



Title	燃料電池用電極触媒の高活性化に関する研究
Author(s)	小野寺, 大剛
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34413
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

燃料電池用電極触媒の高活性化に関する研究

小野寺 大剛

2013 年 11 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章	序論	4
1. 1	燃料電池	4
1. 1. 1	燃料電池の原理	4
1. 1. 2	燃料電池の種類	5
1. 2	直接メタノール型燃料電池 (DMFC)	7
1. 3	DMFC 用電極触媒	8
1. 3. 1	燃料極触媒	8
1. 3. 2	空気極触媒	9
1. 4	本研究の目的	11
1. 5	本論文の構成	12
	参考文献	21
第 2 章	キレート剤添加による PtRu 合金粒子の合成とその電気化学特性	23
2. 1	緒言	23
2. 1. 1	PtRu 触媒の課題	23
2. 1. 2	PtRu 組成とメタノール酸化活性	24
2. 1. 3	PtRu 触媒粒子の微粒子化	24
2. 1. 4	PtRu 触媒の高活性化に向けた試み	25
2. 2	実験方法	26
2. 2. 1	PtRu 触媒の合成	26

2. 2. 2	PtRu 触媒の物性評価	26
2. 2. 3	PtRu 触媒の電気化学特性評価	27
2. 3	結果と考察	29
2. 3. 1	PtRu 前駆体に対するキレート剤添加効果	29
2. 3. 2	PtRu 合金化度の向上と表面組成の適正化	30
2. 3. 3	PtRu 合金粒子の微細化	31
2. 3. 4	PtRu 触媒のメタノール酸化活性と耐久性	32
2. 4	結言	33
	参考文献	46
第 3 章	カーボン担体の適用による窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性向上	48
3. 1	緒言	48
3. 1. 1	カーボン材料	48
3. 1. 2	カーボン材料を用いた触媒	48
3. 1. 3	燃料電池電極触媒用カーボン材料	48
3. 2	実験方法	50
3. 2. 1	窒素ドーパカーボン触媒の合成	50
3. 2. 2	窒素ドーパカーボン触媒の物性評価	50
3. 2. 3	窒素ドーパカーボン触媒の電気化学特性評価	51
3. 3	結果と考察	52
3. 3. 1	窒素ドーパカーボン触媒の物性評価結果	52
3. 3. 2	カーボン担体添加による窒素ドーパカーボン触媒の分散性向上	53
3. 3. 3	窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性に対する担体添加効果	53
3. 4	結言	55

参考文献	62
第4章 窒素ドーピングカーボン触媒合成過程における熱分解挙動と酸素還元活性向上の関係 ..	63
4. 1 緒言	63
4. 2 実験方法	65
4. 2. 1 窒素ドーピングカーボン触媒前駆体および触媒の調製	65
4. 2. 2 窒素ドーピングカーボン触媒前駆体の熱分解挙動の評価	65
4. 2. 3 窒素ドーピングカーボン触媒の物性および酸素還元活性評価	66
4. 3 結果と考察	68
4. 3. 1 窒素ドーピングカーボン触媒前駆体の熱分解挙動	68
4. 3. 2 窒素ドーピングカーボン触媒前駆体の結晶構造変化	69
4. 3. 3 窒素ドーピングカーボン触媒の物性評価	70
4. 3. 4 窒素ドーピングカーボン触媒の酸素還元活性と熱分解挙動の関係	70
4. 4 結言	72
参考文献	86
第5章 総括	87
謝辞	91
研究業績	92
1 本論文に関する研究業績	92
2 その他の研究業績	94

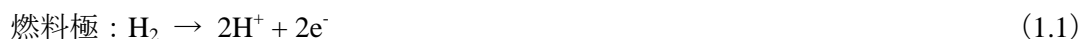
第1章 序論

1. 1 燃料電池

1. 1. 1 燃料電池の原理

燃料電池はそのエネルギー効率の高さから理想的な発電装置として古くから注目され、研究開発が進められている。近年のエネルギー消費量の増大に伴い、石油資源の枯渇、さらには環境汚染が世界的な問題となっている中で、エネルギー効率が高く、低公害である燃料電池が新たなエネルギー供給システムのひとつとして期待されている。

燃料電池は、イオンを通す電解質を挟んで燃料極と酸化剤極を配置し、それぞれ燃料極には水素やメタノールなどの燃料、酸化剤極には空気を供給する構造をもっている [1-3]。固体高分子形燃料電池 (PEFC; Polymer Electrolyte fuel Cell) を例にすると、燃料として水素と酸化剤として酸素を用いた場合、式 (1.1)、(1.2) および (1.3) の電気化学反応が進行する。



このように、燃料電池は化学反応で生じるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であり、一般的な電池と同じである。一方で、燃料を連続的に供給することによって、電気エネルギーを持続的に取り出せる点においては発電機と考えることができる。現在最も普及している発電機のひとつである火力発電では、燃料の燃焼による熱エネルギーをボイラーに与え、その熱によって生じる蒸気でタービンを回転させることにより電気エネルギーを取り出している。このような熱エネルギーから力学的な仕事を取り出すシステムを熱機関と言い、この熱機関の最大効率 ε はカルノーの定理によって与えられ、高熱源の温度を T_H と低熱源の温度を T_L とすると、(1.4) 式のように示される。

$$\varepsilon = T_H - T_L / T_H = 1 - T_L / T_H \quad (\text{カルノーの定理}) \quad (1.4)$$

(1.4) 式より、熱機関の効率は高熱源温度 T_H と低熱源温度 T_L の比によって決まり作業物質 (例えば空気) によらない。したがって、高熱源温度 T_H をより高く、低熱源温度 T_L をより低くすることにより効率を向上させることができ、現状の火力発電の熱効率は、ガスタービン、高中圧蒸気タービン、低圧蒸気タービンを連結させたコンバインド発電を含めると 50 % 前後である。

一方で、燃料電池は燃焼エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、カルノーの定理の制約を受けず、燃焼エネルギーのうちエントロピーのみを差し引いた分を仕事として取り出すことができる。燃料に水素ガスを用いる PEFC の 25 °C における理論熱効率 ε は以下の (1.5) 式、(1.6)

式および (1.7) 式によって示され、83 %となる。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.5)$$

$$\Delta G = H^{\text{H}_2\text{O(l)}} - T(S^{\text{H}_2\text{O(l)}} - S^{\text{H}_2} - 1/2 S^{\text{O}_2}) \quad (1.6)$$

$$\varepsilon = \Delta G / \Delta H \quad (1.7)$$

ここで、 ΔG はギブズの自由エネルギー変化、 ΔH はエンタルピー変化、 T は温度、 ΔS はエントロピー変化である。なお、25 °C、1 atm のときの各物理化学変量を、 ΔG 、 S 、 H および ΔH とした。反応のエンタルピー変化 ΔH に対してエネルギーに変換できるのは理論的に式 (1.5) のエントロピー項を除いた ΔG のみであるので、理論熱効率 ε は (1.7) 式で示される。また、ギブズの自由エネルギー変化 ΔG から算出される燃料電池の理論的な標準起電力 E° は、(1.8) 式で与えられる。

$$E^\circ = \Delta G / nF \quad (1.8)$$

ここで、 n は反応電子数、 F はファラデー定数であり、PEFC の場合には、反応電子数 $n=2$ であるので、標準起電力 E° は 1.23 V となる。

しかしながら、実際の電池では様々な要因によって過電圧がかかるため、実際の電池電圧は理論電圧 1.23 V よりも低くなる。電池電圧を下げる要因となる過電圧は以下の 3 つに分類される。

- ① 活性化過電圧 η_a : 電極触媒の表面積や触媒活性が低いことにより発生する反応抵抗
- ② 濃度過電圧 η_c : 反応場における反応物質の濃度が低いことにより発生する反応抵抗
- ③ 抵抗過電圧 η_r : 電池内部における H^+ や電子の輸送に伴い発生する導電抵抗

したがって、実際の発電時における電池電圧 E は (1.9) 式で表される。

$$E = E^\circ - (\eta_a + \eta_c + \eta_r) \quad (1.9)$$

1. 1. 2 燃料電池の種類

燃料電池は、燃料と酸素から電気化学反応によって発電するシステムであるが、使用する燃料や電解質の種類によって分類される [1-3]。Table 1.1 に燃料電池の種類と特徴を示す。

アルカリ形燃料電池 (AFC; Alkaline Fuel Cell) は、アルカリ性の溶媒を電解質に用い、PEFC の H^+ の代わりに OH^- を導電させる。AFC は、室温から 150 °C と比較的低い温度で作動し、Pt よりも安価な Fe や Co、さらに Ag などを電極触媒に用いることができることが大きな特長である。しかしながら、酸化剤に空気を用いた場合、電解質に用いている水酸化カリウム水溶液が空気に含まれる二酸化炭素によって炭酸塩を生成してするため、二酸化炭素を含まない燃料や酸化剤が必要であり、このことが AFC の普及の妨げとなっている。しかしながら、この二酸化炭素の課題さえ克服すれば、比較的安価な材料で構成できる AFC は普及拡大の可能性を秘めているため近年活発に研究が行われている。

リン酸形燃料電池(PAFC; Phosphoric Acid Fuel Cell) は、種々の燃料電池の中でも研究開発が最も

進んでいる燃料電池のひとつであり、民生用として実用化されている。電解質として SiC などに含浸させた濃リン酸を用い、 H^+ を導電させる。200 °C前後で作動し、この廃熱を利用できる工場やレストラン、病院などで 50~200 kW クラスの実証試験が行われ、耐久性 4 万時間の目標値も達成されている。現在は、汚水処理場やビール工場で生成されるメタンを改質して発電するシステムとしても導入されている。

熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC; Molten Carbonate Fuel Cell) は、炭酸リチウム炭酸カリウム混合熔融塩を電解質に用い、炭酸イオン CO_3^{2-} を導電させる。600 から 700 °Cで作動し、火力発電の代替として高効率のメガワット級発電システムとして実証試験が行われている。MCFC は日本の他、ドイツでも 300 kW 級発電システムの実証試験が行われており、高温であることから白金のような高価な触媒が不要で排熱も利用できることから研究が進められている。しかし、酸化剤極側から Ni が溶出するといった課題もあり、日本ではあまり盛んに研究はおこなわれていない。

固体酸化物形燃料電池 (SOFC; Solid Oxide Fuel Cell) は、電解質にジルコニア、イットリアなどの固体酸化物を用い、1000 °C前後の高温で作動する。理論的には最も高い総合効率が期待されており、天然ガスのような炭化水素燃料を燃料電池内部で改質して水素を取り出すことも可能で、装置の簡略化によるコスト低減もねらうことができる。しかしながら、高温作動のため要求される材料特性は厳しく、また反応ガスの漏洩に対するシール性の向上などまだまだ課題は多いが、家庭用燃料電池として販売が開始されている。

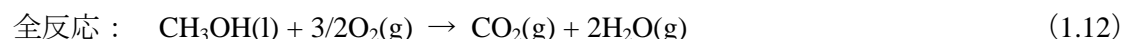
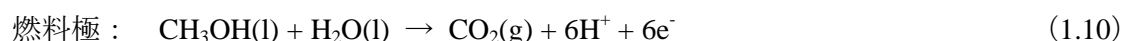
固体高分子形燃料電池は、燃料に水素を用いる PEFC と燃料にメタノールを用いる直接メタノール型燃料電池 (DMFC; Direct Methanol Fuel Cell) に分類される。PEFC と DMFC にはプロトン (H^+) 導電性の高分子膜が電解質に用いられ、室温~90 °C前後で作動させる。PEFC は、低温で作動するため起動停止が容易で高い出力密度を得られることから、小型化および軽量化が可能なことが大きな特徴である。このような特徴から、自動車用や家庭向け定置用の電源として開発が進められている。DMFC の特徴も基本的には PEFC と同様であるが、燃料が液体で取り扱いが容易であることおよび燃料の改質器が不要なことからシステムの単純化、小型化が容易となり、パソコンや音楽プレイヤーなどの携帯機器や可搬型電源用として開発が進められている。しかし、燃料極でのメタノール酸化反応の過電圧が大きいことやメタノールが空気極へ浸透するメタノールクロスオーバー現象により空気極の電位が低下し、電池電圧が低下する課題がある。さらに、現在、一般的に DMFC の電極触媒として用いられている Pt は希少な貴金属であり、その地金価格は約 5000 円/g (2013 年 4 月現在) と非常に高価なことが問題である。Fig. 1-1 に、自動車用 PEFC の燃料電池スタックの部材コスト比率を示す [4]。Pt 触媒を含む電極コストが全体の約 6 割を占めており、自動車用 PEFC の低コスト化の大きな障害となっている。このように PEFC や DMFC の電極触媒には高価な Pt および Pt 合金が用いられており、これら燃料電池の普及に向けては、前記課題を解決するとともに Pt 使用量の低減による低コスト化が求められている。

DMFC は、前述のように多くの課題があるが、燃料に用いるメタノール濃度が 30 %以上の水溶液を用いれば、現在、モバイル機器で使用されているリチウムイオン二次電池 (LIB) を凌ぐエネルギー密度を持ち [5]、燃料を供給し続けることで LIB のような充電が不要となることから、次世代のクリーンエネルギーデバイスとして望まれており、活発に研究開発が進められている。

1. 2 直接メタノール型燃料電池 (DMFC)

燃料となるメタノールを燃料極に直接供給する DMFC の作動原理を Fig. 1-2 に示す。DMFC は、燃料極と酸化剤極（以後、空気極）を隔てる形で固体高分子電解質膜が中央に配置した膜電極接合体（MEA; Membrane Electrode Assembly）を基本構造とする。燃料極および空気極にはそれぞれの電極での化学反応を促進させるための電極触媒が配置されている。また、固体高分子電解質膜にはプロトン（ H^+ ）を伝導する材料が用いられており、Fig. 1-3 に示すように一般的にパーフルオロスルホン酸をはじめとするスルホン酸基を有する固体高分子材料が使われている [6]。

DMFC の燃料極にメタノールが供給されると、式 (1.10) に示したメタノールの酸化反応が進行する。また、空気極では空気を供給することにより、式 (1.11) に示した酸素の還元反応が進行する。



燃料極でメタノールの酸化によって生じた電子は外部回路を通過して空気極に移動し、プロトンは固体高分子電解質膜を通過して空気極側へ運ばれ、空気極にて酸素と反応して水を生成する。燃料極と空気極を合わせた全反応は式 (1.12) となり、メタノールと酸素から二酸化炭素と水が生成する。前述のように、燃料電池は外部から燃料と酸化剤を供給し続けられれば持続的に電気エネルギーを取り出すことが可能であり、DMFC の場合、燃料極にメタノール、酸化剤極に空気を供給し続けることで発電を継続することができる。

DMFC の標準起電力 E° は、式 (1.8) から 1.20 V となる。しかしながら、前述のように発電を進行させるにあたり様々な過電圧が生じることで実際の DMFC の電圧は 1.20 V よりも小さくなる (Fig. 1-4) [1]。特に、DMFC は他の燃料電池に比べ作動温度が低いことから過電圧が非常に大きい。同じ低温作動型の PEFC では燃料極の水素酸化反応はほぼ過電圧なく進行することから空気極の酸素還元反応過電圧が重要な研究課題であるが、DMFC においては燃料極のメタノール酸化反応過電圧も空気極と同様に解決すべき大きな課題である。このような過電圧による電圧損失を低減させるためには、燃料極、空気極の両極で高活性な電極触媒を開発する必要がある、具体的には過電圧の小さい電位領域で高い電流密度を得られる電極触媒が望まれている。さらに、コストの観点からは、Pt 使用量を低減しつつ、触媒重量あたりの電流密度が高いことが必要となる。したがって、DMFC では、電極中の Pt 使用量を低減しつつ、過電圧の小さい領域で高い電流密度を得ることが重要となる。

1. 3 DMFC 用電極触媒

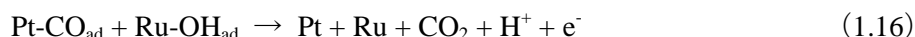
1. 3. 1 燃料極触媒

DMFC の普及拡大には、燃料極と空気極に用いる高活性な電極触媒の開発が重要な課題である。燃料電池の電極触媒に求められる一般的な条件としては、①目的の反応に対する触媒活性および選択性が高い、②電気伝導性がある、③腐食しにくい、④被毒されにくい、⑤安価である、といったものがあげられる。DMFC では、現状、燃料極と空気極とも Pt を基本とした電極触媒が使われており、①から⑤の条件を満たすために様々な検討が行われている。特に DMFC の燃料極で起こるメタノール酸化反応では、その酸化反応過程で CO が生成し、Pt 表面を被毒することで触媒活性が大きく低下することが大きな問題である [7]。

そこで、Pt に Mo、Ru、Sn 等の異種元素を第 2 元素として添加すると、Pt の触媒活性が向上することが知られており、特に、Ru を第 2 元素に用いた PtRu 触媒は最も高い触媒活性を示すことから広く用いられている [8, 9]。Pt 表面におけるメタノール酸化の場合、Pt 表面にメタノールが吸着するとすぐに式 (1-13) のように連続した脱水素酸化反応が起こり、この CO が Pt 表面に化学吸着して被毒を生じる。吸着した CO (CO_{ad}) の酸化反応 (1-14) が遅いため、Pt 表面を CO が覆い、 CO_{ad} を水で酸化する反応 (1.14) の進行が遅くなると考えられている [10, 11]。



一方、Ru を Pt へ添加することで CO_{ad} の酸化脱離が容易になり、式(1.14)が進行しやすくなる [12]。この Ru 添加による CO_{ad} の酸化促進機構は、bi-functional mechanism と呼ばれており、PtRu 粒子表面に存在する Ru 上に水が化学吸着し (1.15)、Ru-OH_{ad} が Pt 上の CO_{ad} の酸化脱離を促進させる反応 (1.16) を起こすと考えられている [11]。



式 (1.16) の反応から、PtRu 触媒では Fig. 1-5 に示したように、Pt と Ru 原子が十分混合した表面構造が PtRu の触媒活性と耐久性の向上に重要であることが示唆される。DMFC の燃料極では、メタノールの拡散は PEFC の水素に比べ非常に遅いこと、および メタノール酸化反応の過電圧が大きいことから、より多くの PtRu 触媒が必要となる。低コスト化の観点から、Pt を用いないメタノール酸化用の非 Pt 触媒の研究も数は少ないものの行われており、 W_2C [13]、 $(\text{W},\text{Mo})\text{C}$ [14]などが報告されているが、電流密度が PtRu 触媒に比べ、3 桁ほど低く PtRu 触媒には遠く及ばない。このようなことから、現状、実用触媒には PtRu 触媒が用いられており、Pt 使用量の削減の観点から、PtRu 触媒の高活性化が必要となっている。

1. 3. 2 空気極触媒

◆Pt 系触媒

空気極における酸素還元反応に対する触媒活性は、単独では Pt が最も高い。この Pt に Fe、Co、Niなどを添加すると触媒活性が大幅に向上する [15]。PtFe の 2 元系触媒では、その表面近傍にある Fe は溶出して最表面層は Pt になるが、下地に残った Fe が表面の Pt の電子状態に影響し、単独の Pt よりも高い触媒活性を持った表面を形成すると言われている [15, 16]。この合金化による触媒活性向上の要因としては、主に Pt の *d* 軌道の電子空孔密度の変化や Pt-Pt 原子間距離の変化などと考えられている [17, 18]。Pt および Pt 合金触媒の *d* 軌道の電子空孔密度と触媒活性の間にはいわゆる「火山型」の関係がある [17]。つまり、酸素還元反応がすばやく進行するためには、Pt-酸素結合の強度が適度であることが望ましく、結合が強すぎると酸素が脱離せず酸素還元反応が停滞し、逆に弱すぎても Pt 表面に酸素が吸着し難く酸素還元反応はスムーズに進行しない。Pt 上における酸素還元反応をよりスムーズに行うためには、Pt よりも *d* 電子数の少ない金属を第 2 元素として添加することで適度に *d* 電子空孔密度を上げ、酸素分子からの電子を受け入れ、さらに酸素分子の反結合性軌道に *d* 電子が逆供与する酸素還元反応に適した構造をつくりあげることが重要である。Pt は酸素還元反応に対する触媒活性が高く、合金化することによりさらに触媒活性が向上する非常に優れた触媒金属であるといえる。しかしながら、Pt はメタノール酸化に対しても触媒活性を持ち、MEA に組み込んだ際、燃料極から固体高分子電解質膜を通過して空気極に浸透してきたメタノール（メタノールクロスオーバー）と反応し、電池電圧を低下させる問題がある。このことから、メタノール酸化反応に触媒活性を持たない酸素還元反応の選択性の高い空気極の電極触媒の開発が望まれる。

◆非 Pt 系触媒

前述のように、空気極ではメタノール酸化反応に触媒活性を持たず、かつ安価な触媒の開発が必要となる。メタノール酸化反応に対して不活性な酸素還元用の電極触媒の開発に関しては、例えば Pt に Pd を合金化させた PtPd 触媒 [19-21] や Rh や Ru に S や Se を混合した RhS [22]、RuSe [22] が検討されてきた。しかしながら、いずれの触媒も貴金属を用いていることから低コスト化は難しい。低コスト化の観点からは、非貴金属、非 Pt 系の電極触媒が望ましい。空気極の非 Pt 系触媒の研究は古くから行われており、1964 年、コバルトフタロシアニン錯体が酸素還元反応に対する触媒活性を有することが Jasinski によって報告された [23]。1977 年には Bagotzky らが活性炭に担持したコバルトのフタロシアニン、ポルフィリン錯体を熱処理することによりその触媒活性と電気化学的な安定性を向上させることができると報告している [24]。このようなポルフィリンやフタロシアニンなどの大環状配位子の中心の 4 つの窒素に Pt 以外の金属、特に Fe や Co などの遷移金属原子が配位された錯体、およびそれらを高比表面積を有する炭素材料に担持して熱処理することにより得られた触媒は、 FeN_xC 、 CoN_xC ($x=2, 4$) と称され、近年では、Dodelet らを中心に精力的に研究が行われてきた [25-34]。

◆窒素ドーパカーボン系触媒

一方で、尾崎らは、 FeN_xC 、 CoN_xC 系触媒と同様に窒素を配位子とする鉄フタロシアニンを用い、フラン樹脂と混合した後、熱処理して得られる炭素化物のシェル構造の乱れたエッジが酸素還元反

応に対して高い触媒活性を有すると報告している [35]。この報告を発端に、カーボン骨格に窒素を導入した窒素ドーパカーボン触媒の開発が精力的に進められている [36-38]。カーボンが触媒作用を持つということは古くから知られており、1925 年にシュウ酸をカーボン触媒により酸化促進したという報告 [39]から、さらにそのカーボン触媒に窒素を導入することによりシュウ酸酸化作用が向上すると報告されている [40]。また、カーボン材料の中でも活性炭は特に大きな比表面積とともに耐熱性を有することから、触媒および触媒担体として広く用いられている。Table 1-2 に活性炭の触媒反応例を示す [41]。活性炭が持つ触媒作用としては酸化還元、ハロゲン化、脱ハロゲン化、脱水素、分解、異性化、重合などがあり、触媒活性サイトとしては、活性炭に存在するラジカルや表面官能基、およびエッジが考えられている。

◆窒素ドーパカーボン触媒の課題

窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元反応サイトについては、シミュレーションを用いた研究により、Fig. 1-6 に示すようなカーボンのジグザグエッジの谷に 3 配位のグラファイト型窒素が導入され、その両隣のカーボンが酸素還元反応に対して高い触媒活性を持つサイトであるとされている [42]。窒素ドーパカーボン触媒における酸素還元反応の反応律速段階は Fig. 1-7 に示した反応過程の中で酸素分子がカーボンに吸着される過程と考えられており、窒素を導入しないときの酸素吸着の活性化エネルギーは、20 kJ/mol であるのに対し、窒素をジグザグエッジの谷に導入することにより、その両隣のカーボンへの酸素吸着の活性化エネルギーは 18 kJ/mol に低下し、酸素吸着反応は速やかに進行する。また、窒素をカーボンのジグザグエッジの谷ではなく、山に導入した場合の 2 配位のピリジン型窒素の両隣のカーボンへの酸素吸着は、酸素がカーボンへ近づくにつれ、系全体の自由エネルギー変化は増大し安定ではない。このことから、グラファイト型窒素が窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元反応に対する高い触媒活性を有する要因と考えられているが、未だに結論は出ていない。また、窒素ドーパカーボンは、Fe や Co などの遷移金属を合成時に添加することにより触媒活性が飛躍的に向上するが、その触媒活性向上と添加された遷移金属との関係も明確にはなっていない [38]。さらに、窒素ドーパカーボン触媒の課題として、酸素還元反応過電圧が大きいことや触媒活性サイトの不足により高い電流密度が得られないなど多くの問題がある [43]。しかしながら、窒素ドーパカーボン触媒は Pt 触媒に比べて非常に安価で資源枯渇の懸念がなく、さらにメタノール酸化反応に対して触媒活性を持たないことから、DMFC 用の空気極触媒としては非常に有望であるといえる。しかしながら、前述のように多くの課題があり、将来的には Pt 触媒並みの高活性化が必要となっている。

