推定される MEA 劣化マップを示す¹³⁾。Figure 1.3.3 から FCV の走行モードにおいて、主に電極触媒と高分子膜の劣化が懸念されている。

触媒の劣化は大きく分けて 3 種類ある。

1 つはカソード側の白金微粒子の劣化である。この白金微粒子の劣化現象には、白金の溶解を起点とする白金微粒子の粗大化や白金バンドの形成、白金微粒子の凝集による粗大化が報告されている¹⁴⁾。詳しくは 1.3.3 に述べる。

2 つ目はカーボン担体の腐食劣化による表面積の低下である。カーボン担体が腐食し、白金粒子の凝集や脱離が起こる¹⁵⁾。カーボンは PEFC 環境において非常に安定であると考えられている。式 1.6 の平衡電位は 0.207V であり¹⁶⁾、平衡論的には不安定であるが、その酸化速度が非常に遅く、1.3V 以上まで CO₂ 発生が見られないためである¹⁷⁾。



しかし、PEFC の起動時に燃料が不足しアノードのガス出口側に空気が存在すると、カ



Fig. 1.3.3 Possible MEA degradation map for FCV¹³⁾.

ソード側の電位が 1.5V 程度まで上昇する、逆電流メカニズムが報告されている¹⁸⁾。この場合、カーボンが酸化し著しく劣化する可能性がある。また最近では原子間力顕微鏡 (AFM) などを用いた高配向性熱分解黒鉛 (HOPG: highly oriented pyrolytic graphite) の劣化試験から、1.0V 以下でも HOPG の劣化が確認されている^{17),19)}。また白金の存在下ではカーボンの酸化が加速することも確認され、担体の安定性の向上が求められている²⁰⁾⁻²²⁾。

3つ目は空気に含まれる微量成分による白金触媒の被毒である。FCV だけでなく家庭用燃料電池でも、酸化剤として空気が導入されるため、大気中の不純物が PEFC に侵入する。このとき、海浜環境で混入する塩化物イオンや大気汚染物質である二酸化硫黄、温泉地での硫化水素が PEFC のカソード環境において白金表面に強く吸着するため、触媒の活性を低下させる²³⁾⁻²⁵⁾。またアノード側では改質によって得られた水素に含まれる CO による白金の被毒が起こる⁸⁾。そのためアノード触媒には CO 耐性のある白金ルテニウム触媒が使用されている²⁶⁾。

また発電性能を向上させるには、白金触媒における白金利用率の増加や GDL のガス拡散性や排水性を確保しフラグディングを起こさないことが課題となる⁸⁾。しかし発電性能に最も影響するのは白金の有効表面積であり、表面積の減少が起こらないよう触媒の耐久性を向上させることが重要となってくる。

電解質膜の劣化も多数報告されているが、最も典型的なモデルはアノード側で生成した過酸化水素 H_2O_2 に起因する劣化モデルである²⁷⁾。白金上における酸素還元反応は式 1.2 で示される 4 電子還元反応と、式 1.7 で示される 2 電子還元反応の 2 種類に分けられる。通常カソード側である正極の白金上において式 1.7 の反応はほとんど起こらないが、PEFC のアノード環境である 0.2V 以下において 2 電子還元反応(式 1.7)の割合が著しく増える²⁸⁾。



このとき生成した H_2O_2 は膜中に含まれる不純物の金属イオンと反応し、OH ラジカルとなる。この OH ラジカルの非常に強い酸化力により、電解質膜が破壊されるというモデルである。このモデルは酸素がアノードまでクロスリークすることが前提となるため、主に PEFC から電流を取り出さず開回路電圧 (OCV) を示す時、FCV で考えるとアイドリングの際に電解質膜の劣化が顕著となる。しかし最近の研究から、白金触媒の溶解・再析出により形成する膜中の白金バンド(1.3.3 で詳しく述べる)において、クロスリークしてきた水素と酸素が H_2O_2 を形成し、電解質膜を劣化させる新しい劣化機構が提案された^{29),30)}。このことは白金触媒の劣化が電解質膜の劣化を促進しており、触媒の劣

化を抑制することで電解質膜の劣化を抑制できることを示している。

Figure 1.3.3 に示されていないが、FCV においてステンレス等の金属セパレータを使用した場合には腐食劣化が問題となる^{31),32)}。現在、接触抵抗を上げることなく耐食性を向上させる表面処理法の開発が進められている³³⁾。

1.3.3 白金触媒とその劣化

PEFC のカソード側の触媒電極には、カーボン担体に 2–3nm の白金微粒子を担持したものが使用されている。以下、カソード側の触媒を白金触媒と呼ぶ。

1.3.3.1 白金触媒の形状と性質

カソード触媒には高い酸素還元能 (ORR) を持つ白金が用いられている。高温で作動する燃料電池には白金を使用する必要はないが、PEFC は低温作動ゆえに白金の使用が不可欠である。現在のところ、白金系の触媒を越える ORR 特性を持つ触媒は存在しない。

Figure 1.3.4 に市販されている 46wt% の白金触媒 (田中貴金属製) の透過型電子顕微鏡写真 (TEM image) を示す¹⁴⁾。カーボン担体には高比表面積カーボンを使用している。(a) の写真から黒く見える白金粒子がカーボンの上に大量に担持されていることがわかる。(d) の拡大した写真から、球形で 2–3nm の白金の粒子が確認でき、それぞれの白金微粒子は単結晶であった。現在粒径を 2–3nm に保ったまま、白金担持率 (白金が全質量に占める割合) 30–70wt% カーボン担持白金触媒が、田中貴金属等から市販されている。

通常電極触媒は粉末であり、バインダーであるナフィオン溶液 (アイオノマー) と複合化して電解質膜に取り付けられ、CCM が形成される。このようにイオン伝導性の非常に高いアイオノマーを白金粒子に被覆させることにより、三相界面が飛躍的に増加し、高い触媒能を得ている。Figure 1.3.5 に三相界面の模式図を示す。丸で囲んでいる部分が気相と白金、アイオノマーの三相界面となっている。この三相界面では気相からアイオノマーへのガス透過性、アイオノマー中のイオン伝導性、触媒の電子伝導性すべてが確保されるため、酸素の還元や水素の酸化サイトとして機能する。言い換えれば、この三相界面を形成しない白金粒子は触媒として機能していないことになる。この機能しない白金を減少させ、白金の利用率を向上させることも課題の 1 つである。

担体には高比表面積 ($100\text{--}1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$) のカーボンブラックが用いられている。現在は主にカーボンブラックとして、Valcan や高比表面積カーボン (ケッチェンブラック) が

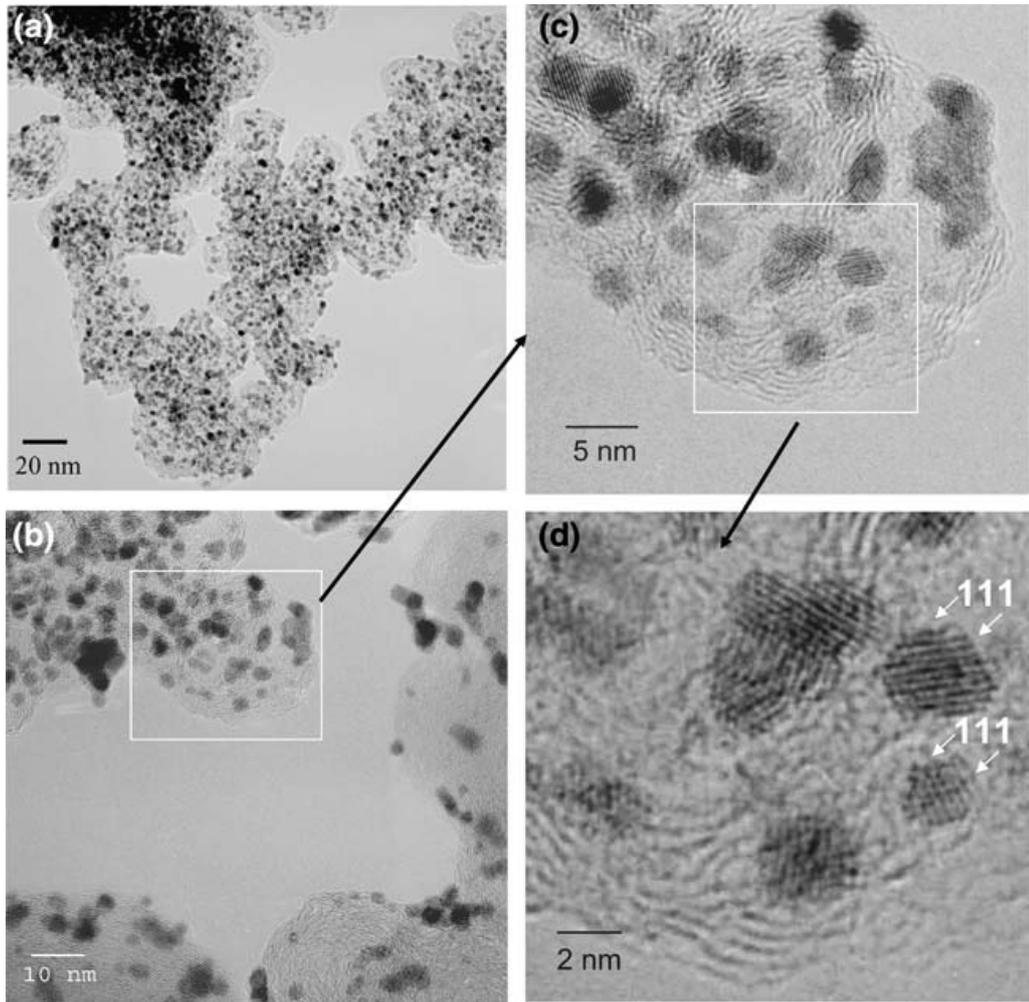


Fig. 1.3.4 Typical TEM images of Pt supported on high surface area carbon¹⁴⁾.

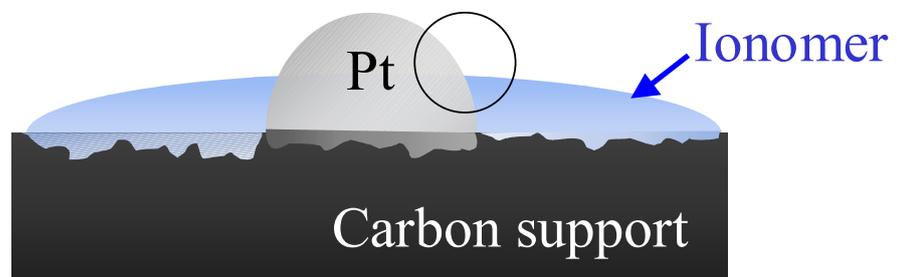


Fig. 1.3.5 Schematic of three phase interface of Pt catalyst.

使用されている。両者の違いに関しては、Valcan よりもケッチェンブラックを使用した白金触媒の方が、全体に満遍なく白金粒子が分散しており、凝集は少ないことが報告されている¹⁴⁾。

このような高比表面積のカーボンを用いるため、少量の白金でも高い触媒活性を得ることができ、市販の白金触媒は約 $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の活性表面積を持っている⁷⁾。しかしながら、白金の市場価格が高いことや埋蔵量が少なく資源的に限りがあることから、家庭用燃料電池、FCV においてさらなる白金使用量の低減が求められている。現在の使用量は FCV 用で 1g/kW 、定置用(家庭用燃料電池)で $5\text{--}8\text{g/kW}$ である⁷⁾。最大出力が 100kW の FCV を仮定すると 100g の白金が必要であり、2010 年 5 月現在の白金の相場 $4,700\text{円/g}$ を考えると、FCV は白金のコストだけで 47 万円もかかる計算になる。さらに FCV1 台で 100g の白金が使用されるならば、白金の年間採掘量 200トン ⁷⁾より 200 万台の FCV の生産が可能であるが、2007 年の世界の四輪車の生産台数 $7,300$ 万台³⁴⁾には大きく及ばない。そのため、米国エネルギー省 (DOE: department of energy) や FCCJ は普及初期と予定されている 2020 年までに、白金使用量を現行の $1/10$ 程度、FCV 用で 0.1g/kW 、定置用で 1g/kW にするよう定めている^{7),35)}。使用量の減少には白金粒子の粒径を減少することが必要であるが、粒径の小さい白金ほど安定性を欠くことが予想される³⁶⁾。白金触媒の活性の向上と、安定性にはトレードオフの関係があるため、白金触媒の劣化機構を正しく理解し触媒の設計をすることが重要である。

低コスト化を考える上でも、白金触媒の耐久性の向上は重要である。Figure 1.3.6 に年間の生産台数 50 万台を見込んだ場合の、 80kW 級 FCV システムのコスト内訳を示す³⁴⁾。これを見ると PEFC スタックが全体の半分を占めているが、残りの大部分を MEA の劣化因子を制御するための補機類が占めていることがわかる。また、 80kW 級 FCV システムの PEFC スタックのコスト内訳を Fig. 1.3.7 に示すと、貴金属である白金を使用している電極触媒が、スタックコストの半分以上を占めていることがわかる³⁷⁾。つまり FCV システムの中で最もコストがかかるのは白金の材料費であり、この白金触媒の耐久性を向上させることは低白金化への指針を示すだけでなく、FCV システムの簡素化にもつながるため、低コスト化へのアプローチとなる。

このように PEFC の白金触媒はその高い触媒能とコストの観点から、PEFC の普及に向け最も重要な部位であり、高い耐久性が要求される。そのため PEFC における白金触媒の劣化に関する研究が多数報告されている。

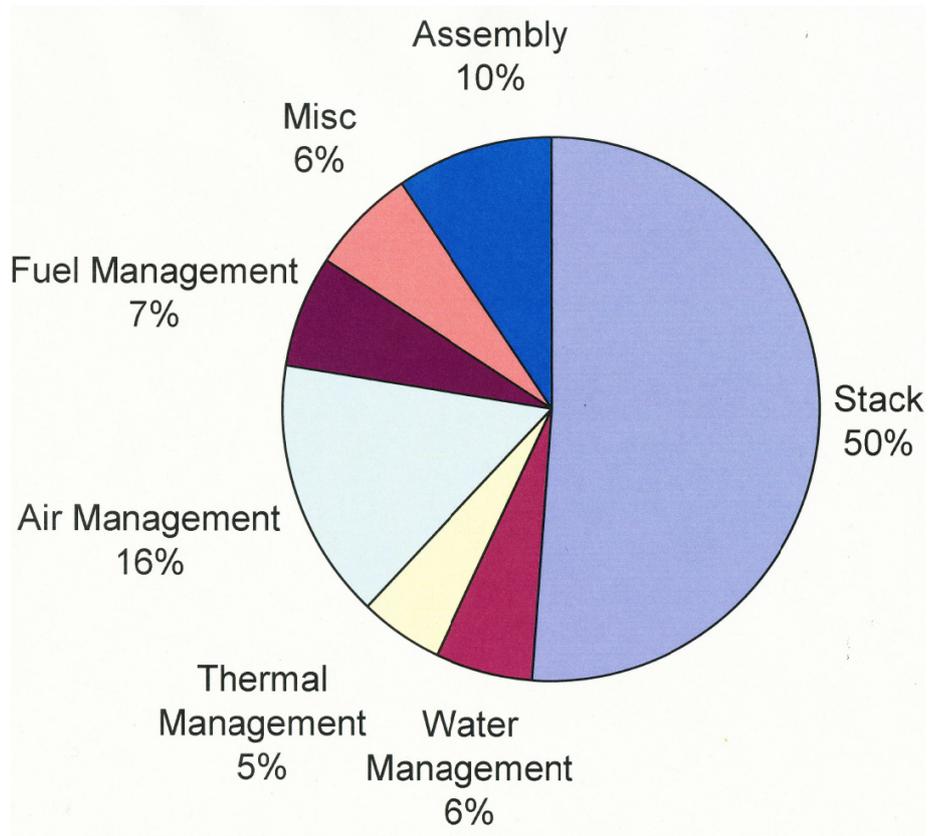


Fig. 1.3.6 Cost analysis of 80 kW FCV system³⁴⁾.

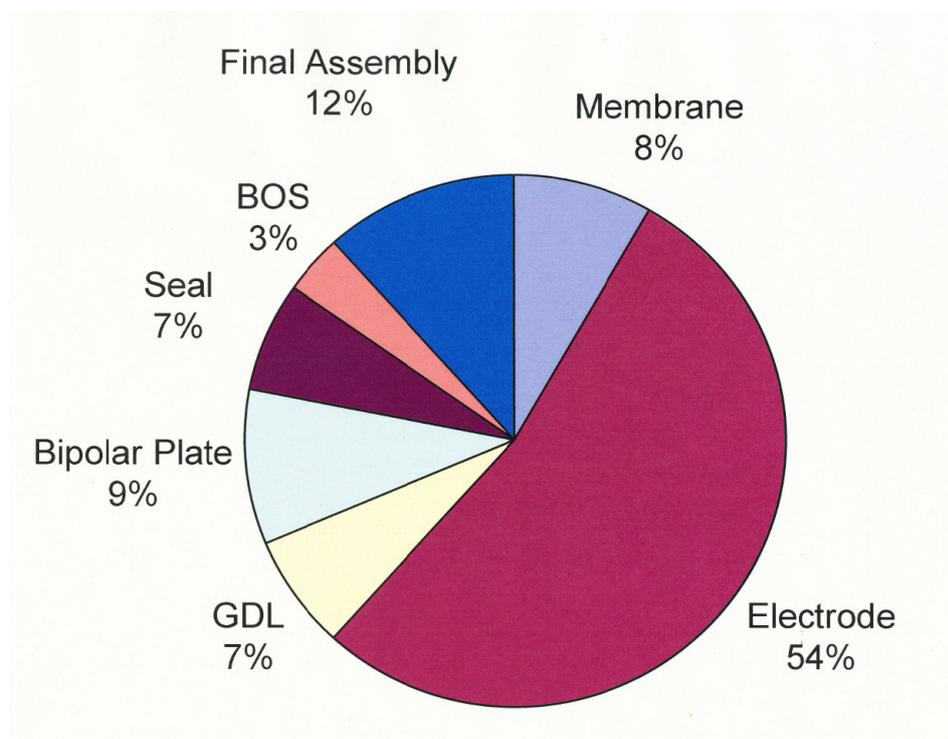


Fig. 1.3.7 Cost analysis of 80 kW FCV stack³⁴⁾.

1.3.3.2 これまでの白金触媒の劣化に関する研究

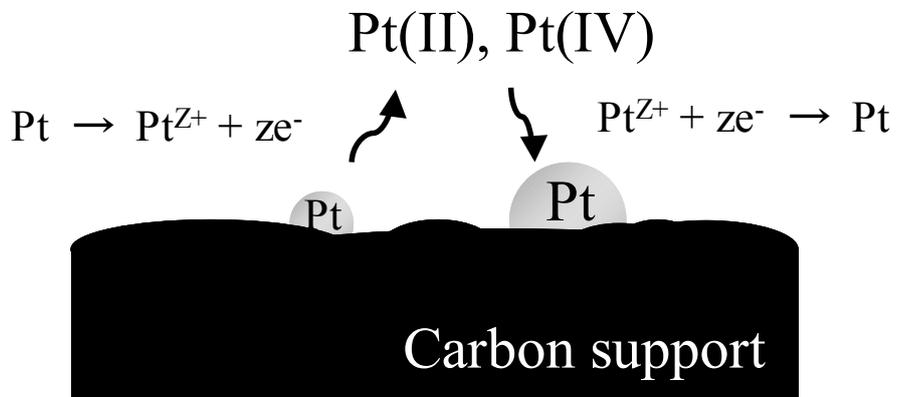
白金触媒の劣化は 1.3.2 で触れたように主に 3 種類あり、最も深刻なのは白金微粒子の劣化である。Figure 1.3.8 に今までに報告されている白金微粒子の劣化機構を示す。(a)のオストワルド成長、(b)の白金バンドの形成は白金の溶解に起因し、(c)の白金粒子の凝集は白金のカーボン上での移動することで起こる。

白金の熱力学的安定性に関して考察すると、Fig. 1.3.9 の白金の電位-pH 図が示すように酸化領域が非常に貴な電位にあり、たとえ高い電位になったとしても安定な酸化皮膜が形成する¹⁶⁾。そのため白金は低温で一般酸性環境において酸化反応は起こるが、溶解しないと考えられてきた。

しかし、Xie らは PEFC の 1.07Acm^{-2} における 1,000h の耐久試験でカソード触媒の Pt_3Cr の電気化学的活性面積 (ECA) が時間が経つにつれ徐々に減少していくこと、そしてその減少が触媒微粒子の粗大化に起因することを報告した^{38),39)}。また Yasuda らは OCV 付近の約 1.0V 付近での耐久試験を行い、より顕著なカソード白金触媒の ECA の減少を明らかにした⁴⁰⁾。このとき、Fig. 1.3.8(b)に示すような白金バンドの形成が、TEM 観察により電解質膜と白金触媒の界面に鮮明に確認された。Kim らも同様の定電流試験 (80mAcm^{-2}) を行い、同様の白金バンド形成を膜中に確認している⁴¹⁾。これらの報告から、白金バンドの形成に関して、検出された白金バンドの位置が原子拡散できる距離ではないこと ($1\mu\text{m}$ 以上)⁴¹⁾、膜中で観察された白金粒子の大きさが膜を通過できる大きさではないことから^{40),41)}、白金が 1 度電解質中に溶解し膜中で再析出したと考えられ、PEFC カソード環境において白金が溶解することが示唆された。また、膜中で検出した白金の形が水素を還元剤として白金を析出させた時と同様のファセット形であること⁴²⁾や、クロスリークする水素圧によって白金バンドの位置が変化すること⁴³⁾から、溶解した白金イオンはクロスリークによって拡散してきた水素によって還元されると結論づけられた。さらに Xie らの試験後の生成水の ICP (誘導結合プラズマ) 分析により、非常に微量ながら白金イオンの検出が見られたことも、白金の溶解が示唆される 1 つの要因である³⁸⁾。

以上の定電流環境で観察された ECA の減少や白金バンドの形成は、電位サイクル環境でより加速する。Ferreira らは白金触媒を使用して 0.6–1.0V で 10,000 サイクルの電位サイクルを行い、ECA の減少や白金バンドの形成が定電流環境よりも加速していることを報告した⁴⁴⁾。その上でこの白金粒子の粗大化が、Fig. 1.3.8(a)に示すオストワルド成長に起因する(アノード走査時に白金が溶解し、カソード走査時に溶解した白金が電析する)との見解を示した。このような PEFC のカソードが取り得る電位範囲での

(a) Particle growth via Ostwald ripening



(b) Formation of Pt band in a polymer membrane.

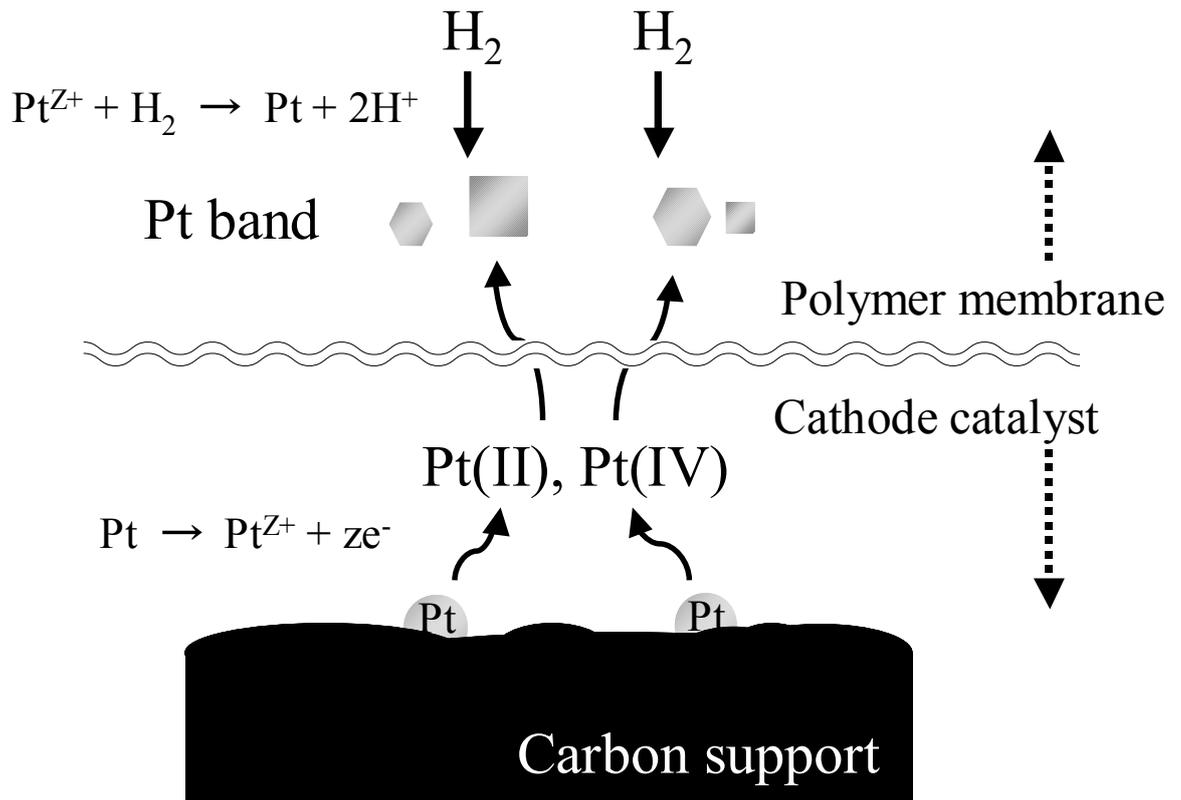


Fig. 1.3.8 Proposed mechanisms for degradation of Pt nanoparticles in PEFC.

(C) Particle coalescence via Crystal Migration

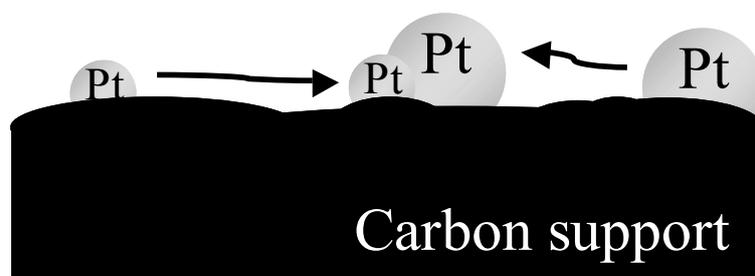


Fig. 1.3.8 Proposed mechanisms for degradation of Pt nanoparticles in PEFC.

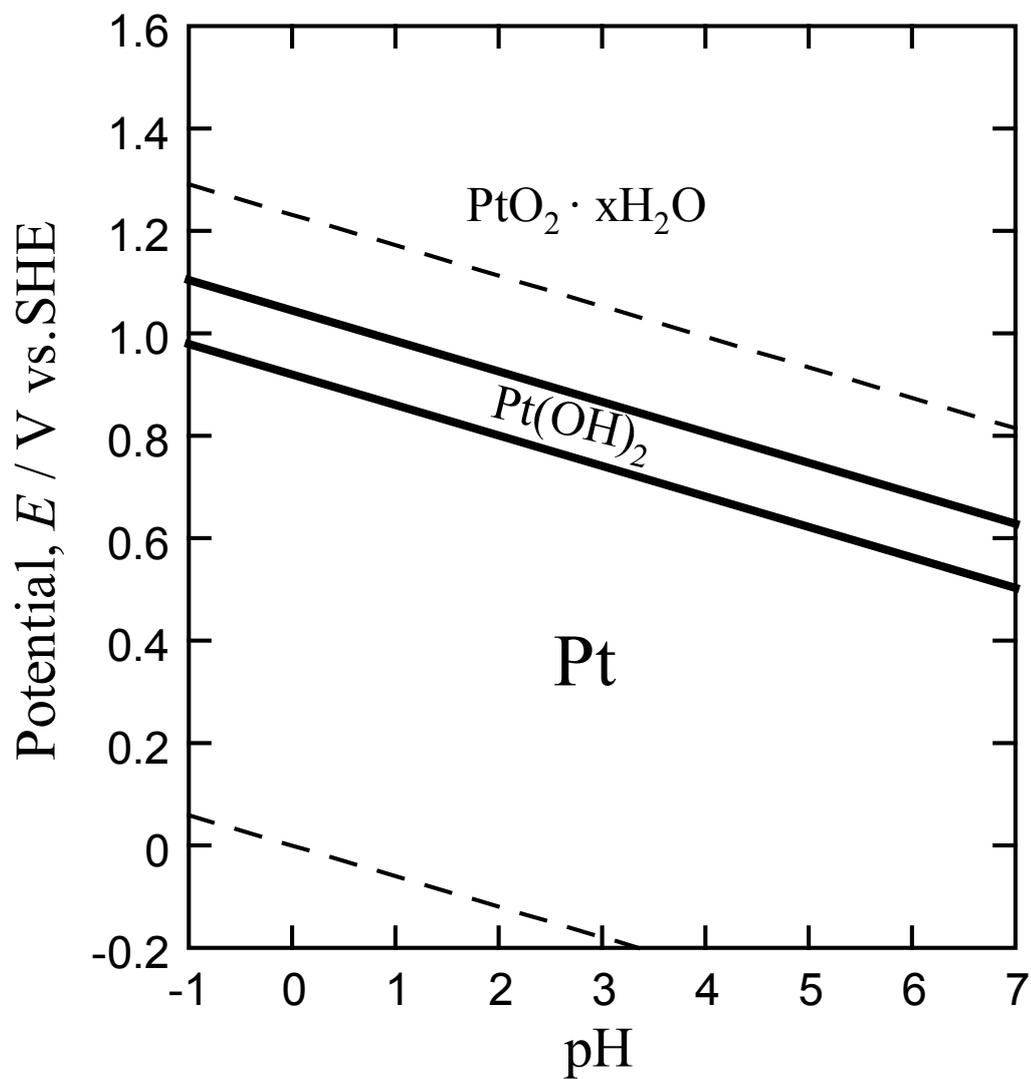


Fig. 1.3.9 Pourbaix diagram of Pt¹⁶⁾.

電位サイクルによる ECA の減少はその後多数報告されており、その報告のほとんどが溶解・再析出によるオストワルド成長機構を支持している⁴⁵⁾⁻⁵⁰⁾。

このような白金担持カーボンにおける ECA の減少は、早くから PAFC の研究において数多く示されており⁵¹⁾⁻⁵⁸⁾、白金微粒子の溶解・再析出によるオストワルド成長機構は 150℃、85%リン酸中において Tseug らにより初めて提案されたメカニズムである⁵²⁾。このオストワルド成長の駆動力は表面エネルギーの減少であり、表面エネルギーの大きな微粒子が優先的に溶解し、より大きな粒子の上に析出する。このような溶解・再析出を介した粗大化のメカニズムは、それ以前の Connolly らによる小さい粒子と大きい粒子の間で形成される局部電池のモデルと一致している⁵¹⁾。高温、高濃度のリン酸環境である PAFC での白金触媒の劣化は PEFC 環境と比べても大きく、Aragane らは PAFC の 1,400min の OCV 試験において 114mV もの電池性能の低下を確認している⁵⁵⁾。

一方で、Fig. 1.3.8(c)のような白金粒子の移動による凝集によって ECA の減少を説明した報告もある^{59),60)}。Tada らは白金の溶解が無視できる 1.5Acm⁻²において ECA の減少を確認しており、その上で白金粒子の凝集が ECA 減少の原因であると結論付けている⁶⁰⁾。また少数ではあるが、溶解・再析出を介さない、白金粒子のカーボン上での移動による 2D オストワルド成長を、白金粒子の粗大化の原因に挙げる報告もある^{61),62)}。Xu らは in-situ STM(走査型トンネル顕微鏡)観察により、白金の二重層領域(0.4–0.6V)での白金の粗大化を解析し、2D オストワルド成長を唱えている⁶²⁾。この 2D オストワルド成長に関しては、Xu らは電位の上昇により成長速度が増加すると述べているが、Bett らは電位の影響はないと報告している^{61),62)}。

このように白金の溶解を介する劣化モデルと介さないモデルが提案されており、白金触媒の劣化メカニズムを正しく理解するためには、PEFC カソード環境において熱力学的に安定な白金が溶解するのか否かを明らかにする必要がある。

白金の溶解に関する報告はその需要に対してさほど多くない。それは白金の極めて高い安定性ゆえ検出方法が限られることに起因する。PEFC の環境に近い硫酸、過塩素酸環境における白金の溶解は 1970 年に Johnson らによって初めて研究された⁶³⁾。当時は電位サイクルを行うと白金の面積が増加する(活性化)ことが数多く報告されており、その活性化における白金の溶解の影響を調査することが目的であった。Johnson らは RRDE(回転リングディスク電極)を用いて、電位サイクル中で白金の酸化物 PtO₂ の還元に伴い一部が Pt(II)として溶解することを報告している(式 1.7)。

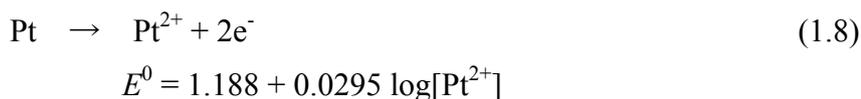


Chemodanov らも同様の還元側での白金の溶解モデルを提案している^{64),65)}。一方で

Rand らは、電位サイクルにおけるアノード・カソードの電気量の差から、白金の溶解が酸化側で起こることを報告しており⁶⁶⁾、Johnson らと相反した結果を示している。しかしながら、これらの報告は電気化学測定に基づいた解析から白金の溶解を示唆したものであり、実際に白金の溶解を実証した報告ではない。

1980 年頃には PAFC の分野において白金の溶解が研究された。Bindra らは高温 (176–196°C) かつ高濃度 (96%) のリン酸中での白金の溶解を調べ、重量減測定により 0.8、0.9V の定電位試験で 10^{-5}M 以上の白金の溶解を検出した⁶⁷⁾。Honji らも同様の研究から 10^{-5}M 前後の白金の溶解を見積もっており、高温高濃度のリン酸環境での高い腐食性を示している⁵³⁾。このように PEFC と比べ高温、低 pH 環境である PAFC 環境において白金の溶解は検証されているが、この厳しい環境における結果を PEFC の白金触媒に当てはめることはできない。

また Pourbaix の熱力学データによれば、式 1.8 の標準電極電位 E^0 は以下のように表されている¹⁶⁾。



しかしこの熱力学データは実験によって決められたものではなく、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ が濃硝酸中にわずかに溶けるという定性的な結果から Pt^{2+} の溶解度を 10^{-5}M と仮定して決めており、完全に信頼できる情報ではない⁶⁸⁾。

このように白金の溶解に関する知見は少なく、特に PEFC のカソード環境を正しく模擬した環境での白金の溶解に関する検討が必要である。

1.3.3.3 低白金化への取り組み

1.3.3.2 で示した白金触媒の安定性とコスト面の課題から、近年では以下の 3 つの低白金化への取り組みが行われている。

①白金合金の使用

PtCo、PtNi、PtFe、PtTi などの白金合金は白金の使用量を低減することに加え、白金よりも優れた ORR 活性を持つため、白金触媒の代替として期待されている^{69),70)}。しかし白金と比べ添加元素は PEFC のカソード環境において安定性を欠くため、添加元素の溶解が課題となっている⁷¹⁾。

②触媒比活性の向上

白金の質量活性 (A/g) の向上には比表面積 (m^2/g) と比活性 (A/cm^2) の向上が求められる。粒径をさらに小さくし比表面積を稼ぐことには限界があるため、比活性の向上

が有効である。具体的には、硫酸、過塩素酸中において Pt(110)が最も活性が高いこと^{72),73)}を利用し、Pt(110)キンクを導入した立方体構造の白金ナノ粒子の合成や、金やパラジウムの微粒子を白金の単原子層で囲むコアシェル構造が、比活性の向上へ期待されている⁷⁴⁾。

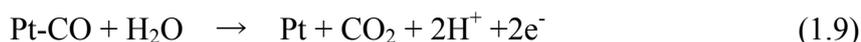
③非白金カソード触媒

白金などの貴金属を使用しないカソード触媒は低白金化、低コスト化への究極の解決法である。近年日本では、炭素材料に窒素・ホウ素をドーピングしたカーボンアロイ触媒⁷⁵⁾やタンタル、ジルコニウムなどの酸化物⁷⁶⁾が白金に近い ORR 活性を示し、NEDO を中心に開発が進められている。

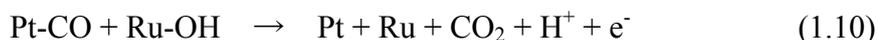
低白金化には③が最も望ましいが、実現には長い時間を要すると考えられる。そのため短期的な目標として、白金系の触媒を用いての低コスト化、長寿命化を計り、最終的に非白金触媒に代替するというプロセスが理想的であり、白金系触媒の耐久性の向上が求められる。

1.3.4 白金ルテニウム触媒とその劣化

前述の通り、CO が存在すると白金に強く吸着し反応サイトを減少させる。CO は 0.6V 以上の電位では式 1.9 の反応が起きて酸化・脱離するが⁷⁷⁾、基本的にアノード側では 0.2V 以下に電位が保持され CO による被毒が進む。



白金はわずか 10ppm 程度の CO の混入で被覆率が 1 に近づくことが報告されている⁷⁸⁾。FCV には純水素が用いられるため、アノード触媒にも白金が用いられるが、現在家庭用燃料電池には改質機を通じて燃料を導入するため、CO 耐性のある白金ルテニウムが使用される。白金ルテニウムでは、白金の表面に CO が吸着してもルテニウム表面に吸着する OH が CO を酸化すると考えられている(式 1.10)^{26),79)}。



しかし最近では PEFC の連続運転中に白金ルテニウム触媒の耐 CO 被毒性が低下し、電池性能に影響を与えることが明らかとなった⁸⁰⁾⁻⁸⁵⁾。その原因として挙げられているのは、白金ルテニウム触媒のルテニウムの選択溶解である。表面のルテニウムが減少すると、式 1.10 の CO 脱離機構が機能せず CO の被毒が顕著となる。ルテニウム自体の腐食を Figure 1.3.10 に示すルテニウムの電位-pH 図から考察すると、ルテニウムは PEFC のアノード雰囲気である 0.2V 以下では金属ルテニウムの状態で存在し、その腐

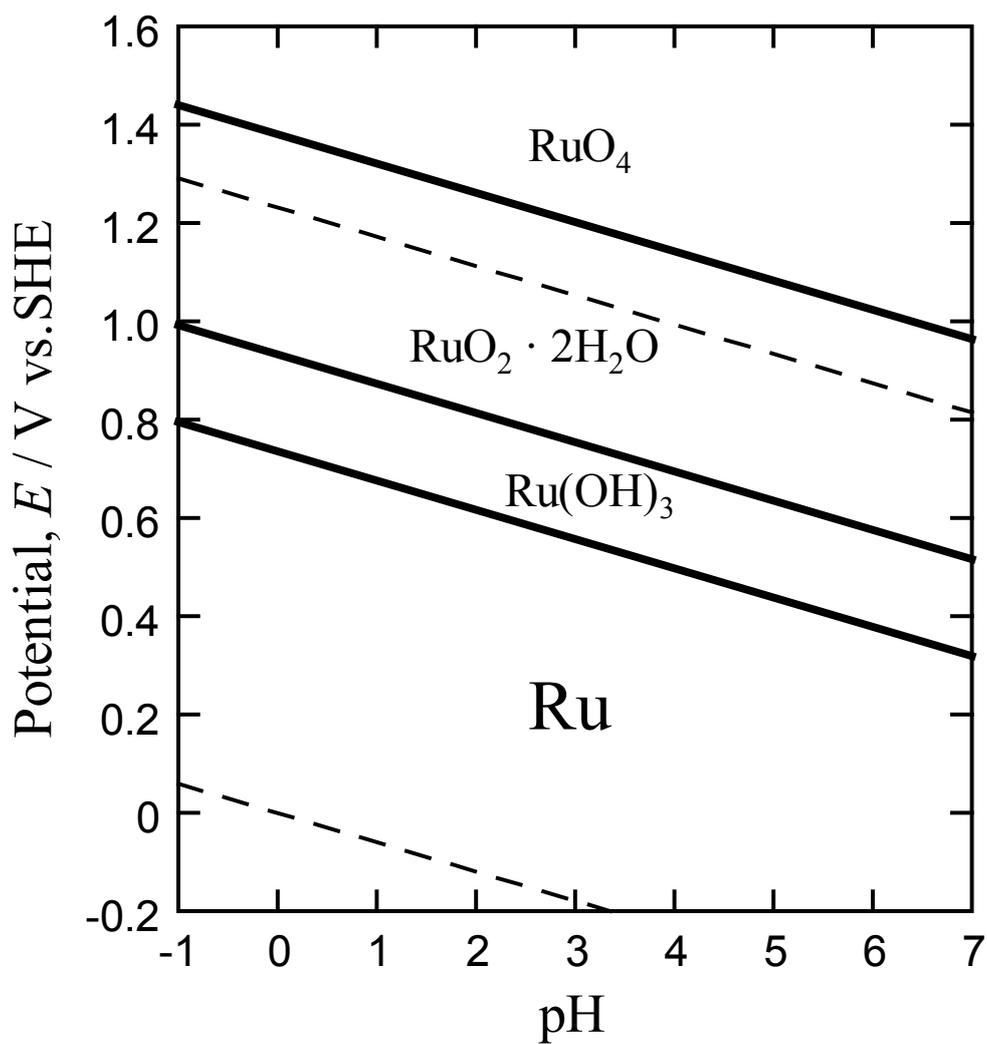


Fig. 1.3.10 Pourbaix diagram of Ru¹⁶⁾.

食劣化は熱力学的には起こらない¹⁶⁾。しかし Yamada らは白金ルテニウム合金を用いて 0.0–0.2V で電位サイクルを繰り返して行い、ルテニウムの溶解によって表面が白金リッチになっていることを報告した⁸¹⁾。また Piela らは DMFC (メタノール直接型燃料電池) 中アノード側で溶解したルテニウムイオンが電解質膜を通過してカソード側へ拡散することを示し⁸²⁾、Gancs らはそのクロスオーバーしたルテニウムイオンがカソード側で白金の ORR 活性を低下させることを報告した⁸⁴⁾。このように、電位-pH 図上で安定領域とされている 0.8V 以下でルテニウムが溶解し、溶解して生成したルテニウムイオンが PEFC の劣化因子となることが明らかとなったが、PEFC アノード作動環境における詳細なルテニウムの溶解機構は明確にされていない。

1.4 本論文の目的

これまで見てきたように、温暖化やエネルギー問題の解決には PEFC の普及が不可欠であり、そのためには PEFC の高耐久化が大きな課題となる。この PEFC の高耐久化には、カソードにおける白金触媒やアノードにおける白金ルテニウム触媒の抑制する必要がある、そのためには白金やルテニウムの溶解に関して検証し、その溶解機構の解明をしなければならない。

しかしながら今までの触媒劣化の研究では、その触媒の劣化機構を詳しく説明した報告は少ない。それは PEFC の劣化試験が単セルに組んだ状態での実験が多く、触媒のみに着目することができないからである。また白金ルテニウム触媒の劣化においても、合金の状態での劣化試験を行った報告が多く解析を難しくしている。

そこで本論文では白金とルテニウムの溶解機構の解明を目的とし、PEFC の模擬環境中で白金とルテニウムの溶解に関する基礎研究を行った。PEFC では、Fig. 1.3.2 に示すように電解質膜中に大量のプロトンとスルホン酸基が存在するため、硫酸酸性環境と考えることができる。そのため試験溶液には硫酸を使用し、まず硫酸溶液中での白金の電気化学的挙動を検討した。続いて PEFC 使用環境において想定されるさまざまな環境因子が白金の溶解に与える影響を明らかにし、またルテニウムの溶解の評価も同様に行った。最後に CFDE (チャンネルフロー二重電極法) を用いて白金の溶解電位を決定し、溶解機構を検討した。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章「緒論」では、温暖化やエネルギー問題の解決法としての PEFC の重要性とそ

の課題について述べ、特に触媒の劣化に関する研究を概観した。そして、触媒劣化の抑制の観点から、白金、ルテニウムの溶解機構の解明の必要性を示した。また、本論文の目的と構成を示した。

第 2 章「硫酸酸性環境における白金の電気化学的挙動」では、電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を用いた白金の電気化学測定を行い、白金のサイクリックボルタメトリー (CV) や定電位分極中での電気化学挙動を検討した。また ICP-MS を用いて白金の溶解の定量を試み、PEFC の白金触媒の劣化への白金の溶解の寄与を調査した。

第 3 章「硫酸酸性環境におけるルテニウムの電気化学的挙動と溶解」では、EQCM を用いて PEFC のアノード触媒として使われるルテニウムの電気化学的挙動を解析するとともに、ICP-MS によりルテニウムの電位サイクル下での溶解を測定した。この結果より PEFC の ON-OFF サイクルにおけるルテニウムの溶解機構を提案した。

第 4 章「硫酸酸性環境における白金の溶解に及ぼす環境因子の影響」では、電位サイクル下、定電位下、吸着アニオン存在下における白金の溶解試験を行い、白金の溶解に及ぼす環境因子の影響を検討した。特に電位サイクル下、定電位下において白金の溶解挙動が異なることを明らかにした。

第 5 章「チャンネルフロー二重電極法による電位サイクル下での白金の溶解の検討」では、チャンネルフロー二重電極法 (CFDE) と電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を併用して、電位サイクル下における白金の溶解電位の検討を行った。

第 6 章「電気化学活性面積の変化と溶解の関係」では、10nm 以下の白金微粒子を含む電極において電位サイクル試験を行い、溶解とその電気化学活性面積 (ECA) の変化の関係に関して検討を行った。この結果から、白金粒子の粒径の違いが溶解に及ぼす影響を考察した。

第 7 章「硫酸酸性環境中における白金の溶解機構」では、この研究により得られた知見とこれまで報告された白金の酸化皮膜形成モデルを考慮して、硫酸酸性溶液中における電位サイクル下、定電位下での白金の溶解機構を初めて提案した。その溶解機構を基に、実際の PEFC 使用環境において起こり得る白金の溶解に関して考察した。

第 8 章「総括」では、本研究で得られた結果の総括を行った。

<参考文献>

1. Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Forth Assessment Report : Climate Change 2007 (Synthesis Report), 2007 年 11 月.
2. 独立行政法人 国立環境研究所 地球環境研究センター, 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 2010 年 4 月.
3. 経済産業省 資源エネルギー庁 総合政策課, 平成 20 年度におけるエネルギー需要実績(確報), 2010 年 4 月.
4. 燃料電池普及促進協会, <http://www.fca-eneform.org/>, 2010 年 5 月 22 日.
5. World Business Council for Sustainable Development, Mobility 2030: Meeting the Challenges to Sustainability (Full Report 2004), 2004 年 7 月.
6. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 燃料電池・水素技術開発部, 平成 19 年度研究成果報告シンポジウム要旨集(3,4 日目), pp71, 2008 年 6 月.
7. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 燃料電池・水素技術開発部, PEFC 技術開発の現状と課題, 2009 年 4 月.
8. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press, Burlington, 2005.
9. 田村英雄, 電子とイオンの機能化学シリーズ Vol. 4 固体高分子形燃料電池のすべて, エヌ・ティー・エス, 2003 年.
10. 富士経済, 2005 年度版燃料電池関連技術の将来展望(下巻), 2006 年 2 月.
11. 大間敦史, 東京工業大学平成二十一年度学位論文
12. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Shiroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, and N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
13. 燃料電池実用化推進協議会, 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, 2007 年 1 月.
14. Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top Catal*, **46**, 285 (2007).
15. T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A58 (2006).
16. M. Pourbaix, *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, National

Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.

17. A. P. Yadav, Y. Sugawara, A. Nishikata, T. Tsuru, *ECS Trans.*, **16**, 2093 (2008).
18. A. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A273 (2005).
19. H. S. Choo, T. Kinumoto, M. Nose, K. Miyazaki, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **185**, 740 (2008).
20. M. Matsumoto, T. Manako, H. Imai, *ECS Trans.*, **16**, 751 (2008).
21. Z. Shiroma, K. Ishii, K. Yasuda, Y. Miyazaki, M. Inaba, A. Tasaka, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1153 (2005).
22. S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *J. Power Sources*, **176**, 444 (2008).
23. 今村大地, *自動車研究*, **29(6)**, 255 (2007).
24. 大野和之, 今村大地, *自動車研究*, **30(7)**, 355 (2008).
25. Y. Nagahara, S. Sugawara, K. Shinohara, *J. Power Sources*, **182**, 422 (2008).
26. M. Watanabe, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 267 (1975).
27. A. B. LaConti, in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application*, p. 647, John Wiley & Sons, New York, 2003.
28. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).
29. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B757 (2007).
30. A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Power Sources*, **182**, 39 (2008).
31. 西方篤, *材料と環境*, **58**, 288 (2009).
32. M. Kumagai, S. T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **53**, 4205 (2008).
33. 例えば S. T. Myung, M. Kumagai, R. Asaishi, Y. K. Sun, H. Yashiro, *Electrochem. Commun.*, **10**, 480 (2008).
34. 社団法人 日本自動車工業会, http://www.jama.or.jp/world/world/world_t2.html, 2010年5月25日.
35. C. Sealy, *Materials Today*, **11(12)**, 65 (2008).
36. L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Driesen, T. He, K. Sieradzki, G. Ceder, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 596 (2010).

37. TIAX, Direct Hydrogen PEMFC Manufacturing Cost Estimation for Automobile Applications: Fuel Cell Tech Team Review, 2008.
38. J. Xie, D. L. Wood III, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A104 (2005).
39. J. Xie, D. L. Wood III, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, **151(5)**, A1011 (2005).
40. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Shiroma, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1599 (2006).
41. L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung, J. S. Chung, *J. Power Sources*, **183**, 524 (2008).
42. P. J. Ferreira, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B60 (2007).
43. W. Bi, G. E. Gray, T. F. Fuller, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B101 (2007).
44. P. J. Ferreira, G. J. I. O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2256 (2005).
45. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Shiroma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 746 (2006).
46. M. Uchimura, S. Kocha, *ECS Trans.*, **11(1)**, 1215 (2007).
47. M. C. Smith, J. A. Gilbert, J. R. Mawdsley, S. Seifert, D. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8112 (2008).
48. R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *J. Power Sources*, **163**, 76 (2006).
49. C. H. Paik, G. S. Saloka, G. W. Graham, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B39 (2007).
50. W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T. F. Fuller, *Electrochim. Acta*, **54**, 1826 (2009).
51. J. F. Connolly, R. J. Flannery, B. L. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 241 (1967).
52. A. C. C. Tseung, S. C. Dhara, *Electrochim. Acta*, **20**, 681 (1975).
53. A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 355 (1988).
54. J. Aragane, T. Murahashi, T. Odaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 844 (1988).
55. J. Aragane, H. Urushibata, T. Murahashi, *J. appl. Electrochem.*, **26**, 147 (1996).
56. M. T. Paffett, W. Hutchinson, J. D. Farr, P. Papin, J. G. Beery, S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, **36**, 137 (1991).
57. G. A. Gruver, R. F. Pascoe, H. R. Kunz, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1219 (1980).
58. K. F. Blurton, H. R. Kunz, D. R. Rutt, *Electrochim. Acta*, **23**, 183 (1978).

59. M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872 (1993).
60. T. Tada, in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, p. 481, John Wiley & Sons, New York 2003.
61. J. A. S. Bett, K. Kinoshita, P. Stonehart, *J. Catal.*, **41**, 124 (1976).
62. Q. Xu, T. He, D. O. Wipf, *Langmuir*, **23**, 9098 (2007).
63. D. C. Johnson, D. N. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, **15**, 1493 (1970).
64. A. N. Chemodanov, Y. M. Kolotyркиn, V. E. Kosmatyi, M. A. Dembrovskii, *Electrokhimiya*, **4**, 1320 (1968).
65. A. N. Chemodanov, Y. M. Kolotyркиn, M. A. Dembrovskii, *Electrokhimiya*, **6**, 450 (1970).
66. D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 209 (1972).
67. P. Bindra, S. J. Clouser, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1631 (1979).
68. 増子昇、高橋正雄, 理工系学生・エンジニアのための電気化学 –問題とその解き方- 改訂, アグネ技術センター, 1984 年.
69. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
70. T. He, E. Kreidler, L. Xiong, E. Ding, *J. Power Sources*, **165**, 87 (2007).
71. Y. Hoshi, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *ECS Trans.*, **16(24)**, 71 (2009).
72. N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 249 (1994).
73. N. M. Marković, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3411 (1995).
74. 稲葉稔, 電気化学会第 77 回大会講演要旨集, 1M10, 2010 年 3 月.
75. 例えば S. Miyata, M. Kakimoto, *Kogyo Zairyo*, **58**, 20 (2010).
76. 例えば A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B400 (2008).
77. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, **6**, 480 (2004).
78. H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 119 (1995).
79. T. Yajima, N. Wakabayashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, 828 (2003).
80. W. Chen, G. Sun, Z. Liang, Q. Mao, H. Li, G. Wang, Q. Xin, H. Chang, C. Pak, D.

- Seung, *J. Power Sources*, **160**, 933 (2006).
81. H. Yamada, D. Shimoda, K. Matsuzawa, A. Tasaka, M. Inaba, *ECS. Trans.*, **11**, 25 (2007).
82. P. Piela, C. Eicked, E. Brosha, F. Garzon, P. Zelenay, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2053 (2004).
83. L. Gancs, N. Hakim, S. Mukerjee, *ECS. Trans.*, **3**, 607 (2006).
84. L. Gancs, B. N. Hult, N. Hakim, S. Mukerjee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B150 (2007).
85. L. S. Sarma, C.H. Chen, G. R. Wang, K. L. Hsueh, C. P. Huang, H. S. Sheu, D. G. Liu, J. F. Lee, B. J. Hwang, *J. Power source*, **167**, 358 (2007).

第2章

硫酸酸性環境における
白金の電気化学的挙動

第 2 章 硫酸酸性環境における白金の電気化学的挙動

2.1 緒言

自然腐食における白金の安定性を Fig. 1.3.9 の電位-pH 図から考えると、白金の酸化領域は酸素の還元反応の平衡電位よりも低電位側に存在する。そのため、平衡論的には白金は溶解することになるが、形成する酸化皮膜の高い保護性により溶解速度が非常に遅くなると考えられている。王水中で白金が腐食するのは、酸化力の高い塩化ニトロシル (NOCl) と白金と錯体を形成する塩化物イオン (Cl⁻) が存在することに起因する。そのため硫酸環境における白金の溶解挙動を明らかにするためには、酸化皮膜形成を含めた白金の電気化学的挙動を理解する必要がある。

白金の分極挙動に関しては多数の報告があり、特に酸化皮膜形成に関してはさまざまな電気化学的な試みが展開されてきたが¹⁾、その形成メカニズムに関しては完全に解明されたとは言えない。その理由は、2.4 で述べるが、PEFC で想定される最も高い電位 1.5V でも、白金の酸化皮膜はわずか 2 原子層 (ML) 程度の厚さまでしか成長しないため、通常の方法による解析が困難だからである。

そこで本研究では、電気化学測定と同時に ng レベルの分解能で、かつ in-situ で電極の質量変化を測定できる EQCM 法 (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, 電気化学水晶振動子マイクロバランス法) を用いて白金の電気化学的挙動を解析した。

2.2 電気化学水晶振動子マイクロバランス法

水晶は極めて安定した周波数で発振することが知られているが、この共振周波数は表面の質量変動に伴い変化することが知られている。このことを利用し、EQCM 法は共振周波数変化から電極の質量変化をモニタリングする。以下に EQCM 法の原理を述べる²⁾⁻⁵⁾。

三方晶系に属する水晶は結晶構造に点結晶を持たないため、決まった方向に切り出し電極で挟んで応力をかけると、結晶中の双極子モーメントが分極して電場を発生し、逆に電場をかけると機械的なひずみを発生する。このような特性は圧電効果と呼ばれ、電場の強さとかかる応力は比例関係を示す。

この電極で挟んだ水晶に交流電圧を印加すると、水晶は交流信号に等しい周波数で共振する。この場合に水晶の厚み方向のすべり波長が水晶の厚さの 2 倍に等しい周波数で共振振幅が極大となり、このときの周波数を共振周波数とする。水晶振動子

の電氣的挙動を等価回路で示したのが Fig. 2.1 である。ここで C_0 は共振から外れたところでの容量、 L_1 は機械的な慣性(つまり質量)、 C_1 は機械的な弾性、 R_1 は摩擦による機械的な抵抗を表している。ここで共振周波数 F_0 は次の式 2.1 で表せる。

$$F_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1C_1}} \quad (2.1)$$

この式は、水晶振動子の弾性が変化しないならば、共振周波数は水晶振動子表面へ吸着や付着する物質の質量のみに依存することを表している。しかし溶液と接している場合には、共振周波数の変化量 ΔF は溶液の粘性の 1/2 乗に比例するため⁶⁾、粘性の変化によっても共振周波数は変化することになる。本実験では、測定中、試験溶液の粘性は変化しないものと仮定し、この溶液粘性による影響は無視した。

共振周波数変化 ΔF と水晶振動子表面の重量変化 ΔW は Sauerbrey によって次のように表されている⁷⁾。

$$\Delta W = -\frac{\rho_q V_q}{2F_0^2} \Delta F \quad (2.2)$$

ここで ρ_q は水晶振動子の密度、 V_q はすべり振動の伝播速度である。溶液と接した時は次の式 2.3 に変形される。

$$\Delta W = -\frac{NA\rho_q}{F_0^2} \Delta F \quad (2.3)$$

ここで N は周波数定数、 A は電極面積を表し、この式 2.3 が一般的に使用されている Sauerbrey の式である。ただし、密度が均一な物質が水晶表面上に均一に被覆し、その物質が水晶と同じように共振すると仮定している。本研究では北斗電工製の共振周波数が 6MHz、AT カットの水晶振動子を用いた。この場合、 N は 167kHzcm、 A は 1.45cm^2 、 ρ_q は 2.648gcm^{-3} 、 F_0 は 6MHz であり、式 2.3 は以下のようなになる。

$$\Delta W = -18.02 \times 10^{-9} \Delta F \quad (2.4)$$

本研究で使用した周波数カウンターの分解能は 0.1Hz であり、本研究の EQCM 測定の分解能は 2ng となるため、単原子層レベルの測定が可能である。水晶振動子は薄くなるほど、 F_0 は大きくなり QCM の分解能は高くなる。現在は 10MHz 以上の水晶振動子が作られており、Åレベルの測定も可能になっている。また多くの EQCM の振動子には AT カットの水晶振動子が採用されている。それは AT カット水晶の共振周波数の温度依存性が他のカットの水晶よりも小さく、温度変化による測定誤差を少なくできるためである。

QCM 法は元来気相中での薄膜生成における膜厚測定に用いられてきた⁸⁾。EQCM

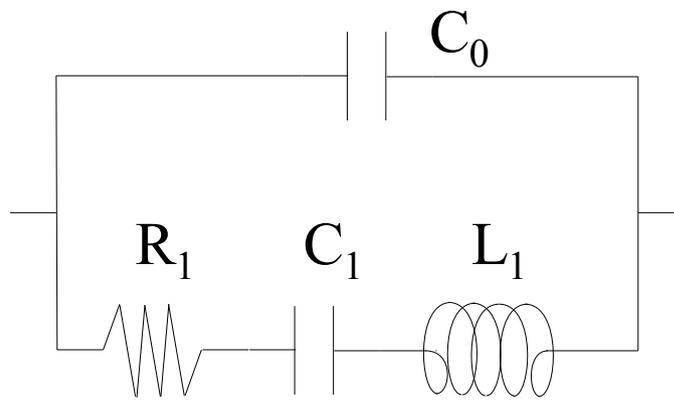


Fig. 2.1 Equivalent circuit of the quartz crystal.

法を電気化学測定法として使用し始めたのは 1980 年代初めで、いくつかのグループによって電気化学系への応用が検証され、電気化学測定での電極の微小な質量変化を捉えることが可能となった⁹⁻¹¹⁾。その後電気化学測定法として確立され広く普及し、電極上への水やアニオン種の吸脱着過程の追跡¹²⁾や貴金属の酸化還元挙動の解析¹³⁾など、ナノレベルの界面反応の研究に応用されている。

腐食の分野においてもその感度の高さから、大気腐食における海塩粒子の蓄積モニタリング¹⁴⁾や、ステンレス鋼の不働態領域での腐食挙動の解析¹⁵⁾等々に使用されている。近年では、Juodkazis や Lukaszewski らがパラジウムやロジウムなどの白金族元素の溶解評価¹⁶⁻¹⁸⁾に成功している。

2.3 直流めっきによる白金電極の作製

本研究では、電極として金が蒸着してある水晶振動子を用いた。EQCM の電極表面に凹凸があると、式 2.1 や式 2.3 の関係が成立しなくなるため、蒸着法やスパッタ法を用いてできるだけ平滑な電極表面にする必要があるが、本研究では PEFC に使用される白金触媒を模擬し、白金ナノ粒子を金電極上に直流めっき法により電析し、白金 QCM 電極(以下、白金電極とする)を作製した。

2.3.1 めっき条件

特級の塩化白金酸 6 水和物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製)と 2 回蒸留水により $40\text{mM}\text{H}_2\text{PtCl}_6$ の溶液を作製し、白金めっき浴とした。この浴は数ヶ月保持しておく、沈殿物が生じるため、めっきにはできるだけ新しい溶液を使った。補助電極には白金線を用いた。参照電極には飽和 KCl 銀/塩化銀電極(SSE)を用い、KCl 寒天を塩橋として使用し、ルギン細管を作用電極にできるだけ近づけて設置した。めっきは 25°C 、空気開放下で行った。

作用電極である金電極つきの水晶振動子は 2 回蒸留水、エタノールで洗浄し、十分に乾燥させた。なお、金電極が剥がれる恐れがあるため、超音波洗浄は行わなかった。その後 EQCM システムにセットし、浸漬電位と共振周波数が安定したらめっきを開始した。

Plyasova らは、金電極上へに白金めっきを行い、 0.2V vs. SHE (以下、電位はすべて SHE 基準で表すこととする)で比較的欠陥(クラック)が少なく、大表面積の白金めっきが得られることを報告している¹⁹⁾。そこで本実験でも、 0.2V の定電位でめっきを行った。めっきは EQCM の周波数変化が $-10,000\text{Hz}$ となったところで終了させた。この周波数

変化は、平滑にめっきできていると仮定すると、65nm のめっき厚さに相当する。めっき終了後に、電界放射型走査型電子顕微鏡(JEOL, JSM-700F)を用いて表面観察を行った。

2.3.2 めっき時の電流と EQCM 挙動

塩化白金酸を使用した白金めっきには 2 種類のプロセスが考えられる⁵⁷⁾。



1 つは式 2.5 で示されるように 4 価の白金錯体が一気に白金まで還元されるプロセス。もう 1 つは式 2.6、式 2.7 を経る 4 価から 2 価、そして白金へと還元されるプロセスである。この式 2.5–2.7 の平衡電位はそれぞれ、0.71V、0.68V、0.73V であり⁵⁷⁾、互いの平衡電位がかなり近接している。

Figure 2.2 に白金めっきの際の電流密度(A)と EQCM 法で測定した質量(B)の時間変化を示す。面積は金電極の幾何学的面積である 1.45cm^2 を使用して単位面積あたりの電流および質量に換算した。まず電流密度(A)を見ると、約 3.8 から 4.6mAcm^{-2} で 2 回振動し、その後約 4.1mAcm^{-2} に収束していくことがわかる。この振動は定電位のめっきに特有で、1 つの山が 1 層(原子層ではない)分のめっきが完了したことを意味している²⁰⁾。

Hwang の報告を参考にすると、めっきの核生成、核成長にはそれぞれ 2 種類のメカニズムがある²¹⁾。Figure 2.3 (A) に示す instantaneous 核生成は核の数が決まっいて、その核は同様に成長するが、(B) に示す progressive 核生成は新しい核が次々にでき、ばらばらに成長する。またその核成長は Fig. 2.3 (C)、(D) に示すような 2 次元(2D)型と 3 次元(3D)型がある。メカニズムの判定は Fig. 2.2 (A) の電流変化から行うことができ、本研究での白金めっきは 3D 成長を伴う progressive 核生成機構と考えられる。

Figure 2.2 (B) に示すめっき時の質量変化を見ると、約 7 秒程度は質量の増加が見られない。電流は流れているため何らかの反応が起こっていると考えられ、式 2.6 の反応がまず起こり、 PtCl_4^{2-} の濃度が増加してから白金への還元が行われた可能性がある。その後はめっき終了までほぼ直線的に質量の増加が見られた。この直線的に質量が増加している際(20–100 秒)の質量増加を ΔW_{QCM} とする。式 2.8 (ファラデーの法則)を用いると、Fig. 2.2 (A) の 20–100 秒に使用された電気量 ΔQ から、式 2.5 でめっきが進んだと仮定した時の対応する質量の増加 ΔW を求めることができるので、 ΔW_{QCM} と ΔW

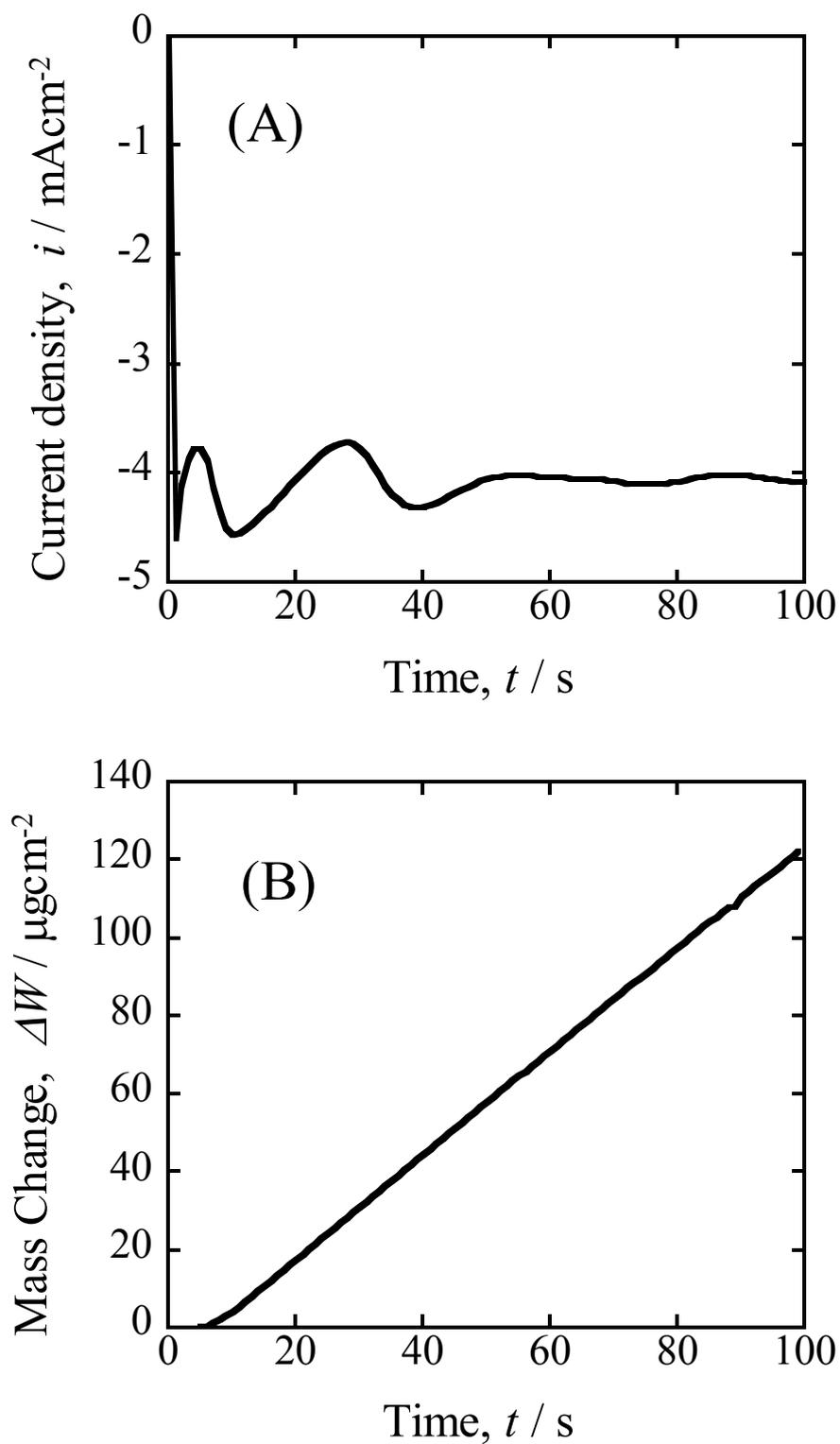


Fig. 2.2 Current transient (A) and corresponding mass change (B) as a function of time during electrochemical deposition of Pt at 0.2V in 40mM H_2PtCl_6 at 298K.

