

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	自動車用固体高分子形燃料電池の電解質膜劣化現象と白金表面における過酸化水素生成挙動に関する研究
Title(English)	A study on electrolyte membrane degradation phenomena and the behavior of hydrogen peroxide formation on pt for automotive polymer electrolyte fuel cells
著者(和文)	大間敦史
Author(English)	
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7951号, 授与年月日:2010年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡崎 健,伏信 一慶
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7951号, Conferred date:2010/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:.
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

東京工業大学 平成 21 年度 学位論文

自動車用固体高分子形燃料電池の電解質膜劣化現象と
白金表面における過酸化水素生成挙動に関する研究

(A Study on Electrolyte Membrane Degradation Phenomena and the Behavior of Hydrogen
Peroxide Formation on Pt for Automotive Polymer Electrolyte Fuel Cells)

指導教員

岡崎 健 教授

伏信 一慶 准教授

理工学研究科

機械制御システム専攻

07D51131

大間 敦史

目次

第1章 緒論

1.1 研究の背景

- 1.1.1 水素エネルギー社会と燃料電池 … 1
- 1.1.2 燃料電池の原理と特徴 … 5
- 1.1.3 固体高分子形燃料電池 (PEFC) の構造と発電性能 … 8
- 1.1.4 燃料電池自動車 (FCV) の普及シナリオと主要課題 … 11

1.2 本研究の目的

… 16

参考文献

第2章 開回路電圧(OCV)保持試験における電解質膜の劣化解析

2.1 電解質膜内部における白金バンドの形成機構と電解質膜の劣化挙動

- 2.1.1 緒言 … 18
- 2.1.2 実験方法 … 19
- 2.1.3 結果および考察 … 20
- 2.1.4 結論 … 29

参考文献

2.2 白金バンドの形成と電解質膜の劣化現象に関する詳細解析

- 2.2.1 緒言 … 31
- 2.2.2 実験方法 … 31
- 2.2.3 結果および考察 … 33
- 2.2.4 結論 … 48

参考文献

第3章 白金表面における酸素還元反応(ORR)の理論的解析

3.1 計算手法と原理

- 3.1.1 DFT(Density Functional Theory)の概要 … 50
- 3.1.2 UBI-QEP 法の概要 … 76

参考文献

3.2 白金(111)表面における ORR 機構と過酸化水素生成挙動の理論的解析

- 3.2.1 緒言 … 91
- 3.2.2 計算方法 … 94
- 3.2.3 結果および考察 … 96
- 3.2.4 結論 … 112

参考文献

第4章 白金表面における酸素還元反応(ORR)の実験的解析

4.1 回転リングディスク電極(RRDE)の原理と測定手法

- 4.1.1 RRDE の概要 … 116
- 4.1.2 RRDE の原理 … 116
- 4.1.3 測定系の構成 … 121
- 4.1.4 測定手法 … 123

参考文献

4.2 白金表面上の Nafion[®]フィルムが ORR と過酸化水素生成に及ぼす影響

- 4.2.1 緒言 … 132
- 4.2.2 実験方法 … 134
- 4.2.3 結果および考察 … 136
- 4.2.4 結論 … 151

参考文献

第5章 結論

- 5.1 研究のまとめ … 155
- 5.2 今後の展望 … 158

謝辞

第1章 緒論

1.1 研究の背景

1.1.1 水素エネルギー社会と燃料電池

21世紀に入り、エネルギー問題が再び世界的に大きな関心を集めている。2度の石油危機が起きた1970年代以来のことである。2008年には、過去最高水準にまで原油価格が高騰した。これに伴い、資源大国であるロシアは、化石燃料を有効な外交手段として使用するようになっている。また、急速な経済発展を続ける中国やインドは、急増するエネルギー需要を賄うために、国を挙げて世界中で資源の囲い込みに奔走している。一方、人間活動に伴う二酸化炭素(CO₂)などの温室効果ガス(GHG: Greenhouse Gas)の排出量が急増を続け、予想を超える速いペースで地球温暖化が進みつつあるとの危機感が世界的に広がっている。図1.1.1に示すように、国連の気候変動に関する政府間パネル(IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change)によれば、21世紀のCO₂排出水準をおよそ500~600 ppm以下とすることで、世界レベルで2000年相当のCO₂排出量に抑えることができると報告している¹。エネルギー自給率がおよそ4%程度の日本では、最大の強みである科学技術の更なる発展を基盤とし、CO₂の削減において世界的にイニシアティブをとっていくべきである。2009年9月22日、鳩山首相はニューヨークの国連本部で開かれた気候変動首脳会合で、GHGを2020年までに1990年比で25%削減するという目標を掲げた。

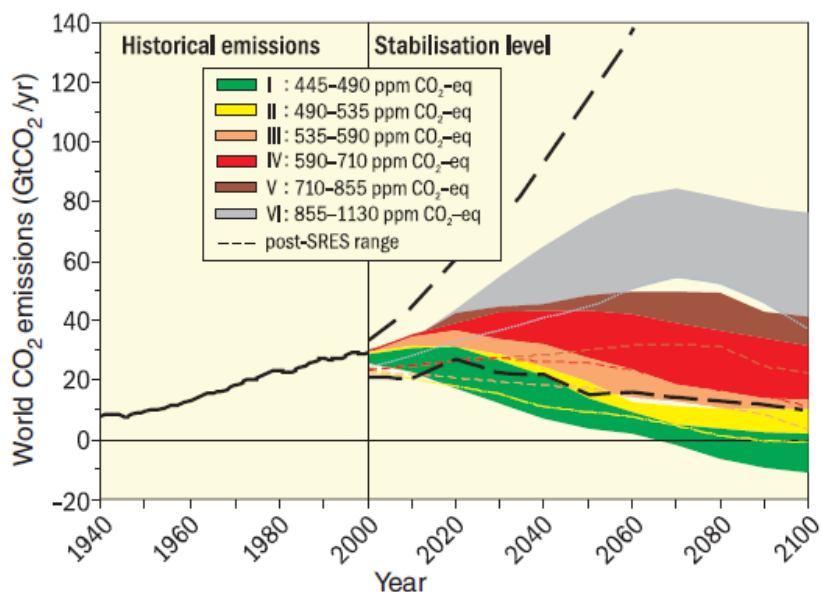


図 1.1.1 世界の CO₂ 排出量の推移(1940-2000)と今後の予測(2000-2100)¹

地球温暖化を防ぐには、化石エネルギー消費の大幅な抑制が不可欠である。世界レベルで見ると、図1.1.2に示すように、一次エネルギー消費の大部分を化石燃料に依存している²。化石燃料の可採埋蔵年数は、図1.1.3に示す通り、石油、天然ガス、石炭のそれぞれに限りがあり、エネルギー需要の増大に恒久的に対応していくことができない²。そこで、化石燃料に依存しないような新たな

なエネルギー供給構造を構築する必要性が出てくる。図 1.1.4 に示すように、水力や原子力を除くと、太陽光発電や風力発電、廃棄物・バイオマス利用などの化石燃料に依存しない再生可能なエネルギーの供給量の割合は非常に低い。これらが一次エネルギーの全供給量に対して有意な割合を占めるようになるまでにはまだ数十年、あるいは数百年単位の時間を要するとみられる。よって、化石燃料から新エネルギー源へ円滑に移行できるような社会的枠組みの構築や、産学一体の研究による技術開発の加速など、国をあげての包括的な取り組みを行うことが重要である。

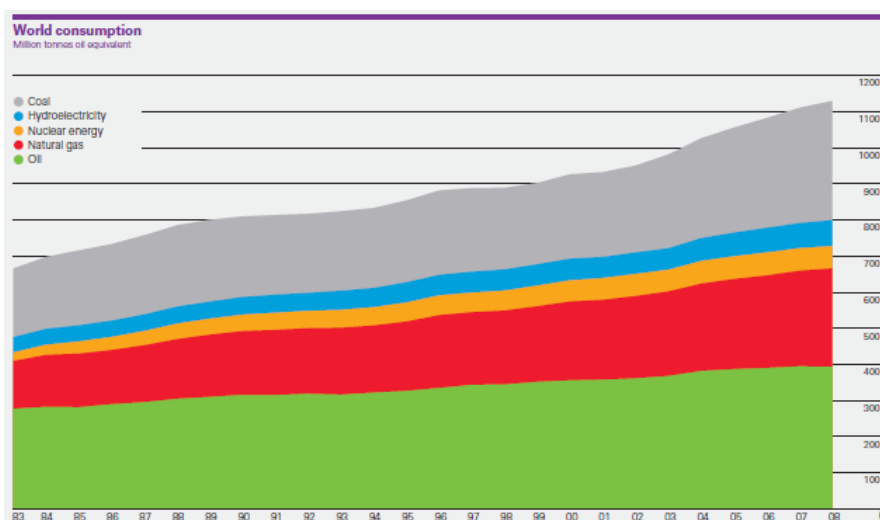


図 1.1.2 世界の一次エネルギー消費の推移²

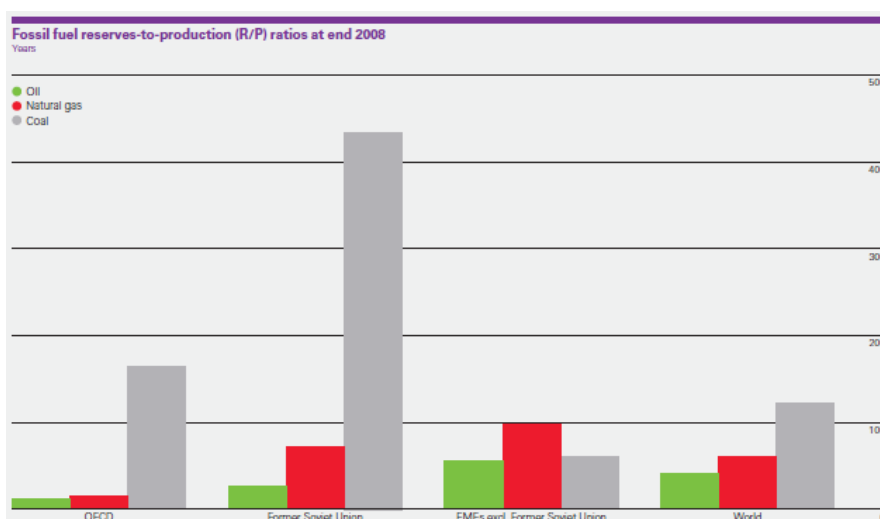


図 1.1.3 化石燃料の埋蔵量と年間生産量の比²

一方、エネルギーの需要側でも化石燃料に依存した構造から徐々に脱却しなければならない。エネルギーの消費形態は電力と燃料に大別される。このうち電力は先に述べた新エネルギーからの変換が容易である。ただし電力は貯蔵が難しいという欠点があるため、燃料としてのエネルギー需要はなくなる。その燃料に関しては石油や天然ガスといった化石燃料を直接消費する形態

が大部分である。そのため化石燃料に依存しない新たな一次・二次エネルギーの消費構造を構築することも必要となる。

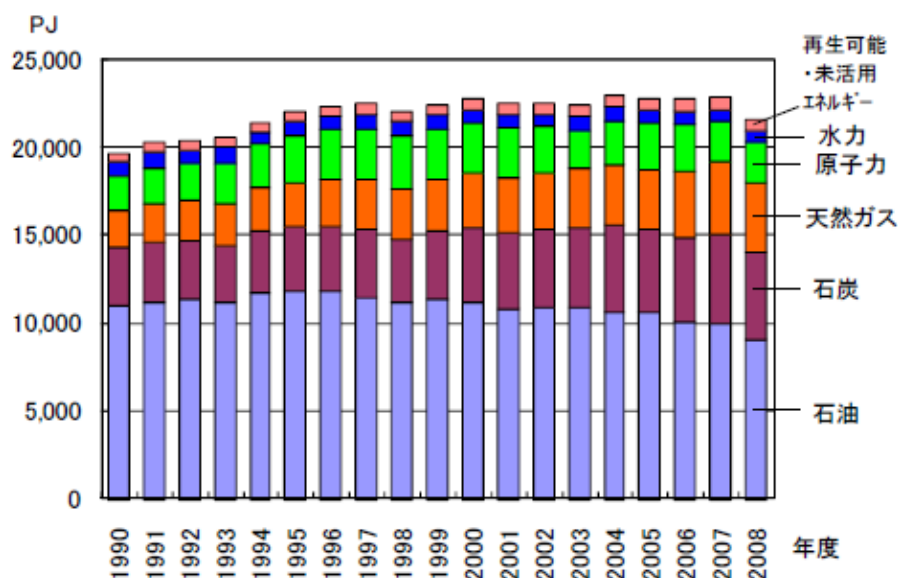


図 1.1.4 日本の一次エネルギー供給の推移³

これらの要求に応えるため、様々な起源のエネルギーを水素に変換して貯蔵・供給し、それを消費する水素エネルギー社会への期待が高まっている。水素は他の炭化水素系の燃料に比べてエクセルギー率が低いため、改質などにより水素を得ることは比較的容易である。また、太陽光エネルギーや風力、水力などの再生可能なエネルギーを用いて、海水の電気分解を行うことでも得られる。大量に捨てられている低温廃熱を有効に利用することも可能となる。更に、消費する際には水しか排出しないため、NO_xやSO_xなどの大気汚染物質の対策が不要という特徴がある。バイオマスをはじめとする自然エネルギーは、一般にエネルギー密度が低いため、収集にコストがかかり貯蔵や輸送にも適していない。そこで収集したエネルギーを水素として貯蔵・輸送することが有効な非化石燃料系エネルギーの供給方法となり得る。このように化石燃料非依存型社会において、需要、供給の両面からみて水素は理想的な燃料である。さらに化石燃料社会からの移行段階の時点で、化石燃料を水素に変換して供給し高効率で消費するという形態を確立することにより、その後の化石燃料非依存型社会へスムーズに移行できる。このように、水素を介したエネルギーの需給構造の構築は、エネルギー問題や地球温暖化問題を長期的に解決していくための手段として極めて有効である。

現在、水素エネルギー社会の構築に向けた第一段階として、化石燃料をはじめとする炭化水素系の一次エネルギーから高効率に水素を製造する技術の研究開発が盛んに行われている。また、鉄鋼業などから生成される副生水素の利用も注目されている。その一方で、水素の消費構造の構築が課題となっている。これまで水素はロケットなどの宇宙産業以外では燃料としてほとんど用いられてこなかった。水素は直接得ることのできない二次エネルギーであり、今までは供給側と需要側

のどちらにとってもわざわざ水素を介する必要性がなかったためである。つまり、水素エネルギー社会を実現するには大量導入可能な水素の消費形態を一から構築しなければならない。図 1.1.5 に部門別の CO₂ 排出量の推移を示す。2007 年度においては、全体の 18.5 %が自動車をはじめとする運輸部門であり、そして運輸部門のうち自動車が約 90 %を占めるため⁴、自動車からの CO₂ 排出量の削減策が不可欠である。削減策としては、自動車本体の技術的対策による高効率化、交通流の円滑化、物流の効率化、公共交通機関の利用促進、更には運転者の意識改革など広範囲に及ぶが、自動車本体の技術的対策が最も重要かつ効果的である。

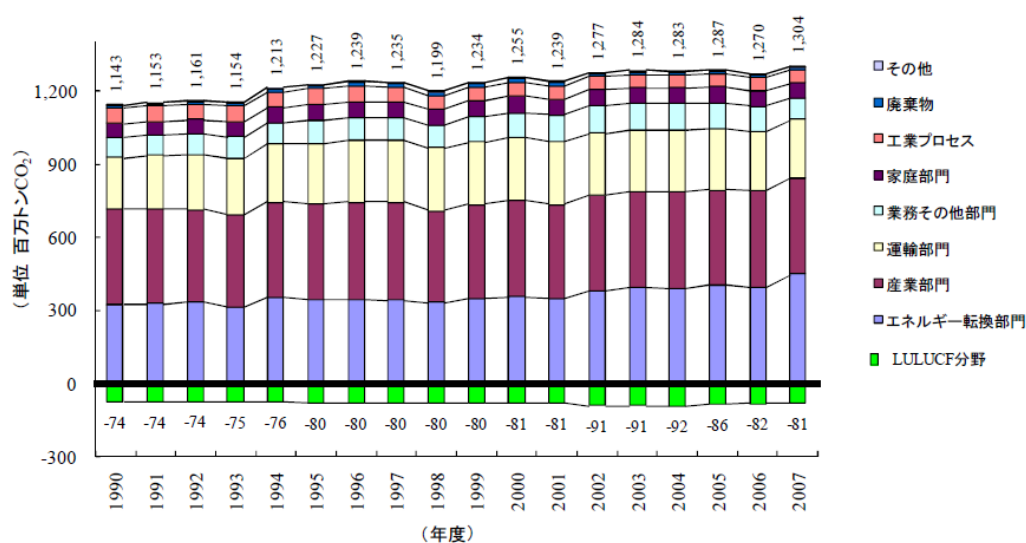


図 1.1.5 日本の部門別 CO₂ 排出量の推移⁴

これまでに、高効率燃焼や摩擦損失低減によるエンジン効率の向上をはじめ、空気抵抗低減、軽量化、変速機の効率向上など、様々な技術改善により自動車走行に伴う燃料消費の効率化が図られてきた。更に、ハイブリッド車(HEV: Hybrid Electric Vehicle)やクリーンディーゼル車などの開発により、自動車効率は著しく向上している。しかしながら、図 1.1.6 に示すように、このような効率改善による排出 CO₂ の削減量よりも自動車需要の増加に伴う CO₂ 排出量の増加が上回るため、21 世紀の CO₂ 排出量は上記自動車技術の適用では不十分である。そこで、先進バイオ燃料を用いた自動車や、燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)の実用化が、地球温暖化対策の観点から高い期待が寄せられている。FCV の普及に際しては、天然ガスなどの化石燃料を改質して得られた水素を用いた場合、二酸化炭素回収・貯蔵技術(CCS: Carbon Capture and Storage)を併用しない限り、CO₂ 排出量の削減に対する貢献が少ない。そこで、水素を生成する手段として、原子力発電により得られたエネルギーや、太陽光エネルギーや風力、水力などの再生可能なエネルギーを活用するための技術開発も不可欠である。

FCV の動力源に適用されている燃料電池は、水素を燃料とする固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)が一般的であり、現在、国内外の一部の自動車会社からリーという形態で限定的な市場に投入されている。自動車用動力源として、これまでの炭化水素系

燃料の消費形態と同様に水素を燃焼させてエネルギーを得る水素内燃機関が開発されている。しかし、内燃機関は燃料の持つ化学エネルギーから熱エネルギーを介して動力を得るため、変換効率はカルノー効率の制限を受けることになる。そこで、水素の高効率な消費形態として、低温でも迅速に起動できる PEFC が注目を集めている。PEFC で得られた電力によりモーターを駆動することで、内燃機関車に代わる新たな駆動システムとして使用することが可能である。さらにこれを 2 次電池と組み合わせることで、ブレーキのエネルギーの回生ばかりでなく負荷の大きさに応じた高効率な運転をするハイブリッドシステムの適用が可能となる。また、燃料電池では電気の他に熱も同時に得られるので、FCV の動力源のみならず、家庭用分散型のエネルギー源として利用するコージェネレーションシステムの構築も可能である。既に、家庭用 PEFC コージェネレーションシステムは、2009 年度より国の補助金制度を受け、世界に先駆け日本国内で本格的な販売を開始した。

以上より、地球温暖化防止とエネルギー安全保障の観点から、水素エネルギーの導入が望ましい。水素エネルギー社会の実現に向けては、水素の製造技術、輸送技術、貯蔵技術、利用技術それぞれの課題を解決する必要がある。特に、水素利用技術の確立が短期的課題として重要であり、その中心となる燃料電池は、後述するように様々な課題が残されている。

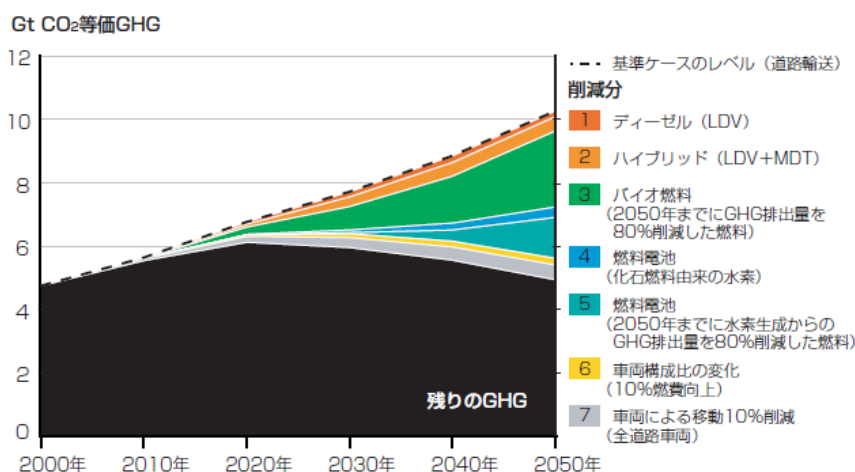


図 1.1.6 自動車技術の組み合わせにより基準ケースに対して CO₂ 排出量を削減できる可能性⁵

1.1.2 燃料電池の原理と特徴

燃料電池は、燃料の持つ化学エネルギーを電気化学反応により直接電気エネルギーに変換する装置である。電池には様々な種類があるが、一次電池、二次電池、燃料電池に大別される。この中で還元剤、酸化剤、副生成物が共に電池内に存在する一次電池及および二次電池に対し、燃料電池では外部から燃料を供給し、生成物は外部に排出する。このため、燃料を供給し続ける限り、原理的には永久に発電させることが可能である。燃料電池は、酸化反応と還元反応をそれぞれ担う電極(アノード、カソード)、および二つの電極間のイオンと電子の流れをそれぞれ担う、電解質と電子伝導体の四つで構成される。

例として、PEFC の作動原理を図 1.1.7 に示す。燃料となる H₂ がアノード側に供給され、電極触

媒上において式(1.1.1)のように解離吸着する.

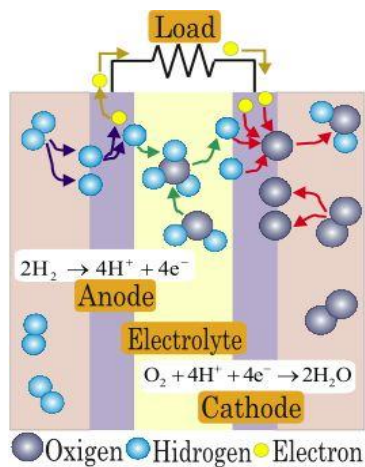


図 1.1.7 PEFC の作動原理



H^+ は電解質中の H_2O 分子と配位結合を繰り返しながら電解質中を移動しカソード側に到達する。 e^- は外部回路を通過して同じくカソード側に到達する。これらがカソード電極触媒上に吸着した O_2 と式(1.1.2)のように反応し, H_2O が生成する.



全反応としては, 式(1.1.3)で表わされる.



式(1.1.3)の反応の標準生成エンタルピーは $\Delta H^\circ = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (HHV)であり, エントロピー変化は $\Delta S^\circ = -163.3 \text{ J (mol}\cdot\text{K)}^{-1}$ である. 従って, 可逆的に外部に取り出すことが可能な Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG° は,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -237.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (HHV)} \quad (1.1.4)$$

となる. よって, このときの理論発電効率 ε_E は,

$$\varepsilon_E = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = 83 \text{ \% (HHV)} \quad (1.1.5)$$

と計算され、熱機関におけるカルノー効率よりも高いことがわかる。このような高い理論発電効率が、燃料電池の実用化に期待が寄せられる一つの要因である。

アノードとカソードの両電極間における理論上の電位差(理論起電力) E° は、次式で表わされる。

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad \square \quad (1.1.6)$$

ここで、 n は移動電子数、 F はファラデー定数(96485 C mol⁻¹)である。式(1.1.1)および式(1.1.2)に記載されているように、反応電子数 $n = 2$ とすると、PEFC の標準起電力 E° は 1.229 V である。

燃料電池は使用する電解質によって、アルカリ形燃料電池(AFC: Alkaline Fuel Cell)、熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell)、固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)、りん酸形燃料電池(PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell)、固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)に分類される。表 1.1.1 に、各種燃料電池の比較を示す⁶。

AFC は作動温度が低く、エネルギー変換効率が高い。しかし、アルカリ水溶液が CO₂ を吸収して炭酸イオンが発生し、性能が低下するといった問題がある。そのため、CO₂ を含む化石燃料系の改質ガスをそのまま用いることができず、現在では酸化剤に純酸素が使用される宇宙船や潜水艦以外の用途は見当たらない。しかし、電極触媒に白金よりも安価な鉄やニッケルなど汎用な金属を使用することができることから、潜在的に安価な燃料電池システムが構築されるため、今後発展する可能性がある。

MCFC は火力発電に代わる高効率発電に期待されており、MW 級が試験中である。高温で作動するため電極反応が円滑に進み、白金のような高価な触媒が不要であり高温の排ガスを有効に利用できるため、総合エネルギー効率が高く、炭化水素燃料や CO など多様な燃料を用いることもできるといった特徴がある。一方で、高温で融解している炭酸熔融塩は腐食性が強く、これと接触している電極材料の劣化など信頼性向上への課題も多い。

SOFC も MCFC と同様に高温で作動するため高価な触媒を必要とせず、最も高い総合エネルギー効率が期待できる。そのため、当初は数百 MW から GW 級の火力代替発電に適用することが考えられていた。しかし、高温作動であるため材料に要求される特性は厳しく、膨大な点数の部品の品質管理、起動時間の長さ、建設コストの高さなどから、数百 kW から数 MW 級の分散電源で廃熱を有効利用しながら総合エネルギー効率 70 - 80 %を狙う考え方に変わってきた。近年では、家庭用コージェネレーションシステムとして、1 kW 級の SOFC システムの開発も行われている。

PAFC は AFC に次いで登場した燃料電池であり、種々の燃料電池の中で研究開発が最も進み、性能や耐久性は実用化段階に到達している。これまでに、ビルやマンションなどのコージェネレーションシステムとして 200 kW 級や、高効率の分散型電源として 11 MW 級の PAFC システムが市場導

入されてきた。AFC と異なり電解質である濃りん酸は CO₂ との反応が起こらず、空気を直接利用できる。しかし、りん酸による腐食があるために安価な金属を構成材料として用いることができない。また、触媒にも高価な白金や白金合金を使用しており、コスト低減が課題である。

PEFC はプロトン伝導性の高い高分子膜(プロトン交換膜, PEM: Proton Exchange Membrane)を電解質に用い、常温から 100 °C 付近で作動するため起動時間が短い。また、電解質の飛散がなく、薄膜化も可能であり、触媒、電解質、空孔からなる電極触媒層を形成して触媒表面積を大きくすることができるため、高い出力密度が得られ、小型軽量化が可能である。固体材料で構成されるため、振動に強く、組立てが容易という特徴もある。このようなことから、PEFC は自動車用動力源として最適であり、現在、日本、北米、欧州を中心に自動車用 PEFC 並びに PEFC を搭載した FCV の実用化に向けた研究開発が活発に進められており、前述のように、既に一部の自動車メーカーがリースによる少量市場投入を行っている。しかし、本格普及に向けては水素供給ステーションの整備などのインフラ面での課題と、PEFC 本体およびその周辺機器にも、性能・耐久性・コストに関する課題が多い。

表 1.1.1 燃料電池の比較⁶

	アルカリ形 (AFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)	りん酸形 (PAFC)	固体高分子形 (PEFC)
電解質	KOH 溶液	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	r.t.-240°C	600-700°C	700-1000°C	160-220°C	r.t.-100°C
電極触媒	Pt, Ag, Ni	不要	不要	Pt	Pt
イオン伝導種	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺	H ⁺
発電効率	50-60%	45-60%	50-65%	35-50%	35-50%

1.1.3 固体高分子形燃料電池(PEFC)の構造と発電性能

1.1.3.1 構造

PEFC の基本構造は、高分子電解質膜の両面に電極である触媒層が塗布された部材(触媒塗布膜, CCM: Catalyst-coated Membrane)が 2 枚のガス拡散層(GDL: Gas Diffusion Layer)によって挟持された膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)と、その両側に隣接するガス供給流路を有するセパレータ(またはバイポーラプレート)からなる。これを単セルという。単セルを直列方向に積層した構造体をスタックという。図 1.1.8 に PEFC スタックの構造を、図 1.1.9 に MEA の断面構造を、それぞれ示す。

電解質膜は、プロトン伝導性や機械的・化学的耐久性、ガスバリア性などの機能が必要である。特に、PEFC システムを簡素化するためには、低湿度条件において高いプロトン伝導性が要求される。また、高出力密度を図る上では水の輸送性も重要な設計因子となることが知られている。触媒

層において、アノードでは式(1.1.1)の水素酸化反応 (HOR: Hydrogen Oxidation Reaction), カソードでは式(1.1.2)の酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) がそれぞれ円滑に進行しなくてはならず, できる限り触媒 (白金) 表面積が大きく, 触媒に対して電子, 反応物質, 生成物質の経路が確保されていることが重要である. そのため, 電子伝導性の高い高比表面積カーボン粒子を触媒担体としその表面に触媒微粒子を高分散担持した触媒担持カーボンと, プロトン伝導を確保するための電解質 (アイオノマー, ionomer), および反応ガスや生成水の流通を確保するための空孔からなる多孔質構造となっている. GDL は, 一般的に, カーボンペーパーをポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で撥水処理した基材に, カーボン粒子と PTFE を混合したマイクロ孔を有する多孔質層 (MPL: Micro Porous Layer) を塗布した構造を有する. 電子伝導性や熱伝導性, 反応ガスや生成水の円滑な輸送性などが必要である. セパレータは, 集電体, ガス供給体, 燃料と酸化剤の分離などの主要機能が求められる. 一般的に, カーボンや金属材料を用いて製造され, 集電機能を有するリブとガス配流機能を有する流路が形成されている. また, スタックを構成する上では, 冷媒に円滑に熱を輸送するための高い熱伝導性や, 単セル内部およびスタックのセル間における反応ガスの配流均一化などの因子が重要である.

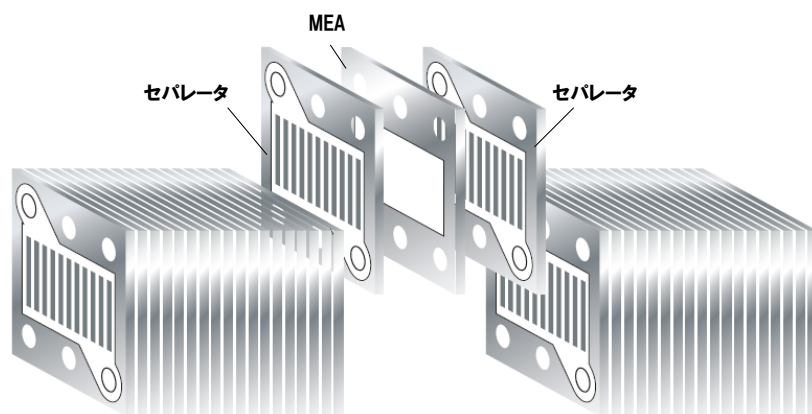


図 1.1.8 PEMFC スタック構造

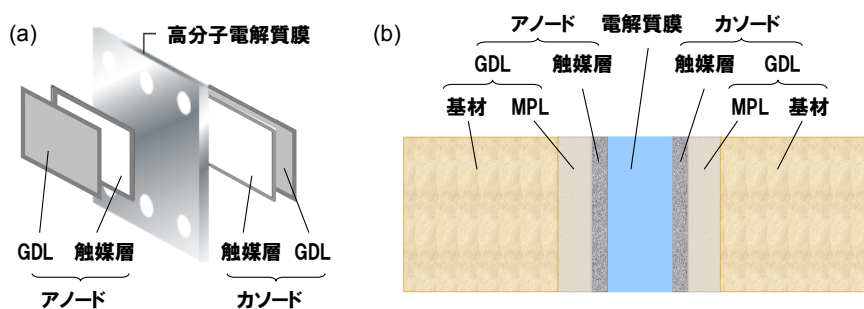


図 1.1.9 膜電極接合体 (MEA) (a) MEA 構造, (b) MEA 断面詳細

1.1.3.2 発電性能

PEFC の発電性能は, 図 1.1.10 に示すような電流-電圧 (I-V) 曲線で表わされる. 実際のセル電

圧は、いくつかの電圧低下要因により理論起電力にはならず、電流を大きくするほど電圧は低下する。電気化学反応を平衡状態からずらして、ある速度(電流)で進行させるとき、反応の活性化エネルギーはその速度に見合うように低下させる必要が生じる。電気化学反応の活性化エネルギーは電極電位によって変化するので、電極電位は平衡電位からずれる。このように、電極電位が変化する現象または変化させることを分極(polarization)と呼び、そのときの平衡電位からの電位のずれを過電圧(overpotential)という。

電圧低下要因を大別すると、オーム損失(Ohmic loss, IR loss)、活性化過電圧(activation overpotential)、濃度過電圧(concentration overpotential)の3つに分類される。オーム損失とは、高分子膜内のプロトンの輸送抵抗や、GDL やセパレータの電子抵抗およびそれらの接触抵抗などをさす。活性化過電圧とは、電極反応を起こすために必要な駆動力、すなわち活性化エネルギーによる損失である。アノードにおける HOR は、白金触媒上では非常に速いために、活性化過電圧は殆ど無視できる。ただし、燃料中に一酸化炭素(CO)が混入するような場合は CO が白金表面に吸着し著しく触媒能を低下させ、活性化過電圧の上昇を引き起こす。一方、カソードにおける ORR は白金触媒上でも遅く、大きな活性化過電圧を示す。電圧損失のうちもっとも大きな損失が、このカソードにおける ORR の活性化過電圧である。すなわち、PEFC の高性能化のためには、ORR の活性化過電圧の低減が必須である。また、電気化学反応の進行により電極表面への反応物質の供給に遅れが生じた場合、電極表面における反応物質の濃度は低下する。電気化学反応の速度も他の化学反応と同様に反応物質の濃度に依存するため、反応物質の濃度低下は反応速度の低下をもたらす。従って、反応物質濃度が低下してもある反応速度に保つためには、更に活性化エネルギーを下げる必要があり、その結果、電極電位が変化する。このときの過電圧を濃度過電圧という。濃度過電圧には、GDL のガス拡散性や排水性、触媒層のガス輸送性、高分子電解質膜の水輸送性などが影響する。GDL の排水性が悪いと、特に高電流密度領域でカソードに生成した水が GDL に蓄積し(フラッディング, flooding)、反応ガスの拡散が阻害され濃度過電圧が上昇する現象が見られる。

電圧低下要因はこれらの他に、特に低電流領域で影響の大きい燃料のクロスオーバー(crossover)や電極間の電子的短絡がある。

上記の各種電圧低下要因と、PEFC を構成する部材の性能の関係を整理し、表 1.1.2 に示す。

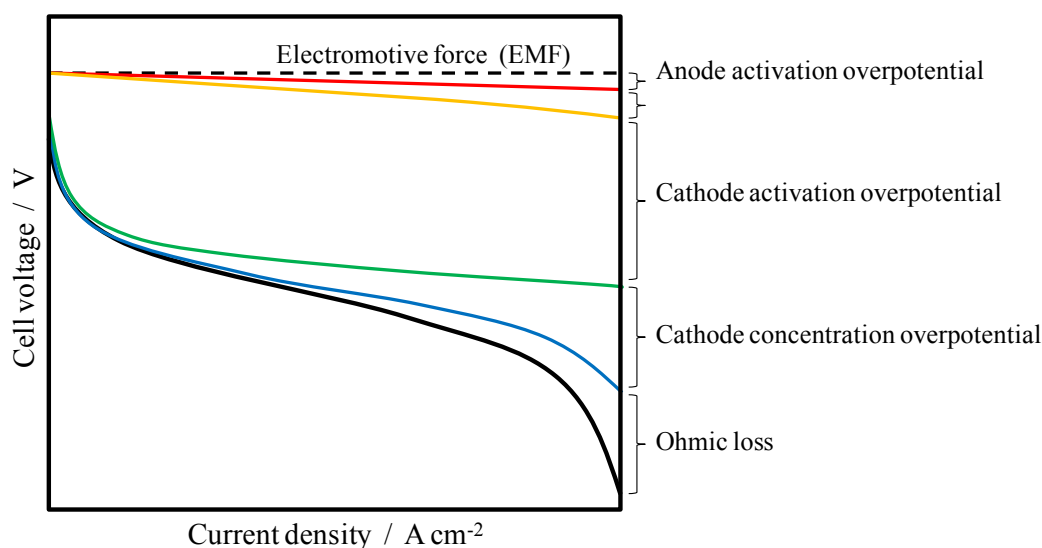


図 1.1.10 PEFC の I-V 曲線と電圧低下因子

表 1.1.2 電圧低下要因と影響因子

電圧低下要因		インパクト		主な影響因子
		低電流密度領域	高電流密度領域	
アノード	活性化過電圧	小	小	触媒の HOR 活性 触媒の有効表面積
	濃度過電圧	小	小	GDL の水素拡散性 触媒層の水素輸送性
カソード	活性化過電圧	大	大	触媒の ORR 活性 触媒の有効表面積
	濃度過電圧	小	大	GDL の酸素拡散性 触媒層の酸素輸送性
オーム損失		小	中	電解質膜のプロトン・水輸送性 電子伝導体の接触抵抗
クロスオーバー 電子的短絡		小	小	電解質膜のガス透過性 触媒層や GDL の突き刺し

1.1.4 燃料電池自動車(FCV)の普及シナリオと主要課題

1.1.1 および 1.1.2 で述べたように、地球温暖化防止のために FCV の本格的普及が望まれているが、そのためには、水素供給ステーションの整備などのインフラ面での課題と、PEFC 本体およびその周辺機器にも、性能・耐久性・コストに関する課題が多い。

このような背景のもと、2008 年 8 月、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ, 会長: 西室泰三・東芝相談役) では、当会理事会の主要メンバー企業が中心となり、燃料電池自動車の本格普及と水素供給ステーション整備のシナリオについて 2015 年に向けたタイムラインと必要な諸条件について合意した。図 1.1.11 にそのシナリオ(概略図)を示す。水素を燃料とする FCV は、ゼロエミッション自動車として大気環境対策、地球温暖化防止のための CO₂ 排出量の削減、また水素を燃料とするた

め将来的には再生可能エネルギーの導入と石油依存度の低減にもつながるとして、これまでも政府から技術開発促進と普及に向けたさまざまな支援を受けてきた。FCCJからの提言をもとに、2002年から開始された水素・燃料電池実証プロジェクトでは、これまでに国内で延べ約120台のFCVの実証走行が行われ、また、首都圏を中心にすでに12箇所の水素ステーションが運用されている。

今回合意したシナリオにおいては、2015年を目処に一般ユーザーへの普及開始を想定しており、自動車会社各社は自動車側で、エネルギー供給事業者は水素ステーションにおいて、それぞれコスト低減や耐久性・信頼性向上への取り組みをさらに加速していく。また、FCVが普及開始するにあたっては、一般ユーザーの利便性確保のため、社会インフラとしての水素ステーションがFCVの車両台数が増加するよりも先行的に整備されなければならない。

また、今回のシナリオでは一般ユーザーの利便性を見極める取り組みや、水素エネルギーの環境的・科学的優位性、社会受容性、地方自治体を始めとする地域に果たしていただく役割などを社会経済的な視点で検証することが極めて重要であると位置づけている。こうしたことから、現在進められている水素・燃料電池実証プロジェクトが終了した後、2011年頃からの大規模社会実証試験実施の必要性や具体的内容についても、FCCJが国や地方自治体、関係機関との検討を開始する計画となっている。

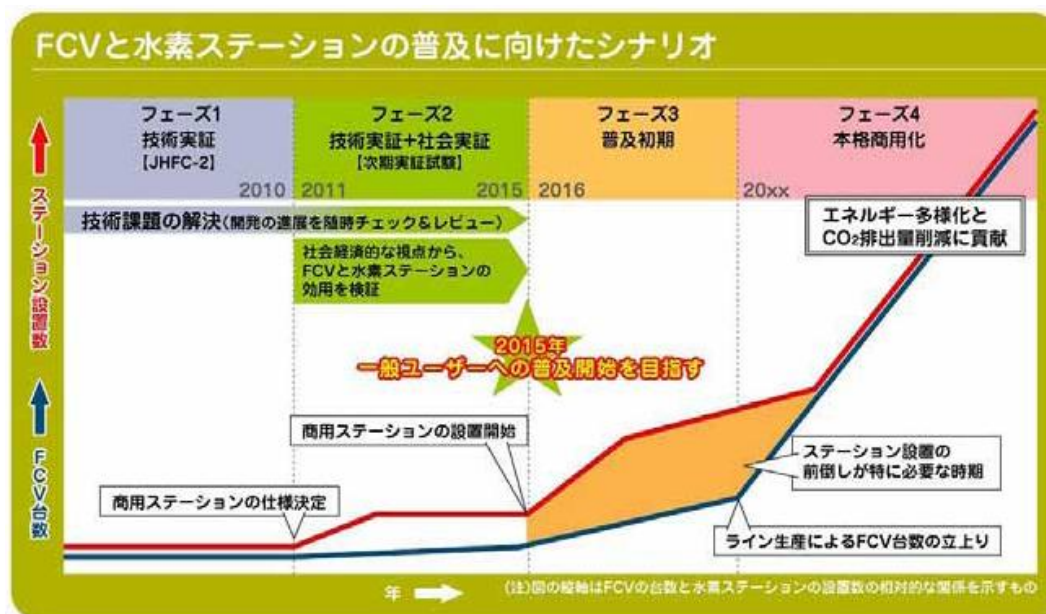


図 1.1.11 FCV 普及のためのシナリオ (FCCJ より)⁷

FCV を本格普及させる上では、低コスト化(小型化/低白金化)、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上などの主要課題が存在する。図 1.1.12 に示すように、年産 50 万台相当を見込んだ場合の自動車用 PEFC システムコスト内訳の 50 %はスタックが占め、残りは空気系などの補機類 (BOP: Balance of Plant) が占める見込みが報告されている⁸。このことから、スタックを構成する各種材料開発による材料コストの低減と、スタックのロバスト性能を向上させて BOP コストの低減を図るといった双方のアプローチが不可欠であることがわかる。

近年の自動車各社における技術開発の結果、FCV の性能は実用化レベルに近づいてきたという。例えば、燃料電池スタックのサイズは開発当初の 1/2 から 1/3 以下となり、航続距離は当初の 300 km から 700 km へと改善され、従来の内燃機関車とまったく遜色ないレベルが達成された。最近では、2009 年 11 月に水素・燃料電池実証プロジェクト(JHFC)により、トヨタ、日産、ホンダの国内の主要自動車メーカー3社の各FCVで、東京ー福岡間 1,100 km を2回の水素充填で2日間にて走行し、FCV が実用的に十分な長距離走行が可能であることを実証した。今後の課題としては、更なるコスト低減と耐久性向上が残されており、これらを解決するために、触媒活性向上のための材料開発、高出力密度化に伴う使用材料の低減に向けた輸送現象解析、各種劣化モードにおけるメカニズム解明等の研究が進められている。

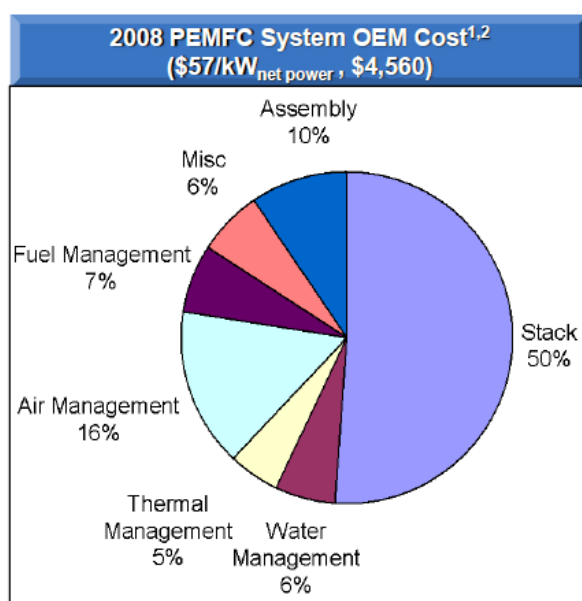


図 1.1.12 80kW 級自動車用 PEFC システムのコスト見積り内訳⁸

以下に、自動車用 PEFC の主要課題について述べる。

低コスト化

米国エネルギー省 (DOE: Department of Energy) は、2005 年時点で約 70 kW^{-1} と推算されているスタックコストを、2010 年には 25 kW^{-1} 、2015 年には 15 kW^{-1} まで低減することを目標として設定している⁹。

図 1.1.13 に、米国再生可能エネルギー研究所 (NREL: National Renewable Energy Laboratory) の委託により TIAX が試算した 80 kW FCV システム用スタックコスト (29 kW^{-1}) の内訳を示す⁸。電極(触媒層)のコストが占める割合が 54 %にも及び、このほとんどが触媒層に使用される白金の材料費である。この試算では、白金の価格を $\$1,100 \text{ troz}^{-1}$ (約 35 g^{-1} , $\$1 = \text{¥}90$ 換算で約 $\text{¥}3,200 \text{ g}^{-1}$) と想定している。DOE 目標値では、2015 年の触媒コスト 3 kW^{-1} と設定し、これを達成するためには 2005 年時点で 1.1 g kW^{-1} 使用している白金を 0.2 g kW^{-1} に低減する必要があるとしているが、これは白金価格を $\$15 \text{ g}^{-1}$ と仮定した場合である。白金価格を $\$35 \text{ g}^{-1}$ とすれば、白金使用量は現行の

1/10 以下である 0.09 g kW^{-1} 程度まで大幅に低減することが求められる。

従って、この目標を達成するためには触媒の活性向上はもちろん、上述のように、物質輸送性の向上による高出力密度化が重要となる。特に、MEA の構成要素である電解質膜内部のプロトン輸送性(オーム損失)や水輸送性の向上、GDL 内部の反応ガス輸送性の向上、更には触媒層内部の物質輸送性向上に伴う過電圧分布の均一化により、スタック電圧を維持したまま高電流密度化を図り、触媒層の面積を減らすことが不可欠となる。

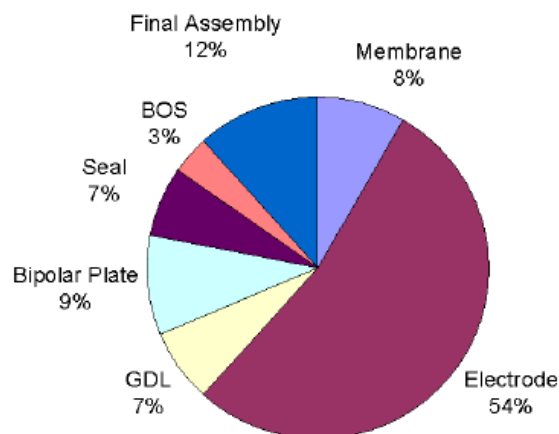


図 1.1.13 80kW 自動車用 PEMFC システムのスタックコスト内訳⁸

耐久性向上

耐久性が良好であるということは、発電性能が運転によっても低下しないことである。発電性能の低下をもたらす劣化現象については、近年非常に活発化しており、多くの現象に関して劣化機構が解明されつつある^{10,11}。表 1.1.3 に示すように、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の技術開発ロードマップで掲げられている FCV の耐久性目標値は、現行の約 1000 時間に対し本格普及開始の 2015 年には 5000 時間である¹²。前述のように、現在 FCV はリースによる限定的な市場投入がなされている状態であるが、耐久性の向上により従来の内燃機関車と同様に販売形式で市場投入が可能となれば、本格普及の加速につながる。この目標を達成するために、今後、現象解明と新規材料開発による耐久性向上のための継続的な技術開発が望まれる。自動車の各種運転モードにより引き起こされる自動車用 MEA の劣化現象について、表 1.1.4 にまとめる¹³。

自動車の始動に伴うスタックの起動では、アノードに残存する空気が水素に置換される際に、カソードの電位が上昇し、触媒を担持するカーボンの腐食が進行するという機構である。このようなカーボン腐食対策として、近年、カーボン担体の高結晶化や黒鉛化を図ることが提案されている。しかしながら、カーボン担体の高結晶化を図ることで触媒の分散性が悪くなり、活性が低下するといったトレードオフ発生する。そのため、結晶性の高いカーボン担体に触媒を均一に分散担持する技術が求められる。

表 1.1.3 FCV の性能目標値¹²

課題	現状	2015 年頃	2020 年-2030 年頃
車両効率 (LHV)	約 50 %	60 %	60 %以上
耐久性	約 1000 時間	5000 時間	5000 時間以上
作動温度 T	約 80℃	-30 < T < 約 90-100℃	-40 < T < 約 100-120℃
スタック製造原価	数十万円/kW	約 10000 円/kW	約 4000 円/kW 未滿

表 1.1.4 自動車の各種運転モードと MEA の劣化現象¹³

運転モード	劣化現象	主要因
起動停止	カソード触媒表面積の低下 カソード反応ガス輸送性の低下	高電位によるカソードカーボン担体の腐食
負荷サイクル	カソード触媒表面積の低下	電位サイクルによるカソード触媒の溶出
アイドリング (開回路-低電流密度)	カソード触媒表面積の低下 電解質膜のオーム損失の増大	高電位によるカソード触媒の溶出 過酸化水素(ラジカル)による電解質膜の化学的分解 電解質膜の分解生成物によるカソード触媒の被毒

負荷サイクルは、自動車の運転で頻繁に見られる運転モードである。カソードの電位変動に伴い触媒(白金)が触媒層内部の電解質中に溶解してイオン化し、他の白金表面上へ再析出したり、電解質膜内部へ輸送されるなどの現象が観測されている。現在、合金化を中心に、白金担持技術やアイオノマー材料の改善などにより白金溶出対策が検討されているが、白金酸化物の形成による白金溶解の促進など未だ解明されていない現象も多い。自動車用 PEFC の耐久性確保のためには避けて通ることのできない技術課題であるため、今後、更なる基礎現象の解明と溶出抑制策の創出が望まれる。

アイドリングでは、上記 2 つの運転モードに比べて多くの現象が混在して発電性能の低下につながるため、少々複雑である。劣化する材料は、触媒および電解質膜の両方に及ぶ。代表的な劣化現象として、負荷サイクルと同様に高電位に伴うカソード触媒表面積の低下、電解質膜の化学的分解によるプロトン伝導性の低下(オーム損失の増大)、更には電解質膜の分解生成物による触媒被毒現象などが挙げられる。触媒の被毒に伴う性能低下をもたらす電解質膜の劣化現象には、MEA 内部のクロスオーバー現象により生成する過酸化水素(H₂O₂)やラジカルが関与しているといわれている。アイドリングは、上記運転モードのなかで比較的長い時間を占め、また、電圧の高い領域における運転モードであり車両効率にも直結するため、更なる詳細な検討が望まれる。

図 1.1.14 に、内燃機関車の走行データから得られた負荷入力を想定した場合の、自動車用 PEFC スタックの運転モード別性能低下割合を示す¹³。起動停止に伴う性能低下が 44 %と最も大き

な割合を占めることがわかる。一方、負荷サイクルとアイドリングが同等の寄与であることがわかる。負荷サイクル一周期分に相当する性能低下代は大きいものの、アイドリングの時間の方が長いために結果的に同等となった。このような性能低下の抑制策は、MEA を構成する材料そのものの耐久性を向上することが最も本質的かつ究極であるが、一方で工学的な解決策として運転制御技術により劣化の進行を抑制することも併せて重要となる。つまり、サイエンスとエンジニアリングを融合し、材料開発のみならず MEA やスタックなどのシステム技術およびそれらの制御技術により、総合的に主要課題を解決し FCV の本格普及を図っていくスキームが、今後ますます求められてくるであろう。

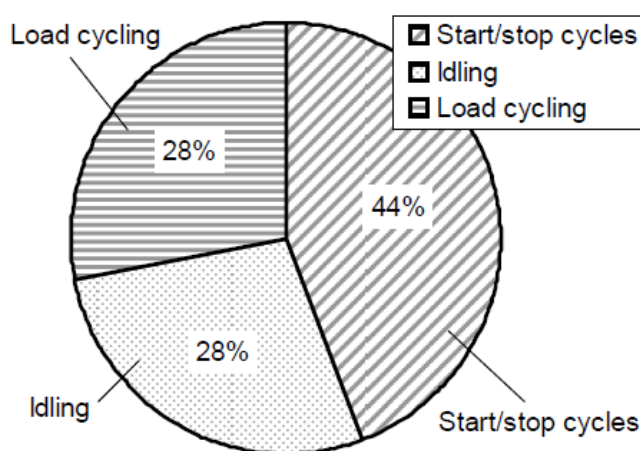


図 1.1.14 内燃機関車の入力負荷を想定した自動車用 PEMFC スタックの性能低下割合¹²

1.2 本研究の目的

これまで述べてきたように、地球温暖化防止とエネルギー安全保障の観点から水素エネルギー社会の実現が重要であり、FCV の本格普及に対する世間の期待が一段と高まっている。FCV の本格普及に向けては、低コスト化、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上などの主要課題の克服が必要である。特に、PEFC スタックの主要構成要素である MEA は、FCV における様々な運転モードにおいて上記課題を満たす性能が求められ、そのための技術開発は急務である。この実現により、自動車用 PEMFC システムの大幅なコスト低減や耐久性向上が図れ、内燃機関車の代替車両として一般消費者に販売することが可能となる。MEA の劣化を加速する自動車の主要運転モードは、起動停止、負荷サイクル、アイドリングであるが、アイドリングでは H_2O_2 やラジカルの発生に起因した電解質膜の劣化に加え、その分解劣化に由来するフラグメントにより触媒が被毒するといった二重の劣化現象を引き起こす。加えて、アイドリングは実際の運転で比較的長い時間を占めるため、劣化現象の更なる理解と抑制策の創出は必要不可欠である。

そこで本研究では、アイドル運転を想定した MEA の電解質膜劣化現象に関する詳細な調査と、その鍵を握る白金表面における H_2O_2 の生成挙動の解析を行い、劣化機構の解明と対策指針を示すことを目的とする。

参考文献

1. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 2007: Synthesis Report*, The IPCC Fourth Assessment Report, L. Bernstein, P. Bosch, O. Canziani, launched in Valencia, Spain, on 17 November, 2007.
2. BP 統計, 2009.
3. 経済産業省, 2008 年度エネルギー需要実績(速報), 2009 年 10 月 30 日.
4. 独立行政法人 国立環境研究所, 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 2009 年 4 月.
5. World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), *Mobility 2030: Meeting the Challenges to Sustainability*, 2004.
6. 田村英雄監修, 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・ディー・エス, 2003 年.
7. 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ: Fuel Cell Commercialization Conference of Japan), プレスリリース, 2008 年 7 月 4 日.
8. U.S. Department of Energy (DOE), Offices of Energy Efficiency and Renewable Energy, *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program, Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan*, 2007.
9. E.J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, Y. Yang, Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for Transportation, *National Renewable Energy Laboratory Subcontract Report*, 2005.
10. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* 107, 3904 (2007).
11. 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ: Fuel Cell Commercialization Conference of Japan), 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. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), 燃料電池・水素技術開発部, 燃料電池・水素技術開発ロードマップ, 2008 年.
13. 下井亮一, 青山尚志, 松永亮, 飯山明裕, 自動車技術会論文集 Vol. 40, No.5 (2009).