1. 4 本研究の目的

前節までに述べたように、DMFC は、燃料極用触媒の高活性化や空気極触媒のメタノールクロスオーバー耐性、さらに触媒コスト低減など、多くの課題がある。これらの課題を解決するため、本研究では次の 3 つの目的を設定した。第 1 は燃料極用 PtRu 触媒の高活性化、第 2、第 3 は窒素ドーブカーボン触媒の高活性化を目的とし、Fig. 1-8 に示すように、これらの研究成果を合わせることで DMFC の大幅なコスト低減が可能となる。具体的には以下である。本研究の目的は、DMFC の Pt 使用量を削減し低コスト化するために、燃料極および空気極に適した電極触媒の開発およびその開発指針を得ることである。燃料極のメタノール酸化反応では、1.3 節で述べたように Ru の添加により Pt の触媒活性が大幅に向上する。式 (1.16) から、PtRu 触媒では Ru 上で H_2O の酸化反応が起こり、吸着水酸化物 (OH_{ad}) が生成する。この OH_{ad} は Pt 上の CO_{ad} と反応し、 CO_2 を生成させメタノール酸化反応を速やかに進行させる。このような PtRu 触媒上での反応メカニズムから、Fig. 1-6 で示したような Pt 原子と Ru 原子が 1 対 1 でよく混ざった PtRu 表面構造が重要であると考えられる。さらに触媒耐久性の観点から、このような PtRu 構造が PtRu 粒子全体（バルク）として実現していることが望ましいといえる。そこで、本研究では、Pt 原子と Ru 原子が PtRu 表面だけでなく、粒子全体としてよく混ざり合った構造を実現可能な合成法を開発することにより、触媒活性および耐久性を向上させることを**第 1 の目的**とした。

空気極の窒素ドーブカーボン触媒は、安価でメタノール酸化反応に対しては不活性であることから有望であるが、触媒活性サイトが少なく触媒重量当りの酸素還元活性を高くできないという大きな課題を持っている。Pt 粒子および Pt 合金粒子などを用いた電極触媒では、一般的に触媒重量あたりの酸素還元活性を向上させるために、それらの触媒粒子を $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後の高比表面積を有した導電性カーボン担体に担持し微細化することによって触媒粒子の表面積を増加させている。このようなカーボン担体を窒素ドーブカーボン触媒に適用した場合、窒素ドーブカーボン触媒は粒子ではなく連続したグラファイトの層状物質であるため、カーボン担体表面上に広がり、被覆担持されることで触媒同士の凝集を抑制し、触媒活性サイトを増加できると考えられる。そこで、本研究では窒素ドーブカーボン触媒の担体として高比表面積を有したカーボン担体を用いることで、窒素ドーブカーボン触媒の触媒活性サイトを増加させ、酸素還元活性を向上させることを**第 2 の目的**とした。

空気極の窒素ドーブカーボン触媒は、1.3 節で述べたように合成時に Fe や Co などの遷移金属を添加することで、その酸素還元活性が大幅に向上することが知られている。この酸素還元活性向上に対する Fe 添加効果としては、窒素ドーブカーボン触媒合成時の焼成過程において、Fe が電気化学的に活性なエッジ面を優先的に形成し [44]、さらにこの活性なエッジ面に窒素が導入され酸素還元反応に対する触媒活性が向上すると考えられる。しかしながら、添加された金属が焼成過程において、どのような形態変化を経由してカーボンに作用しているのかは未だ明らかになっておらず、触媒活性向上の設計指針を得る上で、窒素ドーブカーボン触媒合成時の焼成過程を詳細に解析することは非常に重要である。そこで、本研究では、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性サイト形成に対する Fe の効果に着目し、Fe を添加した時の前駆体の焼成過程を解析し、この触媒の活性向上に対する知見を得ること、さらには高活性な触媒設計に関する指針を得ることを**第 3 の目的**とした。

1. 5 本論文の構成

低温作動型であり、メタノールを燃料とする DMFC では、電極反応速度が遅く、高価な Pt 触媒を多量に使用する必要がある。これはコストの観点から DMFC の本格普及に向けた大きな課題となっている。本論文では DMFC 用触媒の Pt 使用量を削減するために、以下の内容について検討した。

第 2 章では、燃料極用の PtRu 触媒の Pt および Ru の使用量の削減を目的化に PtRu 触媒の触媒活性と耐久性向上を目指した合成法の検討を行った。現在、実用的なメタノール酸化触媒としては PtRu 触媒に限られているため、PtRu 触媒のメタノール酸化活性および耐久性を向上させるために種々のキレート剤を用いた液相還元法の開発を行い、各種分析結果から、DL-酒石酸が還元電位差縮小に最も効果的であることを明らかにした。DL-酒石酸を添加したこの新規な PtRu 合成法を用いて合成された PtRu 触媒は、Pt と Ru がバルクと表面で 1 対 1 の均一な組成を有しており、微粒子化も実現され、高いメタノール酸化活性と耐久性が得られた。なお、この PtRu 触媒は、従来の市販 PtRu 触媒と比較して、約 2 倍のメタノール酸化活性を有しており、DL-酒石酸を用いる本法が、PtRu 触媒の高活性化に有効な手法であることが示された。

第 3 章では、Pt を用いない窒素ドーパカーボン触媒の高活性化に向けた合成法の検討を行った。窒素ドーパカーボン触媒は、現状では Pt には及ばないものの高い酸素還元電位を示し、空気極用の非 Pt 系触媒としては有望である。しかし、酸素還元活性サイトの埋没によって高い電流密度を得られない課題が残されている。そこで、窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性サイトの埋没を改善するために、高比表面積を有するカーボン担体である Ketjen Black EC300J (比表面積: 800 m²/g) に窒素ドーパカーボン触媒を分散担持し、窒素ドーパカーボン触媒の分散性を向上させて酸素還元電流密度の増加を目指した。その結果、カーボン触媒の触媒単位重量当りの触媒活性をカーボン担体の添加量を適正化することにより、窒素ドーパカーボン触媒の分散性を向上させ、酸素還元電流密度を大幅に増加させた。

第 4 章では、窒素ドーパカーボン触媒の高活性化に関する指針を得ることを目的に、窒素ドーパカーボン触媒形成過程を解析し、酸素還元活性向上との関係を検証した。その際、カーボン担体を除いた単純な窒素ドーパカーボン触媒前駆体モデルである Fe と 1,10-phenanthroline 混合物を用いて窒素ドーパカーボン触媒形成過程の解析を行った。さらに 500 から 900 °C の間で窒素ドーパカーボン触媒を合成し、それらの酸素還元活性およびその物性と窒素ドーパカーボン触媒合成時の熱分解挙動との関係も合わせて考察した。その結果、600 から 700 °C にかけての急激な炭素化とともに Fe 炭化物の形成がみとめられ、窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性もその領域で急激に向上し、800 °C で最も高い酸素還元活性を示した。また、基本的には焼成温度の上昇に伴って窒素含有量は低下するが、面積活性の向上により高い質量活性を示すことが明らかになった。

第 5 章では、本論文の内容を総括した。

Table 1-1 Description of fuel cells

Type	Alkaline Fuel Cell (AFC) アルカリ形燃料電池	Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) 固体高分子形燃料電池	Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) 直接メタノール形燃料電池	Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) リン酸形燃料電池	Malten Carbonate Fuel Cell (MCFC) 溶融炭酸塩燃料電池	Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) 固体酸化物形燃料電池
Fuel	Hydrogen (H ₂)	Hydrogen (H ₂)	Methanol (CH ₃ OH)	Hydrogen (H ₂)	Hydrogen (H ₂)	Hydrogen (H ₂)
Temperature (°C)	25-150	25-90	25-90	160-200	600-700	800-1000
Catalyst	Fe, Co, Ni, Ag	Pt, PtCo, PtRu	Pt, PtCo, PtRu	Pt	-	-
Electrolyte	Polymer Membrane	Polymer Membrane	Polymer Membrane	Phosphoric Acid	Malten Carbonate	Ceramics
Conductive ion	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Efficiency (%HHV)*	50-60	30-40	30-40	35-45	45-60	50-65
Power Scale (kW)	0.1-100	0.1-10	0.01-10	10-10,000	1000-100,000	10-100,000
Applications	Vehicle	House Plant Vehicle	Portable Mobile	Plant	Plant	House Plant

*%HHV: Higher Heating Value、高位発熱量

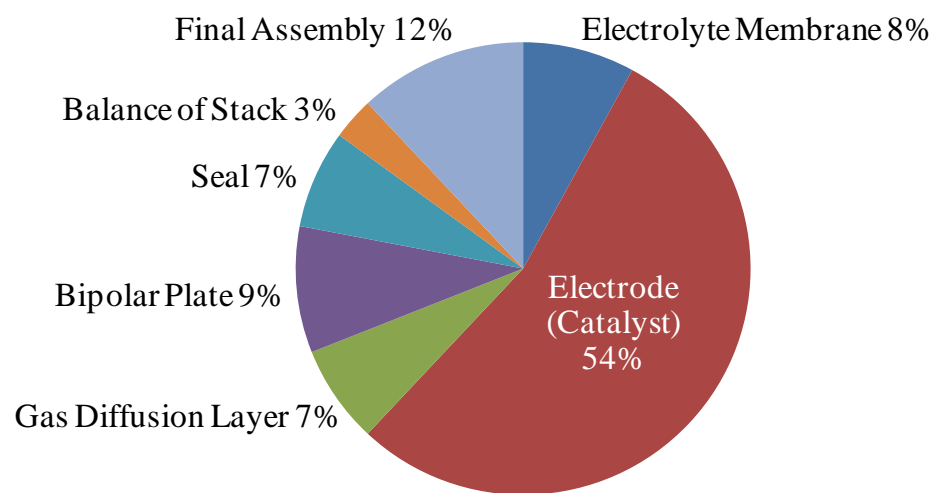


Fig. 1-1. Stack cost for 80 kW PEFC.

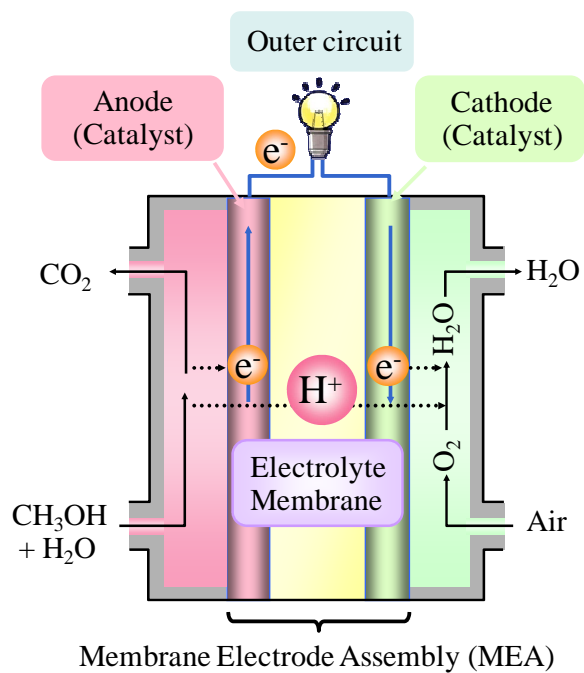
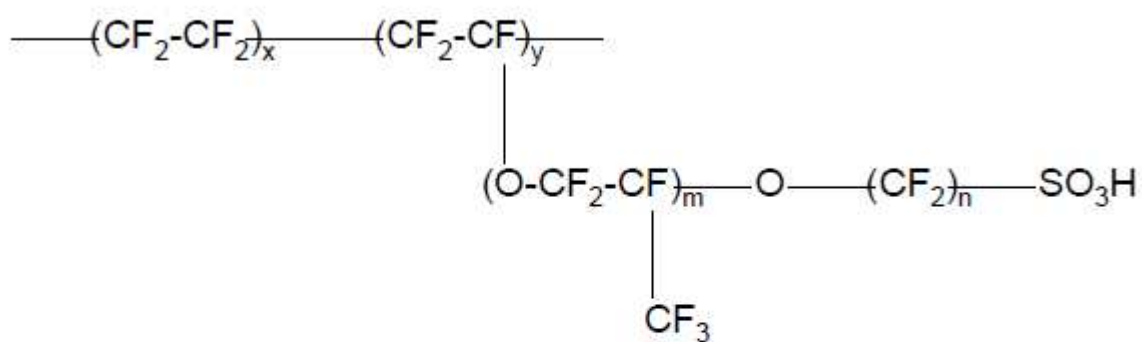


Fig. 1-2. Schematic illustration of DMFC.



Nafion [®]	: $m \geq 1$, $n=2$, $x=5 \sim 13.5$, $Y=1000$
Flemion [®]	: $m=0$, 1 , $n=1 \sim 5$
Aciplex [®]	: $m=0$, 3 , $n=2 \sim 5$, $x=1.5 \sim 14$

Fig. 1-3. Chemical structure of polymer electrolyte membrane.

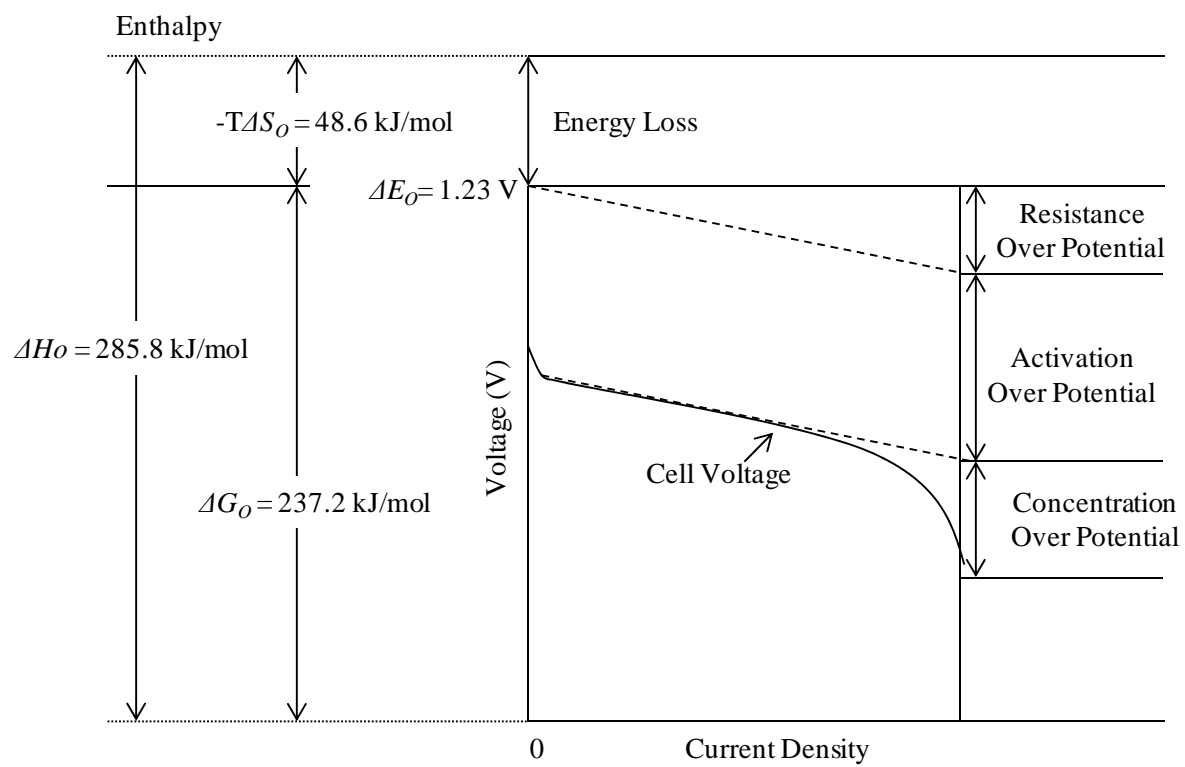


Fig. 1-4. Polarization in fuel cells.

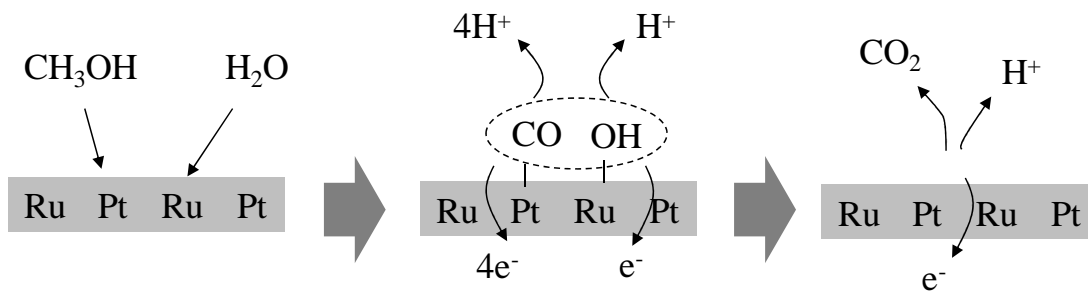


Fig. 1-5. Methanol oxidation reaction on PtRu anode catalyst in DMFC.

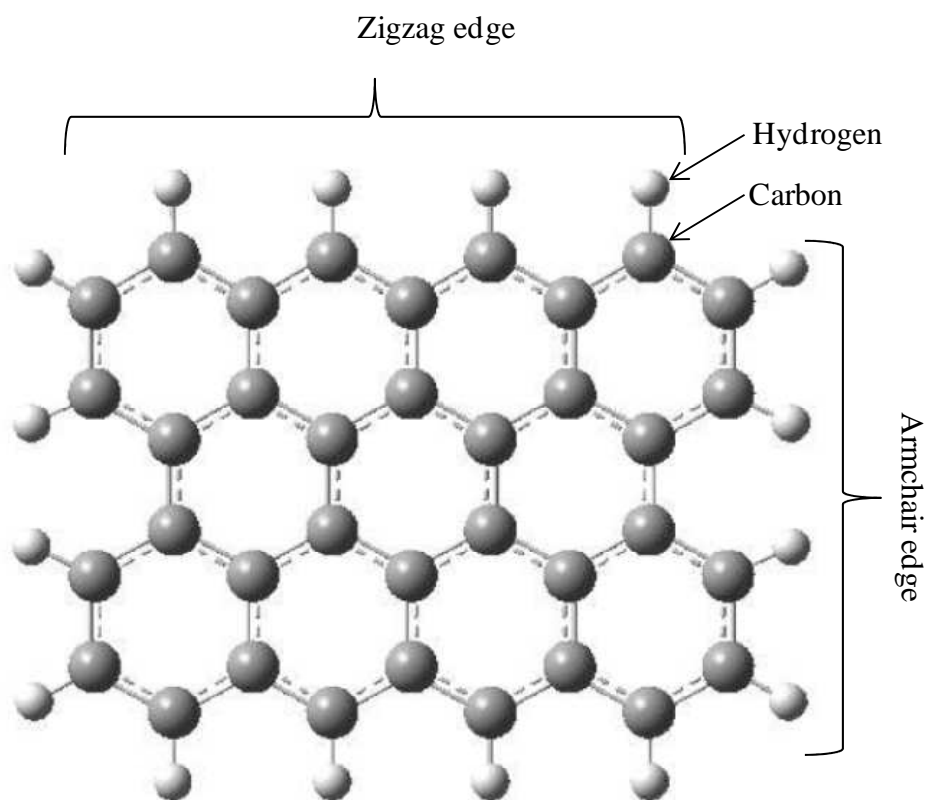


Fig. 1.6. Illustration of graphene structure.

Table 1-2 Catalytic reactions of active carbon

Reaction	Chemical equation	Reaction Temperature (°C)
Halogenation and dehalogenation	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	> 100
	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	100-150
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{R} + 2\text{HCl}$	300-400
Oxidation	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	150-300
	$\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	30-100
	$\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	25-200
Dehydrogenation	Paraffin \rightarrow Olefin + H_2	400-500

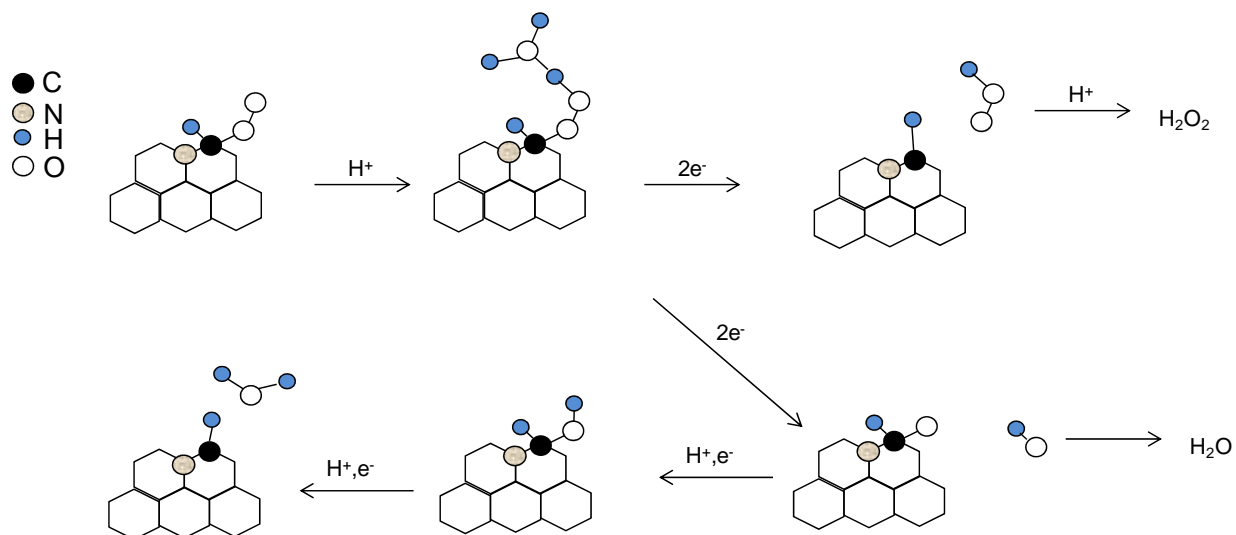


Fig. 1-7. Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon catalyst in cathode of DMFC.

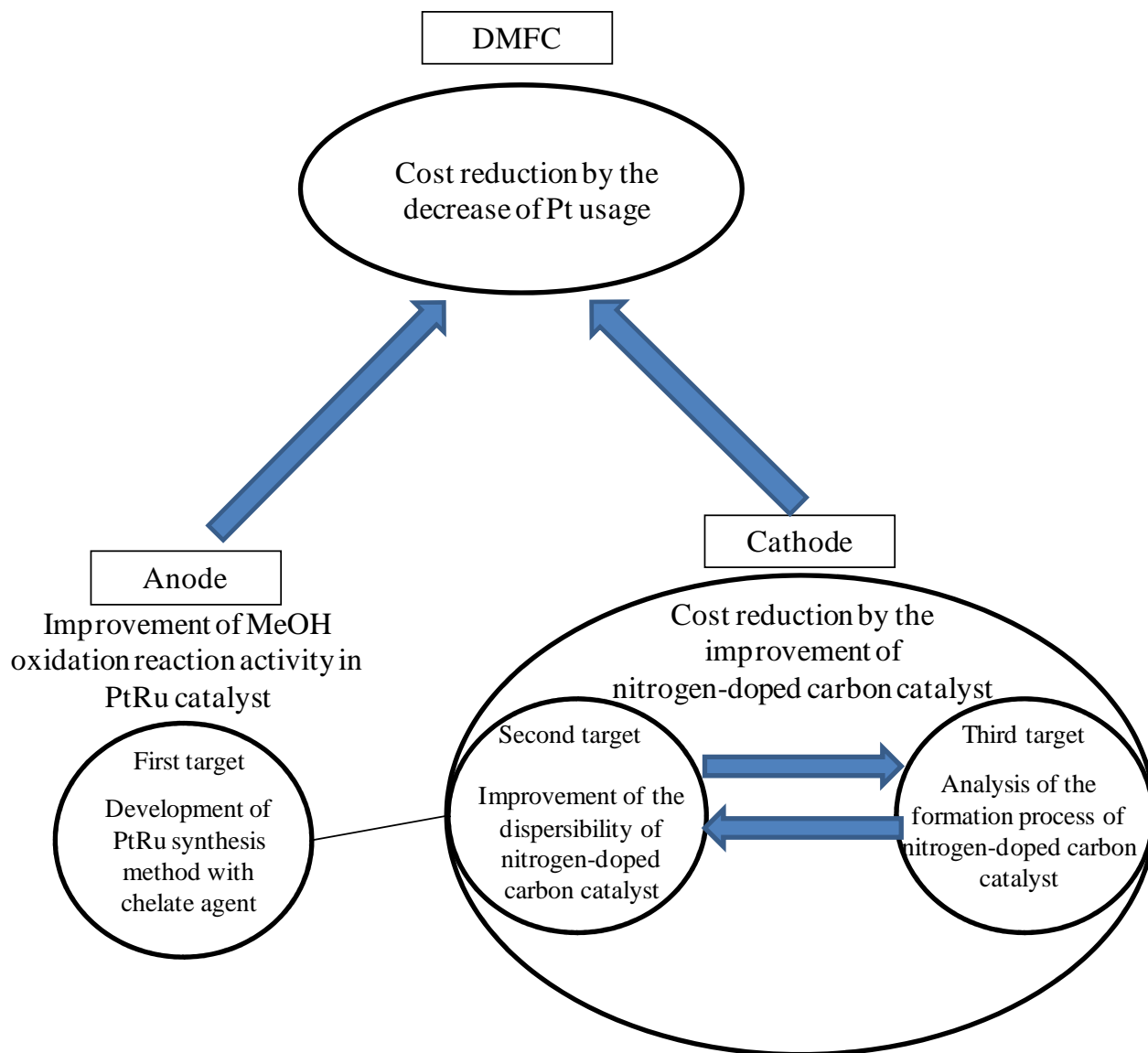


Fig. 1-8. Position of PtRu catalyst and nitrogen-doped carbon catalyst studies for the cost reduction of DMFC.