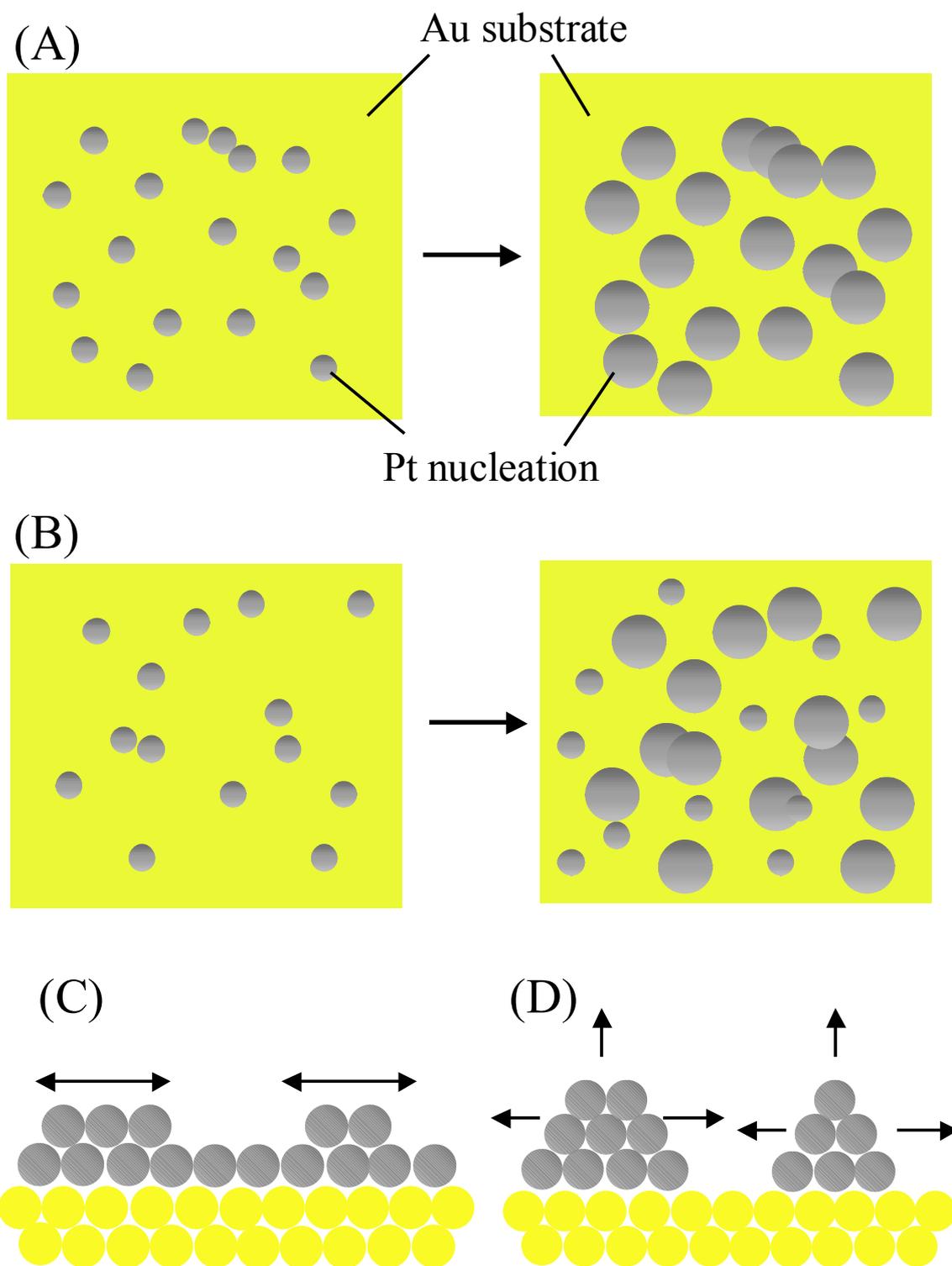


Fig. 2.3 Schematic of typical nucleation and growth model. (A) Instantaneous nucleation, (B) Progressive nucleation, (C) 2D growth, (D) 3D growth.

からめっきの効率 η (式 2.9)を計算できる。

$$\Delta W = \frac{M\Delta Q}{nF} \quad (2.8)$$

$$\eta = \frac{\Delta W_{QCM}}{\Delta W} \quad (2.9)$$

ここで、 M は白金の原子量 (195g/mol)、 n は反応次数 (4)、 F はファラデー定数 (96,500C/mol) である。計算の結果、Figure 2.2 の場合のめっきの効率は 0.63 であり、他のサンプルでも 0.60–0.65 程度であった。この効率のロスは、還元電流が白金に還元する反応だけでなく、一部酸素の還元反応や式 2.6 の反応に使用されたためと考えられる。

参考として Fig. 2.4 に、本研究で使用した 40mMH₂PtCl₆ 溶液と、文献 19 で使用した (40mMH₂PtCl₆ + 10mMHCl) 溶液でめっきしたときの還元電気量と EQCM で測定した質量増加の関係を示す。両溶液ともにめっき電位は 0.2V である。両者ともに直線を示すが、(40mMH₂PtCl₆ + 10mMHCl) 溶液の勾配がやや大きく、めっき効率が良くなっていることが分かる。このことから HCl の存在が白金めっきの効率を上昇させると考えられる。

2.3.3 白金電極の形状

Figure 2.5 にめっき前後の金電極の全体写真を、また Figure 2.6 に FE-SEM 観察の結果を示す。Figure 2.5 の写真より、白金がめっきされていることは目視でも確認できる。また Fig. 2.6 (A) のめっき前の金電極は 50–200nm 程度の粒子からなり、それぞれが角張った形状をしていた。粒子自体は平滑に見えるが、全体としてこの金電極は蒸着で作製した薄膜にしては凹凸が大きい。それは通常の QCM 電極は、密着性を高めるために、金を蒸着する前に水晶表面にクロムもしくはチタンを蒸着するのに対し、本研究で用いた QCM 電極は下地のクロム、チタンの影響を避けるため、水晶表面に故意に凹凸をつけアンカー効果により密着性を持たせたことに起因する。一方で Fig. 2.6 (B) のめっき後の FE-SEM 写真では、(A) で見られたような 50–200nm の粒子はやや大きくなった。これはめっきが 3 次元的に成長するため、粒同士の境界がなくなったとためと考えられる。また、その大きな粒子はさらに小さい 10nm 以下の粒子で囲まれており、表面の凹凸が大きくなっていた。このことは本研究での白金めっきが、新しい核生成を次々に生じる progressive 核生成タイプであることを支持している。

この白金電極は 10nm 以下のナノ粒子を大量に含んでおり、表面積が大きく増加し

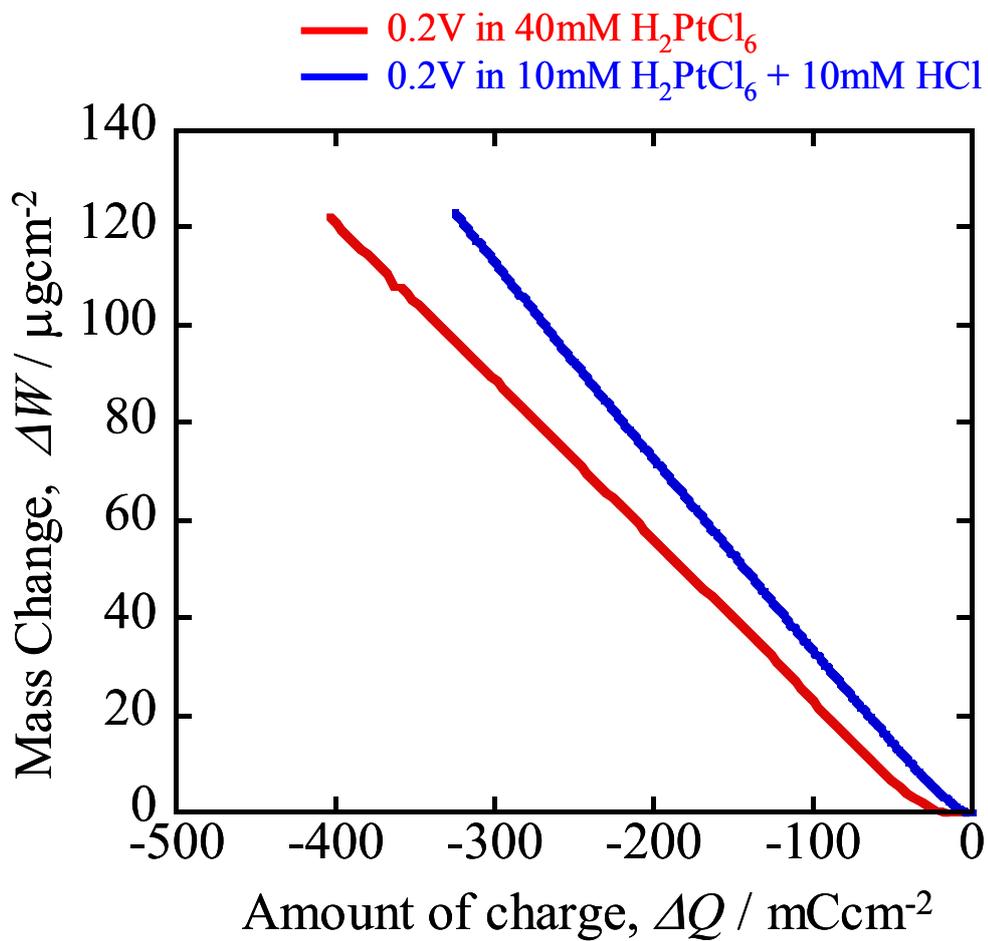


Fig. 2.4 Relationship between the mass change and amount of charge during electrochemical deposition of Pt at 0.2V in 40mM H_2PtCl_6 , 10mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 10\text{mM HCl}$ at 298K.

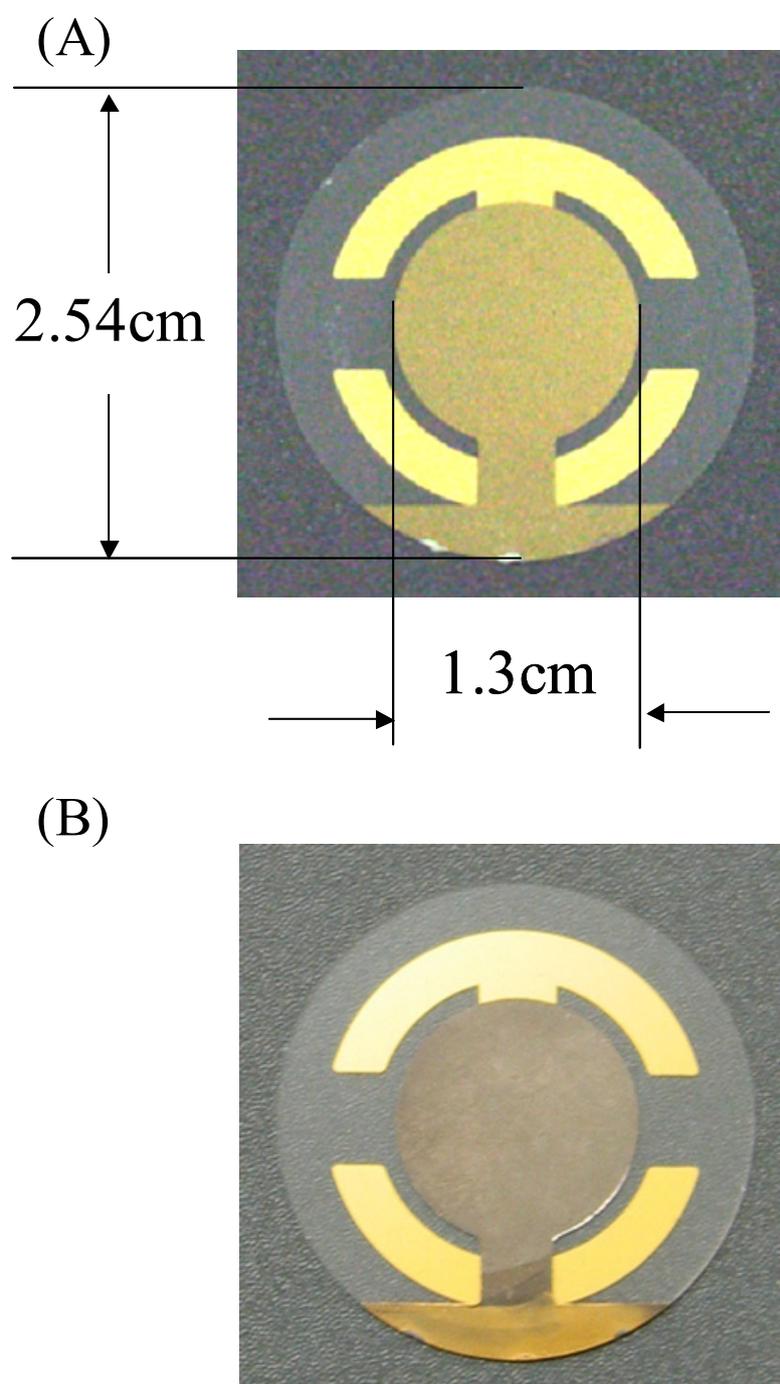
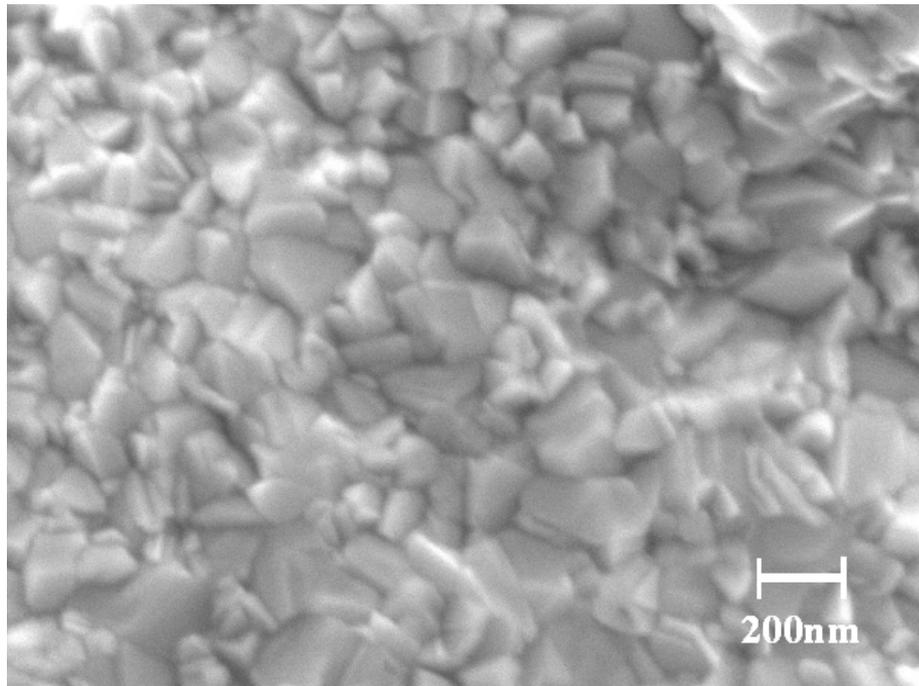


Fig. 2.5 Photographs of QCM electrodes used in this study.
(A) Before and (B) after Pt electrodeposition.

(A)



(B)

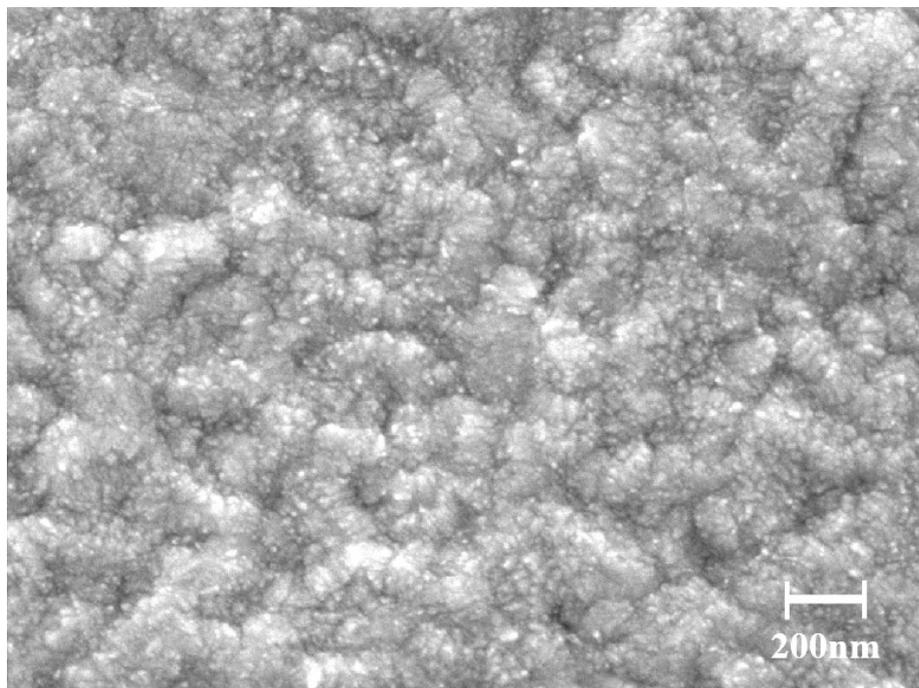


Fig. 2.6 FE-SEM images of QCM electrodes. (A) Before and (B) after Pt electrodeposition.

ている。電気化学的活性表面積 ECA (2.4 で詳しく述べる) はめっき後に約 20cm^2 となっており、めっき前の幾何学的表面積 1.45cm^2 と比べ 10 倍以上であった。この電極は PEFC で使用されている 2–5nm の粒子で構成される白金触媒と比べると比表面積は圧倒的に小さいが、10nm 以下のナノ粒子を含んでおり白金触媒を十分模擬したものとと言える。

2.4 EQCM 法による白金電極の電気化学的挙動の解析

2.3 で作製した白金電極を用いて白金の電気化学測定を行い、その際の EQCM 法による質量変化から白金の電気化学的挙動を検討する。電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリー (CV)、定電位分極を行った。

2.4.1 実験方法

Figure 2.7 に本研究で使用した 3 電極式の EQCM システムの模式図を示す。作用電極には白金をめっきした QCM 電極を、補助電極には金線を、参照電極には SSE を用いた。補助電極の金は作用電極から十分に離して配置した。参照電極の SSE は塩化物イオンの侵入を防ぐため、間に試験溶液と同じ系の塩橋を挟むダブルジャンクションシステムを採用している。溶液には 2 回蒸留水を用いて作製した 0.5M の硫酸 (H_2SO_4 , 関東化学) を使用し、実験は 25°C にて行った。サイクリックボルタモグラム (CV) の測定は Ar 脱気環境下で、定電位分極測定は空気開放下で行った。

Figure 2.7 に示すように溶液が QCM 電極に接しており、この電極をポテンショスタットを用いて分極する。分極によって電極表面で反応が起こり電極表面の質量が変化すると、それに伴って共振周波数が変化し、発振回路を通して周波数カウンターで周波数変化を計測した。測定はすべて GPIB を介してコンピューター制御で行った。測定された ΔF は式 2.4 を用いて質量変化 ΔW に変換することにより、分極時の in-situ の質量変化を電流変化と同時に得ることができる。ただし、白金をめっきした電極は共振周波数 F_0 が 6MHz からやや値が下がっているため、式 2.4 とは異なる値をとる。測定前に共振周波数のズレを確認し、その都度、式 2.4 の比例定数-18.02 を補正する必要がある。発振回路には北斗電工の HQ-304A を、周波数カウンターには HQ-101B を、ポテンショスタットには HZ-3000 を用いた。周波数カウンターのサンプリング時間は 1 秒である。

白金電極は 2 回蒸留水、エタノールを用いて洗浄し、十分に乾燥させ、EQCM システムにセットした。25ml の溶液を気泡が侵入しないように慎重に注ぎ、浸漬電位と共

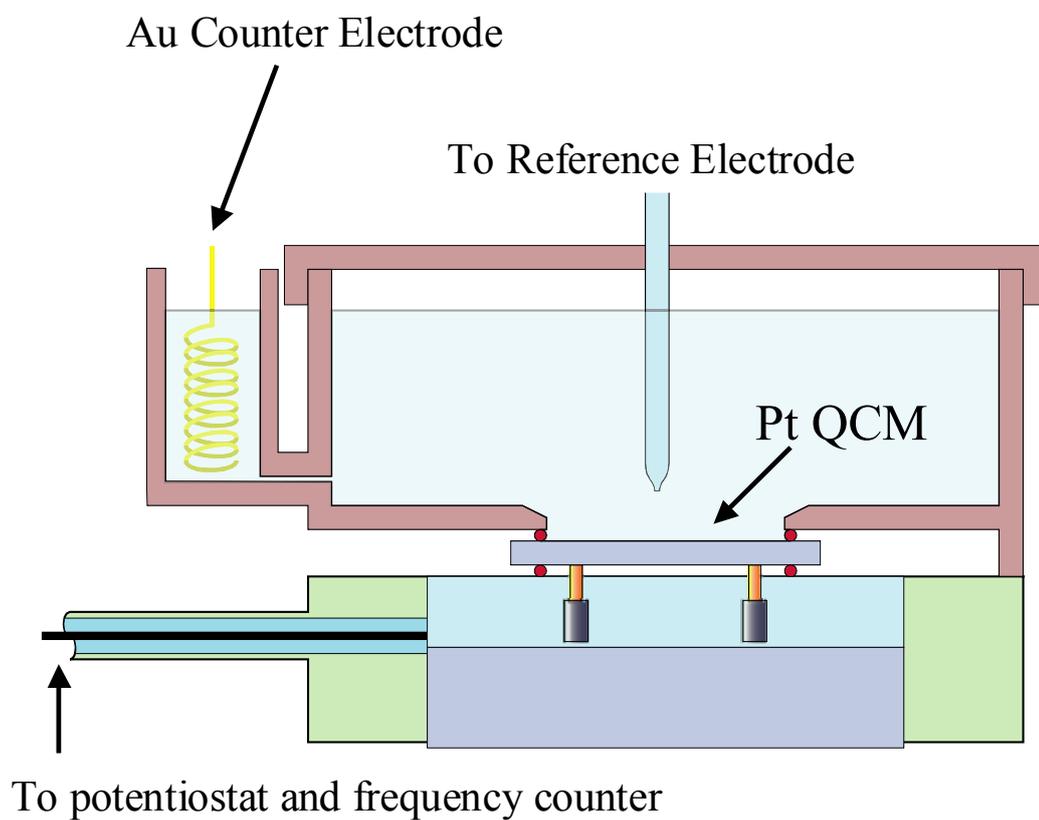


Fig. 2.7 Schematic of EQCM system in this study.

振周波数が安定したら測定を開始した。

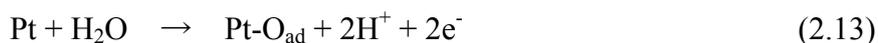
CV 測定は電位範囲を 0.05–1.4V、電位走査速度を 10mVs^{-1} で行った。CV の開始前に 0.45V において 5 分定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去し、この電位から酸化方向に走査を開始した。CV は合計 10 サイクル行い、定常状態 (CV のサイクル依存がない) になったとき (2, 3 サイクル後) の CV を結果に示している。

定電位分極測定は 0.9、1.0、1.1V で 10 分間行った。定電位分極の前に酸化皮膜除去のため 0.5V において 5 分間分極し、その後それぞれの電位にステップさせた。

なお、CV 測定と定電位測定では、2.5 において後述する電気化学的前処理を施した白金電極を使用している。

2.4.2 白金のサイクリックボルタモグラムと電気化学的活性面積

Figure 2.8 に多結晶白金のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。この CV は脱気環境下、298K の 0.5M 硫酸中において電位走査速度 10mVs^{-1} で測定したものである。この図を使って硫酸中における白金の分極特性を述べる。0.0–0.4V に見られる酸化ピーク、還元ピークは水素の吸脱着 H_{upd} によるものである (式 2.10、2.11)²²⁾。0.7V 付近より現れる酸化電流は式 2.12 で表される PtO の形成²³⁾、もしくは式 2.13 で表される Pt への O 原子の吸着反応²⁴⁾であると報告され、またその酸化反応に対応する還元反応 (式 2.14、2.15) は還元方向の 1.0–0.5V 付近にピークとなって現れる。



1.4V 以上の電流の増加は酸素発生反応と考えられ (式 2.16)、この反応を差し引きした酸化電気量 Q_a と還元電気量 Q_c はほぼ等しくなる。そのため、白金の酸化反応はほぼ 100% が酸化物の形成反応 (もしくは水の酸化) と考えることができる。

ここで表面積について述べる。通常、電流密度や腐食速度を示す際には Acm^{-2} や mmyear^{-1} など表面積あたりの単位が使用される。このため、めっきで作製した白金電極の表面積を求めることが必要となる。大気環境での PEFC カソード触媒の表面積の評価法には、CO などの不活性ガスを用いたガス吸着法などが知られているが²⁵⁾、実

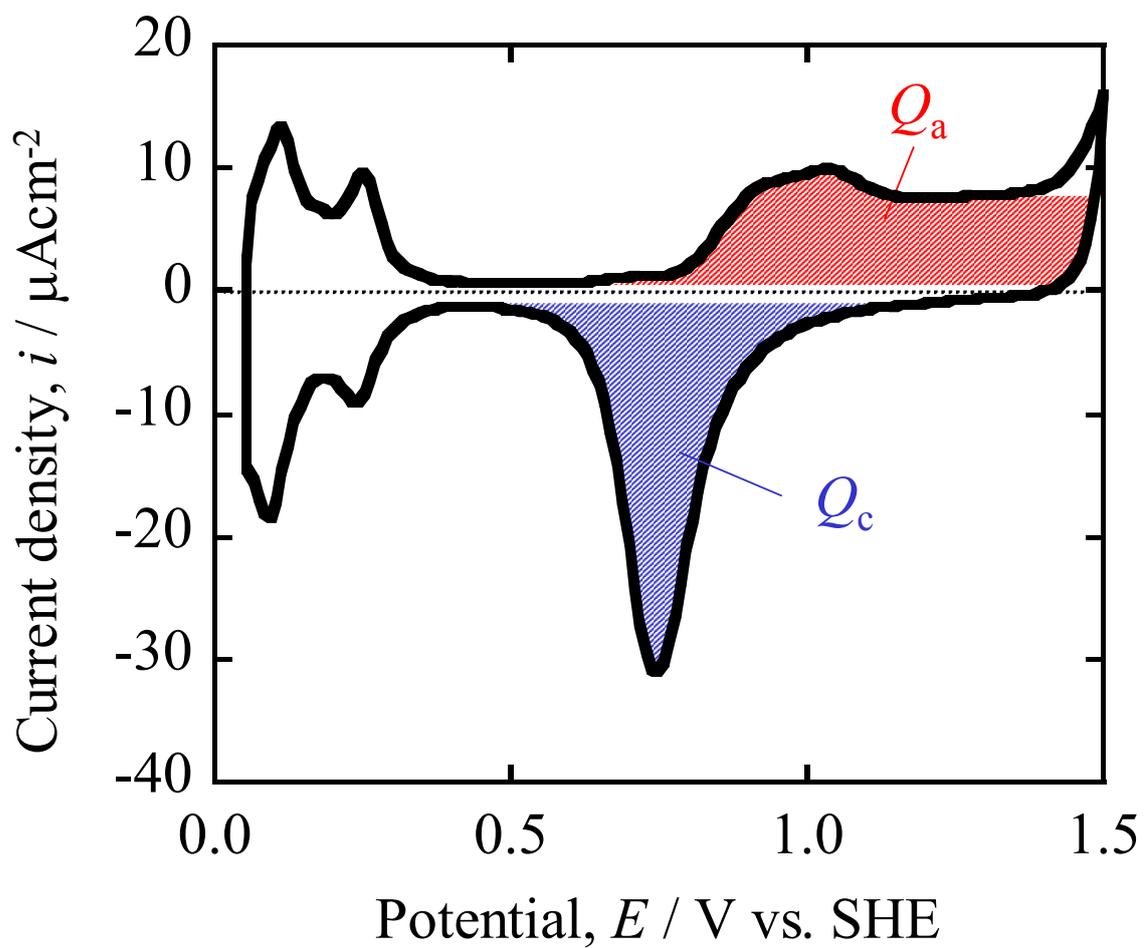


Fig. 2.8 Cyclic voltammogram of Pt in deaerated 0.5M H_2SO_4 solution at 298K. Sweep rate is 10mVs^{-1} .

際に触媒として反応に寄与するのは、三相界面が確保されている電気化学的に活性な白金だけであり、白金の溶解に関してもこの電気化学的に活性な白金の表面積 (ECA) をもって評価することが望ましい。

この ECA の測定方法として、代表的な方法を以下に示す。

(1) 水素吸着波による測定

硫酸、過塩素酸などの酸性溶液中では、Fig. 2.9 に示すような水素の吸脱着反応 (式 2.10、2.11) によるピークが 0.4V よりも卑な領域で現れる。一般に白金原子 1 つあたりに水素原子が 1 つ吸着することが知られており、多結晶白金に対して 1cm^2 あたり $210\mu\text{C}$ の電気量が吸着反応によって消費される²⁶⁾。このことからこの水素の吸着による電気量 (Fig. 2.9 における Q_{H}) を CV によって測定することにより、白金の ECA を評価できる。この方法は非常に簡便であり、水素の吸着は UPD (under potential deposition) のためマルチレイヤーの析出とならず電極を汚さないことから、PEFC のカソード触媒の ECA 評価にも広く用いられている。しかし Fig. 2.9 の拡大部に示すように、0.1V より卑な電位では水素発生反応が起き、水素の吸着電流と重畳するため、正しく評価することが難しいという問題がある²⁷⁾。

(2) CO ストリッピングボルタンメトリー

白金に CO が吸着しやすいことは第 1 章において述べたが、この性質を利用して ECA を測定することができる。まず溶液に CO を導入して白金に十分に吸着させる。その後電位を貴側に走査し、式 1.8 の反応を起こし CO を酸化させる。CO の酸化の場合には 1cm^2 あたり $420\mu\text{C}$ の電気量を消費されることが知られており、その際の酸化電気量から白金の ECA を求めることが可能である²⁸⁾。この CO ストリッピング法を正しく使用すれば、正確な ECA を測定することができ²⁹⁾、白金ルテニウム触媒の ECA 評価にも応用できるが³⁰⁾、CO ガスの導入により系が汚染されることが問題となる。

(3) 電気二重層容量からの定量

電気二重層容量 (C_{dl}) は表面積に比例する。そこで交流インピーダンス法 (EIS) を用いて C_{dl} を求め、報告されている単位面積あたりの白金の C_{dl} ³¹⁾ と比較して、ECA を算出する。簡便な方法であるが、報告が少なく信頼性に検討が必要である。

本研究では、溶液を汚さないこと、繰り返し CV による溶解試験を行いながら in-situ に評価できることから、(1) の水素吸着による ECA の評価を行った。これ以後、本研究における表面積は CV における水素の吸脱着波から算出された ECA のことを示している。本研究では Fig. 2.9 に示すように、水素吸着による還元電流の立ち上がり (約 0.4V) か

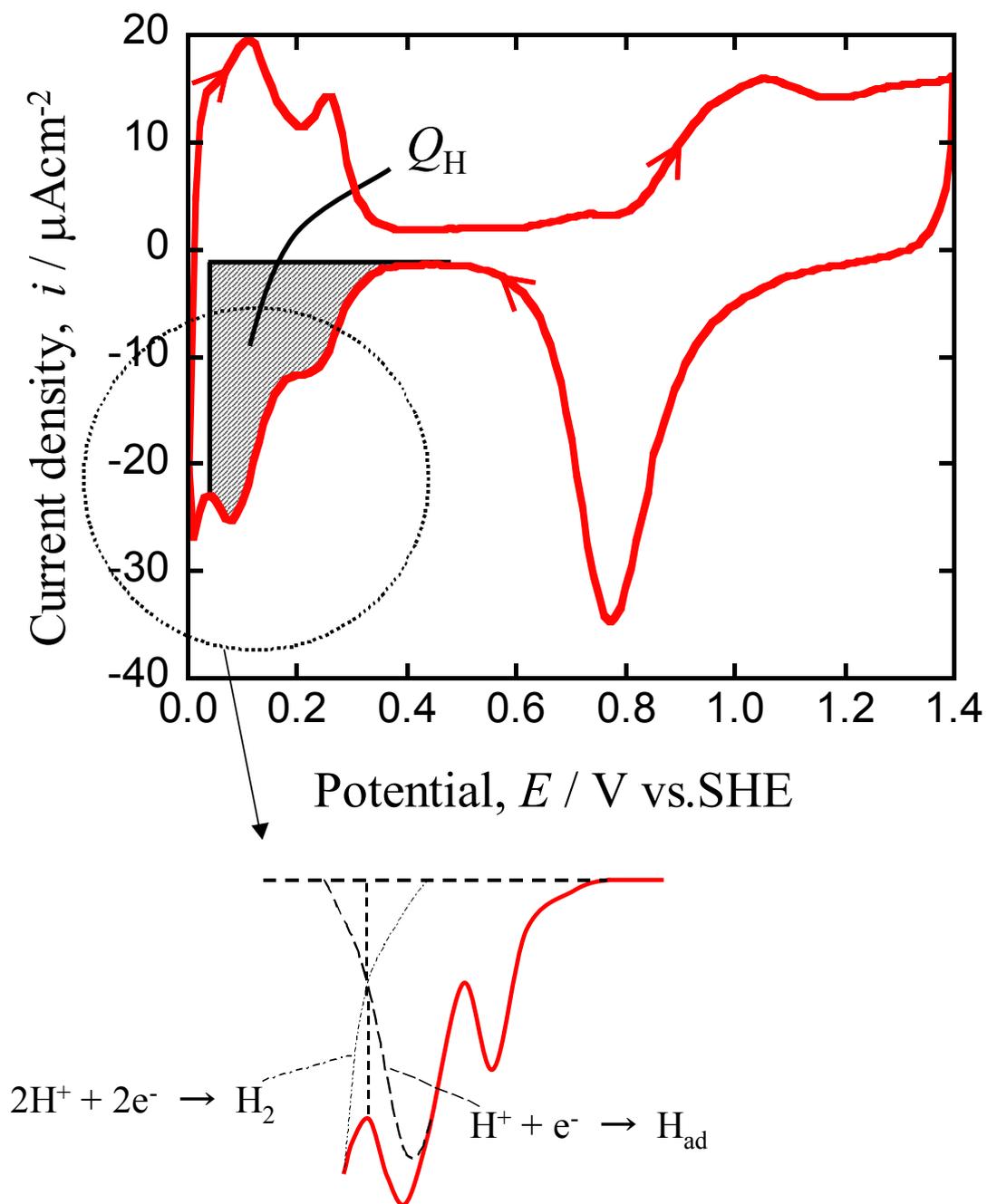


Fig. 2.9 Cyclic voltammogram of Pt in deaerated 0.5M H₂SO₄ solution at 298K. Sweep rate is 10mVs⁻¹. Shaded area shows the amount of charge of hydrogen underpotential deposition on the Pt surface.

ら 0.05V 付近における水素発生のパークの立ち上がりまでの電流を積分して Q_H とした (Fig.2.4.1 の拡大部分で示している)。ECA は目的の試験の前後に測定し、その試験前後の ECA の平均値をその試験での ECA として使用した。

2.4.3 白金の CV 測定における EQCM 応答

Figure 2.10 に 0.05–1.5V における白金の CV (点線) と、それに対応する EQCM 法で測定した質量変化 (実線) を示す。CV は Fig. 2.8 と同じものである。電流値、質量変化ともに ECA で割ることにより、単位 ECA あたりの値として示している。

このグラフから、酸化方向への電位走査 (アノード走査) では白金の質量が徐々に増加し、還元方向への電位走査 (カソード走査) では逆に質量が減少していることが分かる。また両方向での質量変化は、0.6–1.5V の電位範囲ではヒステリシスを描き、0.05–0.6V では一致することがわかる。この結果は以前報告された白金の EQCM 挙動と良く一致している^{23),32),33),40),41),58),59)}。Shimazu や Birss らによって報告された白金の EQCM 挙動は、白金の酸化皮膜の研究に大きな影響を与え、Conway らによって提唱され広く用いられてきた白金-OH 吸着 (Pt-OH_{ad}) の place-exchange を介した酸化皮膜形成メカニズム¹⁾に、訂正を加えることとなった^{23),32),33)}。Fig. 2.10 と今までの報告をまとめ、以下のようにこの白金の質量変化を説明する。

<0.05–0.35V 水素の吸脱着領域>

この領域では酸化方向では式 2.11 のような、吸着水素の脱離が起こっているにもかかわらず、質量が増加している。ここでは水素に関わる反応以外が考えられない上に、そしてこの水素領域の 0.2V 以下では HSO₄⁻、SO₄²⁻ による吸着が起こらないことが報告されている^{34),35)}。そのため、この質量増加は主に水の吸着によるものと想定され³⁶⁾、近年の XPS による解析から 0.4V において被覆率 0.2 の水の吸着が確認されている³⁷⁾。水が 1ML 吸着すると仮定するとその質量増は 39ngcm⁻² であり、Fig. 2.10 のこの領域における質量増約 10nmcm⁻² と被覆率 0.2 の水の吸着量はほぼ一致している。

<0.35–0.6V 二重層領域>

この領域では電気二重層容量の充放電の電流以外は観察できず、電気化学反応は起こっていない。しかしながら、水素領域と同様に可逆的な質量の増減が見られ、同じく吸着による影響が考えられる。Wakisaka らの報告によれば、この領域では白金への水の被覆率は増加していない³⁷⁾。一方、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) や放射性トレーサー法などから、0.8V までは HSO₄⁻、SO₄²⁻ による吸着が起こることが確認されており^{38),39)}、この領域での質量の増加は HSO₄⁻、SO₄²⁻ による吸着と考えられる。(ただし

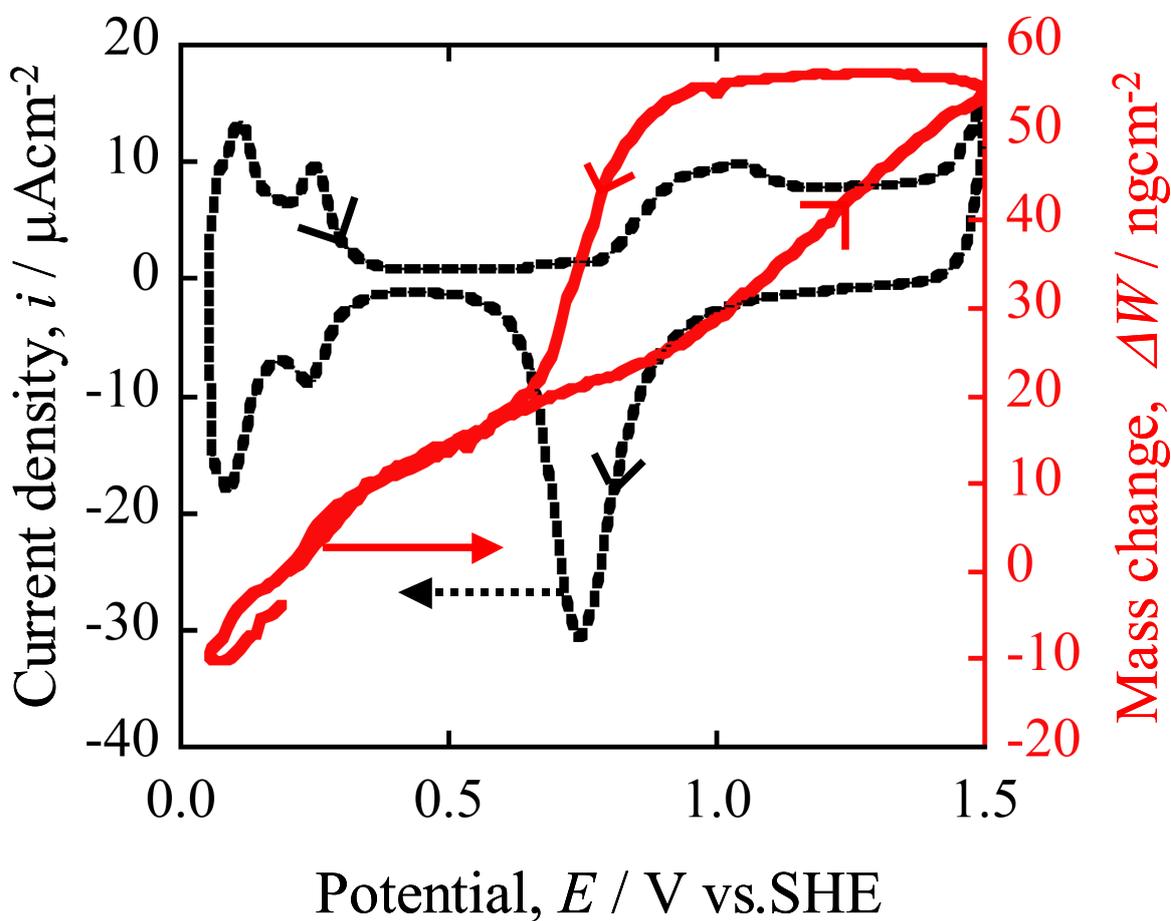


Fig. 2.10 Cyclic voltammogram (dashed line) and corresponding mass change (solid line) of Pt electrode in 0.5 M H_2SO_4 recorded at 298K and 10mVs^{-1} .

0.8V 以上での硫酸種の吸着量に関しては、その測定法によって大きく差がある^{38),39)}。) Santos らは、Uchida らの報告¹²⁾を参考にして、この領域で吸着硫酸種を分析し、 $\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が吸着していると報告している⁴⁰⁾。

<0.6–1.5V 白金の酸化・還元領域>

この領域では白金の酸化(もしくは水の酸化)に伴う PtO、もしくは Pt-O_{ad} の形成(今後両者をまとめて Pt-O 結合と示す)と、その還元が起こっていると考えられる(式 2.12–2.15)。しかし、0.6–1.4V における酸化電気量 Q_a と質量変化 ΔW を用いて、白金 1 原子あたりに 1 つ酸素原子が結合すると仮定して(つまり $M = 16$ として)、式 2.15 のファラデーの式に代入すると、 n は 2.23 となり、PtO の形成を仮定した $n = 2$ と異なる値となった。これは 0.6V 以前に吸着していた水が直接反応に関わったり、 $\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が脱着したりすることにより、測定される質量変化が全反応に伴う質量変化の総和になっているためと考えられる。そのためその複雑な反応経路までは EQCM では追うことができないが、結果的に 1.4V では Pt-O 結合ができていると、Jerkiewicz らは結論付けている²³⁾。

またこの 0.05–1.5V の電位範囲において、白金の質量変動は 60ngcm^{-2} 程度であり、1ML の Pt-O 結合は 34.8ngcm^{-2} の質量増に対応することを考慮すると、Pt-O は 1–2ML 程度しか形成しないことが確認された。また電位の上昇に伴い白金の質量が徐々に増加しており、Pt-O 結合の被覆率は電位の上昇に伴い増加することが分かった。

2.4.4 定電位分極測定における EQCM 応答

以上の解析から、Fig. 2.8 の Q_a の領域では、白金の 2 価の酸化反応(例えば式 2.12)が起こっていることが考えられる。このことから、この 0.8V 以上で以下のような 2 価の白金の溶解反応が起こっている可能性がある。



Figure 2.11 に 0.9、1.0、1.1V で定電位分極した際の (a) 電流密度と (b) 質量変化を示す。CV と同じく、電流値、質量変化共に ECA で割ることにより、単位面積あたりの値として示している。Figure 2.11 (a) の結果から、初期の 30 秒間は大きな酸化電流が流れ、徐々に電流値は減衰し、約 5 分後には 1.0、1.1V では電流値が 0 に近づき、0.9V では酸素の還元反応に起因する還元電流となった。それに対応して Fig. 2.11 (b) でも初期に急激な質量の増加が観察され、その後電流の減衰と共に質量変化も抑制され、一定値に収束している。この結果から定電位分極下において Pt-O 結合は分極直後で行われており、時間経過によって Pt-O の厚さは増加しないことが分かった。またその被

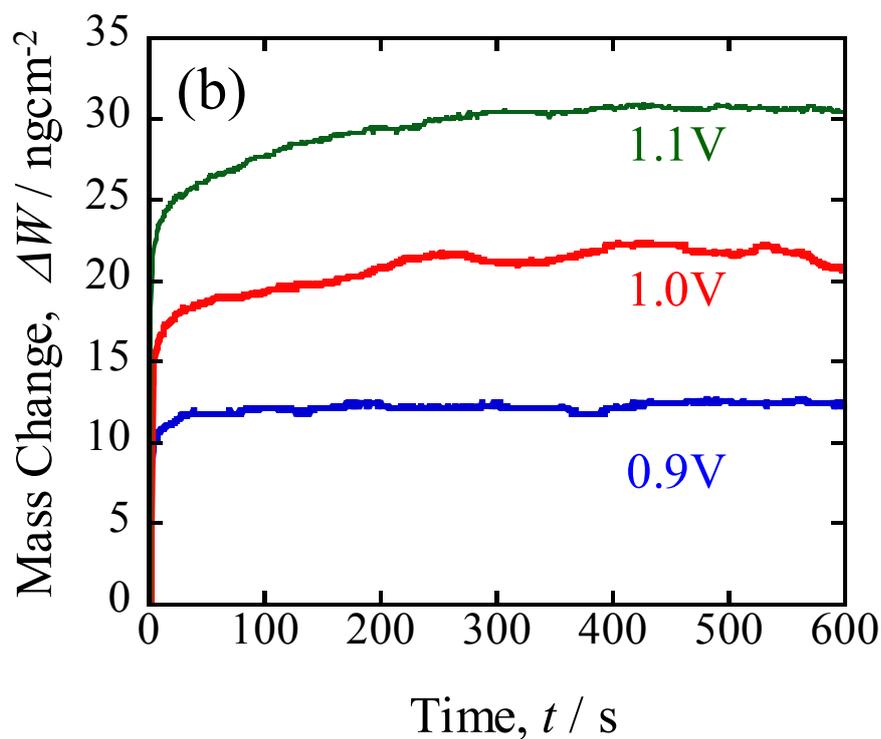
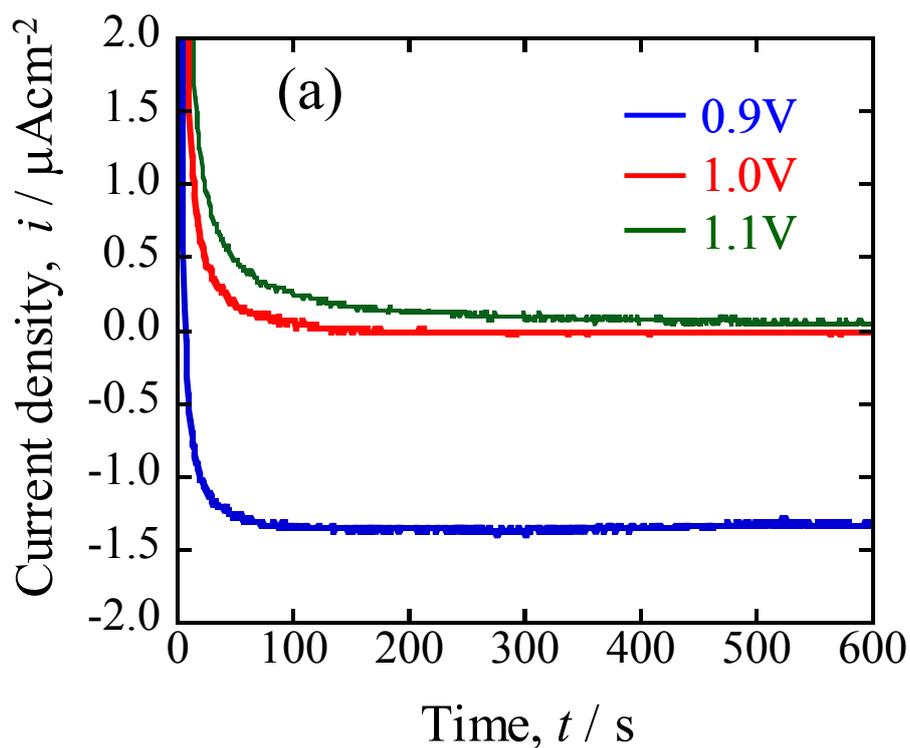


Fig. 2.11 (a) Current transient and (b) mass change of Pt as a function of polarization time at 0.9, 1.0, and 1.1V in 0.5M H_2SO_4 at 298K.

覆率は電位によって決まり、電位の増加に伴い被覆率も増加した。これは CV の結果と対応している。また、1MLの Pt-O 結合は 34.8ngcm^{-2} の質量増に対応するため、1.1V での Pt-O の被覆率は 1ML に達していないが、それにもかかわらず Pt-O 結合がそれ以上進行しないことが分かった。最後に、この結果から主反応である Pt-O 結合による質量の増加のみが観察され、白金が溶解することによる質量の減少は観察されなかった。

2.5 ICP-MS による溶解白金イオンの検出

2.5.1 現在までに報告された白金溶解の定量方法

2.4 において白金の酸化・還元挙動について解析した。そして酸化・還元領域において EQCM 法によって測定された質量変動が主に Pt-O 結合によるもので、溶解に対応する反応は CV や定電位分極下では観察されなかった。

そこで今までの白金溶解に関する報告から、白金の溶解の評価法を検討する。白金の酸化反応の主反応は Pt-O 結合であり、全酸化電流に対する溶解の寄与は極めて小さく、2.4 での EQCM 法でも確認できなかった。それ故通常に分極曲線から白金の溶解速度を測定することはできず、自然腐食において分極抵抗法や交流インピーダンス法を適用し、溶解速度を電気化学的方法により決定することは不可能である。このため過去に報告されている白金の溶解試験では、以下のような手法が使用されている。

①質量減測定

Mitsushima⁴²⁾や Bindra⁴³⁾らは分極前後の白金の質量変化を測定し、白金の消耗量を検討している。このような質量減による腐食速度の決定は、炭素鋼など全面腐食系の腐食量の評価に用いられるが、計測限界は数百 μg オーダーである。Mitsushima や Bindra らが定量できたのは、PEFC より著しく厳しい腐食環境での溶解試験だったため、PEFC 模擬環境で予測されるナノオーダーの白金の質量変化への応用は期待できない。

② Q_a と Q_c の違いによる定量

Figure 2.8 の CV から Q_a と Q_c を測定すると、アノードの電気量 Q_a の方がわずかに大きい値を示すことが報告されている^{44),45)}。Rand らは Q_a と Q_c の差がアノード溶解に起因していると仮定し、繰り返し CV 下での溶解速度を見積もっている⁴⁴⁾。しかし Q_a には、

酸素発生反応や、CV 初期には白金表面に吸着した不純物の酸化反応による電気量⁴⁵⁾が含まれる可能性がある。さらに、還元方向の電位走査でも白金が溶解することが確認されている⁴⁶⁾ことから、 Q_a と Q_c から溶解量を正確に見積もるのは難しい。

③吸光光度法(比色分析)

白色光の下で溶液に色が付いている場合、その溶液は見えている色の補色に対応する光を吸収している。例えば塩化白金酸(H_2PtCl_6)は近紫外線(波長 262nm)を吸収するため、黄色に見える⁴⁷⁾。この吸収によって光がどの程度弱まるかを吸光度(A)として式 2.18 で定義できる。この吸光度と溶液の濃度(C)との関係は式 2.19 となる⁴⁸⁾。

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.18)$$

$$C = A / \epsilon l \quad (2.19)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度、 ϵ は吸光係数、 l は光路長(光度計のセルの長さ)である。この式 2.9 をランベルト・ベール(Lambert-Beer)の法則といい、濃度と吸光度には比例関係が成り立っていることを示している。吸光度は分光光度計を使用して求めることができ、既知の濃度との検量線を作製することにより、溶液の濃度の定量が可能である。

吸光度分析による白金イオンの定量は Mitsushima らによるジチゾン・ベンゼン法が挙げられる^{49),50)}。硫酸酸性溶液中での白金の溶解種には Pt^{2+} 、 Pt^{4+} が考えられ、 Pt^{2+} はジチゾン・ベンゼン溶液と反応して白金ジチゾン錯体を形成する。まずこの白金ジチゾン錯体の吸光度を求め、 Pt^{2+} の濃度を定量する。続いて塩化スズ(SnCl_2)を加えると、 Pt^{4+} が Pt^{2+} に還元されることを利用し、全体の白金イオン濃度を調べるという方法である⁴⁹⁾。このジチゾン・ベンゼン法には Pt^{2+} 、 Pt^{4+} の濃度を分離できるというメリットもある。ジチゾン・ベンゼン法が確立される以前には、塩化スズを加えて白金の 2 価の塩化物錯体を作り、比色分析する方法が報告されており⁵¹⁾、Kinoshita らはこの方法から白金の溶解量を求めている⁵²⁾。

しかしこのジチゾン・ベンゼン法の分解能は $1.5\mu\text{M}$ 程度と報告されており⁵⁰⁾(文献 49 では $0.5\mu\text{M}$ 程度まで改善されている)、25ml の溶液を仮定すると $7.3\mu\text{g}$ の白金を溶解させないと検出することができない。そのためナノオーダーの白金溶解の定量には適していない。

④回転リングディスク電極を用いた定量

回転リングディスク電極(RRDE)を用いて、ディスク側で白金を溶解させ外側へ拡散していく白金イオンをリング電極で検出する。この方法のメリットは in-situ に白金の溶解

を追跡できることであり、分極による白金の溶解電位や溶解反応を決定することができる。Johnson⁵³⁾や Kawahara⁵⁴⁾らはこの RRDE 法により白金の還元溶解を示唆している。

しかし白金の溶解速度が非常に小さいため、リング電極での検出電流が白金イオンに起因するか疑問である。特に、溶存酸素の ORR や過酸化水素による反応などに起因する可能性もあり、それらを何らかの方法で分離しない限り測定法として確立しているとは言い難い。

⑤ ICP 分析による定量

Yadav らは誘導結合プラズマ-質量分析 (ICP-MS) を用いて、溶解試験後の溶液の白金イオン濃度を分析し、ex-situ に白金の溶解量を定量した⁵⁵⁾。ICP-MS はプラズマによってイオン化したサンプルを(溶液中のイオンは ICP に導入後一旦は原子化する)、非常の感度の高い質量分析計で濃度を定量する測定法で、原理的には ppt オーダーの定量が可能である。そのため溶解試験後の溶液に含まれる ng オーダーの白金イオンの定量ができ、極めて有効な手段である。

そこで本研究では ICP-MS を用いて白金の溶解の検出を試みた。ICP-MS には Seiko Instruments の SPQ-9000 を使用した。

2.5.2 ICP-MS による溶解白金イオンの検出

ICP-MS を使用する溶解試験として以下の 2 つの試験を行った。

①電位範囲 0.0–1.4V、電位走査速度 100mVs^{-1} で CV を 100 サイクル行った。開始電位は 0.45V で、空気酸化皮膜を除去するためこの電位において 10 分間定電位分極を行ってから、アノード方向に電位を走査し CV を開始させた。

②電位 1.4V に対して 10 分の定電位分極を行った。同じく 1.4V に保持する前には、0.45V において 10 分間定電位分極を行い、1.4V に電位をステップさせた。

どちらも Fig. 2.7 に 3 電極式の EQCM システムを電気化学セルとして用いた。作用電極には白金をめっきした QCM 電極を、補助電極には金線を、参照電極には SSE を用いた。溶液には 2 回蒸留水を用いて作製した 0.5M の硫酸 (H_2SO_4 , 関東化学) を使用し、実験は 25°C にて空気開放下で行った。それぞれ測定後に、溶液を ICP-MS によって分析し溶解した白金イオンの検出を行った。

Table 2.1 results of two types of dissolution test

	Potential Cycling	Potentiostatic
Total dissolution (ng)	335	19.0
Dissolution per 10min (ng)	71.8	19.0

この ICP 結果を Table 2.1 に示す。2 つの溶解試験ともに ICP-MS によって白金イオンが検出でき、PEFC 環境において初めて白金の溶解の検出に成功した。100 サイクルの CV の溶解が同じ速度で起こっていると仮定し、比較のために 10 分間の CV で溶解した白金量も示した。上限電位 1.4V の電位サイクル下と 1.4V での定電位下における溶解量を比べてみると、10 分間では電位サイクル下の溶解量は定電位下の約 3.8 倍となった。このことから、定電位下と比べ、電位サイクル下において溶解が促進されることが分かった。

この結果より、2.4 における CV や定電位分極下において、非常に微量ではあるが白金の溶解が起こっていることが初めて明らかとなった。白金の溶解反応が式 2.17 の 2 価の酸化反応だと仮定すると、微量ながらも CV や定電位下における酸化電流のごく一部(溶解量から見積もると 0.1%以下)は白金の溶解に起因する電流ということになる。つまり白金の酸化反応が起こる過程において、そのごく一部が溶解していると考えられる。

この結果から、PEFC 環境においてナノレベルの白金の溶解が起こることが証明された。このことから、Fig. 1.3.8 に示した(a)の白金粒子のオストワルド成長、(b)の白金バンドの形成が PEFC のカソード環境によって起こり得ることを明らかにした。そのため PEFC の白金触媒の劣化を抑制するには、白金粒子のオストワルド成長や白金バンドの形成の起点となる、白金の溶解のメカニズムを理解し、抑制することが求められる。

この結果を基に、第 4 章以降は白金の溶解機構の解明を目的として検証を行った。特に、上記した電位サイクル下、定電位下における白金の溶解に関しては、第 4 章において詳しく検証する。

2.5.3 電気化学的前処理の検討

2.5.2 における溶解試験は白金をめっきした電極をそのまま使用している。2.5.2 で行

った100サイクルのCVにおけるCVの形状の変化Fig. 2.12に示す。それぞれ2、10、30、100サイクル目のCVを示しているが、2サイクル目のCVはFig. 2.8などで観察された多結晶白金の典型的なCVとやや形状が異なっている。この2サイクル目など、電位サイクル初期のCVからは、多結晶白金におけるCVに見られる(Fig. 2.8)白金の酸化領域における平坦部や、水素吸脱着領域における2組の酸化・還元ピークが観察されなかった。これはBreiterによって報告されている、有機不純物が表面に付着していることによる影響と考えられる^{45),56)}。Breiterは電位サイクルによりこの不純物は酸化し取り除かれると報告しており⁴⁵⁾、Fig. 2.12のCVも同様にサイクル数が増えるにつれて、多結晶白金特有のCVに近づいており、30-100サイクルにおいて定常の白金のCVが得られた。

この結果より、白金めっきを施した電極には不純物が付着しており、これを取り除く処理をしなければ結果にばらつきを生む可能性がある。特にこのQCMを使用した電極は超音波洗浄が不可能であり、何らかの前処理が必要である。そこで2.5.2で行った、25°C、空気開放下の0.5M硫酸中における100サイクルのCV(電位範囲0.0-1.4V、走査速度100mVs⁻¹)を、電気化学的前処理として本研究では溶解試験前に行うこととした。この前処理によって、Fig. 2.8で見られた典型的な多結晶白金のCVが観察できることを確認し、溶液を試験溶液に取り替えてそれぞれの溶解試験を行っている。

このCVからは白金電極のECAを求めることもできる。そこで溶解試験前のECAはこの前処理における100サイクル目のCVから算出することとした。

2.6 結言

本章における、EQCM法による白金の分極試験、ICPによる溶解試験により、以下の知見が得られた。

- EQCM法を用いたCV測定から、水素の吸脱着領域では主に水の吸着、二重層領域では主に硫酸イオンの吸着、白金の酸化・還元領域ではPtOもしくはPt-O_{ad}の形成と還元に起因する質量の変動が起こる。
- EQCM法を用いた定電位測定から、Pt-Oの形成はそのほとんどが分極直後に起こり、5分程度でその成長が終わることが分かった。またその被覆率は電位に依存し、電位が上昇するにつれ増加した。またPEFCで想定される電位範囲(0.0-1.5V)においては、Pt-O結合の被覆率は2ML以下である。

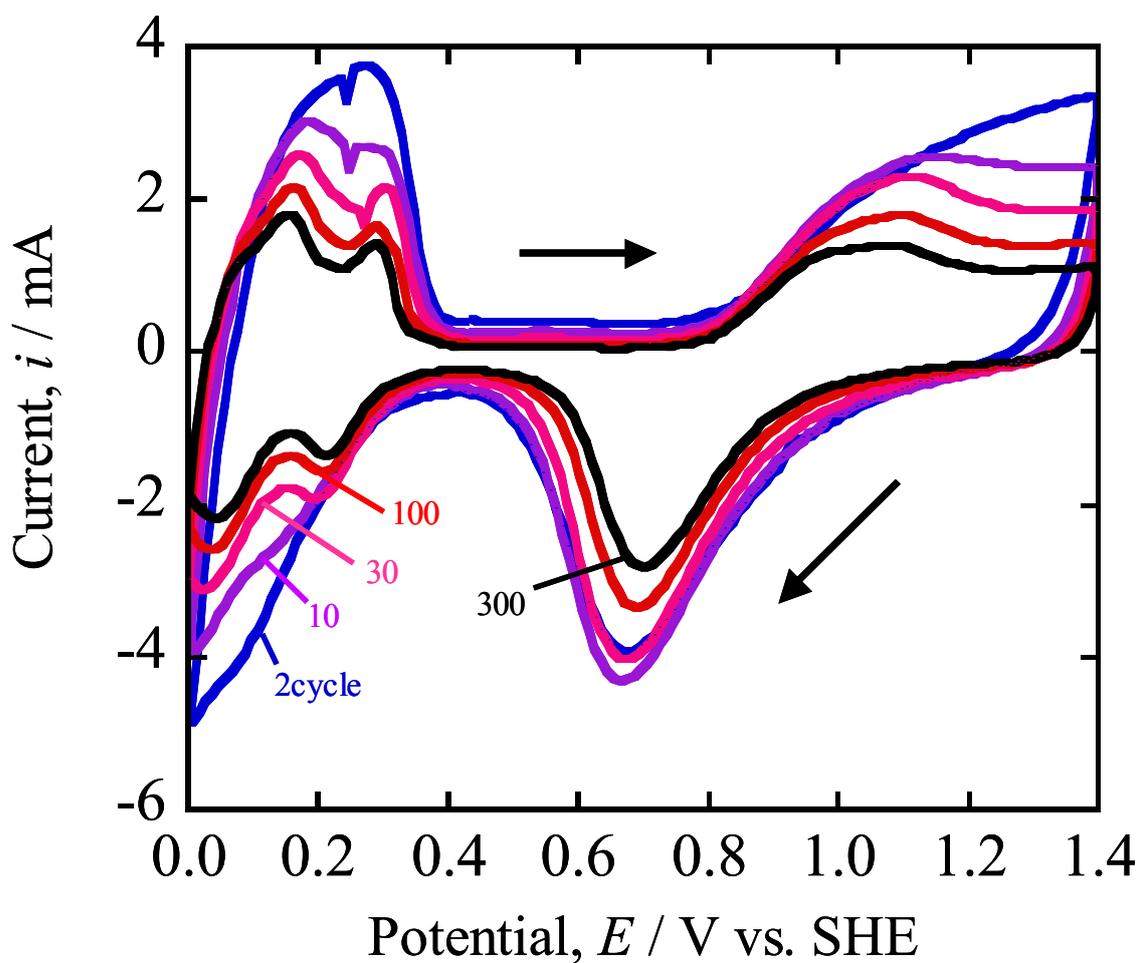


Fig. 2.12 Change of cyclic voltammogram of Pt electrode during 300 cycles of CV ranging 0.05–1.4V in 0.5 M H_2SO_4 recorded at 298K and 100mVs^{-1} .