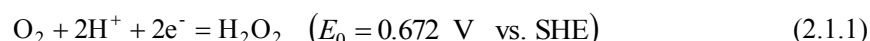
第2章 開回路電圧(OCV)保持試験における電解質膜の劣化解析

2.1 電解質膜内部における白金バンドの形成機構と電解質膜の劣化挙動

2.1.1 緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、自動車用や定置用、携帯用電源として有望であり、早期市場導入が期待されている。燃料電池自動車(FCV)の本格普及に向けては、低コスト化(小型化/低白金化)、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上などの主要課題が存在する。とりわけ、スタックの主要構成要素である電解質膜-電極複合体(MEA)は、FCVにおける様々な運転モードにおいて上記課題を満たす性能が求められる。このような背景のもと、近年、起動停止や負荷サイクル、アイドリングなどの各種モードに対してFCV用MEAの耐久性向上を図るために多くの研究が行われている。起動停止時には、主にカソードのカーボン担体が腐食するためにMEAが劣化することが知られている¹⁻³。これは、MEAのアノードに残存する空気が水素に置換されるときにカソードからアノードに電流(プロトン)が流れ、その際、カソードに水素が存在していな場合にはカーボンの電気化学的な腐食反応がプロトンの供給源となるためである。また、負荷サイクル運転においては、カソードの白金が溶出して白金イオンとなり、オストワルド腐食による粒成長や電解質膜内部に輸送されることによりカソードの電気化学的有効表面積(ECA)が低下することで、電圧が低下するという劣化機構が提唱されている⁴⁻⁵。

一方、アイドル運転におけるMEAの劣化機構については、これまで十分な検討がなされていない。アイドル運転では、取り出す電流(出力)が小さいためにMEAのカソード電位は高く、開回路電圧(OCV)に近い。従って、OCV保持がアイドル運転を模擬する試験モードであると考えられる。これまでに、OCV保持試験で観察された劣化現象に関するいくつかの報告がある⁶⁻⁸。最も典型的なMEAの劣化機構は、アノードにて酸素の2電子還元反応により生成した過酸化水素(H₂O₂)が電解質膜の劣化をもたらすといったものである⁶。2電子酸素還元反応は、以下の式で表される。



OCV保持状態において、式(2.1.1)に示す反応は、これまで主に電位の低いアノードにおいて生じるものと考えられてきた。反応物質は、アノード側の水素とカソードよりクロスオーバーしてきた酸素である。しかしながら、最近の研究成果によると、電解質膜内部に帯状に析出した白金(白金バンド)において式(2.1.1)の反応が起きるといった新たな劣化機構が提唱されている^{9,10}。

私も、これまでに様々な条件でOCV保持試験と試験後のMEA劣化分析を実施してきた。図2.1.1に、OCV保持試験後における触媒層端部近傍の走査型電子顕微鏡(SEM)の代表的な断面像を示す。これらは、アノード/カソードの両触媒層端部位置を意図的にずらしたMEAの像である。カソード触媒層よりもアノード触媒層の方が大きい場合、アノード触媒層のみ隣接する領域の電解質膜は薄化が確認されなかった。一方、アノード触媒層よりもカソード触媒層の方が大きい場合、カソード触媒層のみ隣接する領域の電解質膜は顕著な薄化が認められ、合わせて内部には白金

バンドの存在が観察された。これらの結果は、白金バンドの形成により電解質膜の劣化を加速する可能性を示唆するものである。

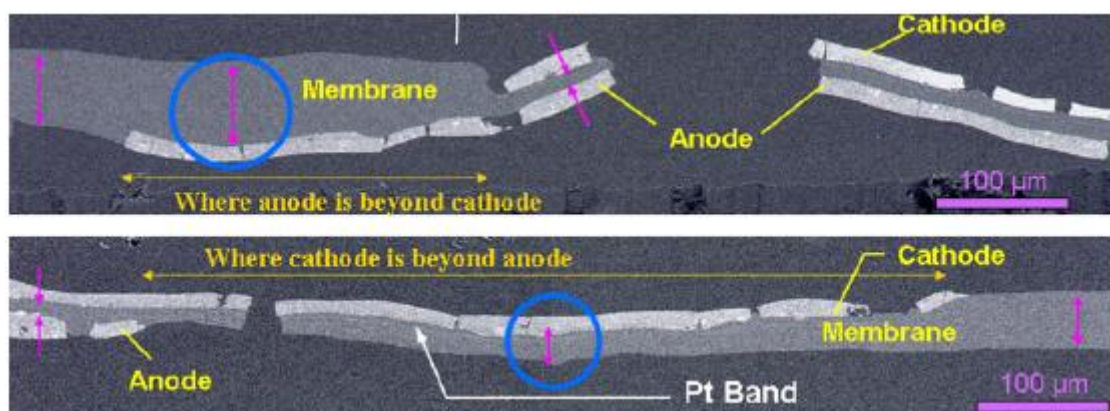


図 2.1.1 OCV 保持試験後における触媒層端部近傍の MEA 断面像 (SEM)

そこで本検討では、まず、電解質膜内部に形成される白金バンドの位置を意図的に変化させるために MEA のアノードおよびカソードにそれぞれ供給する反応ガスの組成を変えて OCV 保持試験を実施し、白金バンドの形成状況やその位置を調べた。次に、両極からの排液に含まれるフッ化物イオンの濃度を測定し、フッ化物イオン排出速度 (FER: Fluoride Emission Rate) をそれぞれ計算することで、OCV 保持における電解質膜の劣化挙動を調査した。更に、これらの現象を解析することで、白金バンドの形成と電解質膜劣化との関係を検証した。

2.1.2 実験方法

本検討では、市販のパーフルオロカーボンスルホン酸膜 (Nafion[®] NRE212, 厚さ 50 μm, DuPont) を適用した。触媒インクは、白金担持カーボン (TEC10E50E, 白金濃度 46 wt%, TKK) と、アイオノマー分散液 (Nafion[®] DE2020, DuPont) を混合したものを攪拌粉砕した。アイオノマー含有量は、カーボン担体に対して 0.9 の重量比となるように調製した。更に、触媒インクの固形分率が 19 wt% となるようにプロピレングリコール水溶液 (濃度 50 wt%) を添加した。上記触媒インクをテフロン基材上にスクリーン印刷することで、触媒層を形成した。触媒層の形状は一辺 50 mm の正方形で、白金担持量は $0.35 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ とした。テフロン基材上に形成した触媒層は、含有する有機溶媒を除去するために 130 °C で 30 分間の熱処理を施した後、一辺 72 mm の正方形に切り抜いた前記電解質膜の両面に転写し、電解質膜-触媒層接合体 (CCM: Catalyst layer-Coated Membrane) を作製した。転写条件は、それぞれ 150 °C, 0.8 MPa, 10 分間とした。補強のため、触媒層を取り囲む電解質膜の両表面に、額縁状の PEN フィルム (Q51, 厚さ 25 μm, 帝人 DuPont) を接着した。マイクロ層を有するカーボンペーパータイプ GDL (20BC, SGL カーボン) を CCM の両面に配置することで、MEA を構成した。グラファイトにガス流路を形成したバイポーラプレートでこの MEA を挟持し、シリコンゴム製のガスケットを用いて単セルを組み立てた。単セルを組み立てる際は、毎回、感圧紙 (プレスケール, 富士フィルム) を用いて概ね均一な締め付け面圧であることを

確認した。

このような単セル(MEA)のサンプルを3つ用意し、それぞれ異なる3条件にてOCV保持試験を実施した。表2.1.1に、OCV保持試験条件を示す。アノードおよびカソードからの排液は、単セルの排ガスラインにそれぞれ備えた熱交換器により凝縮させて回収した。また、排液に含まれるフッ化物イオンの濃度は、イオンクロマトグラフィーにより測定した。排液分析は、上記3条件の全てにおいて実施した。また、電解質膜内部に析出した白金は、SEMや透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

表 2.1.1 OCV 保持試験条件

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Anode Gas	10% H ₂	H ₂	H ₂
Cathode Gas	O ₂	O ₂	Air
Cell Temperature / °C	90	90	
Back Pressure	Ambient	Ambient	Ambient
Anode Dew Point / °C	61	61	61
Cathode Dew Point / °C	61	61	61
Anode Flow Rate / Nm ³ min ⁻¹	0.5*10 ⁻³	0.5*10 ⁻³	0.5*10 ⁻³
Cathode Flow Rate / Nm ³ min ⁻¹	0.5*10 ⁻³	0.5*10 ⁻³	0.5*10 ⁻³
Duration of OCV Hold / h	110	110	110

2.1.3 結果および考察

図 2.1.2 に OCV 保持試験の代表的な結果を示す。3つのサンプルの何れも、OCV の急激な低下は観察されず安定に推移した。カソードに酸素を供給したサンプル 1,2 については、カソードに空気を供給したサンプル 3 に比べて、約 45 mV ほど高い電圧を示した。これは、OCV とはいえ実際には水素のクロスオーバーなどにより微小の電流が流れており、酸素分圧差に起因する活性化過電圧とほぼ一致する。1 kHz の交流印加電流により測定された高周波抵抗 (HFR: High-Frequency Resistance) の変化は、何れのサンプルにおいても小さかった。

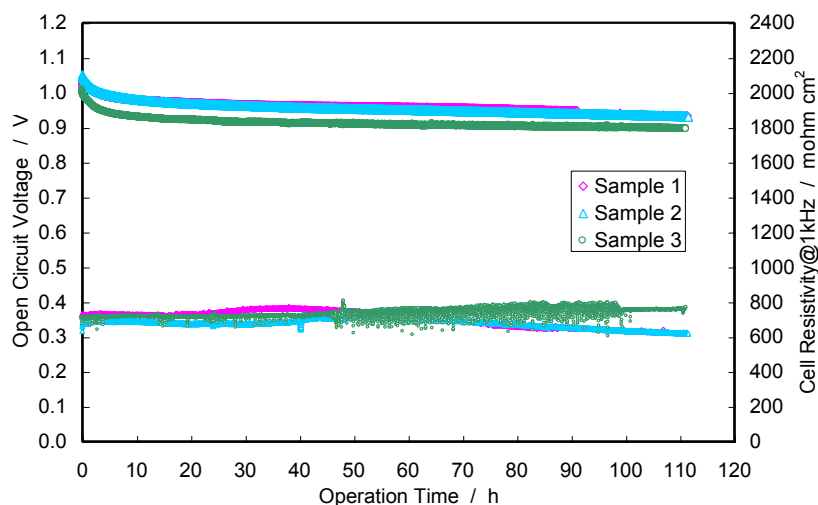


図 2.1.2 OCV 保持試験結果

図 2.1.3 に、OCV 保持試験中における、アノードおよびカソードの排液中におけるフッ化物イオンの濃度からそれぞれ換算した積算 FER の経時変化を示す。FER はフッ素系電解質膜の劣化挙動の指標として用いられ、サンプル 2 の平均 FER に対する相対値である。FER は、OCV 保持試験中に数回実施した排液採取時間内に増加したフッ化物イオン濃度を該時間で除した平均値で示している。サンプル 1, 2 において FER は経時的に増加し、更にサンプル 1 ではアノードとカソードの FER の差が経時的に増大する傾向が見られた。

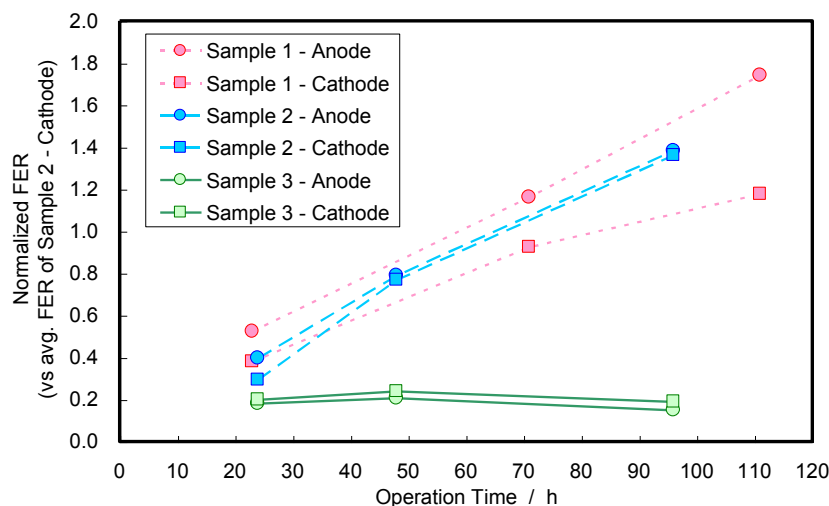


図 2.1.3 OCV 保持試験におけるフッ化物イオン排出速度 (FER) の経時変化

図 2.1.4 に、OCV 保持試験において排出されたフッ化物イオンの積算値を試験時間 (110 時間) で除した平均 FER の相対値を示す。相対値は、サンプル 2 のカソード FER に対するものである。アノードに希釈水素を供給したサンプル 1 については、アノードからの平均 FER の方がカソードよりも常に大きい値を示した。アノードに水素、カソードに酸素をそれぞれ供給したサンプル 2 につい

ては、両極からの平均 FER が概ね同等に推移した。一方、カソードに空気を供給したサンプル 3 においては、平均 FER が他のサンプルに比べて大幅に小さいものの、カソードの平均 FER の方が僅かに大きい値を示した。

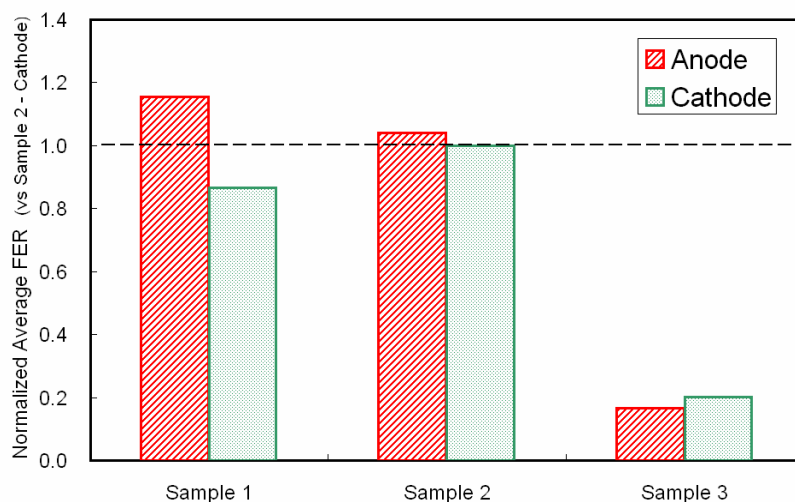


図 2.1.4 OCV 保持試験における平均 FER

OCV 保持試験後、試験に用いた各サンプルの中央付近の断面を SEM により観察した。図 2.1.5 に 3 つのサンプルに関する SEM 像をそれぞれ示す。カソードに酸素を供給したサンプル 1, 2 については、電解質膜の厚さは初期 (50 μm) に比べて顕著に減少していた。一方、カソードに空気を供給したサンプル 3 については、有意な薄膜化は確認されなかった。また、サンプル 1, 2 については電解質膜内部に白金バンドが観察され、サンプル 1 の方がサンプル 2 に比べてアノード触媒層に近い位置に白金バンドが形成されていることが確認された。サンプル 3 においては、白金バンドが明瞭に観察されなかった。

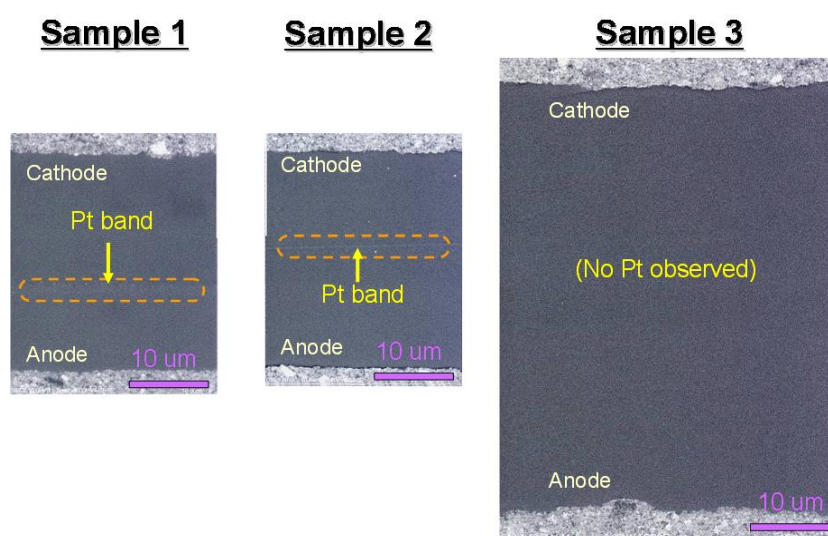


図 2.1.5 サンプル 1 から 3 の SEM 断面像

そこで、析出白金の形態をより詳細に調査するために、各サンプルの電解質膜の断面を TEM により観察した。3つのサンプルの TEM 像を、図 2.1.6 にそれぞれ示す。何れのサンプルに関しても、電解質膜内部に析出した白金が観察された。サンプル 3 では、電解質膜のカソード触媒層に近い位置に析出白金が観察された。またここでは示さないが、MEA 面内の他の位置における電解質膜断面も観察し、何れのサンプルも図 2.1.6 と同様の位置に白金の析出を確認した。図 2.1.7 に、図 2.1.6 の四角形で囲った電解質膜領域の拡大像をそれぞれ示す。平均直径およそ 25 nm の多くの白金粒子が、サンプル 1, 2 の電解質膜内部に観察された。一方、サンプル 3 においては、ほぼ同様の粒径を有する白金が観察されたものの、その密度はサンプル 1, 2 に比べて顕著に小さかった。

Sample 1



Sample 2

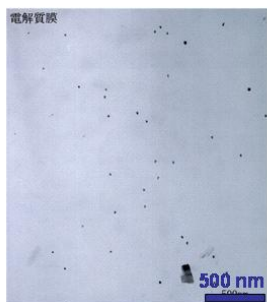


Sample 3

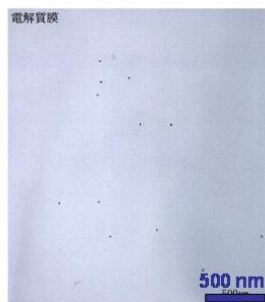


図 2.1.6 サンプル 1 から 3 の TEM 断面像

Sample 1



Sample 2



Sample 3

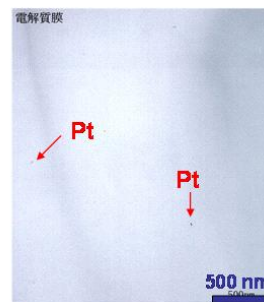


図 2.1.7 電解質膜内部に析出した白金の拡大像

次に、両極の排液から算出した FER と電解質膜の厚さ方向における白金バンドの形成位置の相関について、以下のモデルを基に考察を行った。

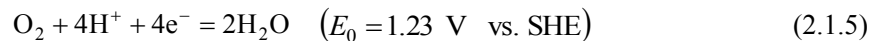
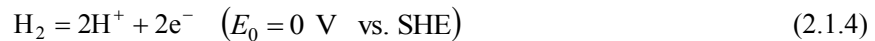
まず、OCV 保持における劣化現象や白金バンドの形成挙動に関する既往の報告を踏まえ⁹⁻¹²、OCV 保持試験において電解質膜内部に白金バンドが形成される機構の仮説を検討した。OCV 保持状態において、電位の高いカソード触媒層の白金は、式(2.1.2)により表わされる⁵。



カソード触媒層においてイオン化した白金 (Pt^{2+}) は触媒層内部の電解質 (アイオノマー) に溶解し、濃度勾配を駆動力として電解質膜内部に拡散する。アイオノマーおよび電解質膜内部をアノード触媒層に向かって拡散する白金イオンは、アノードからカソードに向かってクロスオーバーしてきた水素と遭遇した場合、式(2.1.3)に示す反応により還元されて白金核を形成する。



形成された白金核の表面では、アノードからクロスオーバーしてきた水素の酸化反応 (HOR, 式(2.1.4)) と、カソードからクロスオーバーしてきた酸素の還元反応 (ORR, 式(2.1.5)) がそれぞれ同時に起こり、混成電位を生じる。混成電位の計算詳細は、式(2.1.6)に示す Butler-Volmer 式を含む以下の過程により決定される。



$$i = i_0 S^{\text{eff}} \left[\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Red}]_0} \right) \exp(-\alpha_a n F \eta / RT) - \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]_0} \right) \exp(\alpha_c n F \eta / RT) \right] \quad (2.1.6)$$

ここで、 i は電流密度 [$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2}$], i_0 は交換電流密度 [$\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$], S^{eff} は有効比表面積 (\approx ラフネスファクター) [$\text{cm}_{\text{Pt}}^2 \text{ cm}_{\text{geo}}^{-2}$], α_a はアノード反応の通過係数, $\alpha_c (= 1 - \alpha_a)$ はカソード反応の通過係数, n は反応電子数, F はファラデー定数 ($96485 \text{ [C mol}^{-1}\text{]}$), R は一般ガス定数 ($8.314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$), T は絶対温度 [K], η は過電圧 [V] をそれぞれ示す。また, $[\text{Red}]$ は反応面における還元体のモル濃度, $[\text{Ox}]$ は反応面における酸化体のモル濃度, 添え字 0 は平衡時 (=バルク) のモル濃度をそれぞれ表わす。電解質膜内部に析出した白金核にて形成される混成電位は、電解質膜内部をクロスオーバーしてきた水素または酸素の透過性 (溶解拡散性) に由来する拡散限界電流によって決まると考えられる。式(2.1.4), (2.1.5)に示す両反応により混成電位が形成される白金核内部では、両反応電子数が等しくなる。従って、式(2.1.4), (2.1.5)に示す反応は、以下の関係式の何れかを満たす。

$$i_{\text{H}_2, \text{L}} = i_{\text{O}_2} \quad (2.1.7)$$

$$i_{\text{H}_2} = i_{\text{O}_2_L} \quad (2.1.8)$$

ここで、 i_L は拡散限界電流を表わす。また、定常における水素または酸素の透過流束 j は、拡散限界電流 i_L を用いた以下の式で表わすことができる。

$$i_{\text{H}_2_L} = 2Fj_{\text{H}_2} \quad (2.1.9)$$

$$i_{\text{O}_2_L} = 4Fj_{\text{H}_2} \quad (2.1.10)$$

また、式(2.1.6)に示す還元体または酸化体のモル濃度比率(c/c_0)は、式(2.1.11)で表わされる。

$$c/c_0 = 1 - i/i_L \quad (2.1.11)$$

更に、水素または酸素の透過流束 j は、フィックの第一法則およびそれぞれの電解質膜への透過係数(P)を適用し、式(2.1.12)によって示される。

$$j = -P dp/dx \quad (2.1.12)$$

ここで、 p は水素または酸素の分圧($c = n/V = p/RT$)、 x は電解質膜の厚さ方向距離である。これらの式(2.1.4)から(2.1.12)を適用することで、電解質膜内部の白金核における HOR と ORR の混成電位が計算できる。

式(2.1.3)に示す白金イオンの還元により形成された白金核において、上記の機構により生じる混成電位が 1 V vs. SHE に近い場合、白金核は式(2.1.2)に従い再び溶解し、電解質膜内部をアノード側に向かって再び拡散し、そして式(2.1.3)に従い白金核を再形成する。このような過程を繰り返す。式(2.1.9)および(2.1.10)に示す、電解質膜内部における水素および酸素の拡散限界電流 ($i_{\text{H}_2_L}$, $i_{\text{O}_2_L}$) が等しい場合、混成電位は 1 V から 0 V vs. SHE 付近に急激に変化する。そして、白金核における混成電位が 0 V vs. SHE に近い値となった場合、式(2.1.2)に示す白金溶出反応は再び進行することなく、白金核はその場に留まり安定する。

上記の機構に従えば、電解質膜内部に析出した多くの白金粒子からなる白金バンドは、上記のような白金核の成長を起点に形成されると推測される。電解質膜内部における白金バンドの形成位置は、電解質膜のガス(水素、酸素)透過性が膜厚方向で一定であると仮定すると、MEA のアノードおよびカソードにそれぞれ供給される水素および酸素の分圧により決定される。この結果、図 2.1.6 に示すように、電解質膜内部に形成される白金バンドの膜厚方向の位置が変化するものと考えられる。そして、白金バンドを形成する白金粒子表面における混成電位は 0 V (vs. SHE) に近い値であるため、白金表面での反応は、式(2.1.4)に示す HOR に加えて、式(2.1.5)に示す 4 電子 ORR ではなく式(2.1.1)に示す 2 電子 ORR (つまり H_2O_2 の生成反応) が主体となる。

一方、電解質膜の劣化に由来するフッ化物イオンは、アノードおよびカソードからの排液または

排ガスに含まれ、本検討では、熱交換器により排ガス中の水分も凝縮した排液として回収している。排出されたフッ化物イオンのアノード/カソードの比率は、主に、両極に供給するガスの流量や圧力、温度、湿度、さらには電解質膜内部の含水率分布や水の輸送方向、白金バンドなど電解質膜内部で集中的に劣化が進行する部位の膜厚方向位置、触媒材料などにより影響を受けると考えられる。上記のうち、ガスや触媒材料に関する因子については、本検討の 3 つの試験条件では同じである。また、OCV 条件においては、クロスオーバーしたガス量に相当する生成水はごく微量であり、それに伴う電解質膜内部の水輸送は無視でき含水率分布もほぼ一定であるとみなせる。従って、本検討において、フッ化物イオンが両極の排液にそれぞれ含まれる比率は、電解質膜の劣化が集中的に進行する部位、つまり白金バンドの膜厚方向位置に依存すると考えられ、その結果、両極から排出されるフッ化物イオンの比率が変化すると推測される。

図 2.1.3 に示す通り、FER は最初の 24 時間はどのサンプルについても概ね同レベルであることが確認されている。その後の時間経過に伴い、サンプル 1 において、アノード FER の方がカソードに比べて有意に増大する傾向が観測されている。一方、サンプル 2 については両極の FER が等しくなる傾向がみられている。参考文献 9, 13 に記載の機構とも整合する、上述の白金バンドの形成に伴う電解質膜劣化現象の理論(仮説)に従えば、サンプル 1 のアノード FER が経時的に増大する傾向は、電解質膜内部に形成される白金バンドが最終的にアノードに近い位置(図 2.1.6)に到達するまでに、白金の析出/溶出過程の間に一時的に形成される白金バンドの位置が徐々にアノード側に近づいていったことによるものと考えられる。これは、白金バンドを形成する白金粒子が、OCV 保持時間(110 時間)のうちに、電解質膜内部をカソードからアノードに移動したことを前提とする。サンプル 2 については、上記のように、OCV 保持後 24 時間以降において両極の FER は同等となる傾向を示したが、これは、白金バンドの形成がサンプル 1 よりも早い段階で最終的に観測された図 2.1.6 の状態に近づき、以後、白金バンド近傍の電解質膜が集中的に劣化することで電解質膜の薄化が進行したものと推測される。白金バンドの形成に関して、サンプル 2 の方がサンプル 1 よりも早く形成されたと推測する根拠としては、電解質膜のカソードから白金バンド形成位置までの距離がサンプル 2 の方が短いこと、サンプル 2 の方が供給する水素、酸素ともに分圧が高いためクロスオーバー量が多く、サンプル 1 に比べて相対的に電解質膜の含水率が高く白金イオンの拡散速度が高い状態が維持されことなどが考えられる。他方、カソードに空気を供給したサンプル 3 は、カソード電位が低いためにサンプル 1, 2 に比べてカソードからの白金溶出速度が低く、結果的に、電解質膜内部に析出した白金粒子の存在密度が小さいものと考えられる。サンプル 3 の FER に関しても、24 時間以降、カソードからの FER がアノードよりも相対的に大きい状態が維持される傾向がみられているが、これも同様に、OCV 保持の間に白金核が成長して密度の小さい白金バンドが形成する過程でカソードの FER が相対的に顕在化してきた可能性を示唆する。

上述の通り、電解質膜の膜厚方向における白金バンドの形成位置と、両極からの FER とは、明確な相関があることが確認された。この相関は、以下の仮説に基づくものと考察される。

式(2.1.1)に示す H_2O_2 の生成反応は、標準水素電極(SHE: Standard Hydrogen Electrode)に対して 0.672 V 以下の電位で生じるものと考えられる。カソード触媒層に存在する白金の一部が溶解

して白金イオンとなり、電解質膜内部に向かって拡散する。白金イオンが前述の混成電位で 0 V vs. SHE の領域に到達した場合、その場所に安定して存在し、白金核から白金粒子に成長し白金バンドを形成する。混成電位は式(2.1.1)に示す 2 電子還元反応の平衡電位から十分低いために、白金バンドでは容易に H₂O₂ が生成する。従来、式(2.1.1)に示す H₂O₂ の生成反応は、主にアノード触媒層で進行するものと考えられてきた。しかしながら、もし H₂O₂ が白金バンドにおいて生成するならば、その生成速度はアノードにおけるそれよりも大きくなる。なぜなら、H₂O₂ 生成の反応物質の一つである酸素は電解質膜を介してカソードよりクロスオーバーしてくることに起因するわけだが、アノードに比べてカソードからの輸送距離が短いために、白金バンドに供給される酸素の供給速度(=酸素流束)は大きくなるためである。もちろん、白金バンドが早く形成されれば、もう一つの反応物質であるプロトンの源となり得る水素の濃度が高い場合にも、電解質膜の劣化が加速されるであろう。しかしながら、アノードに 10 %濃度の希釈水素を供給したサンプル 1 に対して、アノードに 100 %濃度の水素を供給したサンプル 2 は、電解質膜の劣化がより顕著に進行しているとは言えない結果が得られている。この点については、今後、更なる検討が望まれる。

以上述べてきたように、電解質膜内部に形成される白金バンドにより、電解質膜の分解劣化が加速されると考えられる。従来は、式(2.1.13)に示す通り、カチオンの酸化数増加とともに生成するラジカルにより電解質膜の分解が加速すると言われてきた⁶。



更に、触媒層に比べて、電解質膜内部に析出した白金粒子の存在密度は小さく粒子間距離は大きい。白金粒子が分散して存在している場合、H₂O₂ 生成が加速されるといった報告がなされていることから¹⁴、白金バンドにおいても H₂O₂ の生成が進行しやすい可能性が示唆される。

図 2.1.8 に、これまでに説明してきた理論を適用し、3 つのサンプルに関して電解質膜内部の膜厚方向における混成電位分布を計算モデルにて予測した結果をそれぞれ示す。このモデルでは、白金バンドにおけるラフネスファクターを、白金バンドにおける白金総表面積を幾何学的な面積(25 cm²)で除した値と定義し、パラメータ感度を確認するために 2 通りの値(4, 0.4 cm² cm⁻²)を適用した。この 2 つの値は、カソード触媒層に設けた白金重量のうち 10%と 1%の割合がそれぞれ溶出し、前述のように直径 25 nm の球として析出した場合に各々相当する。表 2.1.2 に、本モデルに適用した入力条件を示す。水素および酸素の電解質膜内部への透過係数は実験結果を適用し、電解質膜内部で一定であると仮定した。また、混成電位は、式(2.1.4), (2.1.5)に示す 2 つの反応によって形成されるとし、式(2.1.1)に示す 2 電子 ORR の影響は考慮しなかった。

サンプル 2, 3 に関しては、TEM により観察された電解質膜内部における白金バンドの形成位置は、計算にて混成電位が急激に変化すると予測された位置と概ね一致しており、上記理論と一致する。ラフネスファクターの違いは、混成電位が顕著に変化する位置には影響を与えず、混成電位が滑らかに変化する領域における電位の絶対値やその分布に影響を及ぼす。ラフネスファクターが小さい場合、電位分布は相対的に急勾配となる。しかしながら、サンプル 1 については、実験

で観察された白金バンドの位置と、計算結果において混成電位が急激に変化した位置とに矛盾を生じている。この原因の1つとして、OCV保持試験後に実施した電気化学診断試験において、アノードに100%濃度の水素を供給したことが考えられる。すなわち、以下の通りである。まず、上述の理論に基づけば、OCV保持試験中にカソード触媒層から溶出した白金は、電解質膜内部において析出/溶出サイクルを繰り返しながらアノード方向に移動すると考えられる。従って、電解質膜内部には、上記移動の途中過程として白金イオンが多く存在していると考えられ、OCV試験後の診断試験において供給された純水素により、式(2.1.3)に示す白金イオンの還元反応が進行して白金バンドが顕在化した可能性が考えられる。この矛盾する現象を解釈するためには、今後、更なる検討が望まれる。

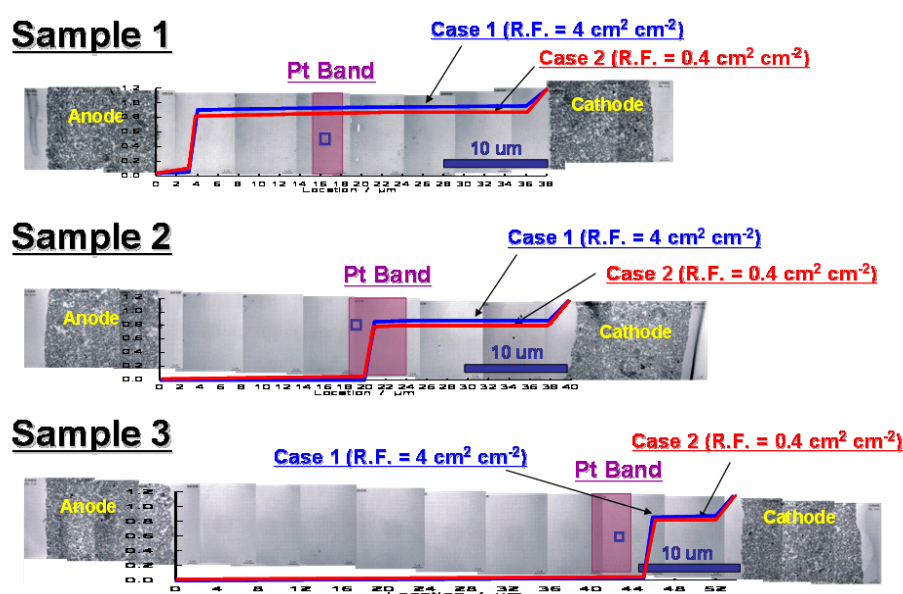


図 2.1.8 電解質膜内部における Pt バンド形成位置と混成電位分布

表 2.1.2 本モデルに適用した入力条件

	Case 1	Case 2
Cell Temperature / °C	90	90
Total Gas Pressure / kPa	110	110
Gas Dew Point / °C	61	61
Relative Humidity @90 °C / %	30	30
H ₂ Permeability Coefficient @90 °C, RH30% / mol cm (cm ² sec kPa) ⁻¹	1.23*10 ⁻¹³	1.23*10 ⁻¹³
O ₂ Permeability Coefficient @90 °C, RH30% / mol cm (cm ² sec kPa) ⁻¹	5.89*10 ⁻¹⁴	5.89*10 ⁻¹⁴
Roughness Factor of Pt band / cm ² cm ⁻²	4.0	0.4

2.1.4 結論

自動車用燃料電池 MEA の耐久性を向上するための検討の一部として、アイドリングにおける電解質膜の劣化現象を想定し、OCV 保持試験における電解質膜の劣化挙動と白金バンドの形成に関する調査を行った。電解質膜内部に形成される白金バンドの膜厚方向の位置は、主に、両極に供給されるガス組成、つまり分圧によって決定されると考えられる。従って、アノードおよびカソードからの FER とその比率を測定することにより、電解質膜の劣化挙動を解析した。

両極からの FER とその大小関係(比率)は、それぞれの極に供給する反応ガス組成に応じて変化することが確認され、カソードに酸素を供給したサンプル 1, 2 は、同じく空気を供給したサンプル 3 に比べて大きい FER であることが観測された。また、アノードに希釈水素を供給したサンプル 1 においては、アノード FER の方がカソードに比べて大きい傾向を示した。

OCV 保持試験後、各サンプルの断面を SEM および TEM を用いて、白金バンドの形成状態や膜厚を観察した。結果、両極の FER の大小関係と、白金バンドの膜厚方向の形成位置に相関が確認された。すなわち、白金バンドがアノードに近い位置に形成された場合、FER はアノードの方が大きくなり、また、カソードに近い位置に形成された場合は、カソードの方が大きい値を示した。加えて、白金バンドの形成位置は、両極にそれぞれ供給するガス組成と電解質膜のガス透過性から計算される HOR と ORR の混成電位計算において、電位が急激に変化する近傍に観測されることがわかった。

結果として、私は、電解質膜内部に形成される白金バンドは、OCV 保持において MEA の電解質膜を分解劣化させる加速因子の一つであると考え、電解質膜の劣化指標の一つである FER について、白金バンドが形成される膜厚方向の位置により、そのアノード/カソードの大小関係や比率が変化すると結論付ける。また、白金バンドの形成位置は、主に、両極に供給するガス組成(分圧)と、電解質膜のガス透過性により決定されると考える。

参考文献

1. C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A273 (2005).
2. J.P. Meyers, R.M. Darling, *J. Electrochem. Soc.* 153, A1432 (2006).
3. L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A19 (2004).
4. X. Wang, R. Kumar, D.J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A225 (2006).
5. R.M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* 150, A1523 (2003).
6. A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Vol., 3, Chap. 49, Wiley, New York (2003).
7. E. Endoh, S. Honmura, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, #1884, *The Electrochemical Society Meeting Abstracts*, Honolulu, HI, Oct 3–8 (2004).
8. V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A299 (2006).
9. S. Burlatsky, N. Cipollini, D. Condit, T. Madden, V. Atrazhev, #1189, *The Electrochemical*

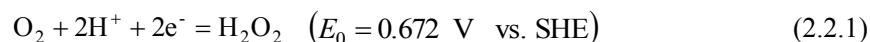
- Society Meeting Abstracts*, Los Angeles, CA, Oct 16–21 (2005).
10. V. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, #1192, *The Electrochemical Society Meeting Abstracts*, Los Angeles, CA, Oct 16–21 (2005).
 11. P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 152, A2256 (2005).
 12. W. Liu, D. Zuckerbrod, *J. Electrochem. Soc.* 152, A1165 (2005).
 13. S. Burlatsky, J.B. Hertzberg, N. Cipollini, T.D. Jarvi, *U.S. Pat. Appl.* 2005/0196661 (2005).
 14. M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A474 (2004).

2.2 白金バンドの形成と電解質膜の劣化現象に関する詳細解析

2.2.1 緒言

PEFC は、自動車用や定置用、携帯用電源として有望であり、早期市場導入が期待されている。FCV の本格普及に向けては、低コスト化(小型化/低白金化)、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上などの主要課題が存在する。とりわけ、スタックの主要構成要素である電解質膜-電極複合体(MEA)は、FCV における様々な運転モードにおいて上記課題を満たす性能が求められる。このような背景のもと、近年、起動停止や負荷サイクル、アイドリングなどの各種モードに対して FCV 用 MEA の耐久性向上を図るために多くの研究が行われている。その一環として、アイドリングにおける電解質膜の劣化現象を想定し、OCV 保持試験における電解質膜の劣化挙動を調査する検討が実施されている¹⁴。

2.1 で述べたように、これまで私は、両極に供給するガスの組成を変えた条件で OCV 保持試験を数多く実施してきた^{5,6}。その結果、電解質膜内部に形成される白金バンドは、OCV 保持において MEA の電解質膜を分解劣化させる加速因子の一つであると考え、電解質膜の劣化指標の一つである FER について、白金バンドが形成される膜厚方向の位置により、そのアノード/カソードの大小関係や比率が変化すると結論付けた。白金バンドの形成により電解質膜の劣化が加速されるといった仮説の根拠は、以下の通りである。第一に、白金バンドを形成する白金粒子の表面では、アノードに供給する水素とカソードに供給する酸素の各分圧とそれらが電解質膜を透過する際の透過係数から主に見積もられる HOR と ORR の混成電位が概ね 0 V vs. SHE に近い値となっており、式(2.2.1)に示す 2 電子 ORR (H_2O_2 の生成反応)が起こりやすいためである。



第二に、カソードから白金バンドまでの膜厚方向の距離がアノードに比べて短いため、電解質膜内部をクロスオーバー現象によりカソードから移動してくる酸素の流束が大きくなるためである。第三に、白金バンドにおける白金粒子の存在密度、すなわち白金の体積分率は、通常のアノードやカソードの触媒層に比べて小さく、表面積が小さいために、ORR 活性が小さく 2 電子還元反応が進行しやすいことである。結果として、白金バンドにおいて H_2O_2 の生成反応が顕著に起こりやすく、それを起点に電解質膜の劣化が加速されるものと考えられる。

本検討では、OCV 保持試験において白金バンドが電解質膜の劣化加速因子の一つであることを検証するために、白金バンドの形成機構やそれと電解質膜の劣化挙動との相関をより詳細に解析した。更に、その結果に基づき、電解質膜の劣化機構を更新した。

2.2.2 実験方法

本検討では、化学耐久性が向上したパーフルオロカーボンスルホン酸膜(Nafion[®] NRE212-CS, 厚さ 50 μm , DuPont)を適用した。すなわち、電解質膜を構成する高分子主鎖の末端がフッ素処理されているものを使用した。触媒インクは、白金担持カーボン(白金濃度 46 wt%, TKK)と、アイオ

ノマー分散液(Nafion[®] DE2020, DuPont)を混合したものを攪拌粉碎した。アイオノマー含有量は、カーボン担体に対して 0.9 の重量比となるように調製した。また本検討では、異なる調製法で得られた 2 種類の電極触媒材料(触媒 A: TEC10E50E, 白金濃度 46 wt%, TKK, 触媒 B: 改良品, 白金濃度 50 wt%)を適用した。触媒 B は、熱処理により白金粒径を増大させたものである。更に、触媒インクの固形分率が 19wt%となるようにプロピレングリコール水溶液(濃度 50 wt%)を添加した。上記触媒インクをテフロン基材上にスクリーン印刷することで、触媒層を形成した。触媒層の形状は一辺 50 mm の正方形で、白金担持量は $0.35 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ とした。テフロン基材上に形成した触媒層は、含有する有機溶媒を除去するために 130 °C で 30 分間の熱処理を施した後、一辺 72 mm の正方形に切り抜いた前記電解質膜の両面に転写し、電解質膜-触媒層接合体(CCM)を作製した。転写条件は、それぞれ 150 °C, 0.8 MPa, 10 分間とした。補強のため、触媒層を取り囲む電解質膜の両表面に、額縁状の PEN フィルム(Q51, 厚さ 25 μm , 帝人 DuPont)を接着した。マイクロ層を有するカーボンペーパータイプ GDL(20BC, SGL カーボン)を CCM の両面に配置することで、MEA を構成した。グラファイトにガス流路を形成したバイポーラプレートでこの MEA を挟持し、シリコンゴム製のガスケットを用いて単セルを組み立てた。単セルを組み立てる際は、毎回、感圧紙(プレスケール, 富士フィルム)を用いて概ね均一な締め付け面圧であることを確認した。上述の通り、触媒材料が異なる 2 つの MEA サンプル 1, 2 を用意し、同一条件にて OCV 保持試験を実施した。なお、サンプル 1, 2 ともに、アノードとカソードの触媒材料はそれぞれ共通とした。

表 2.2.1 に OCV 保持試験の条件を示す。電解質膜の劣化現象とその解析をできるだけ単純化するために、アノード/カソード間で可能な範囲で対称的な試験条件を選定した。すなわち、アノードには純水素、カソードには純酸素をそれぞれ供給し、相対湿度は 30 %とした。上記の通り、サンプル 1 と 2 の違いは、触媒材料のみである。OCV 保持試験後、電解質膜内部に析出した白金(白金バンド)を TEM より観察した。そして、析出白金の電子線回折パターンを 2° の入射角により得た。更に、顕微ラマン分光法を用いて、電解質膜の膜厚方向における劣化状態を調査した。顕微ラマン分光法は、電解質膜の分子構造変化を解析する上で有効な手法であることが知られている⁷⁻⁹。測定にはアルゴンイオン(Ar^+)レーザー(波長 514.5 nm)を用い、レーザー出力は 30 mW, ビーム径は 1 μm とし、検出器として CCD カメラを使用した。OCV 保持試験中において、アノードおよびカソードからの排液を単セルの排ガスラインにそれぞれ備えた熱交換器により凝縮させて回収した。そして、排液中に含まれるフッ化物イオンと硫酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフィーによりそれぞれ測定し、FER と硫酸イオンの排出速度(SER: Sulfate Emission Rate)を算出した。

表 2.2.1 OCV 保持試験条件

	Sample 1	Sample 2
Catalyst (Anode and Cathode)	Catalyst A (TEC10E50E, 46 wt%, TKK)	Catalyst B (Advanced, 50 wt%, TKK)
Anode Gas	H ₂	H ₂
Cathode Gas	O ₂	O ₂
Cell Temperature / °C	90	90
Back Pressure	Ambient	Ambient
Anode Dew Point / °C	61	61
Cathode Dew Point / °C	61	61
Anode Flow Rate / Nm ³ min ⁻¹	0.5*10 ⁻³	0.5*10 ⁻³
Cathode Flow Rate / Nm ³ min ⁻¹	0.5*10 ⁻³	0.5*10 ⁻³
Duration of OCV Hold / h	48	48

2.2.3 結果および考察

図 2.2.1 に、サンプル 1, 2 を用いた代表的な OCV 保持試験結果を示す。サンプル 2 の OCV は、試験時間(48時間)を通して顕著な低下傾向を示すことなく推移した。サンプル 1 では、最初の 10 時間に顕著な OCV の低下が観測され、以後、試験終了まで安定に推移した。1 kHz の交流印加電流により測定された高周波抵抗(HFR)の変化は、両サンプルともに小さかった。

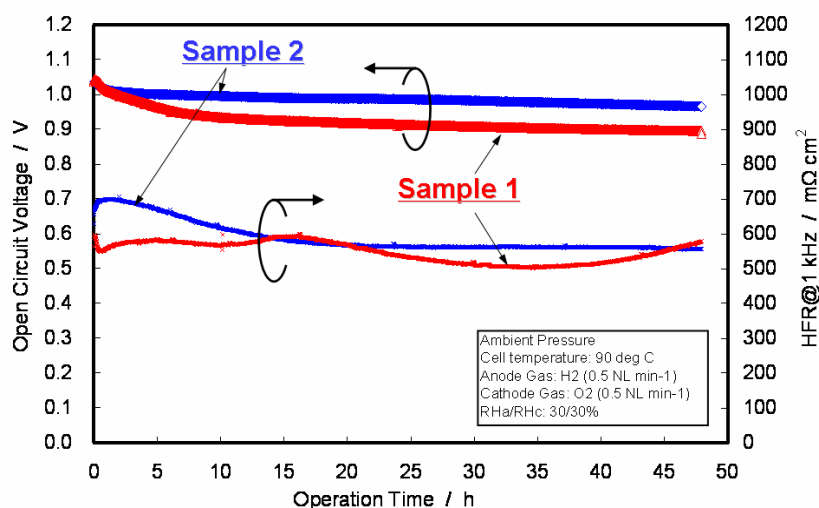


図 2.2.1 OCV 保持試験結果

図 2.2.2 に、OCV 保持試験を開始する前にサイクリックボルタンメトリーにより測定した、サンプル 1, 2 に用いたカソード触媒層の電気化学的表面積(ECA)を規格化したものをそれぞれ示す。規格化は、サンプル 1 の ECA を 1 とした場合にサンプル 2 のそれを相対値として表わしている。サンプル 2 の ECA は、サンプル 1 に対して約 60 % の値であった。これは、サンプル 2 に使用した触媒

B の白金粒径が大きいことに起因する。また、ECA の差から単純に見積もられる活性化過電圧の差は 15 mV 程度である。しかしながら、図 2.2.1 に示すように、サンプル 2 の OCV はサンプル 1 に比べてそれ以上に有意に高い値で推移している。これは、クロスオーバー電流および/または電子的な短絡電流が、試験中に増大した可能性を示す。

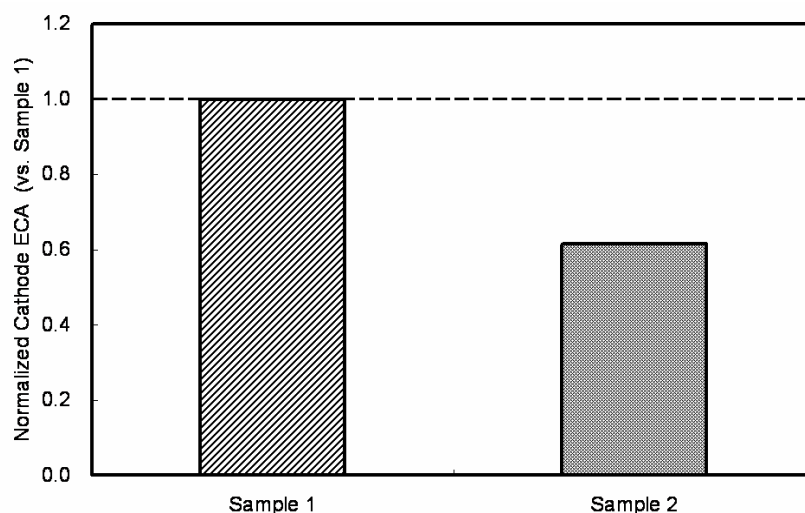


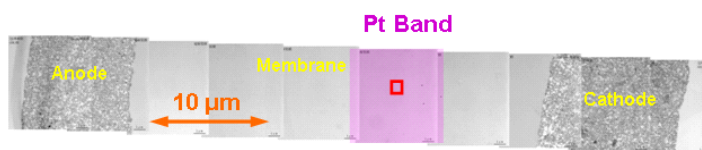
図 2.2.2 カソード電気化学的表面积(ECA)

OCV 保持試験後、各 MEA サンプルの中央付近の断面を TEM により観察した。図 2.2.3 に 2 つのサンプルの TEM 像を示す。電解質膜内部に析出した白金は、両サンプルともに認められた。触媒 A が両極に用いられたサンプル 1 では、多くの白金粒子から形成される白金バンドが、電解質膜の膜厚方向の中央付近に観察された。カソード触媒層において白金がイオン化して電解質(アイオノマー)に溶解し電解質膜内部に向かって拡散する間に、還元され白金に戻る過程と再び溶解する過程が繰り返し起こり、最終的に白金バンドが形成されたものと考えられる^{5,6}。白金イオンが還元される反応は、式(2.2.2)により表わされる。



私の既報の検討結果^{5,6}に比べて、サンプル 1 の電解質膜内部に形成された白金バンドは、膜厚方向の中央付近から僅かにカソードに近い領域に位置していた。2.1 で述べたように、白金バンドが形成される膜厚方向の位置は、主に、両極にそれぞれ供給される水素や酸素の分圧と、それらの電解質膜への透過性によって決定される。水素や酸素の分圧は背圧に依存し、また、酸素の透過性は水素に比べて相対湿度の影響を受けやすい¹⁰。従って、上記の僅かな析出位置の変化は、背圧や反応ガスの露点の差に起因する可能性がある。また、電解質膜の厚さは、初期の膜厚(50 μm)に比べて薄かった。

Sample 1



Sample 2

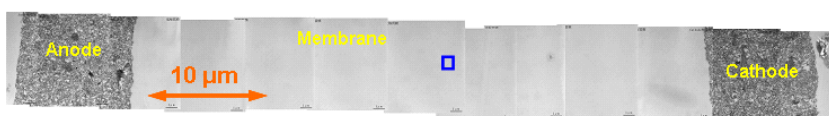
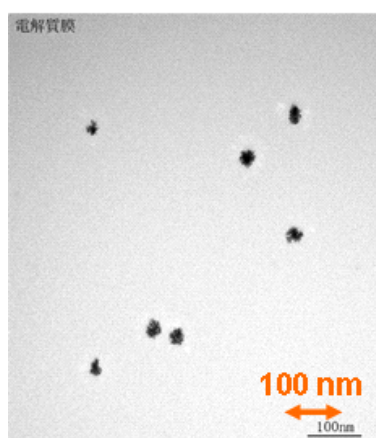


図 2.2.3 サンプル 1, 2 の TEM 断面像

一方, 触媒 B が両極に用いられたサンプル 2 においては, 白金バンドは鮮明に観察されず, 数個の白金粒子が電解質膜の内部に確認された程度であった(図 2.2.4). また, 膜厚は初期から変化せずにはほぼ一定であった.

図 2.2.3 に示す四角で囲った電解質膜領域の拡大像を, 図 2.2.4 にそれぞれ示す. 平均直径が 25 nm 程度の多くの白金粒子が, サンプル 1 の電解質膜内部で観察された. 一方, サンプル 2 では, 15 nm 程度の白金粒子が数個しか確認されなかった. サンプル 2 について, 電解質膜内部における見かけ上の白金の存在密度はサンプル 1 に比べて明らかに小さい. この現象は, 図 2.2.2 に示す両サンプルの ECA 比から推測される溶出速度の差だけでは説明できず, 白金の溶出速度を支配する他の因子が存在する可能性を示唆する.

Sample 1



Sample 2

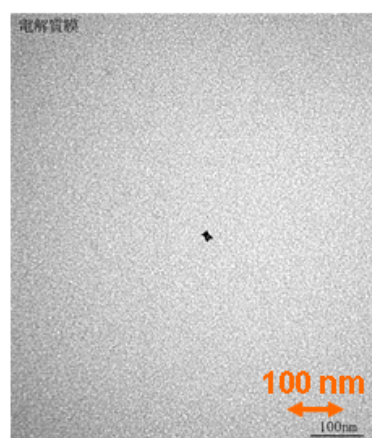


図 2.2.4 電解質膜内部に析出した白金の拡大像

図 2.2.5 に、サンプル 1 の電解質膜内部で観察された白金粒子について、粒径に対する頻度分布を示す。測定対象とした白金粒子数(85 個)のうち、およそ 80%が直径 18 から 30 nm の間に含まれ、その平均値は 24.6 nm であった。Gibbs-Tomas の理論に関連し、白金粒子は OCV 保持の間に成長し、本検討では約 25 nm で飽和したものと推測される。

更に、サンプル 1 において、代表的な析出白金粒子を拡大した TEM 像とその電子線回折パターンを図 2.2.6 に示す。多くの白金結晶粒が凝集し、直径 25 nm 程度の粒子を形成している形態が観察される。また、電子線回折パターンは白金結晶構造の $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ 面の軸に相当し、配向が揃っていることがわかる。上述のように、白金粒子は溶解/析出の繰り返し過程を経て形成されるにもかかわらず、単結晶の形態を有することが確認された。これは、参考文献 8 に示すように、カソード触媒層の電解質成分において観察された析出白金の形態と同様である。参考文献 11 の結果は、水素と窒素をアノードとカソードにそれぞれ供給した場合の白金溶出挙動を観察したものであり、上述の溶解/析出の繰り返し過程を経ていないが、本検討の条件においても同様に単結晶構造をとることが観察された。また、この析出白金は、式(2.2.2)に示す通り、クロスオーバーしてきた水素によって化学的に還元された可能性を示唆する¹¹。

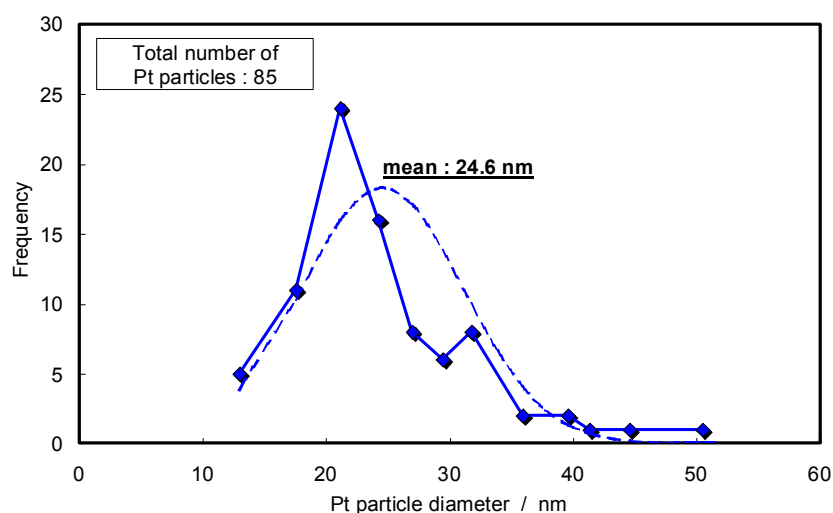


図 2.2.5 析出白金粒径に対する頻度分布

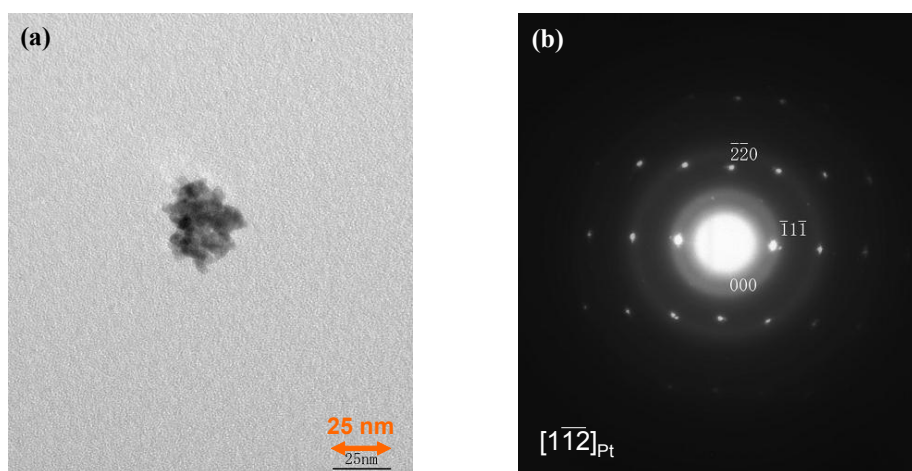


図 2.2.6 (a)サンプル 1 の析出白金拡大像と, (b)電子線回折パターン

サンプル 1 の電解質膜内部に析出した白金粒子を, 更に詳細に調査した. 図 2.2.7 に, 電解質膜の膜厚方向における析出白金の存在分布を示す. 電解質膜の膜厚方向に仮想する $0.5 \mu\text{m}^2$ の長方形断面の中に存在する白金粒子(直径約 25 nm)を測定対象とし, その粒子数は 117 個であった. この結果から, 白金バンドの幅は約 $10 \mu\text{m}$, 白金バンドの位置を示すアノードからの中心距離は $19.4 \mu\text{m}$ であることがわかった. 析出白金粒子の存在分布は非常に特徴的である. 電解質膜内部において, アノードから 33 から $23 \mu\text{m}$ の領域では僅かな数の白金粒子しか観察されず, $22 \mu\text{m}$ の領域で劇的に増加する. そして, アノードに近づくにつれて徐々にその個数は減少する. この存在分布も, 上述の通り, 溶解/析出の繰り返し過程により白金バンドが形成されるといった機構の妥当性を示唆する.