参考文献

- [1] 田村英雄；固体高分子形燃料電池のすべて，NTS、(2004)
- [2] 本間琢也；図解燃料電池のすべて，工業調査会、(2003)
- [3] 槌屋治紀；解説燃料電池システム，オーム社、(2004)
- [4] J. Sinha, S. Lasher, Y. Yang and P. Kopf, *Fuel Cell Tech Team Review* (2008)
- [5] 森島慎，高森良幸，鈴木修一，相馬憲一；モバイル機器用メタノール燃料電池の開発，日立評論，86, 512 (2004)
- [6] S.R. Samms, S. Wasmus and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (5) 1498 (1996)
- [7] D. S. Corrigan and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 143 (1988)
- [8] O. A. Pertry, B. I. Podlovchenko, A. N. Frumkin and H. Lal, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 253 (1965)
- [9] M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 267(1975)
- [10] K. Kunitatsu and H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 143 (1988)
- [11] S. Wilhelm, T. Iwasita and W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, **238**, 383 (1985)
- [12] M. Watanabe, T. Suzuki and S. Motoo, *Denki Kagaku*, **40**, 210 (1972)
- [13] R. Miles, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, 35 (1980)
- [14] G. Kawamura, H. Okamoto, A. Ishikawa, and T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1653 (1987)
- [15] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999)
- [16] H. Uchida, H. Ozuka and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **47**, 3629 (2002)
- [17] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409 (1995)
- [18] V. Jalan and E. J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2299 (1983)
- [19] W. Wang, Q. Huang, J. Liu, Z. Zou, Z. Li, H. Yang, *Electrochemistry Communications*, **10**, 1396 (2008)
- [20] W. He, J. Liu, Y. Qiao, Z. Zou, X. Zhang, D. L. Akins, H. Yang, *J. Power Sources*, **195**, 1046 (2010)
- [21] S. Ghosh, R. K. Sahu, C. Retna Raj, *Nanotechnology*, **23**, 385602 (2012)
- [22] D. C. Papageorgopoulos, F. Liu, O. Conrad, *Electrochimica Acta*, **53**, 1036 (2007)
- [23] Jasinski R., *Nature*, **201**, 1212 (1964)
- [24] Jahnke H. Schonbron M., and Zimmerman G., *Top. Curr. Chem.*, **61**, 133 (1976)

- [25] G. Lalande, G. Tamizhmani, R. Cote, L. Dignard-Bailey, M. L. Trudeau, R. Schulz, D. Guay, and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1162 (1995)
- [26] G. Faubert, G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng, P. Bertrand, and G. Denes, *Electrochim. Acta*, **41**, 1689 (1996)
- [27] G. Lalande, R. Cote, D. Guey, J. P. Dodelet, L. T. Weng, and P. Bertrand, *Electrochim. Acta*, **42**, 1379 (1997)
- [28] H. Wang, R. Cote, G. Faubert, D. Guay, and J. P. Dodelet, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2042 (1999)
- [29] S. Marcotte, D. Villers, N. Guillet, L. Roue, J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta*, **50**, 179 (2004)
- [30] M. Lefevre, J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta*, **53**, 8269 (2008)
- [31] F. Jaouen, and J. P. Dodelet, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15422 (2009)
- [32] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, J. P. Dodelet, *Science*, **324**, 71 (2009)
- [33] J. Herranz, M. Lefevre, and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B593 (2009)
- [34] M. Yuasa, A. Yamaguchi, H. Itsuki, K. Tanaka, M. Yamamoto, and K. Oyaizu, *Chem. Mater.*, **17**, 4278 (2005)
- [35] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura and A Oya, *Carbon*, **44**, 3348 (2006)
- [36] T. Iwazaki, H. Yang, R. Obinata, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *J. Power Sources*, **195**, 5840(2010)
- [37] H. Tominaga, W. Ikeda, and M. Nagai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2659(2011)
- [38] D. H. Lee, W. J. Lee, W. J. Lee, S. O. Kim, and Y. H. Kim, *PRL*, **106**, 175502 (2011)
- [39] E.K. Redeland W.M. Wright, *J.Chem. Soc.*, **127**, 1347 (1925)
- [40] E.K. Redeland W.M. Wright, *J.Chem. Soc.*, **128**, 1813 (1926)
- [41] 寺井隆幸 ; 新・炭素材料入門、炭素材料学会、(2000)
- [42] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, *J.Phys. Chem.C*, **112**, 14707 (2008)
- [43] J. Ozaki, *TANSO*, **218**, 178 (2005)
- [44] J. Ozaki, M. Mitsui, G. Nishiyama, *TANSO*, **165**, 269 (1994)

第2章 キレート剤添加による PtRu 合金粒子の合成とその電気化学特性

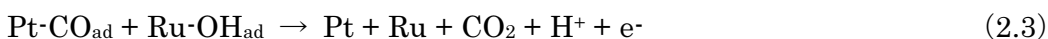
2. 1 緒言

2. 1. 1 PtRu 触媒の課題

メタノールを燃料とした直接メタノール形燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC) は、気体燃料のようにボンベや改質器を必要としない利点を活かし、携帯機器や非常用の電源として期待されている [1,2]。現状、携帯機器や非常用電源としてはリチウムイオン電池が主流であるが、メタノール濃度が 30% 以上の水溶液を用いれば、現在モバイル機器で主に使用されている Li イオン 2 次電池を凌ぐエネルギー密度になると予想される [3]。さらにリチウムイオン電池のような 2 次電池では、放電後の再利用には長時間の充電が必要であるが、メタノール燃料は容易に燃料の供給が可能であるため、燃料の供給が続く限り発電できる大きなメリットがある。このようなことから、DMFC は次世代の可搬型電源として注目されている。しかし、燃料極のメタノール酸化反応の過電圧は空気極と同等以上に大きく、室温近傍でメタノールを酸性溶液中で酸化できる触媒は Pt 族に限られ、特に Pt および Ir が高いメタノール酸化活性を示す [3]。しかしながら、Ir は Pt よりも埋蔵量が少なく高価であるため、Pt を使用せざるを得ない。このため、DMFC では、燃料極の触媒活性を向上させることが重要な課題である。燃料電池に用いられる Pt 系触媒の活性は、他元素の添加や Pt 粒子の形状制御によって向上することが知られている [1-6]。その中でも、カーボンブラックに担持された PtRu ナノ粒子は Pt ナノ粒子に比べて高い活性を示すことから、現在、DMFC の燃料極触媒として広く用いられている [4-6]。Pt 表面におけるメタノール酸化の場合、第 1 章で述べたように Pt 表面にメタノールが吸着すると式 (2.1) で示したように連続した脱水素酸化反応が起こり、吸着 CO (CO_{ad}) となるが、この反応に続く CO_{ad} の酸化反応 (式 2.2) が遅いため、Pt 表面を CO が被覆し、Pt 表面に化学吸着した水が CO_{ad} を酸化する反応 (2.2) がさらに遅くなると考えられている [7, 8]。



Ru のような第 2 元素を Pt へ加えることで CO_{ad} の酸化脱離が容易になり、式(2.2)が進行しやすくなる [9]。この Ru 添加による CO_{ad} の酸化促進機構は、bi-functional mechanism と呼ばれており、PtRu 粒子表面に存在する Ru 上に水が吸着し、この吸着水が Pt 上の CO_{ad} の酸化脱離を促進させる式 (2.3) の反応が起きていると考えられている [9]。



2. 1. 2 PtRu 組成とメタノール酸化活性

式 (2.3) の反応から、Fig. 2-1 に示したように Pt と Ru 原子が粒子表面とバルクでよく混合した構造が、PtRu 触媒の触媒活性と耐久性の向上に重要と考えられる。PtRu 触媒のバルク組成とその触媒活性の関係についてはすでに多くの研究がなされており、多くの研究者が Pt と Ru が 1 対 1 のとき触媒活性が最大となると報告している [10-12]。一方、PtRu 触媒の表面組成とメタノール酸化活性の関係については、Gasteiger ら [13,14]、Iwashita ら [15]、Green ら [16,17]によって調べられている。彼らは、それぞれ低エネルギーイオン散乱分光法 (Low Energy Ion Scattering spectroscopy; LEIS)、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) および Cu アンダーポテンシャルデポジション (Cu Under Potential Deposition; Cu UPD) と Cu ストリッピングを組み合わせた手法で PtRu 表面組成を評価し、メタノール酸化活性が最大となる表面組成は Ru20~40 at%の範囲と結論している。これらの研究では、PtRu 合金板や Pt 板に Ru を析出させたモデル電極が用いられており、DMFC で実際に用いられる PtRu ナノ粒子触媒ではないため、バルク組成とバルクとしての Pt と Ru 原子の混合状態を考慮した実用触媒の評価はされていない。触媒では、その形状やサイズで活性が変化するため [18,19]、PtRu ナノ粒子を用いて、メタノール酸化活性と耐久性に及ぼす表面組成、バルク組成およびバルクの PtRu 混合状態を調べる必要がある。

2. 1. 3 PtRu 触媒粒子の微粒子化

触媒活性の向上のアプローチとして、触媒粒子の表面積、すなわち反応面積を増大させることも有効であり [20]、PtRu 表面積の増大には PtRu 粒子の微細化が有効である。Fig. 2-2 に例として Pt の比重 d を基に (式 2.4) を用いて算出した Pt 粒子径 D と比表面積 SSA (m^2/g) を示す。

$$\text{SSA} = \frac{4\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2}{d \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \div 1000000} \quad (2.4)$$

Pt 粒子径を 10 nm から 2 nm にすることにより比表面積は 5 倍に向上する。PtRu 粒子を微細化する単純な方法としては、カーボンへの PtRu 担持量を少なくすることが有効である。しかし、これは触媒量を増やす必要性につながる。DMFC の電極への適用を考慮した場合、DMFC の出力密度を増大させるためには電極の厚みをできるだけ薄くする必要がある [21]。一般的に PtRu 粒子のサイズは担持量とともに増大してしまうため [22]、触媒全体に占める PtRu 重量比率が 50 wt%以上となる高担持量で、PtRu 粒子径が 3 nm 以下の触媒を合成することは未だに大きな課題である。大門らは、Fe 磁性膜を電気めっきで成膜する際にめっき浴に P を添加することで、Fe 結晶子径が微細化する現象をもとに、PtRu 粒子を合成する際にも P、N、B、S といった非金属元素を添加することで、微細な粒子が得られることを見出した [23, 24]。なかでも P の添加は最も効果が高く、50 wt%の高い担持量で 2.1 nm の PtRu 粒子が得られている。本研究では、この P の添加により PtRu の微粒子化を試みる。

2. 1. 4 PtRu 触媒の高活性に向けた本研究の試み

大門らが粒子合成に用いた方法は、エチレングリコールを還元剤に用いたポリオール法であり、Pt および Ru 供給源として、Pt および Ru のアセチルアセトナート錯体($\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2$)を用いている。しかし、アセチルアセトナート錯体は非常に高価な試薬(PtRu 1 g あたりの価格は¥34,300)であるため、Pt や Ru 供給源として最も安価な塩化白金酸(H_2PtCl_6)および塩化ルテニウム (RuCl_3) (PtRu1 g あたりの価格は¥ 5000) の適用が望まれる。

ここで、めざす PtRu 触媒の構造は、粒子表面および粒子内部まで Pt と Ru 原子が十分混合した構造である。しかし、塩化白金酸と塩化ルテニウムを前駆体を使用した場合、還元電位差の異なる両者を同時に還元させ、この構造を得ることは単純に混合しただけでは実現できない。Fig. 2-3 に H_2PtCl_6 水溶液および RuCl_3 水溶液の Pt 塩化物イオンと Ru 塩化物イオンの還元電位を測定したカソード分極曲線の測定結果を示す。この図から、両者の還元電位に約 0.4 V の差があることがわかる。還元電位の高い Pt 塩化物イオンは、Ru 塩化物イオンよりも優先的に還元される。このため、単純な塩化物前駆体の混合水溶液から PtRu 触媒を合成すると、Pt 塩化物イオンの優先的還元がまず進み、粒子内部は Pt リッチで粒子表面は Ru リッチな組成になることが予想される。

メッキの分野では、還元電位が離れた金属の析出電位を接近させるため、キレート剤をメッキ浴に添加することが行われている [25, 26]。無電解メッキでは、アルカリ域で金属水酸化物の沈殿を抑制し、また、還元電位を卑方向に移動させて過電圧を高め、析出する金属の結晶子サイズを微細化するため、適切に選定したキレート剤の添加が行われている。したがって、Pt と Ru 塩化物イオンを同時に析出させ、Pt と Ru 原子が十分混合した PtRu 触媒を合成するためにキレート剤を添加剤として使うことは有効であると考えられる。浴中にキレート剤を添加した場合の錯体の形成速度はそのキレート剤の種類だけでなく、中心の金属イオン種とその *d* 電子配置に大きく影響される [27]。本研究において、貴金属前駆体として選択した H_2PtCl_6 および RuCl_3 の中心金属イオンは Pt^{4+} と Ru^{3+} である。 Pt^{4+} と Ru^{3+} は、これらのイオンに配位した H_2O 分子の交換速度定数の測定結果から、置換不活性であることが知られている [27]。本研究では特に H_2PtCl_6 の Pt^{4+} と配位子置換が生じやすいキレート剤の選定が重要となる。

そこで、本研究では塩化白金酸と配位子置換反応を起こしやすく塩化ルテニウムとは反応しにくいキレート剤を選定するにあたり、合成後の処理が容易で、工業的に合成コスト低減可能な水溶液系で利用できるオキシカルボン酸系のキレート剤を中心に実験を行った。キレート剤を添加した H_2PtCl_6 および RuCl_3 水溶液の還元電位差を経時的に評価した。また、PtRu 粒子の合成方法は H_2PtCl_6 と RuCl_3 を金属源として用いた水溶液系での無電解めっき法とし、還元剤として次亜リン酸 (H_3PO_2) を用い、前述のキレート剤を添加して、その粒子サイズおよび Pt と Ru の混合への効果を検証した。また、合成された PtRu 粒子の表面組成および PtRu 混合状態とそれらのメタノール酸化活性と耐久性との相関を考察した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 触媒合成

PtRu 触媒を無電解めっき法により合成するため、Pt 供給源には六塩化白金酸 (H_2PtCl_6)、Ru 供給源には塩化ルテニウム n 水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n \approx 3$) をそれぞれ用いた。pH 調整剤には、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH , 1 mol/L) を用いた。還元剤としては、次亜リン酸水溶液 (H_3PO_2 , 30 wt%) を用いた。キレート剤としては DL-酒石酸を用いた。なお、カーボン担体には、カーボンブラック (ライオン製ケッチェンブラック ; 比表面積 800 m^2/g) を用いた。

はじめに H_2PtCl_6 (1.69 mmol) が溶解した 200 mL 水溶液に DL-酒石酸 (3.38 mmol) を添加し室温で 48 時間スターラーにて攪拌した。その後、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.69 mmol) およびケッチェンブラック (0.5 g) を添加し室温で同様に 1 時間攪拌した。その後、 H_3PO_2 (6.76 mmol) を添加し、この混合溶液にイオン交換水を加え 1000 mL とした。 NaOH で pH を 2 に調整してから、90 °C に昇温して 3 時間、スターラーで攪拌することで、Pt イオンおよび Ru イオンを金属に還元した。この反応に伴い溶液の pH が低下するが、 NaOH 水溶液を添加することで pH を 2 に保持した。反応後に得られたカーボン担持 PtRu 触媒を、ろ過、イオン交換水での洗浄を繰り返した後、大気中、80 °C で 12 時間以上乾燥させ、各種評価に供した。なお、比較のため、キレート剤である DL-酒石酸を添加せずに合成した PtRu 触媒も前述の方法で合成した。

2. 2. 2 触媒の物性評価

PtRu 触媒の形態観察を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM, 日立製, 電界放出型電子顕微鏡 HF-2200 型、加速電圧 200 kV) で観察した。なお、粒子径分布を、TEM 像から 100 個程度の粒子径を測定して求めた。PtRu 触媒の組成分析を、蛍光 X 線 (X-Ray Fluorescence Analysis : XRF, 日本電子社製, JSX-3220ZS) で分析した。

Pt 塩化物および Ru 塩化物水溶液中の塩素イオン配位子と、添加したキレート剤の配位子置換反応を、紫外可視吸収スペクトル (UV-vis スペクトル) の経時変化を測定することで調べた。本研究で対象としたキレート剤を Table 2-1 に示す。 H_2PtCl_6 水溶液 (8.4×10^{-4} mol/L) と $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (8.4×10^{-4} mol/L) に所定のキレート錯化剤を加え、1 mol/L の塩酸水溶液 (和光純薬工業, 試薬特級) を添加して pH を 2 に調整した。室温下、この水溶液を専用セルに入れ、純水をリファレンスとした相対透過法により、波長域 200-800 nm の吸光度の経時変化を測定した。スペクトル測定には、瞬間測光システム (大塚電子株式会社製, MCPD-3000) を用いた。

H_2PtCl_6 水溶液 (8.44×10^{-4} mol/L)、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (8.44×10^{-4} mol/L) およびこれらの水溶液に DL-酒石酸 (1.6×10^{-3} mol/L) をそれぞれ添加した水溶液の還元電位の測定には、作用極にカーボンペーパー、対極に金線、参照極に Ag/AgCl 電極を配した 3 極式セルを用いた。なお、本章で表す電位は全て標準水素電極 (Normal Hydrogen Electrode; NHE) として表示した。各水溶液は NaOH (1.0 mol/L) を加え pH を 2 に調整した。その後、溶液を 90 °C に昇温し、スターラーで攪拌しながら、電位走査速度 20 mV/s、電位走査範囲 0-1.2 V で各水溶液中の金属錯イオンの還元電位を測定した。

2. 2. 3 触媒の電気化学特性評価

PtRu 触媒の表面組成は Cu under potential deposition (Cu-UPD) と Cu ストリッピングを組み合わせた手法で評価した [16,17]。PtRu 触媒を評価するための作用極には、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極 (Rotating Disk Electrode; RDE、北斗電工製、ディスク面積 0.2 cm^2) に触媒粉末を次の手順で塗布したものを使用した。まず、触媒粉末を 2.0 mg/mL となるようにイオン交換水と混合し、15 分間超音波分散した。次に、マイクロピペットを用いて、この触媒分散液 $20 \mu\text{L}$ を RDE 上に滴下し、1 時間、室温で真空乾燥した。次に、触媒粉末を固定するために固体高分子電解質であるパーフルオロスルホン酸を $0.1 \text{ wt}\%$ 含むイソプロパノール $50 \text{ wt}\%$ 水溶液 $4 \mu\text{L}$ をその上から滴下し、30 分間室温で真空乾燥し、作用極とした。対極には Pt 線を用い、参照極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。

作用極上の不純物を酸化除去する目的で、窒素雰囲気とした 35°C の 0.5 mol/L の硫酸 (H_2SO_4) 水溶液中で、 $0.03\sim 0.85 \text{ V}$ の範囲を掃引速度 0.2 V/s で 10 サイクルさせた。次に、Cu-UPD/Cu ストリッピング測定バックグラウンドを得るため、作用極の電位を 0.3 V で 120 秒間保持した後、 $0.3\sim 0.85 \text{ V}$ の範囲を 0.1 V/s で 1 サイクルさせた。その後、Cu-UPD/Cu ストリッピングプロファイルを得るため、電解液に硫酸銅 (II) (CuSO_4) を 0.05 mol/L になるように添加した。次に、Cu-UPD を行うために作用極の電位を 0.3 V で 120 秒間保持した後、 $0.3\sim 0.85 \text{ V}$ の範囲を 0.1 V/s で掃引し、PtRu 上に単原子層析出させた Cu を酸化溶解 (ストリッピング) した。Fig. 2-4 に測定結果の一例を示す。点線で示したプロファイルはバックグラウンド測定結果であり、実線で示したプロファイルは Cu ストリッピングプロファイルである。PtRu 表面からの Cu 酸化溶解に伴う電気量は、正の電流領域における実線から点線を引いた電流量の時間積分値になる。また、このプロファイルは 2 つのピークに分離することができ、 0.4 V 付近のひとつめのピークは PtRu 表面の Ru 原子上の Cu が酸化溶解したものであり、ガウス分布に近い形状を有する。また、 $0.5\sim 0.55 \text{ V}$ 付近の 2 つめのピークは PtRu 表面の Pt 原子上の Cu が酸化溶解したものであり、ガウス分布を示さない。したがって、PtRu 表面における Ru 組成 ($C_{\text{sur,Ru}}$; at%Ru) は、ひとつめのピークの電気量 (Q_{Ru}) とトータルの電気量 (Q_{total}) から、(2-4) 式より算出した。

$$C_{\text{sur,Ru}} = \frac{Q_{\text{Ru}}}{Q_{\text{total}}} \times 100 \quad (2-4)$$

ここで、 Q_{Ru} は 0.4 V 付近のピークがガウス分布を有すると仮定してピーク分離して求めた電気量である。また、評価した PtRu 触媒の表面積を、変換係数 0.42 mC/cm^2 [17] を用い Q_{total} から算出した。

PtRu 触媒のメタノール酸化活性を、PtRu 表面組成評価と同様の作用極、対極および参照極を用いて評価した。はじめにホットスターラーで 35°C に保持した 0.5 mol/L の硫酸水溶液 200 mL に窒素ガスを 20 分間バブリングさせ、溶存酸素を除去した。次に PtRu 触媒表面の有機物等を除去するため、電位走査速度 200 mV/s 、電位走査範囲 $0\sim 0.8 \text{ V}$ で 10-20 サイクル電位走査を行った。その後、前述した 0.5 mol/L の硫酸水溶液 200 mL にメタノールを 50 mL 添加し、窒素ガス雰囲気下、 35°C 、電位走査速度 5 mV/s 、電位走査範囲 $0.1\sim 0.6 \text{ V}$ で、メタノール酸化活性を評価した。その際、作用極を 900 rpm で回転させながら測定を行った。

PtRu 触媒の耐久性評価には、前述と同様の 3 極式セルを用いて評価した。窒素ガス雰囲気下 0.5 mol/L の硫酸水溶液 200 ml、温度 35 °C、電位走査速度 100 mV/s で 0.1~0.7 V の電位範囲を 1000 サイクル走査した。この間、0、500 および 1000 サイクル終了時の PtRu 表面組成、PtRu 表面積およびメタノール酸化活性を評価した。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 PtRu 前駆体に対するキレート剤添加効果

遷移金属錯体における錯形成の活性化エネルギーは、遷移金属イオンの d 軌道分裂エネルギーに相当する [28]。本実験では、配位子置換反応に起因する錯体の構造変化を、 d 軌道分裂エネルギーの変化に対応する UV-vis スペクトルを測定することで追跡した。 H_2PtCl_6 水溶液に各種キレート剤を添加し、その UV-vis スペクトルを経時的変化を追跡し、比較した。Fig. 2-5 に、それらの UV-vis スペクトルの経時変化を示す。 H_2PtCl_6 水溶液にキレート剤を添加した場合、UV-vis スペクトルの形状が変化する速度は、コハク酸 \simeq cis-マレイン酸 $<$ DL-リンゴ酸 $<$ クエン酸 $<$ DL-酒石酸の順であった。図中、各スペクトルの 220-350 nm に見られるピークは Cl^- に起因すると考えられ、 PtCl_6^{4-} 中の Pt^{4+} の $5d^6$ 電子配置への配位子からの LMCT (Ligand Metal Charge Transfer) 遷移と考えられ、一方、370 nm 付近に見られる低いピークは Pt^{4+} の $d-d$ 遷移に起因すると考えられた [28]。したがって、 Cl^- がキレート剤の酸素アニオン種に配位子置換されたことにより、これらのピークが縮小したと解釈できる。また、これらのキレート剤の第一酸解離定数 ($\text{p}K_{a1}$) は、Table 2-1 に示すように [29]、マレイン酸を除いてこの順で小さく、キレート剤の $\text{p}K_{a1}$ と配位子置換反応の間に相関が見られた。酸解離定数 ($\text{p}K_a$) が小さい酸は、プロトン (H^+) が外れ易く強い酸性を示し、プロトンが解離した酸はアニオンとなる。金属陽イオンに錯体を配位させる場合、マイナスに帯電した配位子が強い静電的相互作用を生じるため、アニオン化した配位子が配位子置換反応に対して有利と考えられる。

本研究で使用したキレート剤は全て有機酸であり、合成系内の pH によりキレート剤の解離状態は大きく変化する。pH による各種キレート剤の解離状態について、それらの $\text{p}K_{a1}$ の値から、アニオン存在量を計算した結果を Fig. 2-6 に示す。本研究の測定溶液は pH2 に調整しており、pH2 では、図から明らかなように配位子置換に関与するアニオンの存在量は cis-マレイン酸を除いて非常に少ない。コハク酸はわずか 1 % しか解離しておらず、最も配位子置換活性の高かった DL-酒石酸でも 13 % である。アニオンの存在量は、pH を上げるほど増えるが、Ru イオンは高 pH 領域では水酸化物を形成して沈殿する。この沈殿を抑制するためにキレート剤を多量に添加する方法もあるが、Ru 水酸化物沈殿を抑える量のキレート剤を添加すると Ru 錯体の安定度が高まり還元できなくなる。このようなことから、Ru が水酸化物沈殿を生成しない低 pH 領域での合成が必要となる。DL-酒石酸は、低 pH でもプロトンがある程度解離して、配位子置換反応を起こすため、本目的に適したキレート剤であると考えられる。

cis-マレイン酸は検討したキレート剤の中で最も小さい $\text{p}K_{a1}$ を有してはいるが、UV-vis スペクトルの経時変化が遅く、配位子置換活性が低かった。cis-マレイン酸は他のキレート剤と異なり、分子中に二重結合 ($\text{C}=\text{C}$) を有しており、その結合距離は 0.134 nm と単結合の 0.154 nm より短い [29]、この結合距離の減少が配位子置換反応を遅らせる一因と推測される。また、二重結合では炭素原子間の自由回転が禁止され、さらに、cis-マレイン酸では cis 位に二つのカルボキシル基を持つ。このため、同じ 4 つの炭素で構成される DL-酒石酸と比較すると、配位中心である二つのカルボキシル基の空間配置が大きく異なっている。このように、配位子の置換反応性は、配位子の酸性度を表す $\text{p}K_a$ のみならず、配位中心の三次元的空間配置により大きな影響を受けていると考えられる。