- ICP-MS を用いて、電位サイクル下、定電位下における白金の溶解を初めて検出した。白金の酸化の主反応は PtO もしくは Pt-O_{ad} の形成反応であるが、この酸化過程において一部の白金が溶解すると考えられる。
- PEFC の白金触媒の劣化(オストワルド成長による白金粒径の増大や白金バンドの形成)が、白金の溶解に起因することを初めて明らかにした。
- 電位サイクルにより白金の溶解が促進する。

<参考文献>

1. B. E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, **49**, 331 (1995).
2. 小山昇, 直井勝彦, 大坂武男, *電気化学*, **59**, 937 (1991).
3. 村松宏, *電気化学*, **63**, 994 (1995).
4. 内田裕之, 渡辺政廣, *電気化学*, **66**, 150 (1998).
5. 瀬尾眞浩, *電気化学*, **66**, 504 (1998).
6. K. Kanazawa, and J. G. GordonII, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99 (1985).
7. G. Sauerbrey, *Z. Phys*, **155**, 206 (1959).
8. J. Hlavay, and G. G. Guilbault, *Anal. Chem.*, **49**, 1890 (1977).
9. P. L. Konash, and G. J. Bastiaans, *Anal. Chem.*, **52**, 1929 (1980).
10. T. Nomura, and M. Okuhara, *Anal. Chim. Acta*, **142**, 281 (1982).
11. S. Bruckenstein, and M. Shay, *Electrochim. Acta*, **30**, 1295 (1985).
12. 例えば H. Uchida, M. Hiei, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 97 (1998).
13. 例えば S. Bruckenstein, M. Shay, *J. Electroanal. Chem.*, **188**, 131 (1985).
14. H. Masuda, and H. Katayama, *Corr. Sci.*, **47**, 2411 (2005).
15. P. Schmutz, and D. Landolt, *Corr. Sci.*, **41**, 2143 (1999).
16. K. Juodkazis, G. Stalnionis, B. Sebek, V. Sukiene, and I. Savickaja, *Russ. J. Electrochem.*, **38**, 1283 (2002).
17. K. Juodkazis, J. Juodkazyte, B. Sebek, G. Stalnionis, and A. Lukinskas, *Russ. J. Electrochem.*, **39**, 1067 (2003).
18. M. Lukaszewski, and A. Czerwinski, *J. Electroanal. Chem.*, **589**, 38 (2006).
19. L. M. Plyasova, I. Y. Molina, A. N. Gavrilov, S. V. Cherepanova, O. V. Cherstiouk, N. A. Rudina, E. R. Savinova, G. A. Tsirlina, *Electrochim. Acta*, **51**, 4477 (2006).
20. B. Scharifker, and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).
21. B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, *Electrochim. Acta*, **46**, 2843 (2001).
22. F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 451 (1965).
23. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y. S. Park, *Electrochim. Acta*, **49**, 1451 (2004).
24. J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 858 (1962).

25. 仲井和之, 第2回燃料電池関連触媒の評価・解析法検討会, 触媒学会, 2009年6月.
26. F. C. Nart, and W. Vielstich, in Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 2, p. 302, John Wiley & Sons, New York, 2003.
27. 内田裕之, 渡辺政廣, *電気化学*, **75**, 489 (2007).
28. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, **6**, 480 (2004).
29. 篠崎数馬, 第2回燃料電池関連触媒の評価・解析法検討会, 触媒学会, 2009年6月.
30. H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.*, **491**, 222 (2000).
31. M. E. van der Geest, N. J. Dangerfield, D. A. Harrington, *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 89 (1997).
32. K. Shimazu, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 361 (1992).
33. V. I. Birss, M. Chang, J. Segal, *J. Electroanal. Chem.*, **355**, 181 (1993).
34. A. Wieckowski, P. Zelenay, K. Varga, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1247 (1991).
35. A. Kolics, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2588 (2001).
36. F. Gloaguen, J. M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 186 (1999).
37. M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Matsui, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, **25**, 1897 (2009).
38. K. Kunimatsu, M. G. Samant, H. Seki, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 163 (1989).
39. J. O'M. Bockris, M. G. Aldeco, M. Szklarczyk, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 355 (1992).
40. M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, *Electrochem. Commun.*, **2**, 692 (2002).
41. M. Watanabe, H. Uchida, N. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, **380**, 255 (1995).
42. S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B153 (2007).
43. P. Bindra, S. J. Clouser, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1631 (1979).
44. D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 209 (1972).
45. M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer-Verlag, New York 1969.
46. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C253 (2009).

47. C. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 520 (1956)
48. 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法(下), 技報堂出版, 東京, 1984 年.
49. S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **54**, 455 (2008).
50. S. Mitsushima, Y. Koizumi, K. Ota, N. Kamiya, *Electrochemistry*, **75**, 155 (2007).
51. G. H. Ayres, A. S. Meyer, Jr., *Anal. Chem.*, **23**, 299 (1951).
52. K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 157 (1973).
53. D. C. Johnson, D. N. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, **15**, 1493 (1970).
54. S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, *ECS Trans.*, **3(1)**, 625 (2006).
55. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **52**, 7444 (2007).
56. M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 42 (1962).
57. A. M. Feltham, and M. Spiro, *Chem. Rev.*, **71**, 177 (1971).
58. T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. van Veen, *Langmuir*, **12**, 3702 (1996).
59. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, A. Zolfaghari, J. Lessard, *Electrochem. Commun.*, **1**, 419 (1999).

第3章

硫酸酸性環境における ルテニウムの電気化学的挙動と溶解

第3章 硫酸酸性環境におけるルテニウムの電気化学的挙動と溶解

3.1 緒言

第1章で述べたようにPEFCアノード触媒である白金・ルテニウム合金からのルテニウムの選択溶解が問題となっている¹⁾。しかしながら白金・ルテニウム触媒の劣化に関しては、合金の状態での劣化試験を行っていることが多く解析が難しい。そのため本論文では、純ルテニウムの溶解挙動に着目し、その溶解機構を検討した。

ルテニウムの電気化学特性に関してはいくつかの報告がある²⁾⁻¹³⁾。Figure 1.3.10に示すルテニウムの電位-pH図は、ルテニウムがpH0-3、電位範囲0.0-0.6Vにおいて金属状態で存在することを示しており、PEFCのアノード環境である0.2Vよりも卑な領域において、ルテニウムは熱力学的に安定と言える。しかし電位-pH図とは対照的に、電位が0.6V以下の環境においてルテニウム酸化物が形成することが示唆されている^{4),7),8)}。1970年頃、多くの研究者は白金と同様にルテニウムも0.05-0.2Vにおいて水素の吸脱着反応のみが起こると考えており、それに加えて水素のルテニウムへの吸収反応が起こるといふ仮説も報告されていた^{3),6)}。しかしKinoshitaらはルテニウム表面の酸化皮膜の形成が0.25Vから始まるため、このルテニウムの酸化電流と水素の電流が重なってしまい、白金でよく使用されている水素の吸脱着波によるECAの測定(第2章参照)が使用できないことを報告し⁴⁾、Jordonovらはルテニウムの可逆的な酸化皮膜の形成反応が0.8V以下まで起こることを報告した⁷⁾。またルテニウムの酸化物に関してQuirozらが0.8-0.9VではRuOが形成し、それより高い電位ではRuO₂が形成すると電気量から推測している⁸⁾。これらの報告から、PEFCのアノード環境である0.2Vよりも卑な領域において、ルテニウム上で電気化学的な反応が起こる可能性がある。またPEFCが停止し、アノード側に空気が進入した場合、ルテニウムの電位がその浸漬電位である約0.8V以上まで上がると予測され、このような場合ルテニウムは熱力学的にも酸化する。しかしながらルテニウムの基本的な溶解に関する知見はほとんどなく、PEFCで起こる白金・ルテニウム合金の劣化挙動の解明が困難になっている。

そこで本章では過去の報告で明らかにされていない、0.8V以下におけるルテニウムの電気化学特性や溶解挙動に着目した。第2章と同様に、EQCM法を用いて0.5M硫酸溶液中のルテニウムの電気化学的挙動を解析し、ICP-MSを用いて電位サイクル下におけるルテニウムの溶解を評価した。

3.2 実験方法

3.2.1 ルテニウム電極の作製

EQCM 水晶振動子の金電極上にルテニウムをめっきすることによりルテニウム電極を作製した。30mM 塩化ルテニウム (RuCl_3) を含む 0.1M 過塩素酸 (どちらも関東化学製) 溶液をめっき浴として使用した。参照電極には飽和 KCl 銀/塩化銀電極 (SSE) を用いた。めっきは 25°C、空気開放下で行った。

作用電極である金電極付きの水晶振動子は 2 回蒸留水、エタノールで洗浄し、十分に乾燥させてからめっきを行った。金電極の剥離を避けるため超音波洗浄は行っていない。その後 EQCM システムにセットし、浸漬電位、共振周波数が安定後、めっきを開始した。

ルテニウムは -0.2V での定電位分極によりめっきした。めっきをおこないながら、EQCM により周波数変化を測定し、周波数変化が 30,000Hz になったところでめっきを終了した。これを質量に換算すると 54 μg のルテニウムがめっきされたことになり、均一にめっきされていると仮定すると 300nm の厚さに相当する。この厚さは本研究で用いた白金めっきの約 5 倍に相当する。白金よりもめっき量を増やしたのは、ルテニウムの溶解量が多いと予想したためである。

ルテニウムは 3 価のイオンが安定であり、1 価、2 価のイオンの存在については報告されていない¹⁴⁾。よってルテニウムめっきでは 3 価のルテニウムイオンが直接金属ルテニウムに還元していると考えられる (式 3.1)。



式 2.15、2.16 を用いてルテニウムめっきの電流効率 η を求めたが、非常に低い値となった。それは -0.2V において、金やルテニウム上で、水素発生反応がルテニウムの析出と同時に起こることに起因する。

作製したルテニウム電極は、白金黒のように黒ずんだ色をしており、目視では下地の金は確認されなかった。金属ルテニウムがめっきされていることは、Fig. 4.1 に示す GI-XRD 結果から確認した。

3.2.2 ルテニウム電極の表面積の評価

ルテニウムには白金で用いられている水素吸脱着波による ECA の評価が適用できない。それはルテニウム表面の酸化皮膜の形成が 0.25V から開始するという報告があり⁴⁾、このルテニウムの酸化電流と水素の電流が重畳するからである。そのため CO を

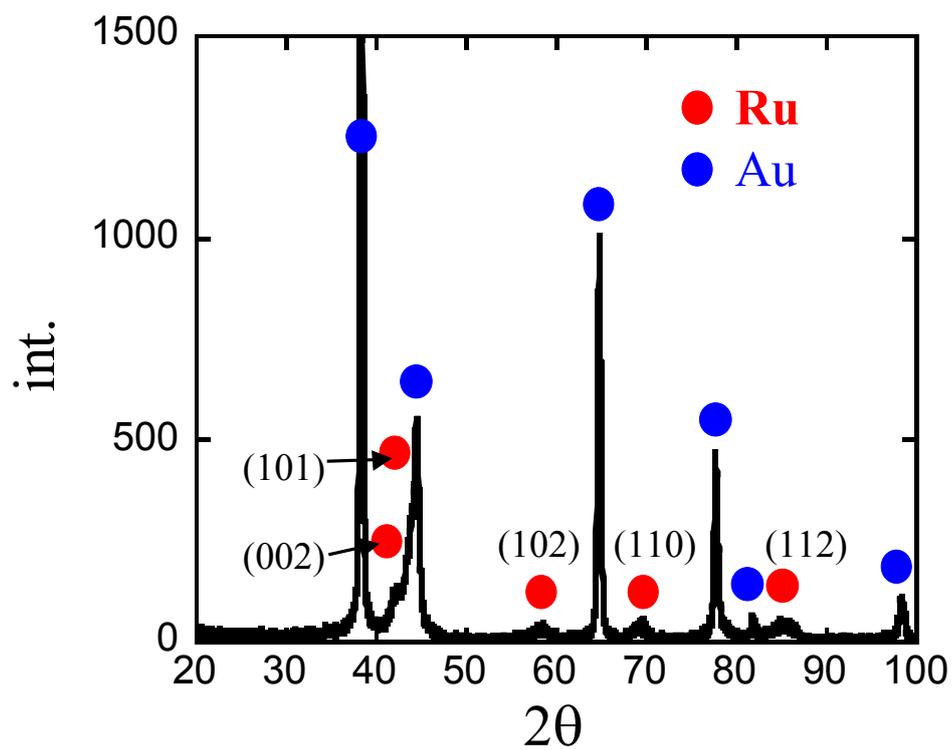


Fig. 3.1 XRD pattern of Ru electrodeposited at -0.2V in 30mM RuCl₃ and 100mM HClO₄ solution.

表面に 1ML 吸着させ、その酸化電流から面積を算出する CO ストリッピングボルタンメトリーが広く使用されている¹⁵⁾。しかし最近では、ルテニウムは表面の原子に 1:1 で銅の 1ML の UPD が起こるといった性質を利用した¹⁶⁾、Cu ストリッピングボルタンメトリーによる簡便な表面積の決定法が報告されている^{17),18)}。そこで本研究では、これらの報告を参考に銅ストリッピングボルタンメトリーを行い、その Cu-UPD の電気量 (Q_{Cu}) からルテニウムの表面積を決定した。Cu-UPD の反応は以下の式 3.2 のように示される¹⁹⁾。



この反応は $1cm^2$ あたり $420\mu C$ の電気量を消費する。

Cu ストリッピングボルタンメトリーは 0.5M 硫酸に 0.01M $CuSO_4$ を加えた溶液で行った。測定前にはルテニウムの酸化物を取り除くため、0.05V で 300s 保持した。その後白金上に 1ML の Cu-UPD を起こすため、0.3V で 1h 保持した。保持後 0.3V からそのままアノード方向に $10mVs^{-1}$ で電位走査を行い、1.0V に達したら折り返してカソード走査を行った。また Cu を取り除いた溶液 (0.5M 硫酸) において 0.1–1.0V で CV を行い、これをバックグラウンドとした。Figure 3.2 にこの条件における典型的な Cu ストリッピングボルタモグラムを示す。0.01M の $CuSO_4$ を加えた溶液では、バックグラウンドと違い 0.4V 付近より大きな酸化ピークが見られ、このピークが式 3.2 の吸着した銅の酸化に対応する。この酸化電気量 Q_{Cu} からルテニウムの ECA を求めると約 $300cm^2$ 前後となり、幾何学面積の約 200 倍となり、極めて大きな表面積を有する電極がめっきにより作製されたことが分かった。尚、測定したルテニウムの表面積は、比較的その値にばらつきがあった。そのため本研究では表面積が $300cm^2$ 付近となった電極のみを採用して測定を行った。

3.2.3 EQCM 法によるルテニウムの電気化学測定

電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー (CV) と定電位分極試験を行った。どちらも分極と同時に EQCM 法により、ルテニウムの質量変化を測定した。

Figure 2.7 に示した 3 電極式の EQCM システムで測定を行った。作用電極にはルテニウムをめっきした QCM 電極を、補助電極には白金線を、参照電極にはダブルジャンクションシステムの SSE を用いた。溶液は 2 回蒸留水を用いて作製した 0.5M の硫酸 (H_2SO_4 , 関東化学) を使用し、実験は $25^{\circ}C$ で行った。

CV 測定は下限電位を -0.1V に固定し、上限電位を 0.2、0.3、0.5、0.8V と変化させ、電位走査速度 $10mVs^{-1}$ で行った。CV の開始前に -0.1V において 5 分定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去し、この電位から酸化方向に走査を開始した。CV は合計

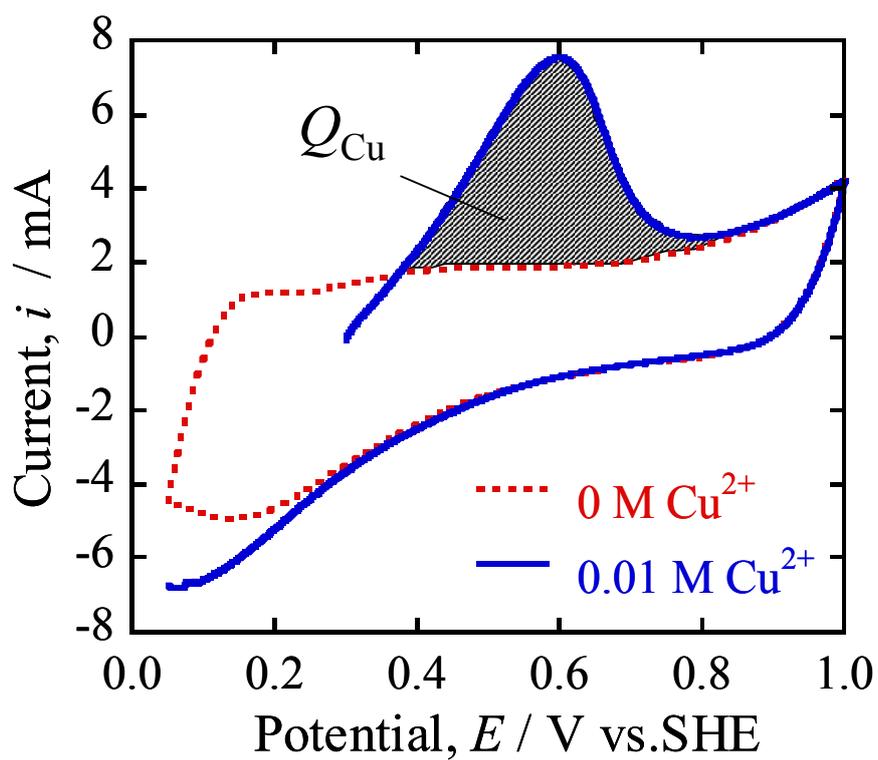


Fig. 3.2 Cu stripping voltammogram of Ru ranging 0.3–1.0V at 10 mVs⁻¹ in 0.5 M H₂SO₄ + 0 M (dashed line) or 0.01 M CuSO₄ (solid line).

10 サイクル行った。定常状態になった時の CV を Fig. 3.3 に示した。CV 測定は空気開放下で行った。

定電位分極測定は 0.2、0.3、0.5、0.8、1.0V で 1 分間行った。CV 測定と同様に、定電位分極の前に酸化皮膜除去のため-0.1V において 5 分間分極し、その後それぞれの電位にステップさせた。定電位分極測定は窒素脱気環境で行った。

ルテニウムも白金と同様に電気化学的前処理を行っている。この前処理として、0.5M 硫酸中において電位範囲 0.05–1.05V、走査速度 100mVs^{-1} で CV を 100 サイクル行った。その後溶液を交換し、それぞれの測定を行った。

3.2.4 電位サイクル下におけるルテニウムの溶解

使用した電気化学システム、試料、溶液等の条件は 3.2.3 の CV 試験と同様である。CV 繰り返し 100 サイクル行い、電位サイクルとした。電位範囲は下限電位をルテニウムの酸化物が完全に還元される-0.1V に固定し、上限電位を 0.2、0.3、0.5、0.6、0.7、0.8V と変化させて行った。電位走査速度はすべて 10mVs^{-1} である。測定後には使用した溶液を ICP-MS によって分析し、ルテニウムの溶解量を定量した。測定はすべて 25°C 、空気開放下にて行っている。

ルテニウム電極は前処理として 3.2.3 と同様に、0.5M 硫酸中で電位範囲 0.05–1.05V、走査速度 100mVs^{-1} で CV を 100 サイクル行った。測定前にはルテニウム電極を二回蒸留水とエタノールを使って洗浄、乾燥し、セルにセットした。この前処理後にルテニウムの酸化皮膜完全に還元するため、-0.1V で 300s 保持した。その後溶液を交換し、再び-0.1V で 60s 保持した後、この電位からアノード走査を開始した。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 ルテニウムのサイクリックボルタモグラムとその EQCM 応答

上限折返し電位を変えて測定したルテニウム Figure 3.3 に示す。この CV は、空気開放下、298K の $0.5\text{MH}_2\text{SO}_4$ 中において電位走査速度 10mVs^{-1} で測定されたものである。上限電位はそれぞれ 0.2、0.3、0.5、0.8V である。この CV の形状は過去に報告されたものとよく一致し、このめっきしたルテニウム電極は平板や線状のルテニウムと同様な電気化学特性をもっていることが確認された。得られた CV の酸化電流から、3 つの酸化領域に分けることができる。第 1 領域は-0.1–0.2V で、ここでは大きなアノードピークが観察された。このピークはこれまでの報告より、発生した水素分子の酸化や表面に吸着した水素原子の脱着によるものと考えられる³⁻⁸⁾。第 2 領域は 0.2–0.5V で、

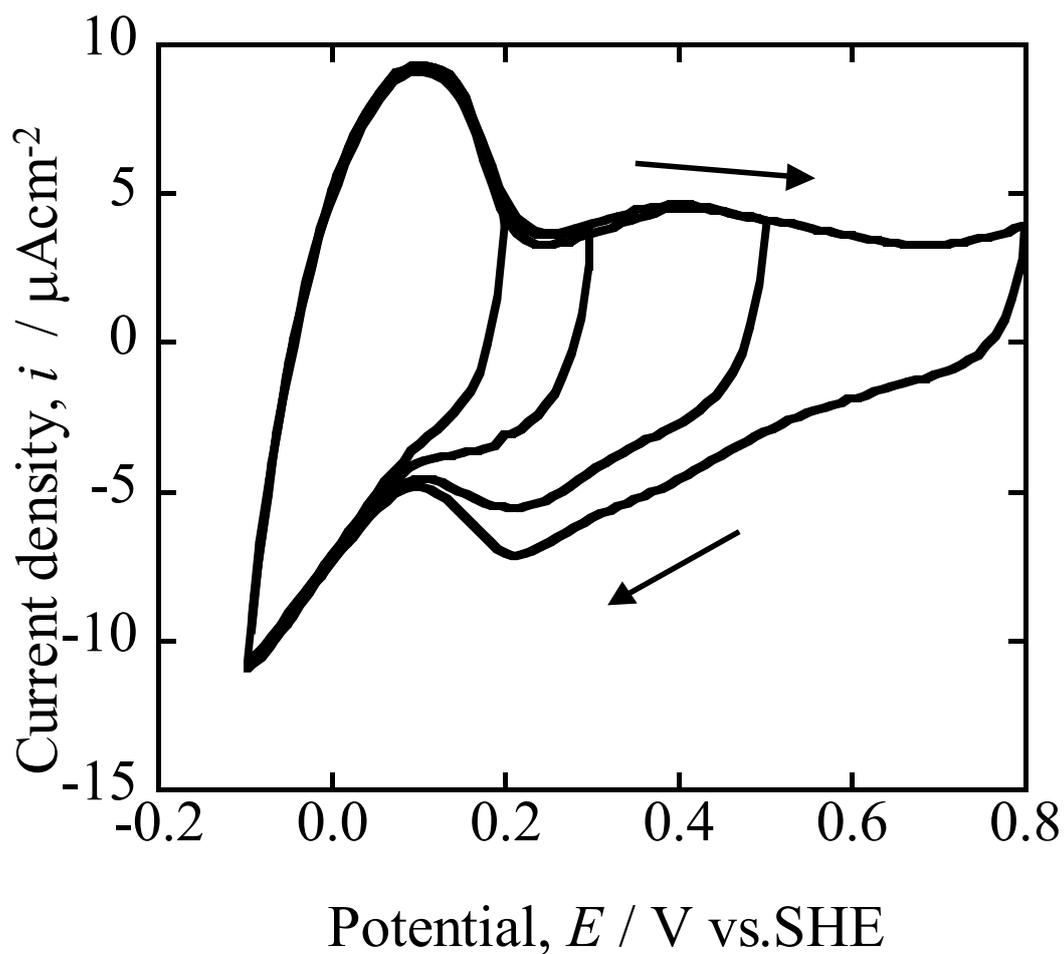


Fig. 3.3 Effect of upper limit on the cyclic voltammogram of Ru in 0.5M H₂SO₄ at 298K, 10mV/s. Upper limits was 0.2, 0.3, 0.5, and 0.8V.

滑らかな電流の停滞(アノードショルダー)が 0.4V 付近に見られる。上限電位が 0.5V の CV よりも 0.8V の CV の方が、カソード側の 0.2V 付近に見られるピークが大きいことから、このカソードピークは 0.4V 付近のアノードショルダーに対応した反応と考えられる。最後に 0.5V 以上の第 3 領域では、このグラフには示していないが、0.9、1.0V と電位を上昇するにつれて急激なアノード電流の増加が見られる。電位-pH 図から推測すると、この領域では Ru_2O_3 や RuO_2 が形成する電位範囲にあり、このアノード電流はこれらの酸化皮膜の形成に使われていると考えられる。

Figure 3.4 に CV とそれに対応する質量変化を示す。この酸化過程での質量変化の応答からも、CV と同様に酸化過程を 3 つの領域に分けることができる。第 1 領域 (-0.1-0.2V) では 8ngcm^{-2} の質量増加が見られた。一方、第 2 領域 (0.2-0.5V) では質量の増加が停止し、減少に転じていた。第 3 領域 (0.5V 以上) では再び徐々に質量が増加し始め、 5ngcm^{-2} の質量増加が観察された。逆にカソード走査では、それぞれの領域に対応し、質量は減少、微増、そして急激な減少が観察された。

第 1 領域では、過去の報告から、主に水素の反応が起こる領域と考えられていたが³⁻⁸⁾、実際には急激な質量の増減が起こっており、これは水素の反応だけでは説明することができない。その上、第 2 領域のアノードショルダーと、観察されたわずかな質量減の関係も不明である。少なくともこのアノードショルダーが、ルテニウムの溶解によるものではないことは明らかである。それはカソード走査において、このショルダーに対応する 0.2V 付近のピークではわずかな質量の増加が確認でき、この質量増がすべて溶解したルテニウムイオンの析出によるものとは考えにくいからである。

以上、ルテニウムの CV 中の質量変化は Vukovic による報告と一致するが、CV の結果だけでルテニウムの酸化挙動を解析することは難しい²⁰⁾。そこで次の定電位分極を通じて、ルテニウムの分極特性をより詳細に解析した。

3.3.2 定電位分極測定におけるルテニウムの EQCM 応答

Figure 3.5(a) に 0.2、0.3、0.5、0.8V で定電位分極した際の電流の時間変化を示す。この結果から保持電位が高くなるにつれて初期の電流値は大きくなり、その後 10 秒前後で電流値の差はなくなった。

Figure 3.5(b) に(a)に対応する質量変化を示す。0.2、0.3、0.5V では急激な質量増加が分極直後に観察され、0.5V ではこの 5 秒間の急激な質量増加の後にわずかながら質量が減少した。面白いことに初期の電流値は 0.2 や 0.3V よりも 0.5V の方が大きいのだが、最終的な質量の増加量は 0.2、0.3、0.5V のいずれの場合も同程度であった。

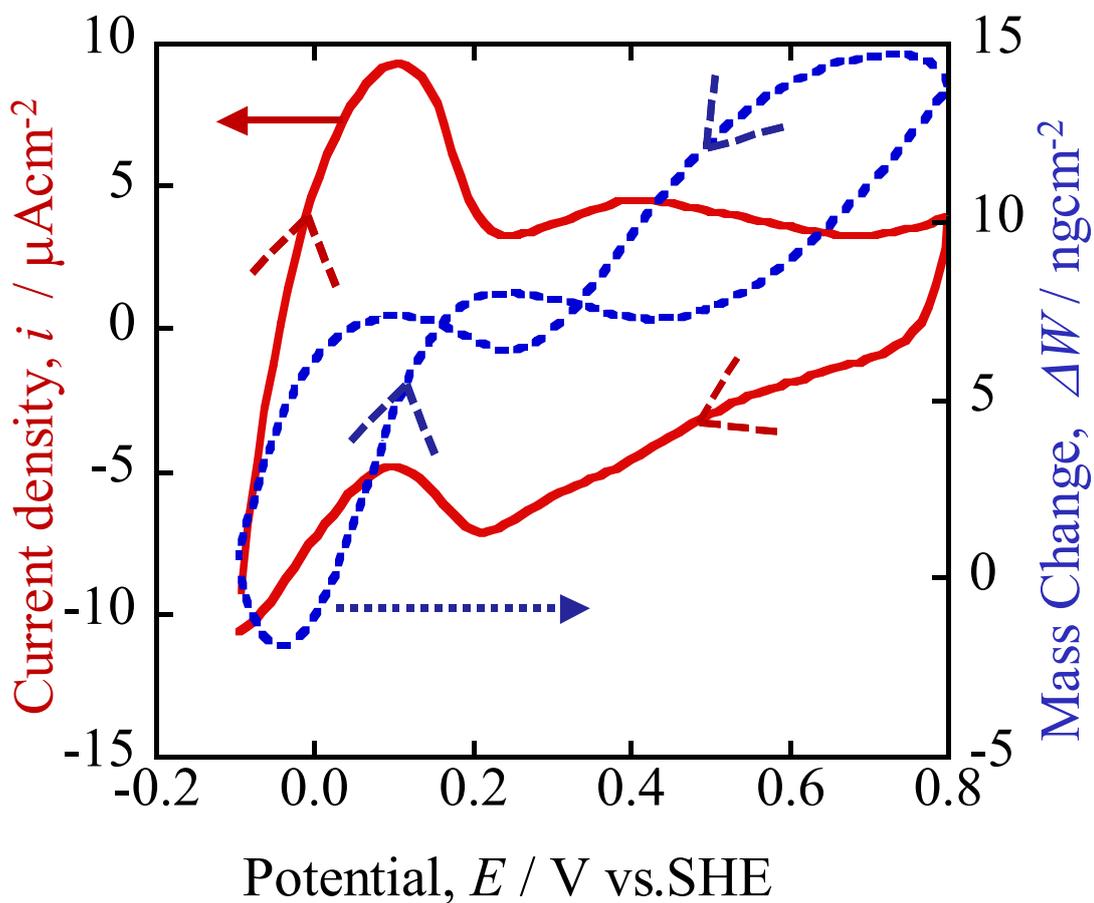


Fig. 3.4 Cyclic voltammogram (solid line) and corresponding mass change response (dashed line) of Ru in 0.5M H_2SO_4 at 298K, 10mV/s.

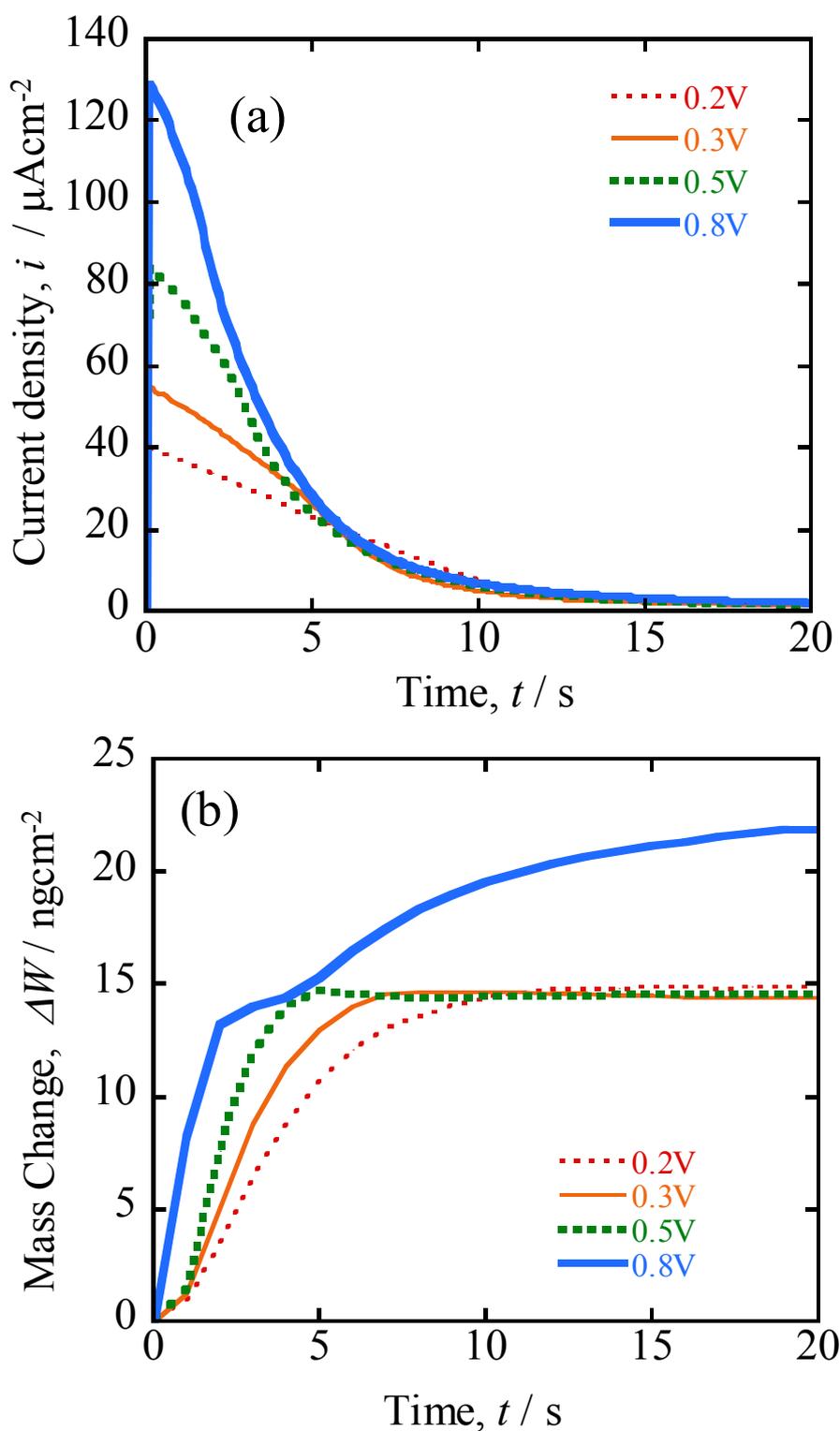


Fig. 3.5 Current transient (a) and corresponding mass change (b) of Ru as a function of polarization time at 0.2, 0.3, 0.5, and 0.8V in 0.5M H_2SO_4 at 298K.

保持電位が下がるにつれて定常状態になるまでの時間はかかるが、これらのいずれの電位においても最終的に約 15ngcm^{-2} の質量の増加が確認された。その一方で、 0.8V だけが違う傾向を示した。初期の 2 秒間に急激な質量増が起こるのは 0.5V 以下と同様であったが、2-5 秒質量変化が少ない期間があり、その後また質量の増加が再開した。ここには示していないが、 1.0V も 0.8V と同じ傾向を示した。

Figure 3.6 に、Fig. 3.5 に示した定電位分極の際の質量変化と消費した電気量の関係を示す。ここでは 0.2 、 0.5 、 0.8 、 1.0V の結果を示している。この結果から、酸化プロセスにおいて、すべての電位で同じ経路をたどっていることが明らかとなった。まず、 $230\mu\text{Ccm}^{-2}$ までは質量が直線的に増加する。そして $230\text{-}400\mu\text{Ccm}^{-2}$ においては、どの電位でも質量の変動はほとんどなかった。詳しく見ると、 0.2V では質量変化はなく、 0.5V では質量が少し減少していた。この質量のわずかな減少は、Fig. 3.4 の 0.4V 付近のアノードショルダーにおいて質量が減少していることに対応している。最後に 0.8 、 1.0V ではその後 $400\mu\text{Ccm}^{-2}$ を越えると直線的に電気量と質量が増えた。この結果も 3.3.1 の CV と同様に、ルテニウムの酸化過程が 3 つの領域に分かれていることを示していた。

第1領域である $-0.1\text{-}0.2\text{V}$ ($0\text{-}230\mu\text{Ccm}^{-2}$) では、ある程度まで質量は増加するが、その後はほとんど変化せず、電気量もそのほとんどが水素に起因する反応(式 3.3、3.4)によって消費される³⁻⁸⁾。



過去の報告よりルテニウムの酸化が報告されているのは 0.25V 以上であり、この範囲でルテニウムの酸化反応が起こるのは考えにくい⁴⁾。また Yajima らは白金ルテニウム上における CO 酸化メカニズム解明の研究において、 0.4V 以下で水が吸着していることを赤外反射吸収分光法 (IRAS) により確認している²¹⁾。そのため、この領域では次の式 3.5 で表す吸着した水素原子が脱着すると同時に水分子が代わりに吸着するため、急激な質量の増加が起こっていると考えられる。



第2領域である $0.2\text{-}0.5\text{V}$ ($230\text{-}400\mu\text{Ccm}^{-2}$) では、CV ではアノードショルダーを示し、CV でも定電位分極でもわずかだが質量の減少が観察される。この微量の質量の減少は式 3.6-3.8 のように吸着した水分子からプロトンが 1、2 つとれて、 Ru-OH 、 Ru-O を形成する反応により説明できる。

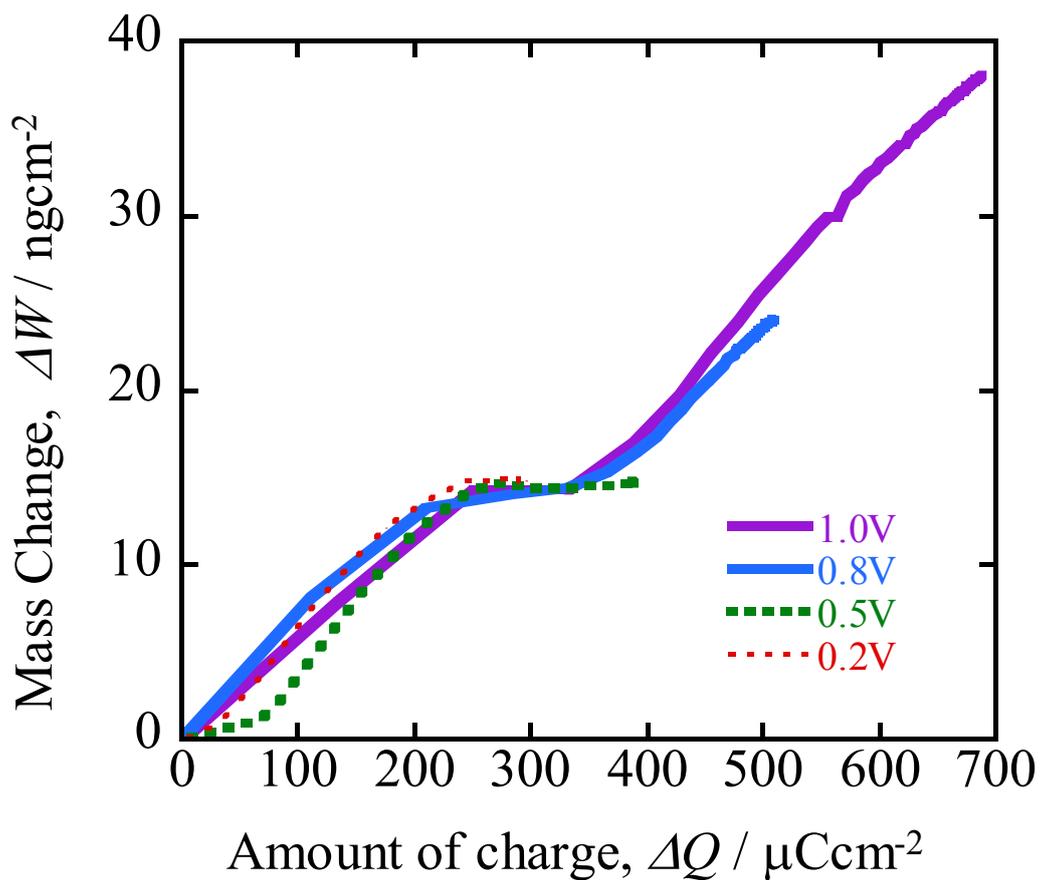
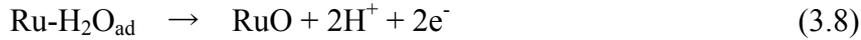
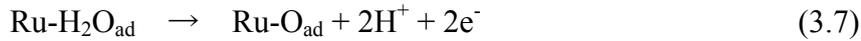
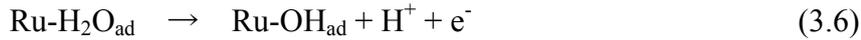
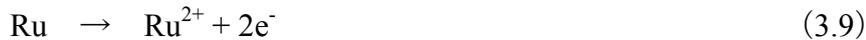


Fig. 3.6 Relationship between the mass change and amount of charge during chronoamperometry at 0.2, 0.5, 0.8, and 1.0V in 0.5M H_2SO_4 at 298K obtained from the data of Fig. 3.5.



Yajima らは 0.4V 付近より吸着した水が酸化し、OH としてルテニウムに吸着することを報告しており²¹⁾、式 3.6 や 3.7 がこの領域において起こる可能性は高い。また Pourbaix Diagram によると、以下の式 3.9 の標準電極電位は約 0.455V であることから¹⁴⁾、この電位領域において式 3.8、3.9 のようにルテニウムが 2 価に酸化あるいは溶解する可能性も否定できない。

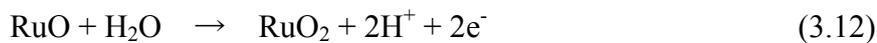
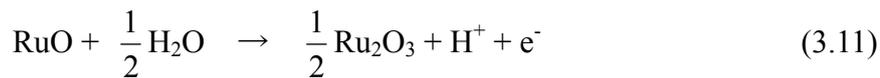


また Quiroz らも、この電位領域での 2 価でのルテニウムの酸化を示唆している⁸⁾。

第 3 領域である 0.5V 以上 (400 μCcm^{-2} 以降) では、ルテニウムの酸化物 (RuO) が高次の酸化物に酸化されると考えられる。Fig. 3.6 からわかるように、0.8、1.0V で定電位分極した場合、この電位領域において酸化電気量 ΔQ と質量増加 ΔW は比例関係を示すことから、1.0V までは同じ反応が起きているものと考えられる。 ΔQ と ΔW の関係は次式で与えられる。

$$\Delta W = \frac{M\Delta Q}{nF} \quad (3.10)$$

n は反応に含まれる電子数、 F はファラデー定数 (96,500C/mol) である。 M は酸化により増えた酸素の質量 (ルテニウム 1 モル当たり) である。Fig.3.6 から得られる勾配が $(\Delta W/\Delta Q)=8.09 \times 10^{-5} \text{g/C}$ であることより、ここでの反応は以下の 2 つと考えられる。

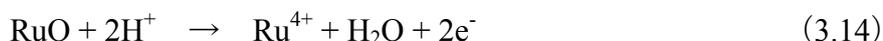
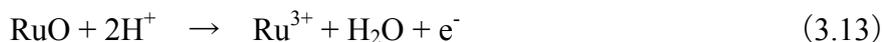


例えば、式 3.11 の場合には M が 8 なので $n=1.03$ 、式 3.12 の場合には M が 16 なので $n=2.05$ となる。Figure 1.3.10 に示す電位-pH 図も、この電位領域では 3 価 (Ru_2O_3) あるいは 4 価 (RuO_2) の酸化物が安定であることを示している。電位-pH 図にあるルテニウムの水酸化物形成反応は、式 3.10 に従わないため、主にこの領域で生成するルテニウム酸化物は Ru_2O_3 あるいは RuO_2 と考えられる。またこの結果は、ルテニウムはこの電位領域において 3 価あるいは 4 価で溶解する可能性を示している。

3.3.3 電位サイクル下におけるルテニウムの溶解

ICP-MS で定量した、それぞれの電位範囲での 100 サイクルの CV での溶解量を Fig. 3.7 に示す。横軸は CV の上限電位を表している。斜線部分は溶解試験の際に、溶液をセルに導入してから CV を行うまでに起こってしまったルテニウムの溶解量を示しており、この斜線部を超えるルテニウム濃度を ICP-MS にて検出した場合に、ルテニウムの溶解が電位サイクル中に起こったと判断することができる。また測定された溶解量は少しばらつきがあったため、その最大値と最小値をバーで示し、平均値をプロットしている。

この結果から 0.5V より卑な領域では大きな溶解量は見られず、上限電位にも依存しないが、0.5V よりも上限電位が高くなると急激に溶解量は増加し、-0.1–0.8V の電位範囲では-0.1–0.5V と比べ約 5 倍の溶解が確認された。このことは、CV のアノード電気量とカソード電気量の差を溶解によると仮定し、0.7V 以上でルテニウムは溶解すると推測した Jordonov らの報告とよい一致を示した⁷⁾。3.3.3 の結果を参照すると、0.5V より貴な電位において、Ru₂O₃ や RuO₂ の形成が起こる際に一部のルテニウムが、式 3.13、3.14 のように 3 価、4 価のルテニウムイオンとして溶解していると考えられる。



また Fig. 3.7 から 0.5V より卑な領域では、0.8V 付近と比べ多量の溶解は確認されなかったが、ルテニウムイオンは確かに検出された。このことは、PEFC 稼動中のアノード環境 (0.0–0.2V) において、ルテニウムの溶解が起こる可能性を示唆しているが、その溶解速度は非常に小さく、PEFC の稼動環境において白金ルテニウム触媒はさほど劣化しないと考えられる。

このようにルテニウムの溶解特性を初めて明らかにした。

3.3.4 浸漬試験によるルテニウムの溶解の検証

3.3.3 で 0.8V まで電位が上昇した際に、ルテニウムの溶解が加速することが明らかになった。そこで問題となるのは、PEFC アノード環境において白金ルテニウム触媒の電位がどこまで上昇するのかわかる。PEFC を停止したときにアノードに空気が侵入すると、当然、白金ルテニウム触媒の電位は、稼動中の 0.0–0.2V を超えて、大きく上昇することが懸念される。そこでこのような PEFC の停止時を模擬し、ルテニウムの浸漬試験を行い、その際のルテニウムの溶解を検証した。

使用した電気化学システム、試料、溶液等の条件は 3.3 の CV 試験と同様である。

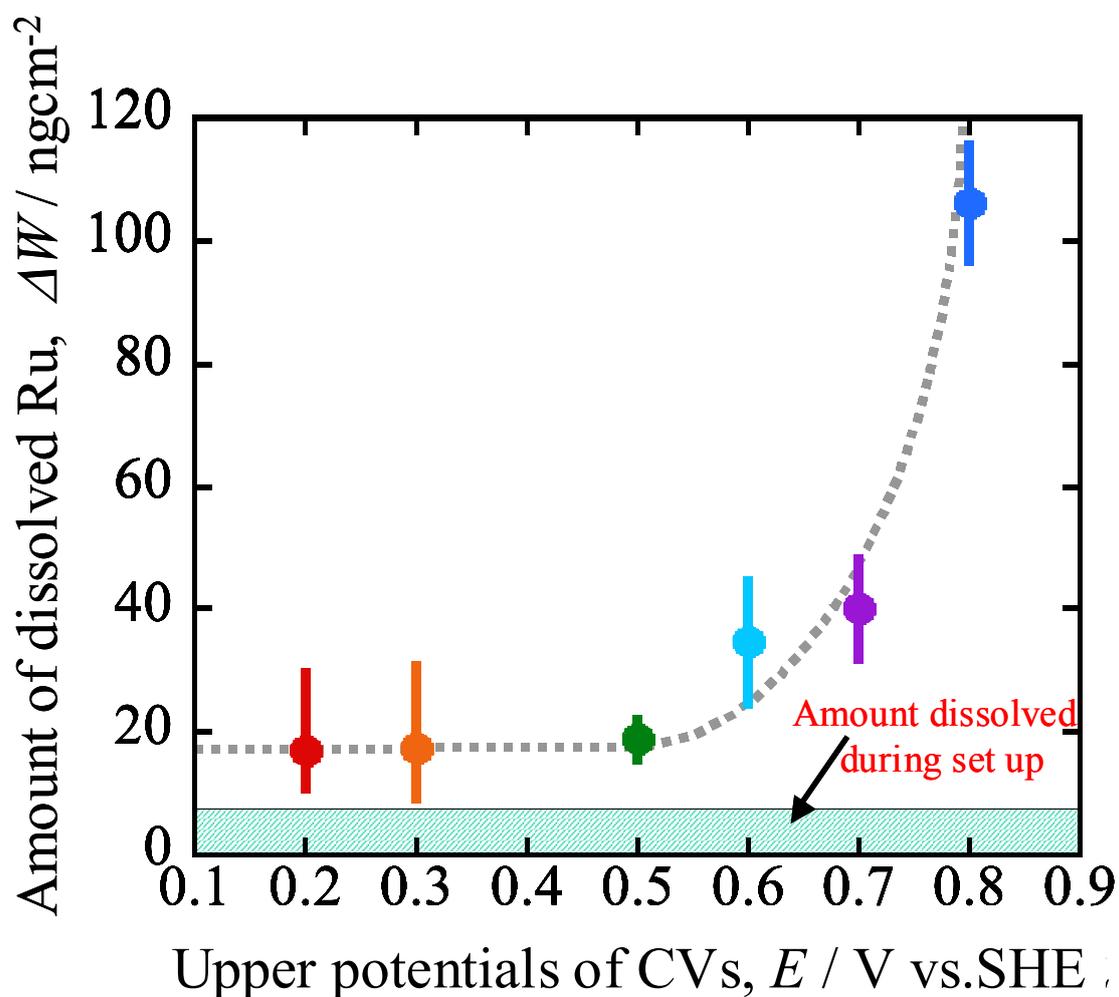


Fig. 3.7 Plots of amount of dissolved Ru measured by ICP-Mass as a function of returned potentials of CVs. The CVs were conducted in -0.1 – 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, and 0.8V.

PEFC の停止を模擬し、浸漬試験前に-0.1V において 300 秒保持し、その後分極を停止し浸漬状態とした。この浸漬状態において、浸漬電位の変化と電極の質量変化を EQCM 法によって測定した。また浸漬してから 1 分、1、3、13、24 時間において溶液を取り出し、ICP-MS によって白金の溶解量を測定した。測定は 25°C、空気開放下にて行った。また測定前には電位サイクルによる前処理を行い、溶液を取り替えて測定を開始した。

Figure 3.8 に、この浸漬試験でのルテニウムの浸漬電位を実線で、それに伴う質量変化を破線で示す。ルテニウムの浸漬電位は徐々に上昇を続け、約 1 時間で 0.8V に達することが分かった。つまり PEFC が停止し空気が入り込むと、アノード触媒の電位は少なくとも 0.8V までは上昇することが分かった。しかし実際の触媒は、より貴な浸漬電位(約 1.0V)をもつ白金との合金であり、アノード触媒の浸漬電位はより高い電位を示すと考えられる。またこの浸漬電位の上昇に対応して、水の吸着や酸化物形成によると思われるルテニウムの質量の増加が観察された。

この浸漬電位と質量増加の関係をさらに解析するため、横軸に Fig. 3.8 の浸漬電位をとり、縦軸に Fig. 3.8 の質量増加をとって、Fig. 3.8 の浸漬電位と質量増加の関係を実線で示したのが Fig. 3.9 である。この曲線と同時に、Fig. 3.4 で示した CV におけるアノード走査時のルテニウムの質量変化を破線で示した。この 2 つの曲線は非常に良い一致を示し、Fig. 3.4 のルテニウムの CV の酸化過程で見られたような水の吸着、Ru-O や Ru-OH の形成、そして Ru₂O₃ や RuO₂ の形成が、この浸漬試験において起きていることが分かった。つまり PEFC の運転が停止した際にアノード触媒は、約 1 時間かけて 0.8V までのアノード分極と同じ過程を経て、最終的に Ru₂O₃ や RuO₂ の形成が起こる。Figure 3.7 では上限電位が 0.8V まで上昇した際にルテニウムの溶解が加速しており、浸漬試験でも同様に、開始 1 時間の浸漬電位の上昇時においてルテニウムの溶解が懸念される。

Figure 3.10 に単純浸漬試験の際に ICP-MS で測定したルテニウム電極の溶解量の時間変化を示す。溶解量は時間が経つにつれて増加し、初期の 1h で 5.4ngcm⁻²、3h で 8.5ngcm⁻²、最終的に 24h で 10.2ngcm⁻² の溶解が確認された。この結果は、ほとんどの溶解が初期の 3h 以内に起こっており、浸漬電位が 0.8V 付近まで上昇するまでに大部分の溶解が起こっていることを示している。Fig. 3.8 より 1 時間で浸漬電位は 0.8V に達し、その後は浸漬電位も質量変化も安定したため、酸化皮膜形成により溶解反応は徐々に抑制されると考えられる。

この結果から PEFC が停止し空気が侵入すると、1-3 時間でアノード触媒からルテニ

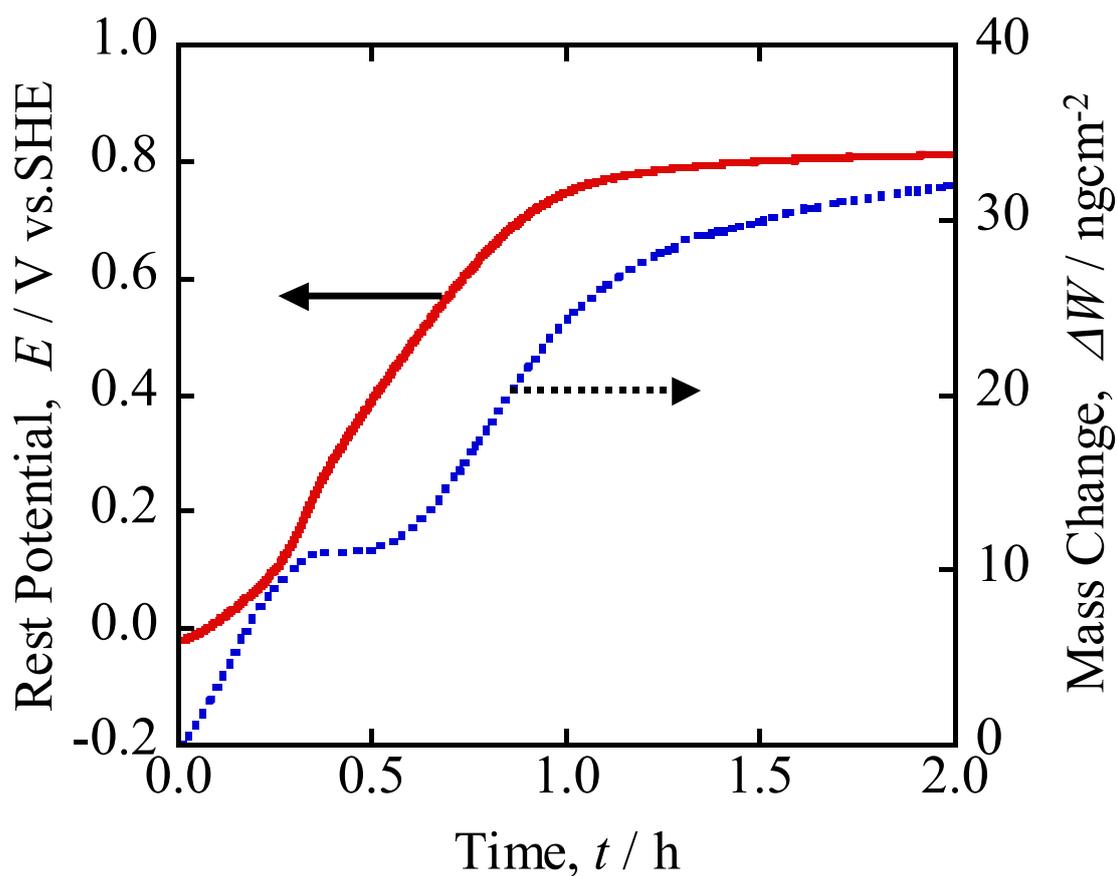


Fig. 3.8 Rest potential and corresponding mass change of Ru from a held potential of -0.1 V during simple immersion test as a function of immersion time in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 298 K .

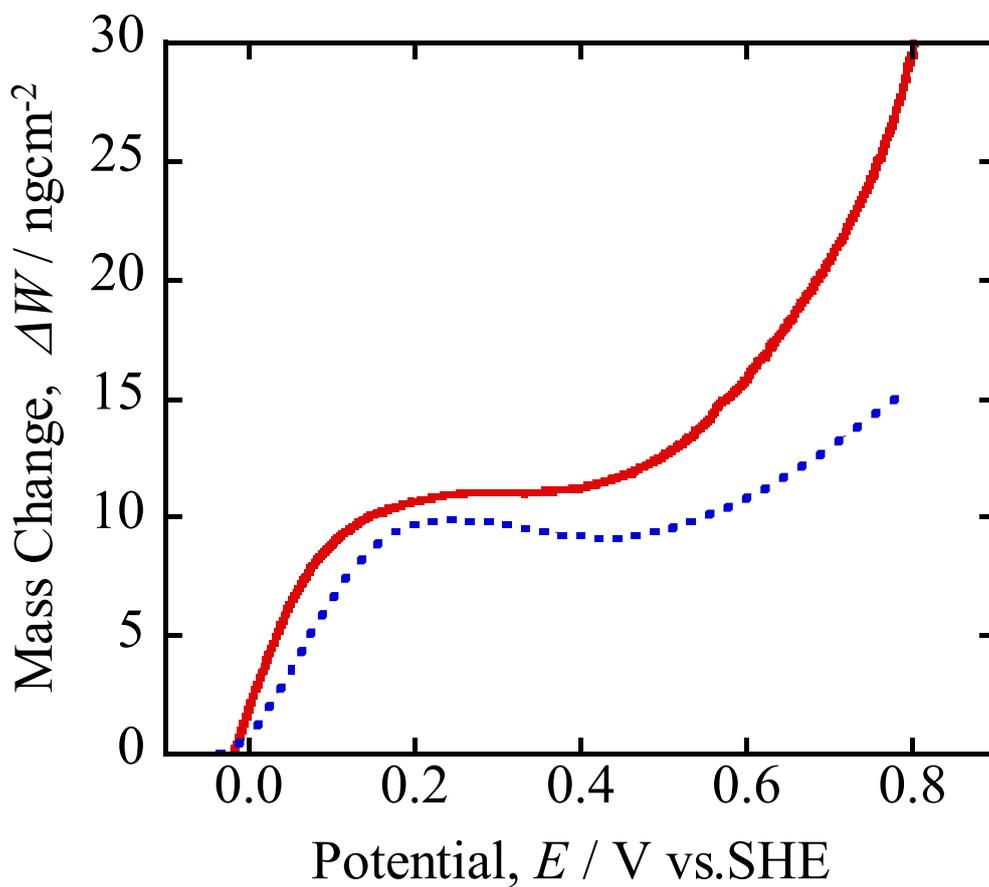


Fig. 3.9 Relationship between the mass change and the rest potential during simple immersion test (solid line) obtained from the data of Fig.8 and mass change of Ru during anodic polarization (dashed line) from Fig.3.4.

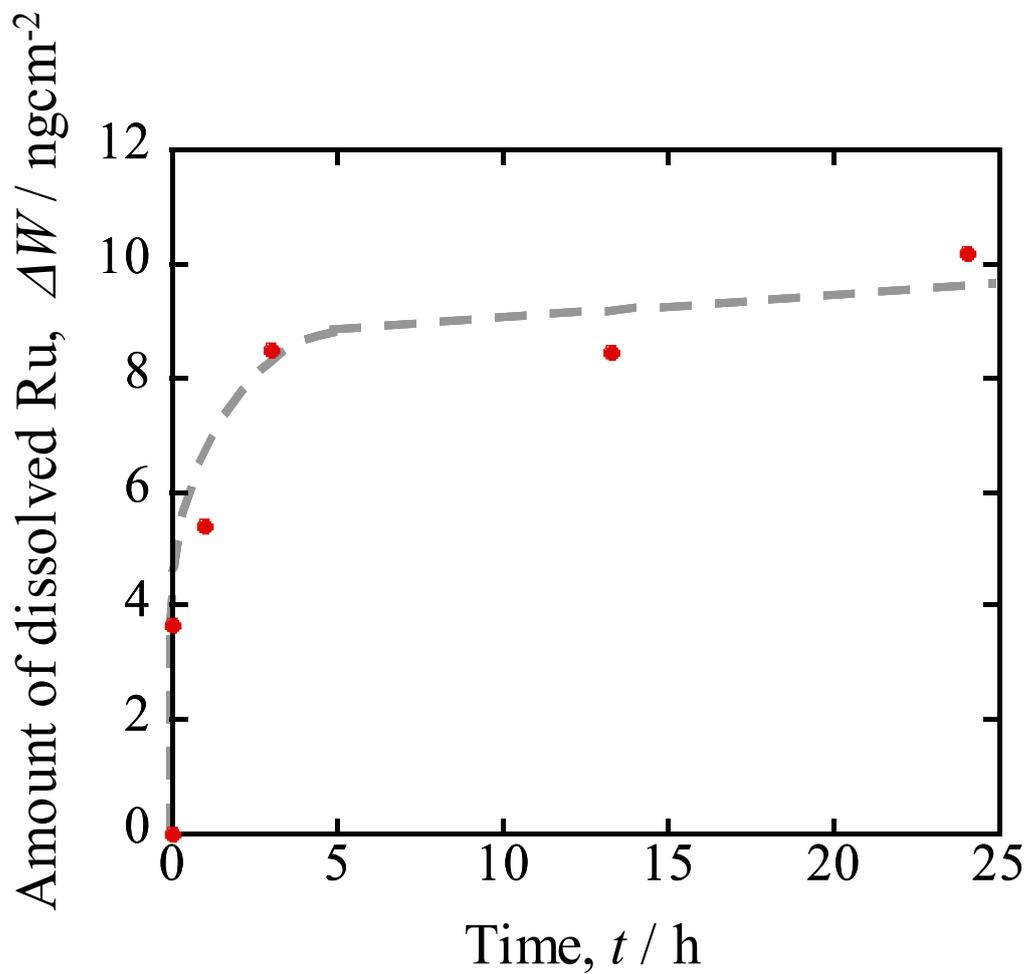


Fig. 3.10 Plots of amount of dissolved Ru measured by ICP-Mass during simple immersion test as a function of immersion time in 0.5M H_2SO_4 at 298K.

ウムが溶解することが明らかとなった。PEFC の ON-OFF サイクルによるアノード触媒からのルテニウムの溶解機構を Figure 3.11 に示す。PEFC が停止してから 1 時間を超えると Ru_2O_3 や RuO_2 の形成によりルテニウムの溶解は徐々に抑制される (Fig. 3.11 (4))。しかし、再び PEFC が運転を開始するとアノード触媒の電位は水素電極 (0.0V) 付近をとるため、ルテニウムの酸化皮膜はそのほとんどがルテニウム原子に還元され、金属ルテニウム表面が界面に出現する (Fig. 3.11 (1))。そして再び PEFC が停止すると、水の吸着を経て、 Ru-OH 、 Ru-O が形成し始める (Fig. 3.11 (2))。さらに電位が上昇し、0.5V より貴な電位になると、ルテニウムは 3 価、4 価 (Ru_2O_3 や RuO_2) まで酸化され、その酸化過程において一部のルテニウムが溶解する (Fig. 3.11 (3))。このように PEFC の ON-OFF サイクルによって、アノード触媒からルテニウムが選択溶解しアノード触媒が劣化する。

このように、ON-OFF サイクルでのルテニウムの溶解に起因する PEFC のアノード触媒の劣化機構を、初めて提案した。

3.4 結言

本章における EQCM 法を用いたルテニウムの電気化学試験と、ICP-MS による電位サイクル下での溶解試験により、以下の知見が得られた。

- ルテニウムの酸化過程は 3 つの段階に分けられる。-0.1–0.2V では吸着水素の脱着と同時に水の吸着が起こり、0.2–0.5V では Ru-OH 、 Ru-O の形成反応が主に起こる。0.5V より貴な電位ではさらに高次の酸化皮膜 (Ru_2O_3 、 RuO_2) が形成する。
- ルテニウムの急激な溶解は 0.5V 以上で Ru_2O_3 や RuO_2 の形成反応と同時に始まる。その溶解は電位サイクルによって加速する。
- 浸漬試験において、ルテニウムの浸漬電位は PEFC 作動時におけるアノード触媒の電位である 0.0V から 1 時間程度で 0.8V 付近まで上昇する。この浸漬電位の上昇時に、酸化皮膜の形成に伴いルテニウムの溶解が起こる。浸漬試験における溶解は、そのほとんどが初期の 3 時間以内に起こり、浸漬電位が安定するとともに徐々に抑制された。
- PEFC の停止時にアノード触媒からルテニウムの溶解が起こることを初めて明らかにした。ルテニウムの溶解は PEFC の ON-OFF サイクルによって著しく促進する。

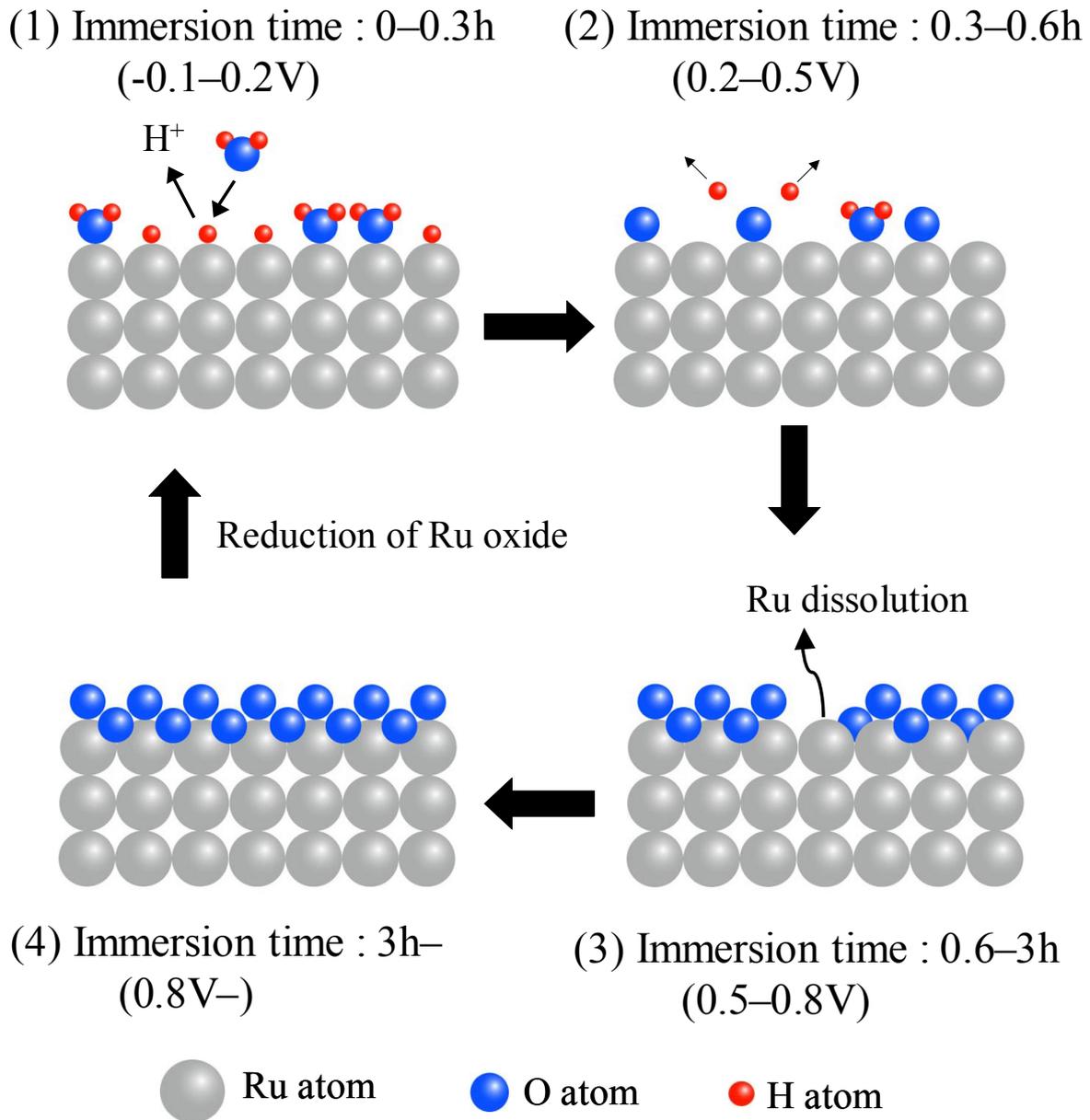


Fig. 3.11 Schematic of dissolution behavior of Ru during ON-OFF cycle of PEFC.