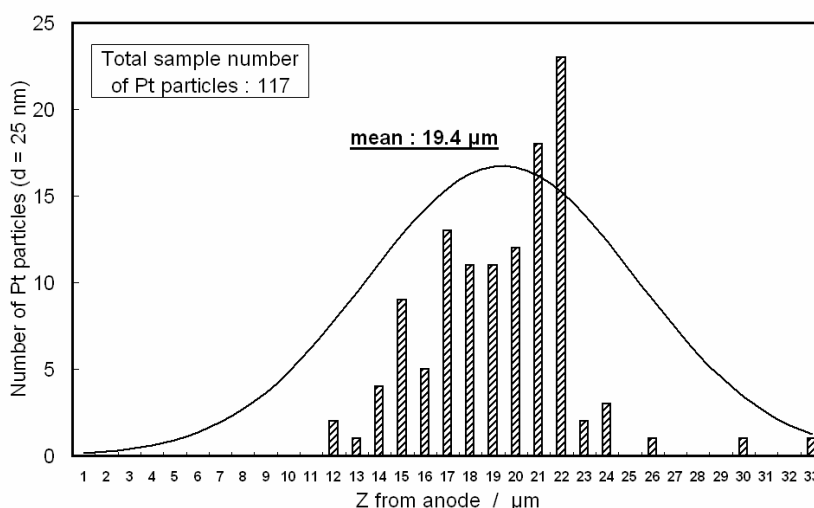


図 2.2.7 電解質膜の膜厚方向における析出白金の存在分布 (サンプル 1)

サンプル 1 における白金バンドの形成過程をより詳細に解析するために, 本検討では, 電解質膜内部における白金イオンの輸送現象を含む簡易モデルを考案した. フィックの第一法則に従う

白金イオンの定常輸送現象と、式(2.2.2)に示すその化学的還元過程は、以下のように考えられる。

$$D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}} \frac{d^2 c_{\text{Pt}^{2+}}}{dx^2} - k c_{\text{Pt}^{2+}} \frac{x}{L} = 0 \quad (2.2.3)$$

$$n = \frac{N_{\text{Pt}^{2+}} t m_a}{\rho (\pi \bar{d}^3 / 6)} \quad (2.2.4)$$

ここで、 $D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}}$ は電解質膜内部における白金イオン(Pt^{2+})の有効拡散係数、 $c_{\text{Pt}^{2+}}$ はカソード触媒層における局所的な白金イオン濃度、 k は後述する白金イオン還元反応の速度定数、 x はカソードからの膜厚方向距離、 L は TEM 像から得られた OCV 保持試験終了 (EOL) 時の膜厚 (33 μm)、 $N_{\text{Pt}^{2+}}$ は白金イオンの流束 ($= D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}} (dc_{\text{Pt}^{2+}}/dx)$)、 n は白金粒子数 (個 cm^{-2})、 t は OCV 保持時間 (48 時間)、 m_a は白金の原子量 ($=195.1$)、 ρ は白金の密度 ($=21.45 \text{ g cm}^{-3}$)、 \bar{d} は白金の平均粒径 ($=25 \text{ nm}$) である。式(2.2.2)によれば、白金イオンの化学的還元反応の速度定数 k' は、次の式で表わされると考えられる。

$$k' = k'' [\text{Pt}^{2+}] [\text{H}_2] = k c_{\text{Pt}^{2+}} \frac{x}{L} \quad (0 \leq x \leq 10 \text{ のとき}, k=0) \quad (2.2.5)$$

ここで、 k' は白金イオン濃度 ($[\text{Pt}^{2+}]$) と水素濃度 (分圧) ($[\text{H}_2]$) に比例し、水素濃度は膜厚方向におけるカソードからの相対距離 (x/L) と線形の相関にあると考えられる。故に、 k は反応速度定数と考えられる。カソードからの距離 (x) が 0 から 10 μm の範囲では、上述のように析出白金は高い混成電位により直ちに再溶解するため、還元反応は見かけ上起こらず、 k は 0 とみなせる。

図 2.2.1 に示すように、サンプル 1 の OCV 保持試験の間、カソードの平均電位は 0.9 V である。よって、本検討と同じ触媒材料 A が適用されている参考文献 11 によれば、 $x=0 \mu\text{m}$ における $c_{\text{Pt}^{2+}}$ は $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 、 $D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}}$ はおよそ $8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であると見積られる。しかしながら、OCV 保持試験における電解質膜内部の白金イオンの有効拡散係数は、実際、上記の値よりも小さいと考えられる。なぜなら、本試験において供給された反応ガスの相対湿度は 30 % であり、電解質膜内部の水の拡散係数は参考文献 8 に記載の飽和加湿条件と比べて小さいと考えられ、白金イオンの輸送パスは水と共通であると考えられるためである^{12,13}。図 2.2.7 に示す白金粒子の存在分布から、境界条件として、 $x=22 \mu\text{m}$ における白金イオン流束は無視できるレベルに小さく、 $x=0 \mu\text{m}$ における白金イオン濃度は上記の通りであるとみなせるため、白金イオンの有効拡散係数 $D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}}$ と反応速度定数 k をフィッティングパラメータとして取り扱った。

図 2.2.8 に、EOL において、上記のモデルから異なる $D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}}$ と k を用いて予測された白金粒子の存在分布を示す。計算により予測された白金粒子の存在分布は、 $D_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{eff}}$ を $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とした場合に TEM の観察結果から得られた白金粒子の存在分布とよく一致することがわかった。この拡散係数は、参考文献 11 に由来する上述の見積りに対して半分値であり、低加湿条件における結

果であることを踏まえると妥当であると考えられる。ここで、本モデルによる計算は、電解質膜の厚さ L や白金イオン濃度 $c_{Pt^{2+}}$ 一定であり、図 2.2.5 に示す通り平均白金粒径は 25 nm (一定) であるという単純化した仮定に基づく。また、反応速度定数 k は、白金イオンと水素ガスが遭遇する確率に関連し、電解質膜内部のミクロな相分離構造や物質輸送現象と相関があると考えられる。今後、更なる検討が望まれる。

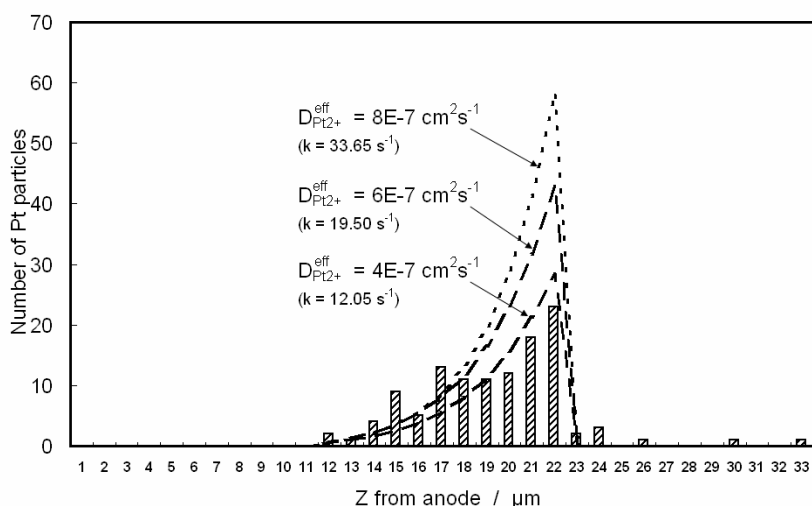


図 2.2.8 OCV 保持試験終了時の析出白金の存在分布と電解質膜中の白金イオンの拡散係数

次に、TEM 像を適用した上記解析に加えて、白金バンドの形成位置に関連し、OCV 試験後における電解質膜の分子構造変化を調べるために、顕微ラマン分光法を用いて膜厚方向の劣化分布を調査した。図 2.2.9 に、Nafion[®]膜と、その基本主鎖構造に近いポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の代表的なラマン分光スペクトルをそれぞれ示す。PTFE のスペクトルに比べて、Nafion[®]膜の場合には、S-O、C-O、S-C 各結合の伸縮振動に由来するスペクトルが⁹、1070、970、810 cm^{-1} 付近にそれぞれ観測されることがわかる。上記の各結合は、図 2.2.10 に示すように、Nafion[®]膜の側鎖における分子構造に含まれる。これらの各結合に由来するスペクトルの強度に対して、Nafion[®]膜にもっとも多く含まれる C-F 結合の強度を比較することで、それぞれの結合状態の相対的な変化を検出できると考えられる。更に、C-C 結合に由来するスペクトルは 1380 cm^{-1} 付近に観測されるが、PTFE の C-C 結合スペクトルの半値幅 (FWHM) は Nafion[®]膜の場合に比べて顕著に小さいため、Nafion[®]膜の側鎖が分解劣化して主鎖構造が顕在化してくると、Nafion[®]膜の C-C 結合に由来する FWHM も小さくなると推測される。

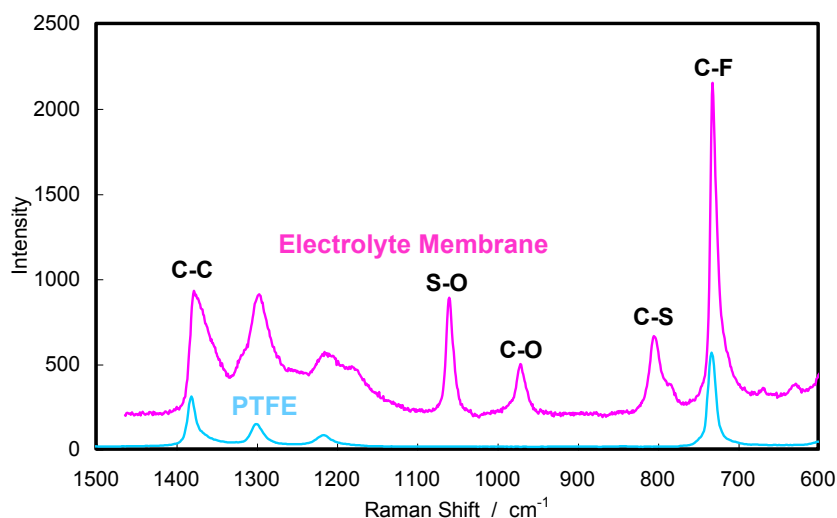


図 2.2.9 Nafion[®]膜とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の代表的なラマン分光スペクトル

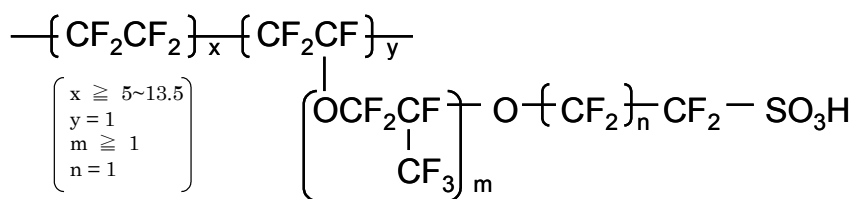


図 2.2.10 Nafion[®]膜の分子構造

図 2.2.11 に、サンプル 1 の電解質を用いて、膜厚方向の特定位置において顕微ラマン分光法で得られたスペクトルを規格化したものをそれぞれ示す。規格化は、C-F 結合に由来する各スペクトル (740 cm^{-1}) の強度が等しくなるように行っている。アノードから 1, 3, 6, 24, 27 μm の位置におけるスペクトルはほぼ変化せず、図 2.2.9 に示す Nafion[®]膜 (初期) のスペクトルに近い形状が維持されていた。一方、アノードから 12, 18, 21 μm の位置におけるスペクトルは、上記の他のスペクトルに比べて変化しており、特にアノードから 18 μm のものは顕著であった。

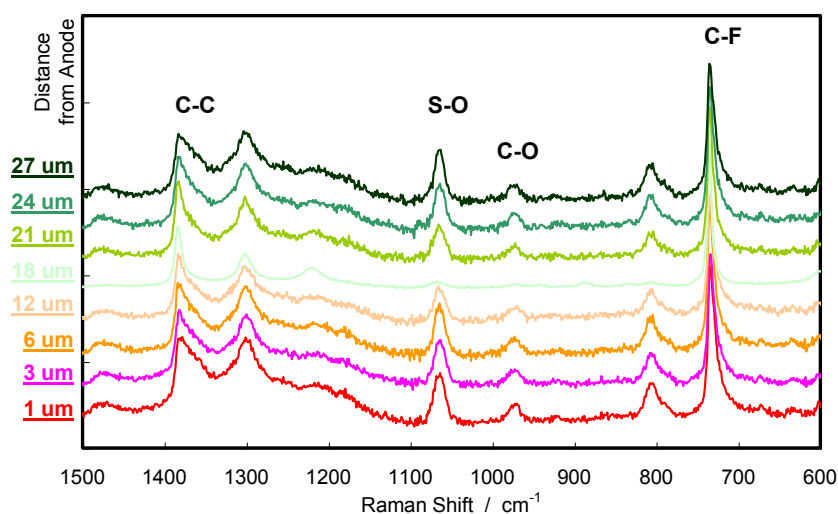


図 2.2.11 膜厚方向の特定位置におけるラマン分光スペクトル

これらのスペクトルから、電解質膜の膜厚方向距離において、C-F 結合に対する S-O、C-O 結合の強度比(相対強度)と C-C 結合の FWHM の変化を求めた。それらの結果と、電解質膜内部における白金バンドの位置を合わせて図 2.2.12 に示す。サンプル 1 の電解質膜の膜厚方向断面において、上記各結合の相対強度と FWHM は、何れも白金バンドの近傍で顕著に減少していることが確認された。この結果は、特に Nafion[®]膜の側鎖が分解劣化している可能性を示唆するものである。図 2.2.7 からわかるように、白金バンドは多くの白金粒子から形成されていることから、電解質膜の分解劣化は、析出した白金粒子と顕著に関連があると推測される。また、白金バンドにおける白金粒子の体積分率は ppm オーダーであると見積もられるため、析出白金粒子がラマンスペクトルに与える影響は小さいものとする。一方、図 2.2.13 に示す通り、電解質膜内部に析出した白金粒子が殆ど観察されなかったサンプル 2 については、各結合の相対強度と FWHM は膜厚方向で殆ど変化せずに一定であることが確認された。

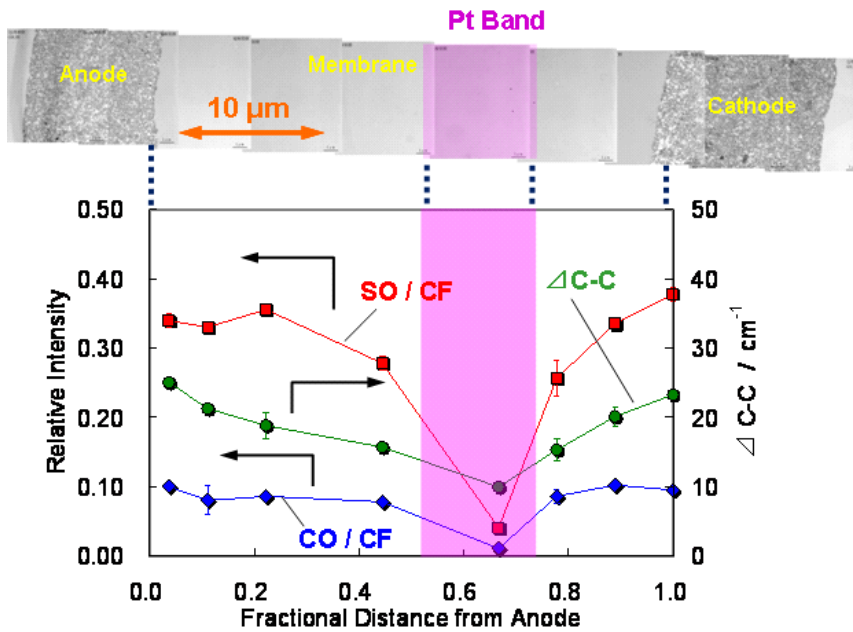


図 2.2.12 電解質膜内部の白金バンド位置と C-F 結合に対する S-O, C-O 結合の強度比並びに C-C 結合の FWHM の変化 (サンプル 1)

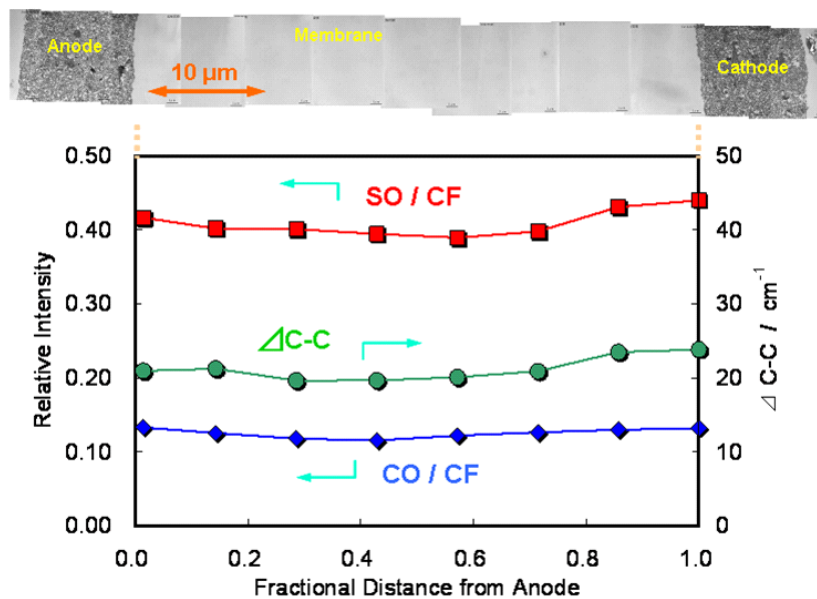


図 2.2.13 電解質膜の膜厚方向における C-F 結合に対する S-O, C-O 結合の強度比並びに C-C 結合の FWHM の変化 (サンプル 2)

顕微ラマン分光法の結果が示すように, MEA に適用する触媒材料も電解質膜の劣化に大きな影響を及ぼすために, 電解質膜の劣化を抑制する手段として, 電解質膜のみならず触媒材料の改良も重要であることがわかった。

触媒材料に関して、電解質膜の劣化に影響を及ぼす可能性のある因子の一つとして、アイオノマーへの白金溶出性が挙げられる。図 2.2.3, 図 2.2.4 に示す通り、サンプル 2 の電解質膜内部に析出した白金粒子の存在密度はサンプル 1 に比べて顕著に小さかったが、これは、図 2.2.2 に示す ECA の差から推測される溶出速度の差では解釈しきれない。触媒 B を使用したサンプル 2 では、触媒 A を使用したサンプル 1 に比べてなぜ ECA の差分以上に優れた溶出耐性を示すのか、その詳細は不明である。白金バンドの形成は電解質膜の分解劣化に大きな影響を及ぼすものの、2 つのサンプルにおける電解質膜の劣化挙動の差異は、単に白金バンドの有無により説明できるわけではないであろう。

他に影響を及ぼす可能性がある因子としては、触媒材料に含まれる不純物が考えられる。熱処理を施した触媒 B に比べて、触媒 A はより多くの不純物が含まれていると推測される。従来、カチオンなどの不純物は電解質膜の劣化を加速するといった機構が提唱されてきた¹⁴。また、塩化物イオンが白金表面に吸着すると、 H_2O_2 の生成が促進されるといった報告もある¹⁵。私が実施してきたこれまでの検討においても^{5,6}、白金バンドにおいて H_2O_2 の生成反応が進行することを指摘してきた。更に、本検討において、白金バンドの近傍で電解質膜の顕著な劣化が観察された。

これらの現象を踏まえると、白金バンドの存在が電解質膜の劣化を加速する機構は、以下のように更新される。まず 2.1 でも述べたように、電解質膜内部に白金バンドが形成され、 H_2O_2 が生成される。白金バンドにおける白金粒子の存在密度は小さくその表面積は小さいため、 H_2O_2 の還元や分解は進行しにくい。電解質膜が顕著に劣化していた領域は白金バンドの近傍であったため、カチオンなど電解質膜の劣化を加速する不純物は、白金バンド近傍に速やかに輸送されると考えられる。つまり、カチオンの輸送は律速過程ではないと考えられる。従って、 H_2O_2 やヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)などの生成反応が律速過程である可能性がある。また、塩化物イオンなど白金表面に吸着しやすい物質が存在すると、白金バンドを形成する白金粒子表面を覆い H_2O_2 の生成が促進される。更に、白金粒子は単結晶であるために不純物を吸着しやすい点も、これを支持する。

加えて、電解質膜の劣化現象に関する最近の報告によれば¹⁶、電解質膜の劣化に伴い生成する硫酸イオンが白金表面に吸着することで、 H_2O_2 の生成が促進される。この現象は、後述するように、白金バンドにも当てはまるであろう。

何れにしても、MEA の電解質膜の劣化に影響を及ぼす因子として、電解質膜そのものは勿論、触媒材料も挙げられる。従って、電解質膜の劣化対策を講じる上では、触媒材料や触媒層の設計が重要となる。

図 2.2.14 に、サンプル 1, 2 に関して、OCV 保持試験における規格化した FER の経時変化を示す。FER は、フッ素系電解質膜の劣化挙動の指標として用いられ、アノードおよびカソードからそれぞれ排出されたフッ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにて測定した結果から換算したものである。また、OCV 保持試験を実施せずに加湿ガスのみを供給して熱交換器で凝縮させた排液中のフッ化物イオンの濃度を差し引いている。FER の規格化は、サンプル 1 のカソードにおける平均 FER と比較した相対値で示してある。図中に示す点は、OCV 保持試験において経時的に一つ前の点(または 0 時間)からの経過時間内に排出されたフッ化物イオンの積分値を、その経過時

間で除した値である。サンプル 1 の FER は、最初の 6 時間で急激に増大した後に 10 時間までは減少し、その後は徐々に増大する傾向が観測された。

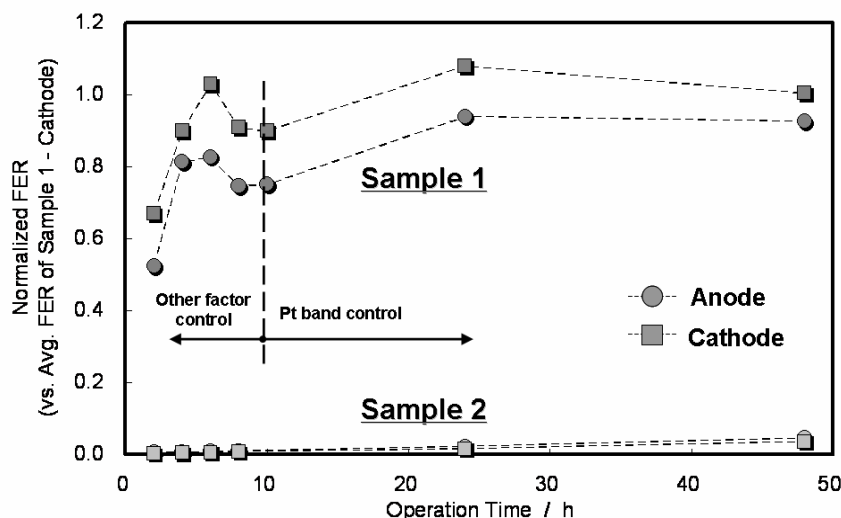


図 2.2.14 OCV 保持試験における規格化した FER の経時変化

このような特徴的な傾向は、OCV 保持試験中の白金バンドの形成過程と関連していると考えられる。これを説明する仮説の一つとして、異なる律速因子に基づき複数の過程によりフッ化物イオンの排出挙動が変化する現象が挙げられる。今回のサンプル 1 の場合、フッ化物イオンの排出過程は、大きく分けて 2 つ存在する。1 つは、最初の 10 時間に、もう 1 つは残りの試験時間 (~48 時間) にそれぞれ相当する。以下に示す予測に従えば、後者の時間におけるフッ化物イオンの排出挙動 (FER) は白金バンドにより支配されており、前者は他の因子により決定されていると考える。

図 2.2.8 に示す検討から得られた白金イオンの有効拡散係数 ($4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) を用いて、48 時間 (EOL) と 10 時間の時点における電解質膜内部の白金粒子の存在分布を予測した結果を図 2.2.15 に示す。OCV 保持試験開始から 10 時間で、平均粒径 25 nm を仮定した白金粒子を 20 個程度含む白金バンドが形成されるものと見積られる。OCV 保持試験開始後 10 時間までのカソード ECA は、試験終了後 (48 時間) に比べて大きいと考えられるため、初期 10 時間におけるカソード触媒層に含まれる白金の溶出速度は大きいと予想される。更に、初期の 10 時間においては、白金粒子は成長過程にあると考えられるため、その粒径は 25 nm よりも小さいことが予想される。その場合、上記の見積り個数 (20 個) を上回る可能性がある。この白金粒子数は、上述のように膜面積 $0.5 \mu\text{m}^2$ の中に析出すると予想されるものであり、膜厚 (50 μm) に比べて極めて短い範囲に凝集することを意味する。従ってこれらを踏まえると、本検討においては、初期 10 時間のうちに白金バンドの形成が進行し、以後、それに起因した電解質膜の劣化現象が顕在化し加速する可能性は高いと考えられる。

一方、図 2.2.14 に示す通り、サンプル 2 の FER はサンプル 1 に比べて顕著に小さいことが確認された。サンプル 2 については、フッ化物イオンの排出挙動に対して白金バンドは支配因子ではな

いと推測される。

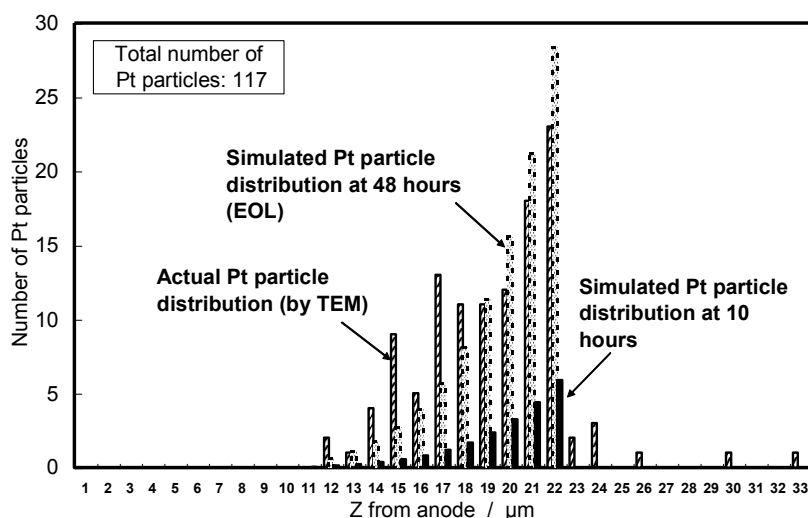


図 2.2.15 OCV 保持試験 48 時間 (EOL) と 10 時間の時点における電解質膜内部の白金粒子の存在分布予測

図 2.2.16 に、OCV 試験時間 (48 時間) において累積したフッ化物イオンの排出量から見積もったサンプル 1, 2 に関する平均 FER を示す。FER は、サンプル 1 のカソード FER に対して規格化した値である。サンプル 1, 2 とともに、アノードとカソードの FER はほぼ同等であった。また、既に経時変化でも述べたように、サンプル 1 に比べてサンプル 2 の FER は明らかに小さい値を示した。また、同図において、サンプル 1, 2 の FER に対して、両 MEA サンプルで使用している電解質膜と触媒層のアイオノマーに含まれる合計のフッ素含有量に相当する FER と、電解質材料の主鎖/側鎖の内訳を示す。サンプル 1 から排出されたフッ化物イオン量から OCV 保持時間 (48 時間) で換算した平均 FER は、MEA 全体に含まれるフッ化物イオン量から想定した FER と比べて約 1/3 であった。2.2.2 に記載の通り、本検討で使用した電解質膜は、高分子主鎖の末端がフッ素処理され化学的安定性に優れた Nafion[®] 膜 (NRE212-CS) である。更に、顕微ラマンの結果が示す通り、サンプル 1 から排出されたフッ化物イオンの少なくとも一部は、電解質膜の側鎖の分解劣化に起因する可能性が示されている。図 2.2.16 に示すサンプル 1 の FER は、MEA に使用した電解質材料の側鎖に由来するフッ素の合計量から換算した FER よりも大きいことから、側鎖のみならず主鎖の一部も分解劣化した可能性がある。高分子主鎖の末端がフッ素化され化学的に安定した構造であることを考えると、主鎖の分解は、側鎖への分岐部、つまり図 2.2.10 に示すように C-O 結合を起点に生じる可能性がある。

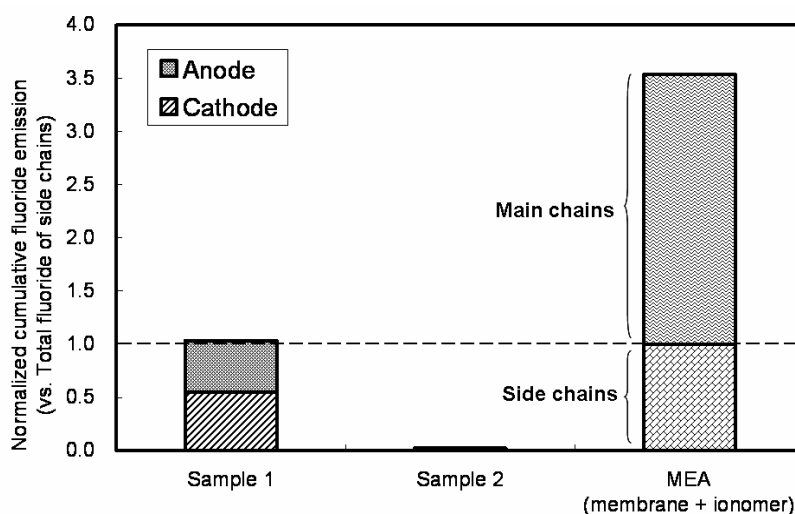


図 2.2.16 OCV 保持試験における平均 FER と MEA 内部のフッ素含有量と等価の FER

更に, サンプル 1 について, アノードとカソードの FER の比率は, 電解質膜内部における白金バンドの位置とよく相関していた. つまり, 白金バンド近傍において集中的に生じた電解質膜の劣化によりフッ化物イオンが生成されアノードもしくはカソードより排出されるが, その排出の比率は, 白金バンドからアノードまたはカソードへの膜厚方向距離に反比例すると考えられる^{5,6}. つまり, 対称的な条件を選定しているため, 白金バンドからの距離が若干短いカソードの FER の方が大きな値を示している. 加えて, この結果は, サンプル 1 を用いた OCV 保持試験の 10 時間以降において白金バンドの形成が電解質膜の劣化支配因子であるといった上述の仮説を支持する. しかしながら, サンプル 2 においては, 上述の説明は成り立たず, ここでは検討されていない他の因子が劣化を支配していると考えられる.

図 2.2.17 に, サンプル 1, 2 に関して, OCV 保持試験における規格化した SER の経時変化を示す. SER は, 電解質膜の側鎖の劣化挙動を表わす指標として用いられ, アノードおよびカソードからそれぞれ排出された硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにて測定した結果から換算したものである. また, OCV 保持試験を実施せずに加湿ガスのみを供給して熱交換器で凝縮させた排液中の硫酸イオンの濃度を差し引いている. SER の規格化は, サンプル 1 のカソードにおける平均 SER と比較した相対値で示してある. 図中に示す点は, OCV 保持試験において経時的に一つ前の点(または 0 時間)からの経過時間内に排出された硫酸イオンの積分値を, その経過時間で除した値である. サンプル 1 に関して, カソード SER は OCV 保持試験開始後 8 時間以降に徐々に増大する傾向を示したが, アノード SER はカソードに比べて不安定な挙動を示した. 一方, サンプル 2 の SER は, 8 時間以降は安定していた. しかしながら, 硫酸イオンの一部は, MEA 内部に残留していることが, これまでに報告されている^{16,17}. 従って, SER からは OCV 保持試験のどの段階から側鎖の分解劣化が進行し始めたかを正確に予測することが困難である. 加えて, OCV 保持試験開始直後に両サンプルともに大きい SER を示していたことから, 側鎖の一部は OCV 保持試験前に実施した初期コンディショニングの段階で分解していた可能性もある.

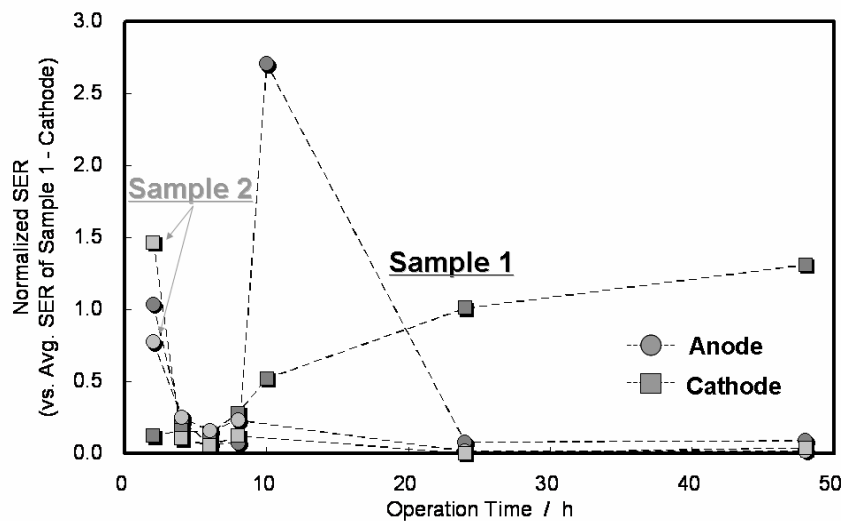


図 2.2.17 OCV 保持試験における規格化した SER の経時変化

図 2.2.18 に、OCV 保持時間 (48 時間) において累積した硫酸イオンの排出量から見積もったサンプル 1, 2 に関する平均 SER を示す. SER は、サンプル 1 のカソード SER に対して規格化した値である. サンプル 1 に関して、カソード SER はアノードに比べて著しく大きかった. この傾向はサンプル 2 にも当てはまるが、SER はサンプル 1 に比べて非常に小さく、上述の FER と同様の傾向を示した. また、参考文献 16 にも示されている通り、更に多くの硫酸イオンが触媒層など MEA 内部に蓄積していることが推測される. 更に、硫酸イオンの排出を検出していることから、硫酸イオンが白金バンドを形成する白金粒子表面に吸着しており、結果的に白金バンドにおける H_2O_2 の生成が促進される可能性が高い. 今後、定量化も含めて、硫酸イオンの排出挙動に関する更なる検討が必要である. 何れにしても、OCV 保持試験における排液の中に硫酸イオンが検出されたことから、電解質膜を構成する高分子側鎖の一部が分解劣化していることは明らかである.

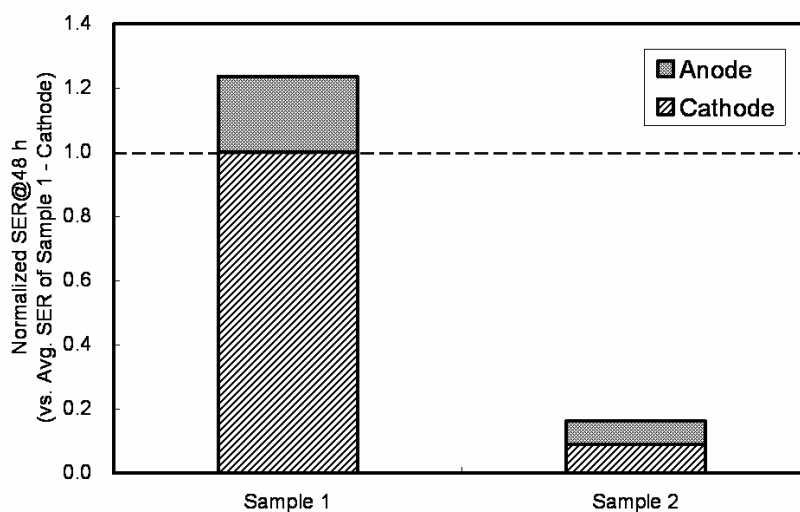


図 2.2.18 OCV 保持試験における平均 SER

2.2.4 結論

自動車用燃料電池 MEA の耐久性を向上するための検討の一環として、アイドリングにおける電解質膜の劣化現象を想定し、OCV 保持試験における電解質膜の劣化現象と白金バンドの形成機構に関してより詳細に検討し、白金バンドの形成が電解質膜の劣化加速因子の一つであるといった仮説の検証を行った。異なる触媒材料をそれぞれ用いた 2 つの MEA サンプルを作製し、OCV 保持試験を実施した。

OCV 保持試験後、TEM を用いて 2 つのサンプルの電解質膜断面を観察し、白金バンドの形成状況を調査した。サンプル 1 においては、沢山の析出白金粒子から形成される白金バンドが電解質膜内部の中央付近に観察されたが、サンプル 2 では、白金バンドは確認されなかった。白金バンドの形成過程を表わす白金イオン (Pt^{2+}) の定常拡散と析出反応のモデルを構築し、モデル計算から予測される析出白金粒子の分布が、実際の電解質膜内部で観察された白金粒子の分布と一致するように、電解質膜内部における白金イオンの有効拡散係数を見積もった。そして、その結果を適用し、OCV 保持試験における白金バンドの形成状態の経時変化を予測した(後述)。

一方、白金バンドの形成位置に関連し、OCV 試験後における電解質膜の分子構造変化を調べるために、顕微ラマン分光法を用いて膜厚方向の劣化分布を調査した。サンプル 1 については、白金バンド近傍の電解質膜の分子構造が、他の領域に比べて顕著に劣化していたことが確認された。この劣化は、主に Nafion[®]膜の側鎖の分解に起因すると考えられる。一方、白金バンドの形成が見られなかったサンプル 2 については、サンプル 1 で確認されたような膜厚方向における局所的な劣化は観察されなかった。また、顕微ラマンによる解析結果により、電解質膜劣化に関連した白金バンド近傍における現象として、カチオンなどの不純物の輸送ではなく、 H_2O_2 やヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) などの生成反応が律速過程である可能性が示唆された。

OCV 保持試験において、フッ素系電解質膜の劣化挙動の指標として用いられる FER を算出するために、アノードおよびカソードからそれぞれ排出されたフッ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにて測定した。サンプル 1 において、アノードとカソードの FER の大小関係は電解質膜内部に析出した白金バンドの位置と相関がみられ、顕微ラマンの結果と定性的に一致した。OCV 保持試験の間に排出されたフッ化物イオンの積算値は、MEA の電解質膜および触媒層アイオノマーの側鎖に含まれるフッ素量に比べて大きかったことから、側鎖のみならず主鎖も同様に分解劣化した可能性が示された。また、FER の経時変化から、OCV 試験開始後から 10 時間以降は白金バンドが電解質膜の劣化支配因子である可能性が伺えた。OCV 保持試験を開始後 10 時間の時点において、前述の白金バンドの形成状態の予測を行ったところ、平均粒径 25 nm に相当する白金粒子が 20 個 cm^2 程度存在することが示されたことも上記の可能性を支持する。電解質膜の側鎖の劣化挙動を表わす指標と考えられる SER を算出するために、アノードおよびカソードからそれぞれ排出された硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにて測定した。両極から有意な SER が観測されたため、電解質膜の側鎖が分解劣化したことは確かであるが、その定量性については精度が不十分であり、今後、更なる検討が必要である。

本検討の結果, MEA の OCV 保持試験において, 電解質膜内部に形成される白金バンドは電解質膜の劣化加速因子の一つであり, 更に, 触媒材料も電解質膜の劣化に大きな影響を及ぼすことがわかった. 更に, 電解質膜に関連した白金バンド近傍における劣化現象として, カチオンなどの劣化を加速する不純物の輸送ではなく, H_2O_2 やヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)などの生成反応が律速過程である可能性が示唆された.

参考文献

1. A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Vol., 3, Chap. 49, Wiley, New York (2003).
2. E. Endoh, S. Honmura, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, #1884, *The Electrochemical Society Meeting Abstracts*, Honolulu, HI, Oct 3–8 (2004).
3. V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A299 (2006).
4. S. Burlatsky, N. Cipollini, D. Condit, T. Madden, V. Atrazhev, #1189, *The Electrochemical Society Meeting Abstracts*, Los Angeles, CA, Oct 16–21 (2005).
5. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans.* 3 (1), 519 (2006).
6. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.* 154, B757 (2007).
7. H. Ericson, T. Kallio, T. Lehtinen, B. Mattsson, G. Sundholm, F. Sundholm, P. Jacobsson, *J. Electrochem. Soc.* 149, A206 (2002).
8. H. Matic, A. Lundblad, G. Lindbergh, P. Jacobsson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A5 (2005).
9. Y. Aoki, G. Katagiri, H. Nakayama, M. Hori, *Proceedings of the 47th Battery Symposium*, Japan, Tokyo, November, 2006, Abstract 2P-36.
10. S. Takaichi, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* 9, 1975 (2007).
11. P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 152, A2256 (2005).
12. Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, *J. Electrochem. Soc.* 144, 12 (1997).
13. I.A. Stenina, P. Sistat, A.I. Rebrov, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev, *Desalination* 170, 49 (2004).
14. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5746.
15. T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* 508, 41 (2001).
16. S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources* 187, 324 (2009).
17. M. Gemba, S. Kosako, Y. Tsuji, *The 73rd Meeting of The Electrochemical Society of Japan*, Tokyo, April, 2006, Abstract 3P-29.

第3章 白金表面における酸素還元反応(ORR)の理論的解析

3.1 計算手法と原理

3.1.1 DFT (Density Functional Theory) の概要

多電子系の波動関数 Ψ を求めることで、電子状態だけでなく各種エネルギーや原子の挙動がわかる。DFT (Density Functional Theory) とは、電子密度 ρ を用いて波動関数 Ψ を記述し、その他の電子的性質を定める手法である。ある系の電子状態の計算では、繰り返し計算のたびに電子密度 ρ や波動関数 Ψ がそれぞれ 1 つずつ矛盾のない状態を求める。繰り返し計算前後の差異がなく、現在の原子配置から正しいと考えられる電子密度・やそれに付随する関数または値が得られると、そのときの場のポテンシャルから原子核が受ける力 (Hellmann-Feynman 力) を考慮して原子の位置を変化させていく。この構造を変化させる計算も繰り返し行い、原子核に働く力が任意の値より小さくなったときに計算が収束する。これが DFT を利用した計算の大まかな流れである。しかしこの計算は、以降で述べるが、その理論の抽象性から大変煩雑な計算プログラムを要し、また並列計算用 (MPI) プログラミングなどの各種テクニックを要する。その一方でこのようなテクニックを含む計算を簡便に扱うため、世界各国で様々な計算コードが開発されている。本研究ではその中でも DFT による電子状態計算および構造緩和計算に対して、オーストリア大学の J. Hafner 教授と G. Kresse 教授らが開発した VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた^{1,2,3}。VASP は表面系だけでなく半導体内の不純物や特定のアンサンブル条件下における第一原理分子動力学 (FPMD : First Principle Molecular Dynamics) などでも取り扱うことが可能であり、汎用性が高い。特に計算速度は他の計算コードに比べ群を抜いて速いといわれている。さらに VASP は世界でも 350 以上の研究機関で用いられており、各界で定評のあるパッケージである。ユーザー側からすれば計算コードにブラックボックスはあるものの、これを利用するアドバンテージはそれを補って余りあるものだと考える。

以下に、この計算の基礎方程式、近似、アルゴリズムなどについて説明する。

3.1.1.1 電子状態の SCF (Self-Consistent Field) 計算

多電子系の波動方程式 (Kohn-Sham 方程式)

一般の粒子の状態は Schrödinger の波動方程式(3.1.1)に従って決まる。

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1.1)$$

電子数が N 、核の電荷が Ze で与えられる原子に対して、波動方程式(3.1.1)におけるハミルトニアンは、一般に、

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.1.2)$$

で与えられる。 Δ_i は i 番目の電子の座標に関するラプラシアン ($\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$), r_i は核から i 番目の電子までの距離, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ は i 番目と j 番目の電子間の距離である。右辺の第 1 項は各原子の運動エネルギーの和, 第 2 項は核と電子のクーロン引力ポテンシャルについての全ての電子についての和, 第 3 項は電子同士のクーロン斥力ポテンシャルである。

この波動方程式を解くには, 波動関数 Ψ が, 変数分離により個々の電子の波動関数の積として表される必要がある。しかし, 電子間のクーロン相互作用の項があるために式(3.1.2)に対する波動方程式を \mathbf{r}_i ごとに変数分離することができない。すなわち, 多電子系という多体問題を記述する波動方程式の厳密解は求めることができない。

そこで, 多電子系の個々の電子が, 核と自分以外の電子が作り出す平均的なポテンシャルによって運動するものとして系の近似的な解を求める, 平均場近似と呼ばれる方法が D. R. Hartree によって提案された。これにより各電子はそれぞれに固有の状態 λ にあり, 固有の波動関数 $\psi_\lambda(\mathbf{r}_i)$ で記述できると仮定され, 系全体の波動方程式 Ψ は,

$$\Psi = \prod_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}_i) \quad (3.1.3)$$

のように 1 電子波動関数の積の形で記述される。まず 1 つの電子にどのような平均場ポテンシャルを与えるべきかについて考える。状態 β にある j 番目の電子が空間領域 $d\mathbf{r}_j$ にもつ電荷密度は $e|\psi_{\beta}(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j$ であるから, この電子が状態 α にある i 番目の電子に与えるポテンシャルは,

$$\int \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_{\beta}(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j \quad (3.1.4)$$

となる。これを自分の状態 α 以外のすべての β について和をとり, 核によるポテンシャルを加えると, 状態 α にある i 番目の電子にはたらくポテンシャルは,

$$V_{\alpha}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\beta \neq \alpha} \int d\mathbf{r}_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_{\beta}(\mathbf{r}_j)|^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \quad (3.1.5)$$

のように, 電子同士のクーロン相互作用の項を自分以外の全ての電子について平均したポテンシャルで置き換えた形となる。これにより式(3.1.2)の第 2 項と第 3 項が全体として 1 つの電子の座標だけに依存する項の和

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha}(\mathbf{r}_i) \quad (3.1.6)$$

で近似することができた。すなわち、このような平均場近似によりハミルトニアンが1つ1つの電子の座標のみを含む項の和となるので、 N 電子系での解くべき式は原子単位 (hartree) を使って表すと、

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\alpha}(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_i) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad (3.1.7)$$

という個々の電子に関する波動方程式になる。これを Hartree 方程式という。ただし平均場(3.1.5)の中にも波動関数 $\psi_{\beta}(\mathbf{r}_j)$ を含むため、式(3.1.7)を解くには適当な反復計算によってつじつまのあう場に相当する解を求める必要がある。このような場は自己無撞着場 (SCF: Self-Consistent Field) と呼ばれ、これが量子力学における数値計算の基本となっている。

この Hartree の方法では波動関数を1電子波動関数の積にとっているため、満たすべき対称性が十分考慮されていない。そこで多電子系の波動関数がパウリの排他原理を満足するように反対称化したのが Hartree-Fock 近似である。

まず、それぞれの1電子波動関数 $\psi_{\alpha}(\mathbf{r}_i)$ が規格直交関係

$$\int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.1.8)$$

を満足するとする。ただし、 α, β はスピンも含めた電子の量子状態を表し、 \mathbf{r} には空間座標とスピン座標の両方を含むとする。ここで、1つの電子が状態 α に、別の電子がそれぞれ β, \dots, ν の状態にあるとき、 N 電子系の全波動関数を $N \times N$ の行列式

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\beta}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_2) & \psi_{\beta}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\nu}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_N) & \psi_{\beta}(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_{\nu}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.1.9)$$

で表す。これを Slater 行列式という。この波動関数 Ψ は、次のことから反対称性を満足するとわかる。2個の電子の座標、たとえば \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 を交換するということは、式(3.1.9)の1行目と2行目を交換することであるから、 Ψ の符号が変わる。また、もし2個の電子が同じ量子状態をとると、行列式の2つの列が同じになり $\Psi = 0$ となる。つまり、2つの電子が同じ状態を占めることは禁じられている。ここで、係数 $1/\sqrt{N!}$ は Ψ の規格化定数である。全系の波動方程式を式(3.1.9)のようにおくと、1電子に与えるポテンシャル演算子 $\mathbf{V}_{\alpha}(\mathbf{r}_i)$ は次のように分けられる。

□

$$\mathbf{V}_\alpha(\mathbf{r}_i) = \mathbf{V}_{\text{core}} + \mathbf{V}_{\text{int}} + \mathbf{V}_{\text{ex}} \quad (3.1.10)$$

ここで、 \mathbf{V}_{core} は核が \mathbf{r}_i につくるポテンシャル、 \mathbf{V}_{int} は自分以外の電子による平均ポテンシャル、 \mathbf{V}_{ex} は交換ポテンシャルと呼ばれる同種スピン間の相関ポテンシャルで、パウリの原理に由来し、古典論では現れない量である。式(3.1.7)において、電子に与えるポテンシャルに式(3.1.10)を用いたものを Hartree-Fock 方程式という。

ところが、互いに相互作用する多数の電子からなる系の正確な波動関数は実際には式(3.1.9)のように単純にはならない。これが可能となったのは、平均場近似によって核及び全電子の多体問題を、平均場ポテンシャル中で運動する 1 電子の問題に帰着させたからである。しかしそのために、電子同士にはたらくクーロン反発力によって電子が互いに近づくことを避けるという、電子相関 (electron correlation) を異種スピンについて無視している。このため、多電子系の取り扱いとして正確ではない。

そこで、1 電子が受けるポテンシャルに異種スピンについての相関ポテンシャル \mathbf{V}_{corr} を加える。これは、多電子系の波動方程式(3.1.1)における正確な全エネルギーを E_{exact} で表し、Hartree-Fock 方程式における全エネルギーを E_{HF} で表すと、

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (3.1.11)$$

により定義される相関エネルギー E_{corr} から決まるものとして定義する。この結果、多電子系の波動関数を求めるために Hartree-Fock 近似を用いた場合、本来解くべき正確な 1 電子波動方程式は \mathbf{V}_{corr} を加えた形となる。しかしこの相関エネルギーを正しく見積もるのは困難である。

そこで、原理的に近似を含まない方法が Kohn と Sham によって考案された。Hartree-Fock 近似では全系の波動関数を Slater 行列式(3.1.9)でおくことにより、変分原理を用いて 1 電子波動方程式を導いている。これに対して Kohn-Sham 法では、まず全電子に対する統計的平均を行った上で、満たすべき式を変分原理によって導いている。この方法は原理的に近似が入っておらず、厳密に電子状態を再現できるという Hohenberg-Kohn の定理に基づいているため、交換相関項の与え方次第で非常に厳密な計算を行うことができる。解くべき波動方程式の形は Hartree-Fock 方程式の相関項を加えた形と同じであるが、ハミルトニアン中の \mathbf{V}_{int} 、 \mathbf{V}_{ex} 、 \mathbf{V}_{corr} の項は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ による汎関数形になっている。式(3.1.10)の交換ポテンシャル \mathbf{V}_{ex} と合わせて、電子相関に関するポテンシャルをまとめて交換相関ポテンシャル

$$\mathbf{V}_{\text{xc}} = \mathbf{V}_{\text{ex}} + \mathbf{V}_{\text{corr}} \quad (3.1.12)$$

と定義すると、解くべき波動方程式は、

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + \mathbf{V}_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.1.13)$$

と書ける。これが Kohn-Sham 方程式である。ただし状態 α にある i 番目の電子の座標を \mathbf{r} とした。ここで座標 \mathbf{r} における全電子の電子密度は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.1.14)$$

と書けるので、 $\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r})$ はこれを用いて表すと、

$$\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.1.15)$$

となる。すなわち、Kohn-Sham 方程式(3.1.13)におけるハミルトニアンの中身は、交換相関項 $\mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 以外は厳密に求められる。 $\mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ も $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数である交換相関エネルギー $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ により次のように表される。

$$\mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (3.1.16)$$

そこで Kohn-Sham 方程式(3.1.13)を正確に解くために、 $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ をいかに正確な $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数で表すかが DFT の課題である。この課題に対する最も単純な方法は、一様でない電子分布を $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ の電子をもつ微小な部分に分割し、またこの微小部分の中の電子分布すなわち電子密度は一様であると仮定し、そこでの単位電荷あたりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ を求め、全体の交換相関エネルギーは全空間積分

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.17)$$

として求める。これを局所密度近似 (LDA : Local Density Approximation) という⁴。LDA にもいくつか種類があるが、Perdew と Zunger によるものがよく利用されている⁵。

この概念を基に、交換相関エネルギーとして様々な汎関数形が提案されている。しかしながら同時にこの近似だけでは、鉄やコバルトなどの磁性体がうまく表現できない不都合や、最安定構造や電子状態が実際のもとは一致しない場合があるなど、LDA の限界が数多く示唆されている。このため LDA を超えようとする試みが多数なされてきており、その中でも電子密度の分布だけでなく、密

度の勾配も計算中に考慮するという観点から交換相関項を改善する考えが発展してきている。実際の系では、電子密度は場所の関数として激しく振動していることから密度を一様な部分と変動している部分に分離する考え方が一つ挙げられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho + d\rho(\mathbf{r}) \quad (3.1.18)$$

これを基に交換相関エネルギーを勾配に対して密度勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ についての展開を施し、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} B_{xc}(\rho_0)|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2 \quad (3.1.19)$$

さらに、 $\delta\rho$ が特徴付ける波長よりも長い波長を持つ成分(長波長の密度揺らぎ)までを考慮し、交換相関ホール[□]の広がり[□]を補正することで交換相関項をより正確に表せる。この考え方を基に、PerdewとWangは交換ホールについての2次のオーダーの密度勾配展開を行い、電子密度の総和則に従い長距離の裾の部分[□]を切断し、相関エネルギー内において交換項の補正を行うという、一般密度近似(GGA: Generalized Gradient Approximation)を提案した⁶。更に、スピン密度汎関数の扱いを入れる等の詳しい検討を経て、相関エネルギーについても実空間で切断した式が提案され、前者と区別を付けるためGGA-2(PW91)⁷と呼ばれている。基底状態での物性値、例えば分子や個体の原子間距離や磁性、凝集エネルギーについて、PW91はLDAや局所密度スピン汎関数法(LSDA)に比べ良い結果を与える。一方で、絶縁体や遷移金属酸化物のバンドギャップの過小評価に関しては改善にならない、という報告もある。GGAにはPW91のほかに、PBE⁸、RPBE⁹、B3LYP^{10,11}などの派生版が存在する。

多電子系の波動方程式(Bloch関数と平面波展開)

前項で説明したように、多電子系の波動関数はKohn-Sham方程式(3.1.13)を解くことによって求められる。すなわち単原子が空間中に存在した時の電子状態を、電子数の元を持つ連立偏微分方程式を解くことになる。

固体表面を扱う場合、空間内に有限個の原子群を仮定し、その系に存在する全ての電子の状態を求めようとするモデルをクラスターモデル(図 3.1.1)という。これに対して、原子群に対して周期境界条件を課し、有限の大きさの系を扱うことにより無限の大きさの系を解くという方法がある。後者の方法は、我々が実際に対象とするような大きな系で、かつ規則正しく原子群が存在するような結晶系を表現する際に有効である。結晶系では3次元の周期境界条件が課せられ、この中身の原子群数層を2次的に取り除くことにより固体表面が表現される。この方法をスーパーセル法と呼び、このようなモデルをスラブモデル(図 3.1.2)という。

ここでは、多原子系を3次元周期境界場で仮定し、その波動関数を得るための波動方程式を導出する。まず周期境界を構成する格子について定義する。周期境界場の周期単位をBravais格子(実格子)という。3次元のBravais格子の格子点の位置ベクトル \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1.20)$$

で表す. ただし, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は同一平面内でない3つの基本ベクトルであり, n_1, n_2, n_3 は全ての整数である. すなわち, この n_1, n_2, n_3 が変化することにより無限に広い周期境界場が形成される. ここで, 格子の体積は次のように表される.

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (3.1.21)$$

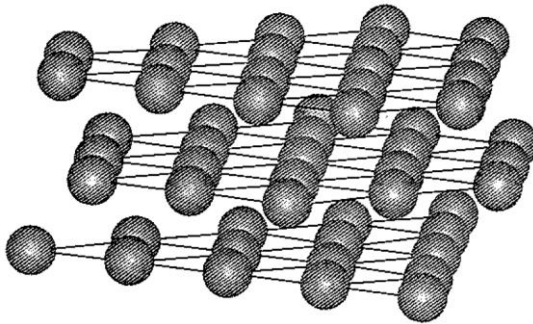


図 3.1.1 クラスターモデル

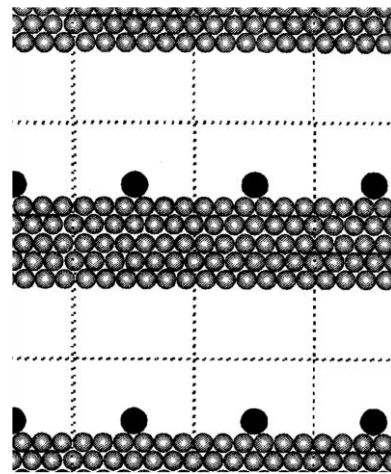


図 3.1.2 スラブモデル

更に, Bravais 格子の全ての \mathbf{R} に対して,

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi \times n \quad (n: \text{整数}) \quad (3.1.22)$$

すなわち,

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1 \quad (3.1.23)$$

を満たす \mathbf{G} を逆格子ベクトルと呼び, これによって構成される格子空間を逆格子空間と呼ぶ. \mathbf{G} は波数ベクトルの次元をもち,

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.1.24)$$

として表される. ここで, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は, Bravais 格子の基本並進ベクトルである $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ に対して, 式(3.1.23)の関係を満たすように,

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (3.1.25)$$

として定義される。このように、全ての実格子はそれに対応した逆格子をもち、また実格子内のベクトルは長さの次元を持つが、逆格子内のベクトルは長さの逆数の次元を持つ。なお、式(3.1.25)で定義された各ベクトルは実格子の2つの基本ベクトルと直行する。すなわち $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は、

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.1.26)$$

という性質を持つ。

また任意の格子において、ある格子点と他の全ての格子点を結ぶ線の垂直2等分面で囲まれた多面体のうち、その格子点を含む最小のものを **Wigner-Seiz セル** という。式(3.1.24)で定義された逆格子についての **Wigner-Seiz セル** を第1Brillouin ゾーンと呼ぶ。これは、原点から最近接逆格子点に引いた最小逆格子ベクトルの垂直2等分面で囲まれる領域であり、第1Brillouin ゾーン内の任意の点は、

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.1.27)$$

と表す。ただし、 x_1, x_2, x_3 はそれぞれ $0 \leq x_i \leq 1$ を満たす実数である。以下、第2, 第3近接逆格子点に引いた逆格子ベクトルに対する垂直2等分面でつくられる領域を第2, 第3Brillouin ゾーンと呼ぶ。これらの領域の各点は、適当な逆格子ベクトル \mathbf{G} をとることにより第1Brillouin ゾーンに移すことができる。つまり、 \mathbf{k}' を第1Brillouin ゾーンの外にあるベクトルとすると、 $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ とすることができる。これにより、逆格子空間内の無限の領域に存在する \mathbf{k} を有限な第1Brillouin ゾーン内だけで表現できる。

□

以上の定義のもと、3次元周期境界場中の電子の波動方程式を考える。周期境界場を式(3.1.20)で定めるような Bravais 格子で与えると、電子は $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ のような周期的ポテンシャルを受けることになる。式(3.1.22)で決まる n は主量子数となり、 n 番目の Brillouin ゾーンから第1Brillouin ゾーン内に固有状態をつくる。つまり、1電子波動関数は、主量子数 n 及び第1Brillouin ゾーン内の任意の点 \mathbf{k} により分類され、

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.1.28)$$

で書き表される。ここで、

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.1.29)$$

である。これは Bloch の定理と呼ばれている。ここでは電子の状態が n と \mathbf{k} によって決められており、これは式(3.1.13)における状態 α に対応する。すなわち、解くべき波動方程式は、

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + \mathbf{V}_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.1.30)$$

と書き換えることができる。また、電子密度(3.1.14)も、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.1.31)$$

と書き直せる。 □

この方程式では、Brillouin ゾーン内のある \mathbf{k} に対して n 個の固有状態が存在する。逆に、 n を固定した上での固有状態の数は第 1 Brillouin ゾーン中に存在する \mathbf{k} 点の数だけ存在する。 \mathbf{k} は連続的な量であるが、これを離散化することにより解くべき波動方程式が有限個になる(この離散化については後述する)。つまり、有限個の偏微分方程式(3.1.30)を解くことにより、周期場中の電子の波動関数が求められることになる。

さて、一般に偏微分方程式は空間に関して離散化をすることにより解かれる場合が多い。しかし、式(3.1.30)では電子が局在する場合などがあり、離散幅を非常に細かく取らなければならなくなる。ここでは波動関数がある基底関数で展開することにより、偏微分方程式を行列の固有値問題に置き換える方法をとる。

Bloch 関数の中身の周期関数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を複素フーリエ級数展開し、

$$u_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} \psi(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.1.32)$$

とする。これを式(3.1.28)に代入して、

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.1.33)$$

とする。これを平面波展開と呼ぶ。ここで、式(3.1.33)は無数個の逆格子点 \mathbf{G} について和をとる形になっているが、実際には、

$$\frac{1}{2}|\mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (3.1.34)$$

の範囲で, 有限個の波数により展開する. なお, 複素フーリエ級数 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ は,

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} u(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.1.35)$$

となり, 直行関数形である. これは, 式(3.1.23)の逆格子ベクトル \mathbf{G} と実格子ベクトル \mathbf{R} の関係に対応している.

式(3.1.35)からわかるように, 逆格子空間表示の波動関数は実空間表示の波動関数に左から $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ をかけてセル内 (体積 Ω) について積分し, 両辺を Ω で割ることで得られる. すなわち Kohn-Sham 方程式(3.1.30)に式(3.1.35)を代入し, 左から $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ をかけてセル内 (体積 Ω とおく) について積分し, 両辺を Ω で割ることにより, 逆格子空間表示の Kohn-Sham 方程式が得られる. この導出を, 式(3.1.30)の各項について示す.