以上のように、 H_2PtCl_6 水溶液の配位子置換反応に最も活性を示した DL-酒石酸が、もし RuCl_3 水溶液に対しても同様の活性を持てば、両者の還元電位差は縮小しない。このため、 RuCl_3 水溶液に対する DL-酒石酸の配位子置換活性を評価した結果を Fig. 2-7 に示す。 RuCl_3 水溶液では DL-酒石酸を添加してもスペクトルはほとんど変化せず、DL-酒石酸は RuCl_3 水溶液には不活性であることがわかった。これらの結果から、DL-酒石酸をキレート剤として選定した。

DL-酒石酸の添加による Pt イオンと Ru イオンの還元電位差を測定した結果を Fig. 2-8 に示す。Pt と Ru 塩化物の還元電位差は前述したように約 0.4 V である。一方、DL-酒石酸を添加すると経時的に還元電位差が減少し、48 時間後に約 0.2 V まで減少した。この結果から、DL-酒石酸は Ru 塩化物には大きな影響を与えず、Pt 塩化物と錯体を形成して、その還元電位を低下させ、両者の還元電位差を約 0.2 V に低減できることが明らかになった。

2. 3. 2 PtRu 合金化度の向上と表面組成の適正化

前述したように、Pt と Ru の塩化物水溶液にキレート剤である DL-酒石酸を添加することにより、Pt と Ru 錯体間に存在する還元電位差を減少させることが可能となった。この結果を踏まえ、合成系内に DL-酒石酸を添加して PtRu 触媒（以後、PtRu-WCL）を合成した。なお、比較として DL-酒石酸を添加していない PtRu 触媒（以後、PtRu-WOCL）も合成した。Fig. 2-9 と Table 2-2 に合成した PtRu 触媒の XRD 測定結果を示す。Pt と Ru は、 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}(\text{at.}\%)$ 付近の組成で面心立方 (Face Centered Cubic, fcc) の結晶構造を有する合金相を形成する。緒言で述べたように、Pt 触媒の CO 被毒を軽減させるバイファンクショナル機構から、少なくとも PtRu 触媒表面では、Pt と Ru 原子が十分混合し、互いに隣接して存在することが必要である。この Pt と Ru 原子の混合状態を、X 線回折図形から以下のように見積もることができる。Pt と Ru の金属結合半径は、それぞれ 0.139 nm および 0.133 nm であり、Ru 原子の方が小さい。したがって、PtRu 触媒中で Pt と Ru 原子の混合が進行すれば、その格子定数は Pt の格子定数よりも減少する。Bragg の回折条件である $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$ (d : 格子面間隔, θ : 回折角, λ : X 線波長, n : 整数) から、混合が進行した PtRu の格子面間隔 d は、Pt の格子面間隔よりも減少し、その結果、回折角 θ が高角側にシフトする。このことから、Pt と Ru 原子の混合状態を、PtRu 触媒の X 線回折ピーク位置と Pt の回折ピーク位置を比較することによって評価できる。PtRu 触媒では、Ru 単独の回折ピークが Pt(111) 面近傍の $2\theta = 40^\circ$ 付近に出現することから、PtRu 触媒の混合状態を議論する際は、(220) 面を用いる。DL-酒石酸を添加して合成した PtRu-WCL は Pt/C および DL-酒石酸を添加していない PtRu-WOCL に比べ明らかに高角にシフトしていることがわかる。Table 2-2 に示した XRF 分析から求められた PtRu-WCL と PtRu-WOCL のバルク組成はどちらも $\text{Pt}_{51}\text{Ru}_{49}$ であることから、DL-酒石酸を添加した PtRu-WCL はよりよく Pt と Ru 原子が混合していることが示唆された。Fig. 2-10 にバルクの Ru 組成と格子定数の関係を示す。図中の破線は、Vegard の法則により fcc-Pt の格子定数 (0.3924 nm) と fcc-Ru の格子定数 (0.3830 nm) を用いて計算した PtRu 合金の値を示している。ここで、各触媒の混合・合金化の度合いを、XRD 測定結果から算出された格子定数と Fig. 2-10 の Vegard 則から、実際に合金化している Ru 組成を導出し、(式 2.5) を用いて PtRu 合金化度を算出した。

$$\text{PtRu合金化度 (\%)} = \frac{\text{Ru バルク組成 (at.\%) by Vegard Law}}{\text{Ru バルク組成 (at.\%) by XRF}} \times 100 \quad (2.5)$$

この方法によって算出された PtRu-WCL の合金化度は 158 %、PtRu-WOCL は 66 %であり、DL-酒石酸を添加して合成することにより合金化度は高い値を示した。なお、合金化度の計算は誤差を含むため、例えば、PtRu-WCL の 158 %のように、XRF から定量された Ru 組成に対して Vegard 則から算出された Ru 組成が高い値を示すこともある。今回の場合、どちらの触媒も XRF 分析によるバルク組成は同一にも関わらず、XRD 分析から算出した PtRu-WCL の格子定数の値が明らかに小さいことから、PtRu-WCL の方が Pt-WOCL よりも Pt と Ru 原子がよく混ざっていると解釈することができる。

DL-酒石酸を添加して合成することで、Pt と Ru 原子がバルクとして混合することが確認できた。バルクとしての合金化度は PtRu 触媒の耐久性に大きく影響を及ぼすと考えられるため、非常に重要である。一方、前述したように PtRu 触媒のメタノール酸化活性にはバルク組成ではなく表面組成が重要である。そこで、Cu-UPD/Cu ストリッピング測定により PtRu-WCL および PtRu-WOCL の PtRu 表面組成を評価した。Fig. 2-11 に Cu UPD/ストリッピング測定結果を示す。PtRu-WOCL の Cu ストリッピング形状は PtRu-WCL に比べ Pt に起因するピークが少なく、Ru リッチな表面になっている。これらの Cu-UPD/Cu ストリッピング測定結果から、PtRu 表面組成を算出した結果を Table 2-3 に示す。PtRu-WCL がバルクおよび表面ともにほぼ 1 対 1 の割合で Pt と Ru が存在しているのに対し、PtRu-WOCL ではバルク組成が Pt₅₁Ru₄₉ であるが表面組成は Pt₃₈Ru₆₂ であり、表面は Ru リッチな層が形成されていた。これは、DL-酒石酸を添加しないことにより、Pt が優先的に還元析出することにより表面が Ru リッチな層になったと考えられる。これら結果は XRD 測定による PtRu 合金化度の結果とも一致しており、DL-酒石酸を添加した新規な触媒合成法により、内部と表面が同一組成である触媒が合成されたことが明らかになった。

2. 3. 3 PtRu 合金粒子の微細化

Fig. 2-12 に PtRu-WCL と PtRu-WOCL の形態観察結果を示す。DL-酒石酸を Pt と Ru 塩化物水溶液中に添加して合成した PtRu-WCL は、DL-酒石酸を添加していない PtRu-WOCL と比較して粒度分布が狭くかつ粒子径が小さいことがわかる。これらの PtRu 触媒の電気化学的な比表面積は PtRu-WCL が 105 m²/g、PtRu-WOCL が 79 m²/g であり、DL-酒石酸を添加することにより PtRu 触媒の比表面積を約 1.3 倍に増大できることが明らかとなった。この微粒子化は、反応溶液中に存在するキレート剤が粒子表面に吸着し、粒成長を阻害したと推測される。

2. 3. 4 PtRu 触媒のメタノール酸化活性と耐久性

各 PtRu 触媒のメタノール酸化活性評価結果を Fig. 2-13 に示す。電流の立ち上がりはどちらも差がないが、立ち上がってからの電流値は PtRu-WCL の方が大きいことがわかる。これは、PtRu 表面組成の適正化および PtRu 比表面積の増大に起因すると考えられる。

PtRu 触媒の耐久性の向上は DMFC の実用化に向けて最も重要な課題のひとつである。DL-酒石酸を添加した新規な PtRu 触媒合成法を用いれば、合金化度が向上して Pt と Ru 原子が内部まで十分混合されている。したがって、表面の Pt と Ru が溶出し、新たに露出した表面でも bi-functional 機構が作用して高いメタノール酸化活性が維持されることが予想される。一方、PtRu-WOCL では Ru が表面リッチであり、電気化学的に Pt より不安定な Ru が溶出し、メタノール酸化活性が低下することが予想される。Fig. 2-14 に各触媒の耐久性試験における Cu ストリッピング形状の変化を示す。PtRu-WCL の Cu ストリッピング形状は、1000 サイクル後も初期とあまり大きな差がないのに対し、PtRu-WOCL では、500 サイクル後に Ru に帰属されるピークが大幅に減少しており、Ru リッチな表面から優先的に Ru が溶出したことが示唆された。耐久性試験時におけるこれらの触媒の Ru 表面組成とメタノール酸化活性の変化を Fig. 2-15 に示す。初期メタノール酸化活性を 100 % としたときのメタノール酸化活性の変化率を、次式で定義した。

$$\text{メタノール酸化活性変化率 (\%)} = \frac{\text{各サイクル後のメタノール酸化活性}}{\text{耐久性試験前のメタノール酸化活性}} \times 100 \quad (2.6)$$

1000 サイクル後、変化率は、PtRu-WCL が 78 %、PtRu-WOCL が 62 % と Pt と Ru 原子がよく混ざり合った PtRu-WCL の耐久性が高いことがわかった。これは、耐久性試験 1000 サイクル後、PtRu-WCL の Ru 表面組成が 54 % から 45 % の変化に留まっているのに対し、PtRu-WOCL の Ru 表面組成は 62 % から 32 % と約半分に低下したことに対応していると考えられる。

ここで、DL-酒石酸を添加する新規な PtRu 合成法で得られた PtRu 触媒と現状の市販 PtRu 触媒の Pt と Ru 組成とメタノール酸化活性を比較した結果を Fig. 2-16、Fig. 2-17、Table 2-4 に示す。本研究の PtRu 触媒の PtRu 組成が表面とバルクでほぼ同等であることは前述の通りである。一方、市販 PtRu 触媒のバルク組成は Ru リッチであるに、表面組成は Pt リッチになっており、表面とバルクで組成が不均一であることがわかった。また、0.5 V における本研究の PtRu 触媒のメタノール酸化活性は 140 mA/mg であり、従来の市販 PtRu 触媒の 67 mA/mg に比べて約 2 倍の活性を示し、大幅なメタノール酸化活性向上を実現できた。

本研究において、PtRu 触媒中の Pt と Ru の混合状態は、XRD による PtRu 合金化度と Cu-UPD/Cu ストリッピング測定による PtRu 表面組成から評価した。しかしながら、緒言で述べたような Pt と Ru が 1 対 1 でかつ隣同士交互に並んだ構造が実現できているかは明らかになっておらず、今後、Pt と Ru 原子の存在状態を詳細に調べる必要がある。

2. 4 結言

本章では、PtRu 触媒のメタノール酸化活性と耐久性を向上させることを目的とし、キレート剤を添加する新規な PtRu 触媒合成法の検討を行い、合成した PtRu 触媒の PtRu 合金化度、表面組成、メタノール酸化活性および耐久性の相関を考察した。また、キレート剤添加の効果を検証するため、キレート剤を添加していない PtRu 触媒についても評価を行った。

以上の検討から次の知見を得た。

- (1) キレート剤は、 H_2PtCl_6 と RuCl_3 中の Pt^{4+} および Ru^{3+} イオンの還元電位差を縮小させることを目的としたとおり、UV-vis および還元電位の測定結果は、DL-酒石酸が Pt^{4+} および Ru^{3+} イオンの還元電位差の縮小に効果的であることを示した。
- (2) XRD 分析および Cu UPD/ストリッピング測定から、DL-酒石酸を添加して合成した PtRu 触媒はバルクと表面の組成がほぼ同一であり、内部と表面で Pt と Ru 原子が均一に混合した構造であることが示唆された。
- (3) PtRu 触媒の形態観察結果から、粒子径は DL-酒石酸を添加することにより 2.5 から 2.2 nm に減少し、比表面積は約 1.3 倍に増加した。
- (4) 比表面積の増加と PtRu 表面組成の適正化によりメタノール酸化活性が向上し、耐久性も DL-酒石酸を添加して合成した PtRu 触媒で向上した。この耐久性の向上は、耐久性試験前後で PtRu 表面組成が大きく変化していないためと考えられ、PtRu 触媒の Pt と Ru 原子が内部と表面で均一に混ざり合っていることが PtRu 触媒のメタノール酸化活性および耐久性に大きく影響していることが明らかとなった。
- (5) DL-酒石酸を添加して合成した PtRu 触媒のメタノール酸化活性は、従来の市販 PtRu 触媒と比較し、約 2 倍に向上した。

以上のように、キレート剤である DL-酒石酸の添加により Pt と Ru 原子が十分混合し、また微細化によって市販 PtRu 触媒に比べて高いメタノール酸化活性を示すことが実証された。

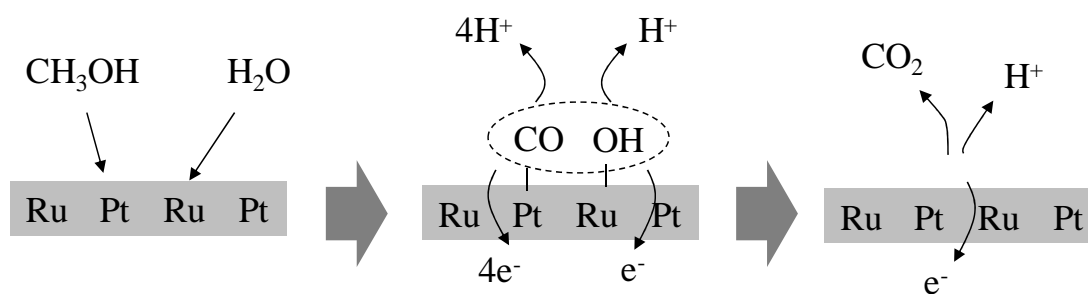


Fig. 2-1. Methanol oxidation reaction on PtRu anode catalyst in DMFC.

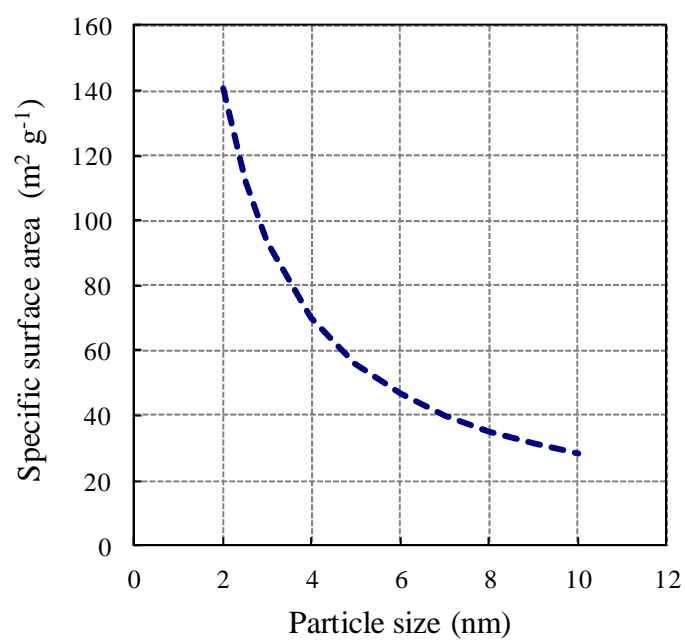


Fig. 2-2. Relationship between Pt particle size and specific surface area of Pt particle.

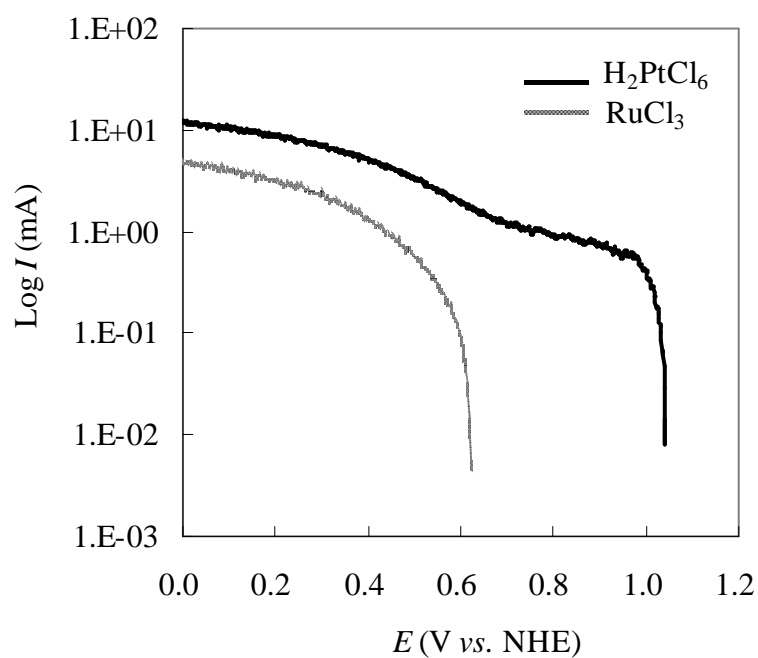


Fig. 2-3. Polarization curves of H_2PtCl_6 and RuCl_3 chloride aqueous solution.

Table 2-1 Features of chelate ligands

	Cis-maleic acid	DL-tartaric acid	Citrate acid	DL-malic acid	Succinic acid
Molecular Structure	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{C}(\text{OH})\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Molecular Weight	116.07	150.09	210.14	134.09	118.09
pKa1	1.91	2.82	2.87	3.24	4.00
pKa2	6.33	3.94	4.35	4.74	5.24
pKa3	-	-	5.69	-	-

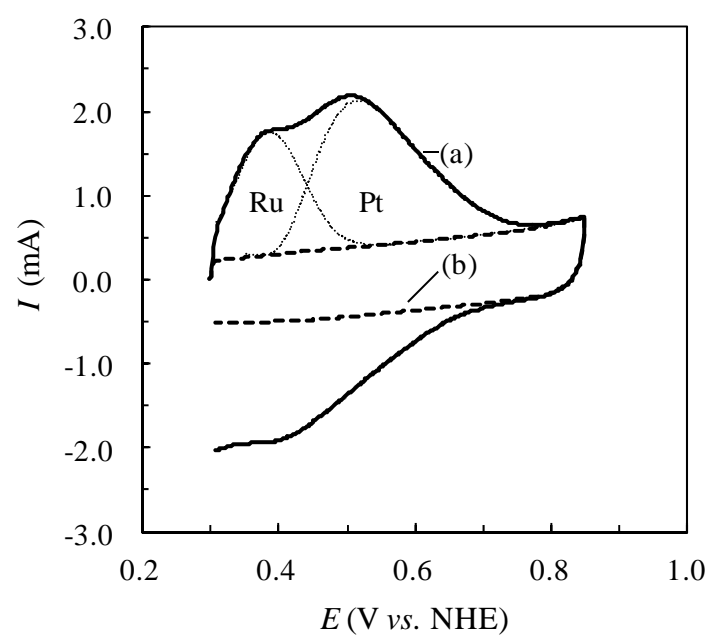


Fig. 2-4. Profiles of (a) Cu stripping and (b) back ground of PtRu catalyst.

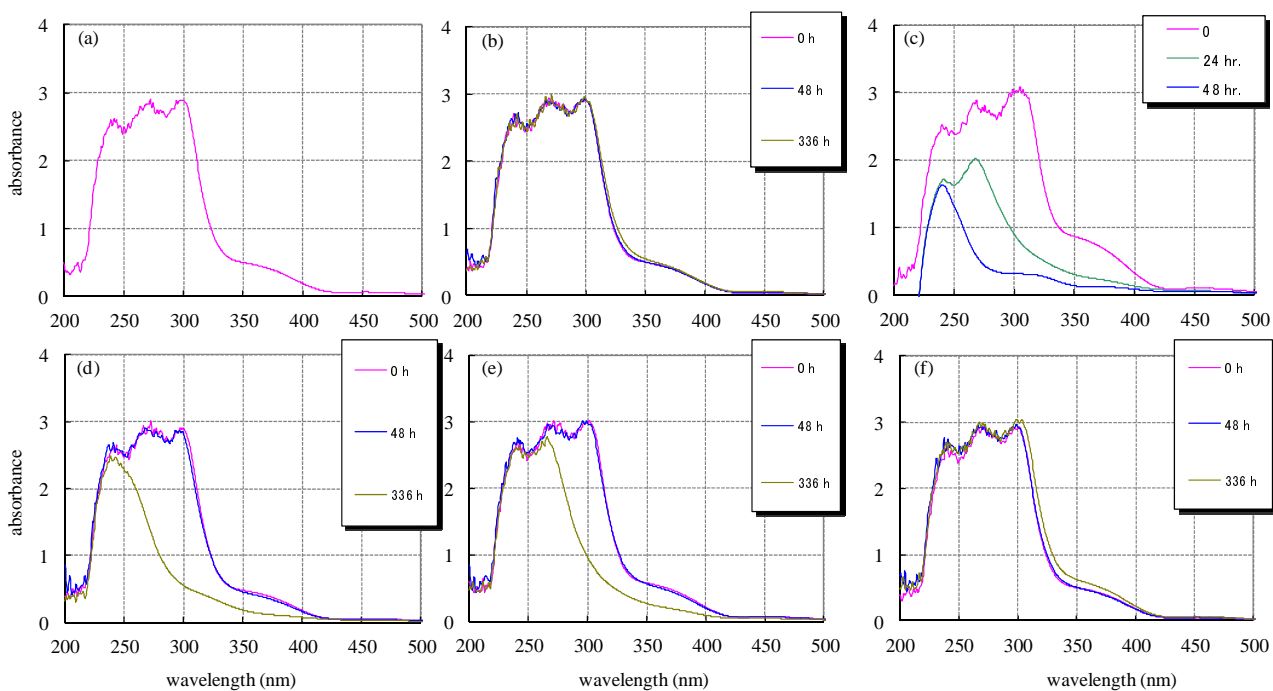


Fig. 2-5. UV-vis spectrum of H_2PtCl_6 aqueous solution and changes in the spectrum with addition of chelate ligands, (a) H_2PtCl_6 , (b) H_2PtCl_6 with cis-maleic acid, (c) H_2PtCl_6 with DL-tartaric acid, (d) H_2PtCl_6 with citrate acid, (e) H_2PtCl_6 with DL-malic acid and (f) H_2PtCl_6 with succinic acid.

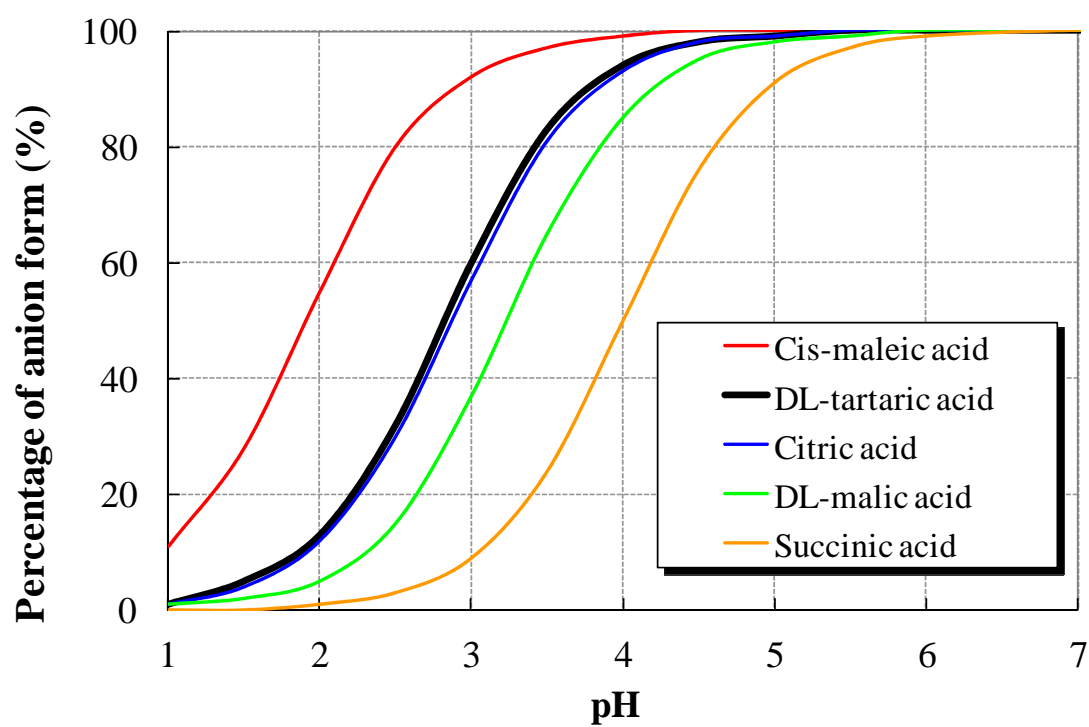


Fig. 2-6. Change in anion form's percentages of the chelate ligands with pH.

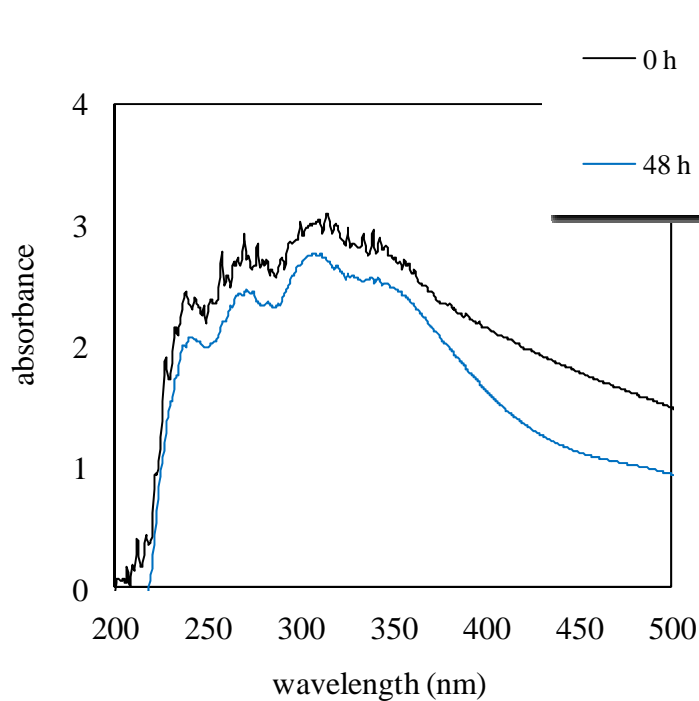


Fig. 2-7. Change in UV-vis spectrum of RuCl_3 aqueous solution with addition of DL-tartaric acid.