- (1) When PEFC stops, mainly adsorption of water takes place.
- (2) As the potential increases with the time, RuO formation starts with a little dissolution of Ru.
- (3) With further increase of potential, $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot \text{RuO}_2$ formation starts and high amount of dissolution occurs.
- (4) With the formation of $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot \text{RuO}_2$, a passive state is formed.

<参考文献>

1. 例えば H. Yamada, D. Shimoda, K. Matsuzawa, A. Tasaka, M. Inaba, *ECS. Trans.*, **11**, 25 (2007).
2. V. S. Bagotzky, A. M. Skundin, E. K. Tuseeva, *Electrochim. Acta*, **21**, 29 (1976).
3. H. Binder, A. Kohling, G. Sandstede, in *Electrocatalysis to Fuel Cells*, G. Sandstede, Editors, p. 43, University of Washington Press, Seattle (1972).
4. K. Kinoshita, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 313 (1977).
5. S. H. Jordonov, H. A. Kozłowska, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 359 (1975).
6. S. H. Jordonov, H. A. Kozłowska, M. Vukovic, B.E. Conway, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2271 (1977).
7. S. H. Jordonov, H. A. Kozłowska, M. Vukovic, B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1471 (1978).
8. M. A. Quiroz, Y. Meas, E. L. Pitara, J. Barbier, *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 165 (1983).
9. V. Birss, R. Myers, H. A. Kozłowska, B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1502 (1984).
10. D. Michell, D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 11 (1978).
11. H. A. Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 417 (1979).
12. O. G. Deryagina, N. D. Tomashov, *Electrokhimiya*, **17**, 1238 (1981).
13. R. C. Walker, M. Bailes, L. M. Peter, *Electrochim. Acta*, **44**, 1289 (1998).
14. M. Pourbaix, *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, p. 345, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1974).
15. H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, Jr., E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **98**, 617 (1994).
16. M. A. Quiroz, I. Gonzalez, H. Vargas, Y. Meas, *Electrochim. Acta*, **31**, 503 (1986).
17. C. L. Green, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1036 (2002).
18. A. N. Gavrilov, O. A. Petrii, A. A. Mukovnin, N. V. Smirnova, T. V. Levchenko, G. A. Tsirlina, *Electrochim. Acta*, **52**, 2775 (2007).
19. S. A. S. Machado, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, **36**, 1325 (1991).

20. M. Vukovic, D. Cukman, *J. Electroanal. Chem.*, **474**, 167 (1999).
21. T. Yajima, N. Wakabayashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, 828 (2003).

第4章

硫酸酸性環境における 白金の溶解に及ぼす環境因子の影響

第4章 硫酸酸性環境における白金の溶解に及ぼす環境因子の影響

4.1 緒言

PEFC は主に FCV や家庭用燃料電池の動力源として期待されている。そのため、PEFC が使用される状況や使用する周囲の環境によって、カソード触媒の置かれる環境が異なってくる。その稼働環境の違いによって白金触媒の耐久性は大きく影響を受けることが報告されている¹⁾。

第2章において、本研究では白金が PEFC カソード環境において溶解すること、そして電位サイクルにより白金の溶解は促進することを示した。この電位サイクル下においては Borup からも白金触媒の劣化速度が増加することを認めており¹⁾、電位サイクル下における白金の溶解の促進が触媒の劣化を速めたと言える。そのため白金触媒の劣化抑制には、白金の溶解に与える環境側の因子の影響に関して明らかにする必要がある。本研究で検討する環境因子は主に次の3つである。

(1)電位サイクル下

通常の乗用車を考えると、運転モードとして走行とアイドリングがある。これを FCV に置き換えると、Fig. 4.1.1 の PEFC の電流電圧曲線に示すように、アイドリングの状態が約 0.9–0.95V の開回路電位 (OCV) 付近に当たり、走行により約 0.6–0.95V の負荷サイクルが想定される²⁾。また Reiser らは燃料の水素が導入される PEFC 起動の際にアノード側に空気が存在すると、カソード触媒の電位が 1.44V まで上昇することを報告している³⁾。この減少は逆電流メカニズムと呼ばれており、最も影響が大きいのは触媒担体のカーボンの腐食と考えられているが、このとき白金粒子も同様の電位まで上昇することになる。そのため電位サイクルとして、Fig. 4.1.1 に示す 0.95V 以下で起こる負荷サイクルと、0.95V 以上で起こる起動停止 (ON-OFF) サイクルの2種類を想定する必要がある。Mthias らによれば、FCV はその使用期間において、30,000 回の起動停止と 300,000 回の負荷サイクルを経験すると分析されている⁴⁾。

内燃機関車の走行を想定した場合の、FCV における PEFC スタックの電池性能の低下の割合を、Fig. 4.1.2 に運転モード別に示した⁵⁾。このとき最も性能低下への寄与が大きいのは ON-OFF サイクルであり、負荷サイクルと合わせ全体の 72% の性能低下は電位サイクル下での劣化によって引き起こされる。そのため、この電位サイクルが FCV の劣化の主要因と言っても過言ではない。本研究では FCV の耐久性向上のため、電位サイクル下での白金の溶解を詳細に検討した。

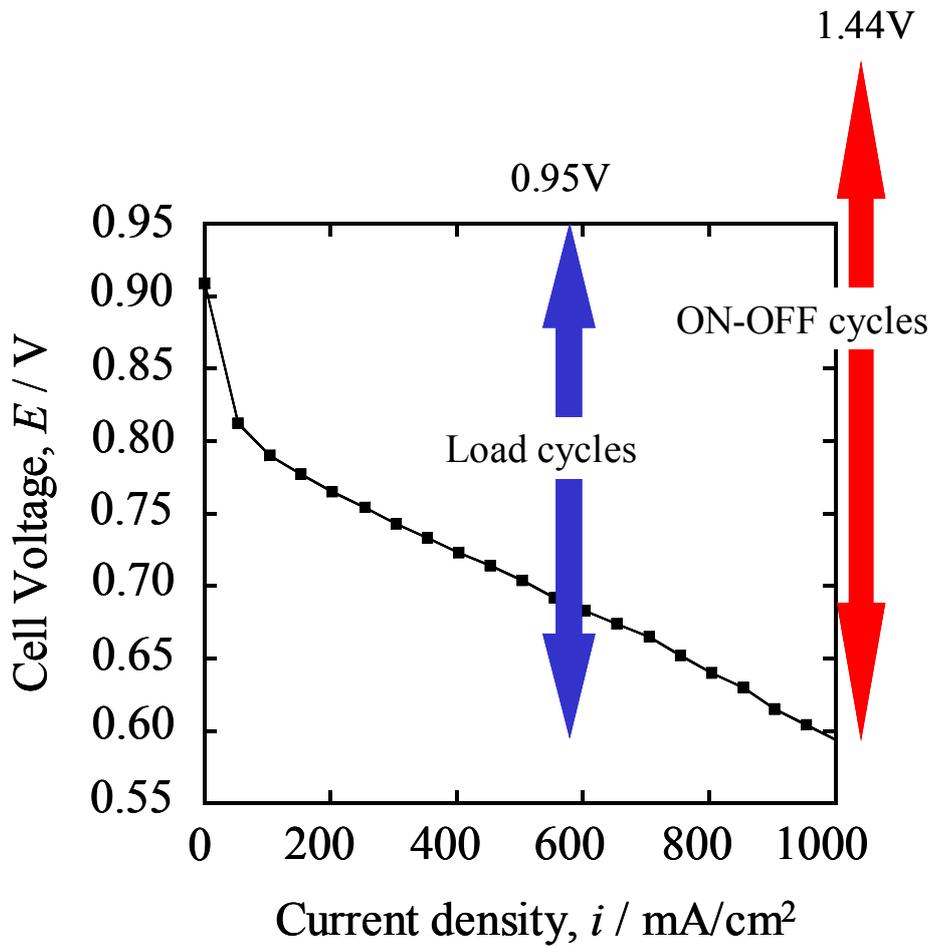


Fig. 4.1.1 Current-Voltage curve of PEFC.

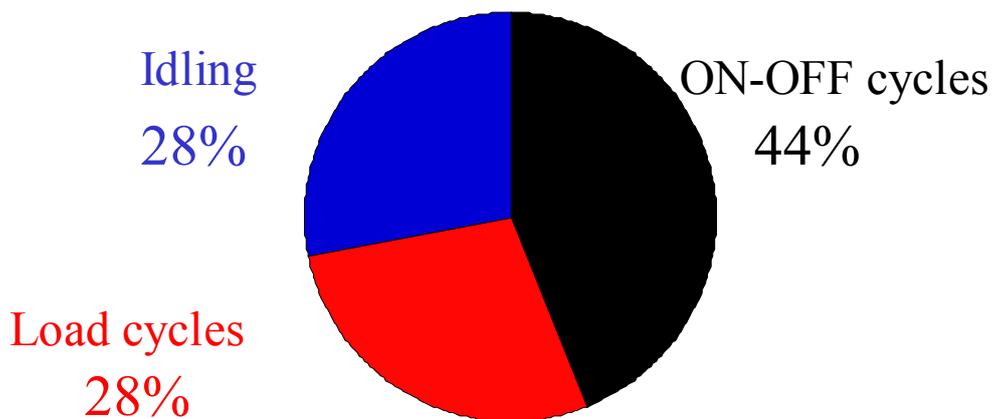


Fig. 4.1.2 Performance loss ratio of PEFC stuck in FCV.

(2)定電位分極下

一方で家庭用燃料電池は、蓄電が可能のため一定の速度で発電することができる。この場合、白金触媒はほぼ同じ電位に保持される。また FCV においても、アイドリングの際には、白金触媒の電位は PEFC の OCV 付近で定電位環境となる。そのため、このような家庭用燃料電池環境や FCV のアイドリング環境を模擬した、定電位下での白金の溶解を検討した。

また家庭用燃料電池において想定される発電時と停止時が繰り返しを模擬し、繰り返し電位ステップ環境における白金の溶解についても検討した。

(3)吸着アニオン存在下

家庭用燃料電池や FCV が使用される環境によっては、酸化剤として取り込まれる空気中の不純物が白金の表面に吸着し、白金触媒の ORR 活性を減少させることは第 1 章において述べた。しかし、これらの吸着イオンが白金の溶解へ与える影響は明らかにされていない。そこで本研究では吸着因子として、塩化物イオンや硫酸イオンの影響を検討した。

本章では上記した 3 つの環境における白金の溶解に着目し、白金の溶解に及ぼす環境因子の影響を明らかにすることを目的とする。

4.2 電位サイクル下における白金の溶解

4.2.1 はじめに

4.1 で述べたように、FCV における性能劣化の 70%以上が電位サイクルにより引き起こされる。第 2 章より白金の溶解が電位サイクルにより促進されることが明らかとなり、劣化抑制のために、この電位サイクルにおける白金の溶解を詳細に調査する必要がある。

近年ではこのような背景から、電位サイクル下における白金の溶解の類似研究が増加しており、特に Ota らのグループによる研究がさかんである⁶⁾⁻¹⁰⁾。Mitsushima らは 1M 硫酸中において、アノード走査、カソード走査速度をそれぞれ変化させた電位サイクルを行い、重量減測定により白金の溶解量を検出した⁷⁾。その際カソード反応(主に Pt-O_{ad} や PtO の還元反応)を長い時間かけて起こすと白金の溶解量が著しく増加しており、カソード走査側における溶解反応が白金溶解の主反応であると報告している。また硫酸中での溶解度を定量し、そのときの溶解種が Pt(IV)であることをジチゾン・ベンゼン法にて明らかにしている⁹⁾。このことは内本らのグループによる報告と一致して

いる¹¹⁾。しかしながら、Ota らのグループで採用している電位サイクルの上限電位が 1.5V 以上と PEFC 環境から大きく外れており、電位走査速度も 20Vs^{-1} と非常に速いことから、白金の“溶解”というより“消耗”という表現が当てはまり、PEFC の環境を模擬しているとは言い難い。また Umeda らのグループも精力的に白金の溶解を研究しており、高濃度の硫酸環境(例えば 16M)^{12),13)}や H_2O_2 存在下¹⁴⁾での白金の溶解機構を提案しているが、同じく一般的な PEFC のカソード環境を正しく模擬できているとは言えない。そのため、PEFC のカソード環境を正しく模擬した環境での白金の溶解機構の検討が必要である。Figure 4.1.1 で示したように、PEFC のカソード環境として 0.6V 付近から 1.5V 付近までの電位範囲が想定される。唯一 Kinoshita らは 1M 硫酸中における 0.05–1.0V の電位サイクル中で白金の溶解を確認しているが¹⁵⁾、用いられた比色分析法ではマイクロレベルでの白金イオンの検出が限界であり、詳しい解析が行われていない。そこで、4.2 では第 2 章と同様に ICP-MS を用いた白金の溶解試験を行い、電位サイクル下の白金の溶解に関して調査した。

Figure 2.1.1 に示した白金の CV から、PEFC のカソード環境である 0.6–1.5V において白金上では酸化・還元反応が起きている。そのため電位サイクルにおける電位範囲が変化すると、酸化・還元の度合いも大きく変化するため、白金の溶解量も大きく変動することが予想される。

また FCV の運転を想定すると、起動や急発進などの急激な電位変動から、高速道路における運転などの緩やかな電位変動まで、多様な電位変動が予測される。そのため、電位サイクルにおける電位走査速度を考慮する必要がある。

そこで電位サイクル下での白金の溶解試験において、電位範囲と電位走査速度の与える影響に着目した。

4.2.2 実験方法

電位サイクル試験として、繰り返しサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。Figure 2.7 で示した 3 電極式の EQCM システムを使用し、作用電極には白金をめっきした QCM 電極(第 2 章参照)を、補助電極には金線を、参照電極にはダブルジャンクションシステムの SSE を用いた。溶液には 2 回蒸留水を用いて作製した 0.5M の硫酸 (H_2SO_4 , 関東化学)を使用し、実験は 25°C 、空気開放下で行った。

白金電極はすべて前処理として 0.5M 硫酸中で電位範囲 0.05–1.4V、走査速度 100mVs^{-1} で CV を 100 サイクル行った。その後 2 回蒸留水、エタノールを用いて洗浄し、十分に乾燥させ、セルにセットした。25ml の溶液を気泡が侵入しないように慎重

に注ぎ、できる限り早く測定を開始した。測定終了後に溶液を ICP-MS により分析し、白金の溶解量を定量した。また試験後にまた前処理と同じ条件で CV を行い、試験前後の ECA を水素吸脱着波から算出した。試験前後の ECA の平均値をその測定における ECA として使用している。

電位範囲と電位走査速度の影響を調べるため、それぞれ以下のような条件で電位サイクル試験を行った。

< 電位範囲の影響 >

まず CV における上限電位 (E_{upper}) の影響を調べるため、下限電位 (E_{lower}) を 0.0、0.6V に固定し、上限電位を以下のように変化させた。

$E_{lower} = 0.0V$ のとき $E_{upper} = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5V$

$E_{lower} = 0.6V$ のとき $E_{upper} = 1.0, 1.2, 1.4V$

以上の試験の走査速度は $10mVs^{-1}$ 、サイクル数は 100 サイクルに固定した。

次に下限電位の影響を調べるため、上限電位を 1.4V に固定し、下限電位を以下のように変化させた。

$E_{upper} = 1.4V$ 、 $E_{lower} = 0.0, 0.6, 0.9V$

以上の試験の走査速度は $100mVs^{-1}$ 、サイクル数は 1,000 サイクルに固定した。

< 電位走査速度の影響 >

走査速度の影響を調べるため、以下の 2 つの条件で試験を行った。

電位走査速度試験①: サイクル数を固定した試験

電位サイクル数を 100 サイクルに固定し、電位走査速度を 10、100、 $1,000mVs^{-1}$ に変化させて試験を行った。電位範囲は 0.0–1.0、1.2、1.4V の 3 つの範囲で行った。

電位走査速度試験②: 試験時間を固定した試験

電位範囲を 0.5–1.4V において、試験時間が 1 時間になるように電位走査速度とサイクル数を変化させた。詳しい条件は Table 4.1 に示す。

試験溶液を導入後し浸漬電位を確認したら、 $E_{lower} = 0.0V$ のときは 0.2V で、 $E_{lower} = 0.5V$ のときは 0.5V で、それ以外の下限電位の際には 0.6V において、5 分間の定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去した。その後、その電位から ($E_{lower} = 0.9V$ の際には 0.9V に電位ステップしてから) アノード側に電位走査して、電位サイクルを開始させた。

Table 4.1 Sweep rate and number of cycle under sweep rate test ②.

	Sweep rate	Number of cycle
1	5 mV/s	10
2	10 mV/s	20
3	50 mV/s	100
4	100 mV/s	200
5	500 mV/s	1000
6	1000mV/sec	2000
7	5000mV/sec	10000

4.2.3 電位サイクル下の白金の溶解に及ぼす電位範囲の影響

0.5Mの硫酸において 10mVs^{-1} で 100 サイクルの CV を行った際の、CV の上限電位と白金の溶解量の関係を Fig. 4.2.1(a) に示す。Figure 4.2.1(b) の CV 中には、(a) のプロットにおける電位範囲を、同じ色の矢印で示してある。このときの CV の下限電位はすべて 0.0V に固定している。このグラフより、上限電位が上がるにつれて白金の溶解量は増加していき、特に 1.0V を越えると白金の溶解が加速していくことが分かる。一方で 1.0V 以下の範囲での溶解はあまり観察されなかった。

そこで Fig. 4.2.1(a) の 1.0V 以下の電位範囲を拡大したグラフを、Fig. 4.2.2 に示す。これを見ると、1.0V 以下でも上限電位が上がるにつれて、白金の溶解が増加していることが明らかとなった。またこの Fig. 4.2.2 において黄色の斜線で示した部分は、溶液をセルに導入してから試験を始める前に、もしくは試験終了後に溶液を回収するまでに溶解してしまった白金イオンの量を示している。つまり、この部分を越えた電位範囲におけるプロットから、白金の溶解が起こっていると判断することができる。このことから Fig. 4.2.2 では上限電位が 0.8V の際に初めてこの黄色の領域を超えているため、少なくとも 0.8V 以上で白金が溶解すると言える。この 0.8V というのは、ちょうど Fig. 4.2.1(b) における、白金の酸化電流の立ち上がりが見られる電位である。つまり、白金の酸化物形成、もしくは水の酸化による Pt-O や Pt-OH 結合が起こる過程において、ごく一部の白金が溶解していることが確認された。このように、本研究では初めて 1.0V 以下の白金の溶解を検出することに成功した。

また 1.0V 以上で白金の溶解が加速していることに関しては、2 価での白金の溶解反

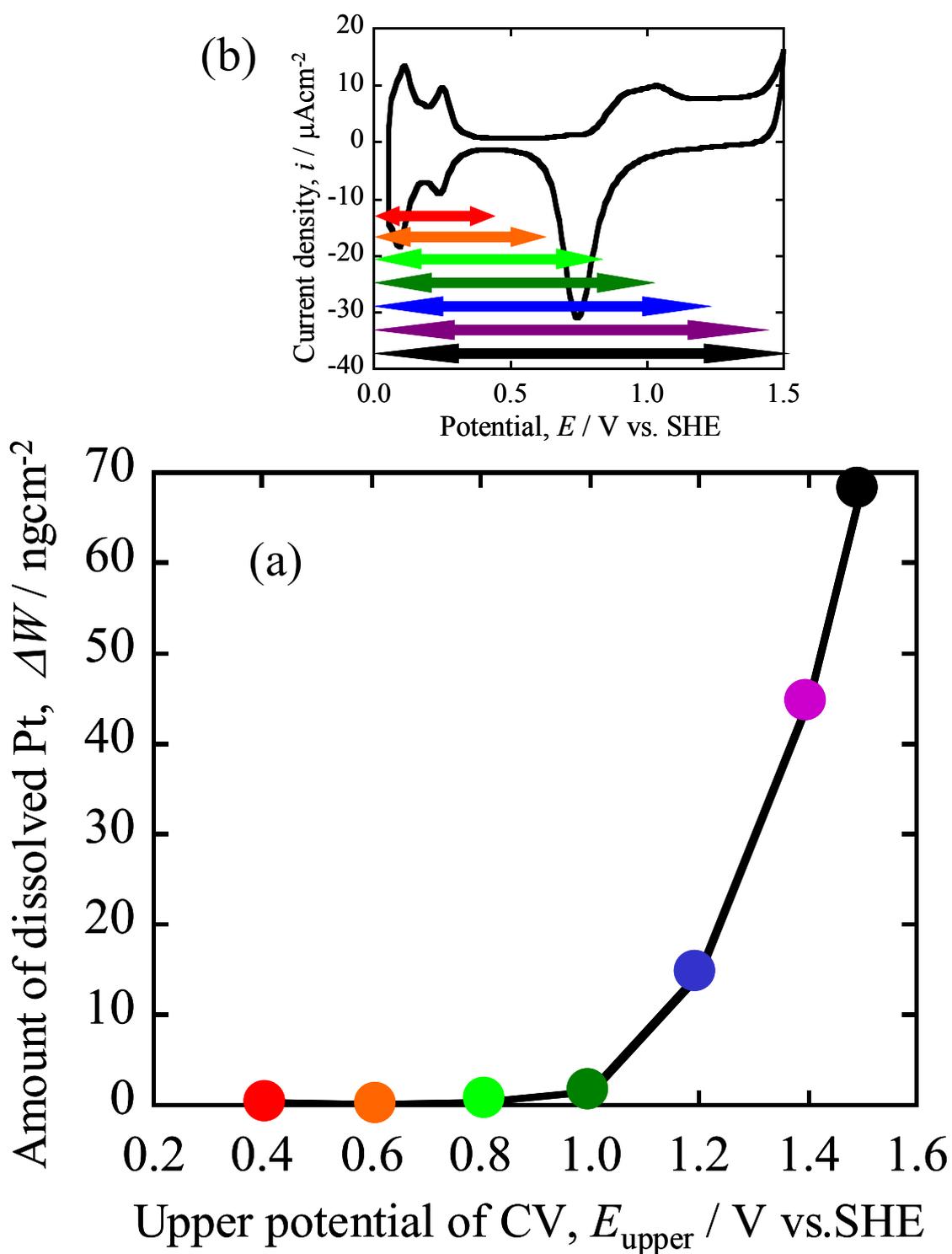


Fig. 4.2.1 (a) Amount of dissolved Pt with upper potential limit during 100 cycles of CV at 10 mVs^{-1} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 298K . Potential range of CV is shown in (b).

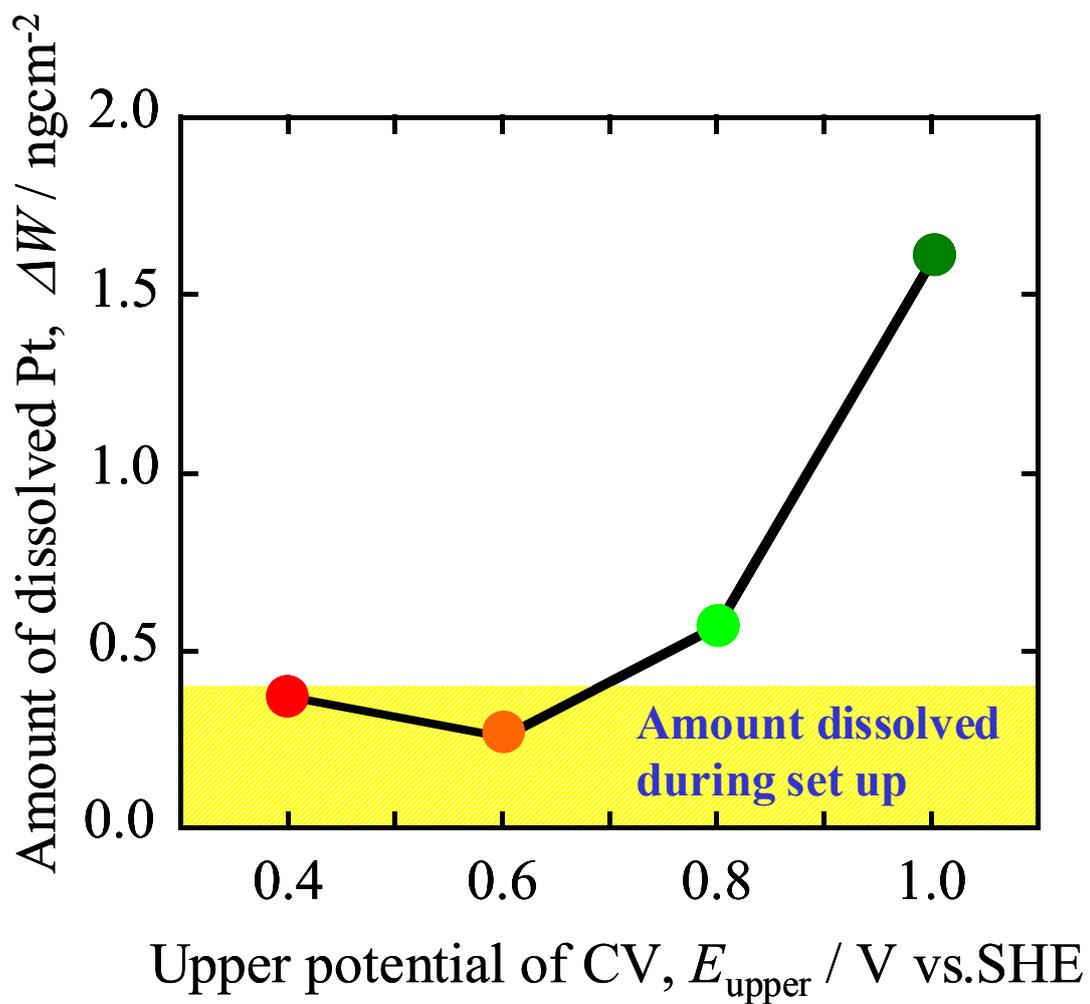


Fig. 4.2.2 Enlargement of Fig. 4.1.2 (a) at $E_{\text{upper}} = 0.4\text{--}1.0\text{V}$.

応(式 4.1)の標準電極電位が約 1.2V¹⁶⁾であることから、この 2 価の白金の溶解反応が電位の上昇によって加速したと考えることができる。



しかし第 2 章の EQCM 法を用いた白金の定電位分極測定から、1.2V 以上の電位であれば、白金の酸化物や水の酸化によって形成された PtO や Pt-O_{ad} によって白金は安定化し、溶解に伴う質量減少が確認されないことが分かっている。電位サイクル下でも Pt-O 結合が形成されれば式 4.1 の溶解反応は抑制されるはずである。そのため電位サイクル下の、1.0V 以上の電位における白金の溶解の加速には、何らかの別の作用が働いていると考えられる。

Figure 4.2.3 に Fig. 4.2.2 における、試験後の ECA の変化を赤の線で示した。ECA の変化は電位サイクル試験後の ECA (ECA_{final}) を試験前の ECA (ECA_{initial}) で割った値で評価した。この値が低ければ低いほど、ECA が減少していることを示している。このグラフから、白金の溶解量(黒い線)が増加するにつれて ECA の減少も大きくなっていることが分かった。この結果は、実際の PEFC の白金触媒を用いて ECA の減少を確認している Yasuda や Uchimura らの結果とよく一致しており^{17),18)}、1.0V 以下での電位サイクルによる白金の溶解が触媒の劣化に影響を与えることを確認できた。

次に下限電位の影響について検討する。0.5M の硫酸において 100mVs⁻¹ で 1,000 サイクルの CV を行った際の、CV の下限電位と白金の溶解量の関係を Fig. 4.2.4(a) に示す。Figure 4.2.4(b)の CV 中には、(a)のプロットにおける電位範囲を、同じ色の矢印で示してある。このときの CV の上限電位はすべて 1.4V に固定している。このグラフから、下限電位 0.0、0.6V のときと下限電位 0.9V のときを比較した場合、下限電位 0.9V のときに溶解量が著しく少ないことが分かる。下限電位 0.0V と 0.6V のときを比較すると、やや 0.6V のときに溶解量が少なくなっているが、0.9V のときと比較すると大きな差ではない。この下限電位 0.9V のときと下限電位 0.0V、0.6V のときの違いは、Fig. 4.2.4(b)の CV における還元反応の有無である。0.9V で CV を折り返した際には、ほとんど白金上で還元反応が起こらないまま、次のサイクルでの酸化反応に進むことになる。つまり白金表面には安定な Pt-O 結合が残っており、2 サイクル目以降において酸化反応がほとんど進行しない。一方で、0.0V や 0.6V で折り返すと、還元反応が完了し白金表面に Pt-O 結合が存在しない状態で次のサイクルの酸化反応に進むため、安定な Pt-O 結合で被覆されている 0.9V での折り返しのときと比べ溶解反応が起こりやすいと考察される。

以上から、0.8V より貴な領域における白金上での酸化反応と、0.9V より卑な領域に

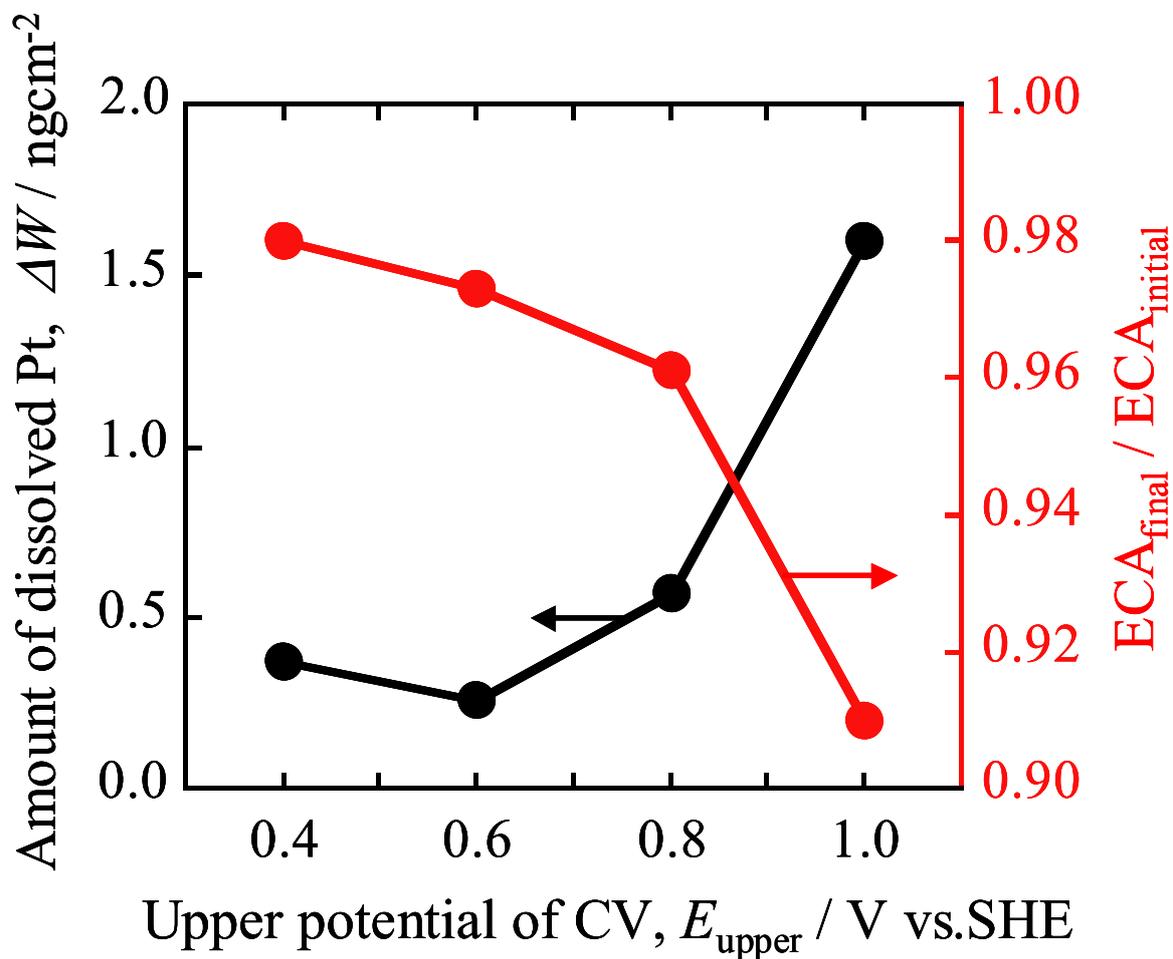


Fig. 4.2.3 Amount of dissolved Pt and ECA change with upper potential limit during 100 cycles of CV at 10 mVs^{-1} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 298K.

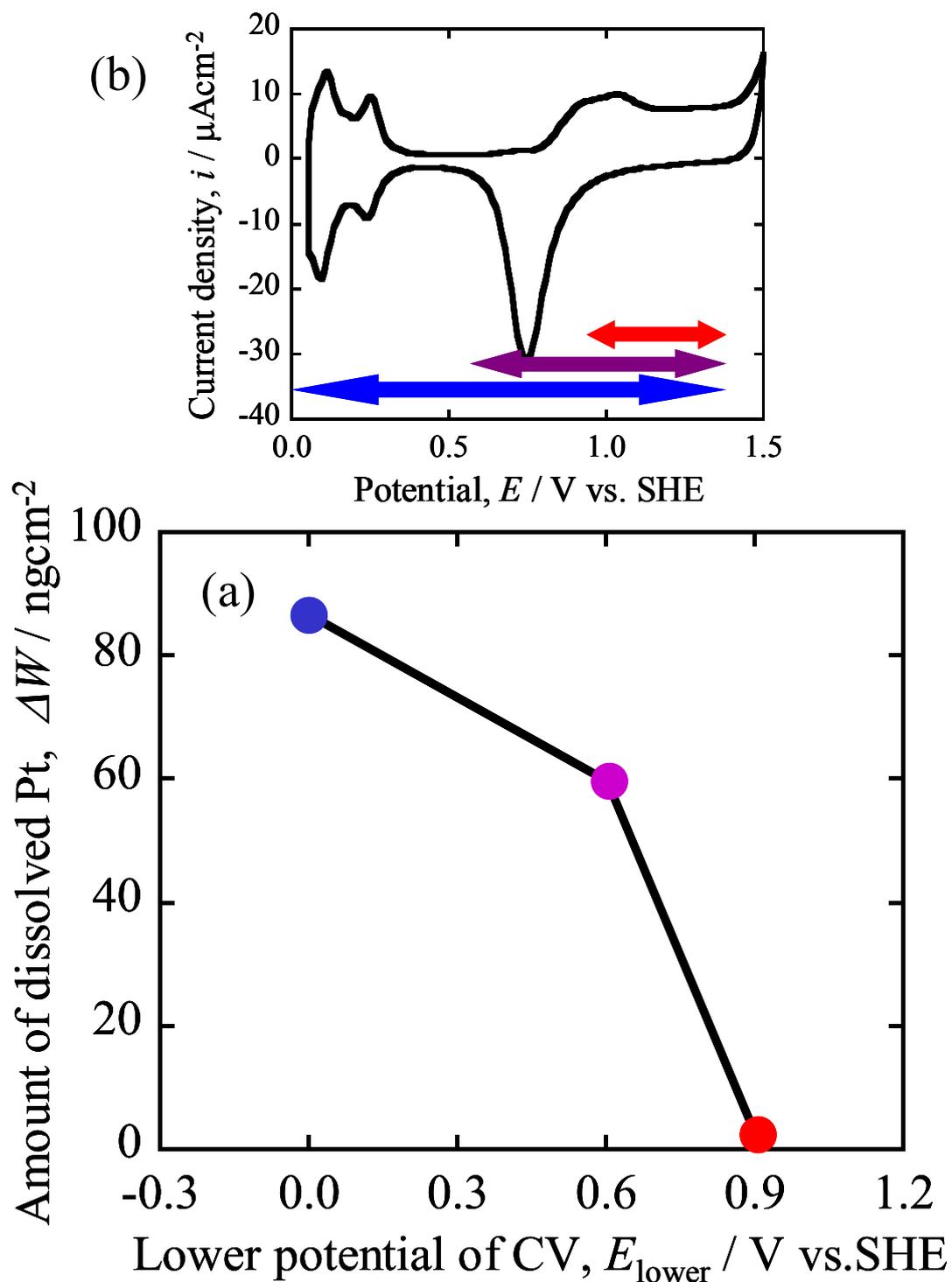


Fig. 4.2.4 (a) Amount of dissolved Pt with lower potential limit during 1,000 cycles of CV at 100 mVs^{-1} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 298K . Potential range of CV is shown in (b).

おける十分な還元反応の繰り返しによって、白金の溶解が大きく促進することが明らかとなった。

4.2.4 電位サイクル下の白金の溶解に及ぼす電位走査速度の影響

Figure 4.2.5 に電位走査試験①の結果を示す。それぞれ青、黒、緑で示しているのが、10、100、1,000mVs⁻¹での白金の溶解である。横軸には CV の上限電位を示し、下限電位は 0.0V に固定している。このグラフから、電位走査速度を遅くするにつれて、1 サイクルあたりの溶解量が増加していることが明らかである。この傾向は溶解量が大きくなればなるほど顕著になった。

続いて電位走査試験②の結果を Fig. 4.2.6 に示す。Table 4.1 に示す 1-7 の走査速度を横軸に、左の縦軸に対応する 1 サイクルあたりの溶解量を青のプロットで、右の縦軸に対応する全サイクル後の溶解量を赤のプロットで表した。これらはすべて対数軸となっている。このグラフより、1 サイクルあたりの溶解量は走査速度が速くなるにつれて減少しており、Fig. 4.2.5 とよく一致しているが、全サイクル後の溶解量は逆に走査速度が速くなるにつれて(サイクル数が増えるにつれて)増加していることが分かった。つまり全体の PEFC の寿命で考えると、緩やかな環境での電位変動よりも、激しく電位変動が繰り返される環境の方において、白金の劣化が起りやすいことが予想される。

またこの電位走査試験②の結果を、消費した酸化電気量の観点から考察する。1 サイクルあたりの消費した酸化電気量を青で、また全体のサイクルにおいて消費した酸化電気量を赤で Fig. 4.2.7 に示す。5,000mVs⁻¹の際の電気量は、電気二重層容量の充電の影響が大きく電気量を正しく見積もることが困難のため、省略した。1 サイクルあたりと全体の電気量、どちらも Fig. 4.2.6 で示す溶解量と同じ傾向を示していた。このことから白金の溶解が酸化側で起こると仮定すると、酸化電流のごく一部が白金の溶解に使用されており、やはり白金上での酸化反応が起こる過程において同時に白金の溶解反応が起こることを示している。しかし、Fig. 4.2.6 で 1 サイクルあたりの溶解量は 1 次数以上変化していることに対し、Fig. 4.2.7 の 1 サイクルあたりの酸化電気量は走査速度の増加に対応してあまり減少していない。4.2.3 で述べた電位範囲の影響の際には、酸化電流が流れ始める電位から溶解が開始し、酸化電気量が増加するに従って溶解量は増加する傾向にあったが、Fig. 4.2.6 と Fig. 4.2.7 の 1 サイクルあたりの溶解量と酸化電気量の結果は、良く対応しているとは言い難い。

そこで、酸化電気量に対する白金の溶解の寄与を考えてみる。電位走査試験②の際の、各電位走査速度での酸化電気量に対する白金溶解の電気量の占める割合 r_{dis}

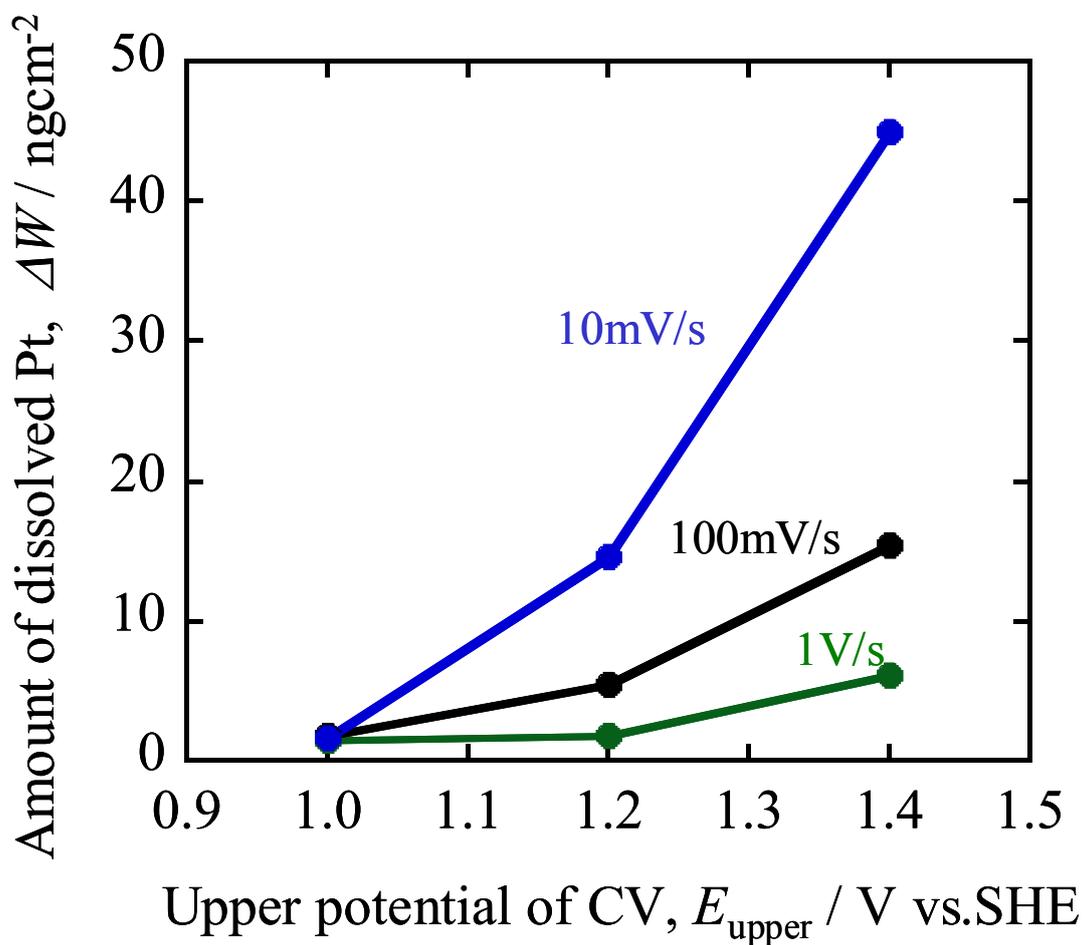


Fig. 4.2.5 Effect of sweep rate on amount of dissolved Pt during 100 cycles of CV in the potential range of 0.0–1.0, 1.2, and 1.4V, in 0.5M H₂SO₄ at 298K. .

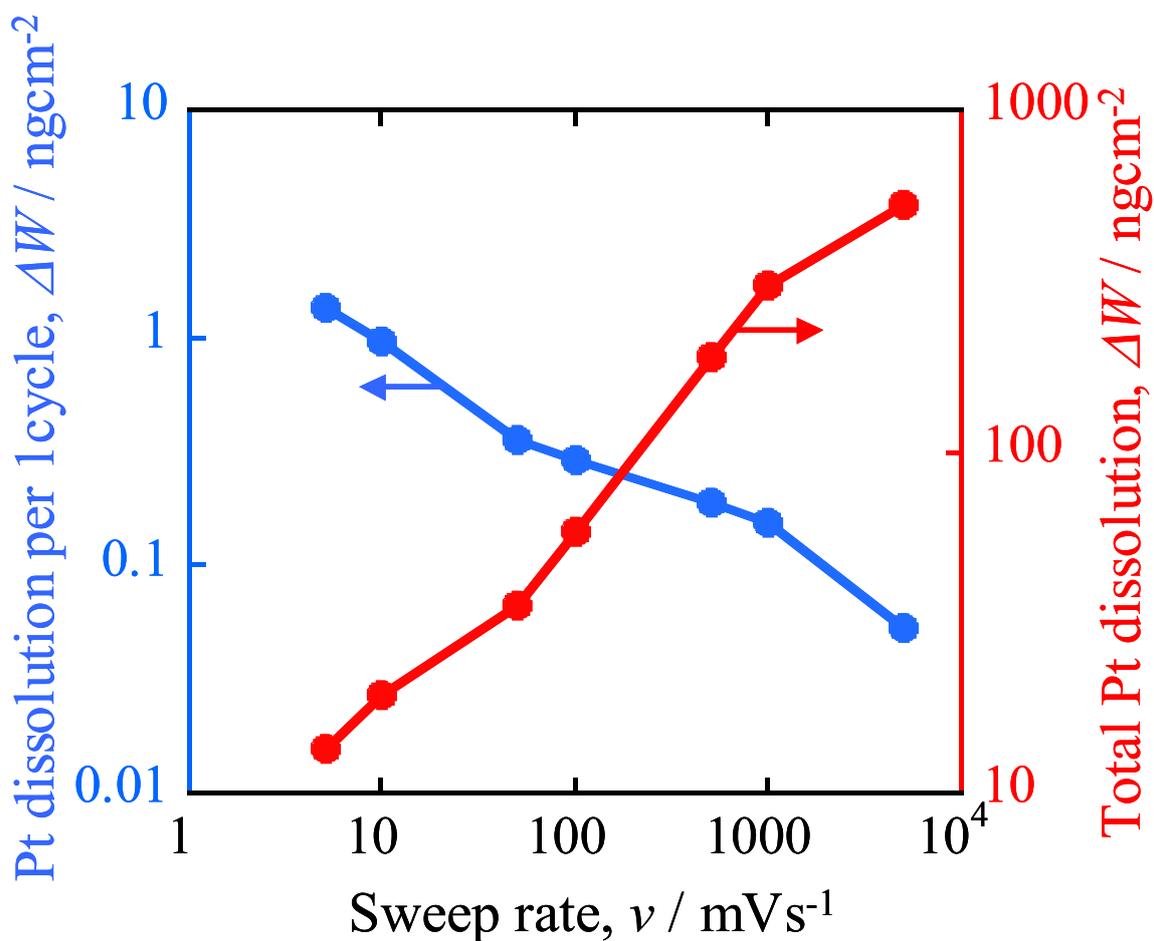


Fig. 4.2.6 Single and all cycles of amount of dissolved Pt with sweep rate during CV in the potential range of 0.5–1.4V, in 0.5M H₂SO₄ at 298K. Sweep rate and number of cycle are shown in Table 4.1.1.

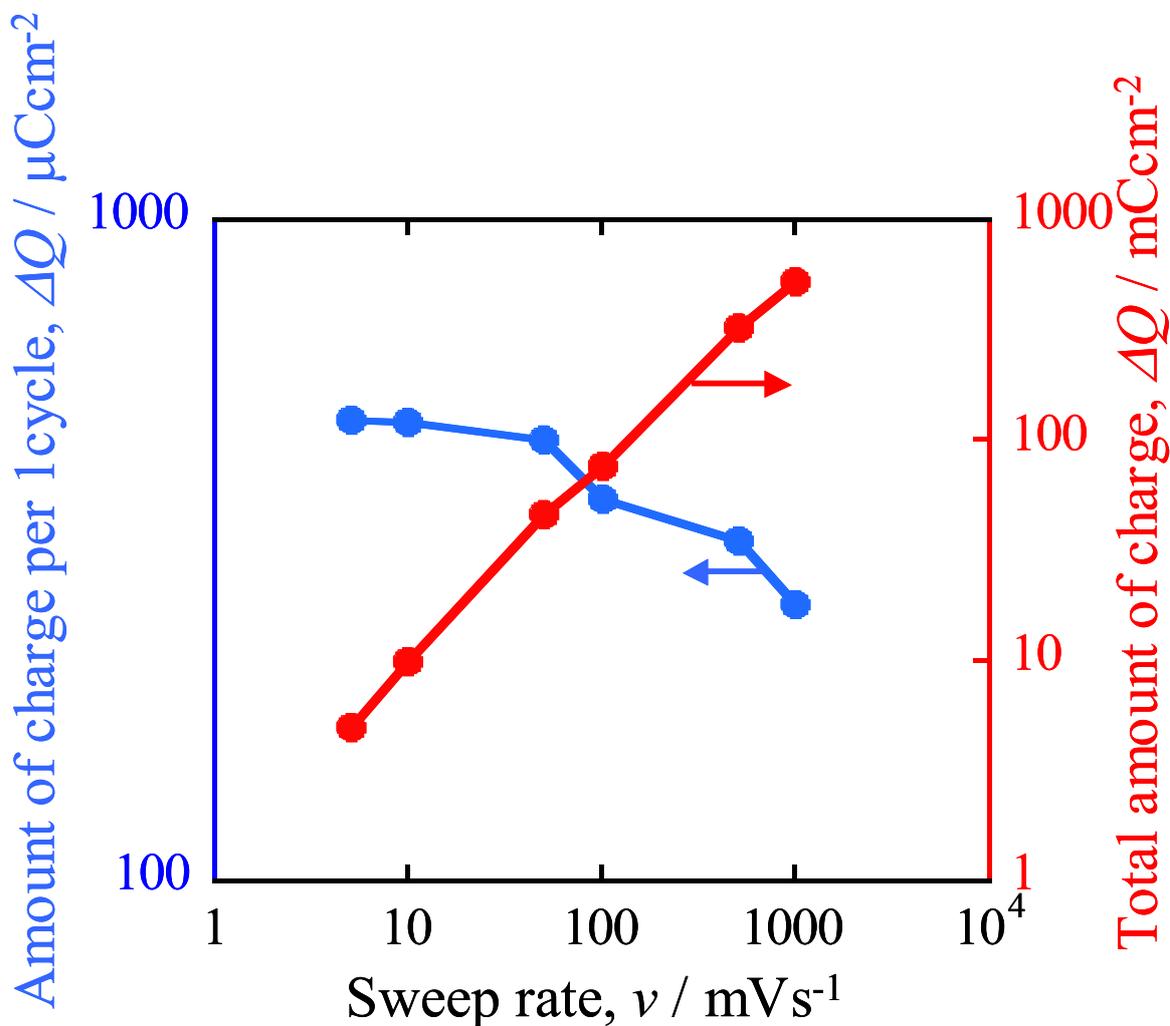


Fig. 4.2.7 Single and all cycles of amount of charge with sweep rate during CV in the potential range of 0.5–1.4V, in 0.5M H₂SO₄ at 298K. Sweep rate and number of cycle are shown in Table 4.1.1.

を Fig. 4.2.8 に示す。 r_{dis} は式 4.2 のように示せる。

$$r_{dis} = \frac{Q_{dis}}{Q_{oxidation}} \quad (4.2)$$

ここで $Q_{oxidation}$ は Fig. 4.2.7 に示す 1 サイクルあたりの消費した酸化電気量に、 Q_{dis} は Fig. 4.2.6 に示す 1 サイクルあたりの溶解量から換算した白金の溶解の電気量に対応する。Figure 4.2.8 から、 50mVs^{-1} よりも電位走査速度の遅い領域において、消費した酸化電気量に対する白金の溶解の寄与が大きくなっていることが分かった。

本来ならば白金の溶解も白金上での酸化反応も、電位走査速度に関係なく同じプロセスで起こるため、Fig. 4.2.8 で示す 50mVs^{-1} 以上の走査速度の場合のように値は変わらないはずである。このことから、以下に示す溶解した白金イオンの析出による影響が示唆される。

Figure 4.2.9 で示されるように、ICP 分析によって定量される白金の溶解量 W_{icp} は次の式 4.3 で表すことができる。

$$W_{icp} = W_{dis} - W_{dep} \quad (4.3)$$

ここで W_{dis} は CV のアノード走査時に溶解した白金の量であり、 W_{dep} は CV のカソード走査の際に還元し表面に析出する白金イオンの量を表している。このように本論文において、電位サイクル下での白金の溶解量として示している ICP の結果 W_{icp} は、実際の溶解量 W_{dis} 中の、カソード走査側時に白金表面に析出せずに溶液側に拡散した白金イオンの量を示している。そのため W_{icp} には溶解白金イオンが還元する影響 W_{dep} が避けられない。特に電位走査が速い場合には、一度酸化走査側で溶解しても、すぐに還元走査になるため還元する白金量が多くなると予想される。逆に電位走査が遅い場合には、溶解した白金イオンの拡散する時間が十分にあり、ICP で検出される白金の量が増加するため、Fig. 4.2.8 で示すように同じ酸化電気量に対して白金の溶解の割合が大きくなったと考えられる。

このような考察から、PEFC 内で起こる白金触媒の劣化において、電位変動によって溶解し高分子膜中へ拡散する白金イオンの量が、緩やかな電位変動の際に増加すると予測される。そのため緩やかな電位変動は、急な電位変動に比べ白金バンド形成への影響が大きいと予想される。

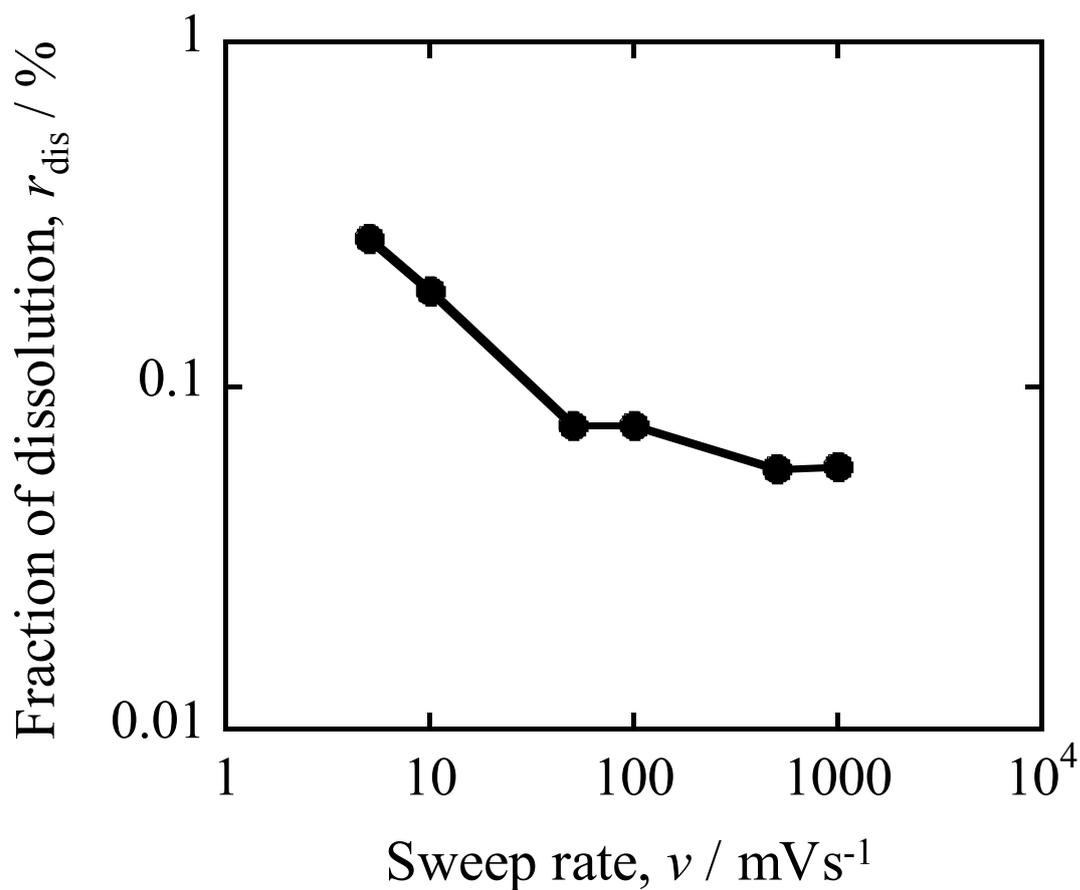


Fig. 4.2.8 Fraction of Pt dissolution in oxidation charge during CV in the potential range of 0.5–1.4V, in 0.5M H_2SO_4 at 298K, which is calculated from Fig. 4.1.8 and 4.1.9.

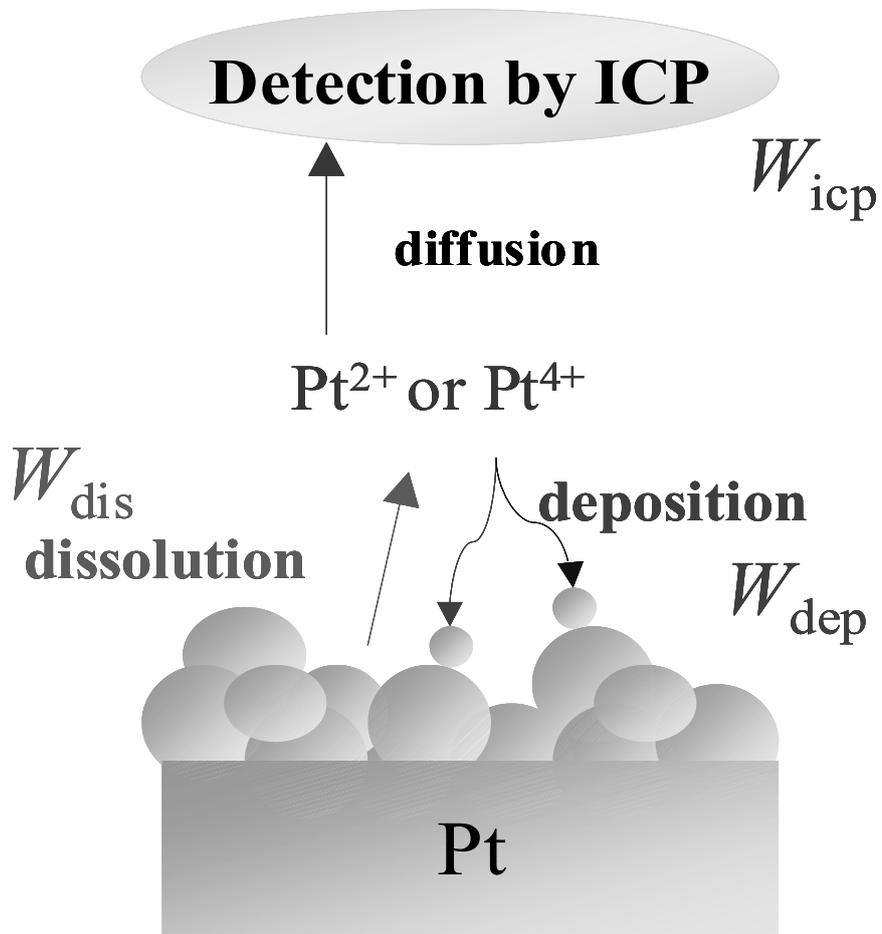


Fig. 4.2.9 Schematic of the relation between detection by ICP and dissolution of Pt.

4.3 定電位分極下における白金の溶解

4.3.1 はじめに

第2章において、Pt-O結合が存在しない0.5Vから白金の酸化電位へ電位ステップした際のEQCM応答から、ステップ初期に白金上で急激にPt-Oの形成が起こり、すぐに安定状態となった。またそのPt-O結合の被覆率は電位によって決まることが分かった。そのため白金に電位ステップを与え、長時間定電位分極を施すと、以下の2種類の溶解が推定される。



まず白金が安定なPt-O結合に被覆される前に、式4.1のように白金が電気化学的に溶解すると思われる。またPt-O結合にPtOが存在する場合には、式4.4のように化学的に溶解する可能性がある。式4.1、4.4の両反応は電位によって被覆率が変化するPt-O結合に大きく影響されるため、定電位分極下での白金の溶解量は電位によって大きく変化する可能性がある。

そこで定電位分極下の白金の溶解に与える電位の影響を明らかにする。この定電位分極下の白金の溶解に関してはすでにMyersらによって報告されているが^{19),20)}、これらの報告ではすでにPt-O結合が形成した状態から溶解試験が行われている。そのため本研究では、PEFC停止時の急激な電位ステップを模擬し、Pt-O結合のない裸の状態の白金から電位をステップし、定電位下の酸化・溶解挙動を解析する。

またPEFCの起動・停止を模擬した、繰り返し電位ステップ試験も行う。この際には保持する電位の他に、保持時間の影響も考慮し、このような定電位分極下における溶解速度の経時変化にも着目した。

4.3.2 実験方法

定電位試験は、Fig. 2.7で示した3電極式のEQCMシステムを使用し、作用電極には白金をめっきしたQCM電極(第2章参照)を、補助電極には金線を、参照電極にはダブルジャンクションシステムのSSEを用いた。溶液には2回蒸留水を用いて作製した0.5Mの硫酸(H₂SO₄, 関東化学)を使用し、実験は25°C、空気開放下で行った。

白金電極はすべて前処理として0.5M硫酸中で電位範囲0.05–1.4V、走査速度100mVs⁻¹でCVを100サイクル行った。その後2回蒸留水、エタノールを用いて洗浄し、十分に乾燥させ、セルにセットした。25mlの溶液を気泡が侵入しないように慎重に注ぎ、できる限り早く測定を開始した。測定終了後に溶液をICP-MSにより分析し、

白金の溶解量を定量した。また試験後にまた前処理と同じ条件で CV を行い、試験前後の ECA を水素吸脱着波から算出した。試験前後の ECA の平均値をその測定における ECA として使用している。

定電位試験は主に以下の 2 つの試験を行った。

<シングル電位ステップ試験>

電位ステップ前に白金電極を 0.45V において 10 分間定電位分極し、空気酸化皮膜を除去した。その後 0.5、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.6V に電位ステップし、その電位に 24 時間保持した。保持後に試験溶液を ICP-MS で分析し、白金の溶解量を測定した。このシングル電位ステップ試験によって得られた溶解量は、Wang らの報告による定電位下での白金の溶解量⁹⁾と異なり、初期の酸化皮膜形成による影響を受けない溶解量である。

<繰り返し電位ステップ試験>

繰り返し電位ステップ試験は、Pt-O 結合が還元される電位 (E_{lower}) と Pt-O が形成される電位 (E_{upper}) において、交互に 100 サイクル行った。 E_{lower} は 0.45V に固定し、 E_{lower} での保持時間 (t_{lower}) も 1 分に固定した。 E_{upper} は OCV に近い 1.1V と、PEFC の起動時に逆電流メカニズムによってカソード側で観測される 1.4V とした。 E_{upper} での保持時間 (t_{upper}) はそれぞれ 10 秒、1 分、2 分、10 分で行った。同様に溶解量は ICP 分析により定量した。

4.3.3 24 時間の定電位下における白金の溶解

各保持電位において 24 時間のシングル電位ステップ試験を行った際の、白金の溶解量を Fig. 4.3.1 に示す。測定は各電位において数回行っており、その平均値を黒のプロットで、最大値と最小値をエラーバーで示した。溶解量は 0.5–0.8V 付近までは変わっていないが、0.8V 以上から電位が増加するにつれ徐々に増加していき、1.1V で最大となった。1.1V 以上の電位では溶解は抑制されたが、1.0V 以下での溶解量と比べやや大きな値を示した。Wang らの報告による定電位溶解試験においても 1.1V に溶解量のピークがあり、結果的に初期の酸化皮膜の有無によらず、1.1V 付近で白金は最も大きな溶解量を示すことがわかった¹⁹⁾。

この結果を考察するため、この 24 時間の定電位分極後の白金電極をカソード分極し、その際に Pt-O 結合の還元ピークから算出した電気量を、定電位分極の保持電位ごとに Fig. 4.3.2 に示す。このグラフでは電気量は Pt-O 結合の被覆率で換算してある。これを見ると、保持電位が上昇するにつれてその被覆率が増加していることが分かる。

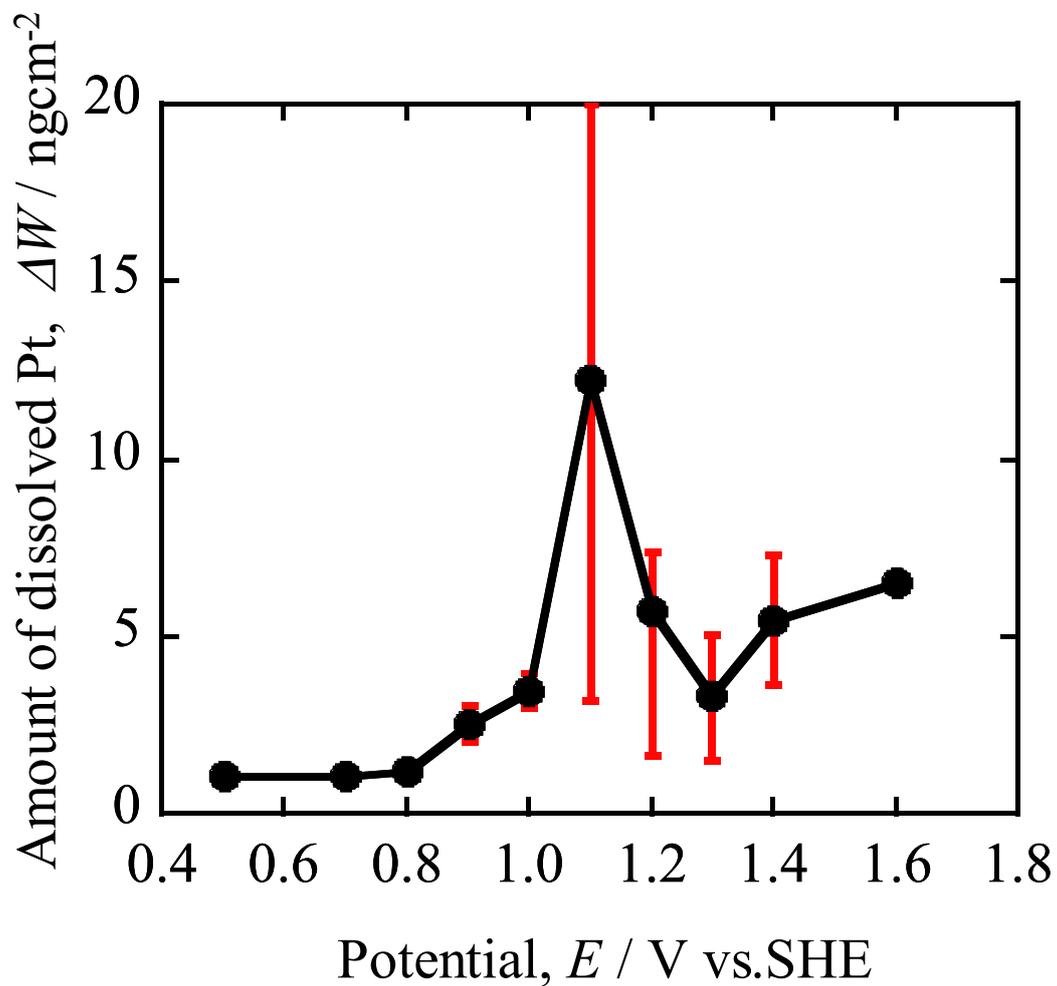


Fig. 4.3.1 Amount of dissolved Pt with holding potential in 0.5 M H₂SO₄ at 298K. All samples were polarized for 24 h.