まず左辺の運動エネルギーの項 $-\frac{1}{2}\Delta\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は, 式(3.1.33)を代入し左から $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ をかけてセル内積分し Ω で割ると, 最終的に,

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}', \mathbf{G}} \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (3.1.36)$$

となる. 同様に, 核から受けるポテンシャルの項 $\mathbf{V}_{\text{core}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は,

$$\mathbf{V}_{\text{core}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{core}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (3.1.37)$$

である. ただし,

$$V_{\text{core}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \mathbf{V}_{\text{core}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.1.38)$$

とおいている. また電子密度は,

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{cell}}} \int \rho(\mathbf{r}) e^{-\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.1.39)$$

と書けるので、電子同士のクーロン相互作用の項 $\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、

$$\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{int}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (3.1.40)$$

となる。ただし、

$$V_{\text{int}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad (3.1.41)$$

とする。交換相関ポテンシャルの項 $\mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、

$$\mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{xc}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (3.1.42)$$

となる。ただし、

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{G}) = \int_{\text{cell}} \mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.1.43)$$

とおいている。最後に、式(3.1.30)の右辺 $\varepsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_{n\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{1}{\Omega_{\text{cell}}} \int e^{-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \\ &= \varepsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \end{aligned} \quad (3.1.44)$$

となる。以上より、式(3.1.30)は、次のように書き換えられる。

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{\text{core}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) + V_{\text{int}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (3.1.45)$$

この平面波展開後の波動方程式が各電子の波動関数を求める際に解くべき最終的な波動方程

式である。これは、これは式(3.1.34)で決まる平面波の数の元を持った連立方程式であり、これを(全電子状態数) \times (第1 Brillouin ゾーンの代表点数) $= nk$ 個解くことになる。式(3.1.45)は行列の固有値問題として、ハミルトニアンを対角化することにより求められる。

価電子の波動方程式 (擬ポテンシャル法)

前項で述べた通り、波動方程式(3.1.45)から 1 電子波動関数 $\psi_{nk}(\mathbf{G})$ が求められる。ハミルトニアン中の電子が受けるポテンシャルのうち、電子同士のクーロン相互作用の項 $V_{int}(\mathbf{G})$ 及び交換相関ポテンシャルの項 $V_{xc}(\mathbf{G})$ は LDA や GGA から得られる電子密度によって与えられる。一方、核と電子の相互作用 $V_{core}(\mathbf{G})$ は式(3.1.38)で与えられるがその中身については触れなかった。ここでは、 $V_{core}(\mathbf{G})$ を計算する出発点となる $V_{core}(\mathbf{r})$ の扱いから説明する。

電子が核から受ける相互作用はクーロン相互作用であり、原子核がつくるポテンシャルは原子核からの距離の逆数 r^{-1} に比例する。位置 \mathbf{R}_i にある原子番号 Z の原子が位置 \mathbf{r} につくるポテンシャルは、

$$V_{corei} = \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (3.1.46)$$

であり、系内に原子核が N 個存在するときこれらから受けるポテンシャルは 1 つ 1 つがつくるポテンシャルの重ね合わせとなり、

$$V_{core}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (3.1.47)$$

となる。この式を使えば、原理的には物質中の電子状態を解くことができる。しかしこのポテンシャルを使って系内に存在する電子全てに関して方程式を解くことは現実的ではない。これには次のような理由がある。まず、式(3.1.46)のポテンシャルでは、原子核付近のポテンシャルエネルギーが非常に深くなる。この結果、電子の波動関数は原子核付近で小刻みに波打つことになる。これは平面波展開において大きな波数までとらなければいけないことになり、式(3.1.45)のハミルトニアンマトリックスが非常に大きなものになる。小さな系ならば解けるが、表面のような対称性の低い系では、このような大規模計算は不可能である。また原子核付近においてポテンシャルが深く、かつ波動関数が波打つことは、波動関数の空間勾配が大きいことを表す。すなわち原子核付近では電子の運動エネルギーが非常に大きくなる。特に遷移金属などの大きな原子では、運動エネルギーが非常に大きくなり電子の速度が光速に近づく。すると相対論効果が現れる。これにより、Schrödinger 方程式から求められた電子状態と真の電子状態との間の誤差が無視できない程大きくなってしまふ。相対論を考慮するには、電子状態の SCF 計算毎に支配方程式であるディラック方程式を計算し直す必要がある。この方法は全電子計算と呼ばれるが、計算負荷の点から表面系の

計算に適用するのは現実的でない。さらに、同一種類の原子間ポテンシャルでも化合物が違えばポテンシャルを改めて作り変えなければならない。そのため周りの環境に強く依存しない汎用性の高いポテンシャルを構築する必要がある。実際には、相対論を考慮して有効原子核と電子間とを分けた擬ポテンシャル(ディラック方程式を考慮した周りの環境に依存しないポテンシャル)をあらかじめ第一原理全電子計算により求め、電子状態計算における平面波中に加味する方法が現実的であり、この手法が第一原理擬ポテンシャル法と呼ばれている。

擬ポテンシャルを作る方法は数種類提案されている。現在最も広く使われている方法はノルム保存型擬ポテンシャルとよばれるものである。このタイプの擬ポテンシャルは、カットオフ半径により外殻と内殻に領域を分け、外殻では孤立原子の厳密な波動関数と一致するようにポテンシャルを定め、内殻では波動関数のノルムが全電子計算から求められたノルムと一致するようにポテンシャルを定めている。したがって、この方法で擬ポテンシャルを求めるためには、特定の原子について厳密な 1 電子波動関数を求める必要がある。このとき内殻側では、相対論効果を表すディラック方程式をセルフコンシステントに解く。さらにここで得られた解である固有値に対応する波動関数(擬波動関数とよばれる)に対して、スクリーニングを施した後、価電子相互作用を差し引くことで擬ポテンシャルが求められる。

このようにして得たノルム保存型擬ポテンシャルは、Si や Al, アルカリ金属などの計算によく用いられるが、実際は全ての元素には用いられていない。第 2 周期元素や遷移金属原子を正確に記述するためには不十分であり、より浅いポテンシャルが必要となる。またノルムの保存という条件により、波動関数を表す平面波基底の数を大幅に減らすことが難しくなり、計算資源の観点からも足枷となってしまふ。この問題に対して、任意に深さを選べる(やわらかい)ポテンシャルの作り方が提案されている。その中でも Vanderbilt 型のウルトラソフト擬ポテンシャル(USPP : Ultra Soft Pseudopotential)¹² では、ノルム保存の条件を取り払い、その不足分を重なり積分の演算子を用いて補うことで、特に内殻中での対数微分を広い範囲で正しく計算できるようにしている。この手法により、第一周期元素や遷移金属についても妥当な計算が可能となる。

USPP の求め方を以下に示す。Schrödinger 方程式は、運動エネルギー T , DFT によって定められた全電子系のポテンシャル V_{AE} (AE は all electron の意味)を用いて、

$$(T + V_{AE} - \varepsilon_i) \psi_i = 0 \quad (3.1.48)$$

と書ける。 $|\psi_i\rangle$ は波動関数 ψ_i を展開したときの係数ベクトルで、ケットベクトルと呼ばれる。ここで、計算の都合からポテンシャルを局所項 V_{loc} と、非局所項 V_{Nloc} に分ける。まず、局所ポテンシャル V_{loc} は、内殻 ($r < r_{loc}$) においては適当に決めておき、外殻 ($r > r_{loc}$) では V_{AE} と一致するように定める。また、 $r > r_{cl}$ では波動関数 ψ_i と一致し、 $r < r_{cl}$ では節を持たない「擬波動関数 ϕ_i 」を定義する。さらに、新たな関数 χ_i を、

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc}) \phi_i \quad (3.1.49)$$

と定義する. χ_i は, $r > R = \text{Max}(r_{\text{cl}}, r_{\text{loc}})$ では 0 となる局在した関数となる. 以上の式を用いると, 擬波動関数が満たすべき方程式は,

$$(T + V_{\text{loc}} + V'_{\text{NL}})\phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad V'_{\text{NL}} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} \quad (3.1.50)$$

ただし, $B_{ij} = \langle\phi_i|\chi_j\rangle$, $|\beta_i\rangle = \sum_j (B_{ji}^{-1})\chi_j$ である. $\langle\chi_i|$ をブラベクトルと呼び, $|\chi_i\rangle^\dagger = \langle\chi_i|$ の関係がある.

□ また, USPP はノルム保存の条件がないために, 内殻領域において擬波動関数と真の波動関数との差の分だけ電荷密度が不足している.

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.1.51)$$

また, 求めた電荷についてもノルムが,

$$Q_{ij} = \int_{r < r_{\text{cl}}} Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.52)$$

だけ不足している. ここで, 重なり積分の演算子を次のように定義する.

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (3.1.53)$$

これは, 以下のように規格化条件を満足している.

$$\langle\phi_i|S|\phi_j\rangle_{r_{\text{cl}}} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_{r_{\text{cl}}} \quad (3.1.54)$$

この部分を式(3.1.49)に含めるために, 非局所ポテンシャルを書き換える. 以上の操作により, 非局所項・局所項ともに求められ, USPP が得られる.

$$(T + V_{\text{loc}} + V_{\text{NL}})\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.1.55)$$

□

$$V_{\text{NL}} = \sum_{ij} (B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}) \beta_i \langle \beta_i | \quad (3.1.56)$$

以上の操作により, V_{loc} を任意に浅く選べる. その結果 ϕ_i は内殻領域で小さな振幅を持つようになるため, $Q_{ij}(\mathbf{r})$ によって後から電荷を補う必要がある. 一方で, 自然な形で ε_i を複数選ぶことができ, また式(3.1.55)のように分離型ポテンシャルになっているなど, 扱いやすい面を多く備えている.

以上により, 式(3.1.13)の Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンは,

$$H = T + V_{\text{loc}}^{\text{sc}} + V_{\text{Nloc}}^{\text{sc}} \quad (3.1.57)$$

$$V_{\text{loc}}^{\text{sc}} = V_{\text{loc}}^{\text{ion}} + V_{\text{H}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.1.58)$$

と記述できる. この演算子を用いて(3.1.13)を対角化することで, 波動関数とエネルギー状態が求められる.

この手法により, 第一周期元素や遷移金属についても妥当な計算が可能となる. しかし結果として得られるのはあくまで「擬」波動関数であり, それを用いて何らかの物理量を計算する場合, 精度が問題になることがある. USPP の計算負荷の小ささを維持しつつ精度を向上させる手法として, Blöchl らの提唱した PAW (Projector Augmented Wave) 法¹³がある. PAW 法は USPP の概念と LAPW (Linear Augmented Plane Wave) 法¹⁴とをつなげる試みである. LAPW 法とは, 原子の周りにマフィンティン球と呼ばれる球を仮定し, 球内の球面波動関数と, セル内に広がる平面波とで分け, その境界をうまく接続することで波動関数を表記する方法である. 得られるのは全電子波動関数であるため, 局在性の高い電子状態の取り扱いには得意だが計算負荷が大きいという特徴を持つ. PAW 法は, この擬ポテンシャル法と LAPW 法の長所を生かし, 短所を補ったものとなっている. すなわち全電子波動関数の得られる高精度な計算手法でありながら, 大規模系にも適用できるという高効率な計算手法である.

PAW 法の形式は, USPP 法と類似している¹⁵. SCF 解を得るための繰り返し計算の中で更新されるのは, ノルム保存の拘束条件を外された平面波基底で表される擬波動関数 $\tilde{\Psi}$ である. PAW 法では, 異種原子間での電荷移動や局在磁気モーメントの発生により原子回りの電荷分布が原子軌道関数作成の際に参照される初期電荷分布から大きく変化した場合でも, その効果を明示的に取り入れることができるが, USPP 法では初期状態からの偏差の 1 次の項までしか考慮されず, 守株の系への適用性の点でも PAW 法の方が優れている. さらに PAW 法では次の式により擬波動関数が常に全電子波動関数と関連づけられている.

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (\langle \phi_i | - \langle \tilde{\phi}_i |) \tilde{p}_i |\tilde{\Psi}\rangle \quad (3.1.59)$$

ここで, ϕ_i , $\tilde{\phi}_i$, \tilde{p}_i はそれぞれ全電子原子軌道, 擬原子軌道およびプロジェクト関数である. i は原

子, 量子数, リファレンスエネルギーを区別している. \tilde{p}_i は原子を中心としたある一定の半径 (コア半径) 内でのみ値を持ち, $\tilde{\phi}_i$ と

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.1.60)$$

の関係にある. 従って, 式(3.1.59)は全空間に広がる擬波動関数について, 原子周囲 (コア半径以内) でプロジェクト関数を使って i に対応した成分を取り出し, その重みに従って擬原子軌道を引き去り全電子原子軌道を加えることで全電子波動関数を得ている. このように, 全電子波動関数が得られることは, 各種物理量を高精度に見積もる際に重要である.

フェルミ準位近傍の電子占有数

上述の通り, Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンを記述できたので, これを解くことにより波動関数すなわち電子状態が求められる. つまり電子が入る軌道が持つエネルギー準位が定まるといことである. そして実際にその軌道に電子が入るかどうかは電子の Fermi 準位 (ϵ_F) によって決まる. \mathbf{k} 点上の i 番目の電子状態を占有する電子数を $f_{i,\mathbf{k}}$ とすると, スピン量子数を考慮しない場合は各軌道に 2 つまで電子が入ることが可能となる. 絶対零度の状態では,

$$f_{i,\mathbf{k}} = \begin{cases} \frac{2}{\Omega} & (\epsilon_{i,\mathbf{k}} \leq \epsilon_F) \\ 0 & (\epsilon_{i,\mathbf{k}} > \epsilon_F) \end{cases} \quad (3.1.61)$$

である. このとき系の全電子数を N とすると,

$$N = \sum_i \int_{\mathbf{k}} f_{i,\mathbf{k}} d\mathbf{k} \quad (3.1.62)$$

が成り立つ. よって実空間の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int_{\mathbf{k}} f_{i,\mathbf{k}} |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (3.1.63)$$

と書ける.

ところで式(3.1.63)では, 対称性を考慮した Brillouin ゾーン全域で積分し, そして i 番目の電子状態に対し和をとることでセル内の電子密度を表現している. 計算機では積分は有限個の k 点の和で扱われるが, その点の取り方によって計算精度が落ちることがある. そこで本計算では Monkhorst と Pack が提唱した k 点サンプリング法に従い¹⁶, Brillouin ゾーンの対称性を考慮しながら代表的な k 点を選び, その周りをメッシュで分割することで式(3.1.63)の演算を行う. また少ない

k 点数で精度良く、かつ早く計算するために、各メッシュにおける式(3.1.63)中の電子占有数 $f_{i,\mathbf{k}}$ を扱いやすい関数として表現する必要がある。その方法として有限温度法¹⁷や Gaussian Broadening 法¹⁸、そして Methfesselらの手法¹⁹が挙げられる。このようにバンドに幅を与えて部分的占有を許し計算を行うが、これは系に温度の概念を導入したことに相当する。つまり許した幅 σ は、

$$\sigma = k_B T \quad [\text{eV}] \quad (3.1.64)$$

で表される。

状態密度

フェルミ準位が決定されると、得られた波動関数から電子のエネルギー的な分布をみることができる。これは、各軌道のエネルギー準位の単位エネルギーあたりの密度として表され、系の電子構造を簡易的に比較できる。そこで、この状態密度について一般的な議論から説明する。

電子が空間的に一様なポテンシャル V_0 のなかを運動する金属モデルをジェリウムモデルという。このような系において、エネルギーの原点をずらすことにより $V_0 = 0$ とおくと、3次元空間での自由電子についての波動方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.1.65)$$

と書ける。式(3.1.65)の固有関数は、

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= V^{1/2} \exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\} \\ &= V^{1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.1.66)$$

という平面波である。ここで、 V は体積、 \mathbf{k} は平面波の波数ベクトル ($|\mathbf{k}| = k$) である。またエネルギー一固有値は、

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (3.1.67)$$

となる。式(3.1.66)の平面波に対する境界条件として、1辺の長さ L の立方体(体積 V)を並べた3次元周期境界条件を課す。このとき、

$$\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1 \quad (3.1.68)$$

でなければならない。これより n_x, n_y, n_z を整数とすると、

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad (3.1.69)$$

となり、 \mathbf{k} は離散的な値しかとり得ず、1組の量子数 (n_x, n_y, n_z) によって1つの量子状態が定まる。つまり、 \mathbf{k} 空間での直交座標系 (k_x, k_y, k_z) において量子数 (n_x, n_y, n_z) の量子状態は1つの格子点に相当し、その格子は単純立方格子を形成している。 L を十分大きくとれば \mathbf{k} は連続的とみなしてよく、 \mathbf{k} 空間での単位体積あたりの状態の数は $(L/2\pi)^3 = V/8\pi^3$ となる。これにスピンによる自由度を考慮すると、単位体積あたりに許される状態の数は $V/4\pi^3$ となる。

式(3.1.67)は、 \mathbf{k} 空間における等エネルギー面が球面であることを示しており、エネルギーが E 以下である量子状態の総数 $N(E)$ は、 \mathbf{k} 空間における半径 k の球内に許される状態の数に等しく、

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{4\pi}{3} k^3 \cdot \frac{V}{4\pi^3} \\ &= \frac{4\pi}{3} \left\{ \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{1/2} \right\}^3 \left(\frac{V}{4\pi^3} \right) \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \end{aligned} \quad (3.1.70)$$

で表される。状態密度を $D(E)$ とすると、式(3.1.70)より、

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3.1.71)$$

となる。

実際の計算では、 $E_{\mathbf{k}_n}$ を \mathbf{k} 空間の連続関数 $E_n(\mathbf{k})$ と考え、

$$\begin{aligned} D(E) &= \sum_n \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \\ &= \sum_n \sum_k \frac{\Omega}{(2\pi)^3} w_k \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \quad (w_k \text{ は } \mathbf{k} \text{ 点の重み係数}) \end{aligned} \quad (3.1.72)$$

のような表現をする。

最も簡単な計算方法は、式(3.1.72)のように Brillouin ゾーン内積分を既約領域内のメッシュ点の \mathbf{k} の和で置き換え、 $\delta(E-E_n(\mathbf{k}))$ をガウス型関数でブロードニングするものである。高精度な方法として、前に述べたように、細かなメッシュの \mathbf{k} 点の四面体ごとに頂点間の値を解析式で内挿するテトラヘドロン法がある。この場合、状態密度の特異点(ファンホーフ特異点)を高精度に再現できる。

バンド計算で定義される波動関数は固体全体に渡って(単位セルを越えて)広がる波であるため、この波(軌道)がどの原子に所属する波かということは定義できない。原子毎に状態密度が求まるととても便利だが、バンド計算の範疇では本質的に不可能である。そのため次善を選択する。原子を中心に適当な半径を持つ球(ウイグナー・ザイツ胞)を切り出し、その中の軌道を球面調和関数で投影して原子ごとの DOS を決定する。これを局所状態密度(LDOS : Local DOS)という。半径の取り方により値が変化するが、VASP では隣りあう球が重複しない範囲で最大の半径 r_{wigs} を選んでいる。LDOS は、

$$D_L(E) = \sum_n \sum_k \frac{\Omega}{(2\pi)^3} w_k \int_{r_{\text{wigs}}} |\psi_{kn}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \quad (3.1.73)$$

で計算できる。

本研究では(3.1.73)で求めた Pt- d -DOS から d 軌道の占有電子数 $n_{d\text{-Pt}}$ を求める。これは d -DOS をフェルミ準位 E_F まで積分することで得られる。

$$n_{d\text{-Pt}} = \int_{-\infty}^{E_F} D_L(E) dE \quad (3.1.74)$$

また d -band center ($\epsilon_{d\text{-Pt}}$) は d -DOS の重心の位置に相当する。

$$\epsilon_{d\text{-Pt}} = \frac{\int_{-\infty}^{E_{\text{vac}}} D(E) E dE}{\int_{-\infty}^{E_{\text{vac}}} D(E) dE} \quad (3.1.75)$$

ただし d -DOS の非占有部分はエネルギー的に非常に長いテイルを持つため、 d -band の上限は真空準位 E_{vac} とした。 d -band center はこの打ち切りの位置だけでなく擬ポテンシャルの取り方にも影響される。しかし重要なのは d -band center の絶対値ではなく相対的な位置であるため、このずれは後の議論に影響しない。

Kohn-Sham 方程式の対角化と固有値問題

上述したハミルトニアンおよび波動関数を用いて、パラメータを最適化し Kohn-Sham 方程式(3.1.13)の真の解を求める。ここでは繰り返し計算により SCF 解を求める。つまり適当に仮定した電

子密度 ρ_{in} や波動関数 ψ_{in} から前節のハミルトニアンを計算し, Kohn-Sham 方程式の対角化によって解となる ρ_{out} 及び ψ_{out} を計算する. ここで, 得られた解が出発点で仮定したそれと一致すれば, これを解として計算を終える. 一致していない場合には改めてこの解を電子密度の初期条件とし, 同様の計算を繰り返す. ここで, ハミルトニアンから Kohn-Sham 方程式を SCF に解くために必要なハミルトニアンの対角化について詳述する. Kohn-Sham 方程式を解く, すなわち満たすべき波動関数および状態エネルギーを求めることは, ハミルトニアン行列の固有値問題と同等であり, 対角化が最も大きな課題となる. 一般に, 平面波数のオーダー N_{plw} の巨大なマトリックスの対角化には, 通常 N_{plw}^3 のオーダーの計算量が必要である.

そこで Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンを, 適当に仮定した波動関数によって張られる部分空間によって対角化し, その後ハミルトニアンをユニタリ変換する. 得られたハミルトニアンは変換された波動関数に対しても対角行列となるので, 対角化が一度で済む. この方法は Subspace-Diagonalization 法と呼ばれる. すなわち一連の操作は,

$$\langle \phi_j | \mathbf{H} | \phi_i \rangle = H_{ij} \quad (3.1.76)$$

$$\mathbf{H}_{ij} \mathbf{U}_{jk} = \epsilon_k \mathbf{U}_{ik} \quad (3.1.77)$$

$$\mathbf{U}_{jk} \phi_k \Rightarrow \phi_j^{new} \quad (3.1.78)$$

となる. 得られた波動関数は繰り返しハミルトニアンに作用させることで, 真の波動関数に漸近させてゆく. さらに計算時間を短縮させるために, 得られた波動関数を直接ハミルトニアンに作用させるのではなく, 波動関数の過去の履歴を考慮して新しい波動関数を予測し, 次の演算に使用する工夫を行う. ここで, 得られた波動関数と予測した波動関数の差を残差ベクトルとして,

$$|\mathbf{R}_n\rangle = (\mathbf{H} - \mathbf{E})|\phi_n\rangle, \quad \mathbf{E} = \frac{\langle \phi_n | \mathbf{H} | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle} \quad (3.1.79)$$

と表す. すなわち新しい波動関数を仮定する際, 結果として出てきた波動関数とこの残差ベクトルを適切にミックスすることで収束を早める. その際ハミルトニアンに対して残差ベクトルが小さくなるように置き換える概念は共通であるが, ミックスする方法は数種類存在する. このなかで最も基本的なものに, 共役勾配法 (Conjugate Gradient Method) がある. この方法では, N ステップ目におけるポテンシャルエネルギーの波動関数における勾配を利用して共役方向ベクトルを求め, ポテンシャルエネルギーが最小となる波動関数を計算する. Bylander らはこの考えを元に波動関数に規格直交性を持たせながら近似解を求める方法を提案した²⁰. これは BKL 法と呼ばれており, 波動関数に関する収束計算を速め, 計算量を大きく減らすことに成功している. VASP では更に, Davidson が提唱した DAV 法 (Blocked Davidson scheme)²¹ が使用可能である. 計算速度も速く, 特に安定性が高いため VASP における波動関数計算アルゴリズムのデフォルトとなっている. この方法では, 各バンド (電子状態) に対する N_b 個の残差ベクトルをそれぞれ計算し, $2N_b$ 個の基底関数を仮定す

る. すなわち,

$$b_{i=1,2N_b} = \begin{pmatrix} \phi_{n,n=1,N_b} \\ p_{n,n=2,N_b} \end{pmatrix} \quad (3.1.80)$$

このベクトルが張る部分空間によって, 新しいハミルトン演算子を対角化問題として置き換える方法である. □

$$\langle b_i | H - \varepsilon_i S | b_j \rangle = 0 \quad (3.1.81)$$

さらに VASP では, DAV 法の 2 倍ほど計算速度の速い RMM-DIIS 法 (Residual Minimization scheme, Direct Inversion in the Iterative Subspace) が実行可能である. 共役勾配法では各バンドの残差ベクトルを最小化する際, 規格直行化しながら行わなければならない制約によって, 如何なる初期条件においても真の波動関数の方向へと収束させていたが, 計算に大変な時間を要するという問題があった. 一方で, この RMM-DIIS 法ではこの制約を掛けずに残差ベクトルのノルムを最小化することで波動関数を求めている. この方法を用いる際には, 旨く収束させる為にある程度良い初期条件を与えなければならないという難点もあるが, 計算時間が短縮される利点が大きいため大変有用である. 残差ベクトルのノルムを最小化させる方法は様々提案されているが, VASP の RMM-DIIS 法では, 波動関数を記憶しておくメモリー容量の圧縮の観点から, Pulay による最小化法を適用している²². 以下にその計算法を示す.

まず M 番目のバンドに対し, 残差ベクトルを調整関数 \mathbf{K} によって補正する.

$$\mathbf{K} | R_m^0 \rangle = \mathbf{K} | R(\phi_m^0) \rangle \quad (3.1.82)$$

ただしこの関数 \mathbf{K} は残差ベクトルと現在の波動関数と(目標とする)真の波動関数との誤差との関係を表すマトリックスである. このマトリックスを精確に記述する事は不可能であるが, ここでは Teter らが提案した関数形を用いている²³.

$$\mathbf{K} = - \sum_q \frac{2|q\rangle\langle q|}{\frac{3}{2} E^{\text{kin}}(R)} \frac{27+18x+12x^2+8x^3}{27+18x+12x^2+8x^3+16x^4} \quad (3.1.83)$$

$$x = \frac{\hbar}{3m} \frac{G^2}{E^{\text{kin}}(R)} \quad (3.1.84)$$

と定義される. さらに, 調整した残差ベクトルの方向に沿って新しい波動関数を予想する. □

$$|\phi_m^1\rangle = |\phi_m^0\rangle + \lambda \mathbf{K} |R_m^0\rangle \quad (3.1.85)$$

ここで \mathbf{K} に対するステップ長さ λ は、概ね 0.3~1 の間で最適とされる。このようにして、新たな残差ベクトル $|R_m^1\rangle = |R(\phi_m^1)\rangle$ を計算する。この 2 つの残差ベクトルを旨くブレンドして、仮定する波動関数を線形結合で表す。

□

$$|\bar{\phi}^M\rangle = \sum_{i=0}^1 \alpha_i |\phi_m^i\rangle \quad (3.1.86)$$

ここで、式中の α_i は、先ほど述べたように残差ベクトルのノルムが最小となるように決定される。残差ベクトルにも線形性が成り立つと仮定すれば、

$$|\bar{R}^M\rangle = |R(\bar{\phi}^M)\rangle = \sum_{i=0}^1 \alpha_i |\bar{R}_m^i\rangle \quad (3.1.87)$$

となるので、この問題はノルム

$$\langle \bar{R}^M | \bar{R}^M \rangle = \frac{\sum_{i,j=0}^1 \alpha_i^* \alpha_j \langle R_m^i | R_m^j \rangle}{\sum_{i,j=0}^1 \alpha_i^* \alpha_j \langle \phi_m^i | \mathbf{S} | \phi_m^j \rangle} \quad (3.1.88)$$

を最小化するような α_i を決めることに帰着する。この問題は、エルミート行列の固有値問題として解釈できるので、以下の式の対角化操作によって解決できる。

$$\sum_{j=0}^1 \langle R_m^i | R_m^j \rangle \alpha_j = \epsilon \sum_{j=0}^1 \langle \phi_m^i | \mathbf{S} | \phi_m^j \rangle \alpha_j \quad (3.1.89)$$

以上から求めた α_i より式(3.1.87)の残差ベクトルを計算し、式(3.1.85)によって新しい波動関数を予測し、Kohn-Sham 方程式に引き渡す。RMM-DIIS 法ではこの操作を繰り返すことによって電子状態を SCF に求めている。RMM-DIIS 法と DAV 法のどちらを利用しても収束時の全エネルギーは殆ど変わらないため、本研究では RMM-DIIS 法を用いた。

電子密度の混合

電子状態の SCF 計算を行うとき、求めた波動関数から電子密度を決定し、Kohn-Sham 方程式に

再度適用して計算を行うが、イタレーションで得られた電子密度を修正なしで Kohn-Sham 方程式に引き渡すと、計算が収束しにくくなる。これは Kohn-Sham 方程式が大変複雑な非線型方程式になっていることに起因する。そこで、過去の電子分布についても重み配分して外挿することで新たな電子密度を仮定する方法を適用している。この方法は Pulay-Mixing 法と呼ばれる²⁴。残差を最小化する方法は、次のステップの波動関数を過去の履歴から予測する CG 法や RMM-DIIS 法のコンセプトと同様である。

具体的な外挿法は様々提案されている。例えば最も簡単な線形外挿法から、Newton-Raphson 法を多成分に拡張した Broyden-Mixing 法^{25,26} などがある。しかしこれらの方法は 1 回分の電子計算しか考慮しておらず、予測が十分でない事から収束に時間がかかる。そこで Pulay らは、各計算ステップにおける電子密度とその変化量(残差ベクトル： $\mathbf{R}[\rho_m^i]$)を記録しておき、その全てを重み配分して次の電子密度を仮定する方法を提唱した。新しく仮定される電子分布は、

$$\rho_m^{\text{opt}} = \sum_i \alpha_i \rho_m^i \quad (3.1.90)$$

のように決められる。ここで α_i は、得られる電子状態の残差ベクトルのノルム $\mathbf{R}[\rho_m^{\text{opt}}]$ が最小になるように決められる。残差ベクトルは、

$$\mathbf{R}[\rho_m^{\text{opt}}] = \mathbf{R} \left[\sum_i \alpha_i \rho_m^i \right] = \sum_i \alpha_i \mathbf{R}[\rho_m^i] \quad (3.1.91)$$

と定義され、これを用いるとノルムは $\langle \mathbf{R}[\rho_m^{\text{opt}}] | \mathbf{R}[\rho_m^{\text{opt}}] \rangle$ と表記できる。また α_i は、その総和が 1 でなければならない。以上の条件下で最適化すると、 α_i を次のように計算できる。

$$\alpha_i = \frac{\sum_j A_{ji}^{-1}}{\sum_{k,j} A_{kj}^{-1}} \quad (3.1.92)$$

ここで $A_{ij} = \langle \mathbf{R}[\rho_m^j] | \mathbf{R}[\rho_m^i] \rangle$ である。このようにして求めた ρ_m^{opt} を用いることで、計算速度は飛躍的に向上する。

まとめと計算のフローチャート

これらの一連の操作によって電子状態を決定する事が出来る。ここではそのまとめと、VASP における計算フローチャートを図 3.1.3 に示す。電子状態は、以下の一連の操作を通して計算され

る。

1. 初期条件として与えられた原子配置および原子のそれぞれの情報(擬ポテンシャルなど)から, 電子密度 ρ_{in} および平面波を含んだ波動関数 ϕ_{in} を仮定する.
2. 電子密度の汎関数である各ポテンシャル, 及びハミルトニアンを求める.
3. 波動関数の部分空間対角化 (Sub-space Diagonalization) と, RMM-DIIS 法を用いて Kohn-Sham 方程式を対角化問題として解き, 新たな波動関数 ϕ_{out} を求める.
4. 電子占有率 f_n , 及び全エネルギー E を計算する.
5. 3で求めた波動関数 ϕ_{out} と4の電子占有率 f_n から, \mathbf{k} 点積分を通して, 新たな電子密度 ρ_{out} を計算する. また, Pulay-Mixing 法にて, 過去のステップでの電子密度を考慮した ρ_{out}^{opt} を求める.
6. 4で求めた全エネルギーと前回求めた全エネルギーとの差 ΔE が, 収束基準 E_{cutoff} 以下であれば, SCF 計算を終了し, Hellmann-Feynman 力を構造緩和計算アルゴリズムに引き渡す. 収束基準に満たない場合は, 3で求めた波動関数, および5で求めた ρ_{out}^{opt} を電子密度 ρ_{in} として, 2に戻る.

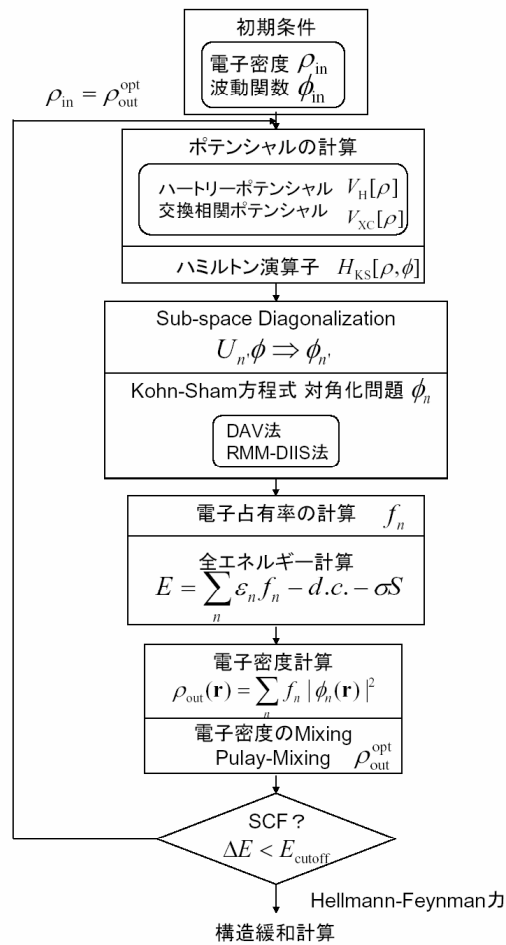


図 3.1.3 SCF 計算のフローチャート

以上の操作を, VASP を利用して行っている. 大部分の計算は 2 における高速フーリエ変換プロセスによって費やされる. この負荷を低減させるために MPI (Multi Passing Interface) ライブラリーを用いたノード間並列計算を行う. MPI では高速フーリエ変換演算を複数の CPU に割り振るため大きなスピードアップが図れる. 本研究では, 本学のスーパーコンピュータ (TSUBAME) を用いて計算を行った.

3.1.1.2 Hellmann-Feynman 力と構造緩和計算

本来 Kohn-Sham 方程式は時間に関して定常系の Schrödinger 方程式に対するものであり, 非定常の Schrödinger 方程式に関しては考慮されていない. これは, 電子が原子周りに作る場が収束する時間は原子の移動する速度に比べて圧倒的に早く, 原子を動かすタイムスケールのオーダーでは電子の非定常な挙動は無視できるという観点に沿ったものである. この考え方は, 断熱近似もしくはボルン・オッペンハイマー近似 (Born-Oppenheimer Approximation) と呼ばれ, その瞬間瞬間の有効原子核の配置のみによって電子状態が決定する事を示し, 原子核の速度と電子状態は全く独立なものとして扱う. さらに, その場の電子状態によって状態エネルギーも決まるが, もしその原子配置が電子結合を作るのに最適ではない場合, その状態エネルギーは高くなる. すなわち状態エネルギーの高低によって配置が安定か不安定かを判断できる.

この近似のもとで系の安定構造を知るため, 系の全エネルギー

$$E_{total} = \sum_n \frac{1}{2} M_n |\dot{\mathbf{R}}_n|^2 + E_{DFT} [\{\mathbf{R}_n\}, \{\Psi_{j\sigma}\}] \quad (3.1.92)$$

において, 右辺第二項の密度汎関数理論によるエネルギーを, 動力学変数 \mathbf{R}_n および波動関数 $\Psi_{j\sigma}$ に働くポテンシャルエネルギーとして考える. すなわちこの第二項を最小化することで電子状態が最安定となる構造が決定できる. このように有効原子核に適当な質量項を与え, さらにその間のイオン間相互作用を密度汎関数理論によって決めるという意味で, この方法は第一原理分子動力学法と呼ばれており, 本研究の根底に位置する手法となっている. 第一原理分子動力学法ではイオン及び電子の運動方程式は古典力学によって記述される.

$$M_n \ddot{\mathbf{R}}_n = \mathbf{F}_n = -\nabla_{\mathbf{R}_n} E_{pot} \quad (3.1.93)$$

右辺に働く力はポテンシャルの勾配だが, イオン間の直接の力のほかに, 電子系がつくる有効ポテンシャルの影響も含めて実際に有効核に働く力となる. 具体的に書き下すと,

$$\mathbf{F}_n = -\nabla_{\mathbf{R}_n} \left(E_{DFT} + \sum_{jk\sigma} \Lambda_{jk\sigma} f_{jk} f_{k\sigma} \int d\mathbf{r} \psi_{j\sigma}^* \psi_{k\sigma} \right) \quad (3.1.94)$$

となる. E_{DFT} をイオン-イオン間の静電相互作用 $E_{\text{DFT}}^{\text{ion-ion}}$ と, 価電子に関連する部分 $E_{\text{DFT}}^{\text{electron}}$ に分けて書くと, 式(3.1.94)は,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_n &= -\nabla_{\mathbf{R}_n} E_{\text{DFT}}^{\text{ion-ion}} - \left(\nabla_{\mathbf{R}_n} E_{\text{DFT}}^{\text{electron}} + \sum_{jk\sigma} \Lambda_{jk\sigma} f_{jk} f_{k\sigma} \int d\mathbf{r} \psi_{j\sigma}^* \psi_{k\sigma} \right) \\ &= \mathbf{F}_n^{\text{ion-ion}} + \mathbf{F}_n^{\text{electron}} \end{aligned} \quad (3.1.95)$$

となる. さらに電子の効果 $\mathbf{F}_n^{\text{electron}}$ は, 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が一定の場を原子核が移動することで働く力成分 $\mathbf{F}_n^{\text{electron(1)}}$, および波動関数の汎関数となる部分 $\mathbf{F}_n^{\text{electron(2)}}$ とに分けられる. 占有数 f を考慮すると, 煩雑な形ではあるが以下のように取り扱える.

$$\mathbf{F}_n^{\text{electron}} = \mathbf{F}_n^{\text{electron(1)}} + \mathbf{F}_n^{\text{electron(2)}} \quad (3.1.96)$$

$$\mathbf{F}_n^{\text{electron(1)}} = - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_n} V_n^{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (3.1.97)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_n^{\text{electron(2)}} &= - \int d\mathbf{r} V_n^{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \nabla_{\mathbf{R}_n} \rho(\mathbf{r}) \\ &\quad + \sum_{j\sigma} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\delta E_{\text{DFT}}^{\text{e-e}}}{\delta \psi_{j\sigma}} \nabla_{\mathbf{R}_n} \psi_{j\sigma} + \frac{\delta E_{\text{DFT}}^{\text{e-e}}}{\delta \psi_{j\sigma}^*} \nabla_{\mathbf{R}_n} \psi_{j\sigma}^* \right\} \\ &\quad - \sum_{jk\sigma} \Lambda_{jk\sigma} f_{jk} f_{k\sigma} \int d\mathbf{r} \left\{ (\nabla_{\mathbf{R}_n} \psi_{j\sigma}^*) \psi_{k\sigma} + \psi_{j\sigma}^* (\nabla_{\mathbf{R}_n} \psi_{k\sigma}) \right\} \end{aligned} \quad (3.1.98)$$

ここで式(3.1.95)は,

$$\mathbf{F}_n = \left(\mathbf{F}_n^{\text{ion-ion}} + \mathbf{F}_n^{\text{electron(1)}} \right) + \mathbf{F}_n^{\text{electron(2)}} = \mathbf{F}_n^{\text{HF}} + \mathbf{F}_n^{\text{electron(2)}} \quad (3.1.99)$$

と記述できる. \mathbf{F}_n^{HF} は Hellmann-Feynman 力と呼ばれ, 電子が取り巻く雰囲気において原子を動かす力の中心となる. また $\mathbf{F}_n^{\text{electron(2)}}$ 部分は Pulay 力(または変分力)と呼ばれ, ここで用いた波動関数が規格直交性を満たすものであれば 0 となり, そうでない場合にはそれによって生じた電子系のゆがみを補正する方向に働く力となる. 平面波展開法と擬ポテンシャル法を組み合わせただけの場合では, 波動関数とイオンの座標系をそれぞれ独立にとるため変分による効果はなくなる. よって Pulay 力は 0 となり, Hellmann-Feynman 力が事実上の有効核間力となる.

従って, この有効核間力を古典力学, すなわち式(3.1.93)に引き渡すことで動力的な計算が可能である. 本研究では, 適当に予想した原子配置周辺付近における全エネルギーが最小となる構造(安定な原子配置)を求めるための数学的技法として共役勾配法(Conjugate Gradient Algorithm)を利用した. 原子は最急降下方向(すなわち Hellmann-Feynman 力の方向)に動かしてゆくが, 共役勾配法では複数のプロセスを経てエネルギーが最小となる構造を予測する.

1. Trial Step として、適当に振ったパラメータをもとに電子状態計算によって求めた Hellmann-Feynman 力方向に原子をそれぞれ動かす。以降、この力方向のみでの最小化を行う。
2. Trial Step で動かした構造でのエネルギー及び力計算を再度行う。このステップ前後のエネルギーと力について、三次関数(もしくは二次関数)による補完を行う。この補完によって現れた新たな極小値に原子を動かす(Corrector Step)。
3. Corrector Step で求めた位置でエネルギー及び力計算を行う。得られた力が、1 のいちばん始めの力の方向に対して小さくなっているかをチェックする。もし十分小さくなっていないければ、さらに Brent のアルゴリズム²⁷による Corrector Step を行う。小さい場合には、1 に戻り新たな計算を行う。

この操作を繰り返し行うことにより最安定構造を探索する。構造最適化のイメージを図 3.1.4 に示す。VASP ではこの方法の他にも、古典的なニュートンの運動方程式にダンピングパラメータを加えて収束させる方法や擬ニュートン法なども利用できるが、共役勾配法は比較的安定に収束する傾向がある。

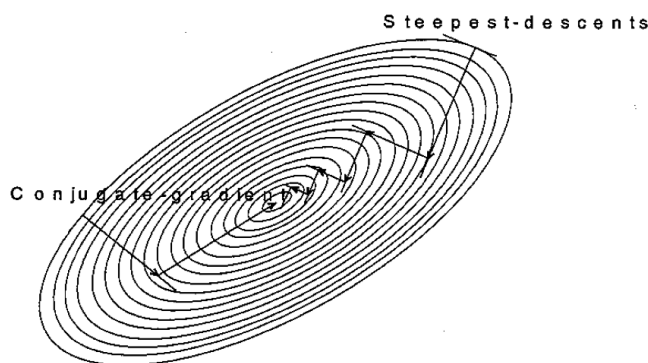


図 3.1.4 構造最適化

3.1.2 UBI-QEP 法の概要

UBI-QEP (Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential) 法は、遷移金属表面上での吸着現象や不均一触媒反応を対象とし、表面への吸着エネルギーと表面反応の活性化エネルギーを簡便に求める手法である。かつて BOC-MP (Bond Order Conservation-Mouse Potential) 法とよばれる方法が発展し、Shustorovich らにより UBI-QEP 法として体系化された²⁸。効果的な触媒設計の手法として、 H_2O_2 の合成プロセスや²⁹、Pt 表面の CO 被毒の研究³⁰などに用いられている。

UBI-QEP 法は実験的に測定可能な物理量のみをパラメータとし、幾何的な初期条件が必要な Geometry Blind な手法である。さらに計算コストも手計算が可能ほど小さく、複雑な系を扱える。また、反応に関係するパラメータの計算精度は $1\sim 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 以内である。これを DFT 計算と組み合わせることで、特殊な合金表面における電子状態と反応機構を容易に関係づけることが可能となる。以下で UBI-QEP 法について詳しく説明する。

3.1.2.1 ポテンシャルの記述法

UBI-QEP 法では 1 つ 1 つの原子間にはたらくポテンシャルを与え、これにより熱力学的な安定

構造とそのエネルギーを求める。最初にこのポテンシャルの与え方について説明する。

まず原子同士の相互作用の大きさは、原子の種類と原子同士の距離 r のみに依存すると仮定する。この仮定は d -band を持つ遷移金属同士、あるいは s, p 軌道を持つ吸着種との間において充分正しい。この相互作用は結合の度合いと考えることができ、Bond Index とよばれる無次元数 $x(r)$ (この内容は後述する) として表される。これにより、2 体間にはたらくポテンシャル E は次式のように Bond Index : $x(r)$ の関数、すなわち 2 体間の距離 r の汎関数形で与えられる。

$$E = \sum_i a_i x(r)^i \quad (3.1.100)$$

化学吸着のポテンシャルのみを考えた際、一般に 2 体間に一つだけ安定化する距離が存在する。このポテンシャルの関数形は $x(r)$ の 2 次関数として表せると仮定する。分子の吸着に関して、解離反応を伴う化学吸着を考えなければこの仮定は正しい。また 2 体間に相互作用が全くないとき ($x(r) \rightarrow 0$)、すなわち距離が無限に離れている ($r \rightarrow \infty$) ときの E を $E = 0$ と決めると、ポテンシャルは、

$$E = a_2 x^2(r) + a_1 x(r) \quad (3.1.101)$$

と表される。平衡核間距離を r_0 、そのときの Bond Index を $x_0(r)$ とすれば、

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{x=x_0} = 2a_2 x_0 + a_1 = 0 \quad (3.1.102)$$

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = 2a_2 > 0 \quad (3.1.103)$$

□

である。式(3.1.102)から a_1 は、

$$a_1 = -2a_2 x_0 \quad (3.1.104)$$

となる。これを式(3.1.101)に代入して、

$$E = a_2 [x^2(r) - 2x_0 x(r)] \quad (3.1.105)$$

と書ける。また、これを平方完成して求められる安定点のポテンシャル E_{\min} は、式(3.1.105)を平方完成して求められ、
□

$$E_{\min} = -a_2 x_0^2 \quad (3.1.106)$$

となる。ここで平衡距離における Bond Index を $x_0 = 1$ と決めると、式(3.1.105)及び式(3.1.106)は、

$$E = a_2 [x^2(r) - 2x(r)] \quad (3.1.107)$$

$$E_{\min} = -a_2 \quad (3.1.108)$$

と書ける。式(3.1.108)から、2 体間の結合エネルギー Q は、

$$Q = -E_{\min} = a_2 \quad (3.1.109)$$

となる。

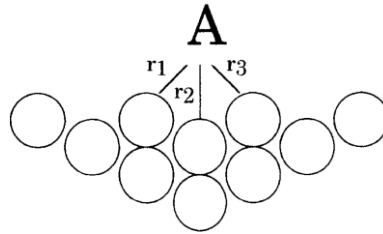


図 3.1.5 遷移金属の threefold サイトに吸着した吸着原子 A

ここで、上述の議論で詳しく触れなかった Bond Index について説明する。まず、図 3.1.5 に示すような表面に吸着している原子 A の Bond Index : $x(r)$ を考える。表面上に吸着した原子 A は、最表面にあるいくつかの原子 M と結合をつくる。この結合の数 n (配位数) は、表面元素 M が形成する結晶格子の種類と表面の面指数によって決まる。一般に吸着原子は表面上で最も結合が多くなるように結合する。例えば fcc(111)面であれば $n = 3$ 、fcc(100)面であれば $n = 4$ である。このとき、A と結合している n 個の M と、それぞれの結合における $x_j(r_j)$ は次のように表される。

$$x_j(r_j) = \sum_i c_i \exp\left\{-\frac{r_j - r_{0,j}}{b_i}\right\} \quad j=1, \dots, n \quad (3.1.110)$$

b_i , c_i はパラメータであり、この i により $x(r)$ が無限展開の形で表される。量子化学では、原子や 2 原子分子の波動関数の動径部分が指数関数で表され、また全球面 Gaussian 関数は同じ境界条件に従ったあらゆる球面関数の展開で表される。つまりこのような関数形を仮定し b_i , c_i を境界条件にしたがって決定し無限展開することにより、原理的に $x(r)$ が厳密に表される。これにより $x(r)$ と r は 1 対 1 に対応し、 $x(r)$ は r の増加に対して単調減少な関数で表され、 E が r の関数 $x(r)$ の汎関数形で表すことが可能となる。なお、基底状態における A の全 Bond Index : X は、

$$X = \sum_j x_j(r_j) = N = 1 \quad (3.1.111)$$

として保存される。このようにして多体問題でのポテンシャルを扱うことで、粒子位置の幾何的情報を排除し、容易に正確なポテンシャルを計算することが可能になっている。

3.1.2.2 吸着エネルギーの計算手法

上述により、原子間の基本的なポテンシャルが与えられた。これに基づいて表面への原子、分子の吸着エネルギーの求め方、反応の活性化エネルギーの求め方について説明する。

単原子の吸着エネルギー

まず単原子の吸着について述べ、一般の分子の吸着まで順に拡張していく。

単原子の吸着は吸着原子と表面原子の2体間相互作用から拡張される。M-A間の結合エネルギーを Q_{0A} とおくと、式(3.1.109)から、

$$a_2 = Q_{0A} \quad (3.1.112)$$

であり、これを式(3.1.107)に代入し、

$$E = Q_{0A} [x^2(r) - 2x(r)] \quad (3.1.113)$$

となる。表面への吸着の場合、これが表面との結合数 n だけ存在するので、吸着エネルギーはそれぞれの結合のポテンシャルの和となり、

$$E = Q_{0A} \sum_j [x_j^2(r_j) - 2x_j(r_j)] \quad (3.1.114)$$

で表される。これを、 $X = \sum_j x_j(r_j) = 1$ の条件下で最適化する(エネルギーを最小化すると、

$$\square \quad Q_{nA} = Q_{0A} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \quad (3.1.115)$$

となる。このようにして原子の吸着エネルギーが得られる。この Q_{nA} は実験的に吸着熱として測定される量である。つまり、式(3.1.115)を用いて表面によらないM-Aの2体間結合エネルギー Q_{0A} を求められる。

2 原子分子の吸着エネルギー

次に、2 原子分子 AB の吸着エネルギーの求め方について述べる。AB の吸着には、表面の元素 M および結晶面と AB の組み合わせによりいろいろな形態がある。つまり、AB と M との間の結合のでき方がこれらの組み合わせにより異なるため、その形態ごとに吸着エネルギーを考える。ただし、OH などのラジカルも分子として扱う。

まず、比較的弱い吸着について述べる。一般的な閉殻分子である CO や N₂ など、あるいは強く非局在化された不対電子を持つ O₂ や NO などの分子は比較的吸着エネルギーが小さい (~40–150 kJ mol⁻¹)。このような吸着種のほとんどは on-top 型に吸着するか、もしくは bridge 型に吸着する。

on-top 型の吸着において、AB は表面に対して垂直に並び、どちらか一方が表面の M と結合をつくる(図 3.1.6)。M と結合をつくっている原子を A としたとき、UBI-QEP 法では M と B との相互作用を無視する。A-M の結合数を n とすると、ポテンシャルは 2 体間相互作用の和で表され、

$$E(n) = Q_{0A} \sum_i (x_{A_i}^2 - 2x_{A_i}) + D_{A-B} (x_{A-B}^2 - 2x_{A-B}) \quad (3.1.116)$$

となる。ただし、 D_{A-B} は A-B 間の結合エネルギーである。このときの UBI (Bond Index を 1 に保存する) の拘束条件は、

$$\sum_i x_{A_i} + x_{A-B} = 1 \quad (3.1.117)$$

と表される。式(3.1.116)を式(3.1.117)のもとで最小化すると、

$$Q_{AB,n} = E_{\min}(n) = \frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A}/n + D_{A-B}} \quad (3.1.118)$$

となる。on-top 型の吸着では A-M 結合は表面に対して垂直となるので、A はある M の真上にくることになり結合の数は $n = 1$ となる。従って、on-top 型に吸着する分子 AB の吸着エネルギーは、式(3.1.118)に $n = 1$ を代入することで、

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A} + D_{A-B}} \quad (3.1.119)$$

となる。



図 3.1.6 on-top サイトへの吸着

一方, bridge 型の吸着は AB が表面に対して水平に並び, それぞれが隣り合った M と結合をつくる吸着である(図 3.1.7). この場合, A と B の両方がそれぞれ表面と相互作用をするので, ポテンシャルエネルギーは A-M, B-M, A-B の 2 体間相互作用の重ねあわせとなり,

$$E_{AB} = Q_{0A}(x_A^2 - 2x_A) + Q_{0B}(x_B^2 - 2x_B) + D_{A-B}(x_{A-B}^2 - 2x_{A-B}) \quad (3.1.120)$$

と書き表される. このときの UBI の拘束条件は,

$$x_A + x_B + x_{A-B} = 1 \quad (3.1.121)$$

となる. 式(3.1.120)を式(3.1.121)の条件の下で最小化すると,

$$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{A-B}(a-b)^2}{ab + D_{A-B}(a+b)} \quad (3.1.122)$$

となる. ここで,

$$a = \frac{Q_{0A}^2(Q_{0A} + 2Q_{0B})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (3.1.123)$$

$$b = \frac{Q_{0B}^2(Q_{0B} + 2Q_{0A})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (3.1.124)$$

である. 等核 2 原子分子 A_2 の場合は,

$$Q_{A_2} = \frac{9Q_{0A}^2}{6Q_{0A} + 16D_{A-A}} \quad (3.1.125)$$

となる.

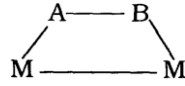


図 3.1.7 bridge サイトへの吸着

次に, OH や CH などの局在化された不対電子を持つ 2 原子分子(ラジカル)の扱いについて述べる. これらは不対電子により表面と強く相互作用するため, 吸着エネルギーは比較的大きい(~150-500 kJ mol⁻¹). これらの分子の結合サイトの選び方は単原子と似ており, 結合数が多いサイト(hollow site)に吸着しようとする. A が hollow site に吸着しているとき, E_A を表面と A の相互作用によるポテンシャルとすると, これはそれぞれの結合の重ねあわせとなるが, 既に式(3.1.115)で求められている. 重ね合わせた Bond Index を x とすると,

$$E_A = Q_A(x_A^2 - 2x_A) \quad (3.1.126)$$

と表すことができ, 吸着のポテンシャルはこれと A-B 間結合のポテンシャルとの重ね合わせにより,

$$E = Q_A(x_A^2 - 2x_A) + D_{A-B}(x_{A-B}^2 - 2x_{A-B}) \quad (3.1.127)$$

となる. また UBI の拘束条件は,

$$x_A + x_{A-B} = 1 \quad (3.1.128)$$

である. 式(3.1.127)を式(3.1.128)の条件の下で最小化すると, 強い吸着をする分子 AB の吸着エネルギー Q_{AB} が,

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{A-B})} \quad (3.1.129)$$

として求められる. □

多原子分子の吸着エネルギー

多原子分子の吸着は, 2 原子分子の吸着を拡張することで扱う. 例えば, H₂O は OH と H が結合したものであり, それぞれを一つの原子のように扱うことで 2 原子分子の場合と同じ扱いが可能となる. そこで, A, B をそれぞれ原子群と考え D_{A-B} を原子群 A, B を引き離すのに必要なエネルギーと拡張する. この場合も, 吸着の形態によって扱いが異なる.

表面と相互作用している原子が一つだけ(Mono-coordination)の場合, 吸着エネルギーは式(3.1.119)または式(3.1.129)によって計算できる. BAC のような分子(H₂O など)で A が吸着している

ような場合は、A-B分子の場合に加えてBA-C間の結合が増えるため、このBond Indexを考慮し、式(3.1.116)または式(3.1.127)にBA-C間の結合の項を加えてUBIの拘束条件の下で最小化するので、式(3.1.116)または式(3.1.127)の D_{A-B} を $D_{A-B} + D_{BA-C}$ として計算できる。

2つの原子が表面と相互作用しているときは、基本的に式(3.1.122)から式(3.1.125)によって計算できる。例えばBAAB型の分子(H_2O_2 など)でAが吸着している場合(Symmetric di-coordination)は、式(3.1.125)において D_{A-A} を $D_{A-A} + D_{A-B}$ とすればよい。

3.1.2.3 活性化エネルギーの計算手法

前述のように、UBI-QEP法は表面上での反応の活性化エネルギーを見積もることができる。活性化エネルギーには、その反応自身が反応座標上に持つものと、表面上での拡散により生じるものがある。前者は実質的な(intrinsic)活性化エネルギー ΔE_{int} とよばれ、これは上述の議論により求められた吸着エネルギーから見積もることが可能であるが、後者に関してはそれぞれの吸着種の表面における拡散定数を見積もる必要であり、少々扱いが難しくなる。この後者の活性化エネルギーを拡散による(diffusion)活性化エネルギーといい ΔE_{dif} で表す。両者を考慮したものは見かけの(apparent)活性化エネルギーとよばれ、 ΔE_{app} と表す。Arrheniusプロットなどから実験的に求められる活性化エネルギーは見かけの活性化エネルギーにあたる。

実質的な活性化エネルギー

まず、表面上での分子ABの解離反応、



に伴う実質的な活性化エネルギーについて述べる。このときの活性化エネルギーは一次元の反応座標上での、反応物ABと生成物A、Bのポテンシャル曲線を考え、この交点から見積もるという手法をとる。

表面上にABがあるときのポテンシャルエネルギーは、

$$E_{AB} = Q_A(x_A^2 - 2x_A) + Q_B(x_B^2 - 2x_B) + D_{A-B}(x_{A-B}^2 - 2x_{A-B}) \quad (3.1.131)$$

と表され、このときのUBIの拘束条件は、

$$x_A + x_B + x_{A-B} = 1 \quad (3.1.132)$$

となる。 x を変数として極小化すると、

$$E_{AB} = \left[\frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} + D_{A-B} \right] x_{A-B}^2 + \left[\frac{2Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} + 2D_{A-B} \right] x_{A-B} + \frac{2Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - Q_A - Q_B \quad (3.1.133)$$

となる。このときの最小値は $x_{A-B} = 1$ のときで、 $E_{\min} = -D_{A-B} - Q_{AB}$ (分子 AB が安定的に吸着した状態) となる。すなわち x_{A-B} の値だけをパラメータとして AB の吸着及び解離の最小エネルギーパスを計算することができる。一方、解離したときは A-B 間の相互作用が全くない状態として、そのときのポテンシャルエネルギーは式(3.1.131)に $x_{A-B} = 0$ を代入した形

$$E_{AB} = Q_A(x_A^2 - 2x_A) + Q_B(x_B^2 - 2x_B) \quad (3.1.134)$$

となるが、このときは A, B は互いに独立に表面と相互作用していることになるので UBI の拘束条件はかからない。このときの最小値は $x_A = x_B = 1$ のときの $-Q_A - Q_B$ (A, B それぞれが安定的に吸着した状態) となる。

AB が解離する過程の遷移状態において、A-B 間の相互作用が全くなくなるときが最もエネルギーが高くなると仮定する(*)と、そのときの AB のポテンシャルは式(3.1.133)に $x_{A-B} = 0$ を代入して、

$$E_{AB} = \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - Q_A - Q_B \quad (3.1.135)$$

となる。また、式(3.1.133)の最小値から遷移状態の最高値までのエネルギー差が解離反応の実質的な活性化エネルギー式(3.1.135)となるので、上記の仮定の下での活性化エネルギーを ΔE_{AB}^* とすると、

$$E_{AB} = E_{\min} + \Delta E_{AB}^* = -D_{A-B} - Q_{AB} + \Delta E_{AB}^* \quad (3.1.136)$$

である。式(3.1.135)と式(3.1.136)を互いに等しいとおいて、 ΔE_{AB}^* を求めると、

$$\Delta E_{AB}^* = D_{A-B} + Q_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - Q_A - Q_B \quad (3.1.137)$$

となる。ここで、反応の前後でのエンタルピー変化 ΔH は、

$$\Delta H = Q_{AB} + D_{A-B} - Q_A - Q_B \quad (3.1.138)$$

で与えられるから、

$$\Delta E_{AB}^* = \Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \quad (3.1.139)$$

と書ける。

これが上述の仮定(*)の元での反応の実質的な活性化エネルギーであるが、この値は実際の活性化エネルギーと比べて大きくなりすぎてしまう。これは、遷移状態の最高点で A-B 間の相互作用が全くないとした仮定が誤りであり、実際はある程度の相互作用が残っているためである。そこでこれを2分の1にしたものを実質的な活性化エネルギー $\Delta E_{\text{int},AB}$ と考える。すなわち、

$$\Delta E_{\text{int},AB} = \frac{1}{2} \left[\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right] \quad (3.1.140)$$

である。また逆反応(再結合反応)の活性化エネルギー $\Delta E_{\text{int},A+B}$ は、エネルギー保存の関係から、

$$\Delta E_{\text{int},A+B} = -\Delta H + \Delta E_{\text{int},AB} \quad (3.1.141)$$

で与えられる。これを表したものが図 3.1.8 である。

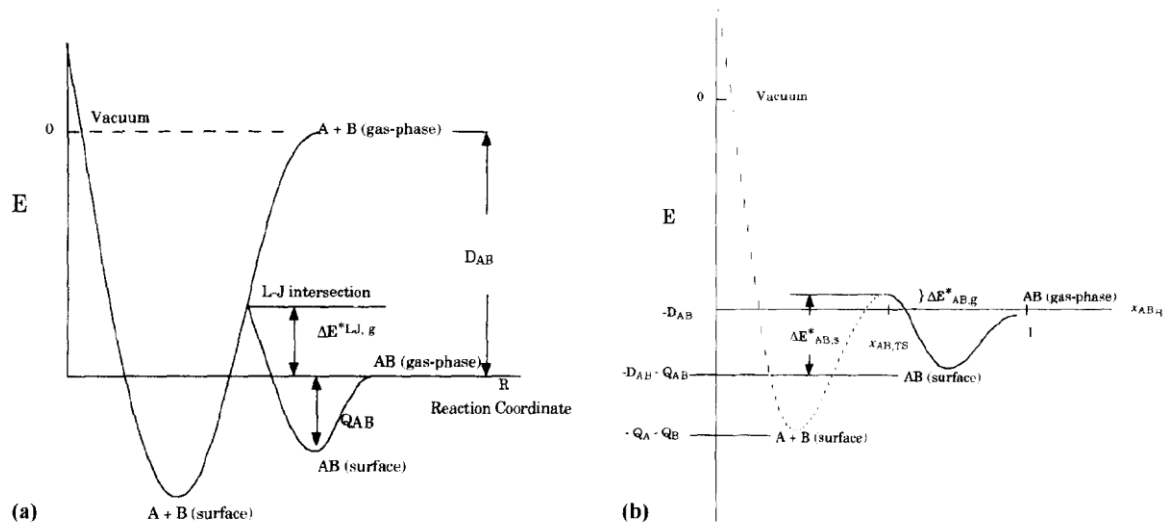


図 3.1.8 2 原子の化学吸着と解離のエネルギーダイアグラム

(a) Lennard-Jones 1 次元ポテンシャルダイアグラム (b) 多次元 UBI-QEP ポテンシャル

このような実質的な活性化エネルギーの計算の結果、 $\Delta E_{\text{int}} < 0$ となる場合がある。しかし、負の活性化エネルギーというのは物理的に意味がない。このような場合は $\Delta E_{\text{int}} = 0$ として扱い、この逆反応ではエンタルピー変化が活性化エネルギーに等しいと考える。

表面拡散による活性化エネルギー

ここでは原子の表面拡散について議論する. 原子の吸着エネルギーは拡散による活性化エネルギーと比例の関係があり,

$$\gamma_n = \frac{\Delta E_{\text{dif},A}}{Q_{nA}} \quad (3.1.142)$$

となる. 原子の拡散は最小エネルギーパスにそって移動するメカニズムで進行していると仮定する (n -fold hollow \rightarrow bridge \rightarrow n -fold hollow). よって, 拡散による活性化エネルギーは,

$$\Delta E_{\text{dif},A} = Q_{nA} - Q_{2A} \quad (3.1.143)$$

ここで UBI-QEP 法では, γ を以下のように計算した.

$$\gamma_n = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{nA}} = \frac{n-2}{4n-2} \quad (3.1.144)$$

ここで $n > 2$. よって原子の拡散による活性化エネルギーは,

$$\Delta E_{\text{dif},A} = \gamma_n Q_{nA} = \frac{n-2}{4n-2} Q_{nA} \quad (3.1.145)$$

となる. ここで $n = 3, 4, 5$ (それぞれ fcc(111), fcc(100), bcc(100)) である.