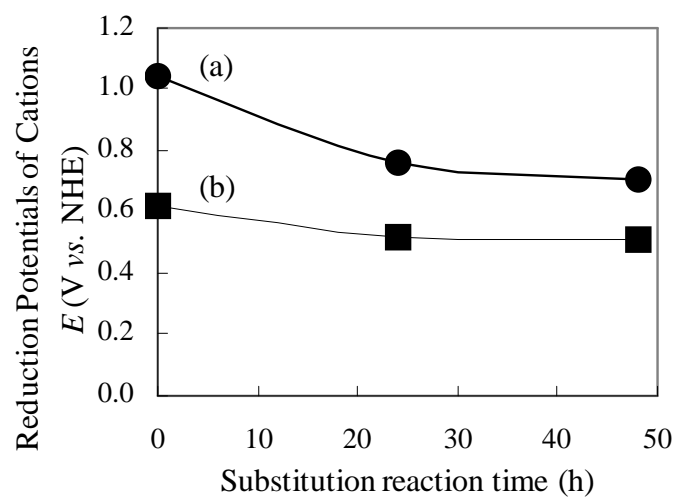


Fig. 2-8. Change in reduction potentials of Pt^{4+} and Ru^{3+} cations in H_2PtCl_6 and $RuCl_3$ aqueous solutions with addition of DL-tartaric acid, (a) H_2PtCl_6 aq., (b) $RuCl_3$ aq.

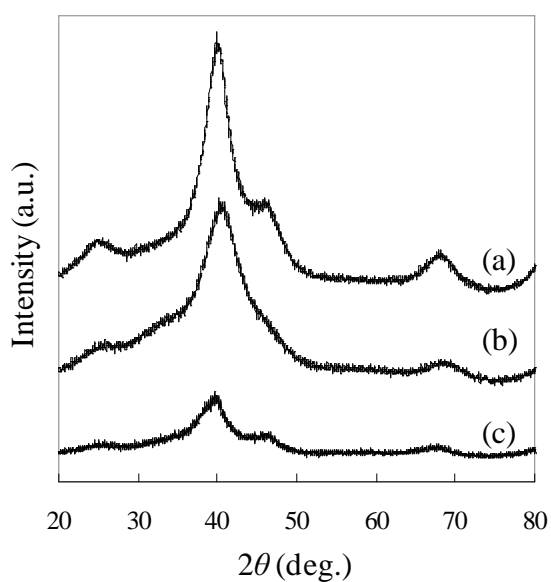


Fig. 2-9. XRD patterns of PtRu and Pt catalysts. (a) PtRu-WOCL, (b) PtRu-WCL, (c) Pt/C.

Table 2-2 Bulk composition and XRD data of PtRu catalysts

Catalyst	Bulk Composition by XRF (at.%)	Bulk Composition by Vegard Law (at.%)	Lattice Constant fcc-Pt (nm)	Lattice Constant fcc-Ru (nm)	Lattice Constant Vegard (nm)	Lattice Constant XRD (nm)	Degree of mixing state (%)
PtRu-WCL	Pt ₅₁ Ru ₄₉	Pt ₂₂ Ru ₇₈	0.3924	0.3830	0.3880	0.3854	158
PtRu-WOCL	Pt ₅₁ Ru ₄₉	Pt ₆₈ Ru ₃₂	↑	↑	↑	0.3895	66

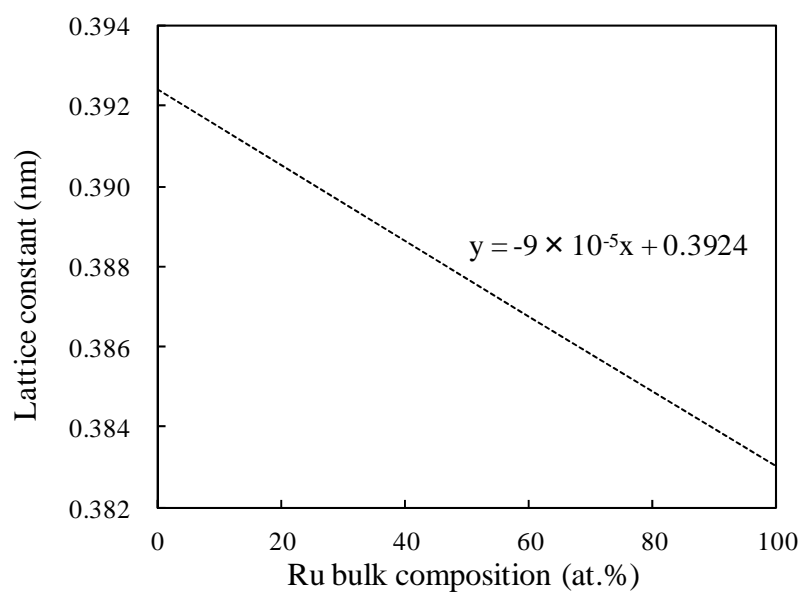


Fig. 2-10. Relationship between Lattice constant and bulk composition of Ru in PtRu by Vegard Law.

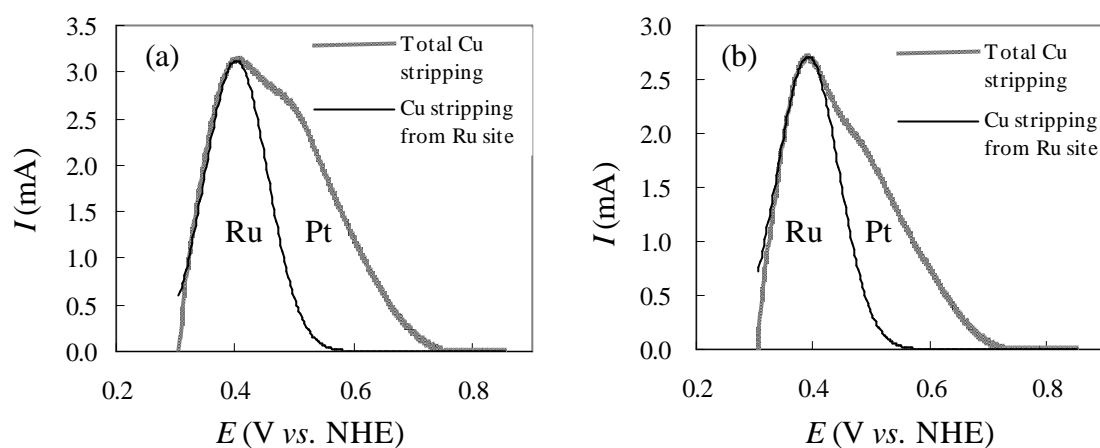


Fig. 2-11. Copper stripping voltammograms of PtRu catalysts, (a) PtRu-WCL, (b) PtRu-WOCL.

Table 2-3 Bulk and surface compositions of PtRu catalysts

Catalyst	Bulk Composition (at.%)	Ru/Pt	Surface Composition (at.%)	Ru/Pt
PtRu-WCL	Pt ₅₁ Ru ₄₉	0.94	Pt ₄₆ Ru ₅₄	1.17
PtRu-WOCL	Pt ₅₁ Ru ₄₉	0.94	Pt ₃₈ Ru ₆₂	1.63

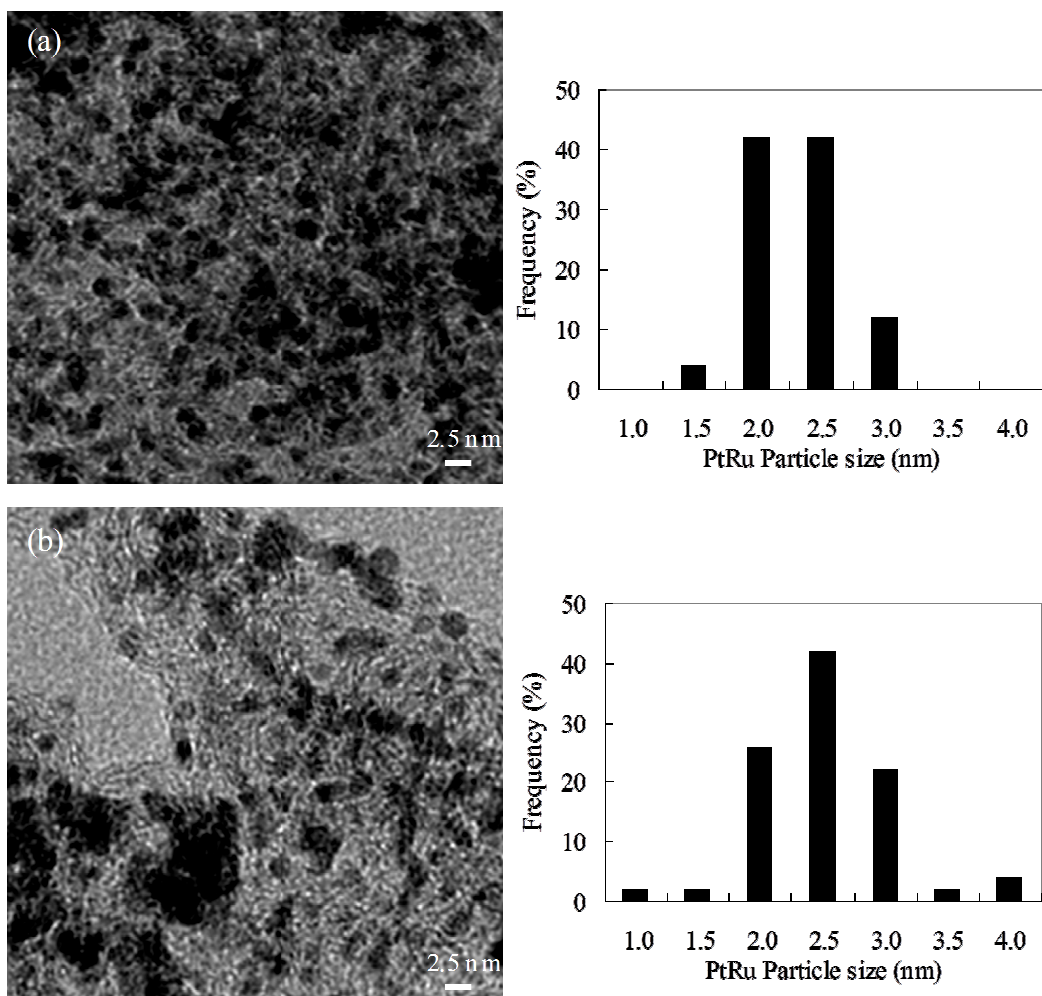


Fig. 2-12. TEM images and size distribution histograms of PtRu catalysts, (a) PtRu-WCL, (b) PtRu-WOCL.

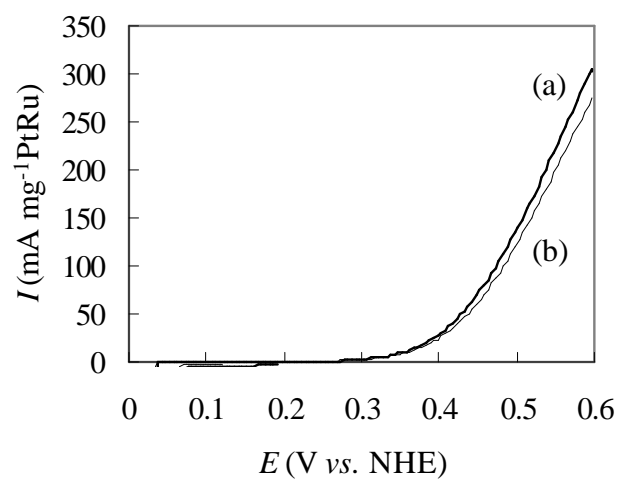


Fig. 2-13. Methanol oxidation activity of PtRu catalysts:(a) PtRu-WCL, (b) PtRu-WOCL.

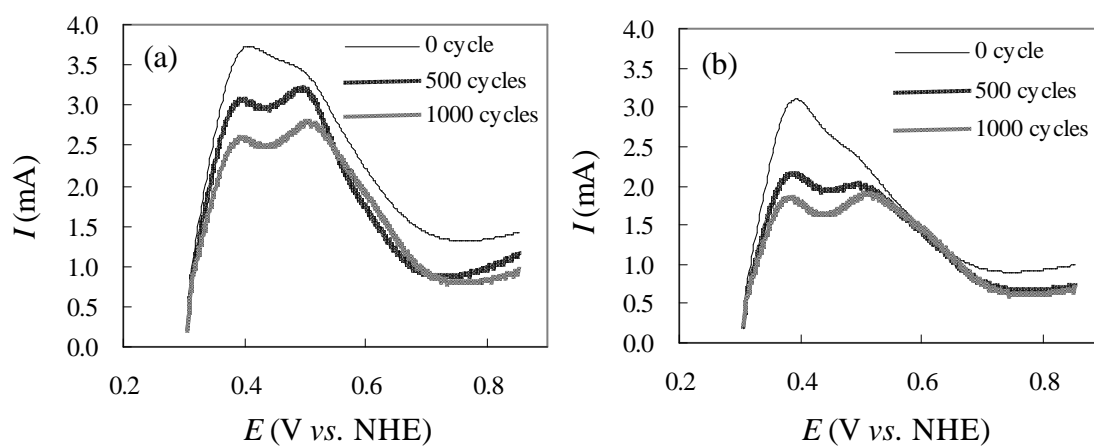


Fig. 2-14. Change in Cu stripping voltammograms of PtRu catalysts with repeated cyclic voltammetry durability test, (a) PtRu-WCL, (b) PtRu-WOCL.

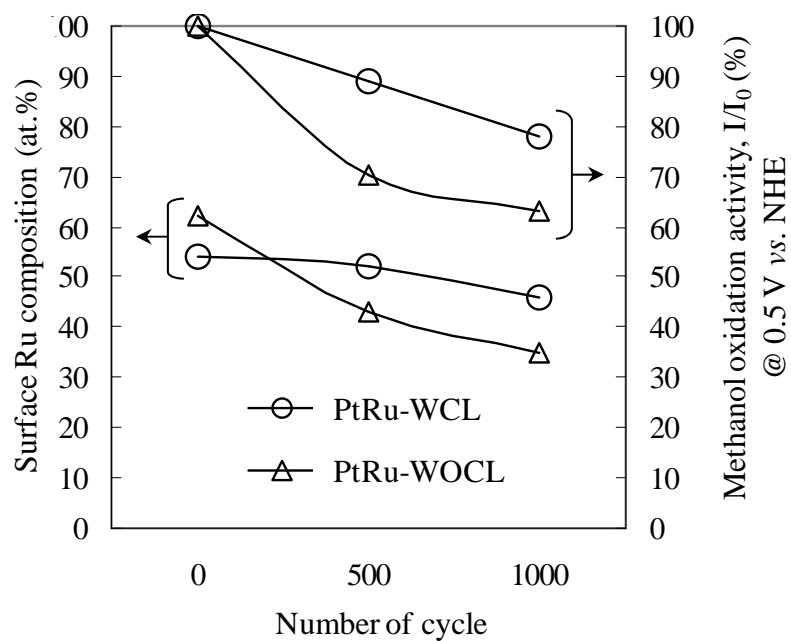


Fig. 2-15. Change in surface Ru composition and in methanol oxidation activity of PtRu catalysts with repeated cyclic voltammetry test.

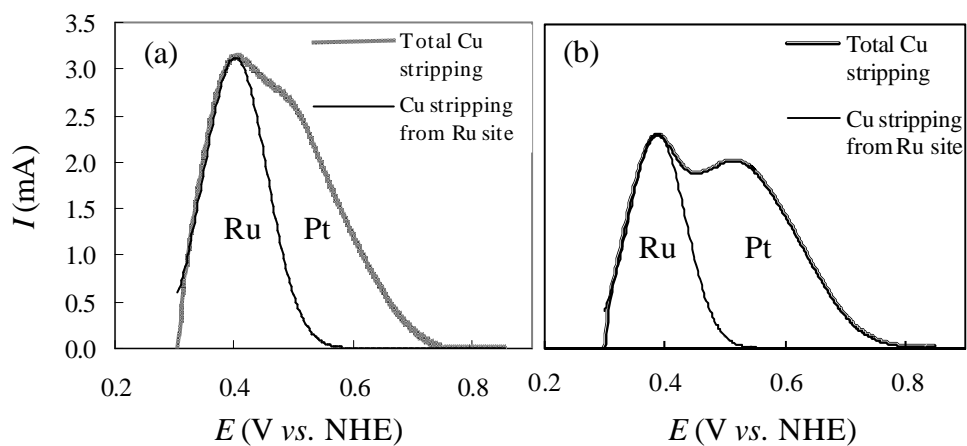


Fig. 2-16. Copper stripping voltammograms of PtRu catalysts, (a) PtRu-WCL, (b) commercialized PtRu.

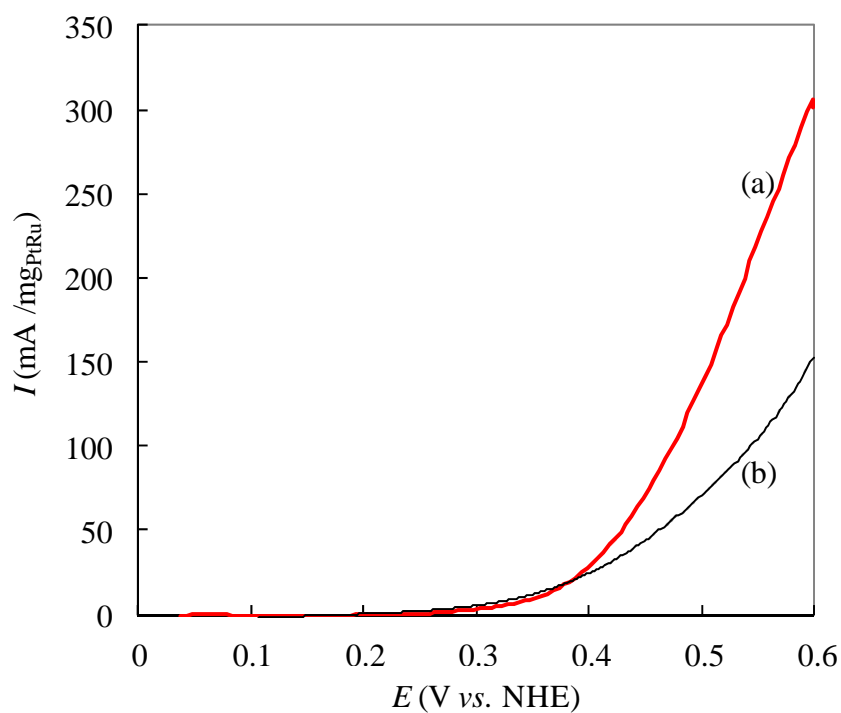


Fig. 2-17. Comparison of methanol oxidation activity between (a) PtRu-WCL and (b) commercialized PtRu catalyst.

Table 2-4 Bulk and surface compositions of PtRu catalysts

Catalyst	Bulk Composition (at.%)	Ru/Pt	Surface Composition (at.%)	Ru/Pt	Methanol oxidation activity (mA/mg@0.5 V)
PtRu-WCL	Pt ₅₁ Ru ₄₉	0.94	Pt ₄₆ Ru ₅₄	1.17	140
Commercialized PtRu catalyst	Pt ₄₀ Ru ₆₀	1.50	Pt ₆₀ Ru ₄₀	0.67	67

参考文献

- [1] J. Han and E-S. Park, *J. Power Souces*, **112**, 477 (2002).
- [2] X. Ren, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L12 (1996).
- [3] 森島慎, 高森良幸, 鈴木修一, 相馬憲一 ; モバイル機器用メタノール燃料電池の開発, 日立評論, **86**, 512 (2004)
- [3] A. Aramata *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 111 (1982).
- [4] J. O'M. Bockris and H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 428 (1964).
- [5] O. A. Petry, B. I. Podlovchenko, A. N. Frumkin, and H. Lal, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 253 (1965).
- [6] M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 267 (1975).
- [7] K. Kunimatsu and H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 143 (1988)
- [8] S. Wilhelm, T. Iwasita and W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, **238**, 383 (1985)
- [9] M. Watanabe, T. Suzuki and S. Motoo, *Denki Kagaku*, **40**, 210 (1972)
- [10] H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, and F. Trila, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3838 (1996)
- [11] M. Iwase and S. Kawatsu, *Proc. Electrochem. Soc.*, **95**, 12 (1995)
- [12] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, and S. Turtu, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 325 (2001)
- [13] H.A. Gasteiger, N. Marković, P.N. Ross, Jr., and E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12020 (1993).
- [14] H.A. Gasteiger, N. Marković, P.N. Ross, Jr., and E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1795 (1994).
- [15] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, and W. Vielstich, *Langmuir*, **16**, 522 (2000).
- [16] C.L. Green and A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1036 (2002).
- [17] C.L. Green and A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11446 (2002).
- [18] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, and K. Yahikozawa, *Electrochimica Acta*, **41**, 2595 (1996)
- [19] Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, and Y. Murakami, *Electrochem. Commun.*, **2**, 671 (2000).
- [20] E. Higuchi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **583**, 69 (2005)
- [21] E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **251**, 275 (1988)
- [22] A. Gamez, D. Richard, and P. Gallezot, *Electrochim. Acta*, **41**, 307 (1996)

- [23] H. Daimon, O. Kitakami, O. Inagoya, and A. Sakemoto, *Japanese J. Appl. Phys.*, **30**, 282 (1991)
- [24] H. Daimon and Y. Kurobe, *Catal. Today*, **111**, 182 (2006)
- [25] 秋山, 金属表面技術, **39**, 730 (1988)
- [26] 福島, 表面科学, **22**, No.2, 107 (2001)
- [27] 山崎, 無機化学全書 別巻, 「錯体」下巻, 丸善出版 (1981)
- [28] 山田祥一郎, 配位化合物の構造, 化学同人 (1983)
- [29] 化学便覧基礎編Ⅱ 日本化学会編, **654**, 丸善出版 (1991)

第 3 章 カarbon担体の適用による窒素ドーピング カーボン触媒の酸素還元活性向上

3. 1 緒言

3. 1. 1 カarbon材料

カーボン材料は、窒素などの不活性雰囲気下で有機化合物を熱処理することにより得られる黒色の固体材料である。このようなカーボン材料は、前駆体に用いる有機化合物の種類や熱処理の雰囲気、熱処理の温度などにより多様な性質を持つことが知られている [1-9]。このようなカーボン材料の多様性は、炭素原子が sp 、 sp^2 、 sp^3 という 3 つの結合様式をとりうることに起因している。4 つの sp^3 型結合により原子同志が互いに σ 電子を共有して結合すれば、3 次元的に等方性なダイヤモンドができる。 σ 結合は非常に強固であり、また結合した σ 電子は両炭素原子間に固定されるためダイヤモンドは高硬度、電気絶縁性といった特性を示す。 sp^2 炭素原子は同一平面内の 3 つの σ 電子とこれに垂直方向に伸びた π 電子をもつ。この型の炭素原子が 3 つの σ 電子を共有して結合すると、六角網目状の芳香族平面ができる。一方、 π 電子は芳香族平面をファン・デル・ワールス結合という弱い結合で積層させる。このような芳香族平面が緻密に積層したものがいわゆる黒鉛である。このような構造から平面方向と垂直方向で構造が異なり、 π 電子自身は芳香族平面上を自由に動きまわるので、平面内方向の導電性は垂直方向に比べて非常に大きい。 sp 型炭素原子は反対方向に伸びた 2 つの σ 電子とこれに垂直な 2 つの π 電子を持つ。従って、 σ 電子の結合によってつくられる化合物は直線状の構造を持つ。このような構造を持つカルビンは n 型半導体材料と考えられるが、カルビンは純粋物を合成することが非常に困難でその物性に関してはまだ不明な点が多い [10]。カーボン材料の多様性は、これらの結合様式を基本とし、さらに六角網面の大きさや厚さおよび結晶子の配向性などの影響を受け様々な特性を示す材料の創生が可能となる。

3. 1. 2 カarbon材料を用いた触媒

燃料電池やリチウム電池のような電気化学的環境において、カーボン材料は酸素過電圧および水素過電圧が大きく、電解液中で溶解せずかつ高い導電性を持つことから、これまで電気化学反応用の電極材料として用いられてきた [11-16]。燃料電池用触媒の分野では、カーボン材料は高い導電性や表面積が大きいことから、主に Pt 系触媒の担体として用いられている [17-19]。また、第 1 章で述べたように、カーボン材料が触媒作用を持つということは古くから知られており、1925 年にシュウ酸をカーボン触媒により酸化促進したという報告があり [20]、カーボン触媒に窒素を導入することによりシュウ酸酸化作用が向上することが見出されている [21]。

3. 1. 3 燃料電池電極触媒用カーボン材料

尾崎らは、窒素を配位子とする鉄フタロシアニンを用い、フラン樹脂と混合した後、熱処理して得られる炭素化物のシェル構造の乱れたエッジが酸素還元反応に対して高い触媒活性を有すると