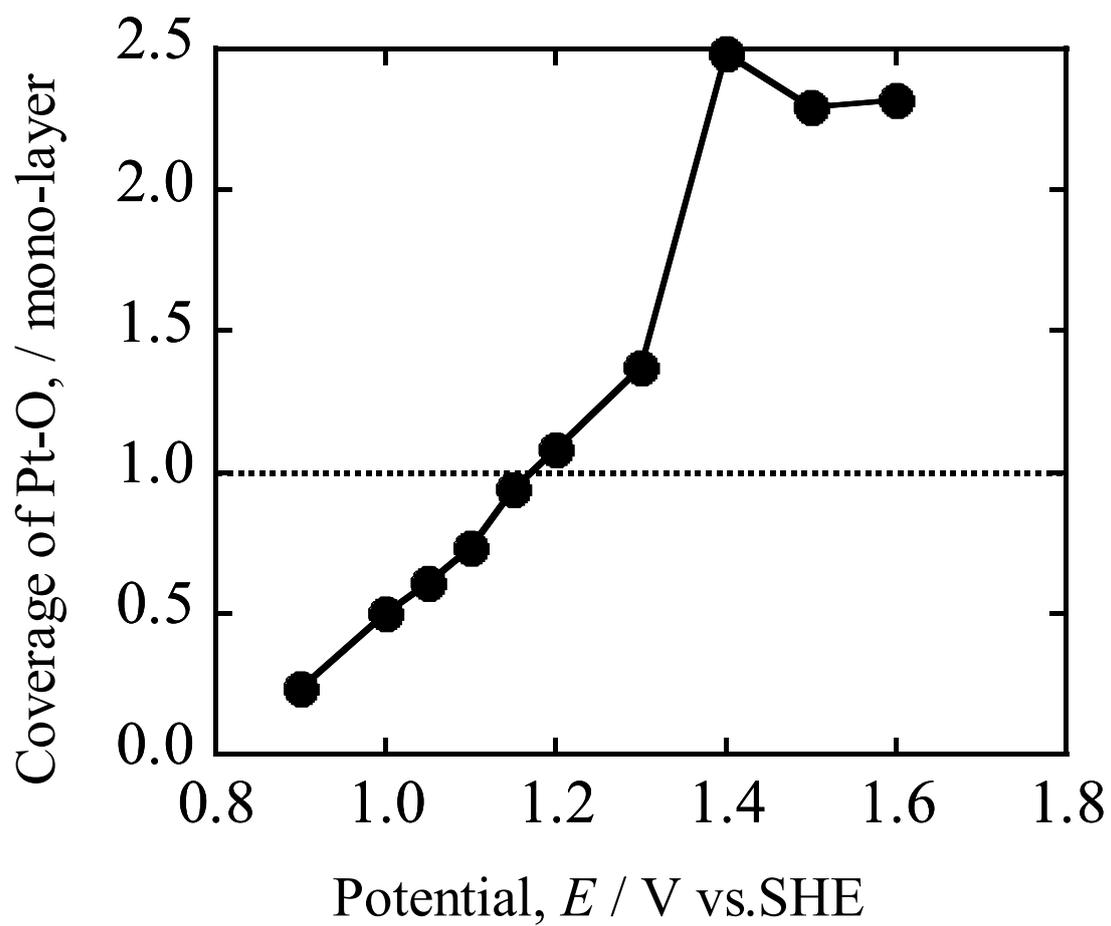


Fig. 4.3.2 Coverage of Pt-O after 24h potentiostatic test with holding potential in 0.5 M H_2SO_4 at 298K.

1.4V 以上になると、約 2.4–2.5ML 程度の被覆率でその被覆率の増加は止まっていた。これは Biegler らの、約 2.66ML で白金の酸化皮膜の成長は停止する報告と似ており²¹⁾、Shibata の提唱するいわゆる α -oxide が 2.5ML 程度しか成長しないことを意味している²²⁾。

また 1.2V よりやや低い電位において Pt-O 被覆率が 1ML となった。このことから、安定な Pt-O 結合によって白金表面が 1ML 被覆されるため、1.2V 以上での溶解反応が抑制されたと考えられる。また Fig. 4.3.2 は空気酸化皮膜が形成している状態での白金の浸漬電位は約 1.0V 程度であり、この空気酸化皮膜が形成している状態でも Pt-O 被覆率が 1ML に達していないことを示している。そのため空気酸化皮膜が形成している状態から行っている Wang らの報告でも、1.1V で最大の溶解量を示したと考えられる。一方で Wang らの報告では 1.0V 以下での白金の溶解量は 1.1V のそれより 1 次数以上抑制されている。これは空気酸化皮膜による抑制効果と考えることができる。

Kim らは 0.85–0.95V 付近に相当すると考えられる $80\text{mAc}\text{m}^{-2}$ の PEFC の定電流試験において、多量の白金バンドの形成を報告している²³⁾。しかし 0.85–0.95V において Fig. 4.3.1 からは大きな溶解量は認められなかった。これは PEFC の実際の触媒と本研究で使用した白金の形状の違いに起因すると考えられる。0.85–0.95V では、Fig. 2.1.1 の白金の CV において白金の酸化・還元両方のピークに被っており、白金の溶解と同時に溶解した白金イオンの還元も起こる可能性があり、この溶解した白金イオンの還元過程において、電極の形状が大きく影響すると考えられる。本研究の白金めっき電極は、その表面がすべて白金のため溶解した白金イオンが還元されやすいと予測される。一方で実際の白金触媒の場合、電解質であるナフィオン膜において溶解白金イオンの拡散速度が減少すると予想されるため一概には比較できないが、白金がカーボンに担持している形状であり、白金イオンの還元反応自体は白金電極と比べ起こりにくくなっている可能性がある。このことは Yasuda らの 1.0V における PEFC の定電位試験において、白金担持カーボン触媒をカソード触媒に使用した場合には白金バンドが形成し、白金黒をカソード触媒に用いたときに白金バンドが形成しなかったことと対応している²⁴⁾。また Yasuda らは 0.8V 以下での電位サイクルにおいて、ECA の減少は認められたものの、白金バンドの形成が観察されなかったことを報告している¹⁷⁾。このことは白金粒子の凝集による影響も考えられるが、0.8V 以下において溶解した白金イオンがより還元されやすいことを示唆している。本研究で用いている ICP 分析も、式 4.3 が示すように溶解した白金イオンの析出の影響が無視できないため、この Yasuda らの報告と同様に Fig. 4.3.1 や Fig. 4.2.2 において 0.8V 以下でほとんど溶解が確認できな

かったと考えられる。

また Fig. 4.3.1 において、1.1V 以上では 1.0V 以下と比べて溶解量のばらつきが大きくなっていた。このことは白金電極における特定のサイト、例えば配位数の少ないキルクサイトのような表面エネルギーの大きいサイト、が優先的に溶解すると考えると、電極に含まれる不安定なサイトの量が電極ごとに異なることを示唆している。このことは第 6 章において解析する。

4.3.4 繰り返し電位ステップ下における白金の溶解

電位ステップは前述の通り、0.45V から 1.1、1.4V において行った。この 1.1V は Fig. 4.3.1 において溶解が最大となっている電位であり、1.4V では溶解が 1.1V に比べ抑制されている。この 100 サイクルの電位ステップ試験における白金溶解の上限電位の保持時間 t_{upper} 依存性を Fig. 4.3.3 に示す。このグラフから、ステップ初期において多くの白金の溶解が起こり、その後白金の溶解は著しく抑制されていることが分かる。また t_{upper} が 10 分以内ならば、 E_{upper} が 1.1V でも 1.4V でも溶解量に大きな差は確認できなかった。

この $E_{upper}=1.1V$ 、1.4V における電位ステップでの酸化電流の時間変化を Fig. 4.3.4 に示す。酸化電流は溶解量と同様に時間とともに急激な減衰を示しており、電位ステップによる初期の溶解が Pt-O_{ad} や PtO 形成と同時に起こり、Pt-O_{ad} や PtO の被覆率の上昇に伴い溶解が抑制されていることが明らかである。

また Fig. 4.3.3 において $E_{upper}=1.1V$ と 1.4V の挙動の違いに着目すると、1.1V の方が 2 分以内の溶解量が 1.4V と比べて少ないのだが、その後の 10 分後にはその差が逆転し、1.1V の溶解量の方が多くなっている。これは Fig. 4.3.1 での 24 時間の定電位試験と同様に、1.1V では Pt-O 結合の被覆率が 1ML に達しないため溶解反応が進行することに起因しており、1.4V では初期の 1-2min における白金の溶解は 1.1V よりも大きい、時間の経過に伴い Pt-O 結合の被覆により溶解が大幅に抑制されていることを示している。

この結果より、電位ステップ下における白金の溶解は主に白金表面が Pt-O 結合で覆われる前に起こっており、主な溶解反応は式 4.1 で示す電気化学的な溶解反応であることが示された。しかし Wang らによる、0.9V における白金の溶解の経時変化では、40 時間までは時間の経過に伴い白金の溶解が直線的に起こることが示されている¹⁹⁾。この報告は空気酸化皮膜が形成された状態から溶解試験が行われているため、主な溶解反応は主に式 4.4 で示される PtO の化学溶解であると考えられ、定電位下において

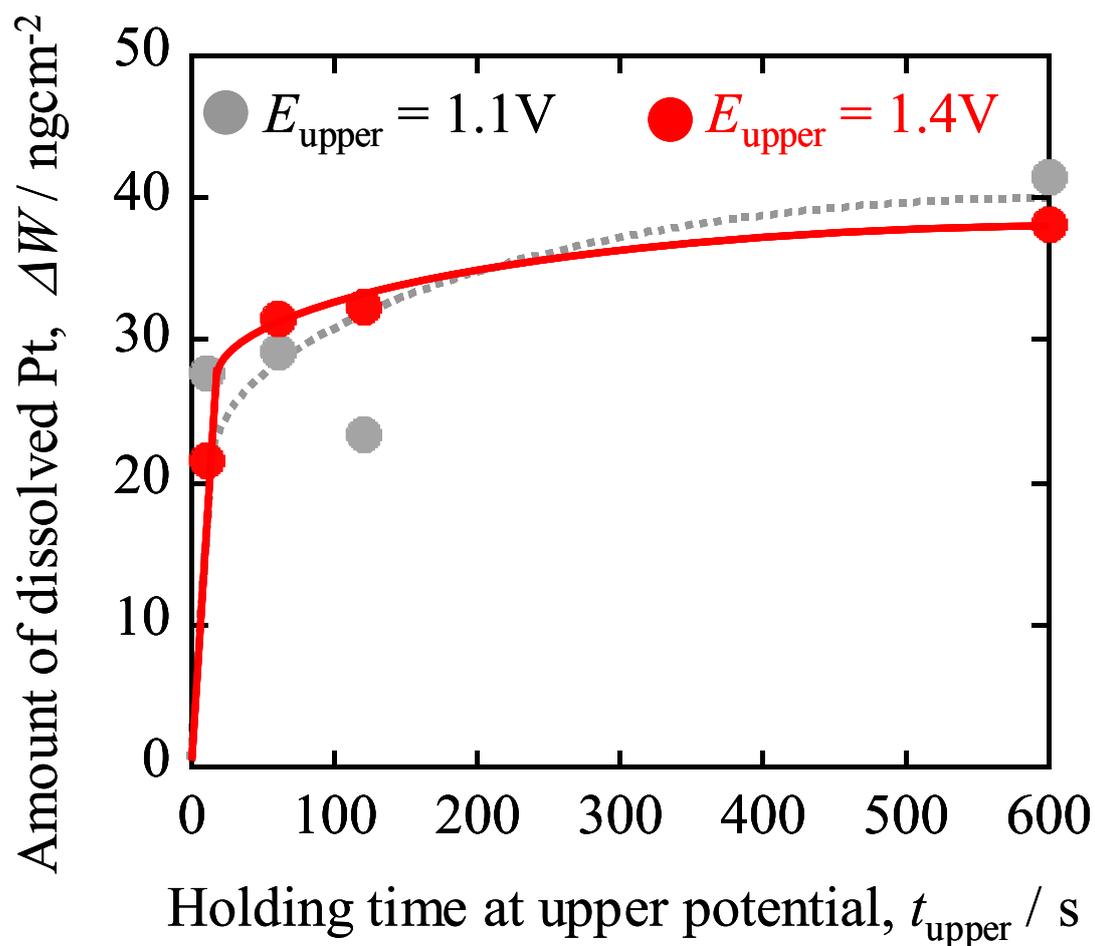


Fig. 4.3.3 Amount of dissolved Pt with holding time at E_{upper} during 100 cycles of potential step from 0.45 V to 1.1 (black plots), 1.4V (red plots) in 0.5 M H_2SO_4 at 298K.

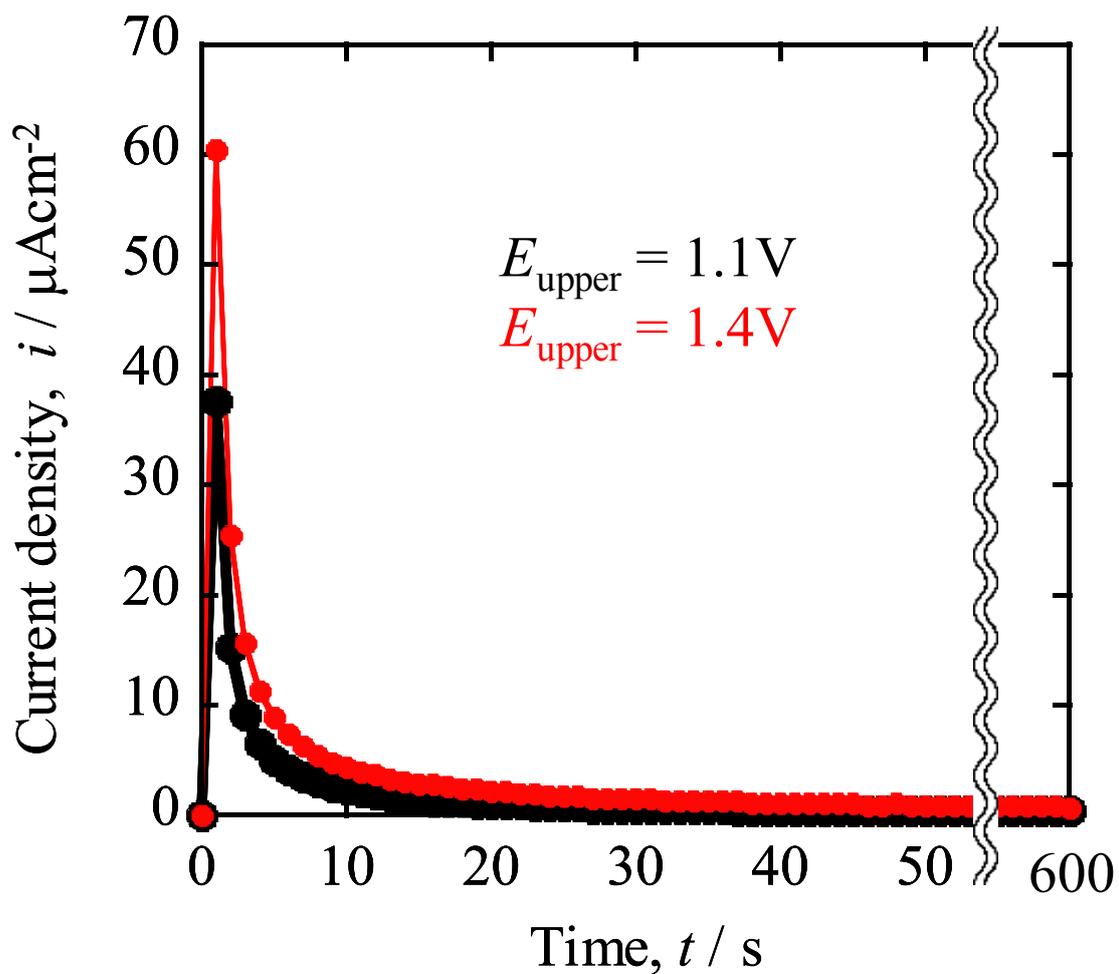


Fig. 4.3.4 Current transient at 1.1 and 1.4 V during potential step test in Fig. 4.3.3. The potential steps were carried out from 0.45 V to 1.1 (black plots), 1.4V (red plots) in 0.5 M H_2SO_4 at 298K.

Pt-O 結合の形成による安定状態に達した後でも、化学溶解によって白金が溶解することを示している。しかしその化学溶解の速度は 40 時間において 1.0ngcm^{-2} 以下と非常に遅いため、電位ステップ下における白金の溶解の大部分は、式 4.1 で示すステップ直後の電気化学的な溶解が占めると考えられる。

4.3.5 電位サイクルと定電位による溶解挙動の違い

これまで電位サイクル下と定電位下の白金の溶解について検証してきたが、この両者の溶解挙動の違いについて述べる。電位サイクル下の溶解の上限折り返し電位依存性に関しては Fig. 4.2.1 に、定電位下における溶解の保持電位依存性に関しては Fig. 4.3.1 に示している。この 2 つのグラフから分かるように、電位サイクル下と定電位下の白金の溶解には大きな傾向の違いが見られる。それは上限折り返し電位が上昇するにつれ溶解量が増加していく電位サイクル下に対して、定電位下では 1.1V に溶解量のピークが観察され、その後は電位が上昇しても溶解量が増加しない点である。

Figure 4.3.5 に上限電位が 1.1V、1.4V の際の電位サイクル下での溶解量と、繰り返し電位ステップ下での溶解量の違いを示す。電位サイクルは下限電位を 0.0V とし、 100mVs^{-1} で行ったときの溶解量を示している。繰り返し電位ステップは Fig. 4.3.3 における保持時間 1 分のときの値を示している。どちらも 100 サイクルの溶解量である。これを見ると、電位サイクル下では上限電位によって明らかな溶解量の違いが分かり、一方で電位ステップ下では 1.1、1.4V において溶解量に違いがないことが明らかである。つまり、電位サイクル下では Pt-O 結合による溶解の抑制効果が見られず、定電位下ではその抑制効果が確認できる。このことは電位サイクル下と電位ステップ下の白金の溶解機構には大きな違いがあることを示している。この溶解機構の違いに関しては、第 5 章のチャンネルフロー試験による溶解機構の解析を経て、第 7 章で詳しく述べる。

4.4 白金の溶解に及ぼすアニオンの影響

4.4.1 はじめに

第 1 章で述べたように、PEFC 中に混入した不純物の被毒による触媒の劣化が報告されている。アノード側では CO 被毒が挙げられ、ルテニウム溶解による白金ルテニウム触媒の耐 CO 被毒性が低下する問題が報告されている(アノード触媒の劣化機構に関しては第 3 章で述べている)。しかし最近では酸化剤として導入する空気に含まれる不純物の白金への吸着の影響が数多く報告されている²⁵⁾⁻³⁰⁾。

不純物因子としては、大気汚染物質である SO_2 ^{25),27)-29)}、 NO_2 ²⁷⁾⁻²⁹⁾、海浜地域での使

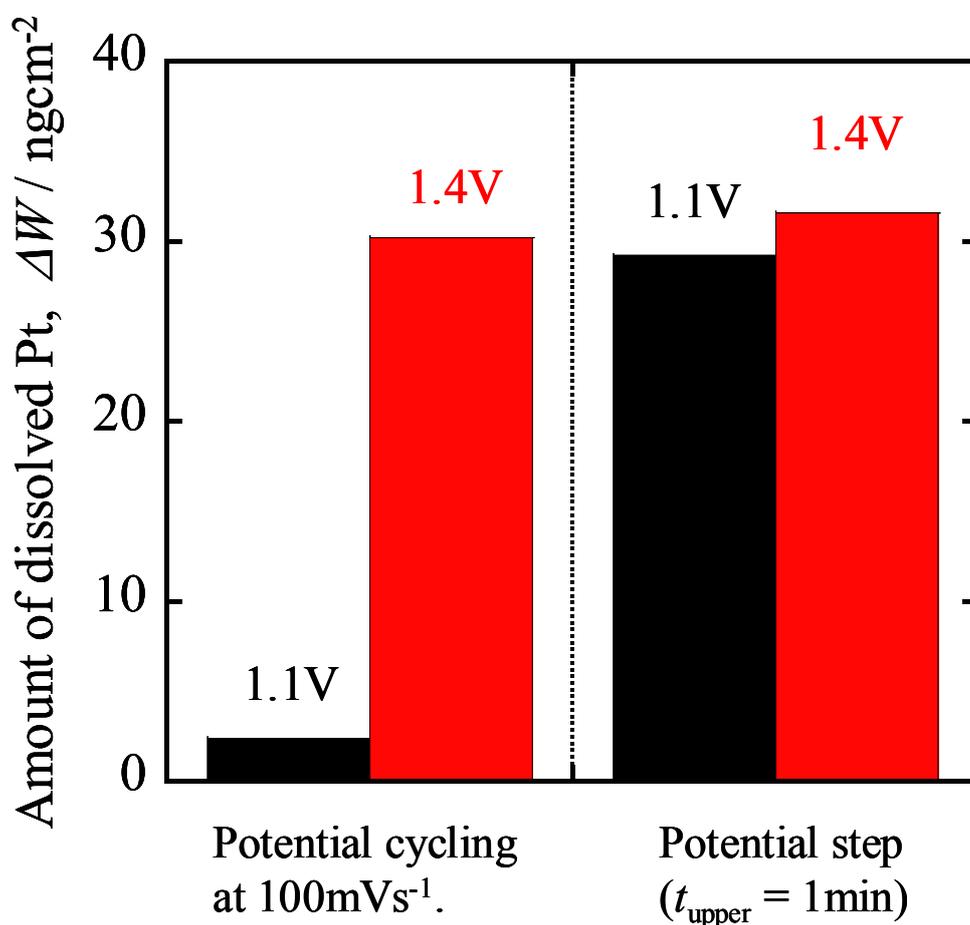


Fig. 4.3.5 Amount of dissolved Pt during 100 cycles of potential cycling at 100 mVs^{-1} and potential step. in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 298K . Potential ranges of the potential cycling were $0.0\text{--}1.1$, 1.4V . The potential steps were carried out from 0.45 V to 1.1 , 1.4V and holding time of upper potential was 1 min .

用による塩化物イオン $\text{Cl}^{-26),30)}$ 、その他 $\text{NH}_3^{29)}$ や $\text{H}_2\text{S}^{25),27),29)}$ などが挙げられる。この中でも特に SO_2 、 NO_2 、 H_2S 、 Cl^- が混入した場合に、PEFC の性能が低下するという報告があり²⁵⁾⁻³⁰⁾、特に SO_2 、 H_2S 、 Cl^- は白金に吸着することによりその ORR 活性を下げる事が報告されている^{29),30)}。 NO_2 の混入に関しては白金への吸着が確認されないにもかかわらず、性能が低下しており、議論が続いている²⁷⁾⁻²⁹⁾。特に塩化物イオンの吸着は ORR の低下だけでなく、過酸化水素の生成を促進することも報告されており、高分子膜の劣化にもつながる可能性が指摘されている³¹⁾。これらの吸着因子は酸化処理や高加湿処理などを行うことにより、ORR 活性が回復することが報告されているが²⁹⁾、塩化物イオンを混入した場合には塩化物イオンを除去した状態に戻しても混入以前の PEFC の性能まで回復しないため、塩化物イオンによる白金触媒の劣化が懸念されている^{26),30)}。

また PEFC 内部からの不純物が白金を被毒するケースも報告されている。特に高分子膜が劣化した場合、硫酸イオン SO_4^{2-} やフッ素イオン F^- がカソード側へ拡散し、特に硫酸イオンの吸着により白金の ORR 活性が低下することが報告されている^{32),33)}。この硫酸イオンも塩化物イオン同様、吸着によって過酸化水素生成を促進させる報告があり、深刻な MEA の劣化因子となりうる可能性がある³⁴⁾。

しかしながら、白金の溶解へのこれら吸着イオンが与える影響に関してはほとんど報告されていない。そこで本研究では、特に吸着による ORR への影響が大きいアニオンである、硫酸イオン、塩化物イオンが白金の溶解に与える影響に関して検証する。フッ素イオンに関しては白金の溶解への影響が少ないことが既に本研究室の同様の試験から報告されているため³⁵⁾、試験を行わなかった。塩化物イオンに関しては Yadav らが 0.0–1.4V における電位サイクルでの塩化物イオンの白金溶解への影響を報告しているが³⁵⁾、実際に使用されている 1.0V 以下での影響を考える必要がある。

4.4 ではアニオンの吸着が少ない過塩素酸をベースに、pH を変えずに硫酸イオンと塩化物イオンの濃度を変化させた溶液を用いて、電位サイクル試験を行い溶解への影響を明らかにした。さらに考察として、サイクリックボルタンメトリーによる吸着に関する解析を行った。

4.4.2 実験方法

電位サイクル試験として、繰り返しサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。Figure 2.7 で示した 3 電極式の EQCM システムを使用し、作用電極には白金をめっきした QCM 電極(第 2 章参照)を、補助電極には金線を、参照電極にはダブルジャンクショ

ンシステムの SSE を用いた。このときのダブルジャンクションシステムには、 NaClO_4 寒天を用いた。この寒天を用いると、アニオンとカチオンの移動度の違いから 30mV の電位のズレが確認されたため、その分の電位の補正を行っている。実験は 25°C、空気開放下で行った。電位範囲は硫酸イオンの影響を調べる際には 0.5–1.4V において 100 サイクル、塩化物イオンの影響を調べる際には 0.5–0.8V で 300 サイクル行った。電位走査速度はすべて 10mVs^{-1} である。開始前には 0.5V において 5 分間定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去している。その後 0.5V からアノード方向へ電位サイクルを開始させた。

白金電極はすべて前処理として 1.0M 過塩素酸中で電位範囲 0.05–1.4V、走査速度 100mVs^{-1} で CV を 100 サイクル行った。その後 2 回蒸留水、エタノールを用いて洗浄し、十分に乾燥させ、セルにセットした。25ml の溶液を気泡が侵入しないように慎重に注ぎ、できる限り早く分極を開始した。測定終了後に溶液を ICP-MS により分析し、白金の溶解量を定量した。また試験後にまた前処理と同じ条件で CV を行い、試験前後の ECA を水素吸脱着波から算出した。このようにすべてのサンプルの ECA は 1.0M 過塩素酸中の CV から算出している。

溶液は特級の過塩素酸(関東化学製)を 2 回蒸留水で希釈した 1.0M 過塩素酸を基本溶液にし、0.5M の硫酸、1.0M の塩酸(関東化学製、同じく特級を希釈している)を使用して硫酸イオン、塩化物イオンの濃度を調整した。硫酸濃度が 10^{-6} 、 10^{-4} 、 10^{-2}M の溶液と過塩素酸を用いて、硫酸イオンの影響を調べた。また塩化物イオン濃度が、 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2}M の溶液と過塩素酸を用いて、塩化物イオンの影響を調べた。すべての試験溶液の pH は 1.0M の過塩素酸とほとんど同等である。ただし実際には 0.5M 硫酸は二段階解離の影響により pH が 1.0M の過塩素酸より高いため、硫酸を加えた場合にはわずかではあるが pH が上昇している可能性がある。しかし硫酸イオン濃度が 10^{-2}M の溶液でも加える硫酸量が微量であるため、pH の影響は無視できた。

これら硫酸イオンや塩化物イオンは使用するセルなどに一度吸着するとなかなか脱着せず、次の試験に影響を与える可能性があるため、試験ごとに使用したセルやメスピペットを 3M 硝酸に 12 時間以上浸漬させて吸着イオンの脱着を行った。また水道水からの不純物の混入を防ぐため、洗浄はすべて 2 回蒸留水のみを使用した。また試験ごとに塩橋に使用した寒天も取り替えた。

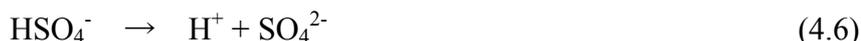
考察のためにサイクリックボルタメトリー試験を電位範囲 0.05–1.4V、走査速度 10mVs^{-1} で行った。電極には前処理を行った白金めっき電極を用いて、上記の CV 試験と同様の電気化学セルにて測定を行った。溶液には電位サイクル試験で用いたも

のと同じものを使用し、硫酸イオンの影響を調べる際には脱気環境で、塩化物イオンの影響を調べる際には空気開放下で行った。開始前には 0.45V において 5 分間定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去している。その後 0.45V からアノード方向へ電位サイクルを開始させた。電流密度に換算する際の ECA に関しては、硫酸イオンの影響を調べる際にはその CV における ECA から算出し、塩化物イオンの影響を調べる際にはその電極における 1.0M 過塩素酸の CV から算出した ECA を使用した。

4.4.3 電位サイクル下での白金の溶解に及ぼす硫酸イオンの影響

100 サイクルの電位サイクル下における、硫酸イオン濃度を変化させたときの白金溶解量を Fig. 4.4.1 に示す。電位サイクルは 0.5–1.4V において 10mVs^{-1} で行った。

硫酸は式 4.5、4.6 で示されるように二段階で解離する³⁶⁾。



式 4.5 における酸解離定数は -4.56 と強酸性を示すが、式 4.6 における酸解離定数は約 2 であるため、完全には電離しない。特に濃度が大きくなるにつれ解離が起こらなくなるため、本研究で用いている 0.5M 硫酸の pH の実測値は約 0.4 となっている。そのため、横軸は硫酸水素イオンと硫酸イオンの濃度とした(以下 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度とする)。このグラフから $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度が 10^{-4}M よりも大きくなると、白金の溶解が抑制されていることが分かる。 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度が 10^0M として参考に 0.5M 硫酸の結果を示すが、 10^{-6} 、 10^{-4} 、 10^{-2}M からの直線から外れており、これは pH がやや他と比べ高いことが影響していると考えられる。

この白金の溶解の抑制を考察するため、Fig. 4.4.2 に脱気環境中の 0.5M 硫酸と 1.0M 過塩素酸における白金の CV を示す。電位範囲は 0.05–1.4V で走査速度は 10mVs^{-1} で行った。この両者の CV には過去の報告から水素領域に違いが報告されている^{29),37),38)}。2 組の水素吸着脱着ピークのうち、主に Pt(100)への吸脱着に対応する貴側のピーク³⁹⁾が過酸化水素中でははっきりと観察されない。この特徴は Fig. 4.2.2 にもはっきりと表れている。また注目すべきは白金の酸化ピーク(Fig.2.1.1における Qa のピーク)の立ち上がりの電位の違いである。通常、pH が 1 だけ高くなると、白金の Pt-O 結合の平衡電位はネルンストの式に従うと 0.059 だけ卑側に移動する。そのため、0.5M 硫酸中における CV では酸化ピークの立ち上がりが 1.0M 過塩素酸中の CV と比べ卑側にあるべきだが、Fig. 4.2.2 では逆に 1.0M 過塩素酸の方が酸化ピークの開始がより卑側になっている。このことは過塩素酸イオン ClO_4^- と比べ硫酸水素イオンや

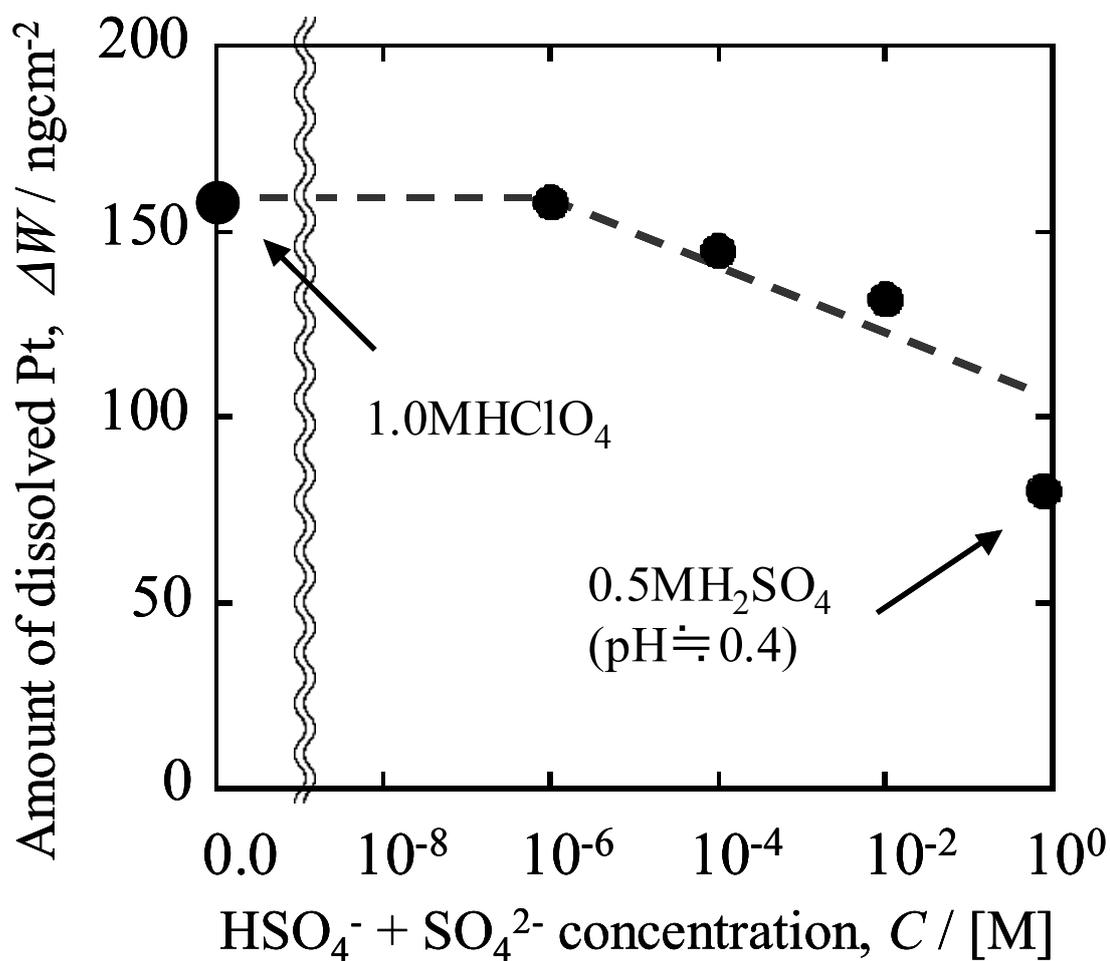


Fig. 4.4.1 Amount of Pt dissolution with $\text{HSO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ concentration during 100 cycles of CV in 0.5M H_2SO_4 + 1.0M HClO_4 at 298K. Potential range is 0.5–1.4V, sweep rate is 10 mVs^{-1} .

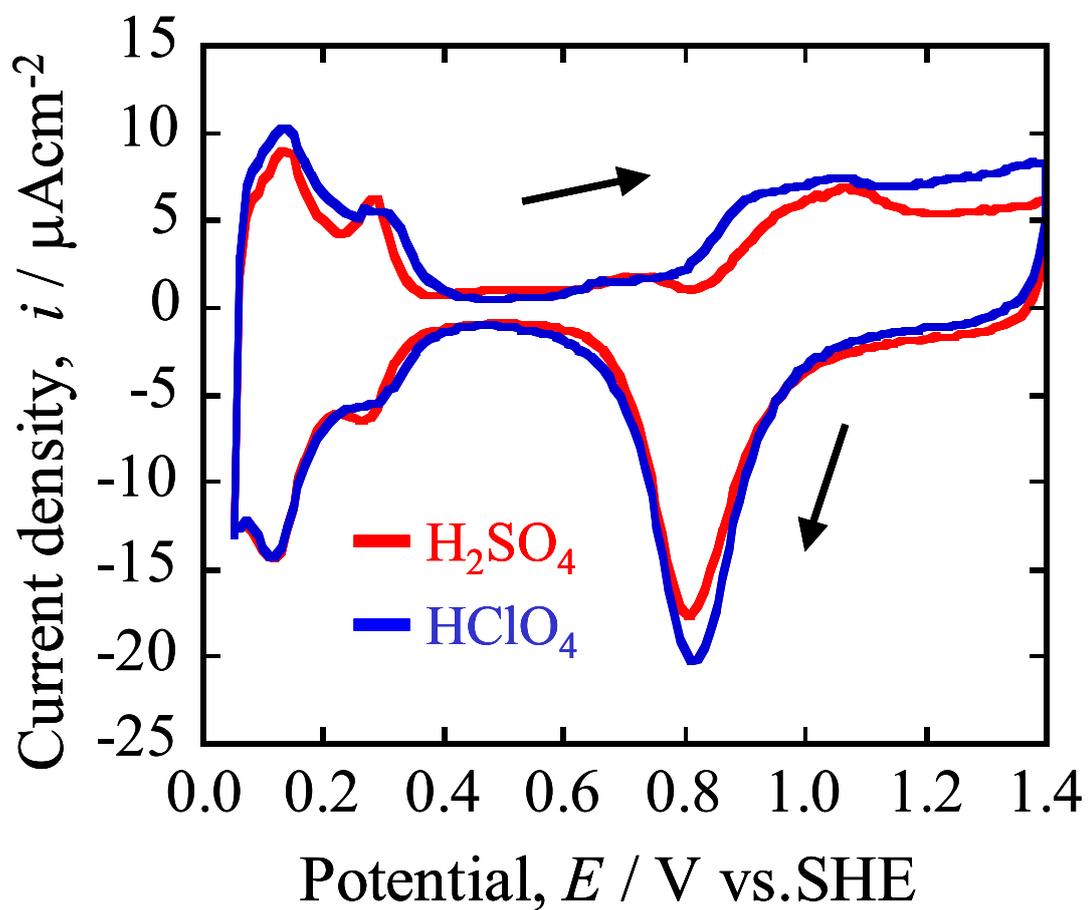


Fig. 4.4.2 Cyclic voltammogram of Pt in deaerated 0.5M H₂SO₄ and 1M HClO₄ solution at 298K. Sweep rate is 10mVs⁻¹.

硫酸イオンが白金表面に吸着しており、この硫酸水素イオンや硫酸イオンが白金表面での酸化反応を阻害していることを示している。この結果は Llopis らの白金多結晶への吸着能が ClO_4^- よりも SO_4^{2-} の方が高いという報告と一致する⁴⁰⁾。

この CV における白金の酸化ピークの立ち上がりに関して、 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度の依存性を検証した。それぞれの濃度で Fig. 4.2.2 と同様の CV を行い、白金の酸化ピークの電流密度が $3\mu\text{Acm}^{-2}$ となったときの電位 $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ を求め、この $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ の $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度の依存性を Fig. 4.4.3 に示す。 $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ は $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度が 10^{-6}M のとき 1M 過塩素酸とほぼ同じ値をとったが、 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度が 10^{-4}M 以上になると直線的に増加した。この結果より、 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度の上昇に伴い白金上への硫酸水素イオンと硫酸イオンの吸着量が増加していることが確認された。 $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ の増加が確認された $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度は、Fig. 4.4.1 において白金の溶解の抑制が見られた濃度と一致しており、硫酸水素イオンと硫酸イオンの吸着によって溶解サイトが減少するため、白金の溶解が抑制されたと考えられる。

Figure 4.4.4 に Bockris らによって報告された、放射性トレーサー法による白金での表面 HSO_4^- 濃度の電位依存性を示す⁴¹⁾。溶液中での HSO_4^- 濃度は $4 \times 10^{-3}\text{M}$ である。これを見ると、硫酸水素イオンは水素領域の 0.2V 付近より吸着し始め、 0.8V 付近において最大値をとっている。この結果は白金の酸化ピークが開始する 0.8V において HSO_4^- が吸着することを示しており、白金上における酸化反応量に HSO_4^- の吸着が影響を及ぼすことが確認できた。またこの結果では白金上での酸化反応に伴い、 HSO_4^- の吸着量が減少しているが、Kunimatsu らによる FT-IR により求めた HSO_4^- 吸着の電位依存性によれば、酸化反応が起こる 1.0V 以上でも HSO_4^- の吸着量が増加していた⁴²⁾。酸化領域の 0.8V より貴な領域での HSO_4^- の吸着に関してはいまだ議論が続いている。

また Kunimatsu らによれば $0.5, 0.05\text{M}$ の硫酸における、白金の吸着アニオンは $\text{HSO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$ であることを示している⁴²⁾。また Kolics らは 10mM 以下の硫酸+ 0.1M 過塩素酸の混合溶液における優先吸着アニオンは SO_4^{2-} であると報告している⁴³⁾。このことから、 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度によって両者の存在比も変わるため、どちらのアニオンが優先吸着するかはその濃度に依存し、 $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高くなればなるほど HSO_4^- の吸着が増加すると考えられる。また、この硫酸、硫酸水素イオンの吸着現象は、白金多結晶か白金単結晶かで電位依存性が異なり⁴⁴⁾、白金の指数面でその吸着能も大きく異なることが報告されている³⁵⁾。このことから、白金の単結晶における安定性を考える場合には、その結晶表面への硫酸、硫酸水素イオンの吸着が大きく影響を及ぼすことが示唆される。

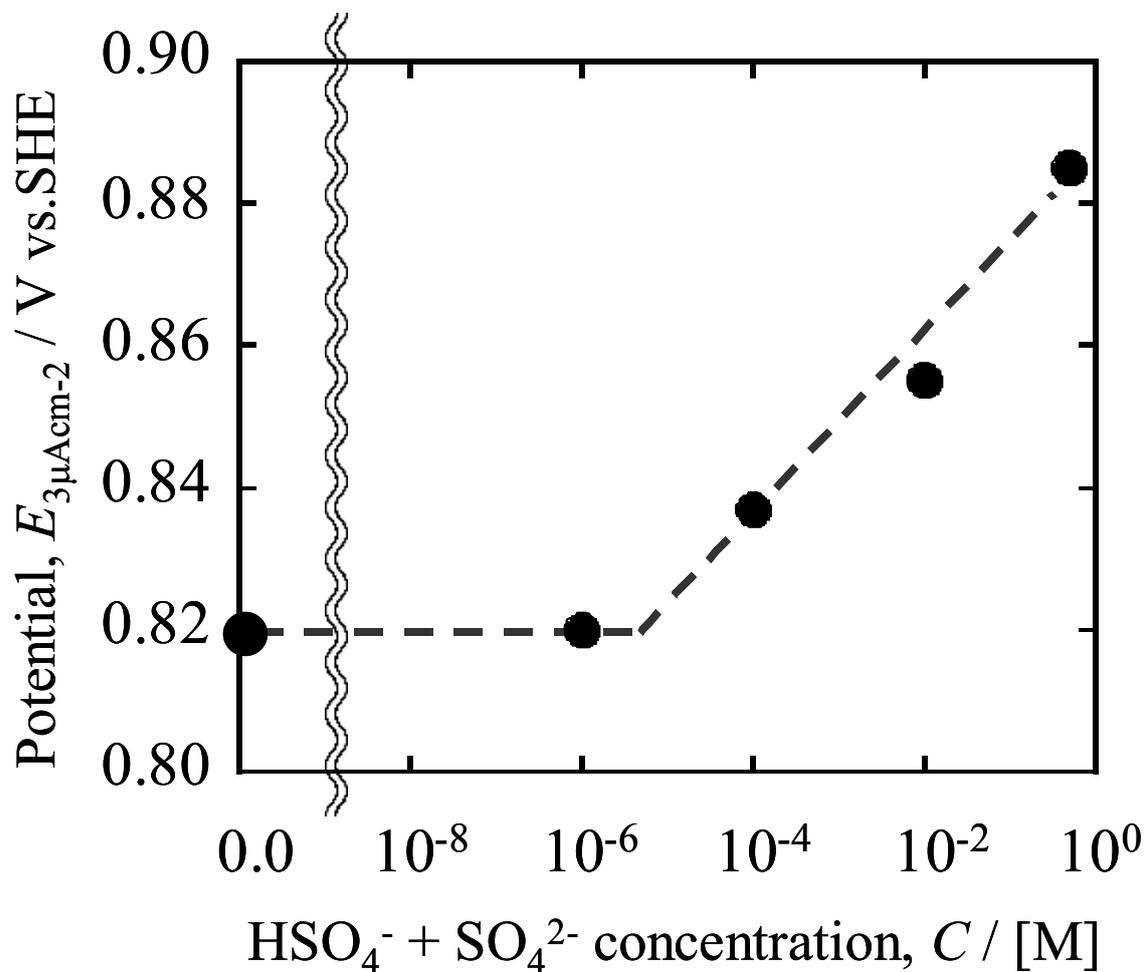


Fig. 4.4.3 $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ with $\text{HSO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ concentration in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{M HClO}_4$. $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ is the potential where i reaches $3\mu\text{Acm}^{-2}$ in Pt oxidation region of Fig. 4.4.2.

$$[\text{HSO}_4^-] = 4 \times 10^{-3}$$

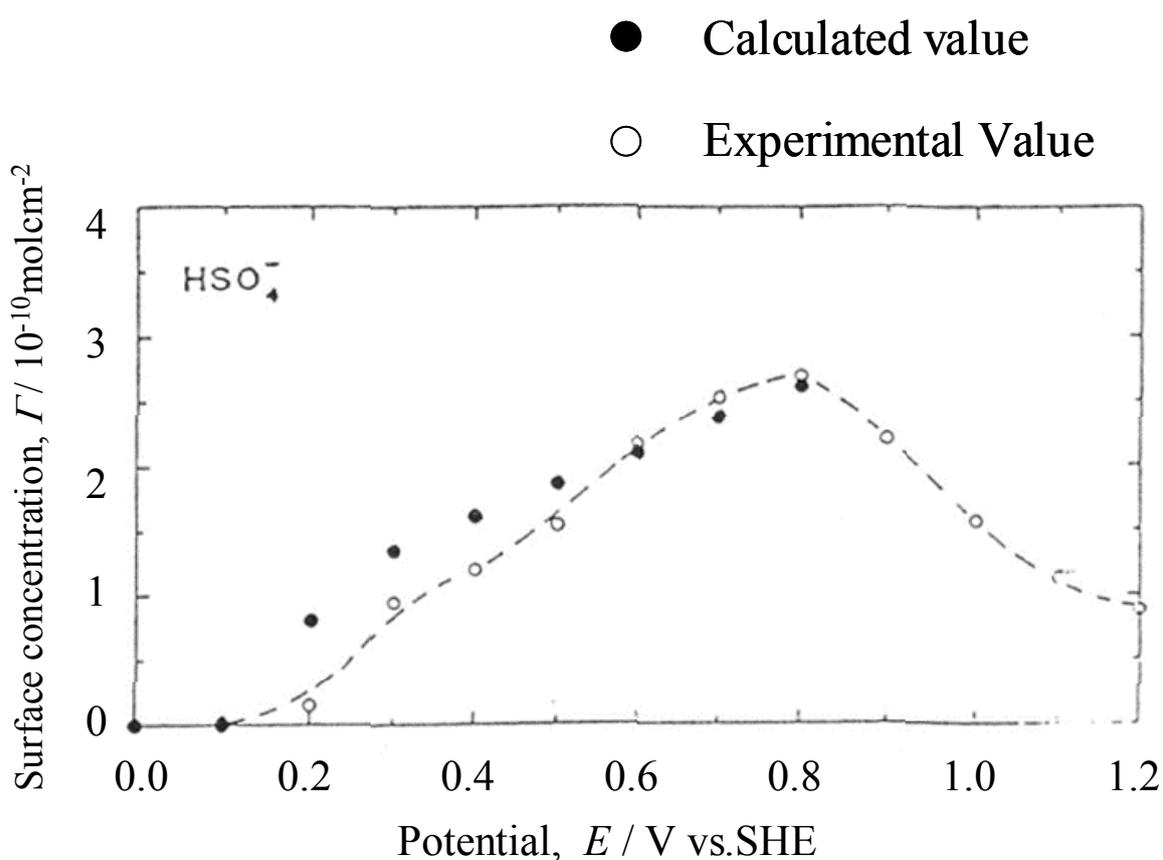


Fig. 4.4.4 Surface concentration with electrode potential for adsorption of HSO_4^- . $[\text{HSO}_4^-] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}^{(31)}$.

4.4.4 電位サイクル下での白金の溶解に及ぼす塩化物イオンの影響

300 サイクルの電位サイクル下における、塩化物イオン濃度を変化させたときの白金溶解量を Fig. 4.4.5 に示す。電位サイクルは 0.5–0.8V において 10mVs^{-1} で行った。このグラフを見ると、 10^{-5}M 程度までは溶解量が 1.0M 過塩素酸と差がないが、 10^{-4}M 程度から濃度の上昇に伴い大きく白金の溶解が促進していることが明らかである。Yadav らは 0.05–1.4V での電位サイクルにおいて、約 1–10ppm 程度の塩化物イオンの混入により白金の溶解が促進することを報告しているが³⁵⁾、今回の測定で 10^{-4}M は約 4ppm 程度にあたるため、Yadav らの報告と良く一致していた。この白金の溶解の促進は以下の塩化物イオンとの錯体形成によるものと考えられる。



この白金の溶解を考察するため、Fig. 4.4.6 に 1.0M 過塩素酸と塩化物イオン濃度が 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3}M の溶液における CV を示す。電位範囲は 0.05–1.4V で走査速度は 10mVs^{-1} で行った。白金多結晶の CV において塩化物イオン濃度が増加すると、0.4V 以下で観察される水素の吸脱着ピークが卑側に移動し、白金の酸化ピーク (Fig. 2.1.1 における Q_a) が貴側にシフトすることが報告されており⁴⁶⁾、本研究でも同様の現象が見られた。Figure 4.4.6 には示していないが、塩化物イオン濃度が 10^{-2}M での CV では 10^{-3}M での CV と同様に 1.0V 以上で大きな電流値の増加が確認されており、塩化物イオン濃度 10^{-3}M 以上において、1.0V より貴な領域では Pt-O の形成よりも式 4.7、4.8 の塩化物錯体形成反応の方が優先的に進行することを示している。これは Yadav らの EQCM による塩化物イオン存在下での白金溶解の解析結果と一致する³⁵⁾。

塩化物イオンの濃度の増加に伴い酸化ピークが貴側にシフトしているため、Fig. 4.4.3 と同様に、Fig. 4.4.6 の CV における白金の酸化ピークの電流密度が $3\mu\text{Acm}^{-2}$ となったときの電位 $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ を求め、この $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ の塩化物イオン濃度の依存性を Fig. 4.4.7 に示した。このグラフから、塩化物イオン濃度の増加に伴い 10^{-5}M 以上から $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ は急激に上昇し、 10^{-3}M でその上昇は止まり一定値となった。Figure 4.4.5 に示す溶解量の結果において、溶解の促進効果が始まる塩化物イオン濃度は 10^{-4}M 程度であった。この塩化物イオン濃度 10^{-4}M の溶液中における白金の CV は、Fig. 4.4.7 によると 0.5V 程度の酸化ピークの遅れを示しており、白金の表面に多量の塩化物イオンが吸着し、白金上での酸化反応を抑制していると考えられる。このことから、1.0V 以下において吸着した塩化物イオンの大部分が白金の酸化反応を抑制する働きを示し、その一部が錯体形成反応に寄与すると考えられる。また Fig. 4.4.7 において 10^{-3}M 以

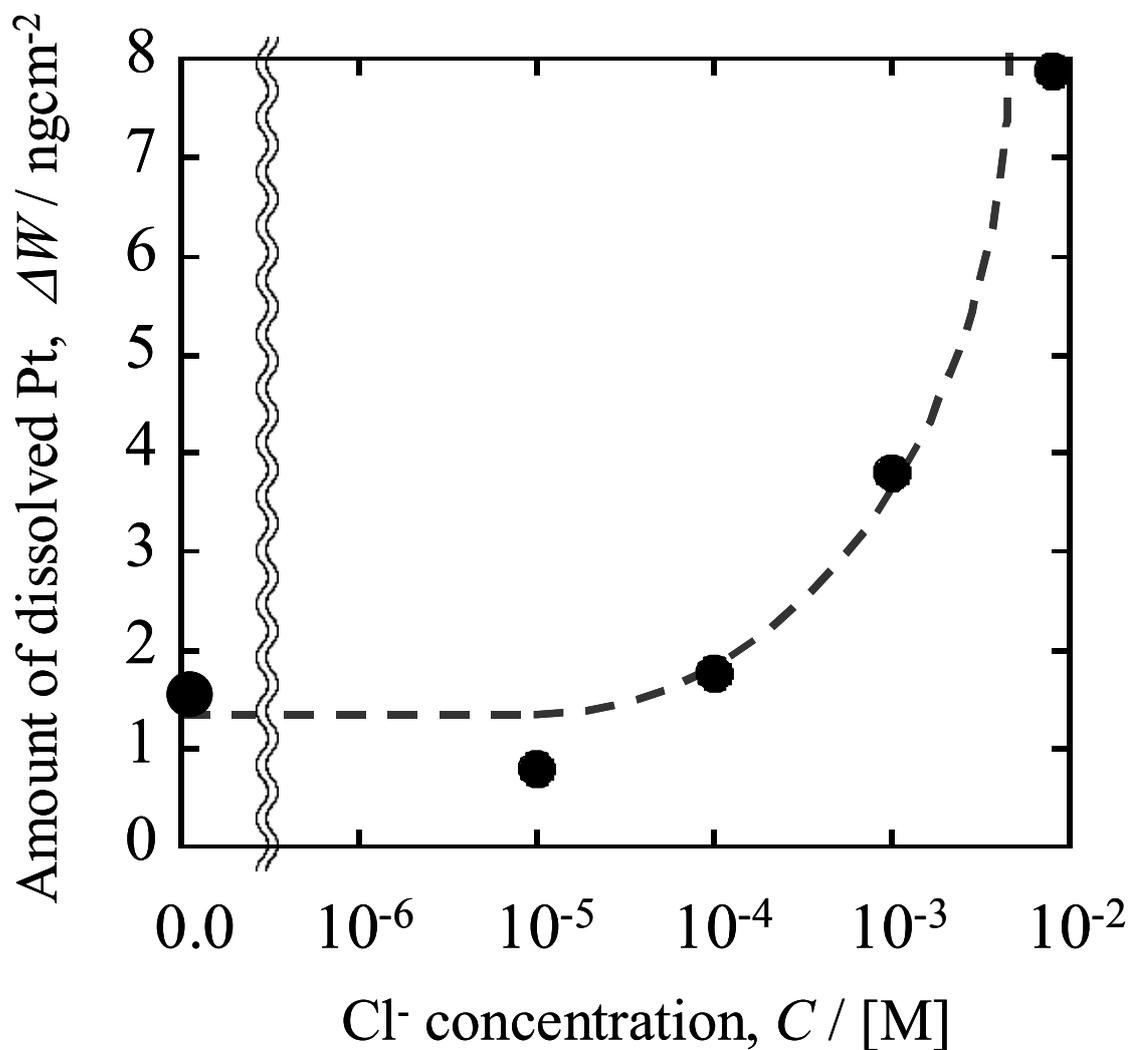


Fig. 4.4.5 Amount of Pt dissolution with Cl⁻ concentration during 300 cycles of CV in 1.0M HCl + 1.0M HClO₄ at 298K. Potential range is 0.5–0.8V, sweep rate is 10 mVs⁻¹.

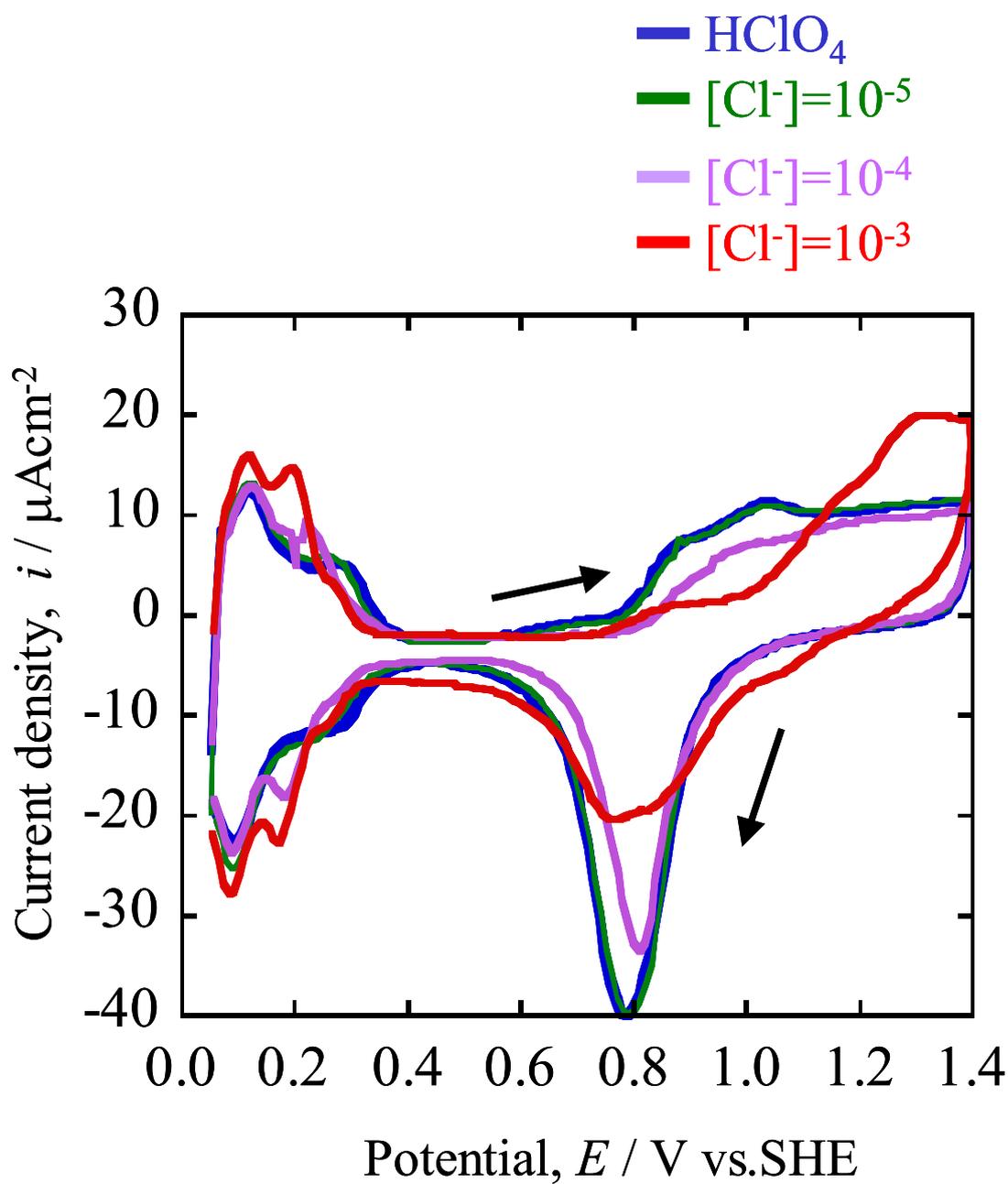


Fig. 4.4.6 Cyclic voltammogram of Pt in 1.0M HCl +1.0M HClO_4 solution at 298K. Sweep rate is 10mVs^{-1} . $[\text{Cl}^-] = 0.0$ (1.0M HClO_4), 10^{-5} , 10^{-4} , and 10^{-3} M.

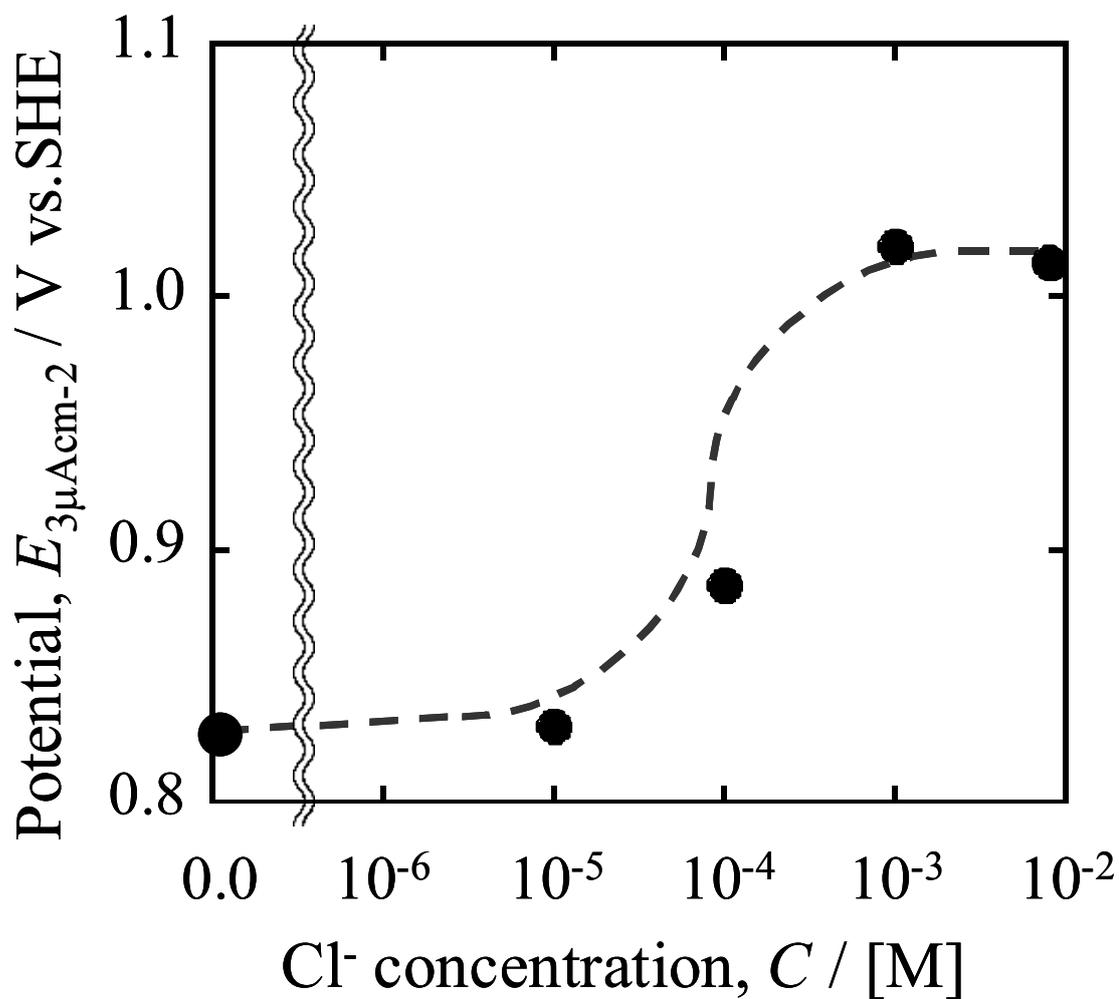
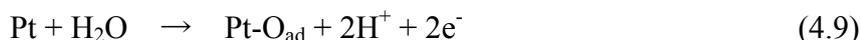
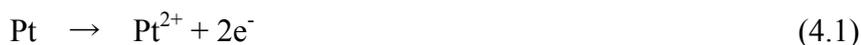


Fig. 4.4.7 $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ with Cl^- concentration in 1.0M HCl + 1.0M HClO_4 . $E_{3\mu\text{Acm}^{-2}}$ is the potential where i reaches $3\mu\text{Acm}^{-2}$ in Pt oxidation region of Fig. 4.4.6.