次に, 分子の表面拡散による活性化エネルギーについて議論する. 分子 X においても,

$$\Delta E_{\text{dif},X} = \gamma Q_X \quad (3.1.146)$$

が成り立つ. しかし, 大きなラジカル分子や閉殻分子などの拡散の活性化エネルギーは一般に配位数 n に依存しない^{31,32}. CO や C_nH_{2n+2} の表面拡散については詳細な研究が行われており, $\gamma = 0.3\sim 0.4$ という値が報告されている^{33,34,35}. 本研究では, OH および OOH について $\gamma = 0.1$, そして O_2 , H_2O および H_2O_2 の表面拡散の活性化エネルギーについて $\gamma = 0.4$ と仮定した³⁶. $\gamma = 0.4$ という値は, 原子の γ と比べると大きな値である. しかし, ほとんどの遷移金属表面において, 分子の吸着エネルギーは原子のそれよりはるかに小さい. 故に, $\gamma = 0.4$ であっても $\Delta E_{\text{dif},X}$ は現実とかけ離れた値にはならず, また強吸着する原子の拡散の活性化エネルギーよりは小さい値になると考える.

□

見かけの活性化エネルギー

表面反応の実質的な活性化エネルギーは上述の扱いにより計算され, 多くの反応が非常に小さ

いかあるいは 0 の実質的な活性化エネルギーを有する。しかし、そのような反応の活性化エネルギーを実験的に求めると、見かけの活性化エネルギーは必ず有限の値を持つ。これは、表面の拡散が反応を支配しており、これによる活性化エネルギーが見かけの活性化エネルギーとして現れるためである。このため、見かけの活性化エネルギーを見積もるには、実質的な活性化エネルギーだけでなく拡散による活性化エネルギーの寄与も考慮する必要がある。このために必要な拡散による活性化エネルギーについては上述した。

さて、拡散による活性化エネルギー ΔE_{dif} と実質的な活性化エネルギー ΔE_{int} から、見かけの活性化エネルギー ΔE_{app} を求める。A と B の一次反応



における見かけの活性化エネルギー ΔE_{app} は、

$$\Delta E_{\text{app}} = \alpha \Delta E_{\text{int}} + (1 - \alpha) \Delta E_{\text{dif,A+B}} \quad (3.1.148)$$

として得られる。ここで、 α はそれぞれの活性化エネルギーの寄与の度合いを表す係数 ($0 \leq \alpha \leq 1$) であり、 $\Delta E_{\text{dif,A+B}}$ は A, B 相互の拡散による活性化エネルギーである。 α はそれ自身が表面拡散係数 D と実質的な反応速度定数 k_{int} の関数であり、

$$\alpha = \frac{D}{D + k_{\text{int}}}, \quad D = D_0 \exp\left\{-\frac{\Delta E_{\text{dif}}}{k_B T}\right\}, \quad k_{\text{int}} = k_{0,\text{int}} \exp\left\{-\frac{\Delta E_{\text{int}}}{k_B T}\right\} \quad (3.1.149)$$

で与えられる。つまり、 $\Delta E_{\text{int}} \ll \Delta E_{\text{dif,A+B}}$ のとき、両者とも Arrhenius の式に従い指数関数的に拡散定数 D 及び反応速度定数 k_{int} に寄与するので、 $\alpha \approx 0$ (拡散支配) となる。逆に $\Delta E_{\text{int}} \gg \Delta E_{\text{dif,A+B}}$ のとき $\alpha \approx 1$ (反応支配) となる。また、A, B がお互いに表面上で出会うための拡散に伴う活性化エネルギー $\Delta E_{\text{dif,A+B}}$ は、

$$\Delta E_{\text{dif,A+B}} = \beta \Delta E_{\text{dif,A}} + (1 - \beta) \Delta E_{\text{dif,B}} \quad (3.1.150)$$

として与えられる。ここで、 β は、

$$\beta = \frac{D_A}{D_A + D_B} \quad (3.1.151)$$

で、 $0 \leq \beta \leq 1$ である。 α および β を求めるには表面拡散係数 D が必要だが、前述のように CO や $C_n H_{2n+2}$ の表面拡散以外については信頼できる表面拡散係数の実験値が存在しない。そのため、

$\Delta E_{\text{dif,A+B}}$ はそれぞれの ΔE_{dif} の調和平均として,

$$\Delta E_{\text{dif,A+B}} \approx \frac{2\Delta E_{\text{dif,A}}\Delta E_{\text{dif,B}}}{\Delta E_{\text{dif,A}} + \Delta E_{\text{dif,B}}} \quad (3.1.152)$$

のように求める^{32,36}. これは表面拡散係数 D を,

$$D \approx \frac{1}{\Delta E_{\text{dif}}} \quad (3.1.153)$$

と近似することで β の計算を避けることに相当し, また D_A および D_B の前指数因子 D_0 がどちらも同程度の大きさであることが前提となっている.

以上の議論から, 実質的な活性化エネルギーが小さいか 0 のときは, 見かけの活性化エネルギーに対して拡散の寄与が大きくなることがわかる. このような反応は拡散支配となっている. このような場合, 見かけの活性化エネルギー ΔE_{app} を決定する際に, 拡散は重要な要素となってくる. また, 逆に実質的な活性化エネルギーが大きい場合には, 拡散による活性化エネルギー ΔE_{dif} の影響は小さくなる.

以上のことから, ΔE_{app} を次のように定める.

1. ΔE_{int} が 0 または負のとき

拡散支配の反応と考えられる.

$$\Delta E_{\text{app}} \approx \Delta E_{\text{dif}} \quad (3.1.154)$$

2. $\Delta E_{\text{int}} \leq \Delta E_{\text{dif}}$ のとき

ΔE_{app} を ΔE_{int} と ΔE_{dif} の調和平均を用いて表す.

$$\Delta E_{\text{app}} \approx \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{dif}} - \frac{2\Delta E_{\text{int}}\Delta E_{\text{dif}}}{\Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{dif}}} \quad (3.1.155)$$

これは, 式(3.1.153)の近似と, 式(3.1.149)において,

$$k_{\text{int}} \approx \frac{1}{\Delta E_{\text{int}}} \quad (3.1.156)$$

と近似することで α を計算せずに式(3.1.155)を導いている. β の計算と同様に, D および k_{int} の前指

数因子が同程度の大きさでなければならないが、 $\Delta E_{\text{int},A+B}$ および $\Delta E_{\text{dif},A+B}$ が同程度の大きさであり、これらの大小関係によりその反応の支配機構が決まるという大前提が正しいならば、このような必要条件は満たされているはずである。従って、見かけの活性化エネルギー $\Delta E_{\text{app},A+B}$ を式(3.1.155)から求めることは妥当であると考える。

3. $\Delta E_{\text{int}} > \Delta E_{\text{dif}}$ のとき

この場合、式(3.1.155)を用いると $\Delta E_{\text{app}} < \Delta E_{\text{int}}$ になってしまう。本研究では、見かけの活性化エネルギーは、必ず実質的な活性化エネルギー以上になると考える。

$$\Delta E_{\text{app}} \approx \Delta E_{\text{int}} \quad (3.1.157)$$

このように、UBI-QEP 法から素反応の活性化エネルギーを見積もることで、エネルギー論をベースに全反応機構の解析が可能となる。

参考文献

1. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 558 (1993).
2. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
3. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
4. D.M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
5. J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
6. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
7. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
8. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
9. B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 59, 7413 (1999).
10. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
11. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
12. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
13. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
14. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
15. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
16. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
17. N.D. Mermin, *Phys. Rev.* 137, A1441 (1965).
18. C.L. Fu, K.M. Ho, *Phys. Rev. B* 28, 5480 (1983).
19. M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40, 3616 (1989).
20. D. M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee, *Phys. Rev. B* 42, 1394 (1990).
21. D. Singh, *Phys. Rev. B* 40, 5428 (1989).

22. P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73, 393 (1980).
23. M.P. Teter, M. C. Payne, D.C. Allan, *Phys. Rev. B* 40, 12255 (1989).
24. P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73, 393 (1980).
25. S. Blügel, PhD Thesis, RWTH Aachen (1988).
26. D.D. Johnson, *Phys. Rev. B* 38, 12087 (1988).
27. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York (1986).
28. W. H. Press, B. E. Shustorovich, H. Sellers, *Surf. Sci. Rep.* 31, 1 (1998).
29. P.P. Olivella, E. M. Patrito, H. Sellers, *Surf. Sci.* 313, 25 (1994).
30. Y. Ishikawa, M. Liao, C. R. Cabrela, *Surf. Sci.* 513, 98 (2002).
31. R. C. Baetzold, *Metal-surface reaction energetics: Theory and applications to heterogeneous catalysis, chemisorption, and surface diffusion*, E. Shustorovich Ed., VCH, New York (1991).
32. E. Shustorovich, *Surf. Sci. Rep.* 6, 1 (1986).
33. E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 88, 6597 (1988).
34. V.J. Kwasnewski, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* 274, 329 (1992).
35. J. L. Brand, M. V. Arena, A. A. Deckert, S. M. George, *J. Chem. Phys.* 92, 5136 (1990)
36. E. Shustorovich, *Russ. J. Phys. Chem.* 68, 1996 (1994).

3.2 白金(111)表面における ORR 機構と過酸化水素生成挙動の理論的解析

3.2.1 緒言

PEFC は、自動車用や定置用、携帯用電源として有望であり、早期市場導入が期待されている。FCV の本格普及に向けては、低コスト化(小型化/低白金化)、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上などの主要課題が存在する。とりわけ、スタックの主要構成要素である MEA は、FCV における様々な運転モードにおいて上記課題を満たす性能が求められる。このような背景のもと、近年、起動停止や負荷サイクル、アイドリングなどの各種モードに対して FCV 用 MEA の耐久性向上を図るために多くの研究が行われている。その一環として、アイドリングにおける電解質膜の劣化現象を想定し、OCV 保持試験における電解質膜の劣化挙動を調査する検討が実施されている^{1,4}。

2.1 で述べたように、これまで私は、両極に供給するガスの組成を変えた条件で OCV 保持試験を数多く実施してきた^{5,6}。その結果、電解質膜内部に形成される白金バンドは、OCV 保持において MEA の電解質膜を分解劣化させる加速因子の一つであると考え、電解質膜の劣化指標の一つである FER について、白金バンドが形成される膜厚方向の位置により、そのアノード/カソードの大小関係や比率が変化すると結論付けた。また 2.2 では、白金バンドの形成機構と電解質膜の劣化現象についてより詳細に解析し、白金バンドが電解質膜の劣化加速因子であるといった仮説の検証を進めた^{7,8}。また、白金バンドを形成する析出白金粒子は単結晶構造を有し、その近傍の電解質膜が選択的に劣化していることが明らかとなった。

白金バンドの形成により電解質膜の劣化が加速されるといった仮説の根拠は、以下の通りである。第一に、白金バンドを形成する白金粒子の表面では、アノードに供給する水素とカソードに供給する酸素の各分圧とそれらが電解質膜を透過する際の透過係数から主に見積もられる HOR と ORR の混成電位が概ね 0 V (vs. SHE)に近い値となっており、式(3.2.1)に示す 2 電子 ORR (H₂O₂ の生成反応)が起りやすいためである。



第二に、カソードから白金バンドまでの膜厚方向の距離がアノードに比べて短いために、電解質膜内部をクロスオーバー現象によりカソードから移動してくる酸素の流束が大きくなるためである。第三に、白金バンドにおける白金粒子の存在密度、すなわち白金の体積分率は、通常のアノードやカソードの触媒層に比べて小さく、表面積が小さいために、ORR 活性が小さく 2 電子還元反応が進行しやすいことである。第四に、白金バンドは電解質成分に覆われており、更に析出した白金粒子は単結晶であるために、電解質成分や電解質膜の分解劣化により生成した硫酸イオンを吸着しやすいことである。結果として、白金バンドにおいて H₂O₂ の生成反応が顕著に起りやすく、それを起点に電解質膜の劣化が加速されるものと考えられる。

このように、白金表面における ORR 機構や H₂O₂ の生成挙動の解明は、高価な白金使用量の低減に向けた ORR 活性向上のための触媒材料開発と設計指針の創出といった従来からの課題に加えて、MEA や電解質膜の劣化現象にも関連した幅広い重要課題である。従って、より基礎的な

研究をベースにその機構解明を図り、活性向上や劣化抑制に関する改良策を講じていくことは、FCV の本格普及を推進する上で必要不可欠な取り組みである。

これまでに、白金表面における ORR 機構の解析に関して、実験的および理論的の双方からの視点で、数多くの研究が行われてきた。

Damjanovic らは、金属表面における酸素分子(O₂)の吸着を起点として ORR が進行し、酸性電解質における ORR は、以下に示す第一電荷移動過程が律速段階であると主張している^{9,10}。



Markovic らは、白金表面における ORR において、過酸化水素((H₂O₂)_{ads})が中間生成物として存在する可能性を主張し、H₂O₂ の生成挙動が白金単結晶面に応じて異なることを実験的に示した¹¹⁻¹³。また、彼らは、白金表面上に析出するアンダーポテンシャル吸着水素(H_{UPD})が O₂ の吸着サイトとなる一対の白金表面を塞ぐため、O₂ の解離反応が阻害されて H₂O₂ の生成が促進するといった機構を提唱した。図 3.2.1 に、私の研究で実施した、回転リング・ディスク電極(詳細は第 4 章参照)を適用した ORR 特性とサイクリックボルタモグラム(CV)をそれぞれ示す。測定は、30 °C、0.1 M の過塩素酸水溶液中で行い、作用極として白金ディスク電極を使用した。一般的に、参照電極として使用した水素可逆電極(RHE)に対しておよそ 0.1 V を下回る電位では、H₂O₂ の生成に由来すると考えられるリング電極の酸化電流が著しく増加することが知られている。この電位範囲では、CV から確認されるように、白金ディスク電極における H_{UPD} の被覆率が約 0.8 以上に増大することがわかり、Markovic らの上記提唱を支持する結果が得られている。また、稲葉らは、白金ディスク電極の代わりに実際の MEA に使用される白金担持カーボン(Pt/C)をグラッシーカーボンのディスク電極上に担持し、RRDE によりその白金担持量や分散性と H₂O₂ の生成挙動との相関を調査した結果、Pt/C の分散性に優れると H₂O₂ の生成が促進されることを明らかにした¹⁴。

一方、電気化学反応をより詳細に理解するためには、微視的な理論解析が不可欠である。理論的かつ微視的なアプローチとして、酸素や水素の分子・原子に関する吸着現象とその反応性に関する DFT 計算を用いた検討が行われてきた¹⁵⁻¹⁷。Panchenko らは、Pt (111), (100), (110) の各表面における O₂ と各種中間生成物の吸着挙動について、DFT-GGA を適用して解析した¹⁸。Nørskov らは、触媒活性と触媒表面への吸着質の吸着エネルギーとの間に相関する普遍的な現象を提唱し¹⁹、いくつかの白金合金が白金に対して優れた ORR 活性を示す要因として、合金化に伴い d-band center が低下するために O₂ の吸着エネルギーが低減することを挙げている²⁰⁻²²。更に彼らは、標準水素電極(SHE)において、水素分子とプロトン/電子の自由エネルギーが等しいことを利用し、DFT 計算から直接的に電極電位を見積もる手法を提案した²²。加えて、近年の研究成果により、電極触媒として固有の構造や現象に関連し、固液界面構造のより正確な表現と電場の影響が徐々に明らかになってきている²³⁻²⁵。これらの業績は、電気化学反応の基礎現象、すなわち三相界面における反応機構の理解促進に大きく貢献してきた。

しかしながら、このような微視的な理論解析は、界面における特定の現象解明に貢献してきたも

の, ORR 全体の反応経路や律速段階, 更には H_2O_2 生成など巨視的な現象との関連性について, 詳細に検討された事例は少ない. また, 界面を取り巻く電解質の吸着の影響についても言及された例は稀である. 従って, ORR 全体の反応機構や H_2O_2 の生成現象, 更には白金などの触媒表面のみならず電解質の影響に関して, 実験および理論の両側面からのアプローチにより, 更なる詳細な研究が望まれる.

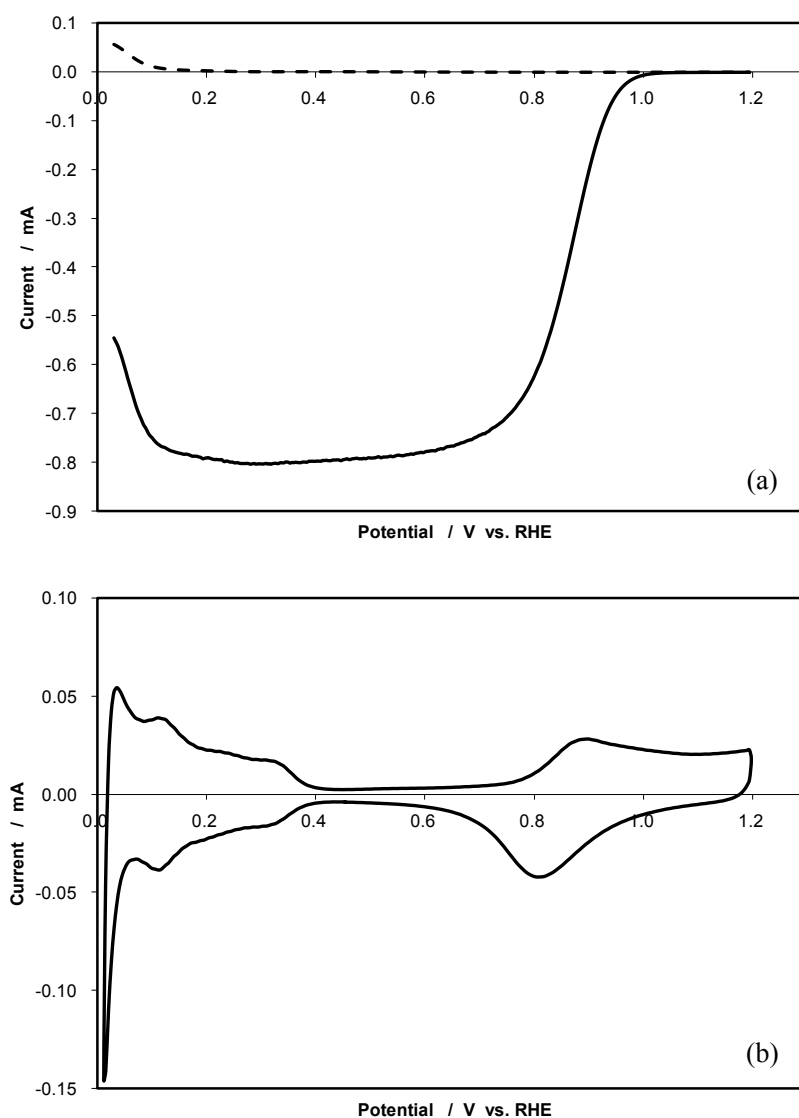


図 3.2.1 回転リングディスク電極を使用した(a)白金ディスク電極の ORR 特性と
(b)サイクリックボルタモグラム

これまでに市屋らは, 白金合金が ORR 経路に及ぼす影響を理論的に調査するために, DFT 計算と UBI-QEP 法を組み合わせた解析手法を開発し, Pt (111) や PtCu (111) に適用してきた^{26,27}. この検討では, DFT 計算により酸素原子や水素原子の吸着エネルギーを求め, 次に, UBI-QEP 法により吸着エネルギーから ORR 全体を構成する各素反応の活性化エネルギーをそれぞれ見積

もるといった手法を適用している。

本検討では、上記の理論的解析手法を応用し、電解質膜内部に形成される白金バンドの析出白金表面における現象解明を目的に、Pt (111)表面における ORR 経路と律速過程、および H_2O_2 の生成挙動について調査した。具体的には、まず、DFT 計算により、Pt (111)表面における代表的な吸着サイトに吸着した O_2 や H_{UPD} の吸着エネルギー、白金のフェルミレベル、d-band center など、吸着構造と電子状態を調査した。UBI-QEP 法により ORR 経路を解析するために使用する酸素原子および水素原子の吸着エネルギーもここで求めた。次に、ORR 全体の反応経路を素反応の組み合わせによりモデル化し、各素反応の活性化エネルギーを UBI-QEP 法により求め、ORR の支配経路と律速過程、並びに H_2O_2 の生成挙動を予測した。最後に、 H_{UPD} およびトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) が白金表面に吸着した場合に、上記各要素が受ける定性的影響を調査した。TfOH は、Nafion[®]側鎖の物理的特性を模擬した材料であることが知られており²⁸⁻³⁰、白金バンドを形成する白金粒子の少なくとも一部は、Nafion[®]電解質に覆われていることが予想されるためである。

3.2.2 計算手法

DFT 計算

反応物質等の白金表面への吸着エネルギーを求めるため、3.1.1 で述べた密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理計算を行った。白金単結晶面の中で熱力学的に最も安定していると言われていいる³¹Pt (111)の表面における O_2 、 H_{UPD} 、TfOH の吸着エネルギーを、汎用 DFT 計算ソフトである VASP (Vienna Ab-initio Software Program)を用いてそれぞれ求めた^{32,33}。平面波を基底とし、電子-原子核間の相互作用を PAW 法で^{34,35}、電子の交換相関ポテンシャルを GGA-RPBE で^{36,37}それぞれ表現した。3.1 で述べたように、PAW 法は、USPP 法に比べて高精度な計算手法であると言われている^{38,39}。また、カットオフエネルギーは 400 eV とし、電子スピンの影響を考慮した。Pt (111)表面は、図 3.2.2 に示すように、白金 4 原子層、6 層分の真空層 ($\approx 14 \text{ \AA}$)、並びに 3 次元周期境界条件を有するスラブモデルで表現し、各層に 16 個の白金原子を含む長方形 ($2\sqrt{3} \times 4$) のユニットセルを適用した。構造緩和計算と吸着エネルギー計算には、共役勾配法、 $2 \times 2 \times 1$ Monkhorst-Pack k-point grid、そして 2 次の Methfessel-Paxton の方法⁴⁰によるフェルミレベルのブロードニング ($\sigma = k_{\text{B}}T = 0.1 \text{ eV}$)を適用した。また、状態密度 (DOS)、フェルミ準位、d 電子数、d-band center の計算は、 $5 \times 5 \times 1$ Monkhorst-Pack k-point grid を用いてそれぞれ実施した。全ての DFT 計算は、予備的な構造緩和計算により得られた平衡格子定数を 3.96 \AA を採用した。また、白金表面に吸着質を設ける際は、表面の白金原子 2 層分と吸着質原子の構造緩和を許容し、残りの白金原子 2 層は固定した。

H_{UPD} は、Pt (111)の配位数 3 となる hollow サイトに吸着すると言われている^{11,41}。そこで、まず私は、図 3.2.3 に示す 3 つの代表的な吸着サイト (fcc hollow, hcp hollow, on-top) に H_{UPD} を吸着させ、吸着エネルギーを計算した。そして、最も吸着エネルギーの大きい吸着サイトにおいて H_{UPD} の被覆率 ($\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}$) を 0 と 1 で変化させた。前者はカソードの白金表面、後者はアノードや白金バンドの

白金表面に、それぞれ近い条件であると考えられる。

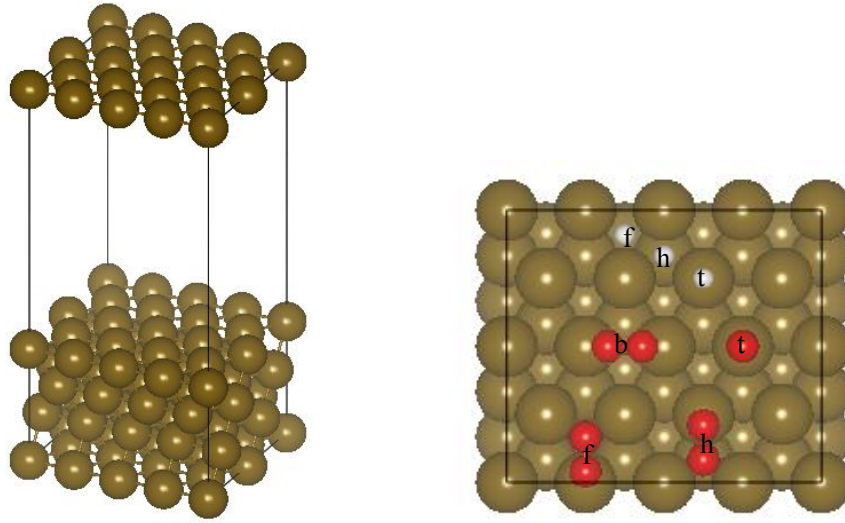


図 3.2.2 Pt (111)のスラブモデル 図 3.2.3 Pt (111)表面上の代表的な吸着サイト

次に、 $\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}$ が 0 と 1 の双方において、 O_2 を図 3.2.3 に示す 4 つの代表的な吸着サイト (bridge, fcc hollow, hcp hollow, on-top) に配置し、吸着エネルギーを求めた。また、酸素原子間距離 ($d_{\text{O-O}}$) や、酸素原子-白金表面間距離 ($d_{\text{Pt-O}}$) を算出した。更に、原子ごとの DOS である局所状態密度 (LDOS) を決定するために、原子を中心に適当な半径を持つ球 (ウイグナー・ザイツ胞) を切り出し、その中の軌道を球面調和関数で投影した。本検討では、隣りあう球が重複しない範囲で最大の半径を選んだ。吸着質の存在しない白金表面に対して吸着質が存在した場合の、フェルミ準位、d 電子数、d-band center のそれぞれの変化 (ΔE_{F} , Δn_{d} , $\Delta \varepsilon_{\text{d}}$)、並びに DOS を電子状態として評価した。

続いて、TfOH の吸着が O_2 の吸着エネルギー変化に及ぼす影響を調査した。本検討では、 $\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}$ が 0 と 1 の双方において、16 個の白金原子を有する Pt (111) 表面の約半分の領域に、TfOH を 2 つ配置した。これは、Nafion[®] 電解質の当量重量 (EW) がおよそ 1300 に相当する条件である。

一方、素反応で構成される ORR 全体の反応経路をモデル化し、UBI-QEP 法により各素反応の活性化エネルギーを見積もるために、酸素原子と水素原子の吸着エネルギーを計算した。計算に当たり、UBI-QEP 法により求めた O_2 の吸着エネルギーが、DFT 計算で直接求めたそれと概ね等しくなるように、酸素原子の吸着サイトを決定した。 H_2O や H_2O_2 など、ORR 経路における最終生成物や中間生成物の吸着エネルギーについても、DFT 計算と UBI-QEP 法の双方から求めることができ、それらの整合性についても議論の余地がある。しかしながら、 O_2 の吸着は式(3.2.2)にも含まれる最も重要な過程の一つであると考えられ、かつ水素原子を含まない比較的単純な吸着構造であることから、 O_2 において両者の整合性をとった。ここで、原子または分子 A の吸着エネルギー (Q_{A}) は、以下の式により定義される。

$$Q_{\text{A}} = -E_{\text{ads}} = -[E_{\text{surf-A}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{A}})] \quad (3.2.3)$$

ここで, E は DFT 計算により得られたそれぞれのシステムにおける系全体の最小エネルギーであり, 添え字 surf-A は吸着質 A が吸着したシステム, surf は吸着質のないシステム, A は吸着質をそれぞれ意味する. また, 本検討では, 発熱方向の吸着エネルギーを正と定義する.

UBI-QEP 法

DFT 計算から得られた原子の吸着エネルギーから, ORR で想定される各素反応の活性化エネルギーを求めるために, 3.1.2 で述べた UBI-QEP 法⁴²⁻⁴⁴を適用した. UBI-QEP 法は, 遷移金属表面上での吸着現象や不均一触媒反応を調べるために開発されてきた手法であり, H_2O_2 の合成や⁴⁵白金表面上の CO 被毒現象の解析⁴⁶などに適用されてきた. UBI-QEP 法の理論においては, bond index が保存されるため, 原子のみならず OOH や H_2O_2 などの中間生成分子の解析にも適用できる.

UBI-QEP 法によれば, 分子の吸着エネルギーの見積りは, その分子の性質により異なる. OH や CH など局在化した不対電子を有する 2 原子分子 (ラジカル) は, 結合の配位数に依存しないために式(3.1.129)を適用した. また, 一般的な閉核分子である CO や N_2 , 非局在化した不対電子を持つ O_2 や NO などの分子の吸着は, 配位数に依存する. on-top サイトに吸着する分子の場合は式(3.1.119)を適用した. また, bridge サイトに吸着する分子の場合, 分子が対称型かどうかにより吸着エネルギーの見積りが異なり, 対称型分子 (等核 2 原子分子) の場合は式(3.1.125)を, 非対称型分子の場合は式(3.1.122)をそれぞれ用いた.

一方, 表面反応の活性化エネルギーを計算する場合も, 同様に, UBI-QEP 法を適用した. UBI-QEP 法によれば, 見かけの活性化エネルギー (ΔE_{app}) は, その反応自身が反応座標上に持つ固有のもの (ΔE_{int}) と, 表面拡散により生じるもの (ΔE_{dif}) が存在する. 前者は上述の吸着エネルギーやエンタルピー変化から見積もることが可能であり, 式(3.1.140)または式(3.1.141)を適用した. また, 後者は吸着質に応じて吸着エネルギーとの比から見積もることができ, 式(3.1.142)を用いた. また, 2 つの物質 (分子または原子) がお互いに表面上で出会うための拡散に伴う活性化エネルギーは, 式(3.1.152)に示す通り, 各物質の拡散に伴う活性化エネルギーの調和平均で求めた.

ΔE_{dif} に関する議論は, ΔE_{int} が小さい場合に重要となる. 一方, ΔE_{int} が大きい場合, ΔE_{dif} は無視できるようになる. 従って, ΔE_{dif} , ΔE_{int} の大小関係に応じて, 式(3.1.154), 式(3.1.155), 式(3.1.157)をそれぞれ使い分けた.

3.2.3 結果および考察

Pt システム

DFT 計算と O_2 吸着エネルギー

まず, ベアな Pt (111) 表面における H_{UPD} の吸着サイトを調査するため, 図 3.2.3 に示す 3 つの代表的な吸着サイト (fcc hollow, hcp hollow, on-top) に水素原子を配置し, DFT 計算により吸着エネルギーをそれぞれ計算した. 表 3.2.1 に, 3 つの吸着サイトにおける水素原子の吸着エネルギー

(Q_H)を示す。 Q_H は、16個の白金原子で構成される表面に水素原子を1つ吸着させた場合の値である。3つの吸着サイトのうち、fcc hollow サイトに吸着した水素原子の吸着エネルギーが最大であることがわかった。この結果は、 H_{UPD} はfcc hollow サイトに吸着することを示唆する。従って、以後の検討では、 H_{UPD} をfcc hollow サイトに吸着させる前提で、 $\theta_{H_{UPD}}$ を0と1に変化させた。

表 3.2.1 Pt (111)表面上の3つの吸着サイトにおける水素原子の吸着エネルギー(Q_H)

	fcc hollow site	hcp hollow site	on-top site
Q_H / eV	2.80	2.75	2.78

次に、2つの $\theta_{H_{UPD}}$ の条件において、 O_2 の吸着エネルギー、吸着構造、および電子状態を調査した。吸着させる O_2 は1分子であるため、Pt (111)表面における O_2 の被覆率は1/8である。4つの代表的な O_2 の吸着サイト(bridge, fcc hollow, hcp hollow, on-top)を図 3.2.3 に示す。また、2つの $\theta_{H_{UPD}}$ における、各サイトの O_2 吸着エネルギー(Q_{O_2})と吸着構造を表 3.2.2 に示す。 $\theta_{H_{UPD}}$ が0の場合、bridge サイトに吸着した O_2 の吸着エネルギーが最大であることが判明した。これは、ORRの第一段階として、bridge サイトにおける O_2 の吸着を起点として進行する可能性が高いことを示唆し、Yeager らの提唱したモデルと一致する⁴⁷。また、2つの hollow サイトにおける Q_{O_2} は概ね等しく、on-top サイトでは最も小さい値を示した。一方、 $\theta_{H_{UPD}}$ が1の場合、4つの吸着サイトにおける Q_{O_2} は何れも正の値を維持しつつ減少し、互いに近い値を示した。これは、Pt (111)表面が完全に H_{UPD} に覆われていても O_2 は吸着し得るが、選択的に吸着しやすいサイトはなくなることを示唆する。また、 d_{O-O} は吸着サイトに依存して変化し、 $\theta_{H_{UPD}}$ が0の場合、 O_2 がbridge サイトに吸着したときに d_{O-O} が最大であることが判明した。これは、bridge サイトにおける Q_{O_2} が最大であることと整合する。一方、 $\theta_{H_{UPD}}$ が1の場合、 O_2 の吸着サイトによらず d_{O-O} はほぼ等しく、吸着していないフリーな O_2 の d_{O-O} (1.24 Å)と同等であることがわかった。また、白金表面に対して O_2 が平行に吸着した形態となるbridge サイトへの吸着時における d_{Pt-O} が最小の値を示した。fcc または hcp どちらかの hollow サイトに吸着した場合、 O_2 の吸着形態は白金表面に対して平行ではなく傾き、on-top サイトに近い酸素原子の方が、hollow サイトに近いもう一方の酸素原子に比べて白金表面との距離が短いことが明らかとなった。更に、 O_2 が on-top サイトに吸着した場合の d_{Pt-O} が最大となった。

表 3.2.2 Pt (111)表面上の4つの吸着サイトにおける O_2 吸着エネルギー(Q_{O_2})と吸着構造

	bridge site	fcc hollow site	hcp hollow site	on-top site
@ $\theta_{H_{UPD}}=0$				
Q_{O_2} / eV	0.39	0.19	0.20	0.17
$d_{O-O} / \text{Å}$	1.35	1.27	1.27	1.24
$d_{Pt-O} / \text{Å}$	1.94	2.09	2.09	4.03
@ $\theta_{H_{UPD}}=1$				
Q_{O_2} / eV	0.01	0.01	0.01	0.01
$d_{O-O} / \text{Å}$	1.24	1.24	1.24	1.24
$d_{Pt-O} / \text{Å}$	4.28	4.42	4.42	4.01

表 3.2.3 に、フリーな水素原子、ベアな白金表面、 H_{UPD} で被覆された白金表面、bridge サイト上に O_2 が吸着し H_{UPD} で被覆された白金表面、bridge サイト上に O_2 が吸着した白金表面、およびフリーな O_2 の電子状態をそれぞれ示す。フリーな水素原子と O_2 のフェルミ準位は、ベアな白金表面に比べて低く、 O_2 が吸着した白金表面のフェルミ準位は、ベアな白金表面のそれに対して低くなることがわかった。これは、白金表面から O_2 へ電子を提供していることを表わしている。白金表面への O_2 の吸着により、d-band center は低下した。一方、 H_{UPD} が白金表面に吸着した場合、フェルミ準位は上昇したが、これは H_{UPD} から白金表面へ電子がシフトしたことを示唆する。しかしながら、フェルミ準位は上昇したものの、d-band center は低下した。これは、吸着現象に伴う電子の提供/授受の方向に従いフェルミ準位の変化が決まるが、 H_{UPD} の吸着により d-state 低エネルギー側に広がることを意味している。更に、 H_{UPD} が吸着した白金表面に O_2 が吸着すると、 O_2 が吸着しない場合に比べてフェルミ準位は殆ど変化しない。これが、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 1 の場合に O_2 の吸着エネルギーが小さくなることの原因である。

表 3.2.3 各種要素の電子状態

	H	Pt	Pt with H_{UPD}	Pt with H_{UPD} and O_2	Pt with O_2	O_2
$\Delta E_F / eV$	-2.05	0.00	0.11	0.11	-0.05	-1.46
$\Delta n_d / -$	-	0.00	0.10	0.09	-0.09	-
$\Delta \epsilon_d / eV$	-	0.00	-0.44	-0.42	-0.52	-

図 3.2.4 に、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 で O_2 の吸着が有無の場合において、 O_2 分子の O 原子に投影した DOS、および Pt (111) 表面における Pt 原子の d-軌道に投影した DOS をそれぞれ示す。DOS のエネルギーは真空に対する値であり、フェルミ準位は破線、d-band center は実線でそれぞれ示す。フリーな O_2 において、鋭いピークとスピン分極が見られ、 $2\pi^*$ のアップスピンまで電子が占有し、ダウンスピンは空であることがわかった。これは、フリーな O_2 のなかで最も安定な三重項状態を正確に表現できていることを示唆する。一方、白金原子の表面における d-state はあるエネルギー幅 (d-band) を有し、フェルミ準位がその中に存在していることが確認された。また、 O_2 の吸着により、白金表面の d-state は幅が広がり、ベアな白金表面に比べて d 電子数が減少していた。これは、白金表面における電子の一部が O_2 に提供されていることを示しており、表 3.2.3 の結果とも一致する。また、白金表面におけるフェルミ準位と d-band center の変化は顕著であった。 O_2 が吸着した白金表面においては、ベアな白金表面に比べてフェルミ準位が低下した。 O_2 の吸着現象は、白金表面の d-state と O_2 の $2\pi^*$ 非占有軌道との相互作用が大きいことに起因すると考えられ、その結果、bridge サイトに吸着した O_2 の Q_{O_2} や d_{0-0} が増大したものと考えられる。また、 O_2 が吸着した白金表面の d-band center は低下した。

一方、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 1 におけるそれぞれの DOS を図 3.2.5 に示す。 H_{UPD} と H_{UPD} が吸着した白金表面のエネルギー幅は、フリーな水素原子やベアな白金表面に比べて広がった。 H_{UPD} が吸着した白

金表面において、低エネルギー域に観測される d-state は H_{UPD} の吸着に由来するものであり、白金と H_{UPD} との強い相互作用を表わしている。また、 H_{UPD} が吸着した白金表面のフェルミ準位は上昇しており、 H_{UPD} から白金への電子の提供を示唆している。しかしながら、 H_{UPD} と O_2 が共に吸着している白金表面の DOS と、 H_{UPD} のみ吸着している白金表面の DOS は、殆ど差が見られなかった。更に、 H_{UPD} が吸着した白金表面における O_2 の DOS は、図 3.2.3 に示すフリーな O_2 の DOS と近いことがわかったが、これは、 H_{UPD} の吸着により低エネルギー側に広がった白金表面の d-state と O_2 の $2\pi^*$ 非占有軌道との相互作用が小さいことに起因すると考えられる。故に、 H_{UPD} が吸着した白金表面における O_2 の Q_{O_2} は減少し、 d_{0-0} はフリーな O_2 のそれと同等であるものと考えられる。

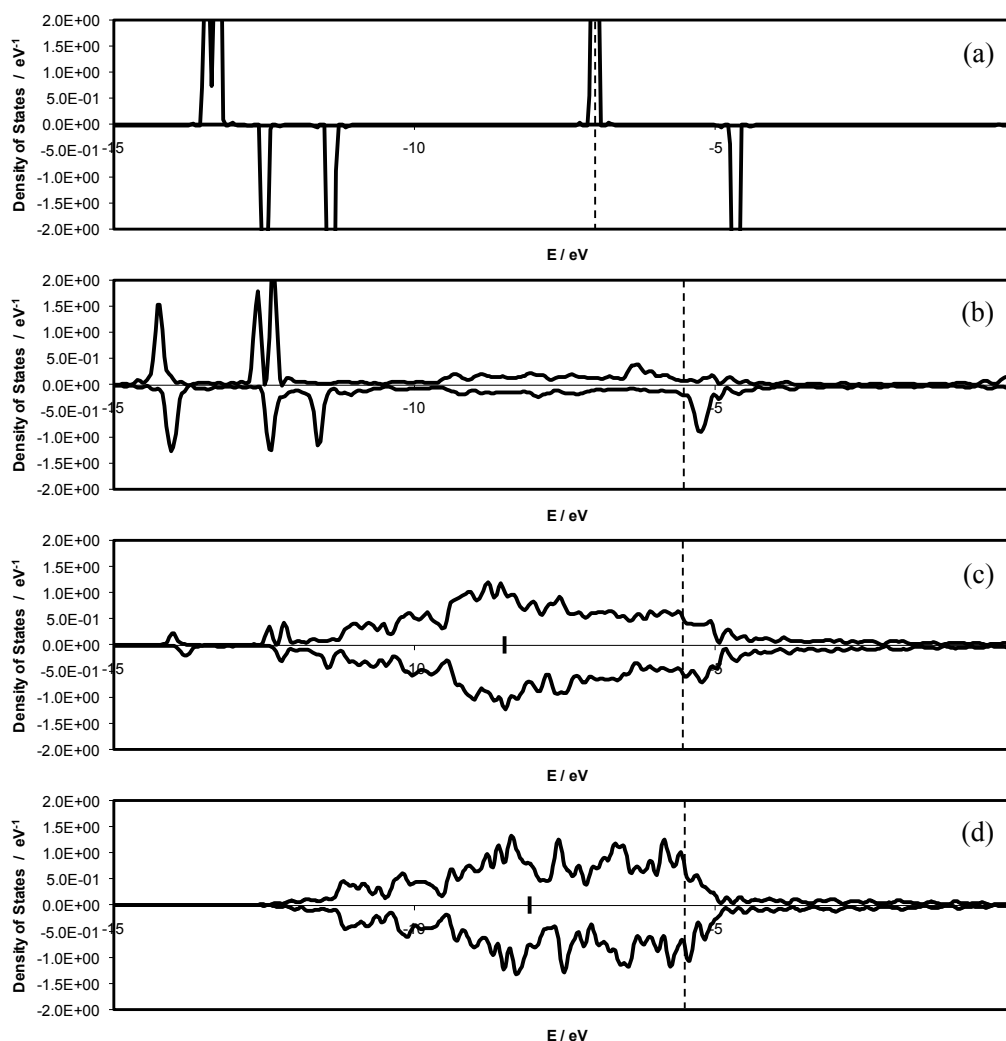


図 3.2.4 $\theta_{H_{UPD}}=0$ のときの O_2 分子の O 原子に投影した DOS および Pt (111)表面における Pt 原子の d-軌道に投影した DOS (a) フリーな O_2 , (b) Pt (111)の bridge サイトに吸着した O_2 , (c) O_2 が bridge サイトに吸着した Pt (111), (d) ベアな Pt (111)

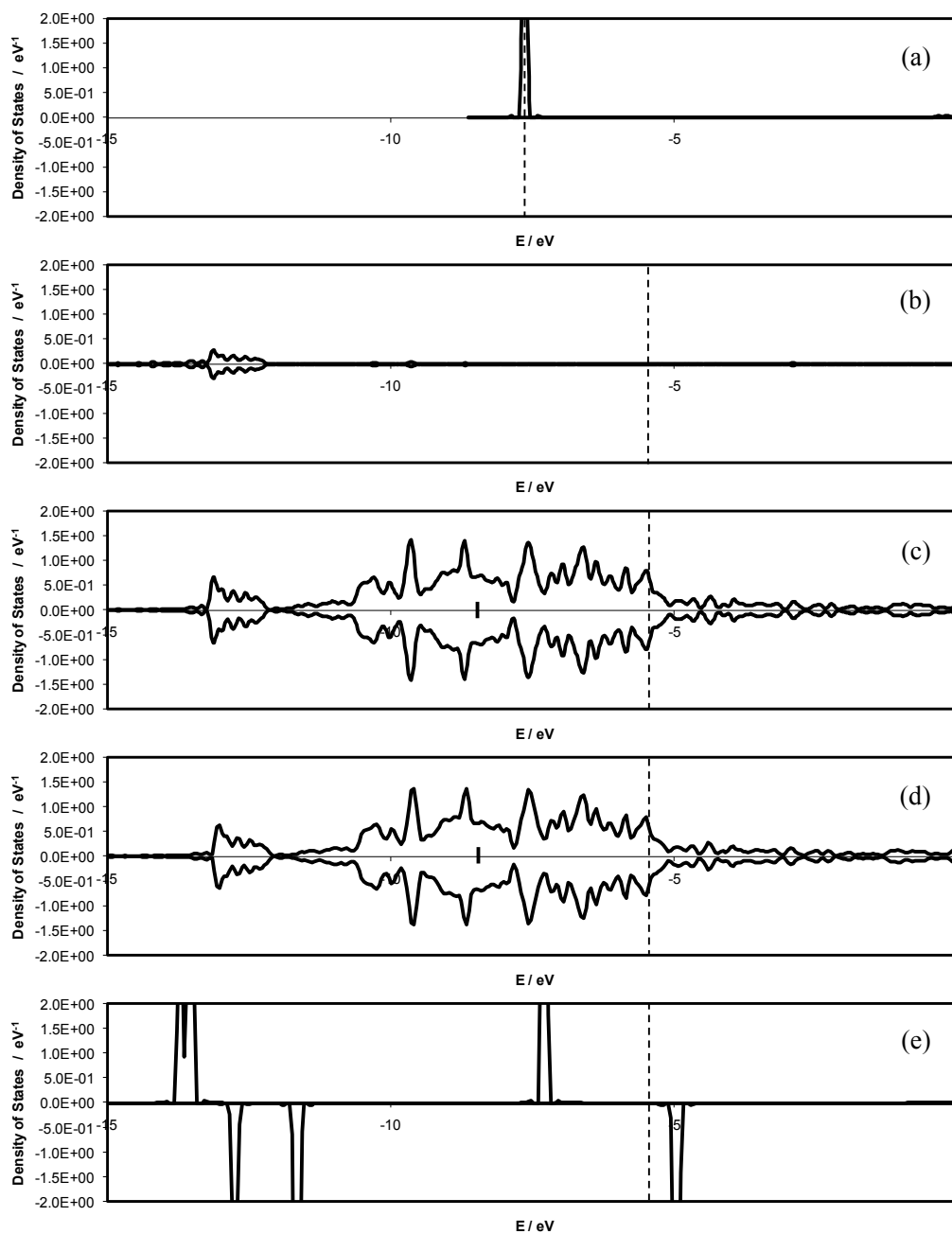


図 3.2.5 $\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}=1$ のときの O_2 分子の O 原子に投影した DOS および Pt (111)表面における Pt 原子の d-軌道に投影した DOS (a) フリーな H, (b) Pt (111)の fcc hollow サイトに吸着した H_{UPD} , (c) H_{UPD} の吸着した Pt (111), (d) H_{UPD} と O_2 の吸着した Pt (111) (e) H_{UPD} の吸着した Pt (111)上の bridge サイトに吸着した O_2

ORR 経路と素反応の活性化エネルギー

図 3.2.6 に、本検討においてモデル化した ORR 全体の反応経路を示す。この反応経路には、 O_2 の吸着過程や、 H_2O や H_2O_2 など生成物の脱着過程は含まれていない。本モデルで検討するに

当たり、解析を単純化するためにいくつかの仮定を設けた。第一に、素反応は全て可逆反応である。第二に、プロトンは白金表面の近傍に常に存在し、速やかに反応に寄与する。第三に、素反応は、プロトンと電子の組み合わせに相当する水素原子との反応か、結合解離反応の何れかであり、前者は電気化学反応、後者は化学反応にそれぞれ対応する。第三の仮定は、その妥当性について後述する。

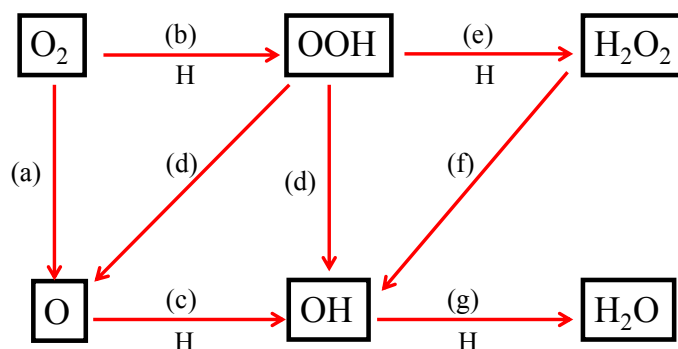


図 3.2.6 酸素還元反応 (ORR) の素反応と反応経路モデル

ORR 全体における各素反応の反応速度定数(k_{app})は、以下の式により表わされる。

$$k_{\text{app}} = k_{0,\text{app}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{app}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.2.4)$$

ここで、 $k_{0,\text{app}}$ は頻度因子、 k_{B} はボルツマン定数、 ΔE_{app} は UBI-QEP 法により得られる見かけ上の活性化エネルギー、 T は絶対温度である。この ORR 反応経路においては、最初の状態(白金表面に吸着した O_2)から最後の状態(白金表面に吸着した H_2O)に至るまで、複数の経路が存在することがわかる。上記の仮定に従えば、ORR の支配経路は、素反応の活性化エネルギーの和が最小となるような経路であり、その支配経路に存在する素反応の中で最も活性化エネルギーが大きい反応が律速過程であると考えた。以下の議論では、図 3.2.6 に示す矢印と一致する正方向の反応については添え字 f を、逆の方向の反応については添え字 r を、それぞれ記載する。尚、本検討においては、上述の DFT 計算結果に従い、ORR の第一段階である O_2 の吸着は **bridge** サイトで生じることを前提とした。

続いて、上述の通り、Pt (111)表面における酸素原子と水素原子の吸着サイトと吸着エネルギーをそれぞれ決定した。まず、酸素原子について、2 つの異なるサイト(hcp hollow, on-top)に吸着させた場合の吸着エネルギーを DFT 計算により求め、その結果を UBI-QEP 法に入力して O_2 分子の吸着エネルギーをそれぞれ見積もった。ここで、 H_{UPD} が fcc hollow サイトを占有する場合も検討するため、酸素原子の吸着に関しは fcc hollow サイトを取り扱わなかった。UBI-QEP 法で O_2 分子の吸着エネルギーを見積もる際には、O-O の結合解離エネルギーが必要となる。表 3.2.4 に、本検

討で用いた結合解離エネルギーを示す. これは文献値を用いた⁴⁸. 一方, 既述の通り, O₂ の吸着エネルギー(Q_{O_2})は, DFT 計算から直接求めることができる. O₂ の吸着は bridge サイトで生じることを前提とするため, 両手法により求めた Q_{O_2} が概ね近い値となるように, すなわち, 双方の手法において取り扱う吸着 O₂ 分子の自由エネルギー(フェルミ準位)が概ね近い値となるように, 最適な酸素原子の吸着サイトを決定した.

表 3.2.5 に, DFT 計算から直接的に求めた Pt (111)の bridge サイトに吸着した場合の Q_{O_2} と, 酸素原子が hcp hollow サイトまたは on-top サイトの何れかに吸着した場合の吸着エネルギーを DFT 計算で求めた結果を用いて UBI-QEP 法で見積もった O₂ の吸着エネルギーを, それぞれ示す. 結果, DFT 計算から直接的に求めた場合の Q_{O_2} (0.39 eV) と, hcp hollow サイトへの酸素原子への吸着を想定した場合の O₂ の吸着エネルギー (0.42 eV) が, 互いに近い値を示すことがわかった.