報告している [22]。前述のように、このようなカーボンに窒素を導入した窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元反応サイトはエッジであると考えられている。この酸素還元反応サイトについてのシミュレーションを用いた研究によれば、Fig. 3-1 に示すカーボンのジグザグエッジの谷に 3 配位のグラファイト型窒素が導入され、その両隣のカーボンが酸素還元反応に対して高い触媒活性を持つサイトと考えられている [23]。また、川窪らは、HOPG のエッジ面とベーサル面をそれぞれ単独で露出させた電極を用い、カーボンのエッジが電気化学的に活性であることを報告しており [24, 25]、エッジが電気化学的に活性であることは既に知られている。しかしこの窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性は Pt 触媒に比べて低く、酸素還元活性向上を目的に窒素ドーブカーボンにホウ素といった異種元素を導入する試み [26]や、水蒸気賦活による酸素還元活性サイトを増加させる試みがなされている [27]。しかし、窒素ドーブカーボン触媒の現状での酸素還元活性は未だ十分とはいえない。

この触媒は有機化合物の前駆体を不活性ガス中で熱処理することで合成されるため、有機化合物単身の炭素化過程で生成する窒素ドーブカーボン同士が凝集して酸素還元活性サイトが埋没し電流密度を損なっている懸念がある。酸素還元活性サイトの不足により高い電流密度が得られないという課題を克服するには、窒素ドーブカーボン触媒合成時に酸素還元活性サイトを埋没させない工夫が必要と考えられる。Pt や Pt 合金の粒子などを用いた電極触媒の例では、触媒重量あたりの酸素還元活性を向上させるためにそれらの触媒粒子を $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後の高比表面積を有する導電性カーボン上に担持し微細化することで触媒表面積を増加させることが一般的に行われている。このようなカーボン担体を適用した場合、窒素ドーブカーボン触媒は粒子ではなく連続したグラファイトの層状物質であるため、粒子のような微細化ではなくカーボン担体表面上に広がり、被覆担持させることにより触媒同士の凝集を抑制し、活性サイトを実質的に増加できる可能性がある。

窒素ドーブカーボンはそれ自身が導電性を持ち、比較的高い比表面積を有するため、これまで担体に分散させるという試みはこれまでなされていない。そこで、本研究では、Fig. 3-2 に示したように、これまで一般的に白金系触媒の白金粒子の分散担持に用いられているカーボン担体上に、窒素ドーブカーボン触媒を分散させ、酸素還元活性サイトを表面に露出させ、反応に寄与する面積を増加させることを目的とした。なお、担体添加量が少なすぎれば、触媒同士の凝集は改善されず、逆に過剰であれば不活性なカーボン担体の割合が増加することで活性は向上しないことが想定される。したがって、本研究では、担体量を変えることで効果的な担体添加量を索った。また、それらの窒素ドーブカーボン触媒の分散状態を各種の分析技術を用いて明らかにするとともに、担体添加量の変化による酸素還元活性の変化を調べた。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 触媒合成

窒素ドーブカーボン触媒の合成にあたっては、カーボン前駆体であるフェノール樹脂、窒素ドーブカーボン前駆体である 1,10-phenanthroline、酸素還元活性サイト形成触媒であるコバルトおよび窒素ドーブカーボンを担持するカーボン担体を混合し、窒素雰囲気中で焼成した。まず、硝酸コバルト・6水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業株式会社製) 0.002 mol をエタノール溶媒 20 ml 中に添加した。次に、前記溶液中にキレート剤であり窒素ドーブカーボン前駆体でもある 1,10-phenanthroline ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8$ 、和光純薬工業株式会社製) を 0.006 mol 添加し、30 分攪拌混合した。その後、カーボン骨格材料となるカーボンフェノール樹脂 (PR-51794、住友ベークライト株式会社) を 1.0 g 添加し、30 分間、攪拌混合し、エバポレータで乾燥させることで溶媒を除去した。得られた粉末を 0~2.0 g のカーボン担体 (ケッチェンブラック EC 比表面積: 800 m^2/g 、ライオン社製、以後 KB と称す) と乳鉢中で均一に混合し、この混合物を、窒素雰囲気下で、昇音速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、900 $^\circ\text{C}$ で 3 時間焼成、炭素化することにより、窒素ドーブカーボン触媒を得た。その後、得られた窒素ドーブカーボン触媒からコバルトを除去するため、3 mol/L 塩酸中で 6 時間煮沸を行い、ろ過、洗浄後 80 $^\circ\text{C}$ の恒温槽で乾燥させた。Table 3-1 に本研究に用いた触媒の合成条件を示す。なお、Table 3-1 に示すように各触媒は KB 添加量に応じて NC、NC+KB0.2、NC+KB1.0 および NC+KB2.0 と記述する。

3. 2. 2 窒素ドーブカーボン触媒の物性評価

窒素ドーブカーボン触媒の表面積および細孔分布を、BELSORP-mini (日本BEL社製) を用いた窒素吸着法により評価した。窒素吸着法の測定条件は、吸着温度 77 K、飽和蒸気圧 P_0 、吸着ガス圧を P とし、 $P/P_0=0.005\text{-}0.99$ の範囲で変化させた BET 多点法を用いた。窒素ドーブカーボン触媒の結晶構造を、X 線回折法(XRD、理学社製、RINT-1500)で評価した。X 線源に $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) を用い、印加電圧 50 kV、ターゲット電流 200 mA で使用した。窒素ドーブカーボン触媒の形態と分散状態を、透過型電子顕微鏡(TEM、日立製、HF-2200)により観察した。なお、加速電圧を 200 kV で使用した。窒素ドーブカーボン触媒の表面組成と化学状態を、X 線光電子分光分析装置 (XPS、ESCALAB220iXL、VG 社製) を用いて評価した。分析アパーチャー径: $\phi 1000 \mu\text{m}$ 、X 線源: $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.6 eV)、400W (15 kV) 光電子脱出角度 90 度で測定した。なお、光電子が物質中を非弾性散乱することなく進む距離(平均自由行程)は数 nm であるため、本分析手法における検出深さは数 nm となる。

窒素ドーブカーボン触媒の電気抵抗を次に示す方法により評価した。まず、中空部分 (断面積 $S = 1 \text{ cm}^2$) を持つ円筒形のテフロン治具の中空部分に SUS304 製の凸型治具を下から差し込む。その中空部分に窒素ドーブカーボン粉末を充填し、上から SUS304 製の治具を挿入し、上下で挟み込んだ。次に、この SUS304 製の治具を 290 kg/cm^2 で加圧しながら、電子負荷装置 (solartron1420、solartron 社製) を用いて、SUS304 製の治具の上下間に 1 V の電圧を印加し、1 分後の電流値 I (A) を測定し、このときの電圧と電流から抵抗を求めた。本測定において、接触抵抗の影響を排除するため、充填する粉末の厚みを変えた条件で抵抗測定を行い、その際得られる直線の傾きから窒素ドーブカーボン触媒の比抵抗 σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) を求めた。

3. 2. 3 窒素ドープカーボン触媒の電気化学特性評価

窒素ドープカーボン触媒の酸素還元活性を、回転ディスク電極を用いた一般的な 3 電極セルを使用して評価した。作用極として、回転ディスク電極用のグラッシーカーボン電極 (HR-D1-GC5、電極面積 : 0.196 cm^2 、北斗電工社製) を用い、このグラッシーカーボン電極上に、純水中に窒素ドープカーボン触媒を 2 mg/mL の濃度で分散させた溶液を $20\text{ }\mu\text{L}$ 滴下し、デシケータ内で 30 分以上減圧乾燥した。その後、触媒を固定するために、 $0.1\text{ wt.}\%$ の Nafion 溶液 (Aldrich 社製 $5\text{ wt.}\%$ Nafion 溶液を純水 : イソプロパノール比 $1 : 1$ の溶媒で希釈) を $5\text{ }\mu\text{L}$ 滴下し、これをデシケータ内で 20 分間減圧乾燥した後、触媒を濡らすために、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ の 0.5 mol/L 硫酸 (H_2SO_4) 中に 30 分間浸漬させて用いた。さらに、対極として白金線、参照極には可逆水素電極 (RHE) をそれぞれ用いた。本章で示す電位は、全て RHE 基準である。また、電気化学測定用の電解液は、 0.5 mol/L 硫酸水溶液を用い、測定セルの周囲をリボンヒータで巻くことで、電解液の温度を $35\text{ }^\circ\text{C}$ に保って評価を行った。電位走査を行うポテンシオスタットには、北斗電工社製 HZ-5000 を用いた。以下に酸素還元活性の測定手順を示す。

はじめに、電解液中に窒素ガスを 1 時間以上流入させることで溶存酸素を除去し、窒素飽和させた。その後、窒素ドープカーボン触媒が固定化された前記作用極を電解液中に浸し、その電極表面の不純物を除去するため、電位走査速度 100 mV/s 、電位走査範囲 $0\sim 1.2\text{ V}$ で、10 サイクル電位走査を行った。次に同様の電位走査範囲において、作用極を 400 rpm で回転させながら、電位走査速度 10 mV/s で 1 サイクルの電位走査を行い、窒素飽和下におけるバックグラウンド電流を測定した。その後、電解液中に流入させるガスを窒素ガスから酸素ガスに変え、1 時間以上放置させることで酸素飽和雰囲気とし、バックグラウンド電流測定時と同様の操作を行うことで、酸素還元電流を測定した。その際、作用極の電極回転数 1600 rpm における酸素還元電流を測定し、その電流値からバックグラウンド電流を差引くことで酸素還元電流を評価した。なお、各触媒の酸素還元活性は、還元電流が確認でき、酸素拡散の影響が少ない 0.7 V における酸素還元電流値で比較した。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 窒素ドーブカーボン触媒の物性評価結果

Table 3-2 に各触媒の比表面積、比抵抗および XPS 分析による表面組成の値を示す。各触媒の比抵抗値は粉末抵抗法の誤差範囲であり、桁が変わるほどの大きな違いはなかった。したがって、本研究において、各触媒の酸素還元電流に対する抵抗の違いによる影響はないものと考えられる。

また、XPS 分析結果から、各触媒の窒素含有率は、KB 担体を添加せずに合成した NC で 0.7 at.%、NC+KB0.2、NC+KB1.0、NC+KB2.0 でそれぞれ 1.2、1.0、0.6 であり、カーボンに対する窒素の比率 N/C はそれぞれ、0.0073、0.0124、0.0104、0.0062 と窒素含有率と同様の傾向にあった。NC の窒素含有率が KB 担体を添加した触媒のそれよりと同等もしくは低いことの原因は、KB 担体の有無により前駆体である 1,10-phenanthroline の分解過程が異なり、KB 担体の存在が 1,10-phenanthroline の分解を抑制している可能性が考えられる。また、KB 担体添加量が多いほど窒素含有率が低くなるのは、表面に露出している KB 担体の割合が高くなるほど、表面におけるカーボン比率が相対的に高くなることに起因していると推測される。また、コバルトは触媒表面にはほぼ存在しないことが明らかとなった。

KB 担体を添加せずに合成した NC の比表面積は 207 m²/g であり、KB 担体を添加した NC+KB0.2 と NC+KB1.0 はそれぞれ 151 と 228 m²/g であった。KB 担体の添加量が最も多い NC+KB2.0 は 419 m²/g と約 2 倍の比表面積を有していた。これらの比表面積の違いは、比表面積 800 m²/g を有する KB 担体の被覆状態と関連していると考えられる。KB 担体の一次粒子径 D は、20 nm 前後であり、炭素の比重 d を 2.0 とした場合、細孔を持たない 20 nm のカーボン粒子の比表面積 SSA は、(式 3.1) より 150 m²/g である。

$$SSA = \frac{4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{d \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \div 1000000} \quad (3.1)$$

したがって、NC が KB 担体表面を完全に被覆し、細孔を持たない粒子とした場合、その比表面積は、計算上 150 m²/g 程度になると推測される。NC+KB0.2 の比表面積は 151 m²/g であり、KB を一様に被覆していると考えられる。一方、KB 担体添加量が増加するほど比表面積が増大しており、KB が部分的に露出した形態になっていることが示唆された。

各触媒の細孔分布評価結果を Fig. 3-3 に示す。担体である KB は 1~100 nm の広い範囲で細孔を持っており、特に 3 nm 近傍に特徴的な細孔を有している。一方、KB を添加していない NC では、3 nm 近傍にのみ特徴的な細孔を持つことがわかった。また、KB 担体の添加量増加にしたがい NC 独特の 3~4 nm に現れる特徴的な細孔以外の細孔が現われ、KB 担体の細孔分布に近づいていた。KB を一様に被覆していると推測された NC+KB0.2 は、3 nm に特徴的な細孔を持っているが、3 nm 前後の細孔の存在は認められず、窒素ドーブカーボンが KB 担体を被覆したと考えられる。

Fig. 3-4 に各触媒の結晶構造を評価した結果を示す。担体である KB は、 $2\theta = 26^\circ$ 近傍のカーボン由来のピークがブロードであったのに対し、KB を含まない NC は、シャープなピークを示しており、結晶化が進行している。また、KB の添加量が増加するにしたがい、 26° 近傍のピークはブロードになり、担体である KB の形状に近づいた。また、 44° および 52° 近傍にみられるシャープなピークはコバルト金属に由来のものであり、KB 添加量を増加させていくほどピークが小さく、消失した。この KB 添加量の増加によるコバルトピークの消失原因には、以下2つのことが考えられる。まず、KB 添加量の増加により窒素ドーパカーボン触媒の凝集が抑えられ、高分散化することにより表面近傍に露出したコバルトが酸処理で除去されたこと、次に、KB の添加量が増加することで触媒中のコバルトの相対量が減少し、ピーク強度が低下したことが考えられた。

3. 3. 2 カーボン担体添加による窒素ドーパカーボン触媒の分散性向上

KB 担体添加有無による形態の違いを Fig. 3-5 に示す。KB 担体を含まない NC ではカーボン同士が複雑に絡み合い凝集している。一方、NC+KB1.0 では、KB 担体の 20 nm 前後のカーボン 1 次粒子が数珠繋ぎになった構造（ストラクチャー）上に NC が分散性良く被覆担持されている。したがって、KB を添加することにより窒素ドーパカーボン触媒の分散性が向上することが明らかとなった。

3. 3. 3 窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性に対する担体添加効果

Fig. 3-6 および Table 3-3 に各触媒の酸素還元活性評価結果を示す。図の縦軸は、触媒中に含まれる窒素ドーパカーボン重量あたりの酸素還元電流密度を示している。ここで、窒素ドーパカーボンの重量比(wt.%)を、式 (3.1) から算出した。

$$\text{NC (wt.\%)} = \frac{\text{TW} - (\text{KBW} + \text{MW})}{\text{TW}} \times 100 \quad (3.1)$$

式 (3.1) 中の TW は窒素ドーパカーボン触媒全重量、KBW は仕込んだ KB 担体重量、MW は、仕込んだ金属重量を示す。また、KB 担体は窒素ドーパカーボン触媒合成過程で重量が変化しないと仮定して計算した。

Fig. 3-6 から、担体である KB は酸素還元電流が検出されるが、それは 0.5 V 前後から流れて、相対的に微弱であった。一方、いずれの窒素ドーパカーボン触媒は電位 0.7 V において明確に酸素還元電流が確認された。Table 3-3 に示した 0.7 V の各触媒の窒素ドーパカーボンあたりの酸素還元活性値 I (A/g_{NC}) から、NC+KB1.0 で最も高い値を示した。NC+KB1.0 では、KB 担体を添加していない触媒に比べ、質量活性で約 28 倍酸素還元活性が向上した。しかし、KB 担体の添加量が多い NC+KB2.0 では、酸素還元活性が低下した。

ここで、KB 担体を一様に被覆していると考えられる NC+KB0.2 よりも KB が露出している NC+KB1.0 の方が、高い酸素還元活性を示した理由として、NC が KB 担体上により高分散担持され、NC 自体の反応表面積が増加したことが考えられた。

NC+KB2.0 で酸素還元活性が低下したことは、KB 担体添加による酸素還元活性の変化が単純な

分散性だけではなく、触媒の比活性に変化を与えていることを示している。窒素ドープカーボン触媒の酸素還元活性向上が、単純に分散性が影響しているのであれば、KB 担体を添加するほど酸素還元活性が向上し、分散性向上の効果が無くなる添加量で飽和すると考えられる。KB 担体の添加により比活性が変化する原因は、形態の変化による活性サイトの電子状態の変化が考えられるが、詳細は明らかではなく、今後の課題として検討する必要がある。

KB 担体を添加することにより、窒素ドープカーボンあたりの質量活性が大幅に向上することが確認された。ただし、KB 担体は Fig. 3-6 に示したように、ほとんど酸素還元活性を示さないことから、KB 担体を含めた触媒全重量あたりの質量活性では活性序列が異なる可能性がある。また、触媒コスト低減の観点からは、KB 担体を含めた触媒全重量あたりの質量活性 I (A/g_{Total}) が重要となる。Fig. 3-7 に各触媒の触媒全重量あたりの質量活性を示す。図中の KB を除き、いずれの触媒も約 0.7 V から酸素還元電流が確認できた。Table 3-3 に示した 0.7 V での質量活性で比較すると、窒素ドープカーボンあたりの質量活性と同様、KB 担体添加によって活性は向上し、NC+KB2.0 では活性が低下した。最も高い活性を示した NC+KB1.0 の質量活性は、-1.50 A/g_{Total} であり、KB 担体を添加していない NC と比較して質量活性が 10 倍向上した。

3. 4 結言

本章では、窒素ドープカーボン触媒の酸素還元活性を向上させることを目的とし、カーボン担体を添加する新規な触媒合成法の検討を行い、合成した触媒の物性と酸素還元活性の関係を考察した。また、カーボン担体の添加効果を確認するために、カーボン担体を添加していない触媒も合わせて検討し、以下の知見を得た。

- (1) 窒素吸着法による比表面積および細孔分布測定の結果から、カーボン担体添加量が 0.2 g のとき、窒素ドープカーボン触媒が一様にカーボン担体を被覆していることが示唆された。
- (2) 触媒の形態観察結果から、カーボン担体を添加していない触媒は触媒カーボン同士が複雑に絡み合い大きな凝集体を形成したのに対し、カーボン担体を添加することにより、カーボン担体特有のストラクチャー上に触媒が一様に分散担持されており、分散性が大きく改善された。
- (3) カーボン担体添加量の異なる触媒の酸素還元活性を評価した結果、カーボン担体添加量が 1.0 g の触媒で酸素還元活性が最も高く、カーボン担体を添加していない触媒に比べ、窒素ドープカーボンあたりの質量活性で約 28 倍、カーボン担体を含めた触媒全重量あたりの質量活性が 10 倍向上した。

以上のように、カーボン担体添加により窒素ドープカーボン触媒の分散性が改善され、高い酸素還元活性が得られたことから、本手法は窒素ドープカーボン触媒の高活性化に有効であることが示された。

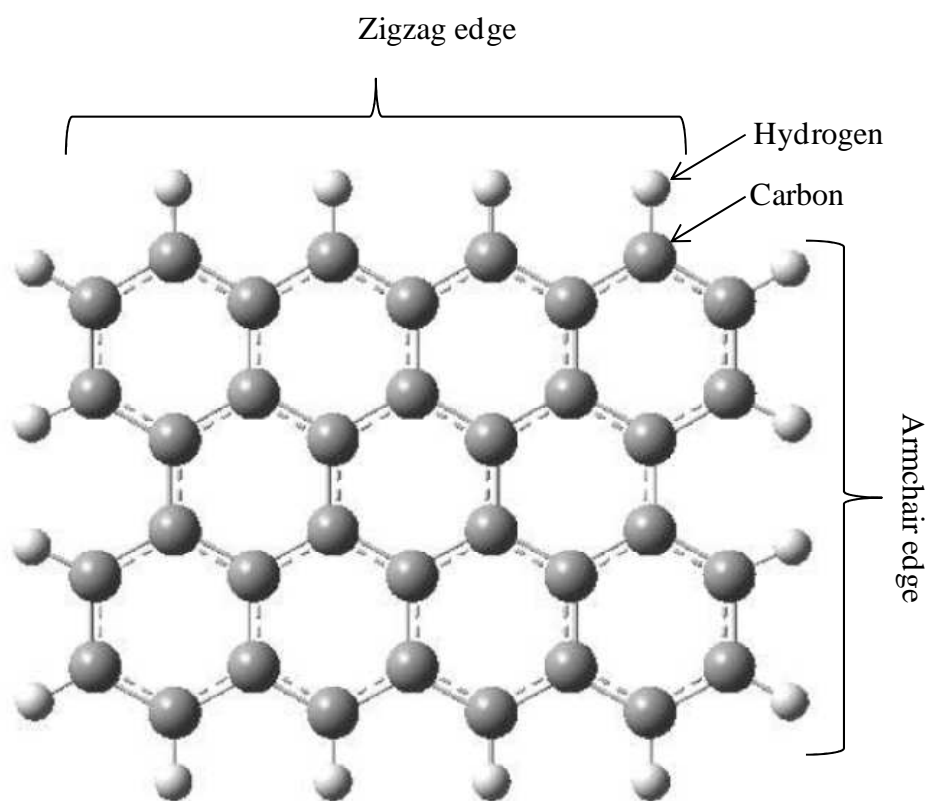


Fig. 3-1. Illustration of graphene structure.

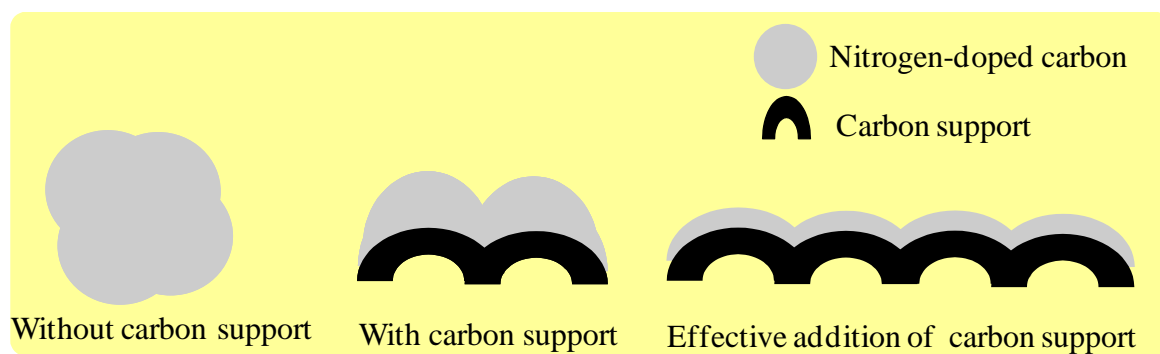


Fig. 3-2. Illustration of nitrogen-doped carbon catalyst on carbon support.

Table 3-1 Synthetic condition of nitrogen-doped carbon catalyst

Catalyst	KB (g)	Phenol resin (g)	Cobalt nitrate hexahydrate (mol)	1,10-phenanthroline (mol)
NC	0	1.0	0.002	0.006
NC+KB0.2	0.2	↑	↑	↑
NC+KB1.0	1.0	↑	↑	↑
NC+KB2.0	2.0	↑	↑	↑

Table 3-2 Characterization of nitrogen-doped carbon catalysts

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	Electric resistivity (Ω cm)	Surface Composition (at.%)				
			C1s	N1s	O1s	Co2p3	N/C
KB	800	0.055	97.8	0	2.1	0	0
NC	207	0.022	95.8	0.7	3.4	0.1	0.0073
NC+KB0.2	151	0.010	96.4	1.2	2.3	0.1	0.0124
NC+KB1.0	228	0.081	96.1	1.0	2.8	0.1	0.0104
NC+KB2.0	419	0.042	96.3	0.6	3.1	0	0.0062

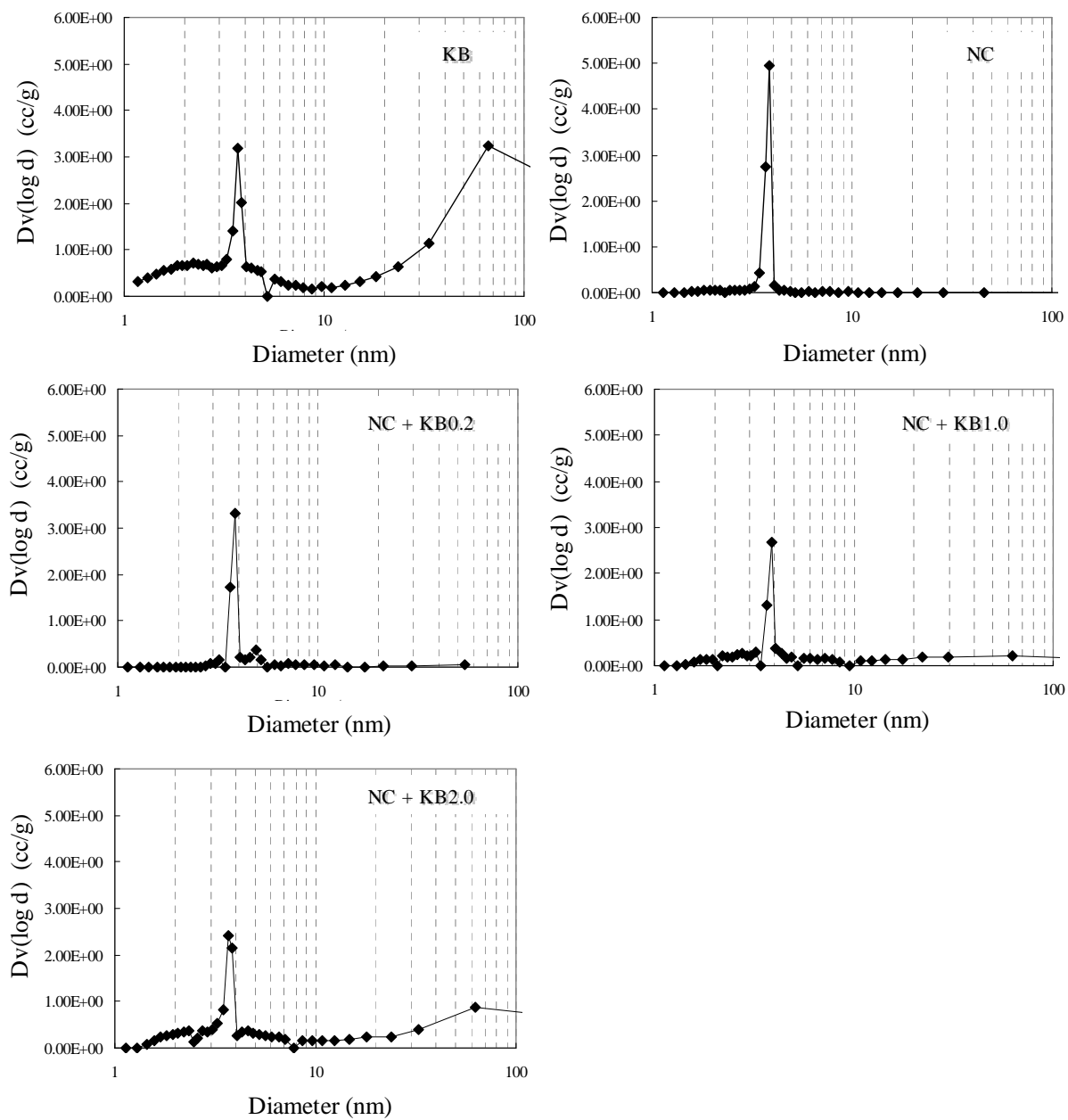


Fig. 3-3. Pore size distributions of KB, NC and NC+KB catalysts.