上で一定値となったのは、 $3\mu\text{Acm}^{-2}$ に達する電位が 1.0V 以上となり塩化物錯体形成が優先的に進行するため、塩化物イオンの被覆率が増加しなくなったことに起因すると考えられる。

最後に本研究から FCV や家庭用燃料電池の稼動範囲である 0.5–0.8V の電位において、わずか 10^{-4}M (約 4ppm) の塩化物イオン濃度で白金溶解の促進効果が明らかとなった。Pourbaix によって示された Fig. 4.4.8 の塩化物イオンを含む白金の電位-pH 図⁴⁷⁾を(塩化物イオンの活量 $a_{\text{Cl}} = 0.48$) 見ると、pH が 4–5 の高い領域においてもこの塩化物の錯体形成の影響が及ぶため、加湿等でカソード環境の pH を高くしても塩化物イオンによる溶解は避けられない。そのため、海浜環境での PEFC の使用にはこの塩化物イオンへの対策が不可欠である。

Figure 4.4.9 に硫酸イオン(a)と塩化物イオン(b)が白金の溶解に与える影響をまとめた。(a)の硫酸イオン、硫酸水素イオンが吸着すると、以下の白金上での酸化反応を抑制する。



よって溶液の硫酸イオン、硫酸水素イオンが増加するにつれ、白金の溶解量が減少する。

(b)の塩化物イオンが吸着しても同じように式 4.1、4.9、4.10 の酸化反応を抑制する。しかし、塩化物イオンが吸着した白金の一部が以下の錯体形成により溶解する。



よって塩化物イオン存在下では式 4.1 は抑制されるが、式 4.7、4.8 の促進効果により白金の溶解量が増加する。

4.5 結言

本章における、電位サイクル下、定電位下、吸着アニオン存在下における白金の溶解試験により、以下の知見が得られた。

- 電位サイクル下での白金の溶解は 0.6–0.8V から始まり、上限折り返し電位が上昇するにつれて白金の溶解量は増加する。
- 白金の酸化還元が起こる範囲での電位サイクルにより、溶解は促進される。

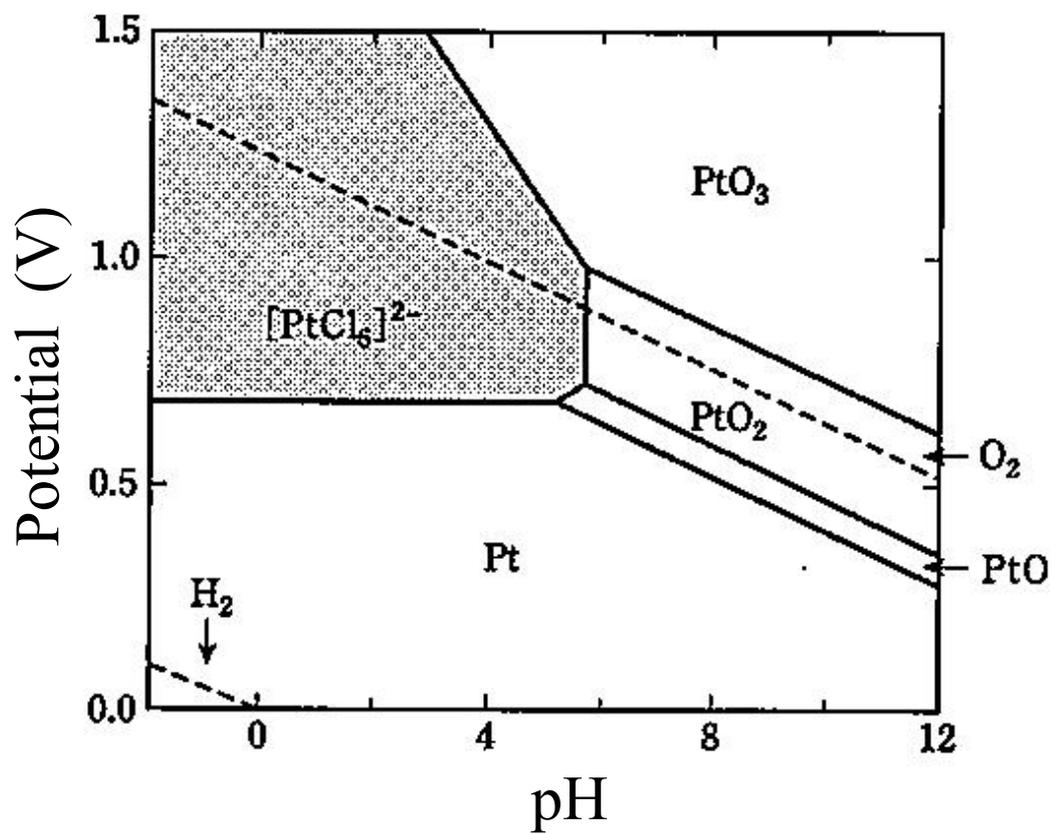
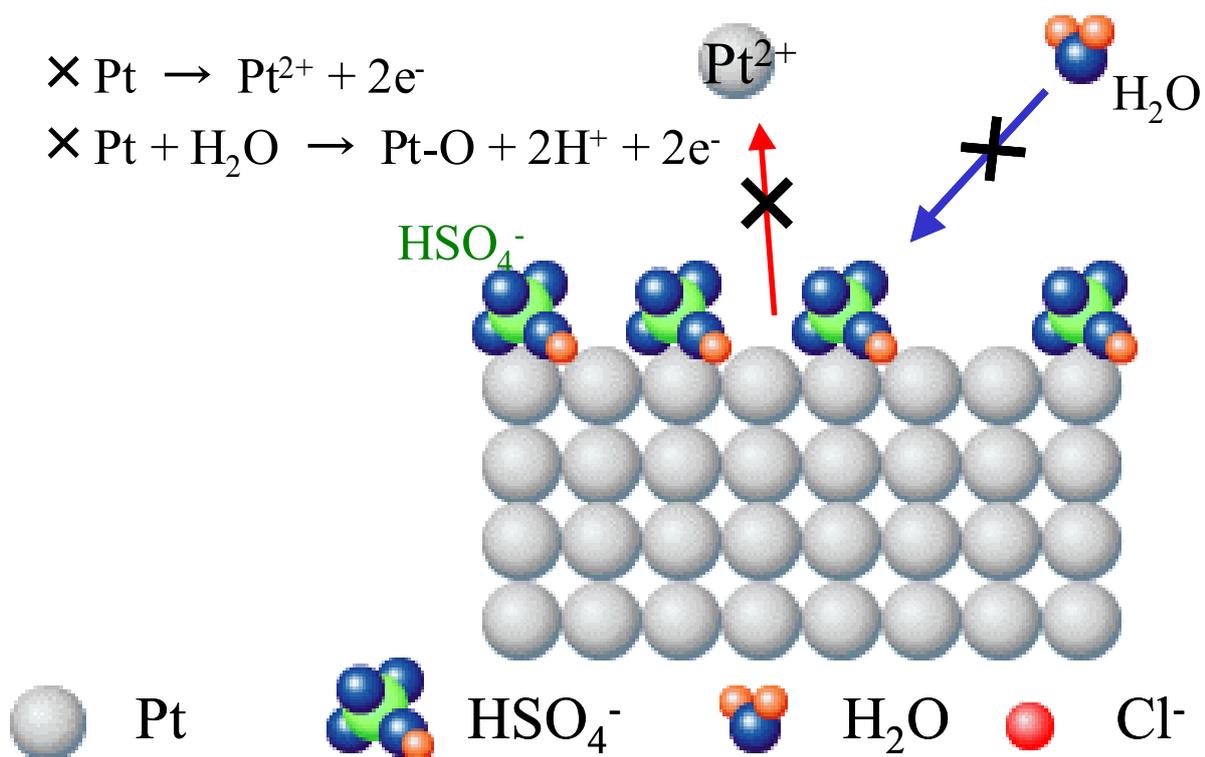


Fig. 4.4.8 Pourbaix diagram of Pt in Cl⁻-containing condition³⁷⁾. Activity of Cl⁻ is 0.48.

(a)



(b)

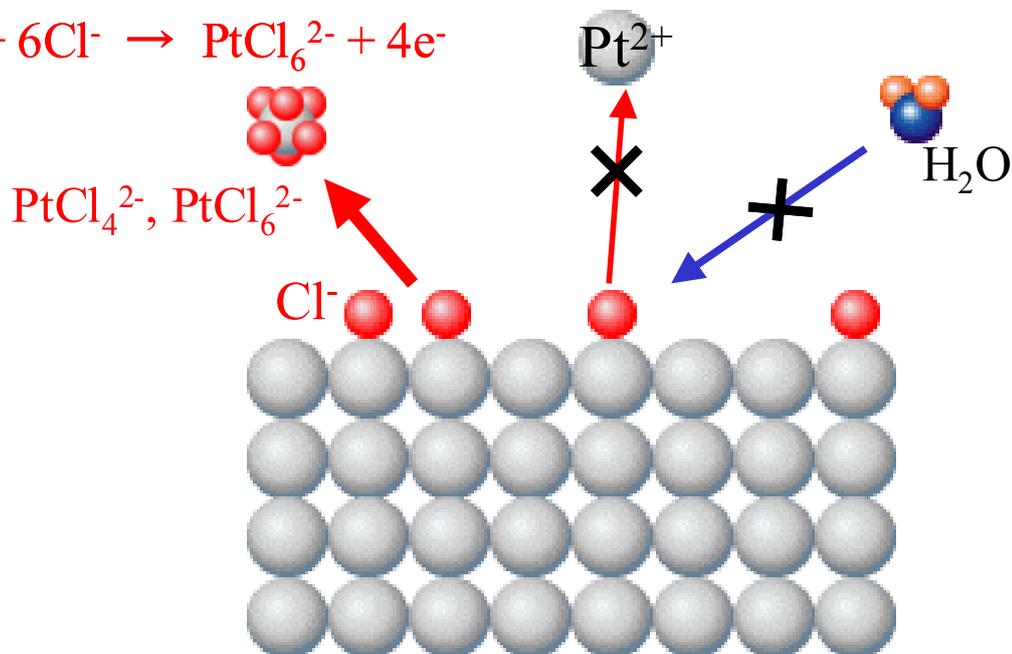


Fig. 4.4.9 Schematic of influence of HSO_4^- (a) and Cl^- (b) adsorption on Pt dissolution.

- CV の電位走査速度が小さくなるにつれて、1 サイクルあたりの白金の溶解量は増加する。しかし同じ時間内において電位走査速度を変化させた場合には、サイクル数が多くなるにつれてサイクル全体の溶解量が増加する。
- 白金の溶解量と、その電位サイクル中に消費した酸化電気量は同じ傾向を示した。このことから、白金の溶解が酸化側で起こると仮定すると、酸化電流のごく一部が白金の溶解に使用されており、白金の酸化反応が起こる過程において同時に白金の溶解反応が起こる。
- 24 時間の定電位試験における白金の溶解量は、保持電位の上昇に伴い増加し、保持電位が 1.1V のときに最大値を示す。保持電位が 1.1V より貴な場合には、1ML 以上の安定な Pt-O_{ad}、PtO が形成するため、溶解は抑制される。
- Pt-O_{ad}、PtO が完全に還元された状態から行った定電位試験の場合、白金の溶解は Pt-O_{ad}、PtO 形成と同時に起こる。その後 Pt-O_{ad}、PtO の被覆率の増加に伴い、白金の溶解は抑制される。
- 電位サイクル下と定電位下における白金の溶解量は、その電位依存性に大きな違いが確認された。このことから電位サイクル下と定電位下における白金の溶解機構が大きく異なることが示唆される。
- 硫酸イオン、硫酸水素イオン、塩化物イオンは白金上へ吸着することにより、白金の酸化反応を抑制する。そのため硫酸イオン、硫酸水素イオンの濃度が上昇するにつれて白金の溶解反応は抑制される。一方で吸着した塩化物イオンの一部が錯体を形成し溶解するため、塩化物イオン濃度が 10⁻⁴M を超えると白金の溶解が著しく促進する。

このように本章では、白金の溶解に与える環境側の因子の影響を検討し、溶解が促進もしくは抑制される環境側の条件を明らかにした。今後この結果を基に PEFC の白金触媒の環境を制御できれば、白金の溶解の抑制が期待できる。

<参考文献>

1. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Horii, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Shiroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, and N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
2. 燃料電池実用化推進協議会, 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, 2007年1月.
3. A. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A273 (2005).
4. M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu, *Electrochem. Soc. Interface*, **14**, 24 (2005).
5. 下井亮一, 青山尚志, 松永亮, 飯山明裕, *自動車技術会論文集*, **40**, 5 (2009).
6. K. Ota, S. Nishigori, N. Kamiya, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 205 (1988).
7. S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B153 (2007).
8. S. Mitsushima, Y. Koizumi, K. Ota, N. Kamiya, *Electrochemistry*, **75**, 155 (2007).
9. S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **54**, 455 (2008).
10. S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, *ECS Trans.*, **3(1)**, 625 (2006).
11. 燃料電池実用化推進協議会, 固体高分子形燃料電池の劣化機構解析と劣化現象の解明, 2009年1月.
12. F. Koder, Y. Kuwahara, A. Nakazawa, M. Umeda, *J. Power Sources*, **172**, 698 (2007).
13. M. Umeda, Y. Kuwahara, A. Nakazawa, M. Inoue, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15707 (2009).
14. M. Umeda, T. Maruta, M. Inoue, A. Nakazawa, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18098 (2008).
15. K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 157 (1973).
16. M. Pourbaix, *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.
17. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Shiroma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**,

- 746 (2006).
18. M. Uchimura, S. Sugawara, Y. Suzuki, J. Zhang, S. Kocha, *ECS Trans.*, **16(2)**, 225 (2008).
 19. X. Wang, R. Kumar, D. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A225 (2006).
 20. V. Komanicky, K. C. Chang, A. Menzel, N. M. Markovic, H. You, X. Wang, D. Myers, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B446 (2006).
 21. T. Biegler, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 73 (1969).
 22. S. Shibata, *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 37 (1978).
 23. L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung, J. S. Chung, *J. Power Sources*, **183**, 524 (2008).
 24. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Shiroma, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1599 (2006).
 25. 今村大地, *自動車研究*, **29(6)**, 255 (2007).
 26. 大野和之, 今村大地, *自動車研究*, **30(7)**, 355 (2008).
 27. R. Mohtadi, W. -K. Lee, J. W. Van Zee, *J. Power Sources*, **138**, 216 (2004).
 28. F. Jing, M. Hou, W. Shi, J. Fu, H. Yu, P. Ming, B. Yi, *J. Power Sources*, **166**, 172 (2007).
 29. Y. Nagahara, S. Sugawara, K. Shinohara, *J. Power Sources*, **182**, 422 (2008).
 30. K. Matsuoka, S. Sakamoto, K. Nakato, A. Hamada, Y. Itoh, *J. Power Sources*, **179**, 560 (2008).
 31. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 41 (2001).
 32. S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources*, **187**, 324 (2009).
 33. A. Kabasawa, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, B190 (2008).
 34. 大間敦史, 東京工業大学平成二十一年度学位論文.
 35. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **52**, 7444 (2007).
 36. 日本化学会(岩澤康裕編), 化学便覧改訂5版, 丸善, 東京, 2004年.
 37. M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, *Electrochem. Commun.*, **2**, 692 (2002).
 38. K. Shimazu, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 361 (1992).
 39. F. C. Nart, and W. Vielstich, in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2, p. 302, John Wiley & Sons, New York, 2003.

40. J. Llopis, C. S. I. C., *Chem. Rev.*, **2**, 161 (1968).
41. J. O'M. Bockris, M. G. Aldeco, M. Szklarczyk, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 355 (1992).
42. K. Kunitatsu, M. G. Samant, H. Seki, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 163 (1989).
43. A. Kolics, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2588 (2001).
44. A. Wieckowski, P. Zelenay, K. Varga, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1247 (1991).
45. T. M. Arruda, B. Shyam, J. M. Ziegelbauer, S. Mukerjee, D. E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18087 (2008).
46. A. Zolfaghari, B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta*, **47**, 1173 (2002).
47. M. Pourbaix, *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, Houston, 1966.

第5章

チャンネルフロー二重電極法による
電位サイクル下での白金の溶解の検討

第5章 チャンネルフロー二重電極法による電位サイクル下での白金の溶解の検討

5.1 緒言

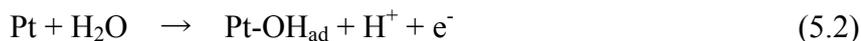
第4章では、電位サイクル下および定電位下における白金の溶解の電位依存性に関して明らかにし、その両者に大きな違いがあることを確認した。その違いというのは、主に白金上に 1ML の Pt-O 結合が形成した際に(主に電位が 1.2V 以上の際に)、溶解の抑制が起こるか否かということである。定電位下では Pt-O 結合が 1ML 形成する 1.2V 以降は溶解が明らかに抑制されている。そのため Darling らは電位サイクル下の白金の溶解に関して、Pt-O の被覆率が 1ML 以上になると溶解が起こらないと仮定してモデル計算を行い、表面の白金イオン濃度の電位依存性を示している¹⁾。この報告は現在多くの触媒劣化に関する論文に、白金の溶解モデルとして参照されているが、本研究の電位サイクル下における溶解試験では(第4章)、Pt-O 結合の被覆率が 1ML 以上となる $E_{upper} > 1.2V$ における電位サイクルでむしろ溶解は大きく加速している。この $E_{upper} > 1.2V$ における電位サイクルにおける白金溶解の加速に関しては、以下の3つの可能性が挙げられる。

(1)電位上昇によるアノード溶解反応の促進

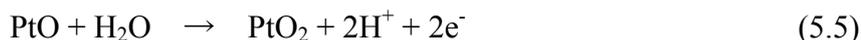
1ML の Pt-O 結合が生成する前には、白金は2価の白金イオンとして溶解していると考えられる。



この反応は Pt-OH_{ad}、Pt-O_{ad}、もしくは PtO の形成と同時に起こると考えられる。



式 5.4 の PtO が形成する場合には、1.2V 以上でさらなる高次の酸化物形成(式 5.5)が起こる可能性がある。



式 5.5 の標準電極電位は 1.05V であり、1.2V 以上では4価の酸化反応が進行する可能性がある。そのため式 5.6 のように2価の PtO から4価の白金イオンとして溶解する可能性が示唆される。



式 5.6 の反応が進行するならば、Pt-O 結合の被覆率が 1ML 以上になっても溶解反応

が進行する。Randらは0.41–1.46Vの電位サイクルにおいて白金はアノード溶解すると報告しており、式5.6の溶解反応はこの報告と一致する²⁾。またMitsushimaらは2価よりも4価の白金イオンの溶解度が高いことを報告しており³⁾、電位が上昇するにつれ式5.6により4価の白金イオンが生成し、溶解量が大幅に増加すると考えられる。

(2)カソード側での溶解量の増加

Pt-O結合が1ML形成し、アノード側での溶解が抑制されるのであれば、カソード側での溶解反応の促進が考えられる。Johnson⁴⁾やMitsushima⁵⁾らは式5.7のようなPtO₂の還元溶解が白金の溶解の主反応であると考えており、Chemodanov^{6),7)}らもカソード側での溶解を提案している。



電位が上昇すればするほど、式5.5が進行しPtO₂の形成が起こる。そのため電位の上昇に伴い式5.7の還元溶解が促進すると考えられる。

(3) 1MLのPt-O形成前におけるアノード溶解の増加

(1)の4価による溶解、(2)の還元溶解を無視するならば、Pt-O結合が1ML形成する前に起こる式5.1のアノード溶解量が増加すること考慮しなくてはならない。このことに関して、平滑な表面を持つ白金を使用し、上限折り返し電位が1.4–1.5Vでの電位サイクルにおいて、サイクル数が増加するにつれECAが増加することが報告されている^{8),9)}。このECAの増加は3次元的な酸化物が形成することによる、表面のラフニングが原因と考えられており、このラフニングによって面積が増えると溶解サイトも増加するため、白金の溶解量の増加が予想される。

このように多くのモデルが予想されるが、実際の溶解機構は検証されていない。それは、Fig. 4.2.1のように電位サイクル中に溶解した全白金イオンの検出に関する報告は多いが、その電位サイクルにおいてどの電位範囲で溶解が起こっているかが明らかにされていないためである。溶解反応は本来、分極曲線やCVのアノード電流から考察されるが、白金の場合白金の酸化電流が式5.1の白金の溶解電流だけでなく、式5.2–5.4による電流を含んでおり、考察を困難にしている。

そこで電位サイクル中における白金の溶解する電位範囲の検出のため、本研究ではチャンネルフロー二重電極法(CFDE)を使用した。CFDEを用いると、電極から溶解したイオンの移動を制御できるため、溶解したイオン種の決定や定量が可能となり、多

くの金属の溶解反応機構の解析に応用されてきた¹⁰⁾⁻¹⁷⁾。本章では電位サイクル中における白金の溶解電位範囲に関してCFDEを用いて解析し、電位サイクル中における白金の溶解反応機構に関する検討を行った。

5.2 チャンネルフロー二重電極法

電極反応は、電極・溶液界面での電荷の移動だけでなく、反応物や反応生成物の拡散の影響を受ける。そのため強制対流下で定常拡散層の厚さを制御し、電荷移動速度を定量的に解析するために開発されたのが、回転リングディスク電極法(RRDE)やCFDEである。しかもこの両者は、下流に検出電極を置いているため、反応生成物を定性・定量的に検出することができる。RRDEとCFDEの原理に大きな違いはないが、本研究では電極が埋め込み式で容易に作製できるため、CFDE法にて測定を行った。

CFDEセルはFig. 5.1(a)、(b)に示すような2枚のアクリル板(15×7.0×1.5cm³)を組み合わせて構成され、(c)で示されるようなチャンネルと呼ばれる流路内を溶液が流れる仕組みになっている。(a)で示すアクリル板には2枚の電極(0.5×0.1cm²)が平行に埋め込まれている。本研究では上流側の作用電極には白金を、下流側の検出極には金を使用し、上流で溶解した白金イオンを下流側の金電極で検出する。(b)のアクリル板には、溶液の出入り口と参照電極用の穴がある。出口付近に補助電極の金線を挿入している。(a)、(b)のアクリル板の間に幅1cm、高さ0.05cm、長さ12cmのチャンネルをテフロンシートで作製し、その外側に液漏れ防止用のゴムパッキンを配置した。(a)、(b)のアクリル板は参照電極用の穴が2枚の電極の下になるように組み合わせ、10本のボルトナットでしっかり固定している。

このCFDE測定の際には、チャンネル内の溶液がPoiseuille流と呼ばれる層流状態を保たなくてはならない。この層流状態を保持するためのチャンネルの形状と溶液の平均流速の条件はAokiらによって以下のように定められている¹⁸⁾⁻²¹⁾。

$$0.04\text{cm} < \text{チャンネルの高さ} < 0.2\text{cm}$$

$$10\text{cm} < \text{チャンネルの長さ} < 30\text{cm}$$

$$0.5\text{cm} < \text{チャンネルの幅} < 5.0\text{cm}$$

$$5\text{cm} < \text{溶液の入り口から電極までの距離}$$

$$1\text{cms}^{-1} < \text{溶液の平均流速} < 400\text{cms}^{-1}$$

本研究で使用したCFDEセルのチャンネルの形状は上記の条件を満たしており、溶液の入り口から電極までの距離は8cmとしている。また本研究では溶液の流速を

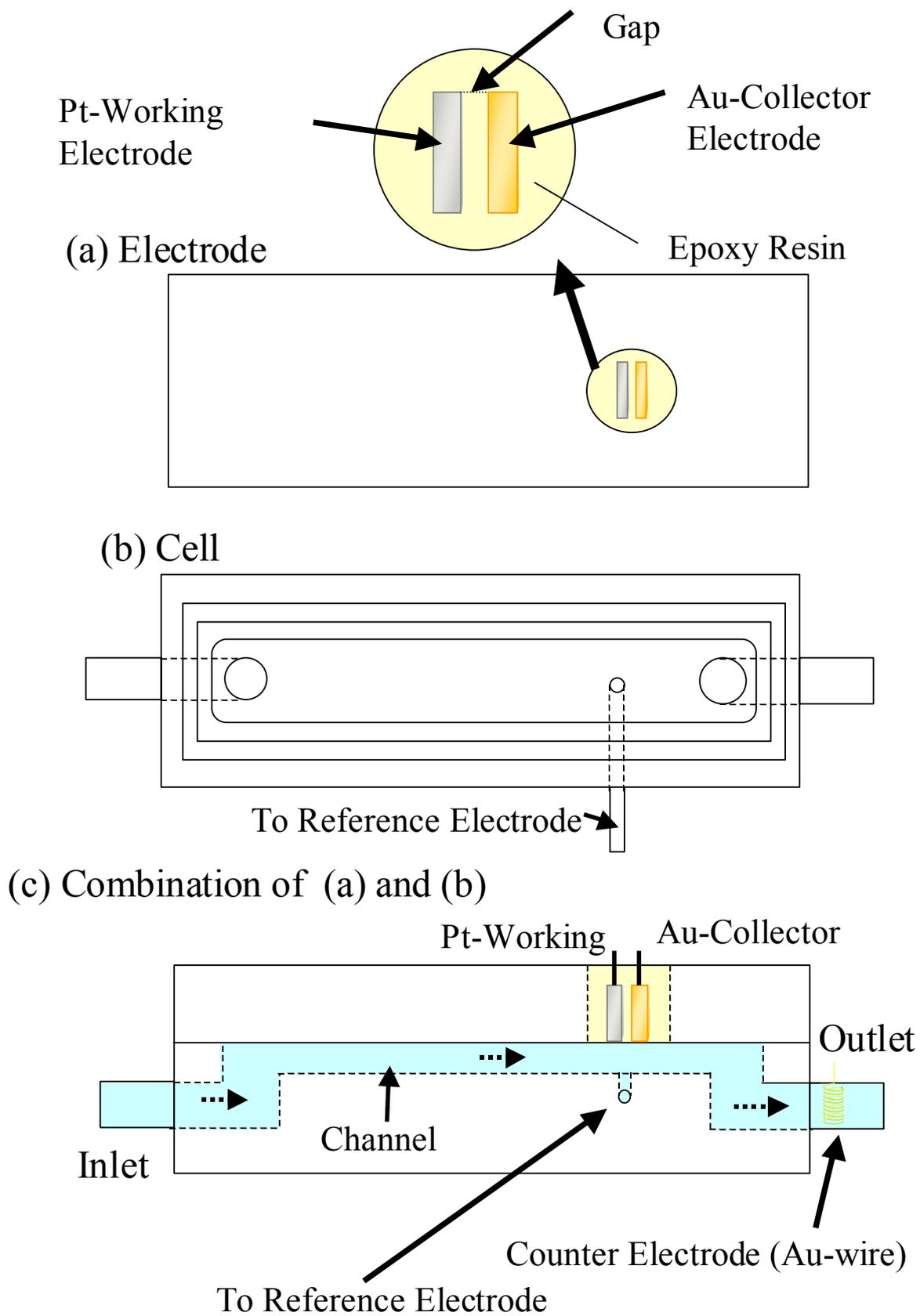


Fig. 5.1 Schematics of CFDE cell.

10cms⁻¹に固定しているため、常に層流状態が保たれている。

本研究での流路系の模式図を Fig. 5.2 に示す。主に CFDE セル、溶液タンク、ギアポンプ、流速計から構成されており、これらをテフロンチューブにてつないでいる。普通の CFDE 試験では、一度セルを通過した溶液は廃棄するため、常にクリーンな溶液で測定を行うが、本試験では 100 サイクル以上の電位サイクル試験を行うため多量の溶液を必要とすることから、溶液を循環し再利用した。この再利用により、溶解した白金イオンが溶液に溜まって行くが、試験前にこの再利用が結果へ与える影響がないことを確認している。溶液タンクに脱気用のガス出入り口を作製し、この流路系すべてを Ar 脱気して試験を行っている。また溶液の流速はギアポンプによって調節し、流速計で平均流速を読み取ることができる。本研究ではギアポンプと流速計などが一体となった、FC 開発製のチャンネルフロー二重電極装置を使用している。

CFDE では作用極の下流にある距離を隔てて検出極を置き、反応生成物を検出できる。Figure 5.3 に示すように本研究では作用極の白金を溶解させ、検出極の金電極上で流れてきた白金イオンの検出を試みるが、中には定常拡散層を超えて溶液中へ拡散していく白金イオンも存在するため、溶解した白金イオンをすべて金電極上で検出できるわけではない。そこで作用極での反応生成物の生成量に対する検出極での反応物の検出量の割合、捕捉率 N を以下のように定義する。

$$N = \frac{i_c / n_c}{i_w / n_w} \quad (5.8)$$

ここで i_c 、 i_w 、 n_c 、 n_w はそれぞれ検出極での電流値、作用極での電流値、検出極で起こる反応の電子数、作用極で起こる反応の電子数を示している。(ただしここでは作用電極、検出電極上で 1 つしか反応は起こらないと仮定している)

ただし多くの場合作用電極上では複数の反応が起こっており、式 5.8 より算出することは困難である。そこで定常状態での電気化学反応において、理論的に導かれる捕捉率 N_{cal} を利用する。この N_{cal} は Matsuda らにより以下のように提案されている^{18),22)}。

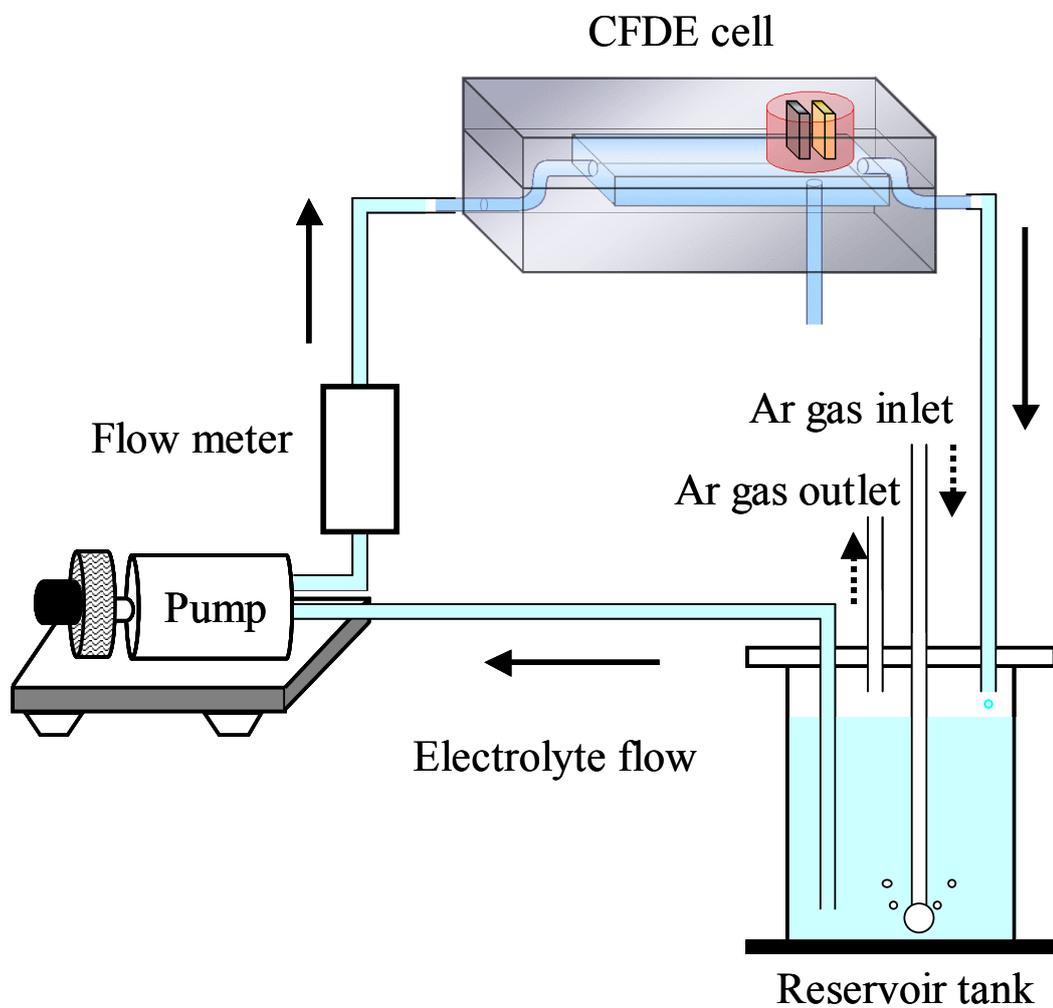


Fig. 5.2 Schematic of flow circuit for CFDE measurement.

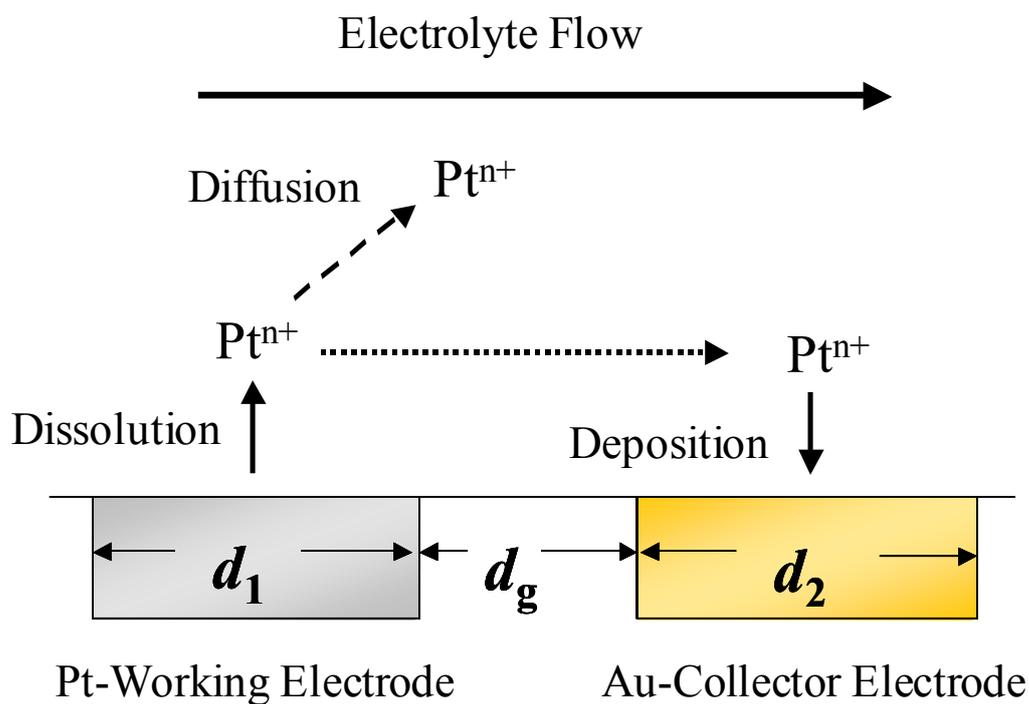


Fig. 5.3 Schematic of detection of Pt^{n+} .

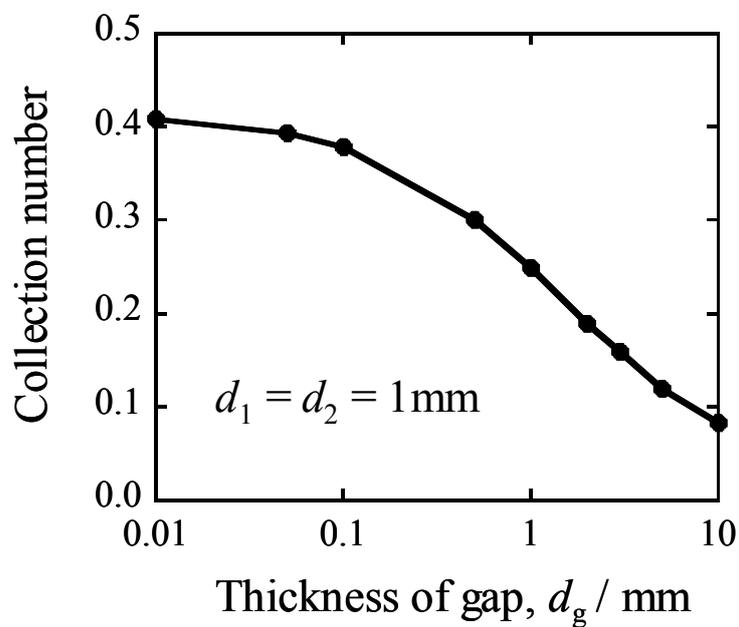


Fig. 5.4 Calculated collection number with d_g .

$$N_{cal} = 1 - G\left(\frac{a}{b}\right) + b^{2/3} \{1 - G(a)\} - (1 + a + b)^{2/3} \left[1 - G\left\{\left(\frac{a}{b}\right)(1 + a + b)\right\} \right] \quad (5.9)$$

このとき、

$$G(x) = \left(\frac{3^{1/2}}{4\pi}\right) \ln \left\{ \frac{(1 + x^{1/3})^3}{1 + x} \right\} + \left(\frac{3}{2\pi}\right) \arctan \left\{ \frac{2x^{1/3} - 1}{3^{1/2}} \right\} + \frac{1}{4}$$

$$a = \frac{d_g}{d_1}, \quad b = \frac{d_2}{d_1}$$

式 5.9 から分かるように、 N_{cal} は電極の形状を表すパラメータである、作用極、検出極、ギャップの長さのみの関数であり、流速や反応種の拡散係数、チャンネルの形状によらない。本研究での作用極、検出極の長さは 1mm であり、このときの理論的捕捉率 N_{cal} のギャップ長さ依存性を Fig. 5.4 に示す。このグラフより、ギャップの長さが 0.1mm より長くなると大きく捕捉率が低下していくことが分かる。そこで本研究では、作用電極と検出電極の間に 0.1mm のマイラーシートを挟んで電極を作製した。顕微鏡でギャップの長さを確認したところ、0.2mm 程度であり、式 5.9 から本研究における N_{cal} は 0.354 と算出された。

5.3 チャンネルフロー二重電極法を用いた白金の溶解量の in-situ 定量

5.3.1 実験方法

作用極の白金において CV を行い、溶解した白金イオンを検出極上に電析させ、その還元電流値より溶解量を定量する。作用極の CV は電位範囲 0.0–1.4V、電位走査速度 100mVs^{-1} において数サイクル行った。CV の前には 0.45V で 10 分定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去した。その後この電位からアノード方向に電位走査し、CV を開始した。補助電極には金線を、参照電極にはダブルジャンクションシステムの SSE を用いた。

検出極の電位は拡散限界電流領域に保持しなくてはならない。しかしながら白金の溶解イオン種と考えられる Pt^{2+} 、 Pt^{4+} の溶解度は約 0.6ppm であり非常に微量なため³⁾、 Pt^{2+} 、 Pt^{4+} の還元反応における拡散限界電流の測定は困難である。そこで馬場らの報告より、塩化白金酸イオンの還元反応における拡散限界電流が 0.4V 以下で見られたことから²³⁾、0.3V に検出極の電位を保持した。この電位において、金電極上で白金の電析以外の酸化・還元反応が起こらないことは、金の CV から確認することができる²⁴⁾。

溶液には Ar 脱気を十分に施した 25°C の 0.5M 硫酸を用いた。溶液の平均流速は 10cm s^{-1} で行った。

作用極の白金は金電極上に白金めっきを施すことで作製した。めっき前にはエメリ一紙で 2000 番まで湿式研磨し、 $0.25\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて鏡面に仕上げた。その後に 2 回蒸留水と 1:1 で混合し希薄したエタノールで超音波洗浄を 10 分を行い、十分に乾燥させてからめっきを行った。めっき時には検出極を粘着テープによって被覆し、検出極上への白金の析出を抑えた。

めっきの条件は第 2 章で示す Au-QCM 電極へのめっきと同様で、 0.2V の定電位分極によって 10 分間行った。溶液には特級の塩化白金酸 6 水和物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 2 回蒸留水で希薄して作製した、 $40\text{mM H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液を使用した。参照電極には SSE を、補助電極には白金線を用いた。めっきは 25°C、空気開放下で行った。

めっき後に二回蒸留水を用いて十分に洗浄し、再び超音波洗浄を 10 分を行った。その後十分に乾燥させ、Fig. 5.1 のように CFDE セルにセットした。その後十分に Ar 脱気を施し、溶液を 10cm s^{-1} で流し始めた。浸漬電位、検出極の電流値が安定したことを確認し、測定を開始した。なお、この白金電極には電気化学的前処理は行っていない。

すべての CFDE 測定は 8 チャンネル・ポテンシヨ・ガルバイスタット(東方技研, PS-08) を使用して行った。

5.3.2 実験結果と考察

作用極の白金に 0.5M 硫酸中、電位範囲 0.0–1.4V、電位走査速度 100mV s^{-1} において数サイクル CV を行ったときの、代表的な検出極の電流の応答を Fig. 5.5 に示す。黒で示しているのが作用極の CV、赤で示しているのは検出極の電流応答である。横軸は作用極の電位を示している。作用極の白金の CV は第 2 章、第 4 章で測定されている典型的な多結晶白金の CV であり、白金の酸化・還元領域、水素吸脱着領域が確認できる。その CV に対応する検出極の電流を考察する。作用極の 0.0–0.6V におけるアノード走査範囲では検出電流は約 $-0.4\mu\text{A}$ で安定しているが、作用極が白金の酸化領域に近づくにつれて急激に検出電流が増加し、その後 1.0V 以降に検出電流は一定値 $-4\mu\text{A}$ を取った。作用極がカソード走査に入ると、0.7V 付近までは検出電流はほとんど変化しないが、その後検出電流は急激に減少し、作用極が 0.5V より卑な領域に達すると再び検出電流は $-0.4\mu\text{A}$ に収束した。もし白金が酸化側で式 5.1、還元側で式 5.7 のように 2 価の白金イオンとして溶解すると仮定した場合、検出極では式 5.10 で示す白金の電析反応による還元電流が流れる。

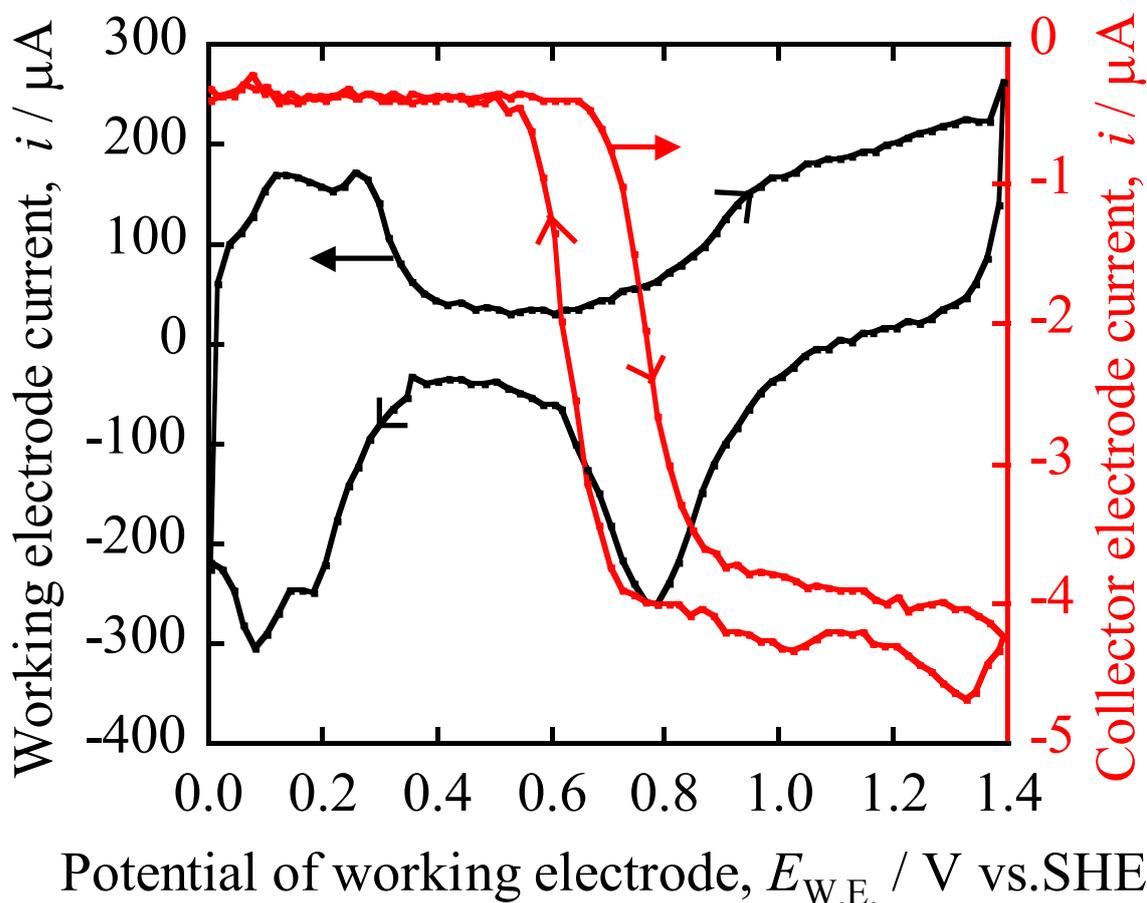


Fig. 5.5 Response of collector electrode to current at working electrode with potential in 0.5M H_2SO_4 at 298K. Potential range and sweep rate of working electrode are 0.0–1.4V, 100mVs^{-1} . Collector electrode is kept at 0.3V.



そこで Fig. 5.5 で確認された検出電流の増加を、式 5.10 による溶解白金イオンの還元によるものと仮定し、用いた CFDE セルの理論捕捉率 0.354 から溶解した白金を見積もると、 42.2ngcm^{-2} となった。この値は第 4 章で測定された電位サイクル下における白金の溶解量と比べると 100 倍程度に相当する。このことから、この検出電流のほとんどが白金の溶解に起因しない別の反応によるものと考えられる。

その後と同様の CFDE 試験を Ar 脱気せず、空気開放下で行うと、同様の形状をした検出電流が得られ、その電流値も大きくなっていった。このことから、Fig. 5.5 で観察された検出電流はそのほとんどが、Ar 脱気環境における残余酸素の還元電流であることが示唆される。つまり上流の白金作用極において、0.0–0.6V では残余酸素の還元が起こるため、下流の検出極において低い還元電流値を示すが、作用極の電位が上昇し残余酸素の還元反応が起こらなくなると、検出極上で残余酸素の還元が起こるため、検出極の還元電流が徐々に増加していく。観察された検出電流のヒステリシスは作用極の白金の酸化皮膜形成によるものと考えられ、白金電極上で観察される ORR 電流のヒステリシスと良く一致した²⁵⁾。

一方で第 4 章での白金の溶解量を参考にすると、検出極上で観察される電流は nA オーダーと考えられる。そのため溶存酸素による電流値を Fig. 5.5 から 1/100 から 1/1000 程度にしなければ、白金の溶解反応を判断することはできない。このことから、CFDE を使用して in-situ に白金の溶解を検出極で捉えることは困難である。そこで、5.4 ではチャンネルフロー二重電極法と EPMA を併用し、ex-situ 測定により白金の溶解の検出を試みる。

5.4 チャンネルフロー二重電極法と EPMA の併用による白金の溶解電位の測定

5.4.1 実験方法

5.3 において CFDE による in-situ 測定はできなかったが、Fig. 5.6 のように電位サイクルを行い溶解した白金イオンを検出極に電析させ、その検出極を EPMA (電子プローブマイクロアナライザー) を用いて表面分析することにより、ex-situ に溶解した白金の検出を行う。

作用極では白金の溶解試験として、電位範囲 0.0–1.5V、電位走査速度 10mVs^{-1} において CV を 1,000、もしくは 500 サイクル行った。(Fig. 5.7 における電位サイクルは 1,000 サイクル、Fig. 5.8 における電位サイクルは 500 サイクル行っている。) CV の前には 0.45V で 10 分定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去した。その後この電位か

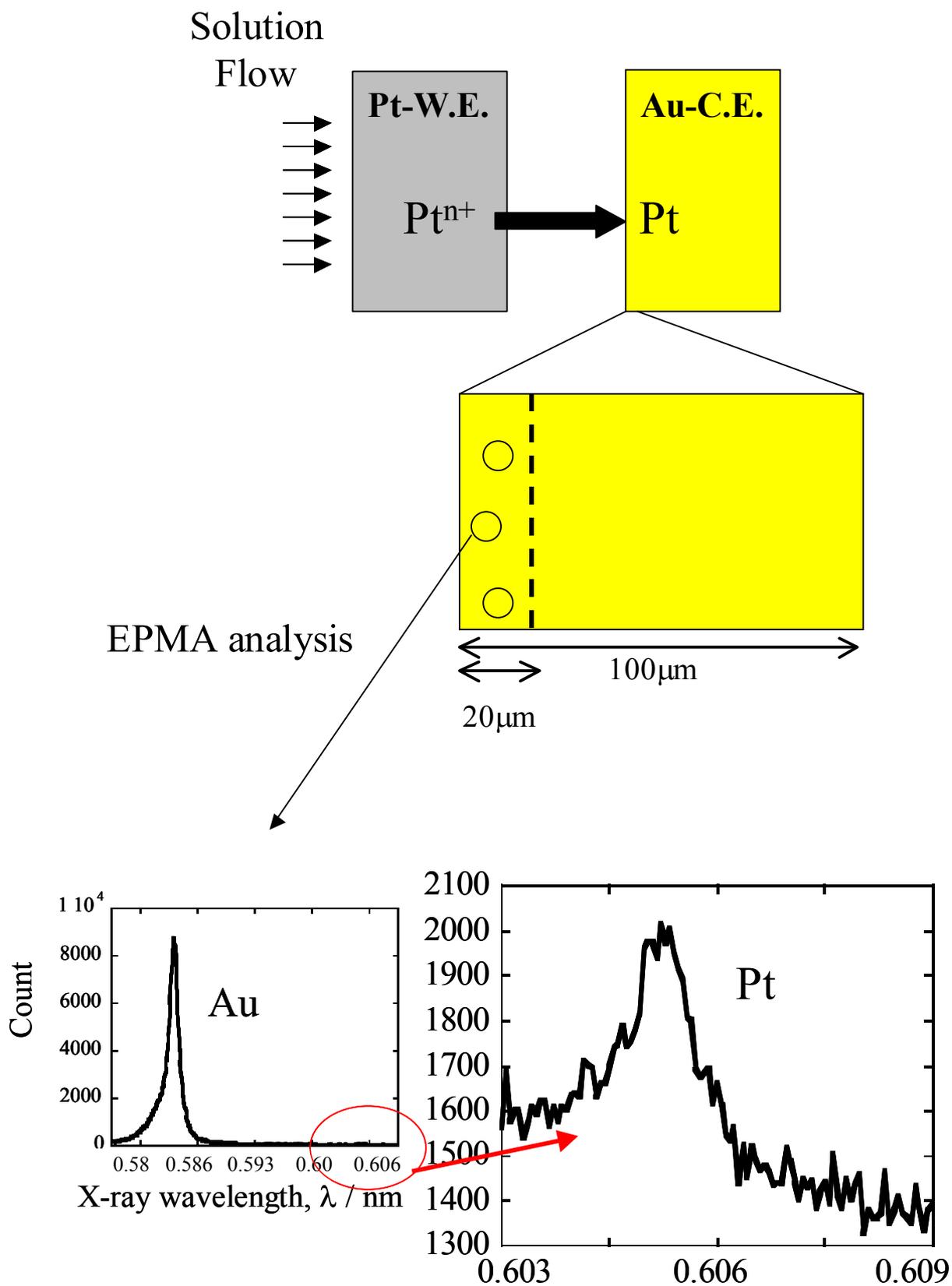


Fig. 5.6 Detection of Pt deposition on Au-collector electrode by EPMA qualitative analysis.

らアノード方向に電位走査し、CV を開始した。補助電極には金線を、参照電極にはダブルジャンクションシステムの SSE を用いた。

検出極の電位は、作用極の CV において白金を検出したい電位範囲のときに 0.3V に保持して溶解した白金イオンの検出(電析)を行い、それ以外の電位範囲では 0.8V に保持し白金の電析が起こらないように設定した²⁶⁾。例えば、白金の CV において、アノード走査側の 0.6–1.2V での溶解を検出したい場合、作用極の電位がアノード走査側の 0.6–1.2V にあるとき検出極を 0.3V に保持し、作用極の電位がそれ以外の電位範囲にあるときは検出極を 0.8V に保持する。このように同じ電位範囲のみ白金を電析させることで、その電位範囲における白金の溶解の有無を検証することができる。

溶液には 25°C の 0.5M 硫酸を用いた。本試験では検出極の電流を厳密に測定しないため、2 時間の簡単な Ar 脱気を行った。溶液の平均流速は 10cm s^{-1} で行った。

5.3 の試験では白金のめっきによる表面積の増加が少なかったと考え、5.4 の試験では作用電極に白金黒めっきを施した。5.3.1 に上記しためっきを施した後に、同じ溶液を用いて、 30mA cm^{-2} (幾何学的面積で単位面積あたりにしている) の定電流分極を 5 分ずつカソード、アノードの順に 3 回繰り返して、白金黒の作用電極を作製した。めっき後に二回蒸留水を用いて十分に洗浄し、超音波洗浄を 10 分を行った。その後十分に乾燥させ、Fig. 5.1 のように CFDE セルにセットした。その後 2 時間 Ar 脱気を施し、溶液を 10cm s^{-1} で流し始めた。浸漬電位、検出極の電流値が安定したことを確認し、測定を開始した。なお、この白金黒めっき電極には 5.3 と同様に電気化学的前処理は行っていない。

Figure 5.6 に示すように電位サイクル終了後に、埋め込んでいる電極を CFDE セルから取り外し、検出極のギャップ側から $20\mu\text{m}$ 以内の数箇所を EPMA (JEOL, JXA-8200) で分析して、白金の有無を調べた。分析の際には試料(X 線の発生源)から分光結晶までの距離 L を変化させる。本試験では、分光結晶に PET (Pentaerythritol) を用いているため、白金が試料に存在する場合には $L=193.75\text{mm}$ 付近で 0.605nm の波長を持つ X 線が検出される。このピークの有無で、検出極への白金の電析の有無を判断する。照射電流値は約 $5.0 \times 10^{-7}\text{A}$ 、加速電圧は 15kV 、ビーム径(直径)は $10\mu\text{m}$ 、測定は L において $20\mu\text{m}$ ごとに 1 点のペースで行い、1 点の測定は 25 秒間ずつ行った。尚、 0.584nm の波長におけるピークは下地の金による。

5.4.2 実験結果と考察

結果はアノード走査側の解析と、カソード走査側の解析に分けて表示する。

作用極の CV において、検出極の電位を 0.3V に保持したアノード走査側の電位範囲(a)とそのときの電位サイクル後の EPMA 定性分析結果(b)を Fig. 5.7 に示す。それぞれの電位サイクル試験において、(a)の矢印で示す作用極の電位範囲のみ白金の析出が検出極で起こるため、(b)で白金特有の波長を持つ X 線ピークが観察された 0.6–1.2V、1.2–1.4V の電位範囲において、白金の溶解が起こっていると判断することができる。また検出極のどの部分を分析しても、0.6–1.2V よりも 1.2–1.4V の溶解を検出した時の方が、(b)のようにピークが大きかった。さらに、Fig. 5.7 に示していないが 1.4–1.5V での溶解を検出した時は、より大きなピークが観察された。このことから、電位サイクル下のアノード走査側では、電位が上昇するにつれアノード溶解が促進されていくことが明らかとなった。つまりこの結果は、定電位下や Darling らの提案した溶解メカニズムと異なり、Pt-O 結合が 1ML 形成しても溶解反応は抑制されないことを示している¹⁾。

PEFC の起動の際に、逆電流メカニズムによりカソード側の電位は 1.5V 付近まで上昇する可能性がある²⁷⁾。電位サイクル下において 1.2V 以上で白金は溶解しないと Darling らは報告していたため¹⁾、PEFC の ON-OFF サイクルでのカソード側の電位上昇による白金の溶解は議論されていなかったが、Fig. 5.7 の結果はこの PEFC の起動の際に最も白金触媒が溶解することを示している。また定電位下では電位サイクル下と異なり、1ML 以上の Pt-O 結合が形成する 1.2V 以上において、白金の溶解が大幅に抑制される。そのため Fig. 5.7 の結果は、動電位下と定電位下において溶解・酸化メカニズムが大きく異なることを改めて示すものとなった。

続いて、作用極の CV において、検出極の電位を 0.3V に保持したカソード走査側の電位範囲(a)とそのときの電位サイクル後の EPMA 定性分析結果(b)を Fig. 5.8 に示す。同じく(a)の矢印で示す作用極の電位範囲のみ白金の析出が検出極で起こるため、(b)で白金特有の波長を持つ X 線ピークが観察された 1.2–1.0V、1.0–0.6V の電位範囲において白金の溶解が起こっていると判断することができる。この結果から、0.05–1.5V の電位範囲での電位サイクルにおいて、5.1 の(2)で述べたようなカソード走査側での溶解が起こっていることが明らかとなった。このことは同様の CFDE と EPMA の試験を行い、CV の上限電位が 1.4V を超えるとカソード走査側で白金の溶解が起きることを示した Yadav らの報告と一致している²⁶⁾。この還元側での溶解反応は、Sun や Imai らにより 1.4V を超えると PtO₂ が形成することが報告されており^{28),29)}、上限電位 1.4V 以

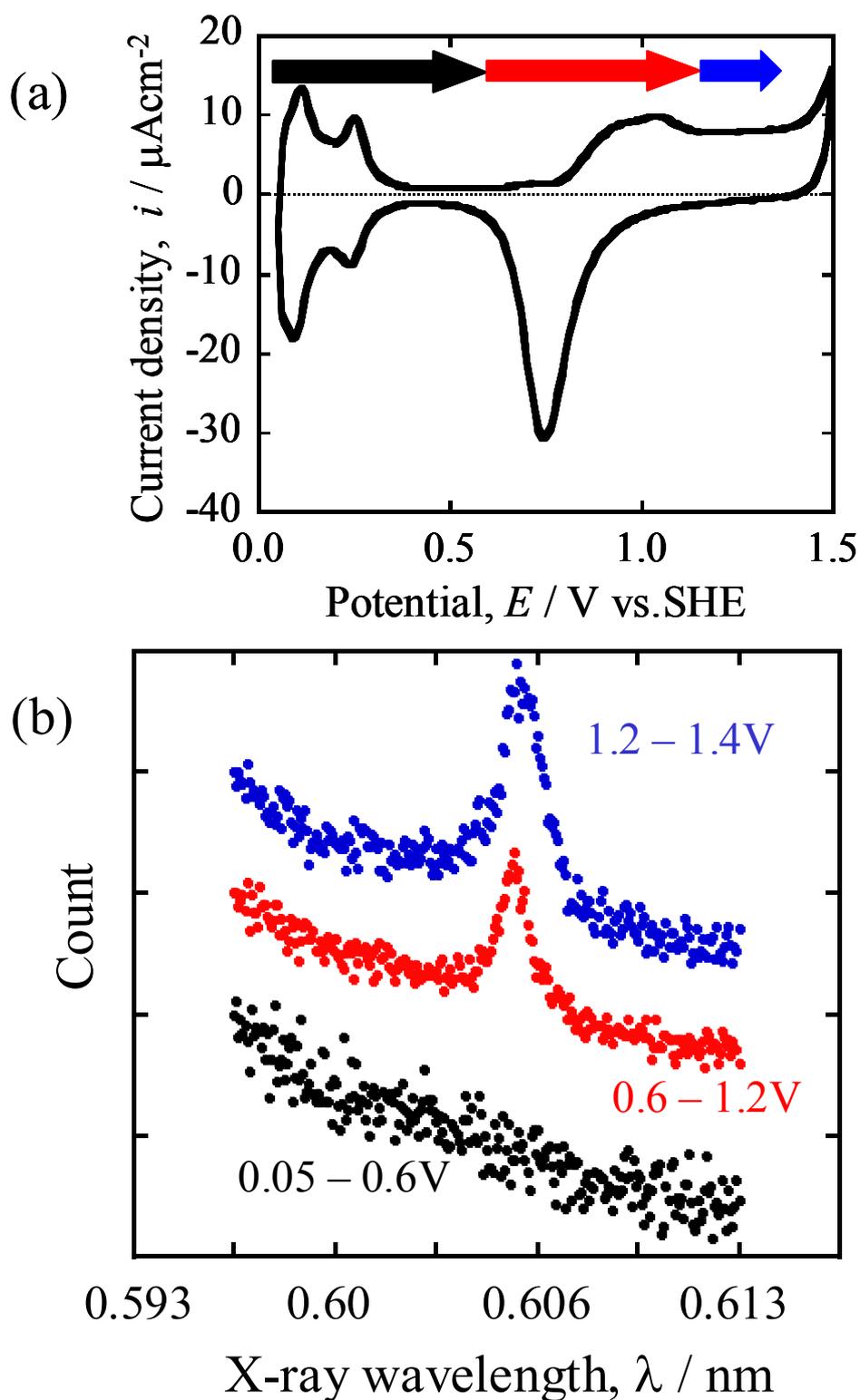


Fig. 5.7 (b)EPMA analysis of Pt on C.E. surface after 1,000 cycles of CV at 0.05–1.5V. Potential of the C.E. was set at 0.3V only when W.E. potential was scanned in the potential range shown in (a).

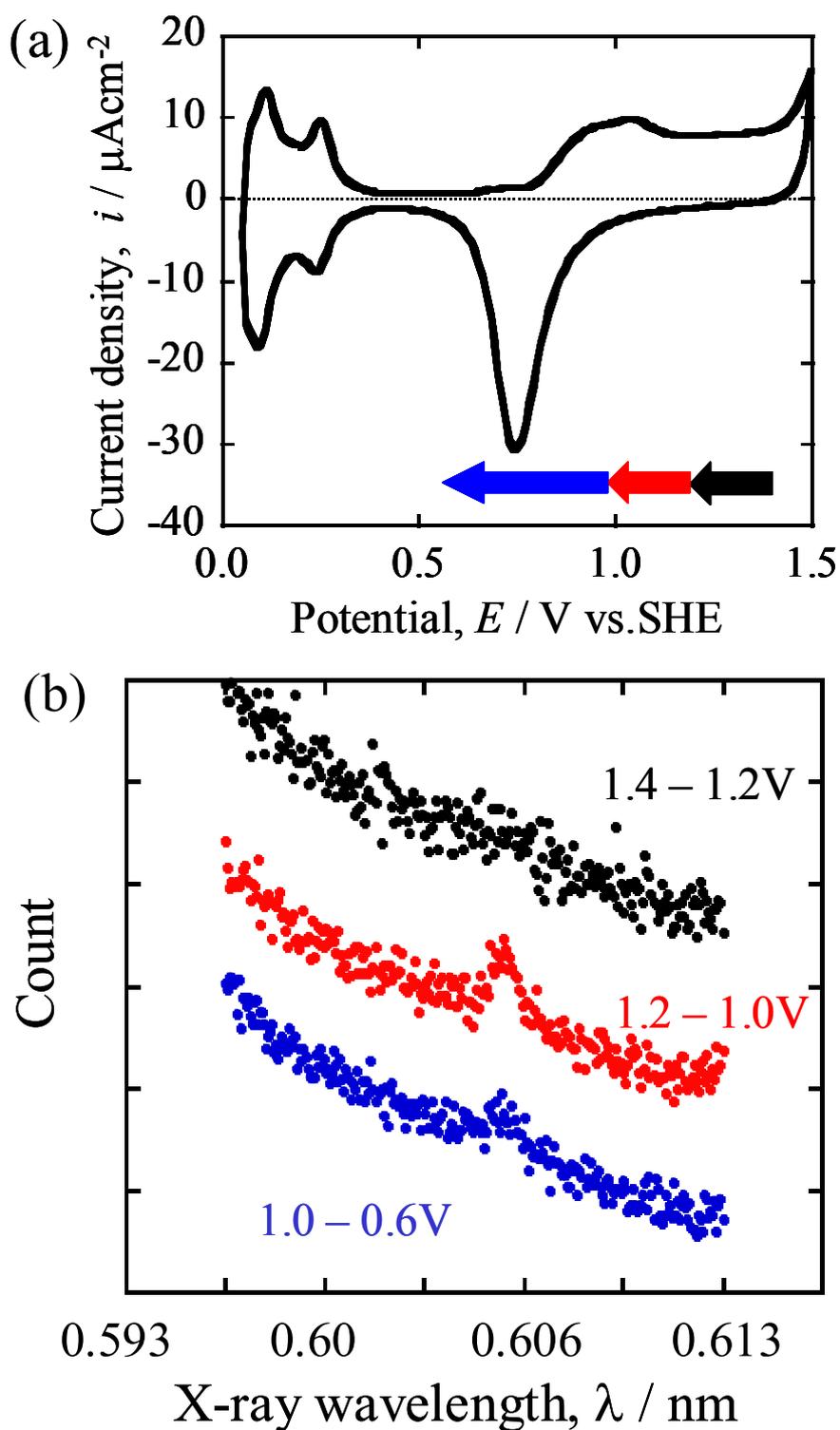


Fig. 5.8 (b)EPMA analysis of Pt on C.E. surface after 1,000 cycles of CV at 0.05–1.5V. Potential of the C.E. was set at 0.3V only when W.E. potential was scanned in the potential range shown in (a).

上の電位サイクルにおいて式 5.7 で示される PtO_2 の還元溶解反応が想定される。また Fig. 5.8(a) の CV において還元電流が観察される 1.2–0.6V の電位範囲において、この還元溶解反応が進行することが明らかとなった。このことから白金の Pt-O_{ad} や PtO 、 PtO_2 といった吸着や酸化物の還元の際に、同時に一部の PtO_2 が溶解していると考えられる。特に(b)のピークの大きさから 1.2–1.0V の還元の初期段階で溶解量が多いことが示唆される。

このように還元側での溶解が起こる場合、 PtO_2 の形成が前提となる。PEFC の起動の際に、電流メカニズムによりカソード側の電位が 1.5V 付近まで上昇すると PtO_2 が形成するため、PEFC が起動し運転を開始する際に 1.5V から 0.6V 程度まで電位が変化し、 PtO_2 の還元溶解が起こることが想定される。このように、アノード側においてもカソード側においても逆電流メカニズムにより 1.5V まで電位が上昇すると白金の溶解が促進されており、白金触媒の劣化抑制に向け PEFC のカソード側の電位が 1.5V まで上昇しないように、PEFC のカソード側の環境を制御することが必要である。

以上のように CFDE と EPMA を併用して、電位サイクル下での白金の溶解する電位範囲を初めて明らかにした。この CFDE と EPMA を併用した溶解試験はこれまでに報告のない試みであり、今後解析が困難な微量の溶解反応の分析等への応用が期待できる。

5.5 結言

本章における、チャンネルフロー二重電極法を用いた電位サイクル下での溶解試験により、以下の知見が得られた。

- ・ アノード走査側では、白金の酸化反応が起こり始める 0.6–0.8V 付近より溶解反応が開始し、電位が上昇するにつれて溶解量も増加する。定電位下での溶解と異なり、1ML 以上の Pt-O_{ad} や PtO が形成しても白金の溶解は抑制されない。
- ・ カソード走査側では、1.4V 以上まで電位が上昇すると PtO_2 が形成し、その還元反応が起こる 1.2–0.6V において一部の PtO_2 が還元溶解する。

<参考文献>

1. R. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1523 (2003).
2. D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 209 (1972).
3. S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **54**, 455 (2008).
4. D. C. Johnson, D. N. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, **15**, 1493 (1970).
5. S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B153 (2007).
6. A. N. Chemodanov, Y. M. Kolotyркиn, V. E. Kosmatyi, M. A. Dembrovskii, *Electrokhimiya*, **4**, 1320 (1968).
7. A. N. Chemodanov, Y. M. Kolotyркиn, M. A. Dembrovskii, *Electrokhimiya*, **6**, 450 (1970).
8. K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 157 (1973).
9. K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8(1)**, 515 (1990).
10. 西方篤, 板垣昌幸, 水流徹, 春山志郎, 藤井栄一郎, *防食技術*, **39**, 10 (1990).
11. 板垣昌幸, 西方篤, 水流徹, *材料と環境*, **40**, 254 (1991).
12. 板垣昌幸, 西方篤, 水流徹, *電気化学*, **60**, 32 (1992).
13. T. Tsuru, *Mater. Sci. Eng.*, **A146**, 1 (1991).
14. T. Tsuru, T. Nishimura, S. Haruyama, *Mater. Sci. Forum*, **8**, 429 (1986).
15. 佐伯雅之, 西方篤, 水流徹, *電気化学*, **65**, 208 (1997).
16. 佐伯雅之, 西方篤, 水流徹, *電気化学*, **65**, 580 (1997).
17. 平崎敏史, 西方篤, 水流徹, *材料と環境*, **50**, 380 (2001).
18. K. Aoki, T. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **76**, 217 (1977).
19. K. Aoki, T. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 211 (1978).
20. K. Aoki, T. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 333 (1978).
21. 青木幸一, 徳田耕一, *電気化学*, **53**, 567 (1985).
22. H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 153 (1968).
23. 馬場智, 柳沼基, 西方篤, 水流徹, 第 52 回材料と環境討論会講演集, A-310, 2005 年 9 月.
24. M. Watanabe, H. Uchida, N. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, **380**, 255 (1995).
25. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).
26. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C253 (2009).