表 3.2.4 結合解離エネルギー(D_{A-B})⁴⁸

D_{O-O} / eV	5.12
D_{O-H} / eV	4.42
D_{O-OH} / eV	2.82
D_{OO-H} / eV	2.10
D_{H-OOH} / eV	3.73
D_{HO-OH} / eV	2.14
D_{HO-H} / eV	5.10

表 3.2.5 DFT から求めた Pt (111)の bridge サイトにおける O₂ 分子吸着エネルギー (Q_{O_2})と DFT から求めた O 原子吸着エネルギーと UBI-QEP 法から求めた O₂ 分子吸着エネルギー

Q_{O_2} from DFT on bridge site / eV	0.39
Estimated Q_{O_2} from the UBI-QEP method	
on hcp hollow site / eV	0.42
on on-top site / eV	0.70

一方, SHE においては, 水素分子とプロトン/電子の自由エネルギーが等しい. 3.2.1 でも述べたように, この関係は, 異なる吸着状態における電極電位や吸着質の自由エネルギーなどを見積もるうえで有効である²². 更に, Biegler らは, 電極電位が 0 V vs. SHE のときに, H_{UPD} は白金表面を完全に被覆する(すなわち, $\theta_{H_{UPD}}=1$)ことを提唱している⁴⁹. 従って, 本検討において, H_{UPD} が完全に Pt (111)の表面を被覆した $\theta_{H_{UPD}}=1$ の場合のフェルミ準位(表 3.2.3)が, SHE のときのフェルミ準位に相当すると考えられる. また, 表 3.2.1 に示したように, 1 個の水素原子が Pt (111)の代表的なサイトに吸着した場合(すなわち $\theta_{H_{UPD}}=1/16$), 吸着サイトにかかわらず, $\theta_{H_{UPD}}$ が 1 の場合に比べてフェルミ準位は約 0.15 eV 小さい. 従って, Pt (111)の表面に吸着した 1 個の水素原子 ($\theta_{H_{UPD}}=1/16$)の自由エネルギーは, 式(3.2.5)に示すように, 1 個のプロトンと電子のそれと等しいことが言える. 上述の通り, 本検討では, 水素原子 1 個を白金表面に吸着させた場合の吸着エネルギーから UBI-QEP 法により ORR の各素反応における活性化エネルギーを見積もった. 故に, 水

素原子 1 個の吸着状態から見積もった場合の吸着水素原子の自由エネルギーがプロトンと電子の組み合わせのそれに等しいことから、この計算手法により、プロトンと電子を含む電気化学反応を表現していると言える。



表 3.2.1 に示すように、水素原子は hcp hollow サイト、on-top サイトの何れに吸着した場合でも、吸着エネルギーは大きな差が見られない。従って、本検討においては、プロトンと電子を含む電気化学的な素反応の活性化エネルギーを UBI-QEP 法より見積もる上で、hcp hollow サイトに吸着させた水素原子の吸着エネルギーを DFT 計算により求めた結果を適用した。

以上より、hcp hollow サイトに吸着した酸素原子および水素原子の吸着エネルギー (Q_{O} , Q_{H}), 参考文献 48 より適用した結合解離エネルギーを用いて、UBI-QEP 法により、初めに中間生成物や生成物の吸着エネルギーを計算した。計算は、 $\theta_{\text{H_UPD}}$ が 0 と 1 の双方の場合で行った。その結果を表 3.2.6 に示す。本検討では、前述の通り、 O_2 が Pt (111) の bridge サイトに吸着した状態から ORR が進行することを前提としている。UBI-QEP 法により求める各分子の吸着エネルギーはその吸着状態(吸着サイト)により異なるが、 O_2 が bridge サイトに吸着していることから、OOH と H_2O_2 の吸着状態は O_2 と同様に 2 つの O 原子を介した bridge 型を、OH と H_2O は O 原子を介した on-top 型を、それぞれ仮定した。OOH や H_2O_2 の O-O 結合は、bridge サイトに吸着していることに関連し、それらを構成する O 原子と白金原子との強い相互作用により解離すると考えられるため、上記の仮定は妥当であるとみなせる。OH と OOH の吸着エネルギー (Q_{OH} , Q_{OOH}) は式(3.1.129)を、 H_2O の吸着エネルギー ($Q_{\text{H}_2\text{O}}$) は式(3.1.119)を、 O_2 と H_2O_2 の吸着エネルギー (Q_{O_2} , $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$) は式(3.1.125)を、それぞれ適用した。

表 3.2.6 O 原子, H 原子と, 各種反応生成物の吸着エネルギー

	Q / eV		Assumed adsorption site	Eq.
	@ $\theta_{\text{H_UPD}}=0$	@ $\theta_{\text{H_UPD}}=1$		
O	3.51	2.05	hcp hollow	DFT
H	2.75	1.72	hcp hollow	DFT
O_2	0.42	0.15	bridge	(3.1.125)
OH	1.55	0.65	on-top	(3.1.129)
OOH	0.94	0.36	bridge	(3.1.129)
H_2O_2	0.21	0.12	bridge	(3.1.125)
H_2O	0.38	0.14	on-top	(3.1.119)

次に、図 3.2.6 に示す各素反応(a)から(g)の見かけの活性化エネルギー(ΔE_{app})をそれぞれ見積もった。 $\theta_{\text{H_UPD}}$ が 0 と 1 の双方の条件において、各素反応の正方向と逆方向のエンタルピー変化 (ΔH)と、 ΔE_{app} を表 3.2.7 にそれぞれ示す。 $\theta_{\text{H_UPD}}$ が 0 の場合、活性化エネルギーの最小経路である ORR の支配経路は、(b) \rightarrow (e) \rightarrow (f) \rightarrow (g)であることがわかった。また、この経路は H_2O_2 の生成

過程を含み、これは Markovic らの提唱と一致する¹¹。O 原子は、O₂ や OOH の解離反応(a), (d)により速やかに生成するが、O から OH を生成する反応(c)の活性化エネルギーが著しく大きいため、この過程を含む経路は支配的ではないと考えられる。H₂O の生成は円滑であるため、白金表面からは速やかに脱離すると推測される。各素反応の頻度因子は不明であるが、どの素反応においても頻度因子は同等であると仮定した場合、素反応(b)が律速過程であると考えられ、 ΔE_{app} は 0.25 eV ($\approx 24 \text{ kJ mol}^{-1}$)であった。素反応(b)は式(3.2.2)と同じであり、Damjanovic らの主張と一致している⁹。一方、ORR の見かけの活性化エネルギーは実験的にも測定されており、過電圧により異なるが 7~35 kJ mol⁻¹ 程度である^{30,50}。素反応(b)の ΔE_{app} が大きい要因の 1 つとして、表 3.2.7 に示すように、(b)の正方向における反応では、エンタルピー変化が正となることが挙げられる。また本検討においては、Pt (111)表面における O₂ の被覆率は 1/8 であり ORR の活性支配状態に相当すると考えられるため、計算で得られた ΔE_{app} は妥当な範囲にあると考えられる。

一方、 θ_{H_UPD} が 1 の場合、素反応(a), (d), (f)の ΔE_{app} は著しく増大することがわかった。これは、吸着体である O₂, OOH, H₂O₂ の O-O 結合が解離する際の障壁が大きいためであり、それらを構成する O 原子と H_{UPD} が吸着した白金表面との相互作用が弱いことに起因する。結果として、H₂O₂ の生成は(b) → (e)の経路により進行するが、H₂O は生成しにくい。つまり、 θ_{H_UPD} が 1 の場合、2 電子酸素還元反応が支配的となるため、最終的に白金表面から速やかに脱離し電解質内部へ輸送されるものと推測される。

表 3.2.7 各素反応のエンタルピー変化(ΔH)と見かけ上の活性化エネルギー(ΔE_{app})

Reaction	@ $\theta_{H_UPD}=0$			@ $\theta_{H_UPD}=1$		
	$\Delta H / \text{eV}$	$\Delta E_{f,app} / \text{eV}$	$\Delta E_{r,app} / \text{eV}$	$\Delta H / \text{eV}$	$\Delta E_{f,app} / \text{eV}$	$\Delta E_{r,app} / \text{eV}$
(a) O ₂ →2O	-1.48	0.15	1.62	1.17	1.17	0.20
(b) O ₂ +H→OOH	0.12	0.25	0.12	-0.59	0.09	0.59
(c) O+H→OH	0.29	0.91	0.63	-1.30	0.19	1.30
(d) OOH→O+OH	-1.30	0.09	1.30	0.48	0.49	0.09
(e) OOH+H→H ₂ O ₂	-0.25	0.23	0.47	-1.76	0.06	1.76
(f) H ₂ O ₂ →2OH	-0.75	0.08	0.77	0.97	0.97	0.06
(g) OH+H→H ₂ O	-1.18	0.20	1.18	-2.87	0.09	2.87

Pt-TfOH システム

DFT 計算と O₂ 吸着エネルギー

3.2.1 で述べたように、TfOH は、Nafion[®]側鎖の物理的特性を模擬した材料であることが知られている。実際には、それらは水と強く相互作用しヒドロニウムイオン(プロトン)が解離する。ここでは、TfOH が白金表面に吸着することにより、上述の ORR 反応経路や律速過程、H₂O や H₂O₂ の生成挙動がどのように変化するかといった定性的影響を調査することを目的とし、白金表面に TfOH を配置した系(Pt-TfOH システム)にて検討を行う。本検討では O₂, O, H といった他の吸着質を取り扱うため、それらと TfOH が近くに位置すると、相互作用により複雑な緩和構造や現象をもたらす可能性がある。そこで、解析をより単純化するために、図 3.2.7 に示すように、TfOH 分子 2 個を Pt

(111)表面の半分の領域に配置し、残りの半分の領域に H_{UPD} を除く他の吸着質を配置した。図 3.2.7 および図 3.2.8 に示す通り、TfOH の配向は、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 と 1 の場合で異なる。2 つの TfOH 分子全体の吸着エネルギーは、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 と 1 の場合で、それぞれ 0.15 eV, 0.04 eV であった。 $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 のとき、白金表面の最も近くに存在する TfOH の原子は H 原子で、白金原子との距離は、Z 方向で 3.33 Å であった。一方、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 1 のとき、HUPD が吸着した白金表面に最接近する TfOH の原子は O 原子であり、それに伴い $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 のときに比べて TfOH の配向が変化した。これは、TfOH の H 原子と H_{UPD} との斥力によるためと考えられる。

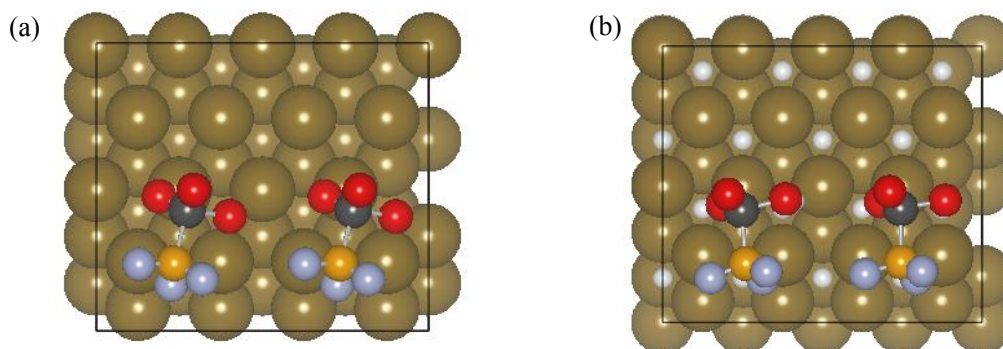


図 3.2.7 TfOH(2 分子)が吸着した Pt(111)表面 (上面像) (a) $\theta_{H_{UPD}}=0$, (b) $\theta_{H_{UPD}}=1$

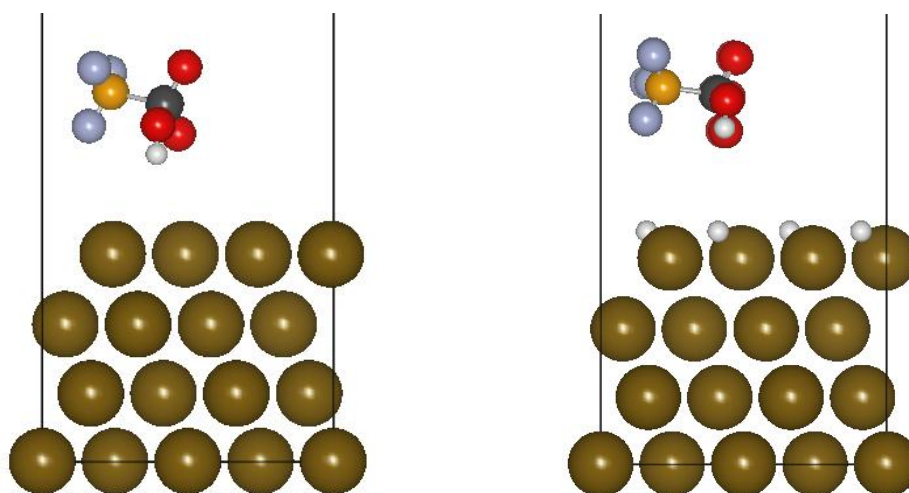


図 3.2.8 TfOH(2 分子)が吸着した Pt(111)表面 (側面像) (a) $\theta_{H_{UPD}}=0$, (b) $\theta_{H_{UPD}}=1$

表 3.2.8 に、 $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 と 1 の場合における、4 つの代表的な吸着サイトの Q_{O_2} と、吸着構造をそれぞれ示す。 $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 の場合、bridge サイトに吸着した O_2 の吸着エネルギーが、同様に最大であることがわかった。しかしながら、前述したベアな Pt システムの場合に比べて、全体的に Q_{O_2} は減少した。これは、後述するように、TfOH が吸着した白金表面ではベアな白金表面に比べて、 ΔE_F や $\Delta \epsilon_d$ が低下したことに起因する。また、bridge サイトにおける Q_{O_2} は、TfOH 分子 1 個に相当する吸着エネルギー (≈ 0.08 eV) よりも大きいことが判明した。これらの結果から、ベアな Pt システムと同

様に, Pt-TfOH システムにおいても ORR の第一段階として bridge サイトにおける O_2 の吸着を起点として進行する可能性が高いと言える。しかしながら, bridge サイト以外の他の 3 つのサイトにおける Q_{O_2} は, TfOH 分子 1 個に相当する吸着エネルギーよりも小さいことがわかった。従って, TfOH で直接被覆されていない白金表面では, どのサイトにおいても O_2 が吸着して ORR が進行する可能性があるが, TfOH で被覆されている白金表面では, O_2 と TfOH との競争吸着において O_2 が bridge 型で白金表面に吸着した場合のみ ORR が進行すると考えられるため, ORR に有効に寄与する Pt (111) の有効表面積は微視的に減少する可能性が示唆される。一方, θ_{H_UPD} が 1 の場合, 4 つの吸着サイトにおける Q_{O_2} は何れも同等の値を示した。Pt-TfOH システムでは O_2 の吸着構造は大きく影響を受け, 特に θ_{H_UPD} が 1 の場合, O_2 の配向はベアな Pt システムで観察される bridge 型や hollow 型などに比べて乱れた。

表 3.2.8 TfOH が吸着した Pt (111) 表面上の 4 つの吸着サイトにおける O_2 吸着エネルギー (Q_{O_2}) と吸着構造

	bridge site	fcc hollow site	hcp hollow site	on-top site
@ $\theta_{H_UPD}=0$				
Q_{O_2} / eV	0.22	0.03	0.03	0.02
$d_{O-O} / \text{\AA}$	1.35	1.27	1.27	1.24
$d_{Pt-O} / \text{\AA}$	1.94	2.10	2.10	4.21
@ $\theta_{H_UPD}=1$				
Q_{O_2} / eV	0.03	0.03	0.03	0.03
$d_{O-O} / \text{\AA}$	1.24	1.24	1.24	1.24
$d_{Pt-O} / \text{\AA}$	4.41	4.38	4.27	4.36

次に, TfOH と Pt-TfOH システムの各構造における電子状態を表 3.2.9 にそれぞれ示す。TfOH のフェルミ準位は, ベアな白金表面や O_2 に比べて低く, TfOH が吸着した白金表面の ΔE_F は有意な負の値を示した。Pt-TfOH システムにおいて, θ_{H_UPD} が 0 の場合, 白金表面から TfOH に一部の電子が提供されたが, ベアな白金表面に対して TfOH が吸着した場合の白金表面の Δn_d は -0.01 であることから, TfOH と白金表面の相互作用は弱いことが示唆される。実際, 表 3.2.3 に示す通り, ベアな白金表面に対して O_2 が bridge サイトに吸着した場合の白金表面の Δn_d は -0.09 であり, このときの O_2 の吸着エネルギーは TfOH のそれよりも大きい。また, O_2 と TfOH の両方が吸着した白金表面の Δn_d は, TfOH のみが吸着した白金表面に比べてより負の方向に増大していることから, O_2 の吸着により白金表面から O_2 に更に多くの電子が提供されていることを示唆している。しかしながら, O_2 が TfOH を有する白金表面に吸着した場合の Δn_d は, ベアな白金表面に O_2 が吸着した場合の Δn_d に比べて負の方向に小さく, TfOH を有する白金表面における Q_{O_2} がベアな白金における Q_{O_2} に比べて小さいことと一致している。加えて, TfOH を有する白金表面の $\Delta \epsilon_d$ は負の値を示すため, ΔE_F の傾向と同様に, Q_{O_2} が小さくなることも解釈できる。一方, θ_{H_UPD} が 1 の場合, ΔE_F と Δn_d は顕著に増大したものの, $\Delta \epsilon_d$ は減少した。

表 3.2.9 各種要素の電子状態

	TfOH	Pt with TfOH	Pt with TfOH and H _{UPD}	Pt with TfOH, H _{UPD} and O ₂	Pt with TfOH and O ₂
$\Delta E_F / \text{eV}$	-2.94	-0.24	0.03	0.02	-0.27
$\Delta n_d / -$	-	-0.01	0.10	0.09	-0.08
$\Delta \epsilon_d / \text{eV}$	-	-0.15	-0.49	-0.48	-0.76

図 3.2.9 に, Pt-TfOH システムにおいて, Pt (111) 表面における Pt 原子の d-軌道に投影した DOS をそれぞれ示す. 白金表面に TfOH が吸着した場合の DOS は, ベアな白金表面のそれに比べて僅かに低いエネルギー側にシフトし, それに伴い ΔE_F , Δn_d , $\Delta \epsilon_d$ も変化した. TfOH が吸着した白金表面に O₂ が吸着することで, ベアな白金表面に O₂ が吸着した場合に比べて d-state の幅は更に広がった. Pt-TfOH システムでは d 電子数が減少した結果, O₂ の 2 π^* 非占有軌道との相互作用が小さくなり, Q_{O_2} やフェルミ準位の低下をもたらしたものと考えられる. 加えて, d-band center の低下も, 同様にその原因であると考えられる.

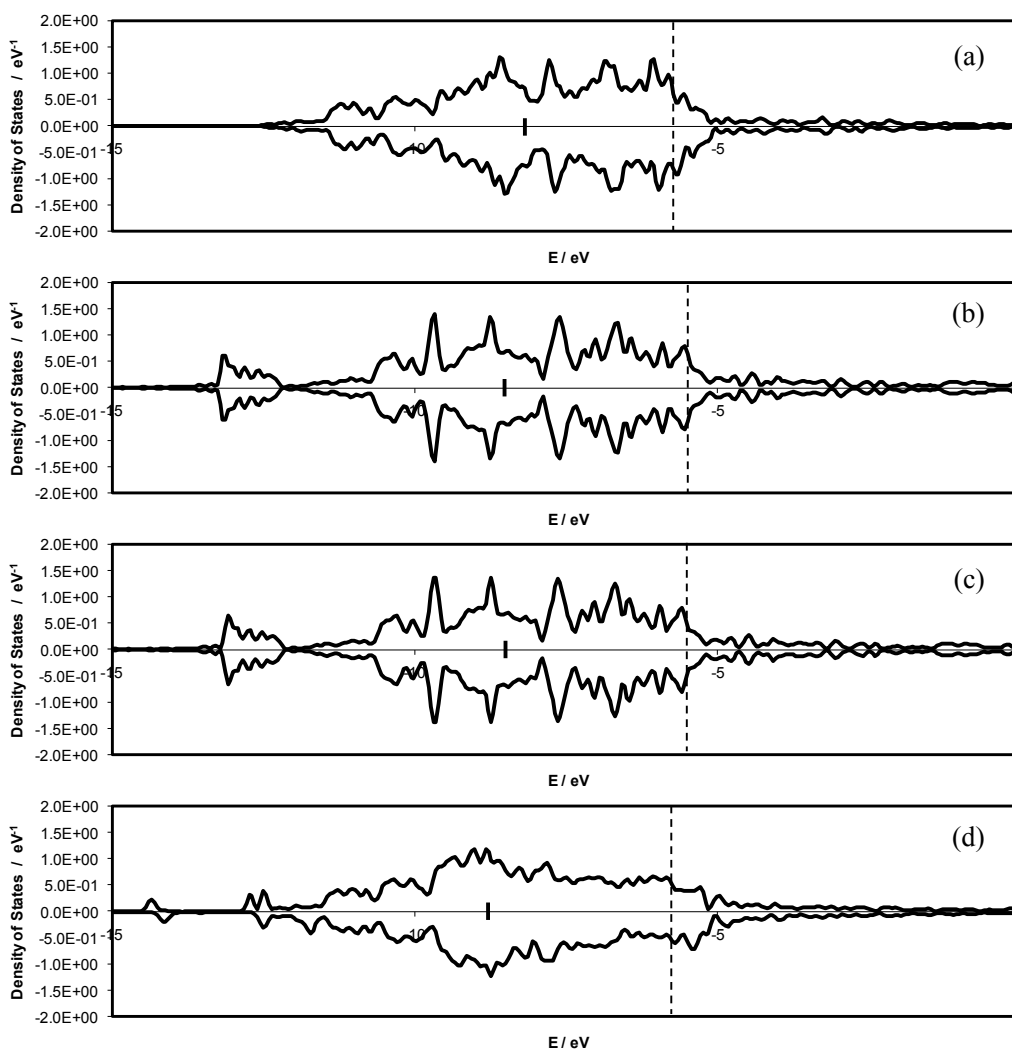


図 3.2.9 O₂ 分子の O 原子に投影した DOS および Pt (111) 表面における Pt 原子の d-軌道に投影した DOS (a) TfOH の吸着した Pt (111), (b) H_{UPD} と TfOH の吸着した Pt (111), (c) H_{UPD}, TfOH と O₂ の吸着した Pt (111), (d) O₂ の吸着した Pt (111)

ORR 経路と素反応の活性化エネルギー

ベアな Pt システムで述べた過程と同様に, UBI-QEP 法を適用し, 各吸着質の吸着エネルギーや, 図 3.2.6 に示す素反応に関する見かけ上の活性化エネルギーを見積もった. 表 3.2.10 に, Pt-TfOH システムにおいて, 酸素原子や水素原子, 各種中間生成物や生成物の吸着エネルギーをそれぞれ示す. ベアな白金表面の場合に対して Q_0 の低下が確認されたが, これは, 上述した Q_{O_2} の低下と定性的に一致した傾向である. UBI-QEP 法から見積もった Q_{O_2} は, 表 3.2.8 に示した DFT 計算により直接的に求めた Q_{O_2} に比べて大きい. しかしながら, 本検討では 3.2.1 で述べたように, TfOH が Pt (111) 表面に吸着した場合の ORR 支配経路や H₂O, H₂O₂ 生成に及ぼす定性的影響を調査することが目的であるため, ベアな Pt システムと同様の条件や式で解析し, 比較検討を行った. よって, 表 3.2.4 に示す結合解離エネルギーも同様に適用した.

表 3.2.10 O 原子, H 原子と, 各種反応生成物の吸着エネルギー

	Q / eV		Assumed adsorption site	Eq.
	@ $\theta_{\text{H,UPD}}=0$	@ $\theta_{\text{H,UPD}}=1$		
O	3.35	2.04	hcp hollow	DFT
H	2.59	1.78	hcp hollow	DFT
O₂	0.39	0.15	bridge	(3.1.125)
OH	1.45	0.65	on-top	(3.1.129)
OOH	0.87	0.36	bridge	(3.1.129)
H₂O₂	0.19	0.12	bridge	(3.1.125)
H₂O	0.35	0.14	on-top	(3.1.119)

表 3.2.11 に, $\theta_{\text{H,UPD}}$ が 0 と 1 の双方の条件において, 図 3.2.6 に示す各素反応(a)から(g)の正方向と逆方向の ΔH と ΔE_{app} をそれぞれ示す. $\theta_{\text{H,UPD}}$ が 0 の場合, 活性化エネルギーの最小経路である ORR の支配経路は, ベアな Pt システムと同様に(b) \rightarrow (e) \rightarrow (f) \rightarrow (g)であり, H₂O₂ の生成過程を経て H₂O の生成に至ることがわかった. 特筆すべき点として, 同様に頻度因子が同等であると仮定すると, ORR 支配経路における律速過程とその活性化エネルギーがベアな Pt システムに比べて変化したことが挙げられる. すなわち, 律速過程は素反応(b)から(g)に変化し, その ΔE_{app} は 0.19 eV ($\approx 18 \text{ kJ mol}^{-1}$)であり, ベアな Pt システムにおける既述の値 (0.25 eV) に比べて小さくなったことである. これは, Pt-TfOH システムにおいて, O₂ の吸着エネルギーが減少したことに伴い(b)の ΔH と ΔE_{app} が共に小さくなり, 代わりに, (g)に関連して OH の表面拡散に伴う障壁が顕在化したことに起因するためである. しかしながら, 素反応(b)と(g) ΔE_{app} の違いは, 0.01 eV と僅かである. 上記の ΔE_{app} (0.19 eV)は, Pt システムで述べた実験的な値と比べても妥当であると言える. 従って, Pt (111)表面に TfOH が吸着した場合, ORR に有効に寄与する白金表面においては, TfOH が吸着していない場合に比べて ORR 活性が高く, これは TfOH の吸着により白金表面の d-band center が低下し, 結果的に O₂ の吸着エネルギーが低下したためであると考えられる. 加えて, TfOH が吸着した場合, 律速過程と考えられる素反応(g)が H₂O₂ の生成の後過程となるため, H₂O₂ の生成も促進されると考えられる. TfOH が及ぼす他の影響として, 二番目の電荷移動過程である素反応(e)の ΔE_{app} を低減することが挙げられる.

ORR 活性の変化を議論する場合は, 白金表面を TfOH が被覆することで O₂ の吸着サイトを微視的に減少させる影響に注意する必要がある. 特に, 実験的に得られた ORR 活性と比較する場合は, 電解質や白金酸化物, 不純物など実際の ORR に有効な白金表面積に影響を及ぼすと考えられる因子の影響を考慮しなければならない. とりわけ, ORR の第一段階である O₂ の吸着反応に関する頻度因子は, 他の素反応に比べて上記の影響を直接的に受けやすいため, 結果的に律速過程となる可能性もあり得る. また, 実験では ORR に有効な白金表面積を直接的に測定することが困難であることも, 本検討の実験的検証を難しくする一因である.

表 3.2.11 各素反応のエンタルピー変化(ΔH)と見かけ上の活性化エネルギー(ΔE_{app})

Reaction	@ $\theta_{H_{UPD}}=0$			@ $\theta_{H_{UPD}}=1$		
	$\Delta H / \text{eV}$	$\Delta E_{f,app} / \text{eV}$	$\Delta E_{r,app} / \text{eV}$	$\Delta H / \text{eV}$	$\Delta E_{f,app} / \text{eV}$	$\Delta E_{r,app} / \text{eV}$
(a) $O_2 \rightarrow 2O$	-1.20	0.24	1.44	1.18	1.18	0.20
(b) $O_2 + H \rightarrow OOH$	0.00	0.18	0.17	-0.53	0.09	0.53
(c) $O + H \rightarrow OH$	0.07	0.77	0.69	-1.24	0.19	1.24
(d) $OOH \rightarrow O + OH$	-1.11	0.09	1.11	0.49	0.49	0.10
(e) $OOH + H \rightarrow H_2O_2$	-0.46	0.12	0.56	-1.70	0.06	1.70
(f) $H_2O_2 \rightarrow 2OH$	-0.55	0.08	0.64	0.97	0.97	0.06
(g) $OH + H \rightarrow H_2O$	-1.42	0.19	1.42	-2.81	0.09	2.81

一方, $\theta_{H_{UPD}}$ が 1 の場合, ベアは Pt システムと同様に素反応(a), (d), (f)の ΔE_{app} は著しく増大することがわかった. この原因も同様に, 吸着体である O_2 , OOH , H_2O_2 の O-O 結合が解離する際の障壁が大きいためである. 結果として, H_2O_2 の生成は(b) \rightarrow (e)の経路により進行するが, この経路の律速過程と考えられる(b)の活性化エネルギーは TfOH が吸着していない場合と相違ない. 従って, H_2O_2 の生成反応に対しては, TfOH よりも H_{UPD} の吸着現象が及ぼす影響の方が大きいと考えられる.

もし, 図 3.2.1 に示すように電極電位が 0.1~0.3 V vs. RHE の範囲である場合, 白金電極表面における $\theta_{H_{UPD}}$ は 0 と 1 の間にあると言える. 従って, 白金表面に TfOH が被覆している状況の方が, H_2O_2 の生成反応は進行しやすいと考えられる. つまり, 白金表面の H_{UPD} の被覆率が低下するほど, TfOH による ORR 支配経路の律速過程や活性化エネルギー, H_2O_2 生成速度への影響が顕在化してくると考えられる.

本検討のまとめとして, 図 3.2.10 に, ベアな Pt システムと Pt-TfOH システムにおいて, $\theta_{H_{UPD}}$ が 0 の場合の 4 電子酸素還元反応に関するエネルギーダイアグラムをそれぞれ示す. このダイアグラムは, 図 3.2.6 に示した素反応で構成される ORR 全体経路の中で支配的な(b) \rightarrow (e) \rightarrow (f) \rightarrow (g)の経路に相当する. 先に述べたように, ベアな白金表面において素反応(b)の ΔH は正の値であり, これが(b)の ΔE_{app} を増大させている一因である. この ΔH は Q_{O_2} や Q_H の影響を受け, これらが増すと ΔH が増大する. 一方, 各種反応物質の ΔE_{app} も同様に, Pt (111)表面への吸着エネルギーの影響を受ける. Pt (111)表面への吸着エネルギーは, 表面に吸着している他の物質の存在により変化する. 本検討の場合, TfOH の吸着に伴い酸素や水素の吸着エネルギーが適度に低下し, 結果として律速過程の ΔE_{app} が減少し ORR 活性が向上するものと考えられる. ここには示さないが, H_{UPD} が吸着した場合は, 酸素の吸着エネルギーが低下しすぎるために, 4 電子還元反応が起こりにくい. 更に, TfOH の吸着エネルギーは, bridge サイトに吸着した O_2 の吸着エネルギーに比べて小さい. このことは, Pt (111)表面で ORR 活性を発現する上で, TfOH や Nafion[®] が適当な吸着エネルギーを有した望ましい電解質であることを示唆している. つまり, O_2 の吸着を阻害する影響が比較的小さく, かつ O_2 や反応中間体の活性化エネルギーを適度に低下させ, ORR 過程が速やかに進行する可能性がある. このような吸着現象は, 相対的な因子により決定し, 制御できると考えられる. 従

って、今後の展望として、白金表面の原子構造や配向、その上に吸着する酸素の吸着エネルギー、更には電解質や不純物を含む他の吸着質と、ORR 活性や有効表面積との相関に関する詳細な研究が望まれる。それにより、ORR 活性や H_2O_2 の生成速度を制御できる触媒材料の開発がより発展するであろう。また、本検討内容に関する今後の課題として、電気化学反応に特有な固液界面構造や電位の影響の反映が挙げられる。その場合、 H_2O など取り扱う吸着質の分子数が増加するため、より小さなユニットセルで界面を模擬し、更に、系内の電気的中性を維持したまま意図的に電化分布を与えて電場を形成する²³などの工夫が必要になるであろう。

最後に、電解質膜内部に形成される白金バンドに関連した考察を行う。第 2 章で述べた通り、Nafion[®]電解質膜内部に形成される白金バンドは多数の析出白金粒子からなり、その表面で形成される水素と酸素の混成電位が 0 V vs. SHE から急増する近傍に白金バンドが形成される⁵⁻⁸。よって、白金表面における $\theta_{\text{H_UPD}}$ は 0 と 1 の間にあると考えられる。また、析出白金は白金イオンを介して電解質膜内部に形成されることから、白金粒子表面の少なくとも一部は Nafion[®] の側鎖に被覆されていると推測される。本検討で使用した TfOH は Nafion[®] の側鎖を模擬する代替材料であることから²⁸⁻³⁰、白金表面への TfOH の吸着現象に起因する上述の ORR や H_2O_2 生成挙動の変化は、白金バンドにおける現象と関連すると考えられる。その結果、 H_{UPD} のみならず TfOH の吸着によっても、 H_2O_2 の生成が促進されると考えられる。加えて、Nafion[®]電解質膜の劣化に伴い生成する硫酸イオンが H_2O_2 の生成を促進することが報告されていることから²⁸、同様の現象が白金バンドにおいても生じると考えられる。従って、白金バンドにおいて H_2O_2 の生成は促進され、結果的に電解質膜の劣化を加速する。

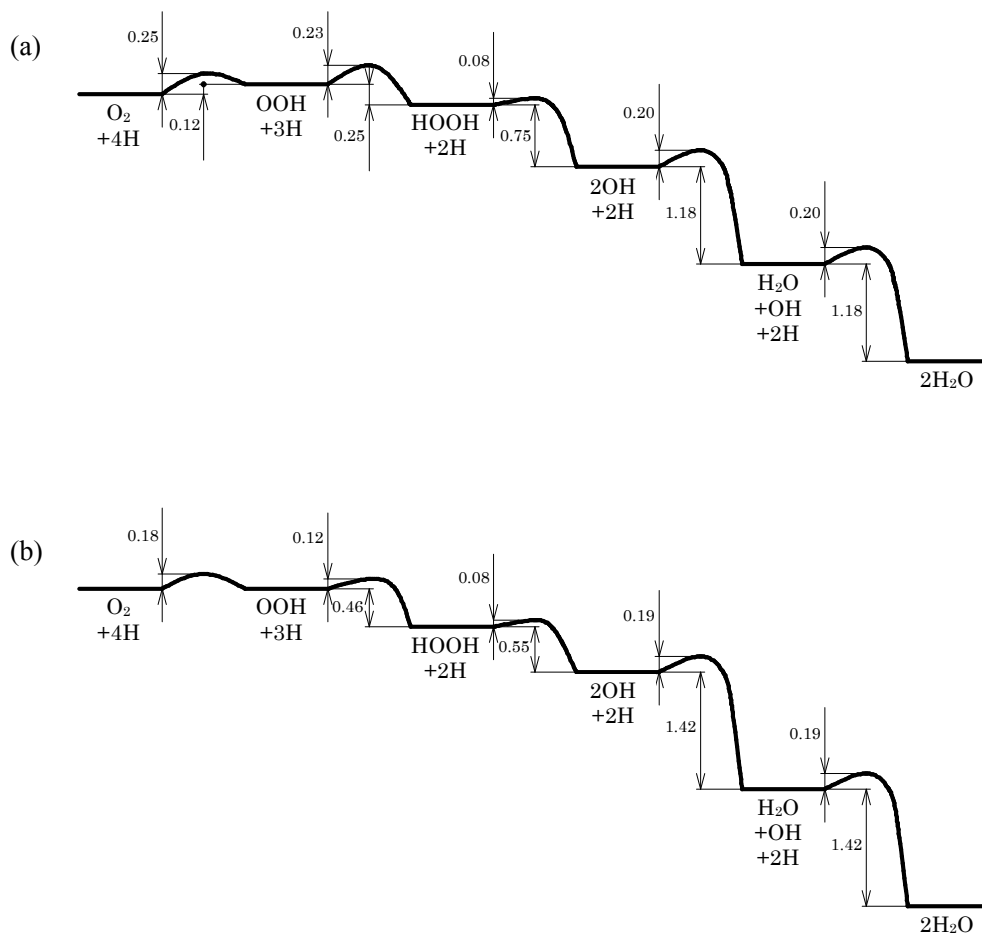


図 3.2.10 4 電子酸素還元反応のエネルギーダイアグラム
 (a) ベアな Pt (111) 表面, (b) TfOH が吸着した Pt (111) 表面

3.2.4 結論

自動車用燃料電池 MEA の耐久性を向上するための検討の一環として、アイドリングにおける電解質膜の劣化現象を想定し、Nafion[®]電解質膜内部に形成される白金バンドの析出白金表面における現象解明を目的とした理論的解析を行った。具体的には、DFT 計算と UBI-QEP 法を組み合わせた解析手法を適用し、 H_{UPD} や Nafion[®] の代替材料である TfOH が Pt (111) 表面に吸着することにより、ORR の支配経路と律速過程、 H_2O_2 の生成挙動へ及ぼす影響について調査した。

まず、TfOH が吸着しないベアな Pt (111) 表面を対象とした検討から行った。Pt (111) 表面における H_{UPD} の被覆率 ($\theta_{H_{UPD}}$) が 0 において、その表面に O_2 を吸着させた場合、 O_2 の吸着エネルギー (Q_{O_2}) は吸着サイトにより異なり、4 つの代表的な吸着サイト (bridge, fcc hollow, hcp hollow, on-top) の中では bridge サイトにおける Q_{O_2} が最大になることがわかった。これは、ORR の第一段階として、bridge サイトにおける O_2 の吸着を起点として進行する可能性が高いことを示唆し、Yeager らの提唱と一致する。 H_{UPD} が Pt (111) 表面を完全に覆った場合、つまり $\theta_{H_{UPD}}$ が 1 の場合、 Q_{O_2} は全

一般的に減少し吸着サイトによる差異が殆ど見られなかった。次に、素反応で構成した ORR 全体の反応経路をモデル化し、DFT 計算で求めた酸素原子、水素原子の吸着エネルギーから UBI-QEP 法により各素反応の見かけ上の活性化エネルギー (ΔE_{app}) を見積もった。 θ_{H_UPD} が 0 の場合、活性化エネルギーの最小経路が支配経路と考えると、4 電子 ORR の支配経路は、OOH, H_2O_2 , OH を経由し H_2O 生成に至るものとなった。また、第一番目の電荷移動過程に相当する O_2 と H から OOH が生成する反応の ΔE_{app} が支配経路の中で最大となった。各素反応の頻度因子が同等と仮定すれば、この反応が律速過程である可能性がある。一方、 θ_{H_UPD} が 1 の場合、O-O 結合の解離反応に関する ΔE_{app} が著しく増大し、結果的に H_2O_2 の生成が促進されることが示された。

次に、Nafion[®]電解質膜内部における析出白金粒子表面を想定し、TfOH が吸着した Pt (111) 表面に吸着した場合の、ORR 支配経路や律速過程、 H_2O_2 の生成挙動に及ぼす定性的影響を調査した。 θ_{H_UPD} が 0 の場合、bridge サイトにおける Q_{O_2} が同様に最大であったが、ベアな白金表面の場合に比べて Q_{O_2} は全般的に減少した。これは、TfOH が吸着した白金表面では、ベアな白金表面に比べてフェルミ準位や d-band center が低下したことに起因する。また、ベアな白金表面の場合と同じ ORR 支配経路となったが、最大の ΔE_{app} に相当する律速過程は OH と H から H_2O が生成する反応に変化し、律速過程の ΔE_{app} はベアな白金表面に比べて減少した。このことは、TfOH の吸着により白金表面の ORR 活性が向上する可能性を示唆している。しかしながら、TfOH の吸着により O_2 の吸着サイトを阻害し、微視的に ORR に有効な白金表面積が低減する可能性が考えられる。また、上記のように律速過程が H_2O_2 生成の後過程に変化し、かつ H_2O_2 生成の前過程で最大の ΔE_{app} を示す OOH の生成反応についても ΔE_{app} が減少していることから、TfOH の吸着により H_2O_2 の生成も促進されると考えられる。一方、 θ_{H_UPD} が 1 のとき、ベアな白金表面の結果と同様に H_2O_2 の生成速度が著しく増大することがわかった。

よって、 H_{UPD} が白金表面を部分的に被覆している状況を想定しても、TfOH が表面に吸着した場合の方が、 H_2O_2 の生成が促進されると推測される。

白金バンドを形成する白金表面においては、 θ_{H_UPD} は 0 と 1 の間にあると考えられる。また、析出白金は白金イオンを介して電解質膜内部に形成されることから、白金粒子表面の少なくとも一部は Nafion[®] の側鎖に被覆されていると推測される。従って、白金バンドにおいても上述の現象が生じると考えられるため、 H_2O_2 の生成が促進され、Nafion[®] 電解質膜の劣化が加速すると結論付ける。

参考文献

1. A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Vol. 3, Chapter 49, 647-662 (2003).
2. E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A209 (2004).
3. V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* 154, B652 (2007).
4. J.Y. Shim, S. Tsushima, S. Hirai, *J. Electrochem. Soc.* 156, B690 (2009).
5. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans.* 3 (1), 519 (2006).

6. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.* 154, B757 (2007).
7. A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans.* 11 (1), 1181 (2007).
8. A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Power Sources* 182, 39 (2008).
9. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, *Electrochim. Acta* 15, 1281 (1970).
10. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 114 (5), 466 (1967).
11. N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *Surf. Sci. Rep.* 45, 117 (2002).
12. N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* 467, 157 (1999).
13. V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* 500, 44 (2000).
14. M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (12), A474 (2004).
15. L. Qi, J. Yu, J. Li, *J. Chem. Phys.* 125, 054701 (2006).
16. H. Tang, A. Van der Ven, B. L. Trout, *Phys. Rev. B* 70, 045420 (2004).
17. R. R. Adi, J. X. Wang, *J. Phys. Chem. B* 102 (45), 8988 (1998).
18. A. Panchenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, S. J. Mitchell, *J. Electrochem. Soc.* 151 (12), A2016 (2004).
19. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, *J. Catal.* 209, 275 (2002).
20. J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, *J. Chem. Phys.* 120, 10240 (2004).
21. T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta* 52, 5512 (2007).
22. J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* 108, 17886 (2004).
23. O. Sugino, I. Hamada, M. Otani, Y. Morikawa, T. Ikeshoji, Y. Okamoto, *Surf. Sci.* 601, 5237 (2007).
24. M. J. Janik, C. D. Taylor, M. Neurock, *J. Electrochem. Soc.* 156 (1), B126 (2009).
25. J. Rossmeisl, E. Skúlason, M.E. Björketun, V. Tripkovic, J.K. Nørskov, *Chem. Phys. Lett.* 466, 68 (2008).
26. T. Ichiya, N. Koiwa, S. Tada, K. Fushinobu, K. Okazaki, "Surface Electronic/Atomic Structure and Activation Energy on Pt (111) for PEFC Cathode", *Proc. 9th Asian Hydrogen Energy Conference*, paper #A09, 2007, presented at the 9th Asian Hydrogen Energy Conference, Tokyo on Feb.5-6, 2007.
27. 市屋 卓, 2007 年度東京工業大学修士論文
28. S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources* 187, 324 (2009).
29. S. P. Narasimachary, A. Roudgar, M. H. Eikerling, *Electrochim. Acta* 53, 6920 (2008).

30. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.* 139 (9), 2530 (1992).
31. Y. Xu, A. V. Ruban, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4717 (2004).
32. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1), 15 (1996).
33. G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
34. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
35. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
36. B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 59 (11), 7413 (1999).
37. Y. K. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 80, 890 (1998).
38. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
39. S. Ogata, J. Li, S. Yip, *Science* 298, 807 (2002).
40. M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (6), 3616 (1989).
41. G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, *J. Electrochem. Soc.* 143 (4), 1240 (1996).
42. E. Shustorovich, H. Sellers, *Surf. Sci. Rep.* 31, 1 (1998).
43. L. A. Abramova, A. V. Zeigarnik, S. P. Baranov, E. Shustorovich, *Surf. Sci.* 565, 45 (2004).
44. A. V. Zeigarnik, R. E. Valdes-Perez, N. I. Egorova, *Surf. Sci.* 487, 146 (2001).
45. P. P. Olivella, E. M. Patrito and H. Sellers, *Surf. Sci.* 313, 25 (1994).
46. Y. Ishikawa, M. Liao and C. R. Cabrela, *Surf. Sci.* 513, 98 (2002).
47. E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 128, 160 C (1981).
48. Handbook of Chemistry, Basic Edition II, p313-314. The Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo, 2004.
49. T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 29, 269 (1971).
50. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 574, 339 (2005).

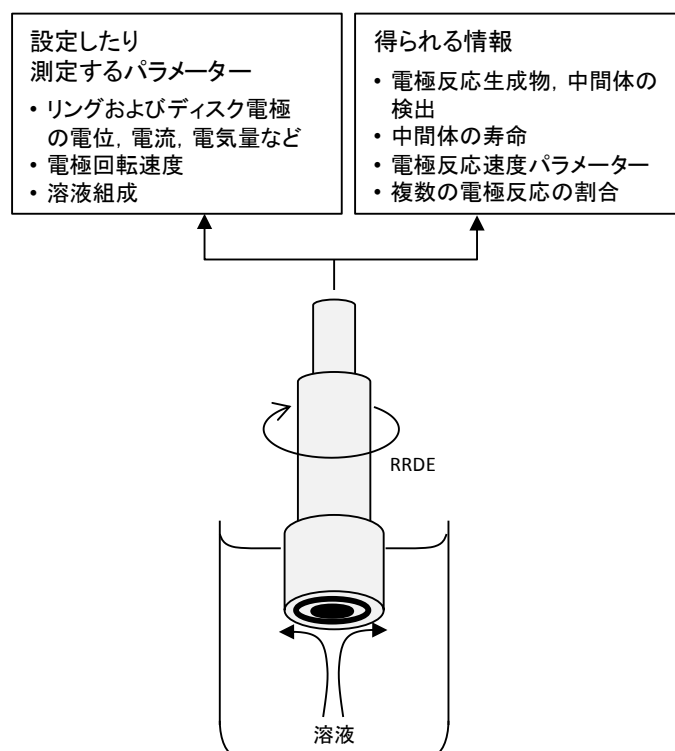
第4章 白金表面における酸素還元反応(ORR)の実験的解析

4.1 回転リング・ディスク電極(RRDE)の原理と測定手法

4.1.1 RRDE の概要

電気化学反応は、溶液中の化学種の輸送過程と電極上における電荷移動過程を伴う不均一反応である。それ故、これを厳密に検討するためには、輸送と電荷移動の両過程を正確に知ることが必要である。1959年に、Frumkinらによって回転リング・ディスク電極(RRDE)が開発され、理論式を解かれた現在では実験的に広く、様々な電気化学反応の研究に利用されている¹⁻⁴。また、その測定原理や手法についても、多くのハンドブックや論文等に記載されている⁵⁻¹¹。

回転電極法は、電極を回転させることにより溶液の強制対流を起こさせ、電極表面の境界層の厚みを変化させる。回転数により拡散層の厚さは制御され、水銀ポーラログラフィーと同様な理論的取扱いができる。RRDEでは、ディスク電極の周りにリング電極を備えており、回転によりディスクからリング方向に溶液を対流させることができる。リングとディスクの電位をそれぞれ独立に設定することによって、ディスク電極上での生成物をリング電極上で検出することができる。RRDEの特徴と、これを利用することによって得られる知見を図4.1.1に示す。



4.1.2 RRDE の原理

電解質の輸送

リング・ディスク電極を回転させると、溶液の流れが発生し、溶液バルク→ディスク電極→リング

電極の方向に電解質が輸送される。ディスク電極とリング電極は、この電解質の輸送によって関連付けられる。例えば、ディスク電極上で生成した化学種をリング電極上で検出することができる。図 4.1.2 に一例を示す。溶液中に還元体 Red が存在していると、電極の回転によって Red はバルクからディスク表面に輸送される。ディスク電極上で、



のような反応が起こると、生成した Ox は溶液の流れに従ってリング電極の方に運ばれる。リング電極の電位を Ox が検出される電位に設定しておくこと、



の反応によって検出することができる。このように、RRDE を使用すれば、電極反応の生成物や中間体に関する情報を得ることができる。

式(4.1.1)および式(4.1.2)の反応がディスク電極とリング電極の上で起こると、ディスク電極上ではアノード電流 (i_D)、リング電極上ではカソード電流 (i_R) がそれぞれ測定される。回転電極における電解電流は、Levich の式によって示される。回転ディスク電極の場合の拡散限界電流は、次式で示される。

$$i_{D,l} = 0.62 nFACD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (4.1.3)$$

ここで、 $i_{D,l}$ [mA] は拡散限界電流、 F はファラデー定数 (= 96485 C mol⁻¹)、 A [cm²] はディスク電極面積、 D [cm² s⁻¹] は拡散係数、 ν [cm² s⁻¹] は溶液の粘度、 ω [s⁻¹] は回転数、 C [mol dm⁻³] は電極反応物質の濃度である。ディスク電極のない、あるいはディスクで電極反応させないときの回転リング電極の限界電流も、同様に式(4.1.3)が適用される。ディスク電極とリング電極で同じ反応が起こる場合、溶液中から電極表面に輸送されてくる反応種の一部は、ディスク電極で反応し消費される。よって、リング電極に輸送されてくる反応種の濃度は減少し、このときのリング電極で測定される拡散限界電流は、ディスクで電極反応させないときの電流値に比べて小さくなる(シールド効果)。

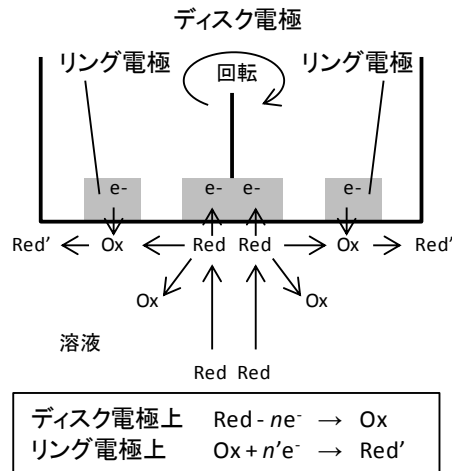


図 4.1.2 RRDE における電解質の輸送

捕捉率 N

RRDE を使用して定量的な測定を行うためには、電解に関与する化学種がディスクからリングへ輸送される状況を知る必要がある。これを表す代表的なパラメータが捕捉率 N である。以下、式 (4.1.1)とは逆の、ディスク電極上での還元反応で説明する。

ディスク電極およびリング電極上で、それぞれ次の反応を考える。



ディスク電極上で電流 i_D により一定量の Red が発生するとき、リング電極の電位 E_R を式(4.1.5)の反応が起こる電位に設定しておくと、リング電流 i_R が測定される。ディスク電極上で生成した Red の一部は輸送の途中で溶液のバルク中に逃げていくため、

$$|i_D| > |i_R| \quad (4.1.6)$$

の関係が成り立つ。ディスク電極上で生成した Red の量と、リング電極上で検出される Ox の量との比を捕捉率 N と定めると、 N は次のように書ける。

$$N = -\frac{i_R}{i_D} = \left| \frac{i_R}{i_D} \right| \quad (4.1.7)$$

式(4.1.7)の中の負の符号は、 i_R と i_D が反対符号の電流であるためである。図 4.1.3 に電流の流れと捕捉率 N の関係を模式的に示す。

捕捉率 N は、電極の形状だけによって決まる定数である。溶液流体の理論的な計算によって、捕捉率 N は次式で表される。

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3} [1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \left[1 - F\left\{\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right\}\right] \quad (4.1.8)$$

ここで、

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1 \quad (4.1.9)$$

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 \quad (4.1.10)$$

$$F(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln \frac{(1 + \theta^{1/3})^3}{1 + \theta} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left(\frac{2\theta^{1/3} - 1}{3^{1/2}} \right) + \frac{1}{4} \quad (4.1.11)$$

である。RRDE のディスク半径 r_1 およびリングの内半径 r_2 、外半径 r_3 の値によって、 N は上式から計算される。

実際の電極は表面の僅かな凹凸のために、必ずしも理論値と一致した N を持つとは限らない。そこで、使用する RRDE の実際の N を求める必要がある。このような系としては、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 、 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 I^3/I^- などがある(後述)。

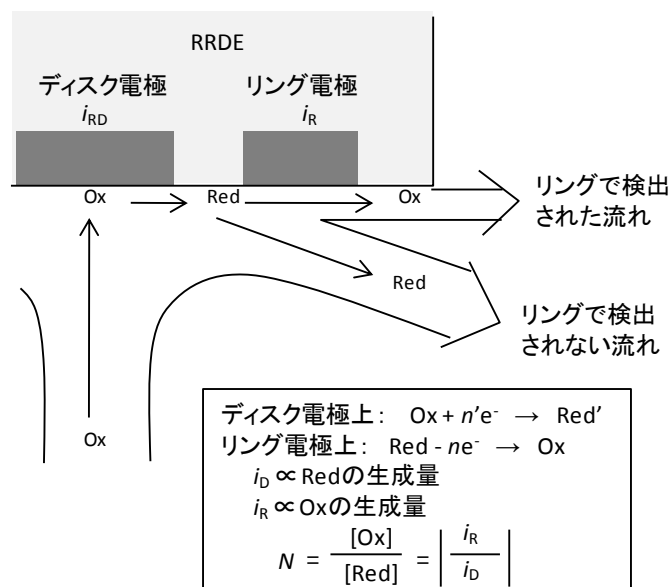


図 4.1.3 電解質の流れと捕捉率の関係

電流-電位曲線

RRDE 法による測定では、2 つの作用電極が存在することになり、2 つの電流-電位曲線 (i_D - E_D 曲線, i_R - E_R 曲線など) が得られる。まず、ディスク電流 i_D とリング電流 i_R の関係について述べる。

電解液中に Red および Ox が共存している場合のリング電極の電流-電位曲線を図 4.1.4 に示す。ディスク電極上では何の反応も起こらず、 $i_D=0$ のとき、リング電流-電位曲線は(a)のようになるとする。次に、ディスク電極上で Red の酸化反応が i_D で起こると、リングの電流-電位曲線はディスクからの化学種の輸送の影響を受けて(b)のように変化する。つまり、 $i_{R,Red}$ は増加し、 $i_{R,Ox}$ は減少する。これは、ディスク電極上で生成した Ox が輸送されてくるので、リング電極上の Ox の濃度は $i_D=0$ のときに比べて増加しているため、 $N i_D$ に相当する電流分だけ $i_{R,Red}$ が増加することになる。一方、 $i_{R,Ox}$ についてはディスク電極上で酸化反応が起こり、Red の化学種が減少する。よって、リング電極に輸送されてくる Red の量も減少するため、 $N i_D$ の電流分だけ $i_{R,Ox}$ は減少することになる。これを、ディスク電流がリング電流に及ぼすシールド効果という。

次に、リング電極を Ox の還元反応が起こる電位 E_R に設定しておき、ディスク電極上で反応を起こさせる場合のリング電流の応答を測定した例を図 4.1.5 に示す。リング電極の電流-電位曲線は、同様にディスク電極の影響を受ける。図中の破線は $i_D=0$ のときのリング電流で、 $Ox \rightarrow Red - e^-$ に基づく電流値 i_{R^0} を示す。例えば、ディスク電極上で $Red \rightarrow Ox$ が起こると同時に、リング電流は $Ox \rightarrow Red$ の反応により $N i_{D,Ox}$ 分だけ増加する。

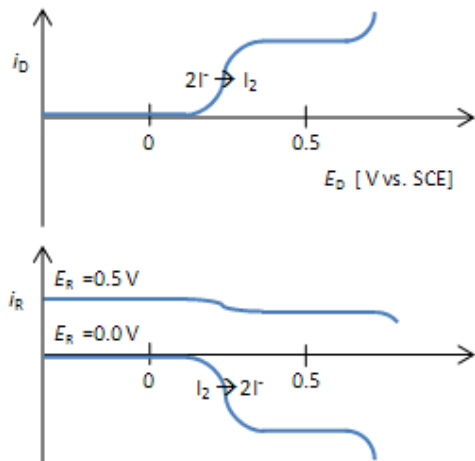


図 4.1.4 RRDE の電流-電位曲線
(E_R を固定, E_D を走査)

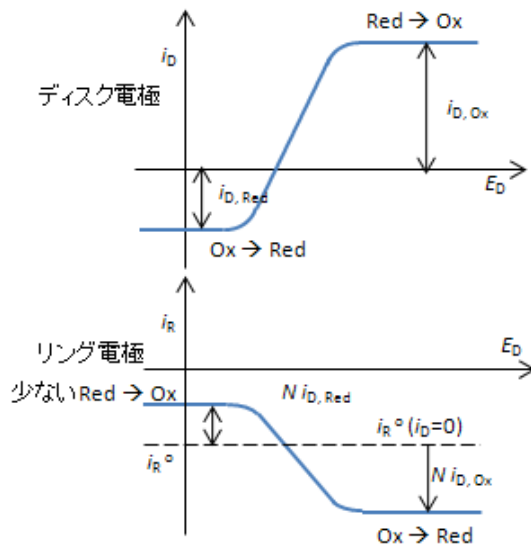


図 4.1.5 RRDE の電流-電位曲線
(E_R を固定, E_D を走査)

遷移時間

ディスク電極上での生成物がリング電極へ輸送される時間 T [s] は、電極の形状や溶液の物性、

すなわち、ディスクとリングの半径 r_1, r_2 [cm] や拡散係数 D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], 溶液の粘度 ν [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] によって表現される。

$$\omega T = 43.1 \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \left[\log \frac{r_2}{r_1} \right]^{2/3} \quad (4.1.12)$$

ディスク電極上で生成する化学種が化学反応をするときの速度定数の決定は、遷移時間によって影響を受ける(図 4.1.6)。

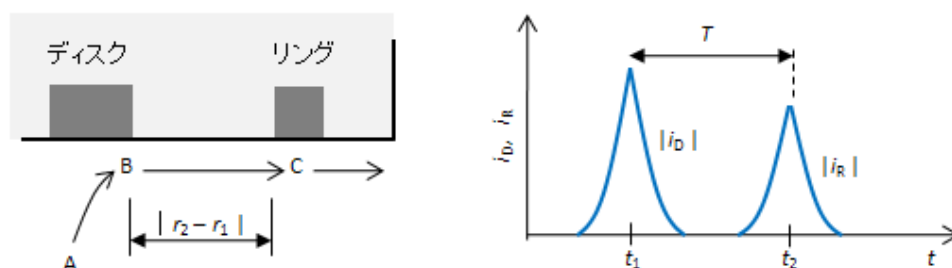


図 4.1.6 電解質の輸送と遷移時間

4.1.3 測定系の構成

リング・ディスク電極

RRDE 法の特徴を最もよく際立てているものが電極である。図 4.1.7 に示すように、1 つの平面に 2 つの電極があり、ディスク電極の周囲に同心円状のテフロンなどの絶縁物を入れ、この外側に同心円状のリング電極が固定されている。リング・ディスク電極を作製する場合によく用いられる方法は、円柱のテフロン棒にディスク電極とリング電極のための穴をあけ、ディスク電極とリング電極をテフロンを温めながらこれらの穴に入れ、固定する手段が用いられる。電流のリークがないように、隙間を完全に密封する必要があるからである。

精密な測定のためには、リングとディスクの電極面は均一でかつ同一平面上にあることが必要である。リング・ディスク電極の形状で最も重要になるのが、ディスクの半径 r_1 , およびリングの内外の半径 r_2, r_3 である。これら半径の大きさによって、電流測定における捕捉率 N が異なってくる。また、ディスクとリングの中心が偏心している場合も、捕捉率は理論的な値 N から大きく乖離し、かつ実験においても正確な情報を与えなくなるので注意を要する。いくつかの基本的なリング・ディスク電極 (Pt-Pt, Au-Pt など) は市販されているが、任意の形状のものについては適宜作製する必要がある。

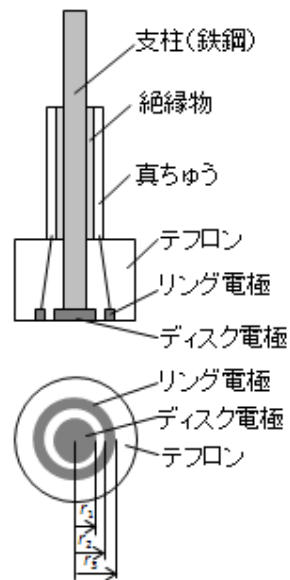


図 4.1.7 リング・ディスク電極の構成

RRDE セル

RRDE セルの代表例を図 4.1.8 に示す。RRDE セルは、なるべく口径の大きいものを選ぶ必要がある。これは、電極の回転によって発生する溶液の対流が、できるだけ高速回転まで乱流を起こさず層流になっている必要があるからである。しかし、現実的には使用する溶液の量にも限界があるので、一般的には電極直径の 5 倍程度の口径の RRDE セルが使用される。特に、有機電解などを行う微量の試料を使用するときには電極回転数の範囲に制限を受けるが、口径が小さく容量の少ないものも使用される。

この RRDE セルに備え付けるものとしては、参照極と液絡管(ルギン管)、対極、溶存ガス除去/置換用のガス導入口、温度測定用の温度計などである。これらは、溶液の流れの妨害にならないように配置されていることが望ましい。ルギン管は、リング・ディスク電極の近傍に位置する必要がある。通常は、参照極はリングとディスク電極に対して共用されており一本である。

RRDE セルは測定装置の電極回転制御装置に固定し、外気に対する機密性をできるだけ維持する工夫が必要である。そのため、図 4.1.8 に示すようなシール機構を設ける必要がある。オイルシールを用いると、電解質中の不純物として作用してしまう可能性があるため、RRDE セルの開口部を小さくし、シリコンなどの円筒状のゴム栓を用いて測定装置との間をシールするなどの方法もある。また、回転に対する防振にも注意する必要がある。

更に、RRDE セル内部の電解液を温調する場合、ヒーターによる温調機能を有するウォーターバス、ウォーターバスで温調された水を攪拌するための磁気型攪拌器、温調された水が高温の際に蒸発を抑制するための樹脂ボールなどが必要となる。

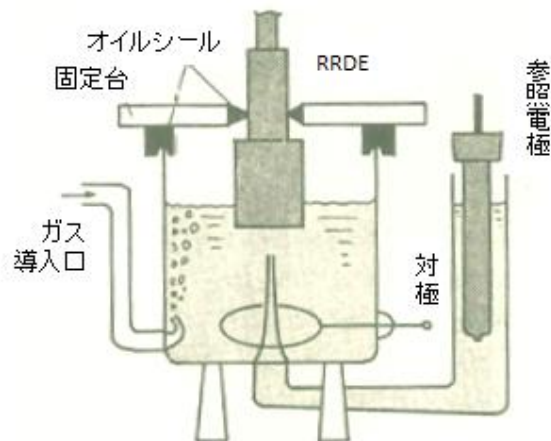


図 4.1.8 RRDE セルの例

電極回転制御装置

RRDE 法では電極を回転して使用するために、電極を回転させる機器が必要となる。市販の普及型は、電極をモーターで回転させるので、モーターの電源電圧を変化させて電極の回転数を制御する。電極の回転速度としては、0~10000 rpm の範囲が 10 rpm の精度で制御できれば、通常の実験には支障をきたさない。

電流・電位制御装置

RRDE 法ではリングとディスクの 2 個の電極の電流または電位を、それぞれ独立に制御する必要があるので、2 台のポテンシオガルバナスタットが必要となる。最近では、RRDE 測定に専用の電流・電位制御装置として、バイポテンシオガルバナスタットシステムが市販されている。これらには、ファンクションジェネレーターや電位 (X) -電流 (Y) レコーダーが含まれる (図 4.1.9)。

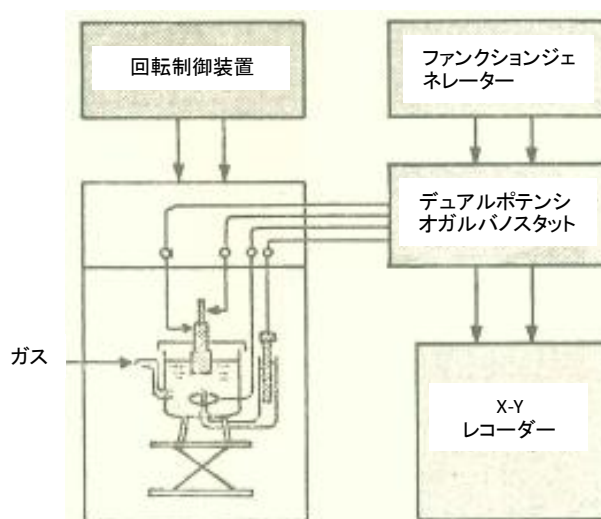


図 4.1.9 RRDE 測定系

4.1.4 測定手法

捕捉率の測定

上述のように、形状的な捕捉率は計算によって求まる。電極の形状が精度よく加工された市販のリング・ディスク電極は、捕捉率が理論値 N と近いものになるが、実際の捕捉率を実験的に求めることも大切である。可逆な酸化還元反応をする電解質を含む溶液を調製し、RRDE セルに入れ、リング・ディスク電極とともに装置に設置する。窒素ガスをバブリングして溶存酸素を除去する。か逆な酸化還元系の例として、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ を採用し、電解液中には主に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が存在する場合を利用する。



白金リング・白金ディスク電極を使用する場合、回転数を 1000 rpm としリング電極の電位を -0.2 V vs. SCE (およそ 0 V vs. RHE) に固定し、ディスク電極の電位を -0.2 V から貴の電位方向に走査する。このとき、図 4.1.10 に示すような電流-電位曲線が得られる。この曲線から得られる i_D および i_R の値から、使用した RRDE の実際の捕捉率 N が式(4.1.7)より求まる。

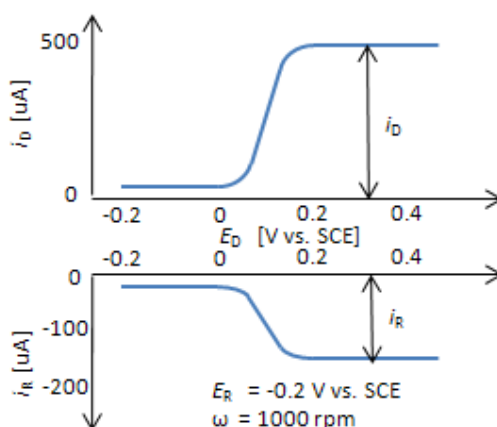


図 4.1.10 捕捉率の測定

電流-電位曲線の測定

ここでは、以下に示す溶存酸素の還元反応と、副生成物である過酸化水素 (H_2O_2) の分解反応を例にして述べる。RRDE 法を適用したディスク電極の ORR 特性と H_2O_2 の生成量の測定は、これまでに多くの検討がなされている。

まず、ディスク電極における ORR について述べる。一般的に、ディスク電極で起きていると考えられる反応を以下に示す。





通常, ORR が進行するために十分な過電圧(つまり, 1.23 V よりも卑の方向の電位)となるようにディスク電極の電位を走査すると, 式(4.1.14)に示す反応は左項から右項の方向に進み, 4 電子酸素還元反応(水の生成反応)が進行する. 更に卑の電位方向に走査し式(4.1.15)に示す反応の平衡電位よりも卑の電位となると, 副生成物として過酸化水素も生成する. 生成した過酸化水素は, 式(4.1.16)によりディスク電極上で還元が進むこともある. 一方, リング電極の電位を 1.2 V 程度に設定すると, リング電極では式(4.1.14)の反応は平衡に近いために進行せず, 式(4.1.15)の右項から左項への反応(過酸化水素の分解反応)が進行する. 式(4.1.16)の左項から右項への反応(過酸化水素の還元反応)は, 過酸化水素が触媒表面に吸着した状態で進行することが知られており, 式(4.1.15)の左項から右項への反応(2 電子酸素還元反応)と同時に進行するため, リング電流には殆ど寄与しない. 従って, 上記の条件に測定されたリング電流は過酸化水素の分解反応を表すと考えられ, この電流から過酸化水素の生成量を定量化することができる.