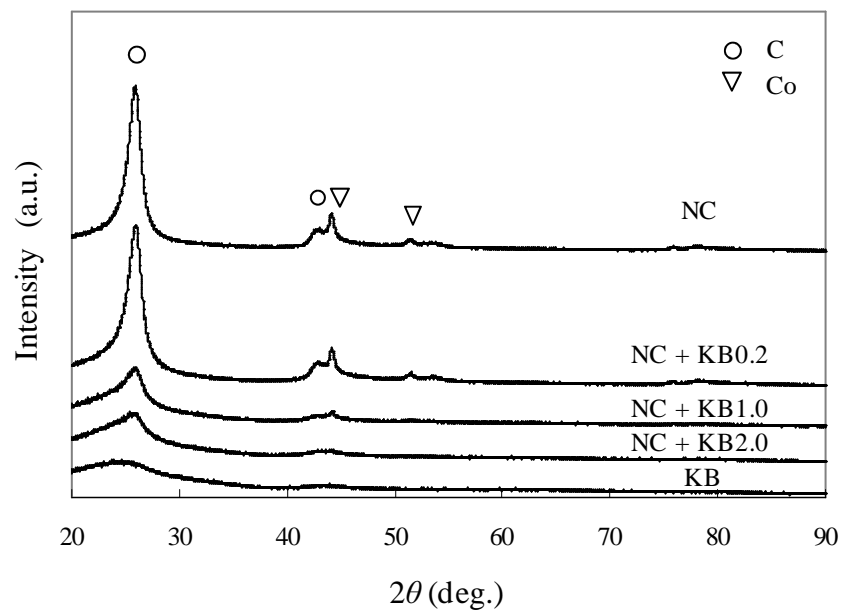


Fig. 3-4. XRD patterns of nitrogen-doped carbon catalysts.

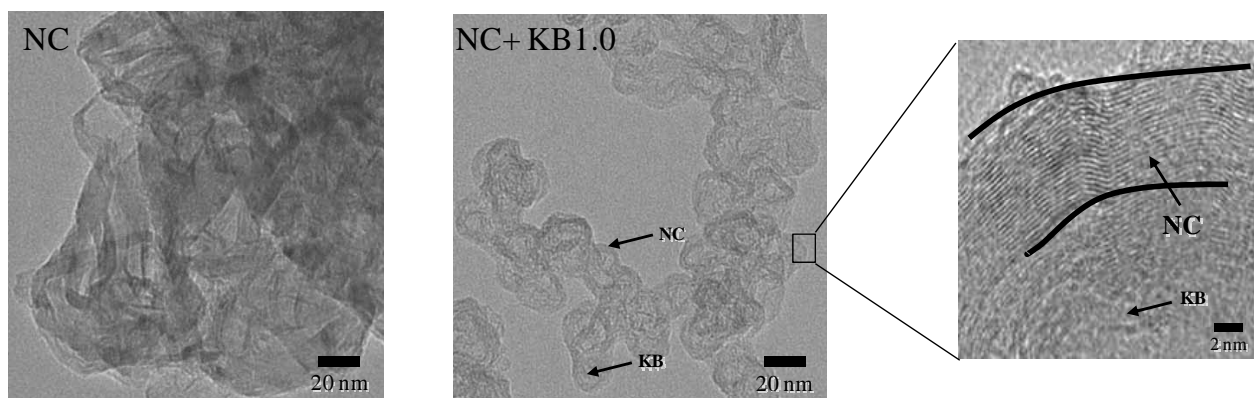


Fig. 3-5. TEM images of nitrogen-doped carbon catalysts.

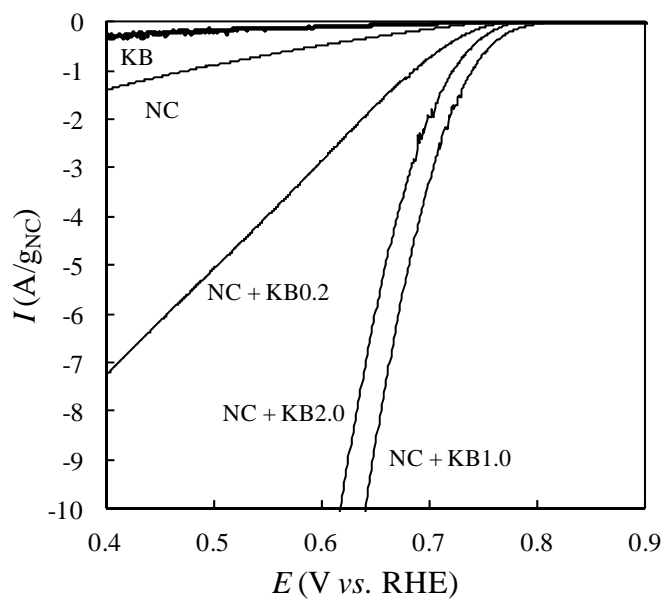


Fig. 3-6. Oxygen reduction activities per nitrogen-doped carbon weight of KB and nitrogen-doped carbon catalysts.

Table 3-3 ORR current value at 0.7 V

Catalyst	NC (wt.%)	I (A/g _{NC} @0.7 V)	I (A/g _{Total} @0.7 V)
KB	0	0	0
NC	100	-0.15	-0.15
NC+KB0.2	83	-0.74	-0.61
NC+KB1.0	46	-4.13	-1.50
NC+KB2.0	40	-2.17	-0.78

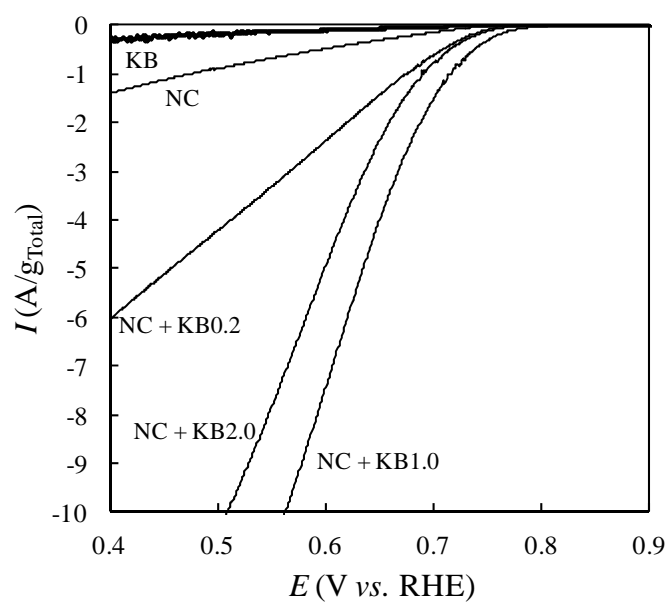


Fig. 3-7. Oxygen reduction activities per total weight of the catalyst of KB and nitrogen-doped carbon catalysts.

参考文献

- [1] 寺井隆幸 ; 新・炭素材料入門、炭素材料学会、(2000)
- [2] N. Miyajima, K. Hirooka, H. Sakane, M. Furuya, K. Tamura and Y. Matsumoto, *TANSO*, **249**, 179 (2011)
- [3] S. Ueda and Y. Matsuo, *TANSO*, **253**, 116 (2012)
- [4] Y. Goto, *TANSO*, **250**, 263 (2011)
- [5] K. C. Park, K. Takeuchi, T. Hayashi and M. Endo, *TANSO*, **249**, 213 (2011)
- [6] N. Akuzawa, K. Yanagawa, S. Nakano and T. Takeichi, *TANSO*, **253**, 125 (2010)
- [7] Y. Arai, T. Kinumoto, T. Tsumura and M. Toyoda, *TANSO*, **251**, 11 (2012)
- [8] M. Murakami, *TANSO*, **242**, 69 (2010)
- [9] J. Yamashita and M. Shioya, *TANSO*, **204**, 182 (2002)
- [10] Y. Yamada and M. Inagaki, *TANSO*, **178**, 122 (1997)
- [11] Y. Ohzawa, R. Minamikawa, T. Okabe and T. Nakajima, *TANSO*, **233**, 140 (2008)
- [12] Y. Ishii, *TANSO*, **225**, 382 (2006)
- [13] T. Yamauchi and H. Suzuki, *TANSO*, **7**, 8 (1954)
- [14] H. Akamatu and H. Takahashi, *TANSO*, **7**, 2 (1954)
- [15] M. Hamada, T. Nakamura, K. Nakagawa and H. Oda, *TANSO*, **248**, 122 (2011)
- [16] Y. Ohzawa and T. Nakajima, *TANSO*, **230**, 362 (2007)
- [17] M. Watanabe, T. Suzuki and S. Motoo, *Denki Kagaku*, **40**, 210 (1972)
- [18] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999)
- [19] M. Kim, J. N. Park, H. Kim, S. Song and W. H. Lee, *J. Power Sources*, **163**, 93 (2006)
- [20] E.K. Redean and W.M. Wright, *J.Chem. Soc.*, **127**, 1347 (1925)
- [21] E.K. Redean and W.M. Wright, *J.Chem. Soc.*, **128**, 1813 (1926)
- [22] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura and A Oya, *Carbon*, **44**, 3348 (2006)
- [23] T. Ikeda, M. Boero, S. F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **112** 14706 (2008)
- [24] T. Kawakubo, Y. Suda, A. Negishi and H. Kaneko, *TANSO*, **169**, 201 (1995)
- [25] T. Kawakubo, Y. Suda, H. Kaneko, A. Negishi and M. Yamada, *TANSO*, **152**, 106 (1992)
- [26] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara and A. Oya, *Carbon*, **45**, 1847 (2007)
- [27] T. Iwazaki, H. Yang, R. Obinata, W. Sugimoto and Y. Takasu, *J. Power Sources*, **195**, 5840 (2010)

第 4 章 窒素ドーブカーボン触媒合成過程における熱分解挙動と酸素還元活性向上の関係

4. 1 緒言

第 3 章の結果から、窒素ドーブカーボン触媒をカーボン担体に担持することにより、酸素還元活性が向上することが確認された。カーボン担体添加は、窒素ドーブカーボンの反応表面積を増大させるだけでなく、窒素ドーブカーボン自体の活性にも影響を及ぼしていることが示唆された。触媒活性はその炭素化過程でも変化すると考えられ、本章では、炭素化過程と酸素還元活性との相関を明らかにし、更なる酸素還元活性向上の指針を得ることとした。

有機化合物を窒素やアルゴンガスなどの不活性雰囲気中で熱処理して得られるカーボン材料の物性は、用いる原料や熱処理条件などの炭素化過程により大きく変化する [1-9]。したがって、炭素化過程を詳細に解析し、制御することにより、各種ハードデバイスの要求特性に適応した電気的性質や熱的、機械的および化学的性質を有するカーボン材料の合成が可能となる。このようなカーボン材料の多様性は、炭素原子が sp 、 sp^2 、 sp^3 という 3 つの結合様式をとりうることに起因している。このような結合様式を基本とし、さらに六角網面の大きさや厚さおよび結晶子の配向性などにより様々な特性を示す材料の創生が可能となる。

燃料電池やリチウム電池のような電気化学的環境下において、カーボン材料は酸素過電圧および水素過電圧が大きく、電解液中に溶解せずかつ高い導電性を持つことから古くから電気化学反応用の電極材料として用いられてきた [10-16]。燃料電池用触媒の分野では、カーボン材料は高い導電性や表面積が大きいことなどから主に Pt 系触媒の担体として用いられている [17-19]。また、第 1 章で述べたように、カーボンが触媒作用を持つということは古くから知られている [20, 21]。また、窒素をカーボンに導入することにより高い酸素還元活性を示すことは Popov や尾崎らによって報告されている [22,23]。このような窒素ドーブカーボン材料の酸素還元活性サイトは、窒素近傍のエッジ炭素であると考えられている [24]。エッジが電気化学的に活性であることは川窪らの HOPG のエッジ面とベールサル面をそれぞれ単独で露出させた電極を用いた実験によりすでに報告されており [25,26]、エッジ炭素が酸素還元活性サイトであると推定される。しかし、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性は Pt 触媒に比べ低く、酸素還元活性向上を目的に窒素ドーブカーボンにホウ素といった異種元素を導入する試み [27] や水蒸気賦活による酸素還元活性サイトを増加させる試みがなされている [28]。しかし、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性は未だに十分とはいえない。

カーボンのエッジ面は電気化学的に活性であるが、窒素ドーブカーボン触媒の合成時には、窒素が酸素還元活性に重要な役割をしているため、その脱離を抑制する目的で熱処理を 1000 °C 以下で行うことが一般的である。このような条件では前述の HOPG のような整ったエッジ面を作り出すことは難しい。尾崎らは、褐炭に硝酸鉄を含浸させて熱処理することにより得られたカーボン材料が硝酸 Fe を添加しないで合成したカーボン材料よりも高い電気化学的活性が得られると報告して

おり [29]、Fe 添加により電気化学的に活性なエッジ面が形成されたと考えられた。酸素還元用の窒素ドーパカーボン触媒の合成においても、Fe を添加した触媒は高い酸素還元活性を示すことが知られている [23]。このように窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性向上には、活性サイトを形成する触媒である Fe の存在が重要な因子のひとつであると考えられる。Fe は、カーボンの黒鉛化触媒としてよく知られており [30]、Fe の融点以下 1000 °C 付近でも黒鉛化触媒作用を示すことが報告されている [31]。この黒鉛化触媒作用が、窒素ドーパカーボン触媒の活性サイト形成に影響していると推測される。特に Fe の融点以上における黒鉛化に対する触媒活性については次に示す 2 つの機構が示されている。黒鉛の生成機構には、カーボンが一旦、遷移金属中に溶解し、再析出する過程と遷移金属の炭化物が分解する過程の 2 つ、もしくはその両方から成る [30]。その際、金属中に溶解したカーボン原子は、プラスの電荷を持つ。したがって、*d* 電子殻が満たされている Cu や Zn はカーボンと反応しないもしくは反応し難い。一方、Fe、Co、Ni および Mn は、5～8 個の *d* 電子を持ち、カーボンから余分の電子を受け入れても、そのエネルギー状態がほとんど変化しないため、炭素を溶解することができる。また、*d* 電子の比較的少ない Fe はカーボンとの結合力が強く炭化物を形成しやすい。このように Fe の黒鉛化触媒作用はよく研究されているが、窒素ドーパカーボン触媒を合成過程において、1000 °C 以下の低温で Fe がどのような構造変化を伴って窒素ドーパカーボン触媒を形成するのかは明らかになっていない。

そこで本研究では、窒素ドーパカーボン触媒の合成過程において、窒素ドーパカーボン触媒前駆体の熱分解挙動を解析し、触媒の酸素還元活性と熱分解挙動の関係を検証することにより、窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性向上の指針を得ることを目的とした。その際、窒素を含有した有機化合物である 1,10-phenanthroline を窒素ドーパカーボン触媒前駆体とし、Fe と 1,10-phenanthroline のみの単純化したモデルを用いることで実際の触媒に含まれるカーボン担体の影響を排除し、触媒合成時における焼成過程の熱分解挙動を詳細に解析した。また、その焼成過程において Fe の構造変化を in-situ HT-XRD を用いてその場観察することで、Fe への炭素原子の溶解再析出などの挙動を評価した。さらに、これらの熱分解挙動と 500～900 °C の温度範囲で実際に合成した触媒の酸素還元活性およびその物性との関係を合わせて考察した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 窒素ドーブカーボン触媒前駆体および触媒の調製

本研究において、窒素ドーブカーボン触媒合成時の熱分解挙動を探るために、Fe と 1,10-phenanthroline のみに単純化した窒素ドーブカーボン触媒前駆体を各種分析に供した。この前駆体の合成プロセスを以下に示す。はじめに、酢酸鉄 0.002 mol を 20 mL エタノールに添加し、この溶液に 1,10-phenanthroline を 0.006 mol 添加して 30 分間攪拌混合した後、この混合溶液を減圧乾燥して溶媒を除去した。その後、残った粉末を回収、乳鉢で粉砕し、分析対象とする窒素ドーブカーボン触媒前駆体を得た。以後、酢酸鉄を Fe acetate、窒素ドーブカーボン触媒前駆体を Fe+1,10-phenanthroline と表記する。

また、窒素ドーブカーボン触媒を、次の方法により合成した。前述の前駆体の混合溶液にカーボン骨格材料となるカーボンフェノール樹脂 (PR-51794、住友ベークライト株式会社) を 0.5 g 添加し、その後、この溶液にカーボン担体であるカーボンブラック (ライオン製、ケッチェンブラック EC 300J、比表面積 : 800 m²/g、以後、KB) 2.0 g を添加し、さらに 30 分間、攪拌混合した後、この混合溶液を減圧乾燥して溶媒を除去した。その後、残った粉末を乳鉢で粉砕し、混合物を得た。これを、100 mL/min のアルゴンガスを流しながら、昇温速度 10 °C/min で各焼成温度まで加熱、1 時間保持することにより炭素化した後、自然冷却し、窒素ドーブカーボン触媒を得た。なお、焼成温度は、500、600、700、800 および 900 °C の 5 条件である。その後、得られた窒素ドーブカーボン触媒から Fe を除去するため、60 °C、3.0 mol/L の塩酸 100 mL 中で 6 時間の洗浄処理を行い、ろ過、純水洗浄後、80 °C で 12 時間乾燥して酸素還元活性評価用の窒素ドーブカーボン触媒を得た。得られた触媒は、その焼成温度に応じてそれぞれ、NC-500、NC-600、NC-700、NC-800、NC-900 とした。

4. 2. 2 窒素ドーブカーボン触媒前駆体の熱分解挙動の評価

窒素ドーブカーボン触媒前駆体の熱分解挙動を TG/DTA 熱分析装置 (TG/DTA 6200、SEIKO Instruments 社製) で評価した。試料セルにアルミナセル (Φ5.0 mm、エポリッドサービス、P/N SSC515D001)、窒素ガスを 100 mL/min で流入し、室温から 80 °C まで一旦上昇させた後、60 分間保持し、そこから 900 °C まで 10 °C/min で昇温して、試料の熱分解挙動を評価した。Fig. 4-1 に温度プロファイルを示す。

焼成過程における結晶構造変化を多目的 X 線回折分析装置 (in-situ HT-XRD、PW3050、スペクトリス社製) を用いて評価した。測定条件は、X 線管球 : Cu K α 線 (波長:1.5418 Å)、管電圧 : 45 kV、管電流 : 40 mA、スキャン速度 : 12 °/min.、走査範囲 (2 θ) : 10~90 °、測定雰囲気 : He ガス、測定温度 : 300 °C→600 °C→700 °C→800 °C→900 °C→600 °C→300 °C→30 °C (8 条件)、昇降温速度 : 10 °C/min.、保持時間 : 5 min. (目的温度到達後 5 分間保持し測定開始) である。Fig. 4-2 に測定の温度プロファイルを示す。

この多目的 X 線回折分析装置では、半導体検出器 (X' Celerator) と高温加熱アタッチメントとの組み合わせにより、物質の加熱による構造変化・相変態などの反応過程をリアルタイムで知ることが出来る。さらに半導体検出器による超高速の X 線回折測定を行うことで、動的変化に追従した測定が可能である。Fig. 4-3 に多目的 X 線回折分析装置測定部の構造を示す。

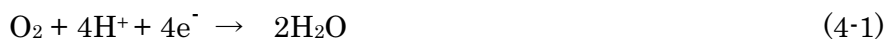
焼成過程における窒素ドーブカーボン触媒前駆体の発生ガス分析(EGA-MS)を、加熱炉(PY-2020iD、フロンティア・ラボ社製)と質量分析装置(QP5000、島津製作所社製)を組み合わせた複合システムで行った。加熱炉による加熱を、加熱温度:50~800 °C、昇温速度:10 °C/min、測定雰囲気:He ガスで行った。前述の加熱炉の加熱と同時に、発生したガスを質量分析装置に連続導入して発生ガスの分析を行った。発生ガスの測定を、EGA チューブ:不活性化キャピラリ(0.15 mmΦ×2.5 m)、カラム温度:250 °C、注入口温度:250 °C、イオン化法:EI 70 eV、走査質量数範囲:10~600 で実施した。EGA-MS は、試料から検出器までの経路が短くシンプルなため、従来のTG-MS法と比較して、10倍以上の感度で測定することができる。このため、窒素ドーブカーボン触媒前駆体から発生した微量のガス成分を正確かつ高感度に分析することができる。Fig. 4-4に EGA-MS 分析装置の構成を示す。

4. 2. 3 窒素ドーブカーボン触媒の物性および酸素還元活性評価

窒素ドーブカーボン触媒の結晶構造をX線回折法(XRD、リガク社製, RINT-1500)で評価した。X線源にCuKα(λ=1.54056 Å)を用い、印加電圧50 kV、ターゲット電流200 mAで使用した。触媒の表面組成をX線光電子分光分析装置(XPS、ESCALAB220iXL、VG社製)で分析した。測定条件は、分析アパーチャー径:φ1000 μm、X線源:AlKα線(1486.6 eV)、400W(15kV)光電子脱出角度:90度とした。

窒素ドーブカーボン触媒の比表面積をBELSORP-mini(日本BEL社製)を用いた窒素吸着法で評価した。窒素吸着法の測定では、吸着温度77 K、飽和蒸気圧 P_0 、吸着ガス圧を P とし、 $P/P_0=0.005-0.99$ の範囲で変化させたBET多点法を用いた。

窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性を以下に示す電気化学的手法で評価した。なお本研究で扱う酸素還元反応は、窒素ドーブカーボン触媒表面で進む(1)と(2)式の反応である。



ここで、(4-1)および(4-2)式の反応が進むに伴い電子が移動するため、電流を計測することで反応速度を求めた。窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性を、一般的な3電極セルを用いた電気化学的手法により評価した。作用極として、回転ディスク電極用のグラッシーカーボン電極(北斗電工、HR-D1-GC5、電極面積:0.196 cm²)を用い、このグラッシーカーボン電極上に、窒素ドーブカーボン触媒を2 mg/mLの濃度で純水中に添加し、30分間、水中スターラ(AS ONE社製、OCTOPUS CS-4)で攪拌しつつ超音波洗浄器(AS ONE社製、US-2、発振周波数:38 kHz)を用いて分散させた溶液を20 μL採取、滴下してデシケータ内で30分間以上減圧乾燥した。その後、触媒を固定するために、0.1 wt.%のNafion溶液(Aldrich社製 5 wt.%Nafion溶液(純水:イソプロパノール比1:1の溶媒で希釈)を5 μL滴下し、これをデシケータ内で20分間減圧乾燥した。その後、ディスク電極上の触媒を濡らすために、60 °Cの0.5 mol/L硫酸(H₂SO₄)中に30分間含浸してから、酸素還元活性評価に供した。さらに、対極として白金線、参照極には可逆水素電極(RHE)をそれぞれ用いた。本研究で示す電位は、全てRHE基準である。また、電気化学測定用の電解液は、0.5 mol/L硫酸を用い、測定セルの周囲をリボンヒータで巻くことで、電解液の温度を35 °Cに保

持して評価を行った。電位を掃引するポテンシオスタットには、北斗電工社製 HZ-5000 を用いた。以下に酸素還元活性の測定手順を示す。

先ず、電解液を窒素ガスで 1 時間以上バブリングして窒素飽和雰囲気にした。ここに、作用極を入れ、電位を掃引速度 100 mV/s、掃引範囲 0~1.2 V の間で、10 サイクル掃引して電極上の不純物を酸化除去した。次に、バックグラウンドとして窒素飽和雰囲気での電位・電流特性を測定した。電位掃引範囲は、0.2~1.2 V とし、作用極を 400 rpm で回転させながら、掃引速度 10 mV/s で 0.2 V から 1 サイクル掃引した。後述する酸素存在下で得られた電流値から、このバックグラウンド電流を差引いた。その後、バブリングガスを窒素から酸素に変え、1 時間以上放置することで電解液を酸素飽和雰囲気とし、0.2~1.2 V の範囲を掃引速度 10 mV/s で 0.2 V から 1 サイクル掃引し、作用極を 400 rpm で回転させながら酸素雰囲気での電位・電流特性を測定した。なお、本研究では、1.1→0.2 V の負方向掃引時の酸素還元電流で評価し、参照触媒として Pt 担持カーボン触媒 (TEC10E70TPM、Pt 担持量 67 wt.%, 田中貴金属工業社製、以後 Pt/C) も併せて評価した。なお、各触媒の酸素還元活性として、還元電流を確認でき、酸素拡散の影響が少ない 0.7 V における酸素還元電流値を用いた。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 窒素ドーパカーボン触媒前駆体の熱分解挙動