27. A. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A273 (2005).
28. A. Sun, J. Franc, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B260 (2006).
29. H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6293 (2009).

第6章

電気化学活性面積の変化と溶解の関係

第 6 章 電気化学活性面積の変化と溶解の関係

6.1 緒言

第 4 章にて電位サイクルや、定電位、吸着因子など環境側の因子が溶解に与える影響を示した。一方で材料側の因子として、白金の溶解に与える粒子サイズの影響を指摘する報告もある^{1),2)}。Tang らは白金の粒子サイズによって溶解する電位が変化することを示し、Holby らは 2–3nm から 5nm へ粒径が増加すると¹⁾、白金触媒の安定性が向上することを報告している²⁾。これらの報告は白金の溶解に白金粒子の表面形態が大きく影響することを示しており、特に 10nm 以下の微粒子の不安定性も考慮して溶解機構を考える必要がある。

金属の溶解モデルに T-S-K モデルがある³⁾。この T-S-K はテラス、ステップ、キンクを意味している。この T-S-K モデルはもともと表面形成モデルであり、原子がまずテラスに吸着し、ステップに拡散し、さらにキンクの位置に移動し結晶格子に組み込まれることにより表面を形成するモデルである。一方で溶解はこのモデルと逆の過程をたどる。Figure 6.1 に示すようにキンクサイトが溶解の起点となり、ステップサイト、テラスサイトへ最近接原子数を減少させるように表面拡散し、最後にテラスサイトに吸着する金属原子が水溶液中に溶解する。つまりキンクサイトなどの最近接原子数が少ない欠陥サイトが多く導入されると、溶解速度が増加することになる。

この観点から白金微粒子の安定性を考える。Figure 6.2 に示すように、1、2nm の非常に小さな粒子が大きな白金粒子上に存在する場合、小さな粒子には赤い丸で囲んだような最近接原子の少ない欠陥サイトが含まれる。一方で大きな粒子には欠陥サイトはほとんど存在しないため、小さな粒子の方が溶解しやすい欠陥サイトを多く含むことになる。また Fig. 6.2 における 1nm と 2nm の粒子の比較から、粒径が小さいほど単位面積あたりの最近接原子の少ない欠陥サイト数が多いことが分かる。つまり白金触媒に使用されている 5nm 以下の白金微粒子は欠陥サイトを多く含むため、非常に溶解しやすい可能性があり、特に 3nm、2nm と粒径が小さくなるにつれてその不安定性が懸念される。最近の報告では、この白金微粒子の不安定性はギブズ・トムソン効果をもって説明されている^{2),4),5)}。ギブズ・トムソンの式によれば、化学ポテンシャルは粒径の -1 乗に比例すると考えられ、同じように粒径が小さければ小さいほど安定性を欠くことになる。しかし本研究では、この白金微粒子の不安定性を考慮して溶解を議論していない。

そこで白金微粒子の導入された電極を用いて溶解試験を行い、その溶解挙動を考

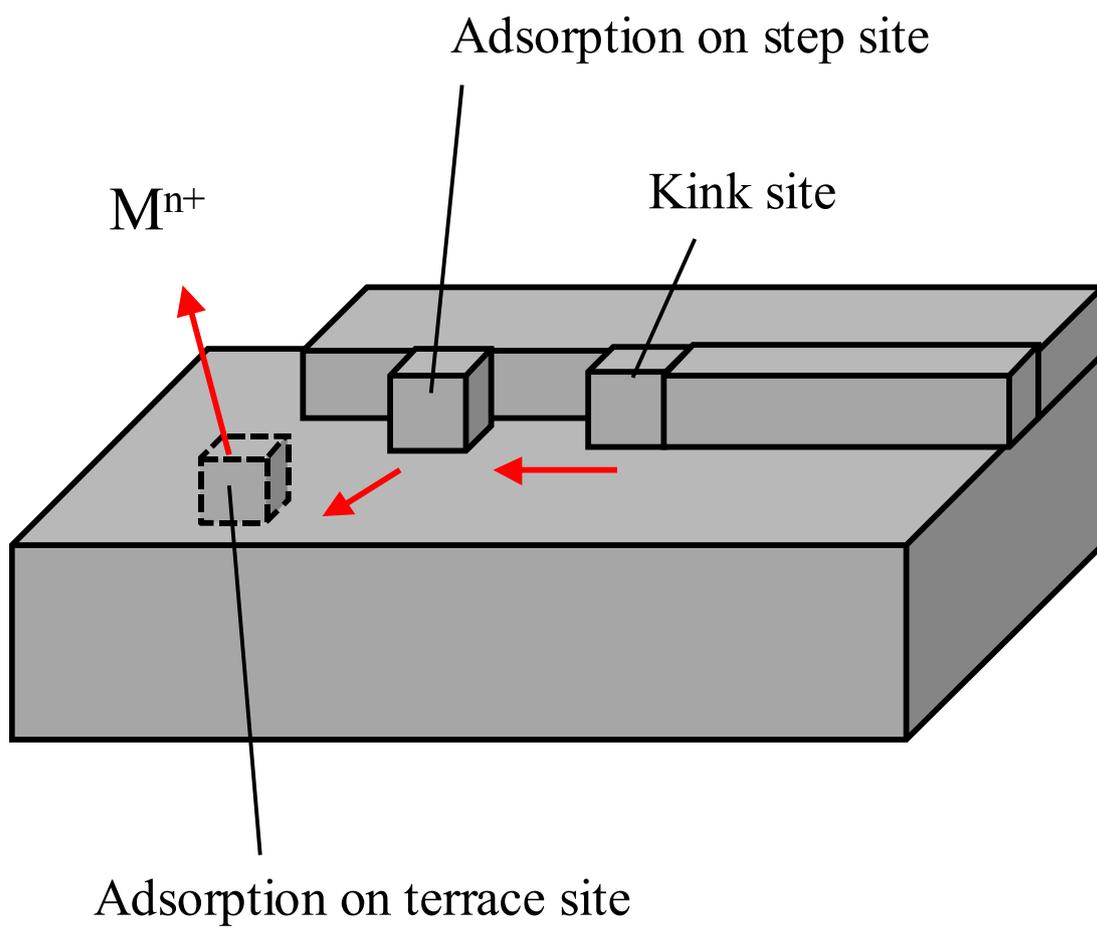


Fig. 6.1 Schematic of T-S-K model.

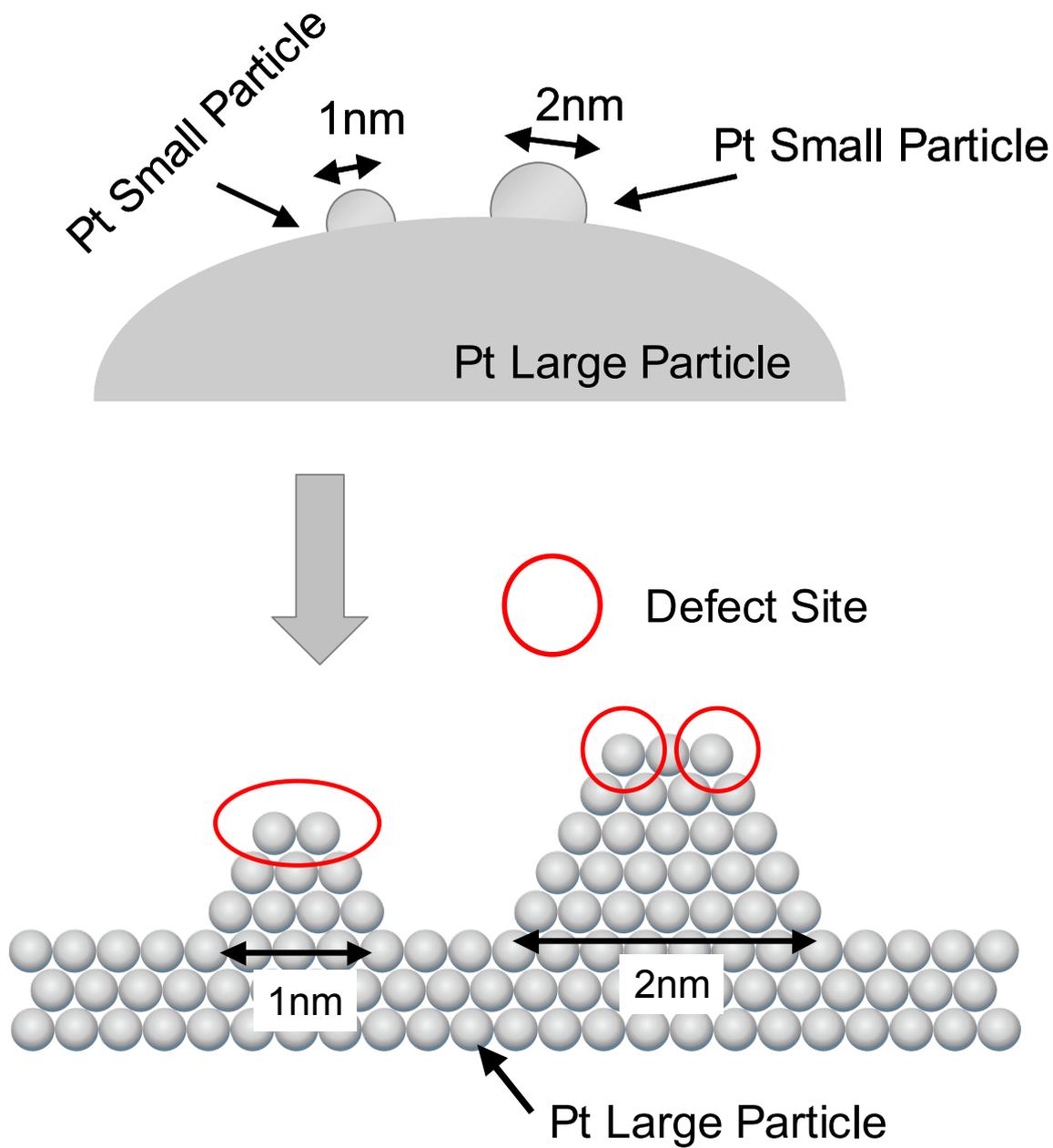


Fig. 6.2 Schematic of defect site of Pt small particles on Pt large particle.

察する。第 4 章において溶解試験に使用してきた白金をめっきした電極は、Fig. 2.2.6 の表面写真から 10nm 以下の白金微粒子の存在が認められていたが、試験前に電位サイクルによる前処理を行っていたため、その微粒子が消失している可能性がある。そのため、あえて白金めっき電極に前処理を行わずに電位サイクルによる溶解試験を行い、白金微粒子を含む電極での溶解挙動とその電気化学活性面積の変化を調べた。そしてその両者の関係から、白金微粒子の溶解挙動に関して考察した。

6.2 実験方法

Figure 2.7 の EQCM セルを用いて溶解試験を行った。作用電極には白金をめっきした QCM 電極を、補助電極には金線を、参照電極には SSE を用いた。溶液には 2 回蒸留水を用いて作製した 0.5M の硫酸 (H_2SO_4 , 関東化学) を使用し、実験は 25°C、空気開放下にて行った。溶解試験として 300 サイクルの CV を行った。CV は電位範囲を 0.0–1.0、1.4V、電位走査速度を 100mVs^{-1} で行った。CV の開始前に 0.45V において 5 分定電位分極を行い、空気酸化皮膜を除去し、この電位から酸化方向に走査を開始した。100 サイクルごとに一旦 CV を停止し、溶液を回収、そして新しい溶液をセルに導入して測定を再開した。回収した溶液の白金イオン濃度を ICP-MS (Seiko Instruments, SPQ-9000) によって分析し、100 サイクルごとの溶解量を定量した。ECA はそれぞれのサイクルでの CV の水素吸脱着反応における電気量より算出している。

白金電極は 2 回蒸留水、エタノールを用いて洗浄し、十分に乾燥させ、EQCM システムにセットした。25ml の溶液を気泡が侵入しないように慎重に注ぎ、できるだけ早く分極を開始した。

電位サイクル前後に FE-SEM を用いて表面観察を行い、X 線回折法により構造解析を行った。X 線回折は微小角入射 X 線回折法 GI-XRD (Phillips, X'Pert MPD-OEC) にて行った。

6.3 実験結果と考察

6.3.1 電位サイクルによる電気化学活性面積 (ECA) の減少

0.0–1.0、1.4V での 300 サイクルの繰り返し CV における CV の形状変化について Fig. 6.3(a)、(b) に示す。Figure 6.3 より、電位サイクル初期の CV からは、多結晶白金における CV に見られる (Fig. 2.1) 白金の酸化領域における平坦部や、水素吸脱着領域における 2 組の酸化・還元ピークが観察されない。これは第 2 章でも述べたように、Breiter によって報告されている有機不純物の影響と考えられる^{6),7)}。Breiter は電位サ

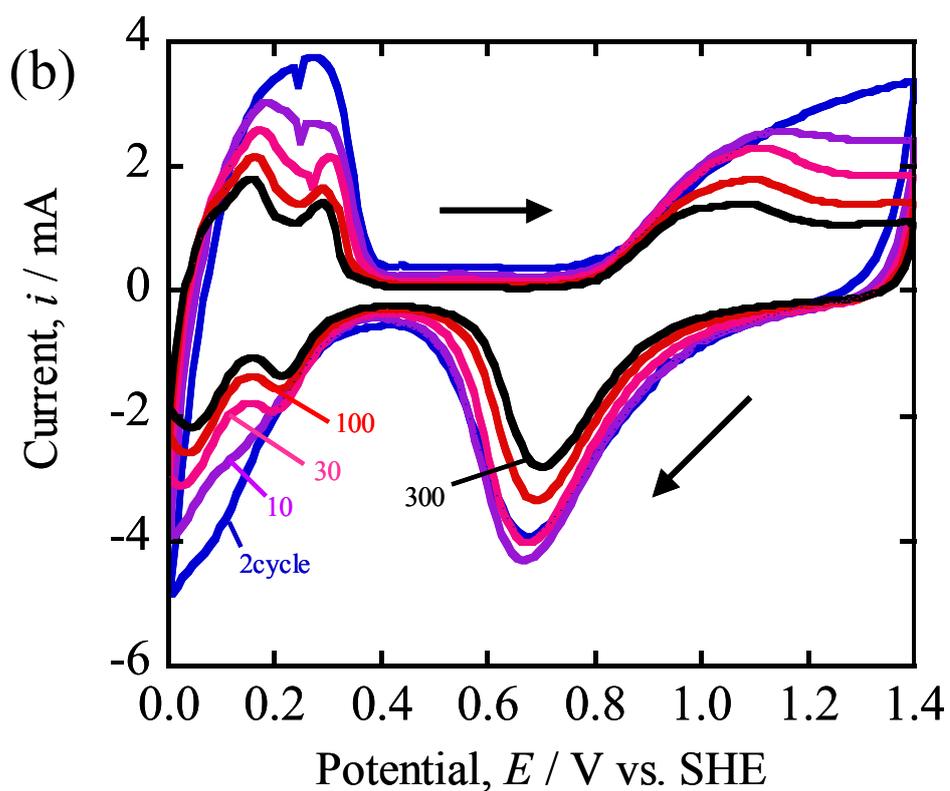
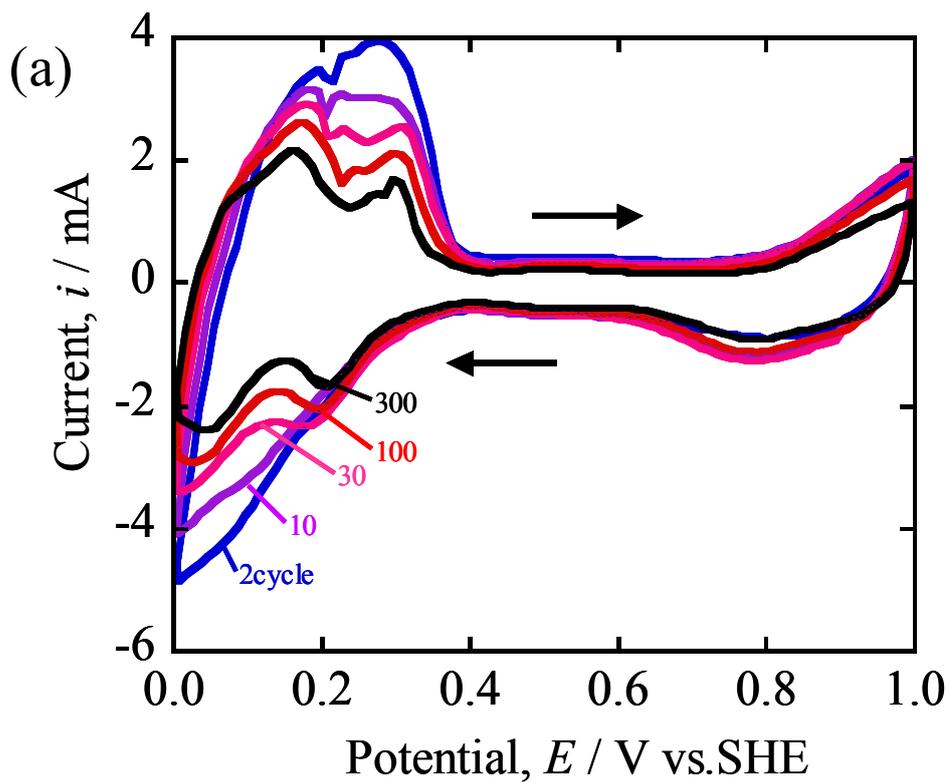


Fig. 6.3 Changes of CV of Pt electrode during potential cycling ranging (a) 0.0–1.0V, (b) 0.0–1.4V at 100mVs^{-1} in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 298K

イクルによりこの不純物は酸化し取り除かれると報告しており⁶⁾、Fig. 6.3 における 2 つの電位範囲の CV も同様にサイクル数が増えるにつれて、多結晶白金特有の CV に近づいていることがわかる。やや(a)の CV の方が、定常の CV の形状を得るまでにサイクル数を要しており、これは上限電位が 1.0V より 1.4V の方が不純物の酸化速度が大きいことに起因すると考えられる。また同じくサイクル数が増えるにつれ、全体的に CV の電流値が減少している。この CV の電流値の変化は ECA の変化を示している。

この Fig. 6.3(a)、(b)の電位サイクルにおける ECA の変化を、Fig. 6.4(a)、(b)に示す。Fig. 6.4 ではサンプル間の初期の ECA が少し異なるため、2 サイクル目の ECA (ECA_{initial}) で各サイクルでの ECA を割ることにより規格化している。

Figure. 6.4(a)、(b)より、その電位範囲によらず、初期のサイクルにおける ECA の減少が顕著であり、サイクル数の増加に伴い徐々に ECA の減少は抑制された。特に初期の 100 サイクル以降は、100 サイクルにつき 10%程度に ECA の減少が抑制された。(a)、(b)ともに ECA 変化の挙動に大きな差はなく、両者の電位範囲において行った全電位サイクル試験から最終的に 35–50%程度の ECA 減少が確認された。この ECA の減少は電位サイクル環境で報告されている白金触媒の劣化と同様の挙動を示しており⁸⁾⁻¹²⁾、白金電極の表面形態の大きな変化が予想される。しかしながら 9)や 11)の報告では、電位サイクルの上限電位の上昇につれて白金触媒の ECA の減少も大きくなっていると述べており、この点においては Fig. 6.4 の(a)、(b)の結果と異なっている。この違いは実際の白金触媒はカーボン担体の上に白金微粒子が存在するのに対し、本研究で使用した電極は大きな白金粒子の上に白金微粒子が存在しており、その構造の違いに起因すると考えられる。

Fig. 6.4 には示さないが同様の電位サイクル試験において、開始から数サイクルは ECA が増加し、その後 Fig. 6.4 と同様に急激な ECA の減少に転じる結果も何度か確認されている。この初期の数サイクルにおける ECA の増加は、前述した不純物を取り除かれることにより活性な白金原子が増えたことに起因すると考えられる。一方で Fig. 6.4 に示した ECA 変化の結果では、初期のサイクルから急激な減少を見せており、この試験の際には不純物の影響が少ないサンプルを使用していたと考えられる。

続いて 0.0–1.4V における 100 サイクルの CV 前後の白金電極の FE-SEM 画像を Fig. 6.5(a)、(b)に示す。電位サイクル前の白金電極の FE-SEM 画像 (Fig. 6.5(a))からは 50–200nm 程度の白金粒子の上に明らかに 10nm 以下の微粒子が認められる。しかし電位サイクル後の Fig. 6.5(b)では大きくその数を減らしていた。この結果から、この表面積を稼いでいた白金微粒子の消失が Fig. 6.4 における ECA の急激な減少の原因

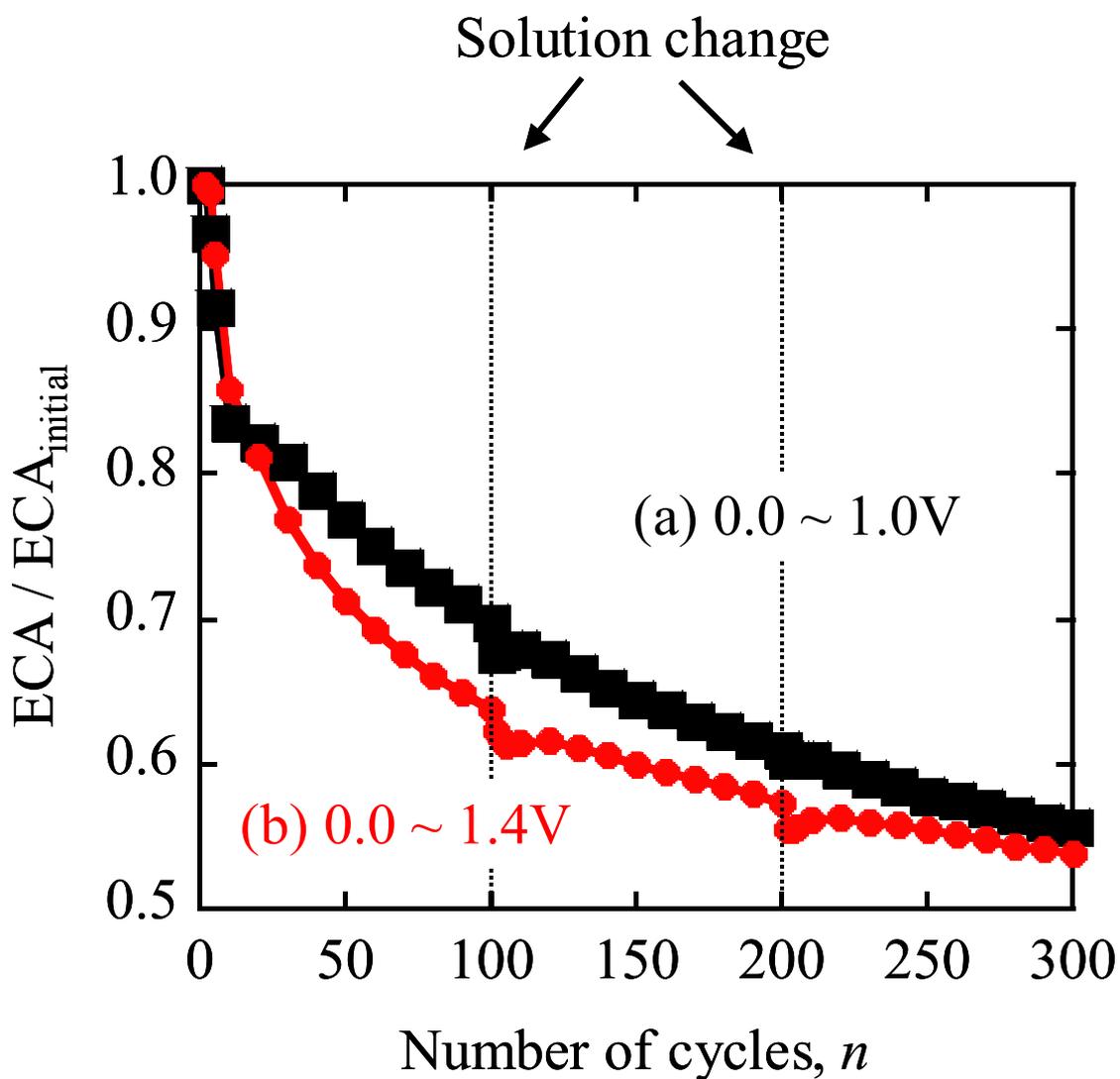


Fig. 6.4 Changes of normalized ECA of Pt electrode with number of cycles during 300 cycles of potential cycling in Fig. 6.1.

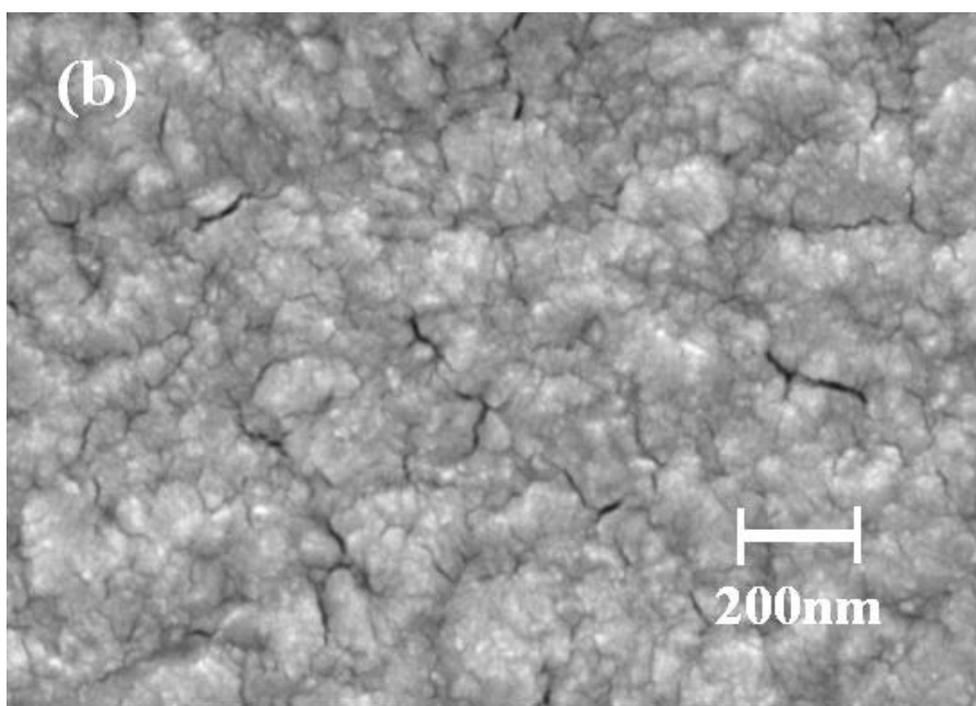
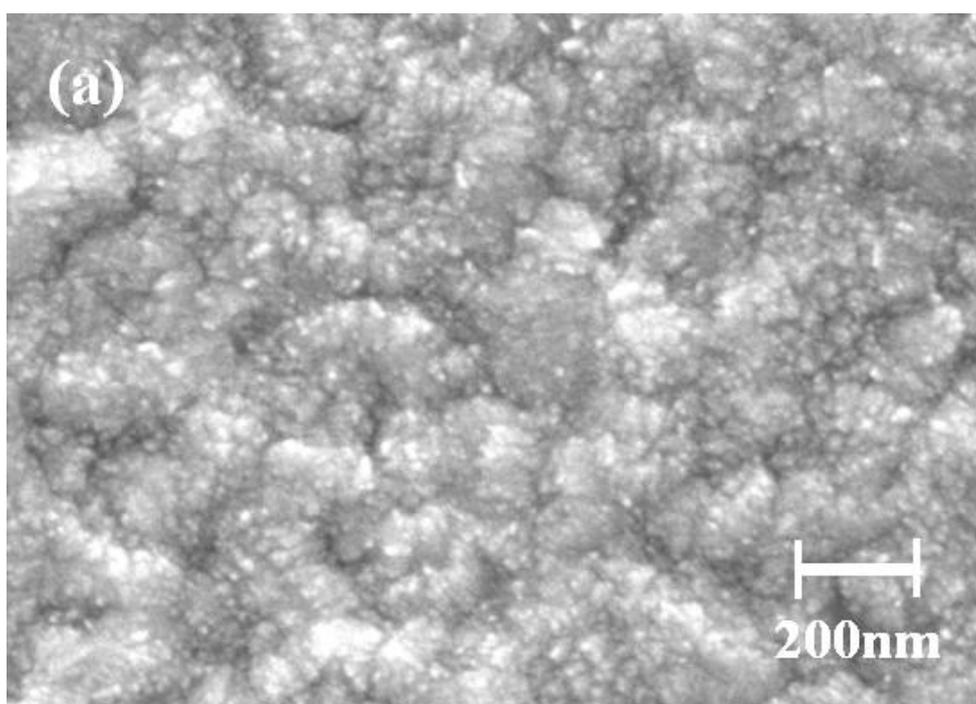


Fig. 6.5 FE-SEM images of Pt electrode (a) before and (b) after potential cycling ranging 0.0–1.4V at 100mVs^{-1} in 0.5 M H_2SO_4 at 298K

であることが分かった。また PEFC のカソード触媒の劣化でよく見られる、白金微粒子同士の凝集⁸⁾は今回の観察からは確認ができなかった。このことから観察されなくなった 10nm 以下の微粒子は、溶解し溶液中に拡散したか、溶解再析出もしくは小さな粒子と大きな粒子との凝集により大きな白金粒子(50–200nm)に取り込まれた(2D or 3D オストワルド成長)と考えられる。

このような表面形状の変化は 0.0–1.4V の電位サイクル後だけでなく、0.0–1.0V の電位サイクル後でも確認された。このことから、白金微粒子の溶解が 1.0V 以下の電位で起こっていると示唆される。

また Fig. 6.5(b)では電位サイクル前には見られなかった、いくつかの亀裂が観察された。Plyasova さんも電位サイクル処理を行った後に同様の亀裂を確認しており¹³⁾、めっきによって蓄積された残留応力が電位サイクルによって開放されたことに起因すると考えられる。

0.0–1.4V における 100 サイクルの電位サイクル前後の X 線回折結果を Fig. 6.6 に示す。このグラフより、電位サイクル前後において、すべての XRD 回折ピークが白金と下地の金のピークであることが、JCPDS データによって確かめられた。そしてこの白金における(111)面の優先配向も確認できた。

この Pt(111)におけるピークの半値幅 β (rad)から、Pt(111)の結晶子の大きさ D (nm)を Scherrer の式(式 6.1)より算出した¹⁴⁾。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1)$$

ここで λ は回折 X 線の波長(Cu-K α 線の場合 0.154nm)、 θ はブラッグ回折角(degree)を示している。このとき係数 0.9 は 0.94 を用いる場合もあり、このことに関しては議論が続いている。計算の結果、Pt(111)における結晶子の大きさは、電位サイクル前後で 10.8nm から 12.6nm に増加していることがわかった。この XRD の結果も FE-SEM 観察結果と同様に、白金電極にあった 10nm 以下の粒子が消失し、ECA が減少したことを支持している。

6.3.2 白金微粒子の溶解と表面積の変化

6.3.1 から電位サイクルにより、10nm 以下の白金微粒子が消失し ECA の減少の原因となることが分かった。続いて、その電位サイクルの際の溶解量と ECA の変化との関係に関して考察する。

Figure 6.3 における電位サイクルにおいて溶解した白金量を Fig. 6.7 に示す。

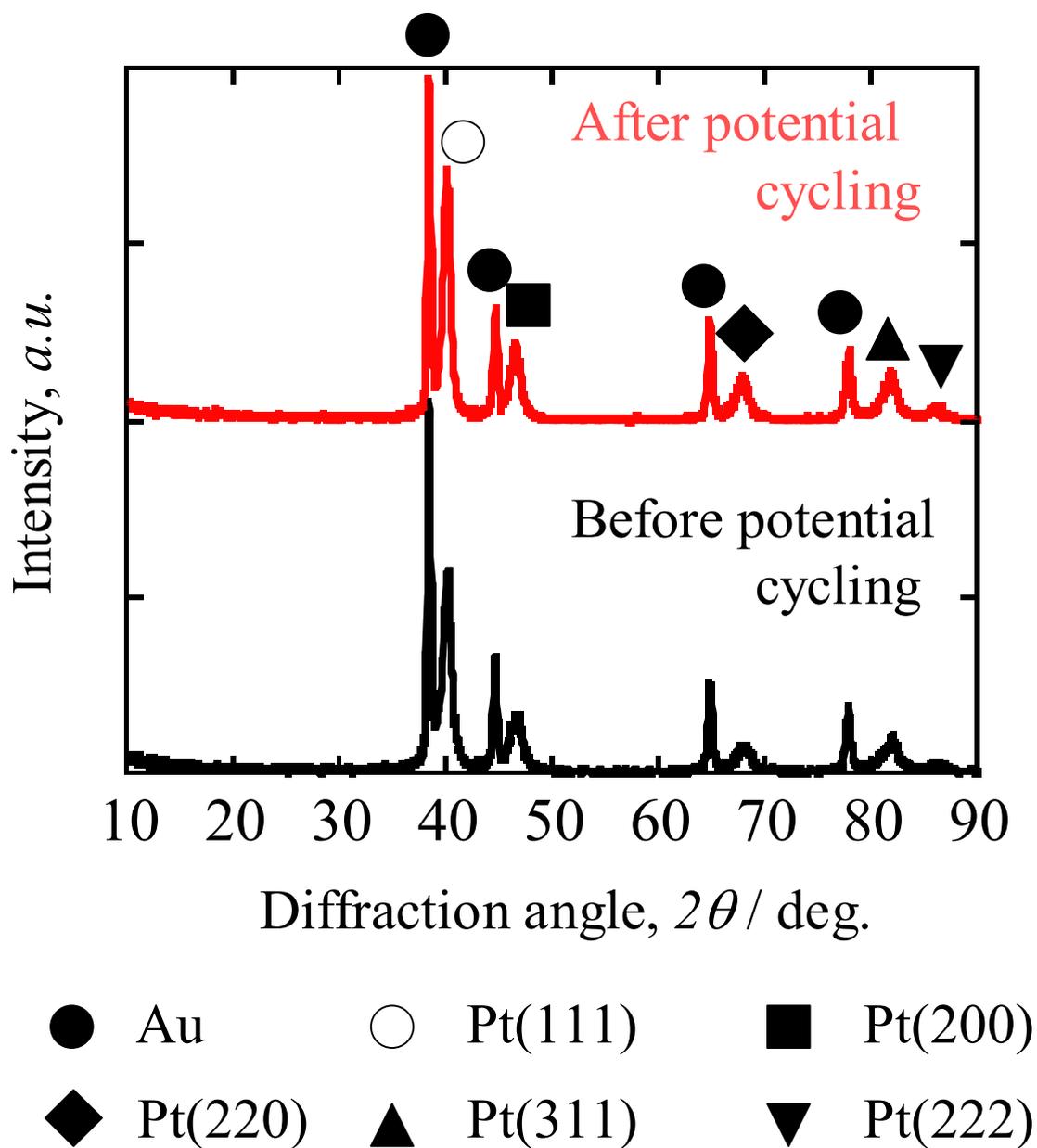


Fig. 6.6 XRD pattern of Pt electrode before and after 100 cycles of CV ranging 0.0–1.4V in 0.5 M H_2SO_4 recorded at 298K and 100mVs^{-1} .

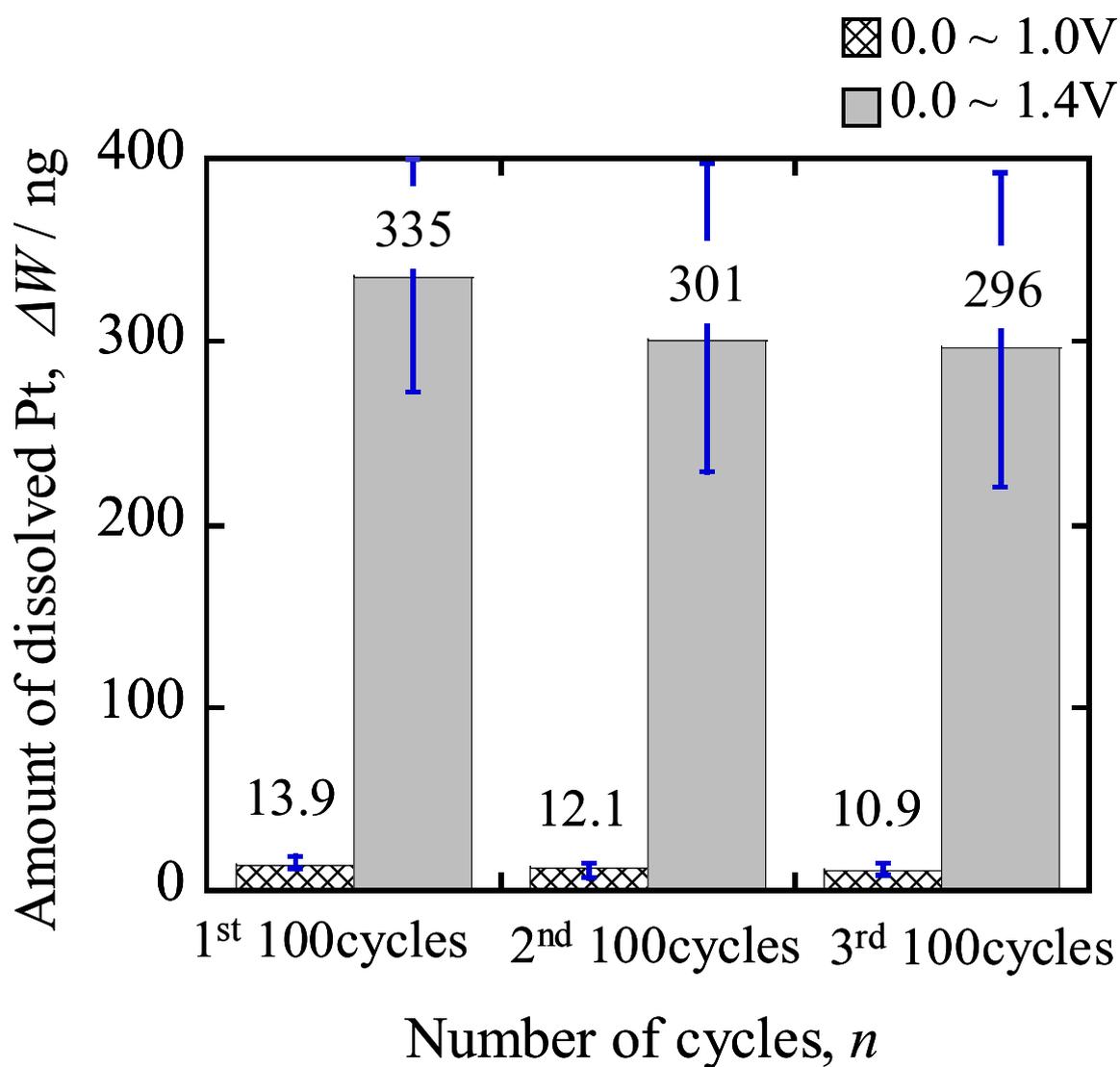


Fig. 6.7 Amount of dissolved Pt with number of cycles during 300 cycles of potential cycling ranging 0.0–1.0, 1.4V in 0.5 M H₂SO₄ at 298K.

0.0–1.0V、0.0–1.4V のどちら CV においても、特に 1 回目の 100 サイクルにおいて急激な ECA の減少が確認されているため、Fig. 6.7 の溶解量は ECA あたりの溶解量に変換しないで示した。それ故、0.0–1.4V での溶解量は 250–400ng とある程度のばらつきがあった。

この結果と Fig. 6.3 における電位サイクルでの ECA の変化 (Fig. 6.4) を比べてみると、溶解量と ECA 変化には 2 つの大きな違いがあることが分かる。1 つ目は、第 4 章でも示したように上限電位が 1.0V から 1.4V に上昇するにつれて溶解量は著しく増加しているが、ECA の変化は 0.0–1.0V と 0.0–1.4V で大きく違いがないこと。2 つ目は、ECA はサイクル数が増加するにつれ大きな抑制が見られたのに対し、溶解量はサイクルにより大きく変化しなかったことである。

この違いについて考察するために、あるモデルを考える。粒径 2nm の白金粒子が、100nm の大きな粒子の上に 5,000 個担持されていると仮定する。このような白金が 50% の ECA の減少が起こったと仮定し、その分の 2nm の粒子が溶解すると考えて溶解量を見積もると約 1.4mgcm^{-2} となる。一方で Fig. 6.7 に示す 0.0–1.4V での 300 サイクルの CV における溶解量を 1cm^2 あたりの量に換算すると、 58ngcm^{-2} となり、モデルと大きく異なった。このことから電位サイクル後に消失していた 10nm 以下の白金微粒子は、そのほとんどが溶解し再析出、もしくは凝集によって 50–200nm 程度の大きい粒子に取り込まれたと考えられる。そのため溶解した後に、析出せず溶液中に存在する白金イオンの量は極めて少なく、ICP にて検出される溶解量はナノレベルとなる。このことは、ECA の減少の原因である白金微粒子の消失が、ICP にて定量される白金の溶解量にほとんど影響しないことを示唆している。

前述の通り、粒径が小さければ小さいほど表面エネルギーが高く不安定である。そのため電位サイクル前に ECA を稼いでいた 10nm 以下の白金微粒子は、1.0V 以下の低い電位において溶解する。Tang らは第一原理計算により、2nm の粒子が 0.8–0.9V で溶解することを指摘しており、1.0V は微粒子が溶解するには十分な電位である¹⁾。しかしながら白金の CV において 1.0V 以下で還元電流が流れており、溶解した白金イオンが還元する可能性のある電位範囲でもある。そのため 0.0–1.0、1.4V の電位範囲における電位サイクル試験において、1.0V 以下で溶解した白金微粒子はそのほとんどがすぐに再析出し、大きな粒子に取り込まれる。よって 0.0–1.0V での電位サイクルにおける溶解量が小さいにもかかわらず、0.0–1.4V での電位サイクルと同等の ECA の減少が起きたと考えられる。

では 0.0–1.4V での電位サイクルにおける大きな溶解量は何に起因するのか？これ

は 1.0–1.4V において大きい粒子やテラスサイトなどの安定なサイトから溶解する白金イオンと考えられる。式 6.2 における標準電極電位は 1.2V である。



このことは、1.2V 以上になるとテラスサイトのような安定なサイトから白金が溶解し得ることを示している。またこの電位範囲 1.0–1.4V で溶解した白金イオンは、カソード走査時の還元の起こる電位に達するまでにある程度の時間があることから、溶液中へ拡散することができる。つまり、Fig. 6.7 の ICP 分析で検出した溶解量はそのほとんどが白金微粒子ではなく、1.0–1.4V で起こる安定なやや大きい粒子からの溶解に起因すると考えられる。そのため、Fig. 6.7 における 2、3 回目の 100 サイクルにおける白金の溶解量が 1 回目と比べて大きく変化しない。

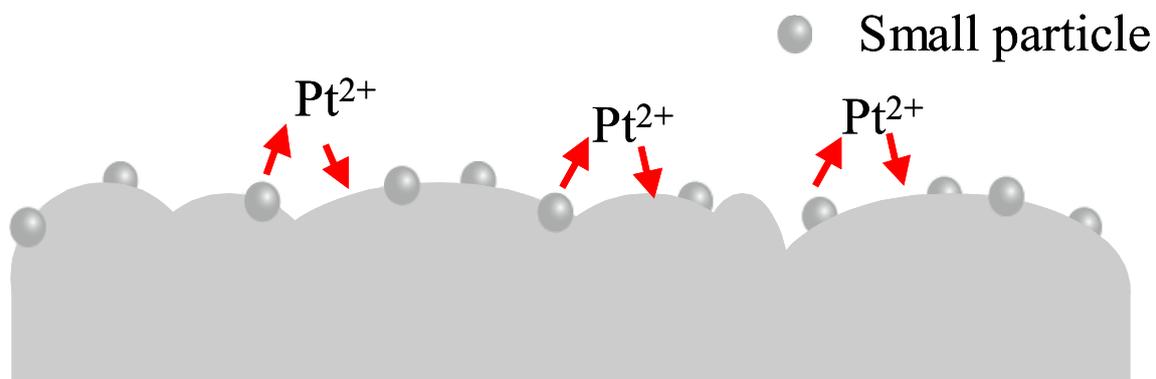
以上の考察から、白金微粒子を含む白金の溶解に関して Fig. 6.8 と 6.9 にまとめた。0.0–1.0V における電位サイクルの場合には Fig. 6.8 に示すように、初期のサイクルでは白金微粒子が優先的に溶解・再析出する。サイクル数が増加し、微粒子の減少に伴い、その溶解・再析出反応も減少し、ECA の減少は抑制される。全サイクルを通じて、溶解した白金イオンはほとんどが再析出し、電極表面から溶液中まで拡散しないため ICP による白金の溶解量は非常に少なくなる。

0.0–1.4V における電位サイクルの場合には Fig. 6.9 に示すように、初期のサイクルでは 1.0V 以下で白金微粒子が主に溶解・再析出し、1.0V 以上の電位において大きな粒子やテラスサイト等の安定サイトからも溶解反応が進行する。そのため、0.0–1.0V における電位サイクルよりも、0.0–1.4V における電位サイクルでの白金の溶解量は著しく増大する。またサイクル数が増加し白金微粒子が減少すると、その溶解・再析出反応も減少するため ECA の減少は抑制される。一方で大きな粒子や安定なテラスサイトからは、サイクル数に依らず同じように溶解反応が進行するため、サイクル数が増加しても溶解量は減少しない。

このように白金の溶解において、小さな粒子やキンクサイトなどの不安定なサイトと、大きな粒子やテラスサイトなどの安定なサイトの溶解電位が異なることを考慮すれば、電位サイクル下における白金電極の ECA 変化と ICP による溶解量の関係を説明できることが分かった。そのため白金の溶解機構を説明するには、溶解電位が粒径によって異なることを考慮に入れる必要がある。

最後に、前処理を行わずに行った白金の溶解試験では、ICP で測定された溶解量と ECA 変化に明確な相関は見られなかった。しかしながら、第 4 章の電位サイクル試験

(a) Initial cycles $< 0.0 \leftrightarrow 1.0V >$



(b) Later cycles

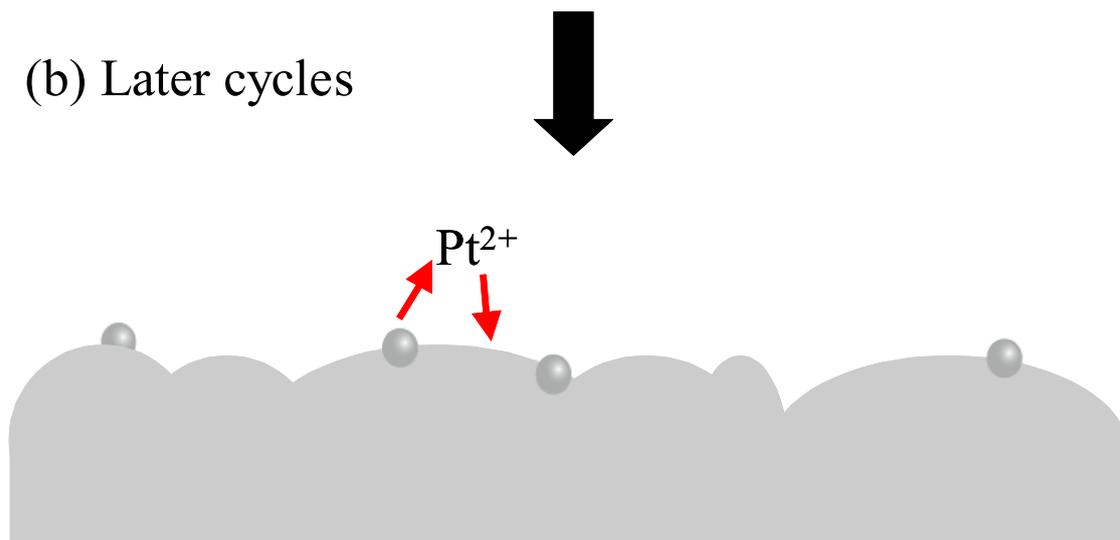


Fig. 6.8 Schematic representation of dissolution and redeposition of Pt during potential cycling ranging 0.0–1.0V in 0.5 M H_2SO_4 .

(a) Initial cycles

(b) Later cycles

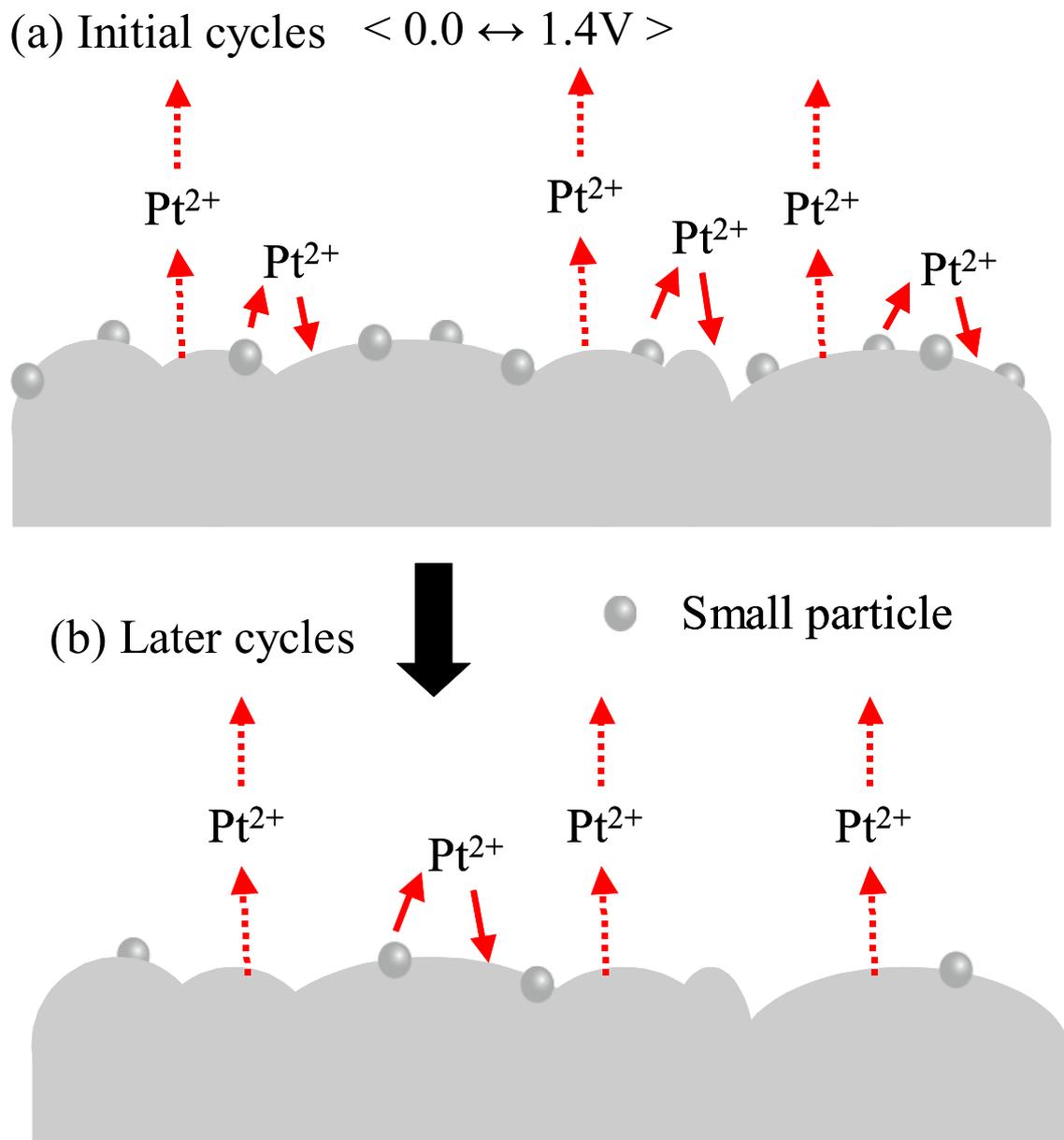


Fig. 6.9 Schematic representation of dissolution and redeposition of Pt during potential cycling ranging 0.0–1.4V in 0.5 M H_2SO_4 .

- (a) Initial cycles
 (b) Later cycles

において測定された溶解量と ECA 変化 (Figure 4.2.3) には相関があり、溶解量の増加に伴って ECA の減少量も増えていた。この結果は第 4 章では前処理を行っており、白金微粒子の影響を取り除いたことに起因する。このことは、前処理の電位サイクル後に残った比較的大きな粒子と溶解にはよい相関関係があることを示している。

6.4 結言

10nm 以下の白金微粒子を含む電極での溶解挙動とその電気化学活性面積の変化の測定により、以下の知見が得られた。

- 10nm 以下の白金微粒子を含む電極において 300 サイクルの電位サイクルを 0.0–1.0V、0.0–1.4V の 2 種類の電位範囲において行うと、初期のサイクルにおいて急激な ECA の減少が起こり、サイクル数の増加に伴い徐々に ECA の減少は抑えられた。この 2 つの電位範囲の違いによる ECA の変化挙動の違いは確認できなかった。ECA の減少は白金微粒子の消失に起因する。
- ECA 変化と異なり、白金の溶解量はサイクルの増加に伴い大きな減少を示さなかった。また 0.0–1.0V での電位サイクルと比べ、0.0–1.4V での電位サイクルにおける白金の溶解量は著しく多かった。
- 10nm 以下の白金微粒子を含む電極における電位サイクル下での ECA 変化と溶解量の関係から、小さな粒子上の不安定サイト (例えば、テラス上の吸着サイト、キンクサイトなど) に存在する白金原子と、大きな粒子のテラス中の安定なサイトに存在する原子の溶解電位が異なることが推察される。すなわち 1.0V 以下で白金微粒子が溶解することにより ECA の減少を引き起こし、1.0V 以上で ECA 変化に影響の小さい比較的大きな粒子からの溶解が始まるため白金の溶解量が急激に増加する。

<参考文献>

1. L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friessen, T. He, K. Sieradzki, G. Ceder, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 596 (2010).
2. E. F. Holby, W. Sheng, Y. Shao-horn, D. Morgan, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 865 (2009).
3. 春山志郎, 表面技術者のための電気化学第2版, 丸善, 東京, 2005年.
4. Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top Catal*, **46**, 285 (2007).
5. C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science*, **298**, 811 (2002).
6. M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer-Verlag, New York 1969.
7. M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 42 (1962).
8. P. J. Ferreira, G. J. I. O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2256 (2005).
9. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Shiroma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 746 (2006).
10. M. Uchimura, S. Kocha, *ECS Trans.*, **11(1)**, 1215 (2007).
11. R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *J. Power Sources*, **163**, 76 (2006).
12. C. H. Paik, G. S. Saloka, G. W. Graham, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B39 (2007).
13. L. M. Plyasova, I. Y. Molina, A. N. Gavrilov, S. V. Cherepanova, O. V. Cherstiouk, N. A. Rudina, E. R. Savinova, G. A. Tsirlina, *Electrochim. Acta*, **51**, 4477 (2006).
14. 松村源太郎, 新版カリティ X 線回折要論, アグネ, 東京, 1980年.

第7章

硫酸酸性環境中における白金の溶解機構

第7章 硫酸酸性環境中における白金の溶解機構

7.1 緒言

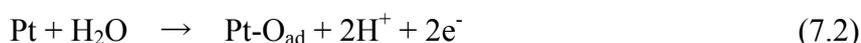
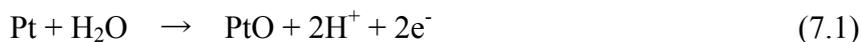
第5章において電位サイクル下の白金の溶解に関して検討し、電位サイクル下においては1MLのPt-O_{ad}もしくはPtOの形成により溶解が抑制されないことを明らかにした。この結果は1MLのPt-O_{ad}もしくはPtOの形成により溶解が抑制される定電位下での溶解機構と電位サイクル下での溶解機構が大きく異なること、言い換えると、白金の溶解機構が定常状態(定電位下)と非定常状態(電位サイクル下)で異なることを意味している。白金の電位サイクルにおけるアノード走査方向での溶解反応はPt-O結合の形成反応と同時に起こると考えられる。このPt-O_{ad}もしくはPtOの形成挙動に関して、電位サイクル下ではPt-O結合の形成が進行し続けているのに対し、定電位下ではPt-O結合が平衡被覆率にあり、それ以上進行しない。したがって、両者の溶解特性の違いは、このPt-O結合の形成機構が大きく影響を及ぼしていると考えられる。

そこで本章では、Pt-O_{ad}もしくはPtOの酸化・還元機構に関して第2章の結果と最近の報告を基にまとめた。この白金の酸化・還元機構を踏まえ、本研究で得られた溶解試験の結果を考察し、電位サイクルおよび定電位下における酸性溶液中での白金の溶解機構を提案した。

7.2 Pt-O 形成機構

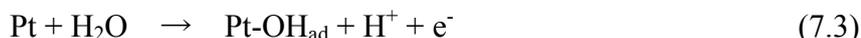
7.2.1 白金の酸化と水の酸化

白金のPt-O形成を考える上で最も困難な点は、白金のCVや定電位分極曲線で観察される酸化電流が白金の酸化(式7.1)か、もしくは水の酸化(式7.2)か、判断できていないことである。



PtOは白金の酸化物、Pt-O_{ad}は水がUPD酸化され白金原子に酸素原子が吸着している状態を表している。すなわち、白金は前者では2価に酸化され、後者では酸化されていないことを意味している。この白金が酸化しているか否かに関しては古くから議論されているが、どちらの反応が優先的に起こっているかは結論が出ていない。しかし、最近の放射光による表面分析技術の向上から、白金の酸化挙動が明らかになりつつある。特にSpring-8で行ったin-situ XAS測定(X線吸収分光測定)から、ImaiやTadaraは1.4Vにおける白金の酸化において、白金が1価の状態にあることを報告した^{1),2)}。

また Wakisaka らは白金上で酸化反応が起こると同時に、吸着している水の被覆率が減少し OH と O の吸着が増加することを、X 線光電子分光法 (XPS) より報告した^{3),4)}。このため、最近では以下のようなプロセスで酸化が進行すると考える研究者が増えてきた。



これらの全反応は (7.2) となることから、比較的低い電位では白金は酸化されず、水が酸化されて酸素原子が吸着していると考えられている。

しかし酸化物である PtO が全く存在しないわけではなく、Imai や Tada らは、同じ報告において、酸化電気量が増えるにつれて、白金全体の価数も増加するとしている^{1),2)}。つまり、1-2ML 程度の Pt-O のうち大部分が水の酸化による酸素原子の吸着であるが、その一部分において酸化物 PtO や PtO₂ が形成することを示唆している。これは XPS を用いた解析からも明らかにされており、1.2V 以上で PtO が 1.4V 以上で PtO₂ が存在することが報告されている^{5),6)}。

以上から、Pt-O に関しては、式 7.1、7.2 の両方の反応が起こっていると考えのが現時点では妥当と思われる。両方の面から白金の酸化に関して検討する。

7.2.2 Place-Exchange メカニズム

電位サイクル下と定電位下の溶解の違いは、1ML の Pt-O が形成した後の挙動が異なることであった。このことから 1ML 以上の Pt-O が形成する電位 (約 1.1V 以上) での白金の酸化挙動に関して、過去の報告から考察する。

例えば Fig. 7.1(a) のように酸化物 PtO が 1ML に達したときを考える。この状態からさらに酸化物が成長するためには、表面の酸素が白金と入れ替わる必要がある。このことに関して Conway らは Place-Exchange メカニズムを提案している⁷⁾⁻¹⁰⁾。この Fig. 7.1(a) のように PtO が形成すると、白金と酸素の界面で双極子モーメント ($\delta+$ 、 $\delta-$) が発生し、隣同士反発しあうため、不安定な状態となる。そこで、Fig. 7.1(b) のようにいくつかの白金と酸素が入れ替わり、安定状態を作り出すとともに、1ML 以上の PtO 形成を可能にする、というモデルである⁹⁾。このモデルに関しては Jerkiewicz らがオージェ電子分光法 (AES)⁹⁾ を、Nagy や Imai らが XRD^{1),10)} を用いて、この酸素の潜り込みが 1.1V 以上での電位で起こることを明らかにしている。もともとこの Place-Exchange メカニズムは PtOH が形成し、その位置を入れ替えるというモデルだったが、EQCM などの解析などから、現在は PtO においてその位置が入れ替わるモデルに修正されている⁹⁾。

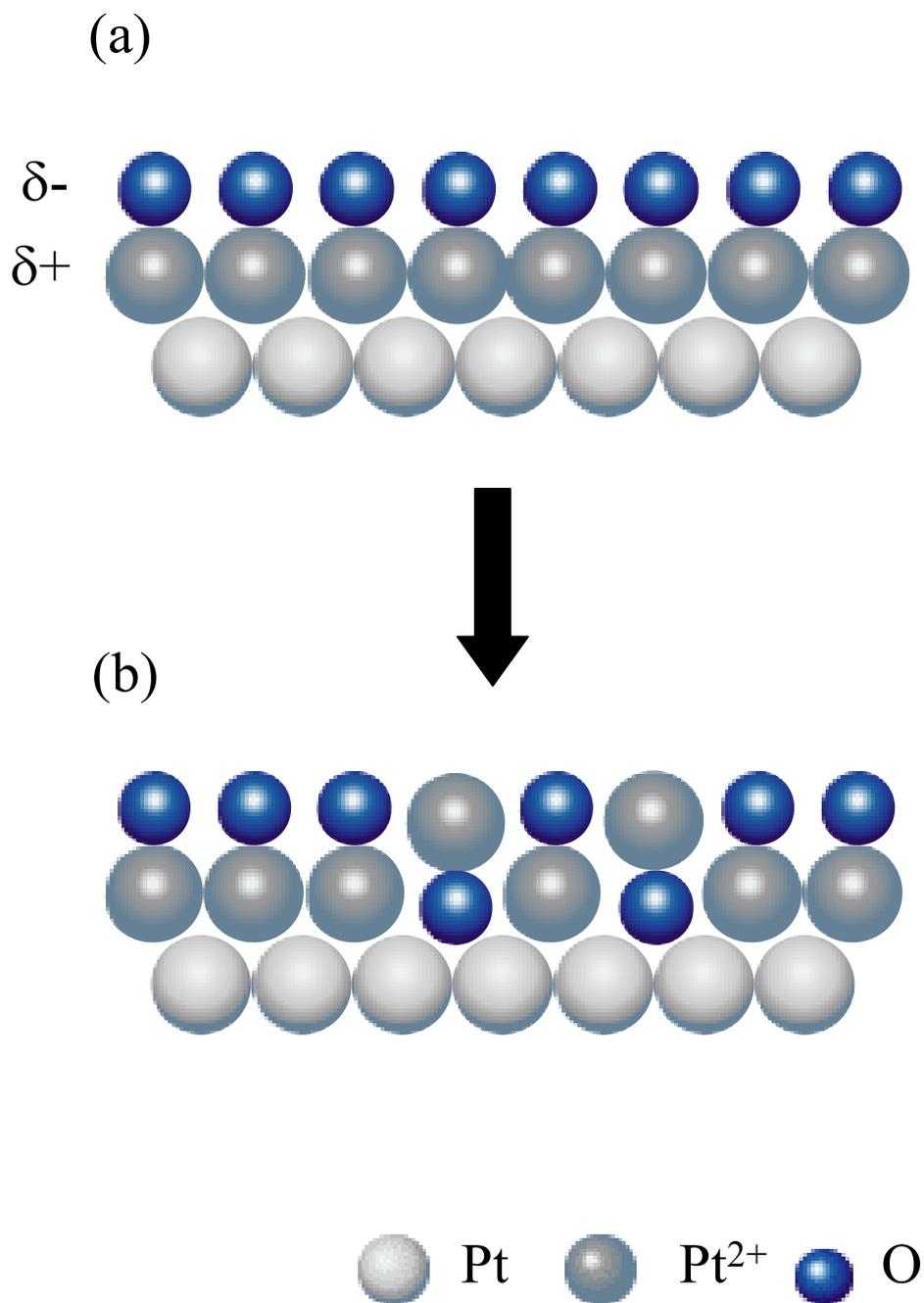


Fig. 7.1 Schematics of Place Exchange mechanism.