次に, 具体的な測定方法と解析方法について述べる. 電解質溶液中に酸素ガスを十分に溶存させ酸素濃度が飽和に達した後, 供給を停止する. このとき, ディスク電極の自然電位は約 1.0 V vs. RHE である. ここで, ディスク電極の電位を卑の方向に走査することで ORR の還元電流が観測される. 白金電極における ORR の場合, 走査する方向によって観測される電流値が異なる. これは, 白金表面上に形成される白金酸化物により白金の ORR 活性が変化するためである¹². また, 白金酸化物の形成の時定数が大きいことから走査速度も見かけ上の活性に影響を及ぼす. 一般的に用いられている走査速度は, 0.5 ~ 20 mV s⁻¹ 程度である.

図 4.1.11 に, PtFe 合金のディスク電極における ORR の対流ボルタモグラムを示す. 式(4.1.14)から(4.1.16)に示す非可逆系の反応では物質輸送の他に活性化過程の寄与が現れ, 高回転域では式(4.1.3)と関連した Levich プロットが直線からずれる. つまり, 回転数を上げて拡散が速くなった結果, 拡散律速から徐々に電荷移動律速に移行していく. この場合, ある電極電位での電流 i は次式のように書ける.

$$1/i = 1/i_k + 1/(0.62 nFACD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}) \quad (4.1.17)$$

これを, Koutecky-Levich の式という. 右辺第 1 項の i_k は活性化支配電流で, 回転数に依存しない. 第 2 項は式[3]すなわち拡散限界電流 $i_{D,1}$ の逆数である. 図 4.1.11 の一定電位(一定過電圧)で $1/i$ と $\omega^{-1/2}$ をプロットすると直線が得られ(図(b)), $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ ($\omega \rightarrow$ 無限大)の切片から i_k が求まる(Koutecky-Levich プロット). 電子移動が十分に速い可逆系ならこの切片がほぼゼロとなる.

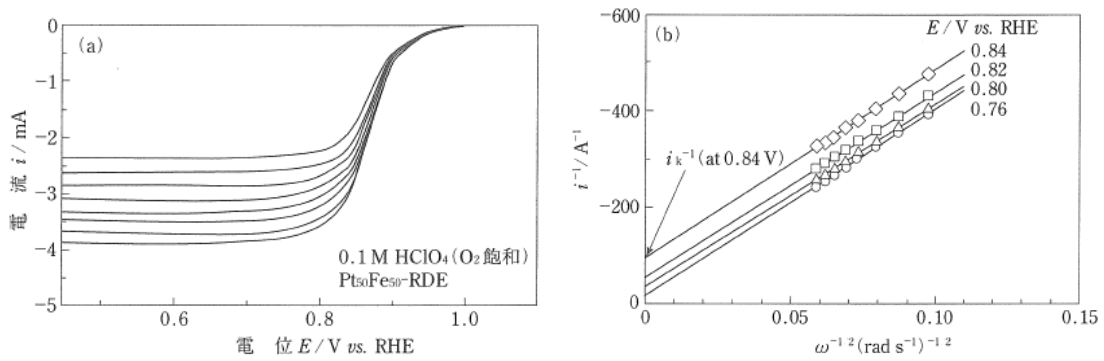


図 4.1.11 PtFe 合金のディスク電極における ORR の対流ボルタモグラム
(電極回転数は、上から順に 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750 rpm)

一方、電極は平板で、定常状態における拡散層内部の酸素濃度変化は、図 4.1.12 に示す Nernst の定常拡散層モデルに従い直線的であると仮定すると、拡散で律速された酸素還元反応の電流 i は、Fick の第一法則により以下の式で表される。

$$i = nFAD \frac{C - C^*}{\delta} \quad (4.1.18)$$

ここで、 C^* [mol dm^{-3}] は電極表面の酸素濃度、 δ [cm] は拡散層の厚さである。 C^* は変数で、電流の増加と共に減少し、 $C^* = 0$ で式(4.1.18)に示す酸素拡散限界電流 i_L を与える。

$$i_L = \frac{nFADC}{\delta} \quad (4.1.19)$$

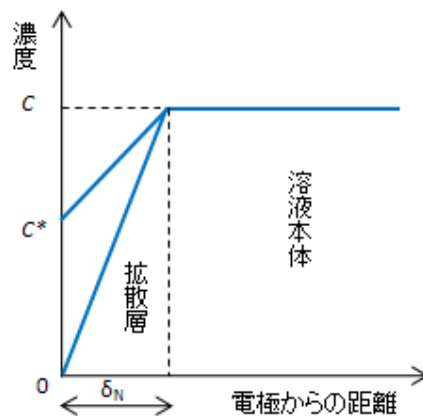


図 4.1.12 Nernst の拡散層モデル

酸素拡散限界電流は与えられた条件における ORR の最大速度であり、電極電位に依存せず、

酸素の濃度に比例し、拡散層厚さに反比例する。Nernst の拡散層は極めて単純化されたモデルであるが、モデルが直感的であり、あらゆる対流条件や電極の形状にも適用できるので、広く用いられている。しかし、その利点は、全ての水力学的条件が δ の中に含まれているからで、その意味で式(4.1.18)および式(4.1.19)の δ は、対流条件等により変化する一種の経験的パラメータと考えてよい。それ故、式(4.1.19)を用いて拡散係数を一義的に決定することはできない。

次に、一般的な Butler-Volmer 式を以下に示す。

$$i = i_0 \left[\frac{C_O^*}{C_O} \exp\left\{ \frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right\} - \frac{C_R^*}{C_R} \exp\left\{ \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right\} \right] \quad (4.1.20)$$

ここで、 i_0 は交換電流密度 [$A \text{ cm}^{-2}$], α はアノード反応の通過係数、 n は反応電子数、 F はファラデー一定数 ($96485 \text{ [C mol}^{-1}\text{]}$), R は一般ガス定数 ($8.314 \text{ [J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$), T は絶対温度 [K], η は過電圧 [V] をそれぞれ表す。酸素還元反応において過電圧 η が十分大きい場合、式(4.1.20)の右辺第 2 項に相当する酸化反応項は無視でき、式(4.1.21)に示す Tafel の式に帰着する。

$$i = i_0 \frac{C_O^*}{C_O} \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (4.1.21)$$

ここで、式(4.1.18)および式(4.1.19)から酸素濃度比 (C^*/C , $C=C_O$ に置き換え) を拡散限界電流 i_L で表現すると以下のようなになる。

$$\frac{C^*}{C} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (4.1.22)$$

よって、式(4.1.21)は次式のように書き換えられる。

$$i = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (4.1.23)$$

活性化支配電流 i_k を、

$$i_k = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (4.1.24)$$

とおくと、式(4.1.23)は、

$$i = i_k \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (4.1.25)$$

となり、これより

$$i_k = \frac{i i_L}{i_L - i} \quad (4.1.26)$$

と表すことができる。式(4.1.26)により、拡散層の影響を補正した活性化支配電流 i_k を簡便に求めることができる。

このように、式(4.1.17)に関連した Koutecky-Levich プロット、および Nernst の拡散層モデルに関連した式(4.1.26)より、それぞれ活性化支配電流 i_k を求めることができる。図 4.1.13(b)に、上記の 2 つの手法により求めた活性化支配電流を示す。プロットが Koutecky-Levich 式より、実線が測定したボルタモグラム(a)から式(4.1.26)を使って補正したものである。このように、活性化支配領域において、両者は近い値を示すことが知られている。 i が i_L に近づくと、実験誤差やノイズの影響が大きくなる。また、電極活性が低く拡散支配領域が観測されない(i_L を決定できない)場合は、式(4.1.26)は適用不可となるため、Koutecky-Levich プロットによる解析が必要となる。

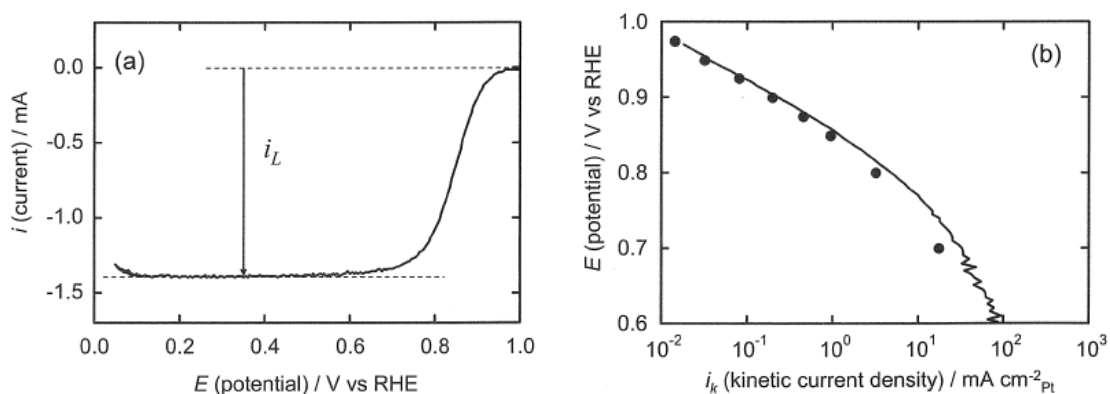


図 4.1.13 Pt/C 触媒の (a) 対流ボルタモグラム(0.1 M HClO₄, 25°C, 900 rpm, 5 mV s⁻¹), (b) 活性化支配電流の比較

本検討においては白金ディスク電極を適用したが、Schmidt らなどの代表例¹³をはじめ、実際の MEA に適用されている白金担持カーボン(Pt/C)を RRDE に適用する例も多く報告されている¹⁴⁻¹⁶。この場合、グラッシーカーボンディスク電極の上に Pt/C とアイオノマーを混合した触媒インクを円状に塗布し乾燥させることで、ディスク電極を構成することができる。このような電極においては、電極の厚さ方向の物質輸送現象や触媒の利用率などによる測定誤差因子を極力低減するために、塗布した電極の厚さをなるべく薄くし(1 μm 以下)、更に触媒を高分散化することが要求される。

次に、リング電極における測定について述べる。RRDE を用いた ORR 測定においては、一般的

に、リング・ディスクは H_2O_2 の生成量を定量的に測定するために使用されている。上述のディスク電極上での ORR 測定において、リング電極の電位を 1.2~1.4 V vs. RHE あたりの一定電位に保持する。このとき、リング電極で測定される電流は、式(4.1.15)に示す H_2O_2 の分解反応に伴う酸化電流である。試験条件にも依存するが、式(4.1.15)の平衡電位は、0.69 V vs. RHE 前後になると考えられる。従って、リング電極の設定電位を 1.2~1.4 V とすることで上記平衡電位から十分に大きい過電圧を貴の方向にかけることとなり、ディスク電極で生成した H_2O_2 がリング電極まで輸送される過程が律速段階となる H_2O_2 の分解(酸化)反応の限界電流が測定される。

ここで、RRDE 法によって高分散触媒 Pt/CB での H_2O_2 収率(1 モルの O_2 が還元される電流のうち H_2O_2 が生成する割合, $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$)を調べた Schmidt らの結果¹³を紹介する。Pt/CB-GC の ORR 対流ボルタモグラムを図 4.1.14 に示す。このときのリング電極の電位は、1.2 V vs. RHE である。ディスク電極の電位が 0.6 V 以上の貴の方向への走査(正掃引)では、リング電極で検出される電流 I_R は無視できるほど小さい。0.6 V 以下では、正掃引、負掃引ともに H_2O_2 が明確に検出されている。特に、0.2 V 以下のアンダーポテンシャル吸着水素(H_{UPD})が存在する電位領域において H_2O_2 の生成が急増している。ディスク電流 I_D 、リング電流 I_R および捕捉率 N を用いて、式(4.1.27)により求めた Pt/CB における $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ を図 4.1.14(c)に示す。

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (4.1.27)$$

燃料電池の典型的なカソード実用電位領域(0.7~0.8 V)の定常状態(Pt 表面酸化物が少ない状態)では、 $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ が検出限界(0.2%)に近く、殆ど 4 電子 ORR が進行すると考えられている。これに対し、0.1 V 以下の $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ は 5~6%に到達している。これは、Pt 表面の H_{UPD} と O_2 との反応によって H_2O_2 が生成しやすくなることを示唆している。

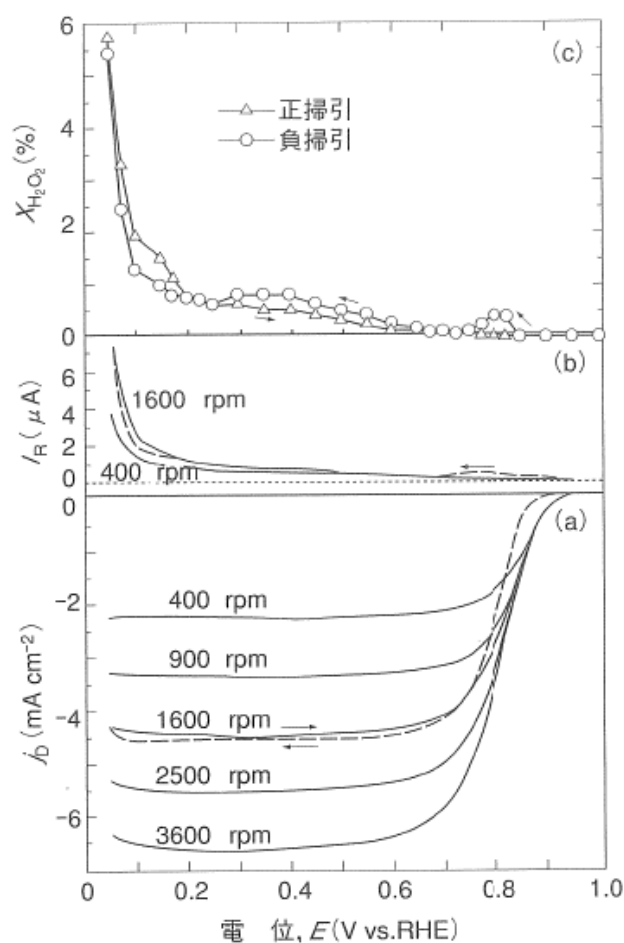


図 4.1.14 Pt/CB-GC の対流ボルタモグラム
(ディスク電極電位の掃引速度 5 mV s^{-1} , リング電極電位 1.2 V vs. RHE)

参考文献

1. V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, *Science* 315, 493 (2007).
2. N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *Surf. Sci. Rep.* 45, 117 (2002).
3. A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electroanal. Chem.* 585, 142 (2005).
4. S.Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.* 154, B153 (2007).
5. A.J. Bird, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications", Second Edition, John Wiley & Sons, 516-521 (2001).
6. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Vol. 2, Chapter 22, 316-333 (2003).
7. 電気化学会, 「電気化学測定マニュアル 基礎編」, 丸善 (2002).
8. 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 「電気化学測定法 下」, 技報堂出版 (1984).
9. 春山志郎, 「表面技術者のための電気化学」, 丸善 75-82 (2001).

10. 高須芳雄, 吉武優, 石原達己, 「燃料電池の解析手法」, 化学同人, 88-93 (2005).
11. 五百蔵勉, 安田和明, 「分極曲線・サイクリックボルタンメトリー(2) 燃料電池(PEFC)」, 電気化学会誌 263-268, Vol. 77 No. 3, March 2009.
12. N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* 467, 157 (1999).
13. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* 495, 134 (2001).
14. V.S. Murthi, R.C. Urian, S.Mukerjee, *J. Phys. Chem. B*, 108, 11011 (2004).
15. M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (12), A474 (2004).
16. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146, 375 (1999).

4.2 白金表面上の Nafion[®] フィルムが ORR と過酸化水素生成に及ぼす影響

4.2.1 緒言

PEFC は、自動車用や定置用、携帯用電源として有望であり、早期市場導入が期待されている。FCV の本格普及に向けては、低コスト化(小型化/低白金化)、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上などの主要課題が存在する。とりわけ、スタックの主要構成要素である MEA は、FCV における様々な運転モードにおいて上記課題を満たす性能が求められる。このような背景のもと、近年、起動停止や負荷サイクル、アイドリングなどの各種モードに対して FCV 用 MEA の耐久性向上を図るために多くの研究が行われている。

OCV 保持などにより模擬されるアイドリングにおいて、MEA の様々な劣化現象が観察されている。最も代表的なものは電解質膜の劣化現象であり¹⁻⁵、電解質膜の薄化やピンホールの形成により OCV が急激に低下する。稲葉らは、低加湿条件において電解質膜の劣化が加速することを明らかにした⁶。菅原らは、電解質膜の劣化により生成する硫酸イオンが触媒表面に吸着し、その被毒作用により MEA の発電性能が著しく低下することを指摘した⁷。

一方、第 2 章で述べたように、これまでに私は、電解質膜内部に形成される白金バンドは、OCV 保持において MEA の電解質膜を分解劣化させる加速因子の一つであると考え、電解質膜の劣化指標の一つである FER について、白金バンドが形成される膜厚方向の位置により、そのアノード/カソードの大小関係や比率が変化すると結論付けた^{8,9}。また、白金バンドの形成機構と電解質膜の劣化現象について、顕微ラマン分光法や TEM により詳細に解析し、白金バンド近傍の電解質膜が局所的に劣化していることを見出し、白金バンドが電解質膜の劣化加速因子であるといった仮説の実験的検証を進めた^{10,11}。

また第 3 章では、白金バンドを形成する白金単結晶を想定し、DFT 計算と UBI-QEP 法を適用した理論的解析により、Pt (111)における ORR 支配経路と H₂O₂ の生成挙動を推定した¹²⁻¹⁴。更に、H_{UPD} や Nafion[®] の側鎖を模擬した TfOH が Pt (111)表面上に吸着する定性的影響を調査し、何れの吸着も H₂O₂ の生成を促進する結論を導いた¹³⁻¹⁵。

白金バンドの形成により電解質膜の劣化が加速されるといった仮説の根拠は、以下の通りである。第一に、白金バンドを形成する白金粒子の表面では、アノードに供給する水素とカソードに供給する酸素の各分圧とそれらが電解質膜を透過する際の透過係数から主に見積もられる HOR と ORR の混成電位が概ね 0 V (vs. SHE)に近い値となっており、式(4.2.1)に示す 2 電子 ORR (H₂O₂ の生成反応)が起こりやすいためである。



第二に、カソードから白金バンドまでの膜厚方向の距離がアノードに比べて短いために、電解質膜内部をクロスオーバー現象によりカソードから移動してくる酸素の流束が大きくなるためである。第三に、白金バンドにおける白金粒子の存在密度、すなわち白金の体積分率は、通常のアノードやカソードの触媒層に比べて小さく、表面積が小さいために、ORR 活性が小さく 2 電子還元反応が

進行しやすいことである。第四に、白金バンドは電解質成分に覆われ、析出した白金粒子は単結晶であり、更に上述のように白金バンドにおける混成電位が低いために、 H_{UPD} 、電解質成分、電解質膜の分解劣化により生成した硫酸イオンなど吸着しやすいことである。結果として、白金バンドにおいて H_2O_2 の生成反応が顕著に起こりやすく、それを起点に電解質膜の劣化が加速されるものと考えられる。

このように、白金表面における ORR 機構や H_2O_2 の生成挙動の解明は、高価な白金使用量の低減に向けた ORR 活性向上のための触媒材料開発と設計指針の創出といった従来からの課題に加えて、MEA や電解質膜の劣化現象にも関連した幅広い重要課題である。また、MEA の触媒層は、一般的に、白金担持カーボン(Pt/C)と Nafion[®]電解質(アイオノマー)の混合した多孔質電極である¹⁶。従って、Nafion[®]などアイオノマーに被覆された白金表面における ORR 活性や H_2O_2 生成現象を調査することは、活性向上や劣化抑制に関する改良策の創出を図り FCV の本格普及を推進する上で必要不可欠な取り組みである。

これまでに、Nafion[®]に被覆された白金電極の ORR 活性について多くの研究が行われてきた¹⁷⁻²¹。Gottesfeld²²、Lawson²³、Floriano²⁴は、何れも、酸性水溶液中において Nafion[®]被覆した白金電極の ORR 活性電流は、ベアな白金電極に比べて大きいことをそれぞれ指摘した。しかしながら、彼らが用いた電解質は硫酸やリン酸であり、白金電極表面に特異吸着しやすい電解質であるため、ベアな白金電極においても見かけ上の ORR 活性を低下させている可能性がある。一方、Zecevic²⁵や、矢野²⁶は、白金電極を被覆する Nafion[®]フィルムは、ORR 活性に殆ど影響を与えないと結論付けている。しかしながら、彼らは Nafion[®]フィルムが H_2O_2 の生成挙動に及ぼす影響やその機構を詳細に調査していない。また、他の研究者たちも、Pt/C と Nafion[®]アイオノマーを混合した電極を RRDE に適用し、ORR 活性や H_2O_2 の生成を調査している²⁷⁻³¹。しかし、これらの検討は、何れも Pt/C を使用しており、ORR 活性や H_2O_2 の生成挙動に対して担体であるカーボンが少なからず影響を及ぼしている可能性を否定できない。よって、得られた結果には、少なくともカーボン担体と Nafion[®]アイオノマーの双方の影響を含み、Nafion[®]の影響を抽出することは困難である。

一方、トリフルオロメタンスルホン酸(CF_3SO_3H , TfOH)は Nafion[®]の側鎖を模擬する代表的な酸であることが知られており、Nafion[®]フィルムと同様に、これまで ORR 測定に使用されてきた^{7,23}。Enayetullah³²らは、白金多結晶電極の ORR 触媒性能を様々な TfOH 濃度(～9.5 M)において調査した³²。そして、彼らは高い濃度の TfOH ほど ORR の活性化エネルギーが低く、この現象が高い TfOH 濃度、つまり低い水濃度に伴い白金酸化物の形成が抑制されることに起因することを示した。Murthi³³らは、電解質中の水濃度の影響を検討するために、担体上の白金および白金合金を用いて、1 M と 6 M の TfOH 水溶液中で ORR 測定を実施し³³、高い濃度である 6 M の TfOH 水溶液において H_2O_2 の生成が促進されることを指摘した。しかしながら、彼らを取り扱っている TfOH 濃度から予測される pH は、何れも、後述する Nafion[®]フィルムの pH に比べて顕著に低く、Nafion[®]フィルムで被覆した白金表面上の ORR と異なる現象が活性支配因子となっている可能性がある。更に、Enayetullah³²らは H_2O_2 生成について言及しておらず、また、Murthi³³らの結果は白金や白金合金を

支える担体の影響を含むと考えられる。

本検討の目的は、白金ディスク電極表面を被覆した Nafion[®]フィルムが、ORR 活性や H₂O₂ の生成挙動に及ぼす影響を調査し、更にその機構について詳細に解析することである。まず、回転リング・ディスク電極 (RRDE) と白金ディスク電極を用いて、0.1 M の過塩素酸 (HClO₄) 水溶液中で ORR 測定を実施した。これは、0.1 M の HClO₄ 水溶液中では、白金表面への電解質 (HClO₄) の特異吸着が少なく、Nafion[®]フィルムの影響をより精度よく抽出できるためである。次に、白金ディスク電極表面を被覆した Nafion[®]フィルムの影響をより詳細に解析するために、Nafion[®]フィルムの pH と近い濃度の電解質と、異なる種類の電解質をそれぞれ適用し、ORR 測定を行った。具体的には、Nafion[®]フィルムで被覆した場合と近い構造や pH と予想される 1.0 M の TfOH 水溶液中においてベアな白金ディスク電極の ORR 特性を測定し、更に、最初に測定した 0.1 M の HClO₄ 水溶液中での測定との関連性を調べるために、1.0 M の HClO₄ 水溶液、0.1 M の TfOH 水溶液の 2 つの条件を対照実験として実施した。加えて、DFT 計算に基づく理論的な検討結果から、定性的な考察を行った。

4.2.2 実験方法

回転リング・ディスク電極 (RRDE) を用いた ORR 測定

ORR 特性の測定は、市販の RRDE 装置を用いた (AFMSRCE, Pine Instrument)。本検討では、白金表面への Nafion[®]フィルムの吸着の影響を調査するため、鏡面加工を施した平板の白金ディスク電極を作用極に適用した (AFED050P040PT, Pine Instrument Company)。リング電極にも白金電極を適用した。白金ディスク電極の幾何表面積は 0.196 cm² (直径 5 mm)、収率 (N) は 25.6 % である。市販のバイポテンシオスタットシステム (HAG 1512m/BP, Hokuto Denko) を用いて RRDE 装置に接続し、電極の電位を制御した。また、RRDE セル、白金ワイヤーからなる対極、参照極である可逆水素電極 (RHE) をそれぞれ試作し、適用した (Mic Lab)。更に、PTFE で被覆された温度計、ヒーターによる温調機能を有するウォーターバス、磁気型攪拌器を用いて、RRDE セル内部の電解液の温度を所定の温度に制御した。

測定のための準備として、まず、RRDE セルの洗浄を実施した。まず予備洗浄として、超純水 (Milli-Q, Millipore) で満たした市販の超音波洗浄器を適用し、50 °C にて 30 分間以上の洗浄を行った。次に、RRDE セルを新たな超純水を満たしたステンレス製のタンクに移し、80 °C にて 30 分間煮沸した。その後、新たな超純水を満たして再び超音波洗浄を 50 °C、30 分間行った。上記の洗浄を実施した後、所定の濃度に調製した電解質水溶液を RRDE セルに注いで内部を濯いだ後に、本測定用の電解質水溶液を満たした。本検討に用いた電解質は、過塩素酸 (HClO₄, Ultrapur, Kanto Chemical)、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH:CF₃SO₃H, PFC-MS, more than 99.5% of purity, Central Glass) の 2 種類であり、超純水を用いて 0.1 M または 1.0 M (= mol dm⁻³) に希釈して使用した。表 4.2.1 に、本検討で適用した代表的な実験条件を示す。実験は合計 5 条件 (システム 1 ~ システム 5) を実施した。まず、0.1 M の HClO₄ 水溶液中において、ベアな白金ディスク電極 (システム 1) と Nafion[®]フィルムで被覆した白金ディスク電極 (システム 5) における ORR 特性および

H₂O₂の生成挙動を比較し、Nafion[®]フィルムの影響を調べた。続いて、Nafion[®]フィルムの影響を詳細に解析するために、上記2条件をつなぐ3つの条件として、0.1 MのTfOH水溶液、1.0 MのHClO₄水溶液、1.0 MのTfOH水溶液におけるベアな白金ディスク電極(順にシステム2, 3, 4)のORR特性をそれぞれ測定し、考察を行った。

表 4.2.1 本検討の ORR 測定における実験条件とシステム

System No.	#1	#2	#3	#4	#5
	bare Pt system	←	←	←	Nafion [®] -coated Pt system
Disk electrode	Pt	←	←	←	Nafion [®] -coated Pt
Ring electrode	Pt	←	←	←	←
Aqueous electrolyte	HClO ₄	CF ₃ SO ₃ H (TfOH)	HClO ₄	CF ₃ SO ₃ H (TfOH)	HClO ₄
Electrolyte concentration / M (=mol dm ⁻³)	0.1	←	1.0	←	0.1

Nafion[®]フィルムを白金ディスク電極上に作製する方法として、まず、白金ディスク電極表面上に表面全てを覆うような超純水の水滴を垂らした。次に、市販のマイクロピペットを用いて、狙った平均厚さ(3 μm)となるような容量のNafion[®]分散液(D520, 5 wt%, EW 1000, DuPont)を吸い取り、上記の水滴上に垂らした。その後、デシケーター内部で一晩乾燥させた。RHEには水素ガス(純度99.99999%以上)、白金ディスク電極(作用極)と対極が存在するRRDEセルには、酸素ガスまたは窒素ガス(何れも、純度99.99995%以上)をそれぞれ供給した。酸素ガス(O₂)および窒素ガス(N₂)は、RRDEセルに供給する手前で、超純水を満たし直列に繋いだ2つのガス洗浄瓶を介して、それぞれ供給した。

ORR測定を行う前に、まず、電解質水溶液に残存するO₂を除去するためにN₂をバブリングした。次いで、サイクリックボルタンメトリー(CV)を実施し、残存O₂の消費を加速すると共に、白金ディスク電極表面をクリーニングした。CVは30℃雰囲気下で実施し、走査速度は100 mV s⁻¹、作用極の走査電位範囲は0.01~1.5 V vs. RHE、サイクル数は50回以上とした。また、最初の10サイクル程度は窒素ガスを供給し、ディスク電極の回転数を900 rpmとして実施した。その後、ディスク電極の回転を窒素ガスの供給を停止した。サイクル数が50回を越えた後、得られたボルタモグラムが一定の形状に収束したところで停止した。次いで、ディスク電極を電解質水溶液中のO₂濃度が飽和に達する程度までの間(約10分間)O₂を供給し、その後停止した。ディスク電極の回転数を900 rpm、走査速度を5 mV s⁻¹とし、作用極の電位を0.2 V~0.02 V vs. RHEまで還元側(カソードィック)に走査した後に折り返し、1.2 Vまで酸化側(アノードィック)に走査した。この間、H₂O₂の酸化反応に関して拡散限界電流が得られるように、リング電極の電位は1.2 V vs. RHEに保持した。ORR測定を30℃よりも高い異なる温度で実施する場合、高温側の条件より実施した。すなわち、上記N₂におけるCVを実施後にO₂に切り替え、更にウォーターバス中の水温を所定の高い温に

設定して ORR 測定を行った後、所定の低い温度に下げ、ORR 測定を実施し、30°C 条件の測定に至るまで繰り返し行った。温度条件は、30 °C～62 °C までの代表的な 5 点を選定し、活性支配電流などの Arrhenius プロットを行った。

ORR 測定が終了した後、再びセルに N₂ を供給し、バックグラウンドの測定と白金ディスク電極の実表面積（ラフネスファクター）を測定した。バックグラウンドの測定は、電解質水溶液中を N₂ 雰囲気とし、ディスク電極を無回転としたこと以外は上述の ORR 測定で用いたプロトコルや条件を踏襲した。ラフネスファクターの測定は、CV で観測されるアンダーポテンシャル吸着水素（H_{UPD}）の吸着または脱着の電気量と白金ディスク電極の幾何面積から行った。CV は 30°C 雰囲気下、走査速度 100 mV s⁻¹、作用極の走査電位範囲 0.01～1.2 V vs. RHE の条件で実施し、得られたボルタモグラムが一定の形状に収束するサイクル数まで実施した。ラフネスファクターを異なる温度で測定する場合、ORR 測定と同様に、高温側から低温側の順に測定を実施した。

4.2.3 結果および考察

0.1 M 過塩素酸水溶液中における白金ディスク電極上の Nafion[®] フィルムの影響

まず、0.1 M の HClO₄ 水溶液中において、ベアな白金ディスク電極（システム 1）と Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極（システム 5）における ORR 特性および H₂O₂ の生成挙動を比較し、Nafion[®] フィルムの影響を調査した。図 4.2.1 に、30 °C、窒素ガス飽和雰囲気における、両システムのディスク電極の代表的なサイクリックボルタモグラムをそれぞれ示す。Nafion[®] 分散液の投入量から想定される Nafion[®] フィルムの平均厚さは、3 μm である。プロトンの還元に伴う水素原子（H_{UPD}）の吸着ピーク、および H_{UPD} の酸化に伴う脱着ピークは両システムで僅かに異なり、更に Nafion[®] フィルムで被覆したシステム 5 では、対となる鋭いピークが 0.15 V と 0.18 V vs. RHE 付近に観測された。これは、Chu ら³⁴ や丸山ら³⁵ により報告されたピークと同様である。これらの対のピークは、スルホン酸基に由来するものと言われている^{34,35}。

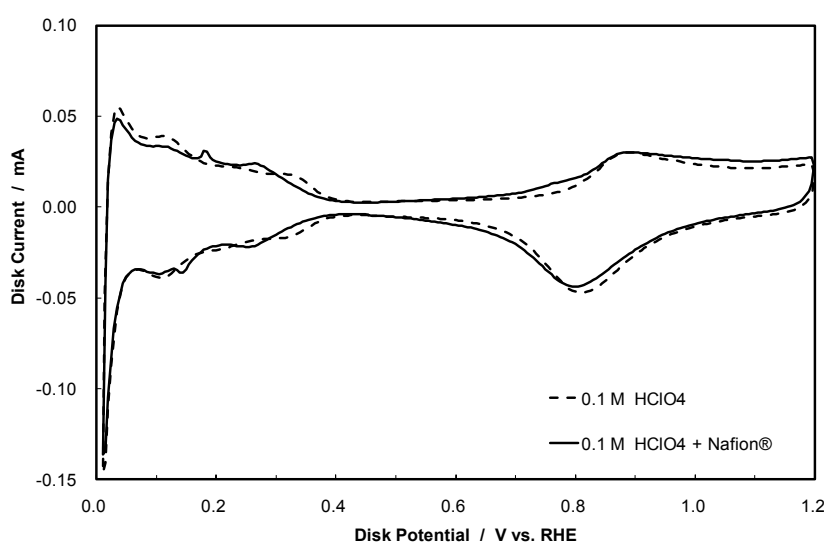


図 4.2.1 ベアおよび Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極のサイクリックボルタモグラム

表 4.2.2 に、両システムのディスク電極のラフネスファクターと電気二重層容量(C_{dl})をそれぞれ示す。両システムでは同じ HClO_4 水溶液濃度を適用したものの、システム 5 の白金ディスク表面は Nafion[®]フィルムで被覆されていることから、pH は低いと考えられるため³¹、測定された見かけ上のラフネスファクターは、システム 1 に比べて僅かに差異が生じる。従って、ここでは、文献 36 で推奨されているように下限電位を同じに固定して、 H_{UPD} に関連する電気量を積分した。本検討では、下限電位を 0.065 V vs. RHE とした。表 4.2.2 に示すように、システム 5 の Nafion[®]フィルムで被覆した白金ディスク電極の H_{UPD} 吸脱着電気量から求めたラフネスファクターは、システム 1 に比べて小さく、吸着および脱着でベアな白金ディスク電極に対してそれぞれ 98 %、94 %であった。一方、システム 5 の C_{dl} は、システム 1 に比べて 87 %であり、これまでの報告とほぼ一致した^{22,25,35}。Nafion[®]フィルムで被覆した白金ディスク電極のラフネスファクターが小さくなる要因としては、電気化学的に不活性な Nafion[®]の撥水性フルオロカーボンが白金表面を塞ぐためであると言われている。上述の、両システムにおけるラフネスファクターと C_{dl} との変化の差を生じた理由の一つとして、ラフネスファクターの見積り精度が考えられる。ラフネスファクターの見積りは文献 36 に記載した手法を参照しているものの、 H_{UPD} の吸着電気量を見積もる際は水素ガス(H_2)の発生電流と、 H_{UPD} の脱着電気量の際は H_2 の酸化電流がそれぞれ重なるために、高い精度でラフネスファクターを見積もることは一般的に難しい。更に、ここでは共通の下限電位を用いて算出しているが、Nafion[®]フィルムで被覆した白金ディスク電極は、ベアな白金ディスク電極に比べて表面の pH が低いため、 H_2 の酸化還元電位が低くなる。従って、 H_{UPD} の吸着/脱着と H_2 の発生/酸化の重なりが小さくなるため、算出される電気量、つまりラフネスファクターが大きくなる。これが、システム 1, 5 のラフネスファクター比率が C_{dl} の比率に比べて大きく見える要因の一つである。

表 4.2.2 ディスク電極のラフネスファクターと電気二重層容量(C_{dl})

System No.	#1	#5
Pt Roughness factor		
from hydrogen adsorption / $\text{cm}^2 \text{cm}^{-2}$	1.47	1.44 (98 %)
from hydrogen desorption / $\text{cm}^2 \text{cm}^{-2}$	1.46	1.38 (94 %)
Electrical double layer capacitance (C_{dl})		
/ $\mu\text{C cm}^{-2}$ (per geometric area)	193	164 (87 %)
/ $\mu\text{C cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ (per actual Pt surface area)	131	114 (87 %)

図 4.2.2 に、システム 1 のベアな白金ディスク電極の O_2 および N_2 雰囲気におけるアノードックボルタンメトリーの代表的な結果を示す。 O_2 および N_2 ともにガス圧力は 0.1 MPa であり、 N_2 雰囲気下の測定はバックグラウンドに相当する。走査速度は比較的遅い (5 mV s^{-1}) が、測定された見かけ上の ORR 特性は、非ファラデー電流や、白金の酸化電流などバックグラウンドに含まれる電流の影響を受ける。従って、 O_2 雰囲気でのボルタモグラムから N_2 雰囲気でのボルタモグラムを差し引くことで、正味の ORR 特性を得た。図 4.2.3 にシステム 1, 5 の正味の ORR 特性をそれぞれ示す。

システム 1 に比べて、システム 5 の Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極の ORR 活性電流は、大きいことが確認された。システム 5 の酸素拡散限界電流はシステム 1 に比べて小さいが、これは、O₂ が Nafion[®] フィルム内部を輸送されるさいの輸送ロスに起因すると考えられる。

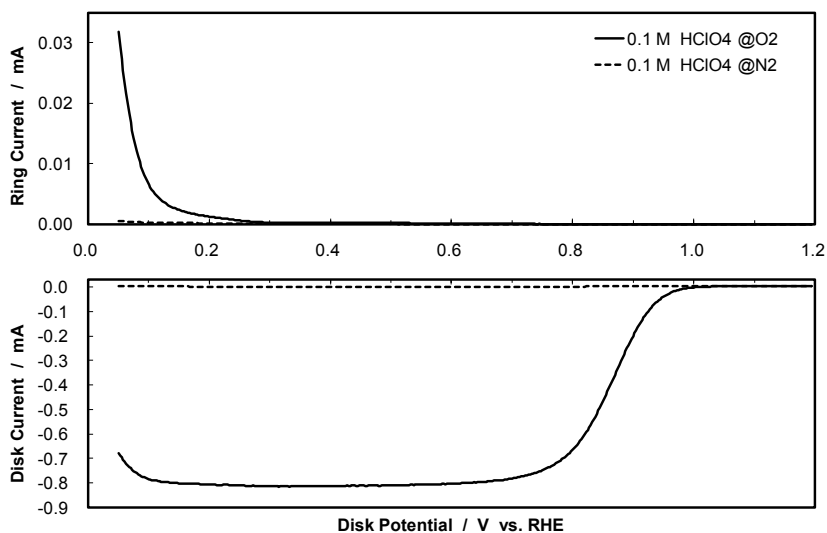


図 4.2.2 ベアな白金ディスク電極の O₂ および N₂ 雰囲気における対流ボルタモグラム

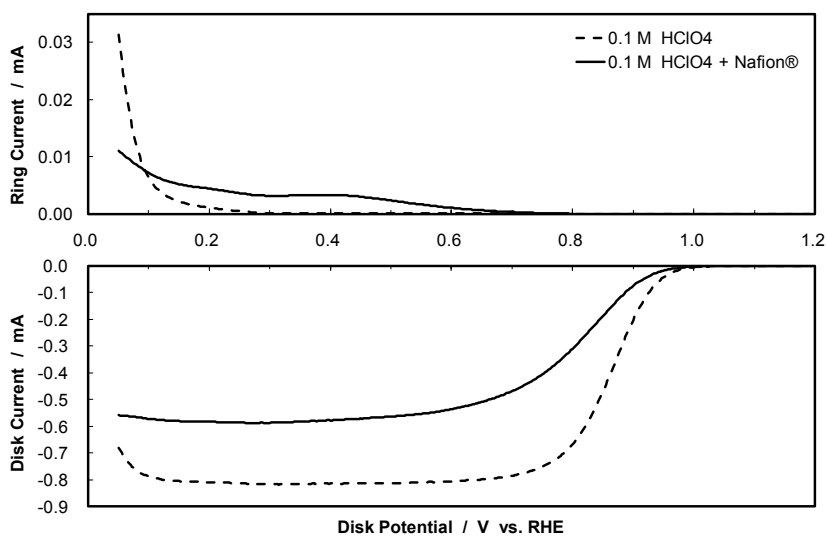


図 4.2.3 補正したベアおよび Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極の対流ボルタモグラム

図 4.2.4 に、拡散の影響を除去した見かけ上の ORR 活性電流と電位との関係を示す。ORR 活性電流 (i_k) は、Nernst の定常拡散モデルをベースに拡散による O₂ 濃度低下の影響を補正し、さらにラフネスファクターを用いて白金実表面積あたりの電流として示した。4.1 で述べた通り、Nernst の定常拡散モデルで得られた ORR 活性電流は、複数のディスク電極回転数で得られた電流を Koutecky-Levich 式を用いて回転数を無限大に外挿して得られた ORR 活性電流と概ね等しいこ

とから、本検討では前者の補正法により ORR 活性電流を得た。結果、システム 5 の i_k は、システム 1 に比べて小さいことがわかった。両システムともに、見かけ上の Tafel 勾配はディスク電極の電位が低下するに従い大きくなったが、これは白金酸化物の被覆率の変化に由来するものと考えられる³⁷。両システムにおいて、ディスク電極の電位が低下、つまり ORR の過電圧(η)が増大するに従い i_k は増加した。システム 1 において、30 °C、電極電位 0.9 V ($\eta = 0.265$ V) の i_k は $0.94 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ となった。これは、近年の様々な報告の中で見られる白金ディスク電極の ORR 活性電流の中でも最大級の値に近いものであり³⁸、本検討における ORR 測定の妥当性を示している。一方、システム 5 の場合、同様に i_k は $0.94 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ となり、システム 1 の 1/3 以下であった。

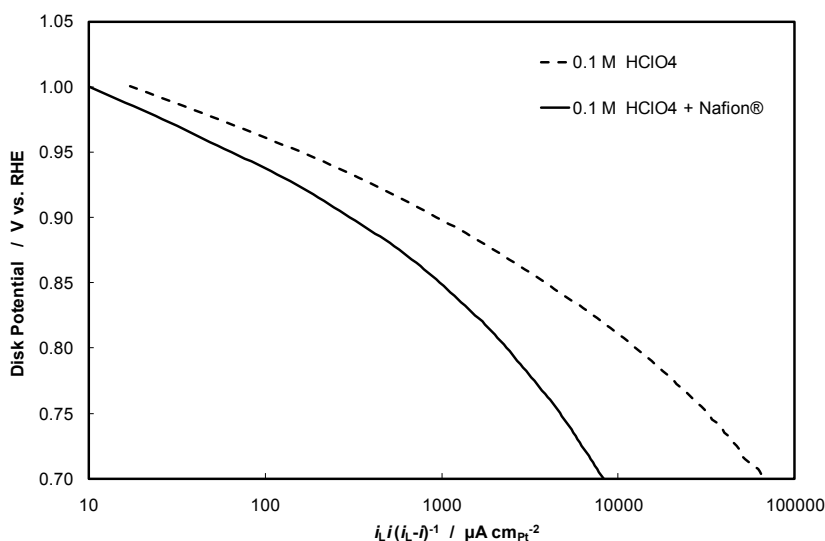


図 4.2.4 拡散の影響を除去した見かけ上の ORR 活性電流と電位との関係

このように、Nafion®フィルムで被覆した白金ディスク電極を用いたシステム 5 の i_k は、ベアな白金ディスク電極を用いたシステム 1 に比べて小さい値を示したが、この違いは依然として見かけ上のものであり、Gottesfeld ら²²も報告しているように Nafion®フィルム内部の O_2 溶解度や拡散係数など物質輸送に関連した因子の影響を受けている可能性がある。そこで、白金ディスク電極近傍の定常 1 次元 O_2 輸送モデルにより Nafion®フィルムによる O_2 濃度変化の影響を考察し、両システムにおける i_k の大小関係が正しいかどうかを検証した。

図 4.2.5 に、文献 25 を基に、Nafion®フィルムで被覆した白金ディスク電極およびベアの白金ディスク電極(システム 5, 1)における定常 1 次元 O_2 輸送モデルの概念図を示す。 C_0 , C_1' , C_1 , C_b は、白金ディスク表面(Nafion®フィルム内表面), Nafion®フィルム外表面, Nafion®フィルムに接する電解質水溶液, 電解質水溶液のバルクにおける O_2 濃度をそれぞれ表わす。Nafion®フィルムを設けないシステム 1 での現象と比較する場合は、上記 C_1 が白金ディスク表面の O_2 濃度とみなせる。つまり、同じ酸素流速(反応電子数が同じであれば電流に比例)や回転数を想定した場合、 C_0 と C_1 により、システム 1 と 5 の白金ディスク電極表面の O_2 濃度の大小を比較することができる。 HClO_4 や Nafion®フィルムへの O_2 の溶解度および拡散係数は、25 °Cにおける各物性を用いた²⁵。

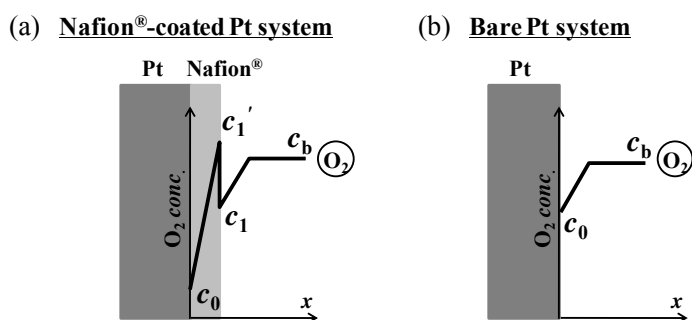


図 4.2.5 白金ディスク電極近傍の定常 1 次元 O_2 輸送モデル (a) システム 5, (b) システム 1

まず、ディスク電流とリング電流から、各システムにおける反応電子数を求めた。反応電子数 (n_e) は、次の式により表わされる。

$$n_e = \frac{4I_D}{I_D + I_R/N} \quad (4.2.2)$$

従って、以下のフィックの第一法則を用いて、前述の各点における O_2 濃度をそれぞれ求めることができる。

$$\frac{I_D}{n_e \cdot A_{Pt_geo}} = -D \frac{dC}{dx} \quad (4.2.3)$$

ここで、 A_{Pt_geo} は白金ディスク電極の幾何表面積 (0.196 cm^2)、 D は電解質水溶液または Nafion[®] フィルムにおける O_2 の拡散係数、 x は白金ディスク電極表面からの法線方向距離をそれぞれ示す。

図 4.2.6 に、システム 5 の補正した正味の ORR 特性と、この ORR 特性から上記モデルにより予測した各点の O_2 濃度をそれぞれ示す。ディスク電極の電位が 0.4 V vs. RHE 以下では O_2 拡散限界電流が観測されており、本来 C_0 がゼロになるはずである。しかしながら、文献 24 の物性値をそのまま適用すると、上記拡散支配領域における C_0 は、完全にゼロにはならなかった。これは、例えば温度や Nafion[®] フィルムの EW など、文献 24 と本検討との条件が若干異なることに起因すると考えられる。また、フィルムの想定厚さも誤差を有する可能性がある。確かなことは、文献 25 よりも本検討では温度が高いため、 $HClO_4$ 水溶液中の溶解度に関連したバルクの O_2 濃度 (C_b) が実際には低い。それに伴い C_0 はゼロに近くが、 C_0 と同時に C_1 も並行して下がるため、ここで注目している C_0 と C_1 の相対関係はかわらない。従って、図 4.2.6 に示す計算結果は、概ね妥当であると考えられる。この結果より、少なくともディスク電極の電位が 0.8 V vs. RHE 以上においては、 C_1 よりも C_0 の方が高くなり、システム 5 の方システム 1 よりも 0.8 V 以上の白金表面における O_2 濃度が高いと考えられる。しかしながら、図 4.2.4 に示すように、 0.9 V 、 0.8 V において実際の ORR 活性電流はシステム 5 の方が小さい。故に、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 M の $HClO_4$ 水溶液中において、Nafion[®] フィルムで被覆

した白金ディスク電極は、被覆していないベアな白金ディスク電極に比べて ORR 活性が低いと結論付ける。

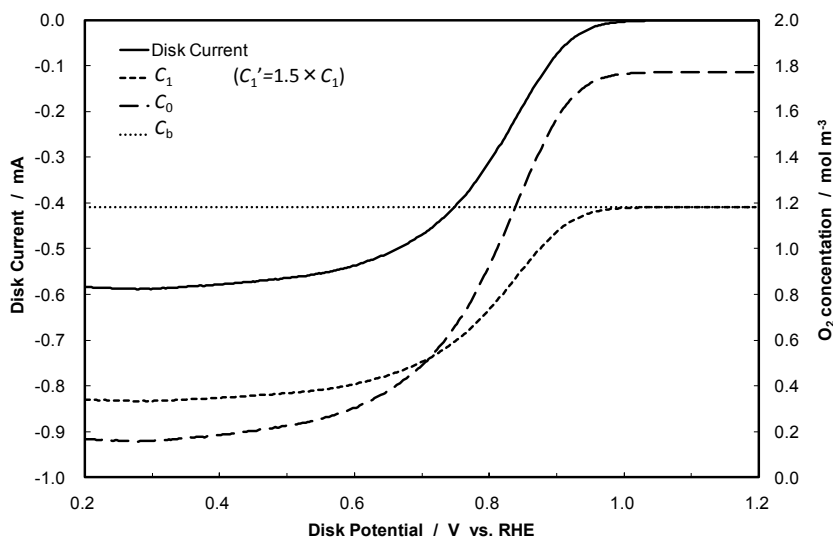


図 4.2.6 Nafion[®]フィルムで被覆した白金ディスク電極(システム 5)の正味の ORR 特性と各点の予測 O₂ 濃度

この結論は、Gottesfeld ら²² や Lawson ら²³ に代表されるこれまでの検討で提唱されてきた Nafion[®]フィルムは ORR 活性を向上させるという説と逆である。これは主に、彼らが使用している電解質(リン酸、硫酸)と本検討で使用した過塩素酸との違いや、電解質の純度に起因する水溶液に残存する不純物による白金ディスク電極への特異吸着性の違い、更に、前節で述べたセル洗浄方の違いに起因するものと推測される。既述の通り、本検討では、ORR 測定において不純物の影響を最小限に抑制するために、最大限の注意を払っている。従って、本検討で得られた i_k は妥当であると考えられる。

続いて、Nafion[®]フィルムで被覆した白金ディスク電極は、被覆していない場合に比べて ORR 活性が低い原因をより詳細に検討するために、システム 1, 5 でそれぞれ得られた i_k の温度依存性から、ORR の見かけの活性化エネルギー(ΔE_a)と頻度因子をそれぞれ調査した。頻度因子は、ORR に有効に寄与する表面積の大小を表わす指標であると考えられる。ここで、一般的な酸素還元反応に関する Nernst の式を示す。

$$E = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^n}{[\text{H}_2\text{O}]^{0.5n}} \quad (4.2.4)$$

ここで、 E は起電力 (EMF), ΔG は反応に伴うギブスの自由エネルギー変化, n は反応電子数 (4 または 2), R は一般ガス定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F はファラデー定数 (96485 C mol^{-1}) である。式 (4.2.4) によれば、温度変化に伴い ORR の平衡電位も変化する。一方、温度の変化に伴い、同様

に RHE の電位も変化する. 式(4.2.4)の右辺第二項における温度変化の影響は, ORR の起こる作用極および RHE とともに同じである. 従って, i_k の温度依存性から ΔE_a を見積もる場合は, ΔG の変化を考慮する必要がある. つまり, 温度により ΔG が変化し E が変化するために, i_k を正確に見積もるためには, 見かけ上のディスク電極電位ではなく過電圧 (η) が同じとなる電位で評価しなければならない. 本検討では, ΔG の変化も考慮して Arrhenius プロットから ΔE_a を見積もった.

図 4.2.7 に, 両システムにおいて, 3 つの代表的な η における i_k から作成した Arrhenius プロットをそれぞれ示す. 測定温度は, 30, 37, 44, 52, 62 °C である. 上記を考慮した結果, 各条件において優れた直線性が得られ, 精度よく ΔE_a や頻度因子を見積もることができた. また, どの η においても, Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極を用いたシステム 5 の ΔE_a の方が, システム 1 よりも小さいことが判明した. そこで, 以下の式(4.2.5)を用いて, 平衡状態 ($\eta = 0$) における見かけの活性化エネルギー ($\Delta E_{a,\eta=0}$) を求めた.

$$\Delta E_{a,\eta=0} = \Delta E_a + \alpha n F \eta \quad (4.2.5)$$

ここで, α は通過係数 (=0.5 と仮定), n は ORR の律速過程における移動電子数 (=1 と仮定) をそれぞれ表わす. 算出した結果, システム 1, 5 の $\Delta E_{a,\eta=0}$ は, それぞれ 40.8 kJ mol⁻¹, 32.2 kJ mol⁻¹ となった. これは, これまでの報告と近い値である³⁹. また, システム 5 の $\Delta E_{a,\eta=0}$ の方が小さくなった理由については, 後述する. 逆に, 白金ディスク電極を用いたシステム 5 は, システム 1 に比べて小さい頻度因子を示すことがわかった. これは, ORR の反応物質である O₂ が白金表面に衝突する頻度, つまり ORR の起点となる吸着サイト (有効表面積) が, システム 1 に比べてシステム 5 では小さいことを意味している. この原因として, Nafion[®] の白金ディスク電極表面への特異吸着現象が挙げられるが²⁶, より詳細な考察は後に行う.

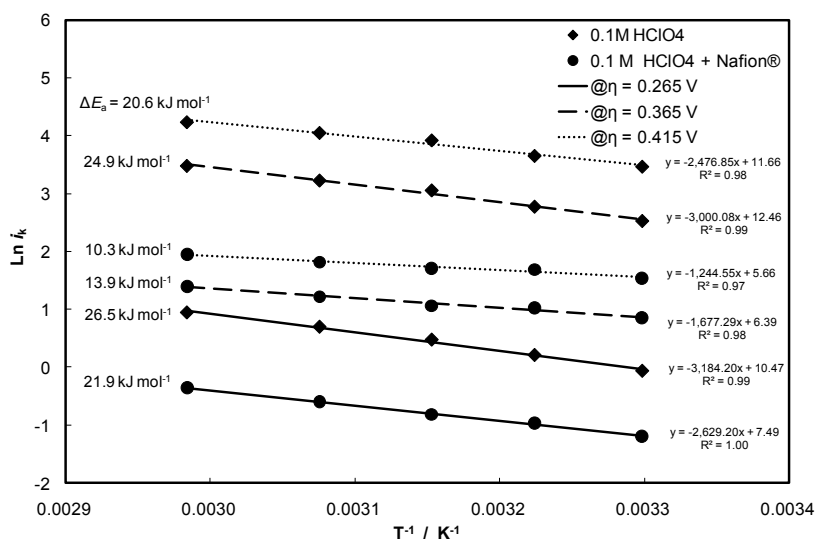


図 4.2.7 代表的な過電圧 η における ORR 活性電流 (i_k) の Arrhenius プロット

一方, 図 4.2.3 に示したように, システム 5 において測定されたリング電流は, システム 1 に比べて 0.1 V vs. RHE 以上の範囲で大きい値を示したが, 0.1 V 以下の範囲では逆転する傾向を示した. ディスク電極での ORR において, 1 つの O₂ から H₂O₂ が生成される割合 (X_{H₂O₂}) は, 式(4.2.6)で表わされることが知られている²⁹.

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2I_{\text{R}}/N}{I_{\text{D}} + I_{\text{R}}/N} \quad (4.2.6)$$

X_{H₂O₂} の電位依存性を図 4.2.8 に示す. 結果, リング電流の傾向と同じく, システム 5 の X_{H₂O₂} は, 0.1 ~ 0.8 V vs. RHE においてシステム 1 よりも大きく, 0.1 V 以下で小さくなることがわかった. H_{UPD} で覆われている白金表面では, O₂ の O-O 解離に必要な対の吸着サイトを H_{UPD} が塞ぐため, H₂O₂ の生成が進行しやすいと言われている^{27,37}. 図 4.2.1 に示すサイクリックボルタモグラムから, 0.1 V vs. RHE における H_{UPD} 被覆率を見積もると, システム 1 では 0.84, システム 5 では 0.90 であった. 従って, 0.1 V 以下では両システムともに H_{UPD} の被覆率は 1 に近づくために, 著しく H₂O₂ の生成が促進されたものと考えられる. しかしながら, システム 5 の X_{H₂O₂} が 0.1 V 以下でシステム 1 に比べて小さくなる現象は, 金ディスク電極を用いた他の報告でも同様に観測されているが⁴⁰, その詳細な理由は不明である.