上に示した Fig. 7.1 のような Place-Exchange メカニズムはあくまで白金が酸化物を形成したとき (PtO) のモデルである。次に酸素原子が吸着している場合 (Pt-O_{ad}) を考えると、白金上での酸素原子の被覆率が上昇していくと同時に、酸素原子の潜り込み現象が起こることがエネルギー論的に DFT 計算 (密度汎関数理論) を用いて示され^{11),12)}、Imai や Tada らによる表面分析から確認された^{1),2)}。ただ、この酸素原子の潜り込みに関しては、Fig. 7.1 のように白金と酸素原子が入れ替わるようなモデルではなく、あくまで酸素原子が白金の格子内に侵入するようなモデルと考えられている^{11),12)}。Figure 7.2 にその模式図を示す。これは Imai らの報告を参考に、Pt(111) を仮定したモデルである。白金上に酸素原子は水の酸化 (式 7.2) によって生成し、主に FCC・follow サイトに吸着する (a)。そして被覆率が高くなると、(b) のように酸素原子はそのまま真下の八面体サイトに侵入し、白金表面が少しゆがむ。その後、時間が経つと、このゆがみを解消するため、(c) のような三次元的な酸化物 β-PtO₂ を形成し、安定となる。

このような白金への酸素原子の侵入は近年の電気化学走査型トンネル顕微鏡 (in-situ STM) によっても検討されており、Pt(111) において 1.0V 付近より原子オーダーのラフネスの形成が観察されている^{13),14)}。硫酸イオンや OH などの吸着を STM が検出しないことから¹⁵⁾、このラフネスは前述の酸素原子の侵入による白金のゆがみと考えられ、そのゆがみは電位が上がるにつれて増加している。このことから、白金上への酸素原子の侵入の駆動力は電位であると考えられ、電位が決まると酸素の侵入量も決まると予測される。

7.2.3 Place-Exchange メカニズムが溶解に与える影響

Figure 7.2 のような酸素の侵入が起こった場合、このサイトから白金の溶解が起こると考えられる。それは Fig. 7.2(b) のように一度侵入するとゆがみを生ずるため、白金同士の結合が弱まることに加え、今まで溶解を抑えていた酸素原子が一時的に表面から外れる事に起因する。この状態から (c) のような安定な酸化物ができるまでには、Imai らの報告によると 1.4V の定電位下において数 10 秒かかっており¹⁾、この (b) から (c) の過程において、再び表面に酸素原子の吸着が起こる反応 (式 7.2) と溶解反応 (式 7.5) が競合する。そのため、この酸素の侵入が増加するにつれ、白金の溶解量が増加すると考えられる。



また Fig. 7.1 における PtO 形成時の Place-Exchange メカニズムを考えると、すでに 2 価に酸化しているため、Place-Exchange が起こる際に溶解が起こることは考えにくい。

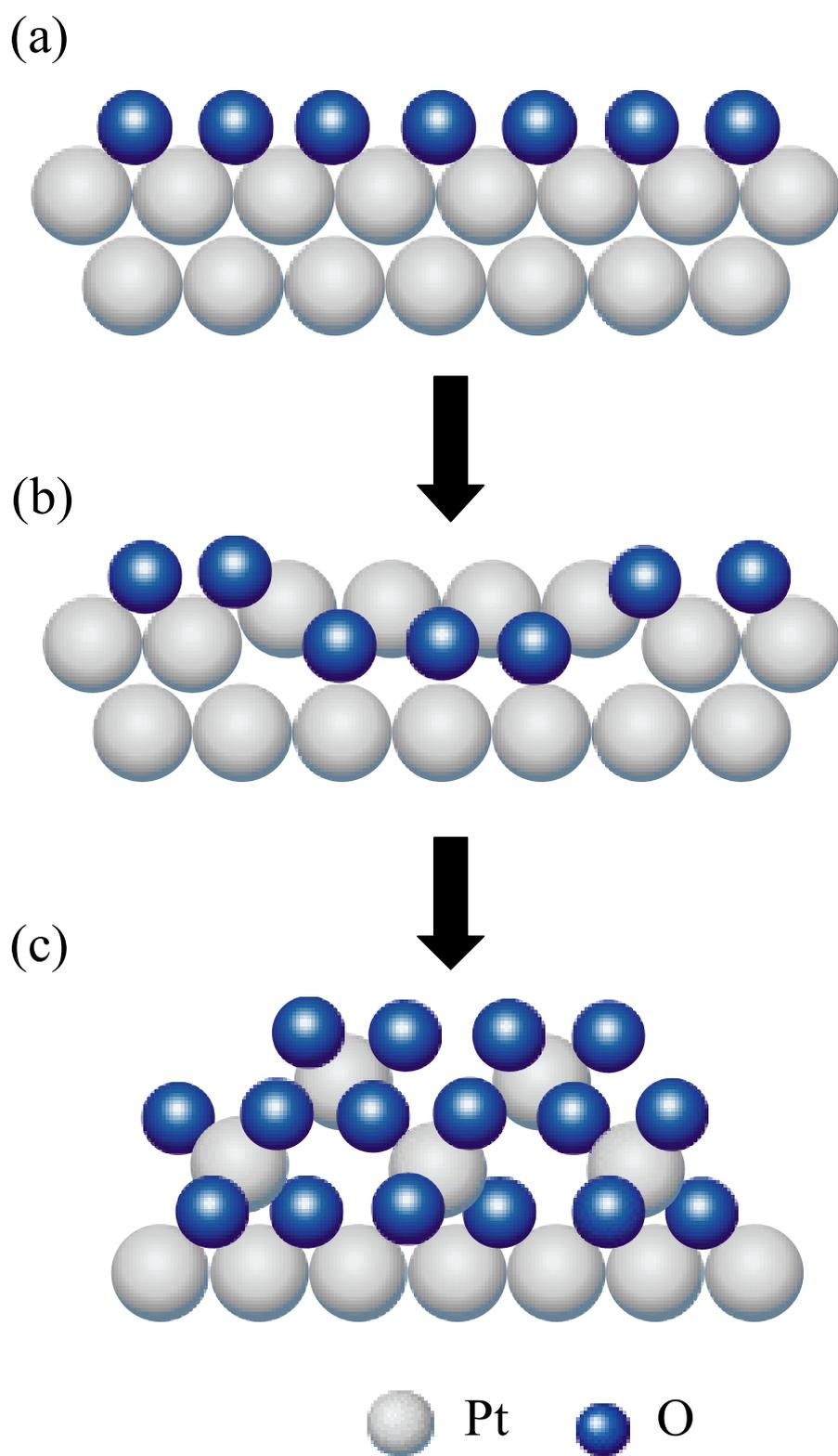
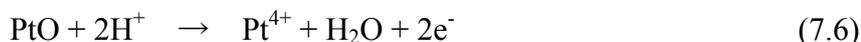
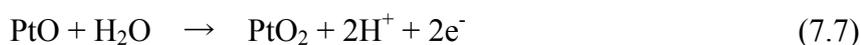


Fig. 7.2 Schematics of Place Exchange mechanism 2.

しかしながら、Place-Exchange メカニズムが進行すると、さらなる PtO の形成だけでなく、PtO₂ などの 4 価の酸化物が形成する可能性がある。その場合、5.1(1) で述べたような式 7.6 のような溶解反応が起こる可能性がある。



式 7.7 による 2 価から 4 価への酸化物の成長の標準電極電位は 1.05V である¹⁹⁾。Jerkiewicz らによれば、Place-Exchange メカニズムは 1.15V 付近より進行するため⁹⁾、Place-Exchange とともに式 7.6 の反応による白金の溶解が起こる可能性がある。また 2 価よりも 4 価の白金イオンの溶解度が高いことを Mitsushima らは報告しているため、白金の 4 価への酸化反応が溶解を促進させる可能性がある¹⁶⁾。



以上に示したように Place-Exchange や白金の 4 価への酸化反応が、電位サイクル下(動電位分極下)において、1ML 以上の Pt-O 形成後(1.2V 以上)においても溶解反応が抑制されず、逆に促進する理由である。

この電位サイクル下における 1.2V 以上での溶解機構に関して、Meyers らは早くから Pt-O 形成による溶解の抑制を提唱しており¹⁷⁾、PEFC の分野においてこのモデルが信頼されてきた。しかし近年は白金内部への酸素原子の侵入を唱えた Balbuena^{11),12)} や Tada ら²⁾ が溶解の促進を懸念するなど、Meyers らと異なった見解が示されており、本論文の第 5 章にて 1.2V 以上での白金溶解の促進を初めて実験的に確認している。

7.2.4 電位サイクル下と定電位下の溶解機構への Pt-O 形成機構の影響

電位サイクル下では、電位が上昇するにつれて Pt-O の被覆率が徐々に増加する。それに伴い Fig. 7.1、7.2 で示した Place-Exchange メカニズムが徐々に進行し、電位の上昇につれ酸素の侵入量も増加するため、溶解反応も促進される。

一方で定電位下では、第 2 章の EQCM の結果で示されたように電位が決まると表面へ吸着する酸素原子や内部へ侵入する酸素原子、そして酸化皮膜の被覆率が決まる。そのため定電位下においても、1.2V 以上では 1ML 以上の Pt-O が形成するため 7.2.3 で示した Place-Exchange の影響があると考えられる。(もちろん 1.2V 以下でも酸素原子の侵入が起こる可能性があるが、溶解への影響が少ないと予測される)しかしながら Imai らの報告によれば、1.4V の定電位において、この酸素原子の侵入による Fig. 7.2(b) のような白金のゆがみができるのは、1.4V にステップしてから 30–120 秒の間でありごく短期間である¹⁾。その後は安定な Fig. 7.2(C) のような酸化物形成が起こるため、溶解は抑制される。

以上のように Place-Exchange メカニズムを考慮すれば、電位サイクル下と定電位下の溶解機構の違いを説明できる。

7.3 電位サイクル下での白金の溶解機構

硫酸酸性溶液中における電位サイクル下 (0.05–1.5V) での白金の溶解機構を Fig. 7.3 に示す。ただし、この溶解機構には硫酸イオンの吸着を無視している。

また Fig. 7.3 では 7.2 で触れた 2 種類の Pt-O 形成を考慮し、(a) 上部に Fig. 7.2、(b) 下部に Fig. 7.1 の Place-Exchange メカニズムをそれぞれ仮定した際の溶解機構を示した。(a)では主に Imai らの酸化皮膜形成モデルを模擬し、(b)では Jerkiewicz らの酸化皮膜形成モデルを参考に行っている。

<Double layer region>

第二章の EQCM 挙動が示すように、白金には水分子が吸着している。この電位範囲では被覆率は増加しない。

<0.7V->

この電位より CV は酸化領域に入る。それぞれ(a)では式 7.3、7.4 で示す水の酸化反応が、(b)では式 7.1 で示す酸化皮膜 PtO の形成反応が起こり始める。同時に一部の白金、特に第 6 章に示したように、表面エネルギーの大きなキンクのようなサイトから優先的に溶解し始める(式 7.5)。電位が上昇するにつれ溶解するサイトが増加していくため、溶解反応はより加速する。

<1.2V 付近>

1.2V 付近において Pt-O 被覆率が約 1ML に近づく。

<1.05V->

しかし被覆率が増加するにつれ、Place-Exchange が起き、酸素が白金内部へ侵入する。この Place-Exchange により(a)では白金格子がゆがみ、(b)ではさらなる高次の酸化皮膜形成が起こり始める。この Place-Exchange は理論上、酸素原子の吸着、もしくは PtO の形成と同時に起こると考えられるが、Jerkiewicz らの報告を基に 1.05V から Place-Exchange が起こるとした⁹⁾。

Double Layer Region

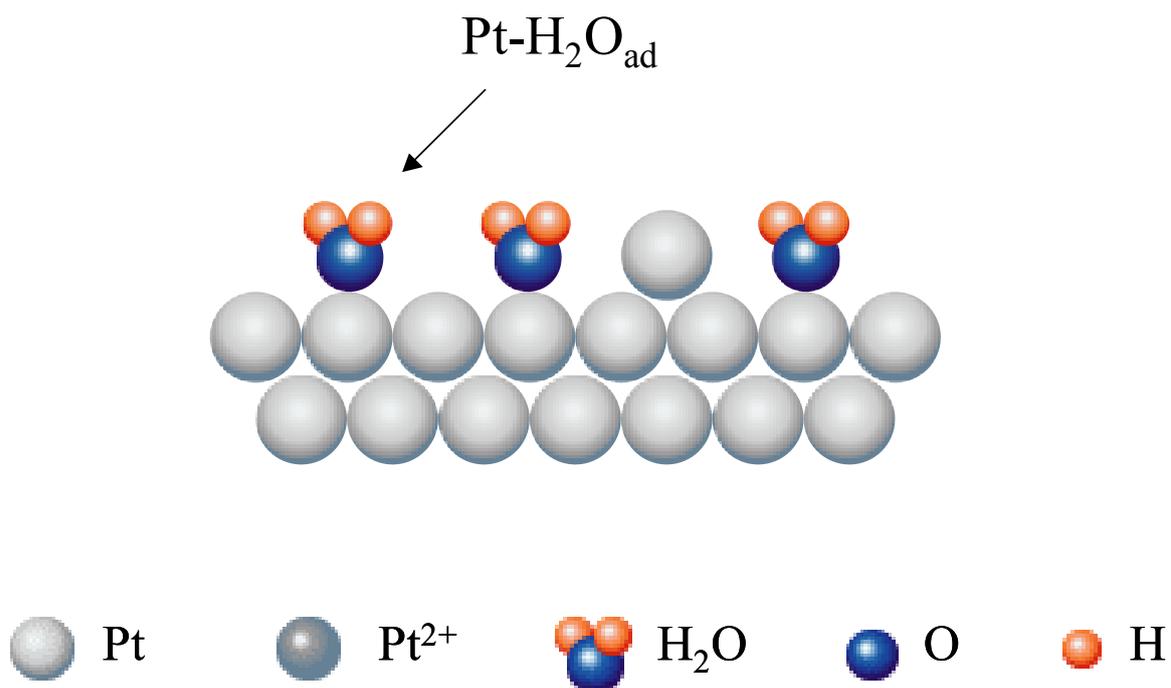
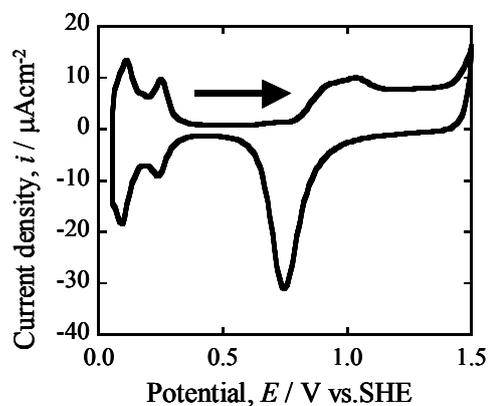


Fig. 7.3 Schematic of Pt dissolution mechanism under potential cycling.

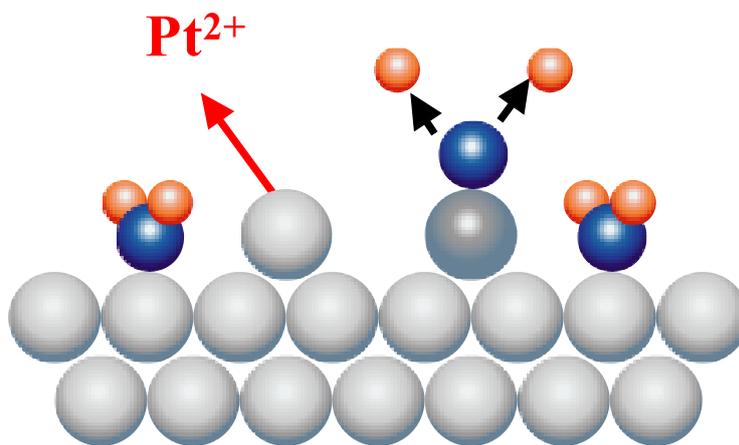
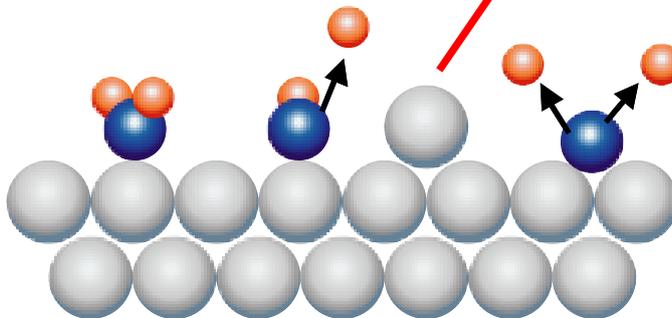
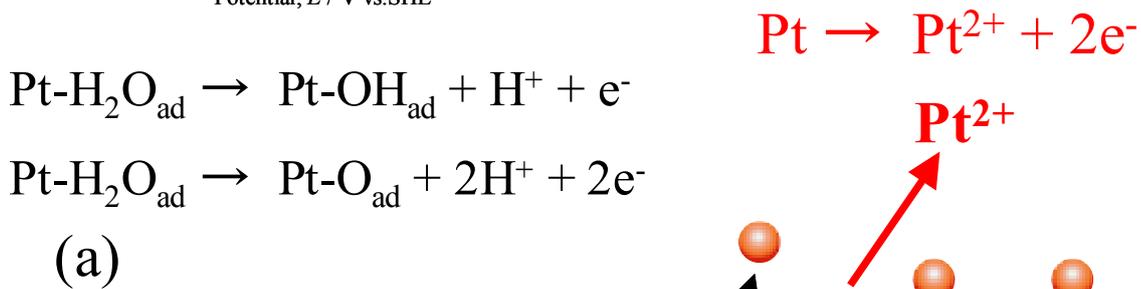
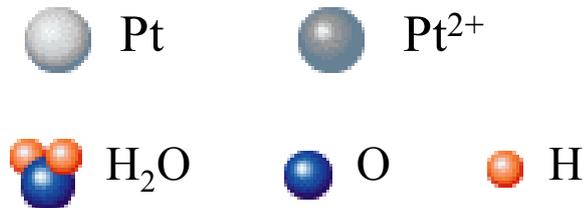
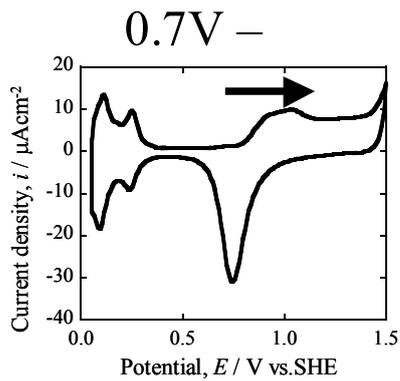
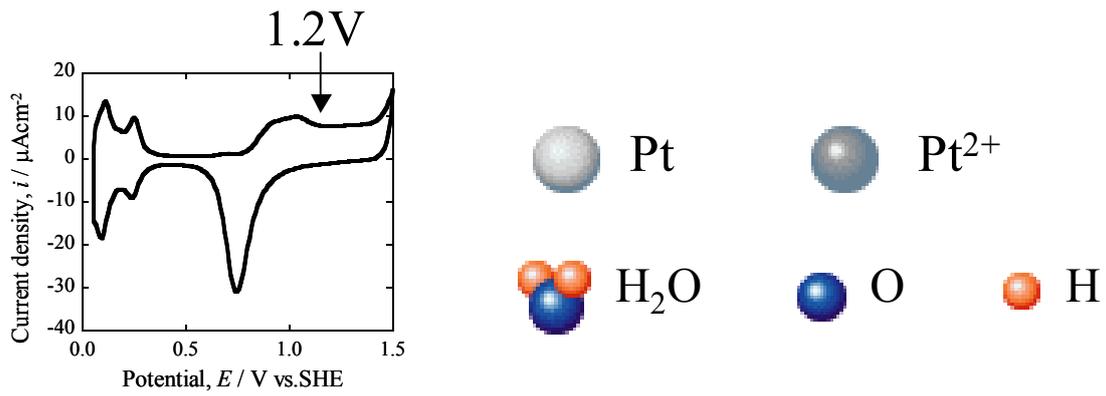
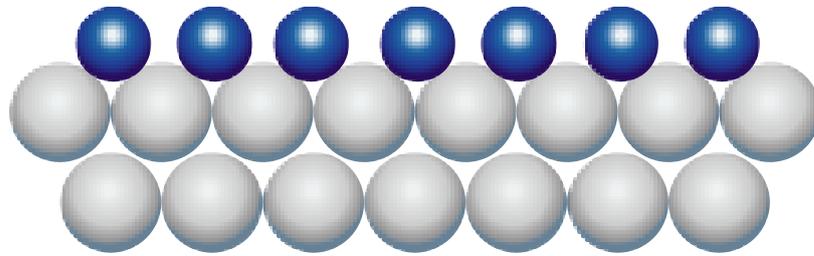


Fig. 7.3 Schematic of Pt dissolution mechanism under potential cycling.



(a)



(b)

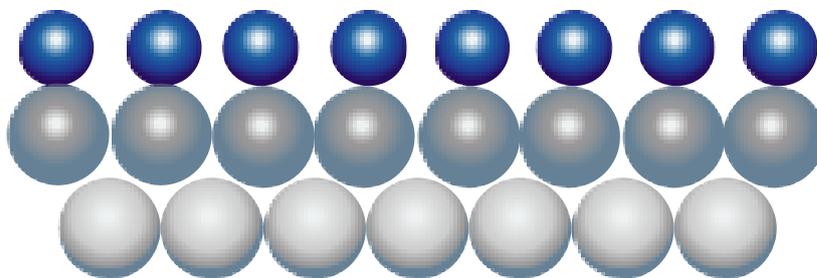
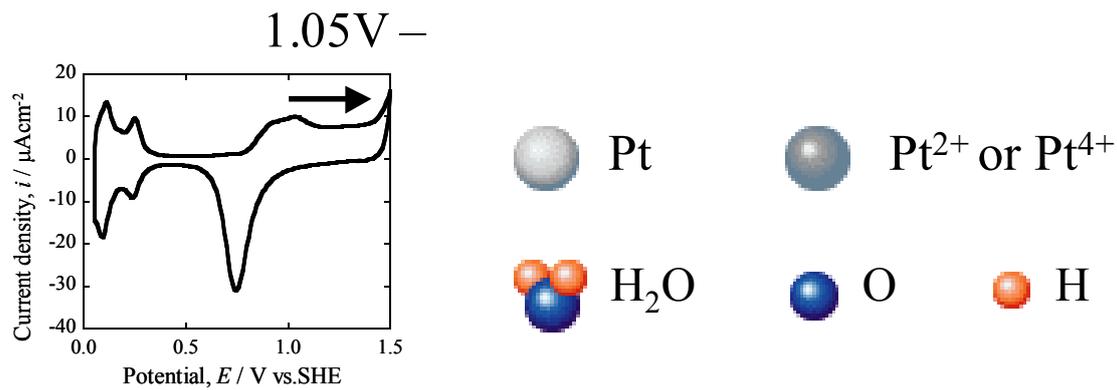
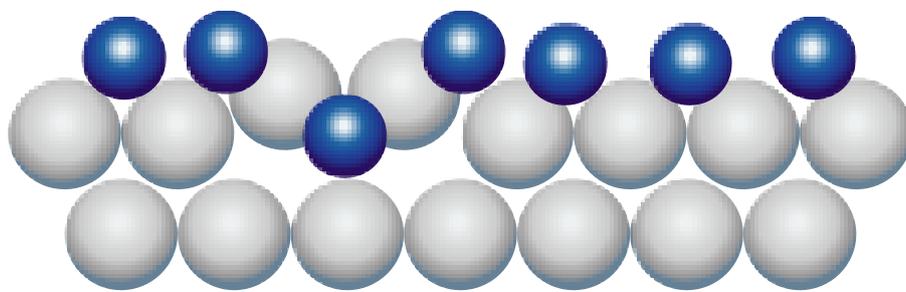


Fig. 7.3 Schematic of Pt dissolution mechanism under potential cycling.



(a) Place Exchange
(O absorption)



(b)

Place Exchange

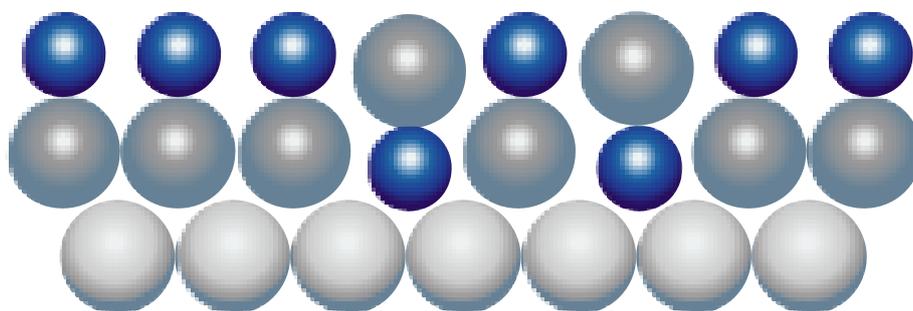


Fig. 7.3 Schematic of Pt dissolution mechanism under potential cycling.

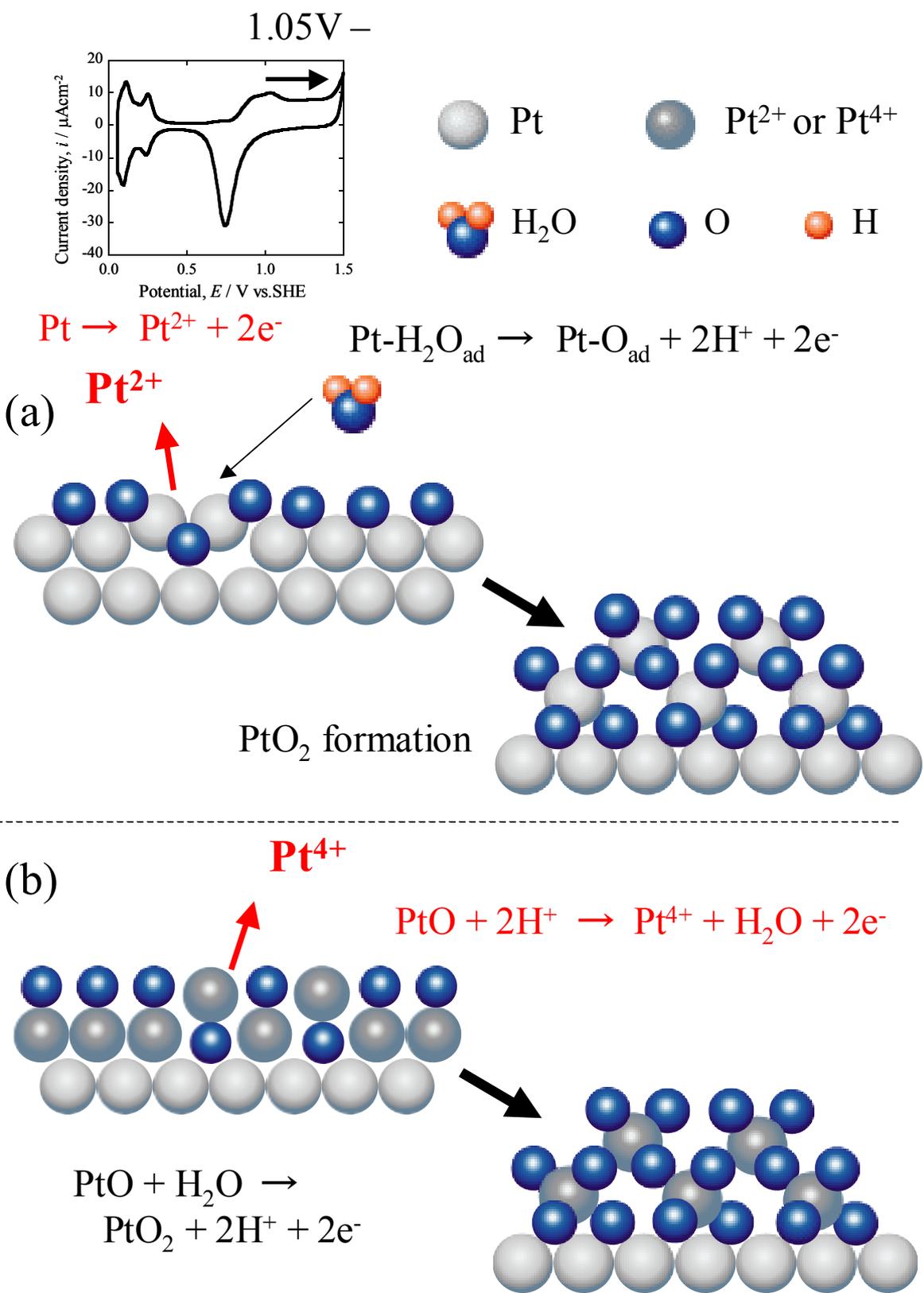


Fig. 7.3 Schematic of Pt dissolution mechanism under potential cycling.

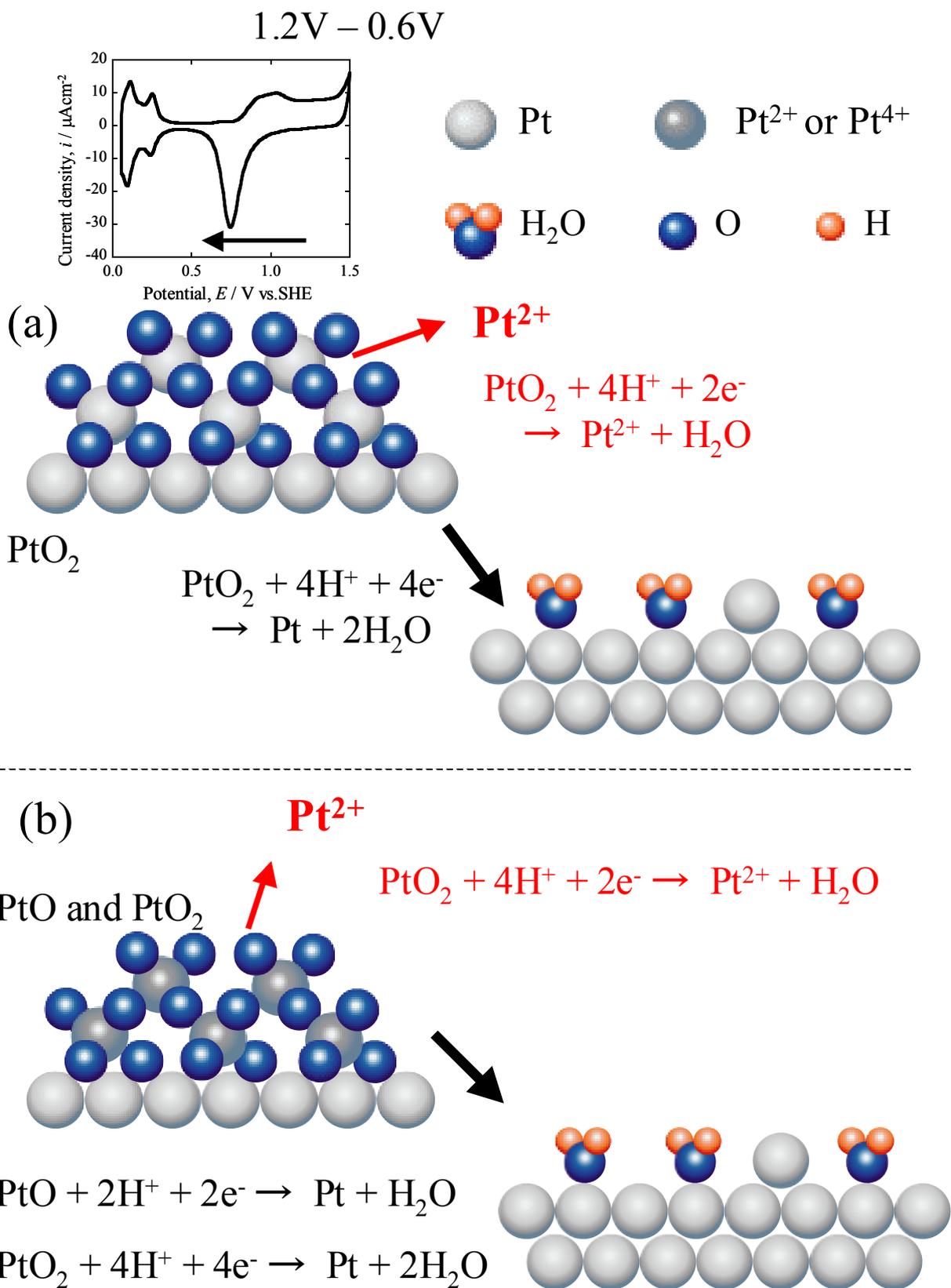


Fig. 7.3 Schematic of Pt dissolution mechanism under potential cycling.

<1.05V->

(a)ではこのゆがんだ白金のサイトでは、水の酸化反応による Pt-O の再形成反応(式 7.2)と溶解反応(式 7.5)の競合が起きる。このゆがみはやがて安定な PtO₂ が形成することにより解消されるが、電位が上昇するにつれ酸素原子の潜り込みが増えるため、溶解量は増大する。

(b)では2価の PtO から4価の PtO₂ への成長反応(式 7.7、標準電極電位 1.05V)が起こり始める。その反応と同時に一部の PtO が式 7.6 により溶解する可能性がある。このため 1ML 以上の Pt-O の形成が起きても溶解は抑制されず、電位の上昇により溶解量が増大する。

<1.2-0.6V>

この電位範囲では形成した酸化物の還元反応(式 7.8 や 7.9)が起こり、表面には裸の白金が露出し始める。



形成した PtO₂ の一部が、0 価の白金まで還元されずに還元溶解する(式 7.10)。



この還元の後には金属状態の白金が出現する。そのため 0.05-1.5V における電位サイクルでは、次のサイクルに入り再び酸化反応が始まると、前のサイクルと同様に溶解反応も開始する。そのためこの酸化・還元の一連の繰り返しにより、白金の溶解が加速する。

また 1.4V 付近まで電位が上昇すると3次元的な酸化物 PtO₂ が形成する。この3次元的な酸化物の還元により表面のラフニングが発生するため、1.4V 以上での電位サイクルにより ECA が増加するという報告もある^{15),18)}。そのため酸化物の還元後にラフニングによって不安定なキンクサイトが増加し、0.7V 以上でその形成したキンクサイトが優先的に溶解する可能性がある。このラフニングも溶解の加速因子の一つだと考えられる。

最後に PEFC を模擬した負荷変動(0.6-0.95V)、ON-OFF(0.6-1.5V)による電位変動が白金触媒の溶解へ与える影響に関して記述する。負荷変動領域では主に不安定なサイト、白金触媒で考えるとより小さな白金粒子が優先的に溶解する。この場合第6章に示したように、多くの溶解したイオンがより大きな粒子上に析出すると考えられ、溶解量としてはさほど大きくならないが、微粒子の消失が起こるため著しい ECA の減少を引き起こす。一方で PEFC の起動の際に電位が 1.5V 付近まで上昇する過程にお

いて、Place-Exchange により白金粒子における比較的安定なサイトまで溶解する。さらに PEFC が稼動し始め電位が 1.0V 以下まで下がると、1.5V において形成した一部の PtO₂ が還元溶解する。このため ON-OFF のサイクルにより白金触媒における溶解量は著しく増大する。また 1.0V 以上では溶解した白金イオンの再析出反応が起きにくいため、溶解したイオンの多くは高分子膜中へ拡散し、白金バンドを形成すると考えられる。

PEFC の白金触媒の劣化を抑制するためには、この ON-OFF サイクルによる白金の溶解を避けることは不可欠である。特に PEFC が起動する際に生ずる逆電流メカニズムによりカソード側の電位が 1.5V に上昇しないように、PEFC 内部の設計を行う必要がある。

7.4 定電位下での白金の溶解機構

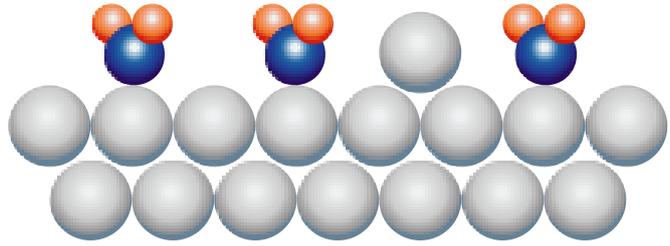
硫酸酸性溶液中における定電位下での白金の溶解機構を Fig. 7.4–7.6 に示す。同じくこの溶解機構には硫酸イオンの吸着を無視している。Figure 7.4 では 0.8V、7.5 では 1.1V、7.6 では 1.4V の際の溶解機構を示しており、どのモデルにおいても 0.45V で酸化皮膜を除去し、この電位から各保持電位へステップした時点からの溶解機構を示している。またこの Fig. 7.4–7.6 では Fig. 7.2 における Imai らによる Place-Exchange メカニズムを参考にしている¹⁾。

<0.8V 定電位下における溶解機構 in Fig. 7.4>

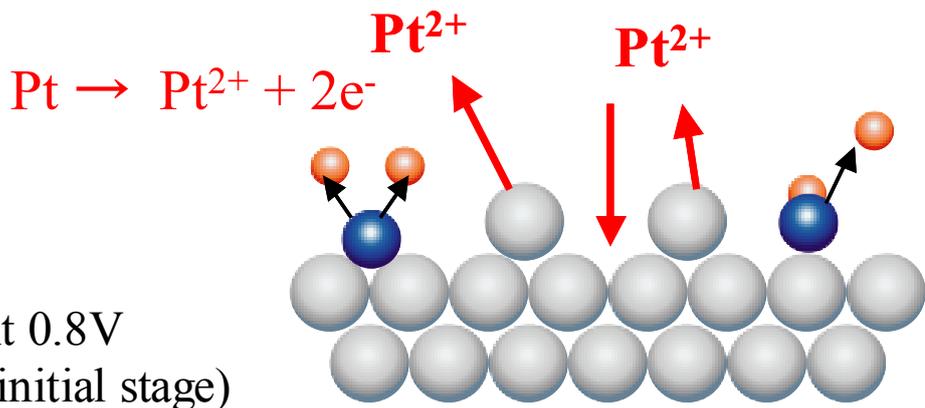
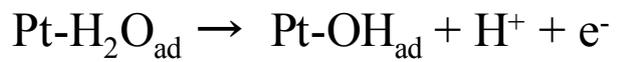
酸化皮膜のない 0.45V から 0.8V に電位をステップさせると、主に式 7.3、7.4 の Pt-OH_{ad}、Pt-O_{ad} 形成反応が起こると同時に、微粒子やキンクサイトなどの不安定なサイトが優先的に溶解する (initial stage in Fig. 7.4)。このとき 0.8V では溶解した白金イオンの多くは白金上へ再析出すると考えられる。その後時間が経過すると、溶解反応は OH や O 原子の吸着により抑制される (later stage in Fig. 7.4)。その吸着の被覆率は 1ML まで達しないが、キンクサイトなど不安定なサイトに優先的に Pt-OH_{ad}、Pt-O_{ad} が形成し、溶解を抑制すると考えられる。また 0.8V ではテラスサイトなどの安定サイトからの溶解は起こらない。

<1.1V 定電位下における溶解機構 in Fig. 7.5>

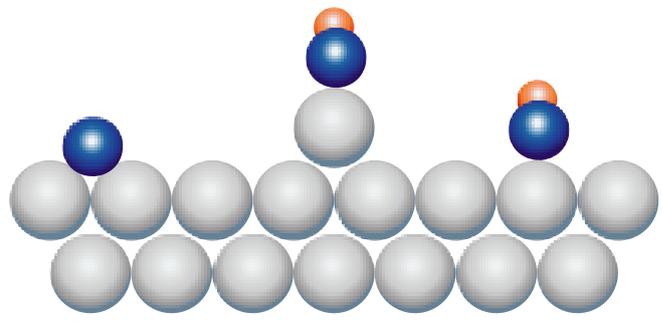
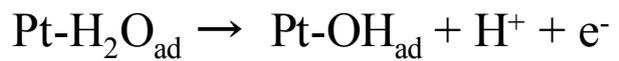
酸化皮膜のない 0.45V から 1.1V に電位をステップさせると、0.8V と同様、主に式 7.3、7.4 の Pt-O 形成反応と同時に、キンクサイトなどの不安定なサイトが優先的に溶解する



At 0.45V



At 0.8V
(initial stage)

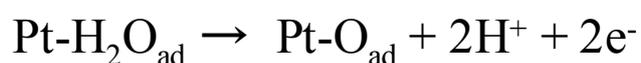
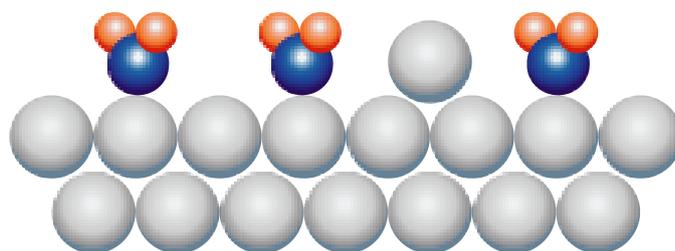


At 0.8V
(later stage)

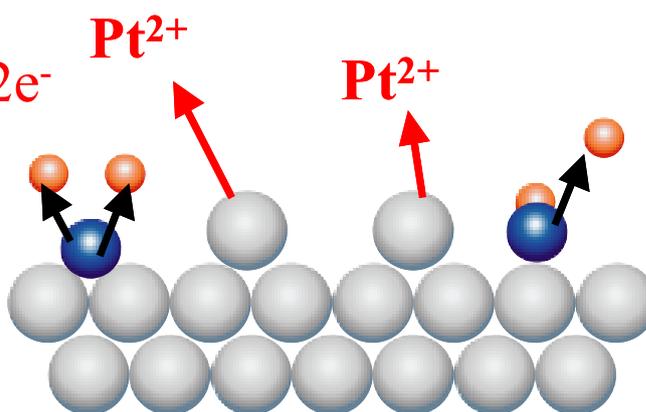
Fig. 7.4 Schematic of Pt dissolution mechanism at 0.8V.



At 0.45V



At 1.1V
(initial stage)



At 1.1V
(later stage)

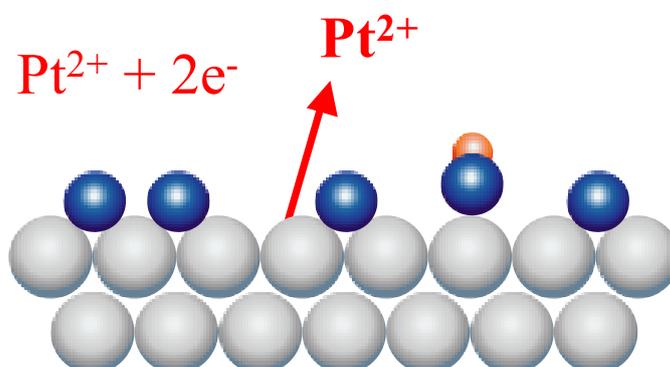
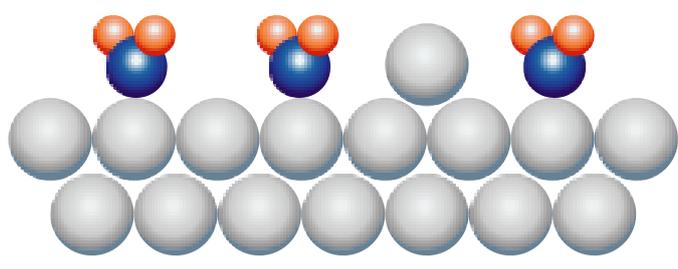
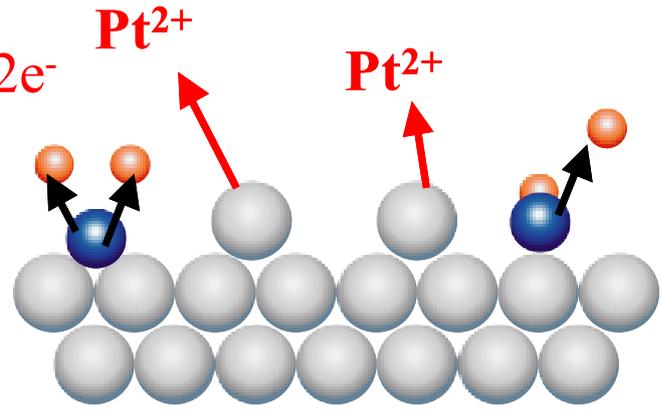
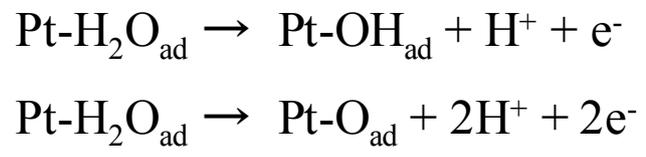


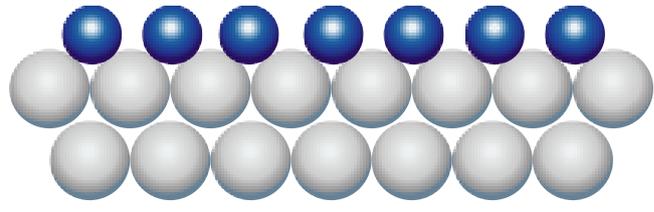
Fig. 7.5 Schematic of Pt dissolution mechanism at 1.1V.



At 0.45V

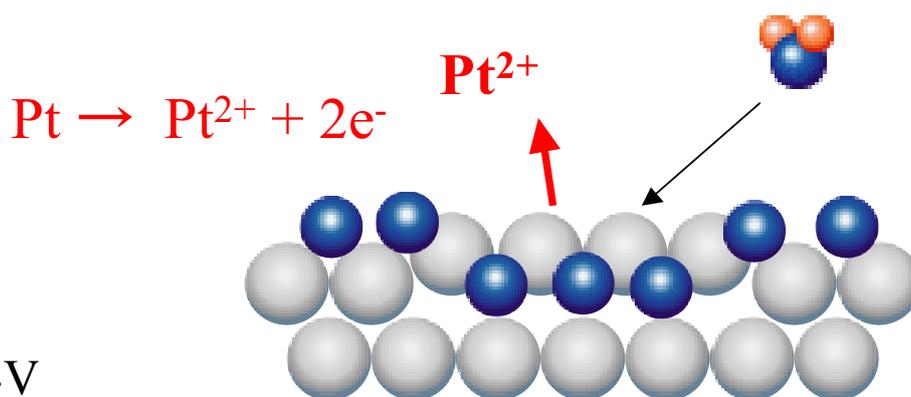


At 1.4V
(initial stage)



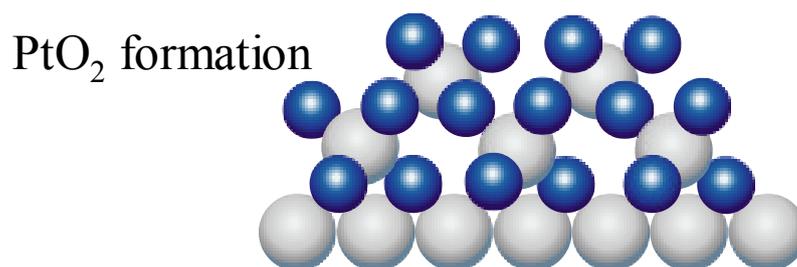
At 1.4V
(initial stage2)

Fig. 7.6 Schematic of Pt dissolution mechanism at 1.4V.



At 1.4V
(initial stage3)

No dissolution



At 1.4V
(later stage)

Fig. 7.6 Schematic of Pt dissolution mechanism at 1.4V.

(initial stage in Fig. 7.5)。一定時間が経過すると、0.8Vと比べPt-O_{ad}の被覆率は増加するが、1ML までは達していないため、その被覆がないサイトから溶解が進行する (later stage in Fig. 7.5)。0.8Vと違い 1.1V では、式 7.5 による溶解反応がキンクサイト以外の比較的安定なサイトからも起こる可能性があり、溶解速度は非常に小さいものの 1.1V に保持される限り溶解反応が進行する。さらにこの電位では、溶解したイオンの白金上へ再析出反応も起こりにくく、これらの要因により、1.1V での定電位下において溶解量が最大となる。

<1.4V 定電位下における溶解機構 in Fig. 7.6>

酸化皮膜のない 0.45V から 1.4V に電位をステップさせると、0.8V、1.1V と同様、主に式 7.3、7.4 の Pt-O 形成反応と同時に、キンクサイトなどの不安定なサイトが優先的に溶解する (initial stage in Fig. 7.6)。Pt-O_{ad} の被覆率が上昇していくと、電位サイクル時と同様に Place-Exchange が進行し、酸素原子が潜り込む (initial stage 2,3 in Fig. 7.6)。しかしこの Place-Exchange による溶解の促進も電位ステップ後数分で終了し、時間が経つにつれ安定な酸化皮膜 PtO₂ が形成し、溶解反応は著しく抑制される (later stage in Fig. 7.6)。

PEFC の作動環境を想定すると、長時間の定電位下において最も問題となってくるのは、PEFC が OCV (開回路電圧) 付近に保持される場合である。この際の白金触媒の電位は約 1.0V であり、Pt-O の被覆率は 1 に達していないため、溶解反応が進行し続けると考えられる。この電位においては白金イオンの再析出反応も起きにくいいため、溶解した白金イオンは高分子膜中へ拡散し、白金バンドを形成すると予想される。そのためこの OCV 付近での白金の溶解を抑制するため、1.0V 以下に保持するなどの触媒の環境の制御が必要となる。

最後に Fig. 4.3.5 で示した上限電位が 1.1V の際に、電位サイクル下よりも繰り返し電位ステップ下の溶解量が格段に大きかったことに関して、提案した溶解機構から考察する。1.1V までの溶解においては Place-Exchange による溶解の寄与が少ないと考えられるため、Pt-O 形成による溶解の抑制が重要になってくる。電位サイクル下の場合には徐々に電位を上げていくため、1.1V に達する頃にはすでに Pt-O の被覆率が大きくなっている。一方で繰り返し電位ステップ下においては、被覆率がほぼ 0 の状態から 1.1V に電位ステップし、直後に溶解がスタートするため、一定時間経過し被覆率が

大きな値を示すまで(ステップから数秒後)溶解は Pt-O によって抑制されない。このように 1.1V に達するまでの Pt-O 被覆挙動の違いにより、電位サイクル下と繰り返し電位ステップ下の溶解量に大きく差が生まれたと考えられる。

以上のように本研究で得られた白金の溶解に関する知見と、これまでに報告されてきた硫酸酸性環境中における白金電極上での酸化・還元反応モデルを基に、電位サイクル下と定電位下における白金の本格的な溶解機構を初めて提案した。この提案した溶解機構を基に、実際の PEFC 使用環境における白金触媒の溶解挙動を考察した。この本研究により明らかにした白金の溶解挙動を考慮して、PEFC のカソード触媒の置かれる環境を制御することにより、白金触媒の劣化を抑制することができる。

しかしこの白金触媒の環境側からの制御にはコストがかかるため、PEFC の低コスト化への重荷になってしまう可能性がある。今後は白金触媒の形態を制御し、現在の触媒と比べ ORR 特性だけでなく劣化特性にも優れた触媒の設計をすることが望まれる。その上で、本研究が明らかにした白金の溶解機構が大きな指針となることを期待している。

7.5 結言

- 白金の酸化・還元機構を考慮した、硫酸酸性溶液中における電位サイクル下および定電位下における白金の溶解機構を初めて提案した。
- 提案した溶解機構から、実際の PEFC 使用環境における白金カソード触媒の溶解挙動は以下のように説明できる。
 - 負荷変動による電位サイクル下において、主に不安定なサイトにある原子(微粒子表面に多く存在)が優先的に溶解する。溶解したイオンはより大きな粒子上に析出すると考えられ、溶解量としては非常に微量であるが、微粒子の溶解が優先的に起こるため著しい ECA の減少を引き起こす。
 - PEFC の起動時には、燃料の導入時に観察される 1.5V までの電位の上昇により、白金は急激に溶解し、その後定常運転に入ると電位が低下するため PtO₂ の還元溶解が起こる。そのため ON-OFF サイクルにより白金の溶解量が著しく増大し劣化する。特に 1.0V 以上では析出反応が起きにくいいため、溶解したイオンの多くは白金バンド形成を促進させると考えられる。
 - PEFC が OCV 付近に保持される場合、白金は Pt-O の被覆率が 1 に達していないため、白金の溶解反応は抑制されずある程度の速度で進行する。

<参考文献>

1. H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6293 (2009).
2. M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4310 (2007).
3. M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Matsui, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, **25**, 1897 (2009).
4. M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2750 (2008).
5. A. Sun, J. Franc, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B260 (2006).
6. T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood, *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **71**, 298 (1975).
7. B. E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, **49**, 331 (1995).
8. G. Jerkiewicz, in *Interfacial Electrochemistry*, p. 559, Marcel Dekker, New York, 1999.
9. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y. S. Park, *Electrochim. Acta*, **49**, 1451 (2004).
10. Z. Nagy, H. You, *Electrochim. Acta*, **47**, 3037 (2002).
11. Z. Gu, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9877 (2007).
12. Z. Gu, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17388 (2007).
13. M. Wakisaka, S. Asizawa, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 4184 (2010).
14. 松本匡史, 宮崎孝, 今井英人, 第 50 回電池討論会, 2F13, 2009 年 12 月.
15. K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, N. Furuya, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8(1)**, 515 (1990).
16. S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **54**, 455 (2008).
17. R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1523 (2003).
18. K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 157 (1973).
19. M. Pourbaix, *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.

第8章

総括

第 8 章 総括

地球温暖化やエネルギー問題への関心の高まりから、低炭素社会の実現が重要視され、そのために家庭用燃料電池や燃料電池自動車(FCV)などの動力源として期待される、固体高分子形燃料電池(PEFC)に注目が集まっている。しかし PEFC の本格普及に向けて多くの課題が残されているが、特にカソード触媒として使用される白金と、アノード触媒として使用される白金ルテニウムにおけるルテニウムの溶解劣化が深刻な問題となっている。PEFC の高耐久化の観点から、この白金とルテニウムの溶解の抑制は不可欠であり、その抑制には白金とルテニウムの溶解機構を解明することが必要である。

そこで本研究では PEFC 模擬環境中である硫酸酸性溶液中において、白金とルテニウムの溶解に関する基礎研究を行い、白金およびルテニウムの溶解機構の検討を行った。以下に本研究で得られた結果を総括する。

第 1 章「緒論」では、地球温暖化やエネルギー問題の解決法としての PEFC の重要性とその課題に関して述べ、特に触媒の劣化に関する研究を概観した。その上で PEFC の高耐久化の観点から、白金とルテニウムの溶解劣化を抑制することが重要であり、そのために白金およびルテニウムの溶解機構の解明の必要性を示した。また、本論文の目的と構成を示した。

第 2 章「硫酸酸性環境における白金の電気化学的挙動」では、電気化学水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)を用いた白金の電気化学測定を行い、白金の電気化学挙動を検討した。EQCM を用いた白金のサイクリックボルタンメトリー(CV)から、水素の吸脱着領域(0.0–0.4V)では主に水の吸着、二重層領域(0.4–0.6V)では主に硫酸、もしくは硫酸水素イオンの吸着、白金の酸化・還元領域(0.6V 以上)では PtO もしくは Pt-O_{ad}(Pt-O とする)の形成と還元起因する白金電極の質量の変動が起こることを示した。同じく EQCM を用いた定電位分極測定から、Pt-O の形成はそのほとんどが分極直後に起こり、数分でその成長が抑制されることを示した。その被覆率は保持電位に依存し、電位が上昇するにつれて増加した。さらに PEFC で想定される最も高い電位(約 1.5V)においても、Pt-O が 1–2 原子層(ML)程度しか形成しないことを明らかにした。また ICP-MS を用いて、電位サイクル下、定電位下における白金の溶解を検出することに初めて成功し、白金の酸化の主反応は Pt-O の形成反応であるが、この酸化過

程において一部の白金が溶解することを示した。このことから PEFC の白金触媒の劣化(オストワルド成長による白金粒径の増大や白金バンドの形成)が、白金の溶解に起因することを初めて明らかにした。また電位サイクルにより白金の溶解が促進することを明らかにした。

第 3 章「硫酸酸性環境におけるルテニウムの電気化学的挙動と溶解」では、EQCM を用いて PEFC のアノード触媒として使われるルテニウムの電気化学的挙動を解析するとともに、ICP-MS によりルテニウムの電位サイクル下での溶解を検討した。EQCM を用いた CV、定電位分極測定から、 $-0.1\text{--}0.2\text{V}$ において吸着水素の脱離と同時に水の吸着、 $0.2\text{--}0.5\text{V}$ において主に Ru-OH、Ru-O の形成反応、 0.5V より貴な領域ではさらに高次の酸化皮膜 (Ru_2O_3 、 RuO_2) の形成による質量の変動が起こることを示した。また ICP-MS を用いた電位サイクル下でのルテニウムの溶解試験から、ルテニウムの急激な溶解が、 0.5V 以上の電位における Ru_2O_3 、 RuO_2 の形成反応と同時に起こり、その溶解が電位サイクルによって促進されることを示した。またルテニウムの浸漬試験から、ルテニウムの浸漬電位がアノード触媒の使用電位 0.0V から約 1 時間程度で 0.8V 付近まで上昇し、その際に酸化皮膜の形成と同時にルテニウムの溶解が起こることを示した。この結果より、ON-OFF サイクルにおけるルテニウムの溶解に起因する PEFC のアノード触媒の劣化機構を、初めて提案した。

第 4 章「硫酸酸性環境における白金の溶解に及ぼす環境因子の影響」では、電位サイクル下、定電位下、吸着アニオン存在下における白金の溶解試験を行い、白金の溶解に及ぼす環境因子の影響を検討した。電位サイクル下での溶解試験から、白金の溶解が $0.6\text{--}0.8\text{V}$ から開始し、上限電位が上昇するにつれ白金の溶解量が増加することを示し、白金の酸化・還元が起こる領域での電位サイクルにより、白金の溶解が促進されることを明らかにした。また CV の電位走査速度が小さくなるにつれて 1 サイクルあたりの白金の溶解量は増加するが、同じ時間内においてはサイクル数が多くなるにつれてサイクル全体の溶解量が増加することを示した。24 時間の定電位分極における白金の溶解試験から、白金の溶解量は保持電位が上昇するにつれて増加し、 1.1V で最大値を示した。また 1.1V よりも貴な電位では白金の溶解は著しく抑制され、その溶解の抑制が 1ML 以上の安定な Pt-O の形成に起因することを明らかにした。そして定電位下における白金の溶解は大部分がその初期過程で起こっており、白金の酸化反応である Pt-O 形成と同時に白金の溶解が起こることを示した。吸着アニオン存在下で

の溶解試験から、硫酸イオン、硫酸水素イオン、塩化物イオンは白金に吸着することにより白金の酸化反応を抑制することを示した。そのため硫酸イオン、硫酸水素イオンの濃度が上昇するにつれて、白金の溶解は抑制されたが、一方で吸着した塩化物イオンの一部が塩化物錯体を形成して溶解するため、塩化物イオン濃度が 10^{-4}M を超えると白金の溶解が促進することを明らかにした。

第 5 章「チャンネルフロー二重電極法による電位サイクル下での白金の溶解の検討」では、チャンネルフロー二重電極法 (CFDE) と電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を併用して、電位サイクル下において白金が溶解する電位範囲を初めて明らかにした。アノード方向の電位走査では、 0.6V 以上の電位範囲において溶解反応が進行し、電位が上昇するにつれて溶解量も増加することを示した。この結果から、定電位分極下での白金溶解と異なり、 1ML 以上の Pt-O 形成が起こっても白金の溶解反応が抑制されないことを明らかにした。またカソード走査側では、 1.4V 以上まで電位が上昇すると PtO_2 が形成し、その還元反応が起こる $1.2\text{--}0.6\text{V}$ において一部が還元溶解することを示した。

第 6 章「電気化学活性面積の変化と溶解の関係」では、白金微粒子を含む電極を用いた電位サイクル試験により電気化学活性面積 (ECA) の減少と白金の溶解量の関係を検討した。その結果、白金微粒子を含む電極の ECA は電位サイクルによって大きく減少し、その減少が白金の微粒子の消失に起因することを FE-SEM により示した。また、電位範囲が $0.0\text{--}1.0\text{V}$ と $0.0\text{--}1.4\text{V}$ の電位サイクル試験において ECA の減少量には差がないが、白金の溶解量は後者が著しく多いことから、白金粒子の溶解電位は粒径に依存する可能性があることを示した。すなわち、 1.0V 以下で白金微粒子が溶解することにより ECA の減少を引き起こし、 1.0V 以上では表面積変化に影響の小さい比較的大きな粒子からの溶解が始まることにより溶解量の急激な増加が観察されたと考えられる。

第 7 章「硫酸酸性環境中における白金の溶解機構」では、本研究で得られた白金の溶解に関する知見と、これまでに報告されてきた硫酸酸性環境中における白金電極上での酸化・還元反応モデルを基に、電位サイクル下と定電位下における白金の本格的な溶解機構を初めて提案した。この提案した溶解機構を基に、実際の PEFC 使用環境における白金触媒の溶解挙動を考察した。

第 8 章「総括」では、本研究で得られた結果の総括を行った。

謝辞

6年間の研究生活において、研究の構想から実験の取り組み方、そして結果の解析に至るまで、常に懇切丁寧なご指導を賜りました西方篤准教授に心より感謝申し上げます。先生には常日頃から学問的な内容だけでなく、研究に対する姿勢などたくさんの御教示をいただきました。学生のことを1番に考えてくださる先生の暖かいご指導のおかげで博士論文をまとめることができました。また研究室に入る際の念願であった燃料電池という魅力あるテーマを与えていただき、本当に充実した6年間になりました。本当に博士課程に進んで良かったと思っています。先生のご指導を忘れず、信頼される研究者になれるようこれから精進していきます。

機会あるたびに平常の討論、議論を始め、多くのご指導をいただきました、水流徹教授に心より感謝申し上げます。先生には、常日頃の議論、研究の進め方など数多くの面でご指導をいただきました。先生のご指摘は常に鋭く、いつも新たな視点を切り開いて下さいました。私は研究室での発表会に限らず、学会等でもこのような鋭いご指摘をされていた水流先生に憧れていました。水流先生のような鋭い洞察力を持った研究者を目指し努力致します。

機会あるたびに適切なお助言をいただきました沼田博雄助教に感謝申し上げます。また学部3年生の創成実験でのTAとしての活動を通じて、私はものづくりの楽しさや難しさを再認識することができました。沼田先生と苦楽を共にし創成実験に打ち込んだあの半年間を忘れません。

研究室生活の上で、常日頃からお心遣い、お世話下さいました原田裕子事務官に心より感謝致します。特に科研費の書類作成におきまして、懇切丁寧にご指導いただきました。この作業を通じて事務作業の大変さを知り、研究室における原田さんの存在の大きさを知りました。また原田さんには世間知らずの私に社会人としての常識や姿勢をご教示いただきました。本当に感謝致します。

研究方法、討論の仕方、論文のまとめ方などあらゆる面でご指導いただきましたAmar Prasad Yadav博士に心から感謝申し上げます。Yadavさんの研究に対する熱心な姿勢にいつも刺激を受けたおかげで、今の自分があると思っています。

機会あるたびにたくさんのご助言をいただきました丸山俊夫教授に心より感謝致します。丸山先生にはいつも熱力学的視点からのご指摘をいただき、そのたびに熱力学の重要性を感じました。また発表での心構え、特に自分の成果を自信を持って堂々と発表することをご指導していただきました。この心構えを忘れずこれからの発表に臨みたいと思います。

機会あるたびにたくさんのご助言をいただきました河村憲一准教授に心より感謝致します。燃料電池を専門にされる方が少ない材料工学専攻におきまして、河村先生のご指摘は非常に貴重でした。

機会あるたびにたくさんのご助言をいただきました須佐匡裕教授に心より感謝致します。特に専門でない方々へ発表する際のさまざまな工夫をご教授いただき、非常に勉強になりました。

FE-SEM 観察の際にご指導いただきました竹山雅夫准教授、高田尚記助教に心より感謝致します。竹山先生には同じ野球経験者ということもあり、機会あるたびに叱咤激励していただきました。

研究室生活を送る中で、柳沼基博士、堤祐介博士、小林正人博士、小松篤史博士には研究のみならず、生活面からもご指導いただきました。心から御礼申し上げます。特に小林博士とは本当に長い研究室生活を共にし、たくさん思い出が残っています。中でも2人でバッテリーを組み、戦ったソフトボール大会を忘れません。

6年間一緒に研究室生活を送ってきた、かけがえのない同期の京良彦氏に心より感謝致します。博学な京氏にいつも刺激を受け、モチベーションを高く保つことができました。夜遅くまで2人で勉強・実験・議論した日々を忘れません。

燃料電池班・白金グループの馬場智氏、星芳直氏、岡安高良氏、Buddha Ratna Shrestha 氏に感謝申し上げます。特に星氏とは学会等2人でたくさん体験をし、その度にお世話になりました。また岡安氏にはいつも私の無茶な実験の要求に応えていただき、本当に感謝しています。

分析支援センター大岡山の戸谷友宏氏、松尾洋氏、時盛ひとみ氏、大塚洋子氏には ICP 発光・質量分析の際にご指導をいただきました。また鈴木優一氏には XRD の際にご指導をいただきました。飯山孝志氏には EPMA の際にご指導いただきました。いつもギリギリに予約するマナーの悪いユーザーでしたが、皆様にはいつでも親切に対応していただき本当に感謝しています。また飯山氏には雑談に付き合ってください、博士論文研究で疲れていた私を癒してくださいました。心より感謝致します。

水流・西方研究室の皆様、先輩方には言葉で表せないくらいお世話になりました。心から感謝申し上げます。いい加減な私でしたが、皆様のサポートのおかげで、無事に博士論文をまとめることができました。また皆様が研究室を常に明るい雰囲気してくれたおかげで、非常に楽しい 6 年を過ごすことができました。特に隣の席であった藤城泰志氏、秋山高晴氏には本当にお世話になりました。そして製本作業等を手伝っていただきました伊藤将宏氏には、いつも自分のわがままに付き合ってもらいました。本当に感謝しています。

私の大学生活の大半を共に過ごした硬式野球部の仲間、よかばってんの永尾夫妻、大岡山の定食屋さんの方々など、この 6 年間にたくさんの方々を支えられてきました。すべての方々に感謝申し上げます。

最後に盛岡より温かく見守ってくれた父、母、妹、2 人の祖母、亡くなった 2 人の祖父に心から感謝します。

平成 22 年 9 月
東京工業大学 大学院理工学研究科
材料工学専攻 水流・西方研究室

Handwritten signature in black ink on a light background. The characters are '菅原 優' (Sugawara Takanori).