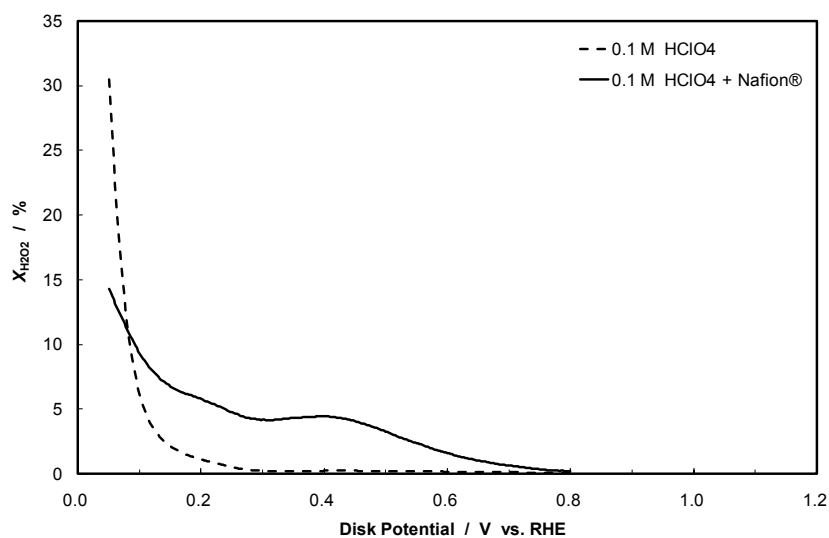


図 4.2.8 X_{H₂O₂} の電位依存性

次に, Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極を用いたシステム 5 の X_{H₂O₂} が, 0.1 ~ 0.8 V の範囲でシステム 1 に比べて大きい要因を調査するために, 両システムにおける X_{H₂O₂} の温度依存性を取得した. その結果を, 図 4.2.9 にそれぞれ示す. 両システムにおいて, 温度上昇に伴い X_{H₂O₂} が減少するという明確な傾向が確認された. 矢野らは, X_{H₂O₂} は温度依存性がないことを指摘しているが²⁶, 彼らの検討は 0.7 V vs. RHE 以上の高い電位, つまり ORR 活性領域に焦点を当て

たものである。本検討における $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の温度依存性の結果は、白金ディスク電極上の H_2O_2 生成は、電極表面上の吸着現象と強い関連があることを示唆している。つまり、白金ディスク電極上への吸着質の吸着が高温になると抑制されるため、 H_2O_2 の生成が抑制されると考えられる。本検討では、 H_2O_2 の生成を促進する吸着質は H_{UPD} とアニオンであると考えられる。これまでに FTIR により白金表面上での吸着が観測されているように⁴¹、システム 5 では、 H_{UPD} に加えてスルホン酸基の特異吸着が H_2O_2 の生成に影響を及ぼすものと考えられる。

まとめると、ベアな白金ディスク電極を用いたシステム 1 と Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極を用いたシステム 5 において、0.1 M の HClO_4 水溶液中における ORR 測定をそれぞれ実施し比較した結果、システム 5 のラフネスファクターと ORR 活性電流は小さく、 H_2O_2 の生成は 0.1 V vs. RHE 以上で大きいことが明らかとなった。これらの原因は、白金ディスク電極表面への Nafion[®]、とりわけスルホン酸基の特異吸着によるものであると考えられる。

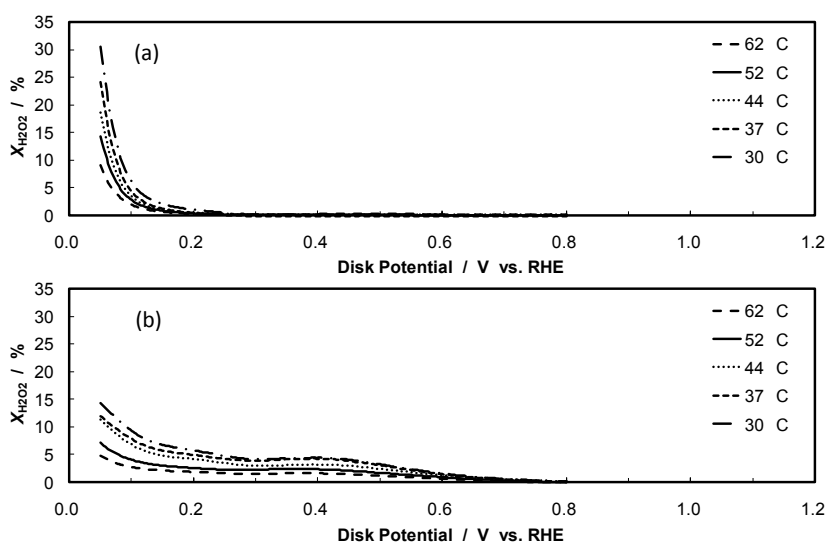


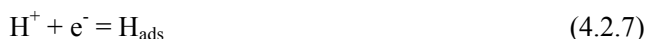
図 4.2.9 $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の温度依存性

白金ディスク電極上の Nafion[®] フィルムが ORR 特性に及ぼす影響の詳細解析

次に、上記の結論で述べた Nafion[®] フィルムの影響をより詳細に調査するために、ベアな白金ディスク電極を用いたシステム 1 と Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極を用いたシステム 5 に加え、上記 2 条件をつなぐ 3 つの条件として、0.1 M の TfOH 水溶液、1.0 M の HClO_4 水溶液、1.0 M の TfOH 水溶液におけるベアな白金ディスク電極 (順にシステム 2, 3, 4) の ORR 特性をそれぞれ測定し、考察を行った。緒言で述べた通り、TfOH は Nafion[®] の側鎖を模擬する代表的な酸であることが知られている^{7,20,23,32,33}。そこで、本検討においても TfOH を使用した。更に、スルホン酸基あたりの含水量 (λ) を 22 と仮定すると、Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極表面の pH は -0.05 となるため³¹、1.0 M の濃い TfOH 水溶液と HClO_4 水溶液を対照実験に適用した。その他の実験条件や方法は、前節に記載のシステム 1 と 5 の検討と同じとした。

図 4.2.10 に、30 °C、窒素ガス飽和雰囲気における、システム 1 から 5 のディスク電極の代表的

なサイクリックボルタモグラムをそれぞれ示す. 2 種類の電解質 (HClO₄, TfOH) 水溶液は, 同じ濃度でそれぞれ似たようなボルタモグラムを示し, 1.0 M の方が 0.1 M よりも大きいボルタモグラムとなった. H_{UPD} の吸脱着領域 (0.07 ~ 0.4 V) でいくつかのピークが観測され, 0.1 M のシステム 1, 2 においてその中で最も高電位 (約 0.3 V) に観測されたピークは, 1.0 M のシステム 3, 4 において低電位側に推移した. この傾向はシステム 5 と同じであり, pH の低下に伴い, 式(4.2.7)に示す H_{UPD} の吸脱着反応の平衡電位が卑の方向に推移したためであると考えられる.



しかしながら, 0.15 V 付近においてシステム 5 で観測された対となるピークは, 他のシステムでは確認されなかった. 前述の通り, これらのピークはスルホン酸基に由来するものと言われているが^{34,35}, スルホン酸基を有する TfOH を含むシステム 2, 4 の何れにおいても観測されなかったことから, 別の現象に起因すると推測される.

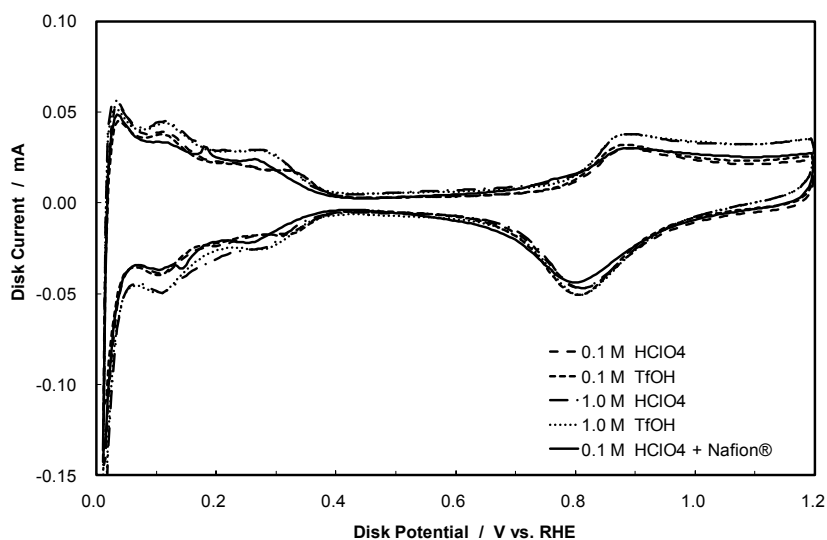


図 4.2.10 システム 1 から 5 のディスク電極のサイクリックボルタモグラム

表 4.2.3 に, 各システムの 30 °C, 62 °C における, H_{UPD} の吸着電気量から求めたラフネスファクターと, 幾何面積あたりの C_{dl} をそれぞれ示す. 測定温度が異なることにより水素発生反応 (HER) の活性が変化するため, 見かけ上の電気量が異なる. そこで, ここでも前節と同様に, 電気量を積分する上での下限電位を 0.065 V vs. RHE に固定して算出した. その結果, 何れの温度においても, 電解質濃度 1.0 M のシステム 3, 4 におけるラフネスファクターと C_{dl} は, 0.1 M のシステム 1, 2 に対して有意に大きく, Nafion[®] フィルムで被覆した白金ディスク電極のシステム 5 とは逆の傾向を示した. TfOH を含むシステム 2, 4 を比べると電解質濃度 1.0 M のシステム 4 の方が多くのスルホン酸を有するため, システム 5 のラフネスファクターが小さく見える要因として考えられた「電気化学的に不活性な Nafion[®] の撥水性フルオロカーボンが白金表面を塞ぐ」という仮説は, 妥当である可

能性が高まった。また、62 °Cにおいて見積もられたラフネスファクターは 30 °Cよりも小さいことが確認された。見かけ上のラフネスファクターに差が見られる要因の一つは、前節でも述べたように、ラフネスファクターの見積りには誤差が含まれやすいことが挙げられる。また、温度や pH の変化に伴い H_{UPD} の振る舞いが異なることもその要因であると考えられる。つまり、本検討における 1.0 M のように pH が小さいと、白金表面への H_{UPD} の被覆率 ($\theta_{H_{UPD}}$) が高くなる。逆に、本検討における 62 °C のように温度が高いと、原子の熱運動が盛んになるため $\theta_{H_{UPD}}$ は低くなる。この傾向は、Zolfaghari らの検討⁴²で見られた傾向と定性的に一致しており、 H_{UPD} が Frumkin 型の吸着挙動をとりプロトンの活量の関数となることを示唆する。更に、この傾向は図 4.2.9 に示した $X_{H_2O_2}$ の温度依存性に関する解釈を助ける。つまり、温度が高いと同じ電位における H_{UPD} の自由エネルギーは小さくなり、 $\theta_{H_{UPD}}$ は低くなる。一方、 C_{dl} の違いはデバイ長の変化に起因すると推測されるが、温度変化に伴う C_{dl} の変化は解釈が難しい。

表 4.2.3 システム 1 から 5 のディスク電極のラフネスファクターと電気二重層容量 (C_{dl})

System No.	#1	#2	#3	#4	#5
Pt Roughness factor / $cm^2 cm^{-2}$					
at 30 °C	1.47	1.44	1.88	1.76	1.44
at 62 °C	1.39	1.41	1.66	1.53	1.36
C_{dl} / $\mu C cm^2$ (per geometric area)					
at 30 °C	193	188	256	288	164
at 62 °C	191	176	229	198	169

図 4.2.11 に、5 つのシステムにおける正味の ORR 特性をそれぞれ示す。1.0 M の TfOH 水溶液を用いたシステム 4 における拡散限界電流は、Nafion[®] フィルムを適用したシステム 5 を除いた他のシステム 1 から 3 に比べて小さい。これは、1.0 M の TfOH 水溶液に溶存した酸素の拡散係数が小さいことに起因するものと推測される³³。一方、システム 4 のリング電流は、他のシステムに比べて大きい値を示した。図 4.2.12 に、ディスク電極の電位を変えた場合の $X_{H_2O_2}$ の変化を示す。システム 4 の $X_{H_2O_2}$ が、Nafion[®] フィルムで被覆したシステム 5 を除いて最大の値を示した。Murthi らの検討³³ は Pt/C を用いているためカーボン担体の影響も含まれるが、本検討の挙動は彼らの結果と定性的に一致した。また、システム 4 の $X_{H_2O_2}$ は、0.1 V vs. RHE 以下の H_{UPD} 領域に加えて 0.5 V 付近の電気二重層領域においても、システム 5 と同様に増大した。この 0.5 V 付近で観測される山型の特徴的な $X_{H_2O_2}$ の挙動は、以下のように解釈される。0.4 V 付近において電位とともに $X_{H_2O_2}$ が増加する傾向は、スルホン酸などのアニオン種の特異吸着により O-O 解離反応が進みやすい白金表面上への O_2 の吸着を妨げる。一方、0.6 V 付近において電位とともに $X_{H_2O_2}$ が減少する傾向は、2 電子酸素還元反応 (H_2O_2 生成反応) の平衡電位である 0.695 V vs. SHE からの電位差、つまり過電圧が小さくなるためである。

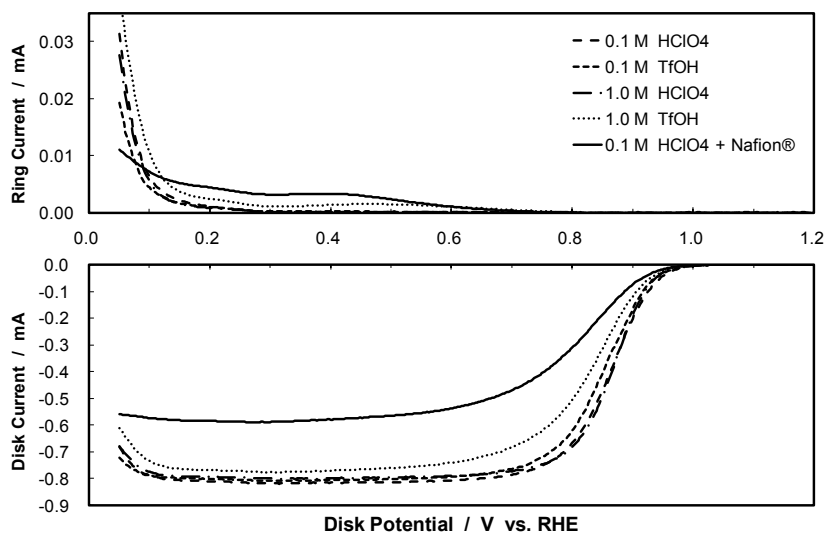


図 4.2.11 補正したシステム 1 から 5 の白金ディスク電極の対流ボルタモグラム

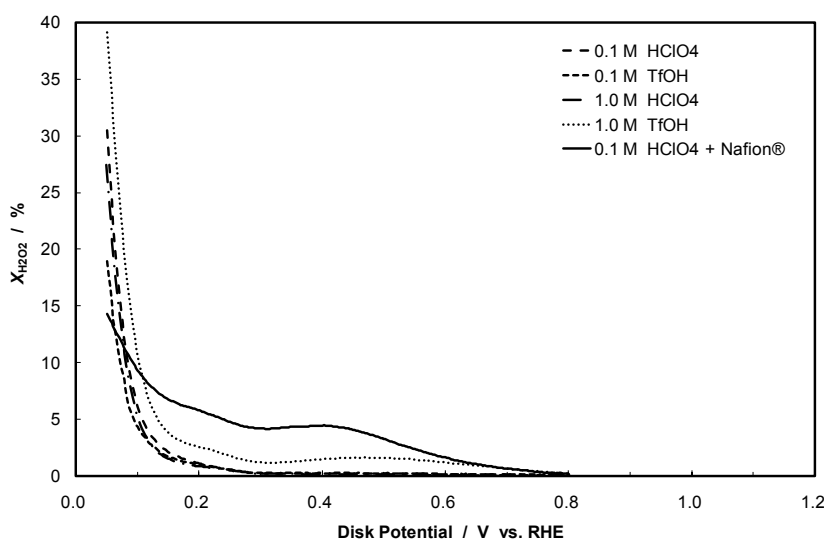


図 4.2.12 $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の電位依存性

各システムの ORR 特性とラフネスファクターから算出した、異なる過電圧における i_k を整理した結果を、図 4.2.13 に示す。HClO₄ を適用したシステム 1, 3, および電解質濃度が 0.1 M であるシステム 2 が比較的大きい i_k を示した。また、1.0 M の TfOH を適用したシステム 4 が、ベアな白金ディスク電極を用いた 4 つのシステムの中で最も小さい i_k を示すことが判明した。この結果は、これまでの報告^{32,33} と定性的に逆の傾向を示す。この原因として、既報は最大 9.5 M という非常に濃い TfOH 水溶液を適用していたため、水の濃度が低く、白金酸化物の形成が抑制されたために i_k が大きくなったものと推測される。一方、本検討において TfOH 水溶液の濃度は高々 1.0 M であるため、0.1 M と 1.0 M では、白金酸化物の形成挙動に大きな差をもたらさないことが示唆される。故に、

本検討条件においては、水の濃度差に伴う白金酸化物よりも、アニオン種の特異吸着に伴う O_2 吸着サイト、つまり ORR の有効表面積の方が、 i_k に及ぼす影響が大きいと考えられる。加えて、システム 4 の i_k は、Nafion[®]フィルムを適用したシステム 5 と近い結果であることが確認された。これは、TfOH と Nafion[®]側鎖の物性が類似しており、またシステム 4 と 5 の想定される pH が近いことから、妥当な結果であると考えられる。つまり、両システムにおいて、酸解離したスルホン酸基の特異吸着が同程度発生しており、結果として ORR の有効表面積が共に小さくなり見かけ上の ORR 活性電流が近い値を示したものと考えられる。その他の要因としては、TfOH や Nafion[®]に含まれる不純物の影響が考えられる。

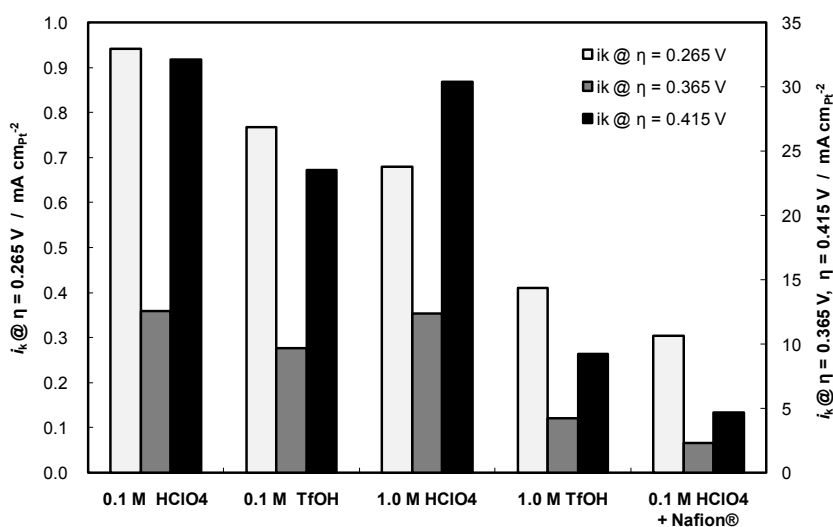


図 4.2.13 システム 1 から 5 における ORR 活性電流 (i_k)

ORR 活性電流の結果を更に解析するために、5 つのシステムにおける温度依存性から、前節と同様に ORR の ΔE_a を見積もった。その結果を図 4.2.14 に示す。電解質濃度が 1.0 M のシステム 3、4 の ΔE_a が 0.1 M のシステム 1、2 に比べて小さいことがわかった。特に、1.0 M の TfOH を適用したシステム 4 の ΔE_a が、ベアな白金ディスク電極を用いた 4 つのシステムの中で最も小さいことが判明した。この結果は、Enayetullah らの報告³²と同様の傾向である。また、 i_k の結果とも同様に、システム 4 と 5 の ΔE_a が近い値を示した。他の 3 つのシステムと比べて、これら 2 つのシステムで小さい ΔE_a を示す理由については、後述する。

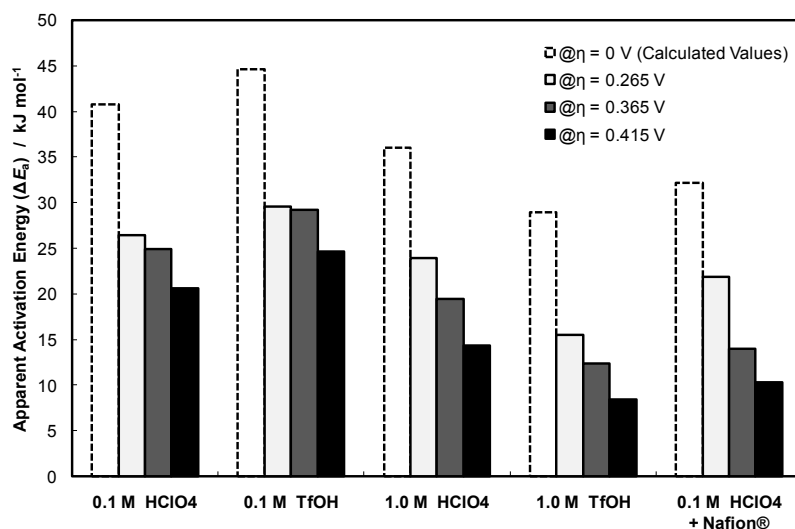


図 4.2.14 システム 1 から 5 における見かけ上の ORR 活性化エネルギー (ΔE_a)

一方, 図 4.2.15 にシステム 1 から 5 の頻度因子 (i_{k0}) の対数値を示す. 1.0 M の TfOH を適用したシステム 4 と Nafion[®] フィルムを適用したシステム 5 の i_{k0} が, 他の 3 つのシステムに比べて明らかに小さいことがわかった. i_{k0} は ORR の有効表面積の関数であると考えられ, 両システムの pH が同等で酸解離したスルホン酸基の特異吸着が同程度発生していることが予想されるため, この結果は妥当であると考えられる. 更に, 過電圧 η の変化に対して i_{k0} が山型に変化するという特徴的な挙動は, 白金表面における O_2 の濃度や被覆率に関連すると考えられる. つまり, ORR の η の増大とともに O_2 の流束が増加し, 白金表面の O_2 濃度が低下するために衝突頻度が下がり, O_2 の被覆率が減少すると考えられる. 一方, η の増大とともに白金酸化物の被覆率が減少するため, O_2 が被覆・吸着する酸化物のない白金表面の割合が増加する. 従って, η が 0.265 V から 0.365 V に増大するに伴い白金酸化物の被覆率が減少するために概して i_{k0} が増加し, 更に η が 0.365 V から 0.415 V に増大するに伴い O_2 の表面被覆 (吸着) 率が減少するために i_{k0} が低下するものと考えられる.

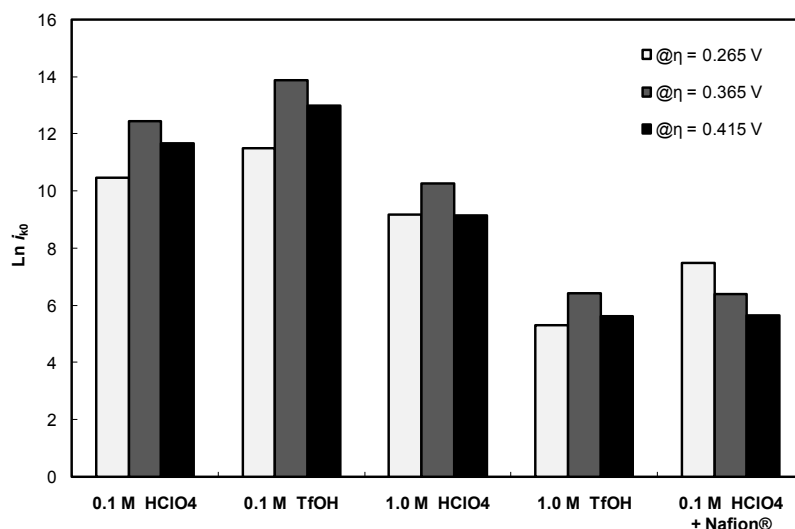


図 4.2.15 システム 1 から 5 における頻度因子 (i_{k0})

以上の結果より、白金を被覆する Nafion[®]フィルムと濃い TfOH 水溶液(本検討では 1.0 M)は、見かけ上の ORR 活性電流を低下させ、H₂O₂ の生成を促進させると結論づける。また、それらは白金ディスク電極上で起こる ORR の見かけ上の活性化エネルギーと頻度因子を下げる。

このような ORR に纏わる現象は、Nafion[®] や TfOH の白金表面への特異吸着に由来するものと考えられる。第一に、これらの特異吸着は白金表面への O₂ の吸着を阻害する。その結果、実際の ORR に有効な白金表面積は、CV の H_{UPD} から求めたラフネスファクターに比べて小さくなり、また上述のように、それらの特異吸着により O₂ の被覆率に相当する頻度因子が小さくなる。また、それらの特異吸着により O-O 解離反応が生じやすい bridge サイトへの O₂ 吸着の確率が下がり³⁷、結果として X_{H₂O₂} が増大する。また、それらは何れもフッ素を有することから、以下に述べる通り、フッ素化合物の吸着が ORR に影響を及ぼす可能性も考えられる。

DFT を適用した ORR の理論計算^{12-15,43,44}により、本検討における実験結果の定性的解釈が進む。表 4.2.4 に、Pt (111)表面における各種吸着質(X)の吸着エネルギー(Q_x)、ベアな Pt (111)に対するフェルミ準位変化(E_f)、ベアな Pt (111)に対して吸着質(X)が吸着した際の Pt (111)の d-band center 変化(ϵ_d)、Pt (111)に吸着質(X)が吸着した状態における O₂ の吸着エネルギー(Q_{O_2})をそれぞれ示す。計算値は、第 3 章で述べたモデルや条件を適用しているが^{14,15}、唯一の違いは、吸着質は各種分子を 1 個としている点である。表 4.2.4 に示す通り、4 つの吸着質(X)の中で HClO₄ の Q_x が最も小さいことがわかった。また、Pt (111)における 4 つの代表的な O₂ 吸着サイト(bridge, fcc, hcp, on-top)の中で最も大きい吸着エネルギーを有する bridge サイトの Q_{O_2} は、吸着質(X)が C₆H₆ のときを除いた他の Q_x よりも大きい値を示した。このことは、C₆H₆ を除く吸着質 X が Pt (111)上に吸着した状態に対して、O₂ の吸着力が勝り、吸着質 X を押しつけて Pt (111)表面上に吸着する可能性を示唆している。しかしながら、 Q_x が増大した場合、O₂ は吸着質(X)を押しつけて白金表面に吸着することはできないことが予想される。もし吸着質(X)が白金表面の大部分に吸着

した場合、吸着質(X)の一部を押しつけて bridge サイトへの吸着に成功する O₂ もあれば、吸着質(X)を押しつけられず on-top サイトに吸着する O₂ もあるだろう。後者の状態から ORR が進行する場合、H₂O₂ の生成が促進されると思われる³⁷。一方、吸着質(X)の吸着した Pt (111) の bridge サイトに O₂ が一旦吸着した場合、表 4.2.4 に示す通り、そのときの Q_{O2} はベアな Pt (111) に吸着した場合に比べて減少し、ε_d も負の値を示す。これは、Nørskov らの提唱^{43,44} と定性的に一致する。この結果、ORR の律速過程における見かけ上の活性化エネルギー(ΔE_a)が低減すると考えられ^{14,15}、また、これが Nafion[®] フィルムで被覆したシステム 5 や、1.0 M の TfOH 水溶液を適用したシステム 4 において ΔE_a が小さい理由であると考えられる。

Q_{O2} に影響を及ぼす他の因子としては、Nafion[®] や TfOH の酸解離定数や、含有するフッ素のもつ強い電気陰性度が挙げられる。従って、白金表面から電子を奪いやすいために Q_{O2} が減少し、結果として ΔE_a が小さくなるものと考えられる。

表 4.2.4 Pt (111) 表面における各種吸着質(X)の吸着エネルギー(Q_X)、ベアな Pt (111) に対するフェルミ準位変化(E_F)、吸着質(X)が吸着した際の Pt (111) の d-band center 変化(ε_d)、吸着質(X)が吸着した状態における O₂ の吸着エネルギー(Q_{O2})

Adsorbate (X)	Adsorption energies of X on Pt (111) (Q _X) / eV	Fermi level of X-adsorbed Pt (111) relative to bare Pt (111) (E _F) / eV	d-band center of X-adsorbed Pt (111) relative to bare Pt (111) (ε _d) / eV	O ₂ adsorption energies on X-adsorbed Pt (111) (Q _{O2}) / eV
HClO ₄	0.22	-0.17	-0.04	0.16
CF ₃ SO ₃ H (TfOH)	0.25	-0.18	-0.08	0.16
H ₂ SO ₄	0.26	-0.12	-0.04	0.16
C ₆ H ₆	0.42	0.29	-0.45	0.15
None (bare Pt)	-	0.00	0.00	0.39 0.19 ^f , 0.20 ^h , 0.17 ⁱ

4.2.4 結論

RRDE を使用し、0.1 M の HClO₄ 水溶液において、白金ディスク電極を被覆する Nafion[®] フィルムが ORR 活性や H₂O₂ の生成に及ぼす影響を調査した。その結果、Nafion[®] フィルムで被覆された白金ディスク電極は、ベアな白金ディスク電極に比べて、白金表面積(ラフネスファクター)が小さく、更に Nafion[®] フィルムへの O₂ 溶解度や拡散係数を考慮しても見かけ上の ORR 活性電流(i_k)が小さいことが明らかとなった。また、0.1 V vs. RHE 以上において H₂O₂ の生成量が大いことがわかった。i_k について、温度依存性を取得し Arrhenius プロットを得た結果、Nafion[®] フィルムで被覆された白金ディスク電極上の ORR は、ベアな白金ディスク電極上に比べて、見かけ上の活性化エネルギー(ΔE_a)と頻度因子が小さいことが明らかとなった。更に、両方のシステムにおいて、温度上昇に伴い H₂O₂ の生成量は抑制されることが判明した。従って、見かけ上の ORR 活性や H₂O₂ の生成挙動は、Nafion[®] に含まれるスルホン酸基などの白金表面への特異吸着に影響を受けるものと考えられる。

この実験結果をより詳細に解析し検証するために、異なる電解質材料(HClO₄, TfOH)や電解質濃度(0.1, 1.0 M)を適用した対照実験を行った。その結果、1.0 MのTfOH水溶液中において、 i_k や ΔE_a は低く頻度因子も低下し、H₂O₂の生成も促進されることがわかった。5つのシステムにおけるラフネスファクターの温度依存性を調査した結果、高温化に伴いH_{UPD}の見かけ上の吸着電気量は小さくなることがわかった。これは、H_{UPD}の白金表面への吸着が温度上昇に伴い弱くなるためであると考えられ、その結果、上述のように高温化するにつれてH₂O₂の生成割合が減少するものと考えられる。また、1.0 MのTfOH水溶液中において測定された i_k , ΔE_a , 頻度因子, およびH₂O₂の生成挙動は、Nafion[®]フィルムで被覆された白金ディスク電極を用いて測定されたものと、ほぼ同様の値や傾向を示した。

結果として、私は、このような見かけ上のORR活性やH₂O₂の生成挙動に纏わる現象は、Nafion[®]やTfOHの白金表面への特異吸着に起因するものと結論付ける。これらの特異吸着は白金表面へのO₂の吸着を阻害するため、実際のORRに有効な白金表面積は、CVのH_{UPD}から求めたラフネスファクターに比べて小さくなり、それらの特異吸着により白金表面上のO₂の被覆率に相当する頻度因子が小さくなる。また、そのためO-O解離反応が生じやすいbridgeサイトへのO₂吸着の確率が下がり、結果として $X_{H_2O_2}$ が増大する。更に、DFT計算に基づく理論的な考察の結果、Nafion[®]やTfOHの白金表面への特異吸着により白金表面のフェルミ準位やd-band centerが低下し、その結果 ΔE_a が減少する可能性が示された。

このような現象は白金バンドにおける析出白金表面においても該当すると考えられ、第2章で提唱した白金バンドにおいてH₂O₂の生成が進行しやすく電解質膜の劣化が加速するといった仮説を支持する。

従って、電解質膜の劣化の起点となるH₂O₂の生成量を減らすには、ORRに有効に寄与する白金表面積を増大させることが重要となる。言い換えると、見かけ上のORR活性を向上させるにはORRに有効に寄与する白金表面積を増大させることが重要であり、それに伴いH₂O₂の生成量も減少するものと推測される。そのためには、まず、ラフネスファクターに代わる上記ORRの有効白金表面積を推定する手法の開発が必要である。更に、第3章でも述べたように、電解質の吸着によりO₂の吸着が阻害されORRの有効白金表面積が低下しH₂O₂の生成も促進されるため、電解質材料の白金表面への吸着エネルギーをO₂のそれよりも小さくすることが重要な設計指針となる。

参考文献

1. A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Vol. 3, Chapter 49, 647-662 (2003).
2. E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A209 (2004).
3. V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A299 (2006).
4. V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* 154, B652 (2007).
5. J.Y. Shim, S. Tsushima, S. Hirai, *J. Electrochem. Soc.* 156, B690 (2009).

6. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 51, 5746 (2006).
7. S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources* 187, 324 (2009).
8. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans.* 3, 519 (2006).
9. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.* 154, B757 (2007).
10. A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans.* 11, 1181 (2007).
11. A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Power Sources* 182, 39 (2008).
12. A. Ohma, T. Ichiya, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Proc. 46th National Heat Transfer Symposium C2-213*, Kyoto on June 2-4 (2009).
13. A. Ohma, T. Ichiya, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Meet. Abstr., Electrochem. Soc.* 902, 873 (2009).
14. A. Ohma, T. Ichiya, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Surf. Sci.*, Submitted (2009).
15. T. Ichiya, N. Koiwa, A. Ohma, S. Tada, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, in-press (2010).
16. S.S. Kocha, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Vol. 3, Chapter 43, 538-565 (2003).
17. W. Paik, T.E. Springer, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 136, 644 (1989).
18. F.A. Uribe, T.E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 139, 765 (1992).
19. A. Ayad, Y. Naimi, J. Bouet, J.F. Fauvarque, *J. Power Sources* 130, 50 (2004).
20. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.* 139, 2531 (1992).
21. K. Ota, Y. Inoue, N. Motohira, N. Kamiya, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 3, 193 (2000).
22. S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 134, 1455 (1987).
23. D.R. Lawson, L.D. Whiteley, C.R. Martin, M.N. Szentirmay, J.I. Song, *J. Electrochem. Soc.* 135, 2247 (1988).
24. J.B. Floriano, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 367, 157 (1994).
25. S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, S.Lj. Gojkovic, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2973 (1997).
26. H. Yano, E. Higuchi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 110, 16544 (2006).
27. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Koib, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* 145, 2354 (1998).
28. O. Antoine, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* 30, 839 (2000).
29. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* 197, 195 (1986).
30. M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A474 (2004).
31. V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L.V. Protsailob, *J. Electrochem. Soc.* 155, B50 (2008).

32. M.A. Enayetullah, T.D. DeVilbiss, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 136, 3369 (1989).
33. V.S. Murthi, R.C. Urian, S.Mukerjee, *J. Phys. Chem. B*, 108, 11011 (2004).
34. D. Chu, D. Tryk, D. Gervasio, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 272, 277 (1989).
35. J. Maruyama, M. Inaba, K. Katakura, Z. Ogumi, Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.* 447, 201 (1998).
36. F.C. Nart, W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Vol. 3, Chapter 21, 302-315 (2003).
37. N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *Surf. Sci. Rep.* 45, 117 (2002).
38. K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Bliznac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta* 53, 3181 (2008).
39. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 574, 339 (2005).
40. J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.* 458, 175 (1998).
41. Y. Ayato, K. Kunitatsu, M. Osawa, T. Okada, *J. Electrochem. Soc.* 153, A203 (2006).
42. A. Zolfaghari, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* 467, 177 (1999).
43. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, *J. Catal.* 209, 275 (2002).
44. J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, *J. Chem. Phys.* 120, 10240 (2004).

第5章 結論

5.1 研究のまとめ

地球温暖化防止とエネルギー安全保障の観点から水素エネルギー社会の実現が重要であり、燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)の実用化に対する世間の期待が一段と高まっている。自動車用固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格普及に向けては、低コスト化、耐久性向上、高効率化、零下起動性向上など克服すべき主要課題が山積しているが、特に PEFC スタックを構成する膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)の電流-電圧性能や耐久性の向上は、上記課題を解決するために重要である。MEA の劣化を加速する自動車の主要運転モードは、起動停止、負荷サイクル、アイドリングであるが、アイドリングは実際の運転で比較的長い時間を占めるため、劣化現象の更なる理解と抑制策の創出は不可欠である。そこで本研究では、アイドル運転を想定した MEA の電解質膜劣化現象に関する詳細な調査と、その鍵を握る白金表面における H_2O_2 の生成挙動の解析を行い、劣化機構の解明と対策指針を示すことを目的に検討を行った。得られた成果を要約し、以下にまとめる。

自動車用燃料電池 MEA の耐久性を向上するための検討の一部として、アイドリングにおける電解質膜の劣化現象に関連し、OCV 保持試験における電解質膜の劣化挙動と白金バンドの形成に関する詳細な調査を行った。まず、両極からのフッ化物イオン排出速度(FER: Fluoride Emission Rate)の測定と、OCV 保持試験後に電解質膜内部に形成された白金バンド位置の観察を行った結果、両極の FER の大小関係と白金バンドの膜厚方向の形成位置に相関が確認された。また、電解質膜内部の白金粒子電極表面を想定した電位分布モデル計算により、白金バンドの形成位置は、両極にそれぞれ供給するガス組成と電解質膜のガス透過性から計算される水素酸化反応(HOR: Hydrogen Oxidation Reaction)と酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)の混成電位が急激に変化する近傍に観測されることがわかった。また、白金イオンの輸送と反応を加味したモデル計算により、析出白金分布から電解質膜内部における白金イオンの有効拡散係数を見積もり、それを基に OCV 保持試験における白金バンドの形成状態の経時変化を予測した。結果、本条件においては試験開始後 10 時間程度で白金バンドが有意に形成される可能性が示唆された。

また、OCV 試験後における電解質膜の分子構造変化を調べるために、顕微ラマン分光法を用いて膜厚方向の劣化分布を調査した結果、白金バンドが形成された電解質膜においてはその近傍の電解質膜の分子構造が、他の領域に比べて顕著に劣化していたことが確認され、主に Nafion[®]膜の側鎖の分解に起因することが示唆された。更に、電解質膜に関連した白金バンド近傍における劣化現象として、カチオンなどの劣化を加速する不純物の輸送ではなく、 H_2O_2 やヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)などの生成反応が律速過程である可能性が示唆された。

本検討の結果、私は、MEA の OCV 保持試験において、電解質膜内部に形成される白金バンドは電解質膜の劣化加速因子の一つであるとの仮説を提唱した。

Nafion[®]電解質膜内部に形成される白金バンドの析出白金表面における現象解明を目的とした理論的解析を行った。具体的には、DFT 計算と UBI-QEP 法を組み合わせた解析手法を適用し、H_{UPD} や Nafion[®]の代替材料である TfOH が Pt (111)表面に吸着することにより、ORR の支配経路と律速過程、H₂O₂ の生成挙動へ及ぼす影響について調査した。まず、TfOH が吸着しないベアな Pt (111)表面を対象とした検討を行い、Pt (111)表面における H_{UPD} の被覆率(θ_{H_UPD})が 0 において、その表面に O₂ を吸着させた場合、O₂ の吸着エネルギー(Q_{O_2})は吸着サイトにより異なり、4 つの代表的な吸着サイト(bridge, fcc hollow, hcp hollow, on-top)の中では bridge サイトにおける Q_{O_2} が最大になることがわかった。 θ_{H_UPD} が 1 の場合、 Q_{O_2} は全般的に減少し吸着サイトによる差異が殆ど見られなかった。次に、素反応で構成した ORR 全体の反応経路をモデル化し、DFT 計算で求めた酸素原子、水素原子の吸着エネルギーから UBI-QEP 法により各素反応の見かけ上の活性化エネルギー(ΔE_{app})を見積もった。 θ_{H_UPD} が 0 の場合、活性化エネルギーの最小経路が支配経路と考えると、4 電子 ORR の支配経路は、OOH, H₂O₂, OH を経由し H₂O 生成に至り、第一番目の電荷移動過程に相当する O₂ と H から OOH が生成する反応の ΔE_{app} が支配経路の中で最大となることが示された。一方、 θ_{H_UPD} が 1 の場合、O-O 結合の解離反応に関する ΔE_{app} が著しく増大し、結果的に H₂O₂ の生成が促進されることが確認された。

次に、Nafion[®]電解質膜内部における析出白金粒子表面を想定し、TfOH が吸着した Pt (111)表面に吸着した場合の、ORR 支配経路や律速過程、H₂O₂ の生成挙動に及ぼす定性的影響を調査した。 θ_{H_UPD} が 0 の場合、bridge サイトにおける Q_{O_2} が同様に最大であったが、ベアな白金表面の場合に比べて Q_{O_2} は全般的に減少した。これは、TfOH が吸着した白金表面では、ベアな白金表面に比べてフェルミ準位や d-band center が低下したことに起因する。また、ベアな白金表面の場合と同じ ORR 支配経路となったが、最大の ΔE_{app} に相当する律速過程は OH と H から H₂O が生成する反応に変化し、律速過程の ΔE_{app} はベアな白金表面に比べて減少した。このことは、TfOH の吸着により白金表面の ORR 活性が向上する可能性を示唆しているが、同時に TfOH の吸着により O₂ の吸着サイトを阻害し、微視的に ORR に有効な白金表面積が低減する可能性が考えられる。また、上記のように律速過程が H₂O₂ 生成の後過程に変化し、かつ H₂O₂ 生成の前過程で最大の ΔE_{app} を示す OOH の生成反応についても ΔE_{app} が減少していることから、TfOH の吸着により H₂O₂ の生成も促進されると考えられる。一方、 θ_{H_UPD} が 1 のとき、ベアな白金表面の結果と同様に H₂O₂ の生成速度が著しく増大することがわかった。よって、H_{UPD} が白金表面を部分的に被覆している状況を想定しても、TfOH が表面に吸着した場合の方が、H₂O₂ の生成が促進されると推測される。

白金バンドを形成する白金表面においては、 θ_{H_UPD} は 0 と 1 の間にあると考えられ、また、析出白金は白金イオンを介して電解質膜内部に形成されることから、白金粒子表面の少なくとも一部は Nafion[®]の側鎖に被覆されていると推測される。従って、白金バンドにおいても上述の現象が生じ、H₂O₂ の生成が促進され、Nafion[®]電解質膜の劣化が加速すると考える。

RRDE を使用し、0.1 M の HClO₄ 水溶液において、白金ディスク電極を被覆する Nafion[®]フィル

ムが ORR 活性や H_2O_2 の生成に及ぼす影響を調査した。その結果、Nafion[®]フィルムで被覆された白金ディスク電極は、ベアな白金ディスク電極に比べて、白金表面積(ラフネスファクター)が小さく、更に Nafion[®]フィルムへの O_2 溶解度や拡散係数を考慮しても見かけ上の ORR 活性電流(i_k)が小さいことがわかった。また、0.1 V vs. RHE 以上において H_2O_2 の生成量が大きいことが明らかとなった。 i_k について Arrhenius プロットを得た結果、Nafion[®]フィルムで被覆された白金ディスク電極上の ORR は、ベアな白金ディスク電極上に比べて、見かけ上の活性化エネルギー(ΔE_a)と頻度因子が小さく、両方のシステムにおいて、温度上昇に伴い H_2O_2 の生成量は抑制されることが判明した。従って、見かけ上の ORR 活性や H_2O_2 の生成挙動は、Nafion[®]に含まれるスルホン酸基などの白金表面への特異吸着に影響を受けるものと考えられる。

この実験結果をより詳細に解析するために、異なる電解質材料(HClO_4 , TfOH)や電解質濃度(0.1, 1.0 M)を適用した対照実験を行った。その結果、1.0 M の TfOH 水溶液中において、 i_k や ΔE_a は低く頻度因子も低下し、 H_2O_2 の生成も促進されることがわかった。5 つのシステムにおけるラフネスファクターの温度依存性を調査した結果、高温化に伴い H_{UPD} の見かけ上の吸着電気量は小さくなることがわかった。これは、 H_{UPD} の白金表面への吸着が温度上昇に伴い弱くなるためであると考えられ、その結果、上述のように高温化するにつれて H_2O_2 の生成割合が減少するものと考えられる。また、1.0 M の TfOH 水溶液中において測定された i_k , ΔE_a , 頻度因子, および H_2O_2 の生成挙動は、Nafion[®]フィルムで被覆された白金ディスク電極を用いて測定されたものと、ほぼ同様の値や傾向を示した。

結果として、私は、このような見かけ上の ORR 活性や H_2O_2 の生成挙動に纏わる現象は、Nafion[®]や TfOH の白金表面への特異吸着に起因するものと考えられる。これらの特異吸着は白金表面への O_2 の吸着を阻害するため、実際の ORR に有効な白金表面積は、CV から求めたラフネスファクターに比べて小さくなり、それらの特異吸着により白金表面上の O_2 の被覆率に相当する頻度因子が小さくなる。また、そのため O-O 解離反応が生じやすい bridge サイトへの O_2 吸着の確率が下がり、結果として H_2O_2 の生成割合が増大すると考えられる。更に、3 章で実施した DFT 計算を適用して考察の結果、Nafion[®]や TfOH の白金表面への特異吸着により白金表面のフェルミ準位や d-band center が低下し、その結果 ΔE_a が減少する可能性が示された。

このような現象は白金バンドにおける析出白金表面においても該当すると考えられ、白金バンドにおいて H_2O_2 の生成が進行しやすく電解質膜の劣化が加速するといった仮説を支持する。

以上を総括し、私は、MEA の OCV 保持試験において、電解質膜内部に形成される白金バンドは電解質膜の劣化加速因子の一つであると結論付ける。

劣化抑制策の創出のためには、白金バンドが形成されにくく化学的耐久性に優れた新規電解質膜の開発が重要である。また、電解質膜の劣化の起点となる H_2O_2 の生成を抑制する触媒や触媒層の開発が不可欠である。電解質膜の開発については、ラジカルクエンチャー機能材料の添加や補強・架橋技術開発により着実に進展している。一方、 H_2O_2 の生成量を減らすには、ORR 到有

効に寄与する白金表面積を増大させることが重要となる。電解質の吸着により O_2 の吸着が阻害され ORR の有効白金表面積が低下し H_2O_2 の生成も促進されることから、有効表面積を増大させるには電解質材料の白金表面への吸着エネルギーを O_2 のそれよりも小さくすることが重要な設計指針となる。これらの一次制御因子としては、白金表面の原子構造、電解質の分子構造などが挙げられ、それにより電解質の酸解離状態や含水状態などを制御する方策が考えられる。

5.2 今後の展望

開回路電圧(OCV)保持試験における電解質膜の劣化解析 (第2章)

自動車のアイドリングを模擬した MEA の開回路電圧(OCV: Open Circuit Voltage)保持試験においても、電位サイクル試験と同様に、カソード触媒層で溶出した白金イオンが電解質膜内部に輸送され白金バンドが形成されることが確認された。これが電解質膜の劣化加速因子の1つであると考えられる。一方、上述のように、例えばラジカルクエンチャー機能材料の添加や補強・架橋技術など、化学メーカーを中心とした電解質膜材料開発の進展により、近年、電解質膜の化学耐久性は著しく向上している。そのため、過酸化水素(H_2O_2)やラジカルに起因する電解質膜の化学劣化は依然と比べて抑制され、白金バンドが電解質膜の劣化に及ぼす影響は小さくなってきたと推測される。しかしながら、孔があくなどの致命的な劣化は抑制され電解質膜の機能そのものは長時間にわたり維持されるものの、OCV の初期段階において電解質膜の分解生成物により触媒が被毒し、I-V 性能が顕著に低下する現象が報告されている。また、PEFC スタックの高電流密度化を推進する上で、電解質膜のオーム損失低減や水輸送性の向上を図るために電解質膜の薄化が進むと思われるが、それに伴い反応ガスのクロスオーバー促進により電解質膜の劣化が加速すると想定される。そのような背景からも、今後、電解質膜材料の更なる耐久性向上が望まれる。

また、白金バンドの形成メカニズムに関連し、巨視的および微視的な観点で電解質膜内部の物質輸送性や反応については、まだまだ未解明な現象が多い。例えば、クロスオーバー現象に纏わる電解質膜内部の反応ガス輸送機構、水やイオンの輸送機構、電解質膜内部におけるイオンと反応ガスとの反応、白金バンドを形成する析出白金表面近傍の反応・物質輸送機構などが挙げられる。電解質膜内部の反応ガス輸送は、一般的に、電解質膜の疎水性フルオロカーボン構造の隙間に形成される空間を縫うように輸送される経路と、親水基の近傍に形成される水クラスター内に溶解し該クラスター間を輸送させる経路があると考えられる。また、触媒や金属セパレータなどが溶解したイオンは、電解質膜の上記親水領域を選択的に輸送されるといわれているが、上記の反応ガス(例えば水素)とカチオン(例えば Pt^{2+})が遭遇した場合にカチオンの還元反応が起こると考えられるものの、微視的にどの領域で反応が起こるのか、またどの距離まで接近したら反応が起こるのかなどの詳細な機構は解明されていない。実際、本検討においては上記の反応・輸送現象をマクロに取り扱っているため、電解質膜内部における白金イオン還元反応の速度定数をフィッティングパラメータとしているが、計算で得られたこの速度定数は上記の微視的な影響も含まれた見かけ上の値であると考えられる。更に、析出白金粒子1つを取り上げてその近傍の反応・輸送現象を考慮してみると、微視的に見れば白金粒子表面の一部では HOR が、他の一部では ORR がそれぞ

れ起きていると考えられる。従って、白金粒子内部において局所的に HOR と ORR が同時に起こるいわゆる局部電池状態が生じていると考えられ、白金粒子表面を沿うようにプロトンが電解質中を輸送されていると考えられる。また、このときの水素、酸素の微視的な反応ガス輸送現象は複雑である。

更に、白金バンドにおいて電解質膜の劣化の起点となる H_2O_2 が生成されると考えられるが、実際の劣化現象に直接的に関与している物質はラジカル ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) であると言われている。今後、電解質膜内部で H_2O_2 を測定する新規手法開発や、電子スピン共鳴 (ESR: Electron Spin Resonance) によるラジカル検出に関する更なる検討などが期待される。

一方、今回の OCV 保持試験においては、電解質膜の劣化現象に焦点をあてて議論を進めてきたが、他の劣化現象として上述のように白金溶出も存在する。一般的には、電位サイクル試験や負荷サイクル試験など電位の変動が生じた場合に白金の溶出現象 (溶解および輸送) が促進されるが、OCV 保持試験においても同様に観測されている。白金の溶出現象の解明は自動車用 MEA の開発において不可欠であるが、電位変動など非定常な現象の理解は難しいため、OCV 保持 (あるいは定電位保持) など概ね定常に近い簡素化した状態で、白金の溶解現象や表面状態を解析するなどの研究課題は興味深い。また、本検討では電解質膜内部の白金イオンの拡散現象について議論を展開してきたが、同様の現象がカソード触媒層内部についても起こると考えられる。こちらも本質的に重要な劣化現象である。この場合、白金イオンはアイオノマーに吸着する液水を介して輸送されると考えられ少々複雑になる。また、白金イオンの輸送は電解質膜内部で想定した拡散現象のみならず、電気二重層に形成される電位の影響も受ける。このあたりの連成現象の解明は、FCV の本格普及に向けた白金使用量低減という主要課題の克服に貢献するであろう。

白金表面における酸素還元反応 (ORR) の理論的解析 (第 3 章)

今回の研究では、MEA の電解質膜内部白金バンド表面における現象を想定し、第一段階としてベアな Pt (111) 表面における ORR の反応経路を調査し、その後 H_{UPD} や TfOH の吸着に伴う ORR の律速過程や H_2O_2 の生成挙動の変化に焦点をあてて解析を実施した。これらの検討は、固体表面と気相の界面において生じる構造や現象の一部をモデル化し、DFT と UBI-QEP 法により解析したものである。実際に白金表面で起こる ORR は、いわゆる三相界面 (固相、液相、気相) にて生じる電気化学反応であるため、考慮できていない事象が存在する。具体的には、三相界面構造や電極電位の影響を考慮できていないという点であり、これらを考慮したモデルが今後の課題である。

三相界面を考慮する上では、水分子やヒドロニウムイオン (H_3O^+) の導入が不可欠である。今回の検討では、現象の複雑化を回避するために、 TfOH を白金表面の一部に被覆させ残りのベアな白金表面に酸素分子を吸着させて解析を行った。従って、ユニットセルの X-Y 方向のサイズが一般的なものに比べて大きく、一層あたりの白金原子は 16 個 (4×4) である。水分子等を取り扱い三相界面を模擬する場合、まずはユニットセルの X-Y 方向を小さくし (例えば一層あたりの白金原子数が 2×2 程度)、更に複数の水分子等の導入にあたり構造緩和を許す物質の数が増すため、今

回のように吸着エネルギーを精度よく求めるための DFT 計算条件ではなく、第一原理分子動力学の適用が望まれる。この場合、UBI-QEP 法は基底状態における解析に適用されるため、ORR 全体の反応経路を検討することが難しくなる。例えば、今回の検討で行ったように別の手法や情報により ORR 全体の反応経路や反応中間体の形態を仮定し、そのような反応中間体を吸着させた状態から動的計算を行うことで上記反応経路の検証を行うなど、新たなアプローチが求められる。

また、電極電位が吸着状態や輸送現象に及ぼす影響についても、三相界面とセットで取り扱うことが望ましい。これは、電気二重層において形成される電場が各種反応物質や反応中間体に及ぼす影響を検討する上で最も影響を受けると考えられる物質は、プロトンやラジカルなど電荷を帯びている(または偏りを有する)ものであると推測されるためである。更に、このような検討を行う場合、電位の影響をどのように DFT 計算に反映させるかが課題である。今回使用した DFT 計算の汎用ソフトである VASP は、電位の影響をデフォルトで設定できず、系内に電荷の偏りを意図的に設ける構造を仮定するなど電位の影響を投入するには工夫が必要である。第 3 章の参考文献にも示したように、例えば東大・杉野先生らが開発した有効遮蔽体法 (ESM: Effective Screening Medium) などの適用も有効な手法の一つである。また、単に電位(電場)の影響のみならず、標準水素電極 (SHE: Standard Hydrogen Electrode) などの基準電極との相対電位も調査することで、ORR の過電圧を見積もることができ、ORR における反応速度(電流)との関連性をより詳細に考察できると考えられる。更に、定常では電極電位を一定として ORR の過電圧、すなわち電流を制御することが多く、その際、ORR を構成する素反応も同じ電位で進行することを考慮する必要がある。つまり、ある電極電位に保持した状態において、その電位に対して各素反応の平衡電位からのずれ(分極)がそれぞれの素反応の速度(活性化エネルギー)を決定するとみなした解析が求められる。この点において、UBI-QEP 法は触媒表面の化学反応を取り扱っており、想定した反応中間体ごとに電極電位(フェルミ準位)が異なる状態で反応速度論が展開されるため、電気化学的な素反応を正確に評価できていない可能性がある。UBI-QEP 法は、DFT 計算により得られた平衡状態の結果をマクロな化学反応の速度論に簡便に展開できる点で有用であるが、今後、同様の展開を行うための別の解析手法を講ずることも必要であると考えられる。

更に、今回の検討では ORR により生成される H_2O や H_2O_2 について焦点を当てその生成過程を含めて解析したが、反応中間体であるラジカル(OH, OOH など)の影響を詳細に検討することも今後の課題である。これらの物質が電解質膜内部に拡散することでも電解質膜の劣化が加速されると考えられるためである。この場合、ラジカル生成以降の過程の反応速度が重要因子となるため、それぞれの素反応においてより精度の高い速度論の展開が必要となる。そのためには、上記のように電位の影響を加味した活性化エネルギーの議論が重要となってくる。

加えて、白金使用量低減に向けた反応や物質輸送に関連する微視的な見識を得るために、このような計算科学的手法は今後も発展が期待されるが、同時に実験的な検証技術開発も求められる。今回は DFT 計算の検証として RRDE を適用したが、X 線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、ラマン分光法、フーリエ変換赤外分光法(FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)など、表面吸着現象や振動現象に関連したキャラクタリゼーションは、DFT

計算で取り扱える固有の現象や構造に比較的対応しやすいため、有効な検証ツールとなりえる。本質的かつ合理的に新規材料開発や基礎現象解明を進める上では、このように理論解析と実験解析をうまく融合するようなスキームを構築することが、今後益々重要となってくるであろう。

白金表面における酸素還元反応(ORR)の実験的解析 (第4章)

現在、PEFC 用新規電極触媒の開発を中心に、(R)RDE は大学、企業を問わず幅広く使用されている。実用的な側面から、白金担持カーボンや酸化物触媒などをグラッシーカーボンディスク電極上に分散固定し、ORR などの諸特性を取得しているケースが多くみられる。ORR 測定の解析手法として、今回の検討では Nernst の拡散層モデルをベースに拡散補正した活性化支配電流を適用した。この手法は簡便であるため、同一の電極を用いて多くの条件で実験を行い比較評価する場合や実用的なスクリーニングをする場合は有用であるが、活性化支配電流の抽出精度や厳密性の観点では Koutecky-Levich 式を適用した解析手法の方が望ましい。

PEFC の白金使用量を低減するためには、ORR 活性の向上が必要不可欠であり、(R)RDE を用いた上記の検討事例は今後も大いに活性化されるべきである。一方で、基礎的な視点に立つと、実用的な触媒材料が微粒子状の形態であること、それらの隙間に形成される細孔やバインダーとして使用するアイオノマーなど、構造因子が現象を複雑化している懸念もある。従って、ORR 比活性など白金表面固有の物性を測定しその発現機構と向上策を検討する場合や、電解質成分(特にアニオン)や Nafion[®]アイオノマーなどの影響を抽出したい場合などの基礎検討においては、今回の研究のように白金平板電極を適用することが望ましい。実際の MEA の触媒層では、白金はアイオノマーに被覆されているため、三相界面近傍には Nafion[®]を構成する分子が存在する。よって今回実施した研究は、触媒層の微細構造が ORR 特性に及ぼす影響を考察する上でも大いに役立つ。今後は、白金ディスク電極を覆うアイオノマーの EW や分子構造、厚さを変えた場合など、更なる検討が期待される。

一方、本検討においては多結晶の白金ディスク電極を使用した方が、より基礎的な現象の解明や DFT 計算の検証といった位置づけでは、白金単結晶電極を用いる方が適当である。しかしながら、白金単結晶は簡単に不純物を吸着するため、これらの検討には不純物の混入を防ぐための環境や設備、プロセスに関するノウハウなどが不可欠であるため容易ではない。現在、水素・燃料電池に関する NEDO プロジェクトで推進されているように、今後は、(R)RDE などの溶液系における代表的な電気化学測定において、測定プロトコルに加えて洗浄プロセスの標準化も必要となってくるであろう。

謝辞

本研究を進めるにあたり、岡崎健教授には、技術的なご指摘のみならず研究者・技術者として持つべき思想や志など幅広くご指導いただき、多くの感銘を受けました。伏信一慶准教授には、技術的なことから事務的なことまで何でも相談させていただき、いつも適切なご助言や温かいお言葉を賜り大変励まされました。心より感謝の意を表します。本論文を審査していただいた平井秀一郎教授、西方篤准教授、津島将司准教授、ゼミや研究室のイベントで多くの話題やアドバイスをいただいた野崎洋准教授、渡部弘達助教、畠山友行助教(現・富山県立大)には、深く感謝の意を表します。

同志社大学の稲葉稔教授には、本研究に関して多くのご指摘、ご助言をいただきました。今年度の初めまで応用化学専攻・脇原研に所属され、現在は名古屋工業大学に属される中山将伸准教授には、DFT 計算の解析法について親切にご指導いただきました。ここに、深く感謝の意を表します。秘書の田嶋さん、柏原さん、吉田さん、野原さんとは、色々と気軽にお話させていただき、大変癒されました。ありがとうございます。

既卒の市屋卓氏は、本研究の前任者ということもあり、在学中のみならず卒業後も度々技術的な相談に乗っていただきました。M2 の山田健太郎氏には、同じ DFT 計算の課題に携わることから色々と支援をいただきました。M1 の松田秀俊氏には、実験準備に関する多くのサポートをいただきました。深く感謝いたします。また、素晴らしい環境を共有させていただいた他のエネ事研究室の皆さまにも、厚く御礼申し上げます。

会社での業務と大学での研究を両立するにあたり、日産自動車(株)総合研究所燃料電池研究所・飯山明裕室長には、いつも温かいご指導やご支援をいただきました。篠原和彦主管研究員には、このような素晴らしい研究機会を与えていただき、結果的に岡崎教授から DFT 計算というチャレンジな課題をいただき成長することができました。心より感謝の意を表します。直属の上司であった山本伸司主任研究員、山口浩一主任研究員、金坂浩行主任研究員には、大学での研究遂行にあたり、多くのご配慮やご支援をいただきました。ここに、深く感謝の意を表します。

菅原生豊主任研究員、桑田茂昌氏、永原良樹氏には、RRDE に関する様々なご助言、ご支援をいただきました。須賀創平氏には、電解質膜の劣化実験について多くのサポートをいただきました。心より感謝いたします。また、私が大学での研究活動を進めるにあたり、同じ触媒層開発グループのメンバー各位には、日頃から沢山のサポートをいただき、厚く御礼申し上げます。

最後に、会社と大学の両立で忙しい時間を過ごす中、毎日温かく応援してくれた家族に深く感謝いたします。

平成 22 年 2 月

大間 敦史