Fe+1,10-phenanthroline、Fe acetate および窒素ドーパカーボン前駆体である 1,10-phenanthroline の TG 曲線を Fig. 4-5 に示す。1,10-phenanthroline は単独では約 200 °C から分解し、炭素化せず気化した。また、Fe acetate では、100 °C と 300 °C 付近の 2 段階の重量減少が見られた。はじめの 100 °C での重量減少は、Fe acetate に含まれる含有水分の蒸発に起因すると考えられ、300 °C 付近の重量減少は 2 つの酢酸分子の分解に帰属される。Fe acetate の TG 測定後の残りの重量割合は約 40 % であり、Fe acetate 中に含まれる Fe 金属成分の割合は約 30 % であるため、一部は酸素もしくは炭素を含んでいることが推測された。また、窒素ドーパカーボン前駆体である 1,10-phenanthroline と Fe acetate を混合した Fe+1,10-phenanthroline の TG 曲線は 200-300 °C 付近で大幅な重量減少が見られ、この重量減少は Fe phenanthroline 錯体乾燥物の分解に起因するものと考えられた。さらに、650 °C 付近から再び重量減少が見られ、この重量減少は Fe acetate や 1,10-phenanthroline では見られないことから、Fe と 1,10-phenanthroline の混合物が炭素化したと考えられた。

ここで、Fe を含む 1,10-phenanthroline の焼成過程でどのような発生ガスを伴って炭素化するのかを発生ガス分析（以後、EGA-MS）により評価した結果を Fig. 4-6 に示す。Fig. 4-6 の上段は Fe+1,10-phenanthroline の TG 曲線、下段に EGA-MS 分析の結果を示している。図中の TIC (total ion current) は、すべての発生ガスイオンのイオン強度を合わせたクロマトグラムであり、 m/z は、検出イオンの質量電荷比を示している。Fig. 4-6 左下は、焼成過程における主要な発生ガスイオンのクロマトグラムを示しており、100 °C および 250 °C 付近で顕著なピークを示している $m/z=18$ は、主に Fe+1,10-phenanthroline に含まれる H_2O および残酢酸イオンの分解による H_2O の発生に帰属される。350 °C、600 °C および 750 °C にピークを示す $m/z=28$ は、Fe+1,10-phenanthroline に含まれる Fe 酸化物の還元を使う CO 、残酢酸イオンと 1,10-phenanthroline の分解に伴う CO と N_2 に帰属される。さらに 300 °C より少し低温で顕著なピークを示す $m/z=44$ は、Fe 酸化物の還元、Fe+1,10-phenanthroline に含まれる残酢酸イオンと 1,10-phenanthroline の分解に伴う CO_2 に帰属される。ここで、 $m/z=28$ は、 CO と N_2 の両方の信号が重なっているが、 CO であれば O に帰属される $m/z=16$ の単一原子の質量数が検出され、 N_2 であれば N に帰属される $m/z=14$ の単一原子の質量数が検出されるため、この 2 つの単一原子の信号に注目することで、 $m/z=28$ の内訳を解析した。なお、 $m/z=14$ と $m/z=16$ の検出イオン強度は全体のクロマトグラムから見ると非常に小さいため、この 2 つのクロマトグラムは、10 倍して Fig. 4-6 右下に示した。 $m/z=28$ のピークが立ち上がっている 600 °C および 750 °C では、 $m/z=14$ および $m/z=16$ の両方が検出されており、 CO と N_2 の両方が発生していると推測されるが、 $m/z=14$ のクロマトグラムは $m/z=28$ のものとよく一致しており、 $m/z=28$ で検出されたのは CO よりも N_2 の割合が多いと考えられる。

1,10-phenanthroline の分解、気化に由来する $m/z=180$ および $m/z=183$ のイオン強度は、全体のクロマトグラムからみると無視できるほど小さいが検出された。この 2 つの発生ガスのクロマトグラムをより顕著に示すため、前述と同様にそれぞれのイオン強度を $m/z=180$ は 100 倍、 $m/z=183$ は 50 倍に拡大して Fig. 4-7 に示した。 $m/z=180$ と $m/z=183$ のいずれも 1,10-phenanthroline の分解温度である 250 °C 付近に顕著なピークが見られる。 $m/z=180$ は 1,10-phenanthroline の分解温

度である 250 °C 以上でも検出されることから、単独では 250 °C で気化する 1,10-phenanthroline は、Fe の存在により、250 °C 以上の温度でも存在し得ることが示された。ここで、 $m/z=180$ は 1,10-phenanthroline そのものに由来するが、 $m/z=183$ は 1,10-phenanthroline とはわずかに質量数が異なっている。しかし、 $m/z=183$ は 1,10-phenanthroline の分解と同時に検出されることから、それが分解し、窒素ドーブカーボンに構造変化していく際に形成された高分子化合物、例えば Fig. 4-8 に示したような環状の $C_{11}N_3H_9$ 化合物が推測された。

この推測を裏付けるため、1,10-phenanthroline と 600 から 900 °C で合成した窒素ドーブカーボン触媒の窒素 1s の XPS スペクトルを測定した (Fig. 4-9)。1,10-phenanthroline は Fig. 4-8 に示したようにカーボンに 2 配位したピリジン型の窒素を有しており、XPS スペクトルもピリジン型窒素に帰属される 385 eV に明確なピークを示している。NC-600 から NC-900 と焼成温度を上昇させると、ピリジン型窒素に加え、400.5 eV 前後の結合エネルギー帯にカーボンへ 3 配位したグラファイト型窒素に由来したピークが増加した。この結果は、1,10-phenanthroline が焼成過程で分解、再構成していく段階で前述した $m/z=183$ の構造をつくりながら炭素化していくことを示唆するものと考えられる。

これらの EGA-MS 分析の結果から Fig. 4-6 上段の窒素ドーブカーボン触媒前駆体の熱分解挙動を大きく 3 つの領域に分けて解釈することができる。図中、室温から 100 °C の領域で見られる重量減少は、含 H_2O 成分の気化に由来し、200 °C から 400 °C の領域では主に窒素ドーブカーボン前駆体である 1,10-phenanthroline の気化、分解および再構成が起きていると考えられる。600 °C から 800 °C の領域では N_2 および 1,10-phenanthroline 由来のガスが検出され、窒素ドーブカーボン前駆体である 1,10-phenanthroline の気化、分解および再構成を伴った炭素化が促進され、重量減少が起きていると考えられる。

4. 3. 2 窒素ドーブカーボン触媒前駆体の結晶構造変化

窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性は、4.1 節で述べたように触媒合成時に Fe を添加して焼成することにより著しく向上する。しかし、窒素ドーブカーボン触媒合成時の焼成過程において、添加された Fe 成分がどのような結晶構造変化を経て窒素ドーブカーボン触媒を形成し、その酸素還元活性向上に影響を及ぼしているかは明らかになっていない。そこで、Fe+1,10-phenanthroline を用いて窒素ドーブカーボン触媒前駆体の焼成過程における Fe の結晶構造変化を前述の多目的 X 線回折分析装置（以後、in-situ HT-XRD 分析と記す）を用いて評価した。Fig. 4-10 に Fe+1,10-phenanthroline の in-situ HT-XRD 分析結果を示す。Fe は、600 °C で Fe 酸化物、700 °C で Fe 炭化物である Fe_3C の形成が確認され、700 °C 以上の高温域では Fe_3C と austenite、降温過程 600 °C からは Fe_3C および α -Fe が確認された。700 °C における Fe_3C の形成は、4.3.1 節の Fe+1,10-phenanthroline の TG 曲線および EGA-MS の結果ともよく一致しており、600 °C よりも高い温度域からの CO ガスの発生を伴った重量減少は、1,10-phenanthroline 由来の炭素化物の Fe への溶解、再析出を伴った炭素化の促進に由来すると考えられる。

4. 3. 3 窒素ドーパカーボン触媒の物性評価

焼成温度 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C および 900 °C で合成した窒素ドーパカーボン触媒の担持率および比表面積を Table 4-1 に示す。窒素ドーパカーボン触媒の担持率は、3.3.3 節で述べた方法により算出した。焼成温度を高くするほど窒素ドーパカーボン触媒の担持率が低下する傾向を示した。これは炭素化の進行により窒素ドーパカーボンと前駆体が分解、再構成していることに起因していると考えられ、TGA の結果とも一致している。また、各触媒の比表面積は 120 から 150 m²/g 前後であり、焼成温度の上昇に伴って増加する傾向を示した。これは炭素化の進行によって窒素ドーパカーボンが分解、気化する過程で、窒素ドーパカーボン触媒の凝集が解消されたこと、もしくは細孔の形成に起因すると推測される。また、いずれも触媒の比表面積も、第 3 章で述べた KB 添加量が同じ NC+KB2.0 の比表面積 419 m²/g と比較して非常に小さいのは、第 3 章で用いた Co+1,10-phenanthroline は、沈殿物として KB と混合されているのに対して、本章の Fe+1,10-phenanthroline は液体として KB に含浸させたため、KB の表面をより均一に被覆して炭素化したことが原因と考えられる。第 3 章 3.3.1 節で述べたように KB を被覆し、細孔を持たない窒素ドーパカーボン触媒粒子が 20 nm であったとすると、その比表面積は 150 m²/g である。本章の触媒の比表面積はいずれも 150 m²/g と同等かそれよりも小さく、窒素ドーパカーボンが KB 表面をほぼ被覆していることが示唆された。

各触媒の XPS 測定による表面組成評価結果を Table 4-2 に示す。今回、500 °C で合成した触媒は XPS 分析を実施していない。これは、TGA 測定の結果、ほとんど重量変化がなく、また、後述する酸素還元活性評価の結果、酸素還元活性をほとんど示さなかったためである。XPS 分析から、カーボン中に含まれる窒素含有量は、焼成温度の上昇に伴って減少しており、炭素化による 1,10-phenanthroline の分解、再構成により窒素が脱離したと考えられた。また、焼成温度 800 から 900 °C では窒素含有量はわずかに減少はしているものの大きく変化しておらず、この温度領域で窒素ドーパカーボンの構造が安定化すると考えられた。

600 から 900 °C で合成した各触媒の XRD 測定結果を Fig. 4-11 に示す。図中、2 θ = 25° 付近に示されたピークはカーボンの(002)面に由来している。Table 4-3 に示す NC-600、NC-700 および NC-800 の回折角 θ から算出した面間隔 d はほぼ同等であるが、NC-900 の面間隔は減少しており、窒素ドーパカーボンの結晶化が進行していると考えられた。また、2 θ = 36° 付近のピークは鉄に由来していると推測される。

4. 3. 4 窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性と熱分解挙動の関係

Fig. 4-12 に各触媒の酸素還元活性評価結果を示す。Fig. 4-12-(a)の縦軸は、Table 4-1 に示した担持率から算出した窒素ドーパカーボン触媒重量あたりの酸素還元電流密度（以後、質量活性）、Fig. 4-12-(b)の縦軸は、Table 4-1 に示した比表面積を用いて算出した面積あたりの酸素還元電流密度（以後、面積活性）を示している。なお、4.3.3 節で述べたように、KB 表面は窒素ドーパカーボンで被覆されていると考えられるため、その比表面積は窒素ドーパカーボンの値であるとして、面積活性を算出した。また、Pt/C の質量活性は担持された Pt 重量、面積活性は、Pt 表面積で算出した。Fig. 4-12-(a)と(b)から、Pt/C の酸素還元電流が 0.9 V で確認できるのに対し、窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元電流は確認されない。しかし、いずれの触媒も 0.7 V では酸素還元電流が確認できた。したがって、本研究では 0.7 V で窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性を比較した。ま

た、現行の Pt/C 触媒と比較するため、0.9 V でも比較した。

Table 4-4 に各触媒の 0.7 および 0.9 V での質量活性および面積活性の値を示す。0.9 V では、いずれの窒素ドーパカーボン触媒も明確な酸素還元活性を示さず、Pt/C の質量活性および面積活性と比較すると 2 桁低い値であった。0.7 V では、質量活性および面積活性ともに、焼成温度の上昇に伴い向上した。600 から 700 °C で急激に向上し、800 °C で最も高く、900 °C では低下した。最も高い活性を示した NC-800 の質量活性と面積活性は、それぞれ -11.02 A/g 、 -0.0766 A/m^2 であり、質量活性は Pt/C 触媒の約 1/2、面積活性は 1/5 であった。

ここで、各触媒の酸素還元活性と熱分解挙動の関係を Fig. 4-13 に示す。図中上段は TGA 曲線、下段は、0.7 V での酸素還元活性を示しており、左図が質量活性、右図が面積活性を示している。前述と同様に、質量活性と面積活性は同じ挙動を示しており、600 から 700 °C で急激に向上し、800 °C で最も高い値を示し、900 °C では低下する。600 から 700 °C の急激な活性の向上は、図中上段の TGA 曲線から、炭素化に伴う顕著な重量減少が始まっている温度領域である。これは 4.3.2 節で述べた in-situ 高温 XRD 分析の結果から、Fe が炭化物である Fe_3C を形成する温度に相当しており、窒素ドーパカーボン前駆体である 1,10-phenanthroline の Fe への溶解と再析出による窒素ドーパカーボン触媒の形成が起きていると推測される。また、NC-900 の活性は低下したことから、単純に焼成温度を上げれば窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性が向上するわけではなく、最適な焼成温度があることを示している。NC-900 の活性が低下した原因としては、4.3.1 節の XPS 分析結果および 4.3.3 節の Fig. 4-11 に示した XRD 測定結果から、NC-900 の結晶化の進行により、窒素ドーパカーボンのエッジに配置されていたピリジン型窒素およびグラファイト型窒素がカーボンの骨格内に再配置されてエッジ近傍の窒素が減少することと窒素の分解脱離によって、酸素還元活性が低下したと考えられる。

以上の結果から、面積活性が最も高い 800 °C でエッジ近傍の窒素含有量を増加させ、反応表面積を上げることが、窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性向上に有効な手段であると考えられる。また、触媒の面積活性の向上は、触媒の構造と電子状態に起因していると考えられ、今後、詳細に検討する必要がある。

非 Pt 触媒分野における本研究の触媒の研究水準を第 1 章 1.3.2 節で説明した Dodelet らの FeN_xC 触媒と比較した。Fig. 4-14 に文献から引用した FeN_xC 系触媒の酸素還元活性を示す [32]。図の中段が FeN_xC 系触媒の酸素還元活性で、矢印で示した電極回転数 400 rpm の電流曲線の 0.7 V での質量活性を比較した。なお、 FeN_xC 系触媒の質量活性は、文献中に記されている電極担持量 $400 \mu\text{g/cm}^2$ を用いて算出した。また、本研究の触媒は NC-800 とし、Table 4-4 で示した質量活性にその触媒担持量 24.1 % を乗することにより触媒全体の質量活性を算出した。Table 4-5 に各触媒の質量活性を示す。NC-800 の質量活性は、 $-2.7 \text{ A/g}_{\text{Total}}$ であり、 FeN_xC 系触媒の約 1/2 であった。 FeN_xC 系触媒は、金属塩とカーボンを混合し Ar ガス中で焼成した後、さらに純 NH_3 ガス中で焼成することにより得られている。NC-800 の合成方法と大きく異なるのは、純 NH_3 ガス中での焼成である。今後、 NH_3 ガスを用いた触媒合成を検討し、更なる酸素還元活性向上を検討する。

4. 4 結言

本章では、窒素ドーブカーボン触媒の合成過程において、窒素ドーブカーボン触媒前駆体の熱分解挙動を解析し、その触媒の酸素還元活性と熱分解挙動の関係を検証することにより、酸素還元活性向上の指針を得ることを目的とした。その際、窒素を含有した有機化合物である 1,10-phenanthroline を触媒前駆体とし、触媒合成時における焼成過程を詳細に解析した。さらに、その焼成過程において Fe の結晶構造変化を in-situ HT-XRD を用いてその場観察することで、Fe への炭素原子の溶解再析出挙動を評価した。また、これらの熱分解挙動と 500～900 °C の温度範囲で合成した触媒の酸素還元活性とそれらの物性との関係を合わせて考察した結果、以下の知見を得た。

- (1) 窒素ドーブカーボン触媒前駆体である Fe+1,10-phenanthroline の TG 測定結果から、1,10-phenanthroline の分解温度約 250 °C を超える温度領域でも重量減少が確認され、Fe acetate 単独ではこのような挙動を示さないことから、この重量減少は Fe+1,10-phenanthroline 中の 1,10-phenanthroline の炭素化に起因すると考えられた。
- (2) Fe+1,10-phenanthroline の熱分解時における発生ガス分析の結果から、1,10-phenanthroline の分解温度以上でも 1,10-phenanthroline に由来するガスが検出され、焼成過程での分解、再構成に伴い、主に H₂O、N₂ および CO₂ を発生させながら炭素化することが明らかになった。
- (3) ピリジン型窒素を有する 1,10-phenanthroline を窒素ドーブカーボン触媒前駆体として用いた場合においても、1,10-phenanthroline が分解および再構成していく焼成過程で、グラファイト型窒素を形成しながら炭素化することが明らかになった。
- (4) in-situ 高温 XRD 分析の結果から、Fe+1,10-phenanthroline の焼成過程において、Fe は 600 から 700 °C で炭化物である Fe₃C を形成することが明らかとなり、TG 曲線の重量変化とよく一致した。
- (5) 500～900 °C で合成された Fe を添加した窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性評価の結果から、Fe が Fe₃C を形成する 600～700 °C で急激に酸素還元活性が向上し、800 °C で最も高い酸素還元活性を示すことが明らかになった。
- (6) Fe+1,10-phenanthroline を窒素ドーブカーボン触媒前駆体に用いた触媒は、焼成温度の上昇に伴って窒素含有量は低下するが、面積活性の向上により高い質量活性を示すことが明らかになった。

これらの結果から、面積活性が最も高い 800 °C においてエッジ近傍の窒素含有量を上げ、反応表面積を増大することが、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性向上に有効な手段であることが示唆された。

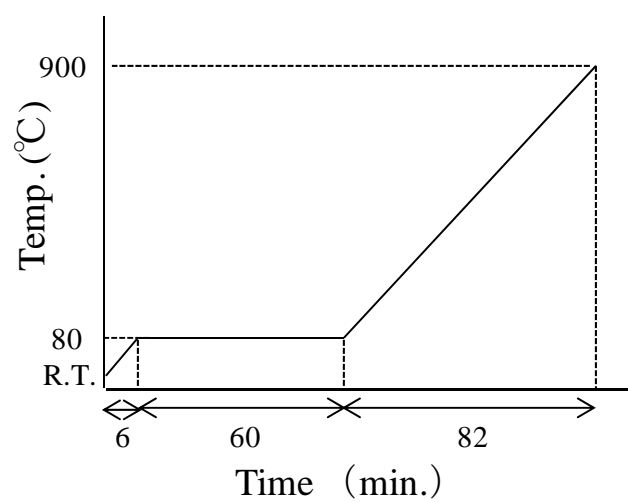


Fig. 4-1. Measurement condition of TGA.

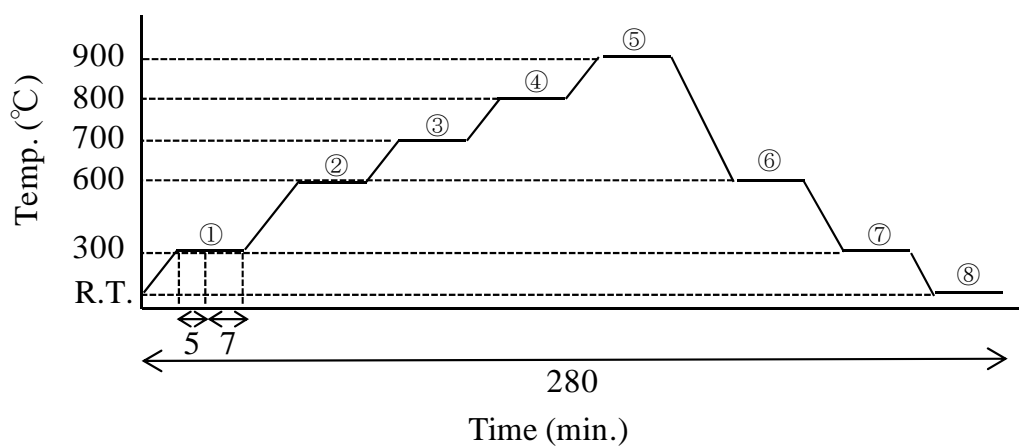
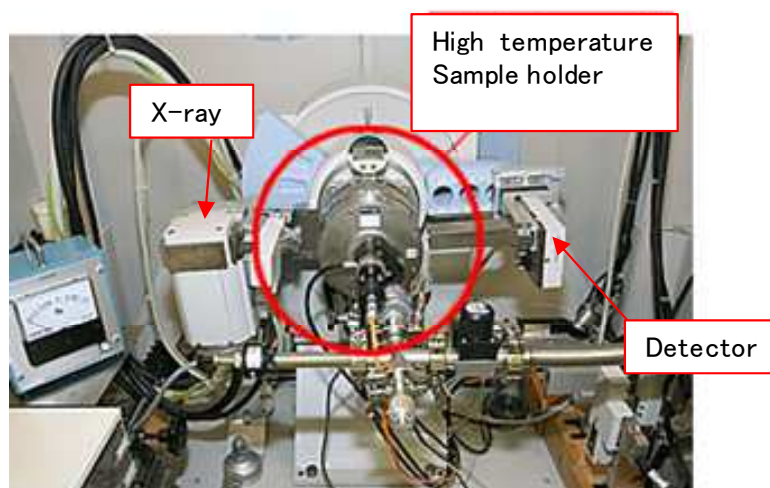
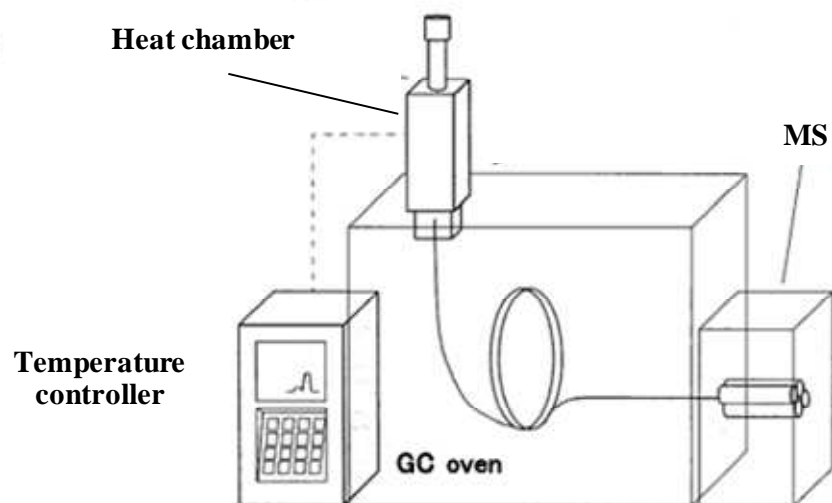


Fig. 4-2. Measurement condition of in-situ HT-XRD.



*quote from Kawasaki Technology web site

Fig. 4-3. in-situ HT-XRD equipment.



*quote from UBE Scientific Analysis Laboratory web site

Fig. 4-4. EGA-MS equipment.

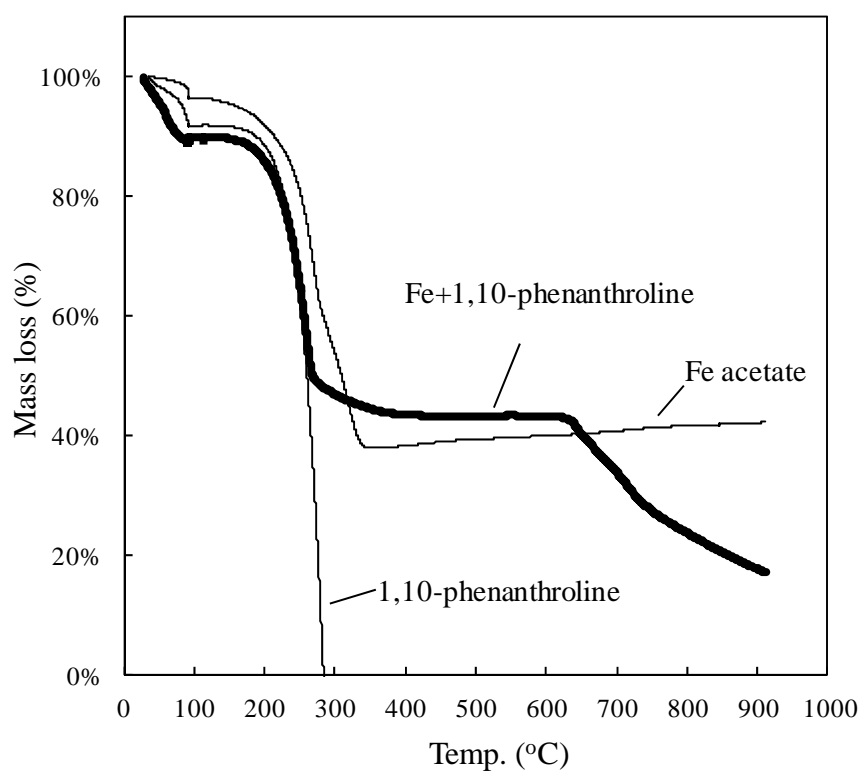


Fig. 4-5. TGA curves of 1,10-phenanthroline, Fe and Fe+1,10-phenanthroline compound precursors.

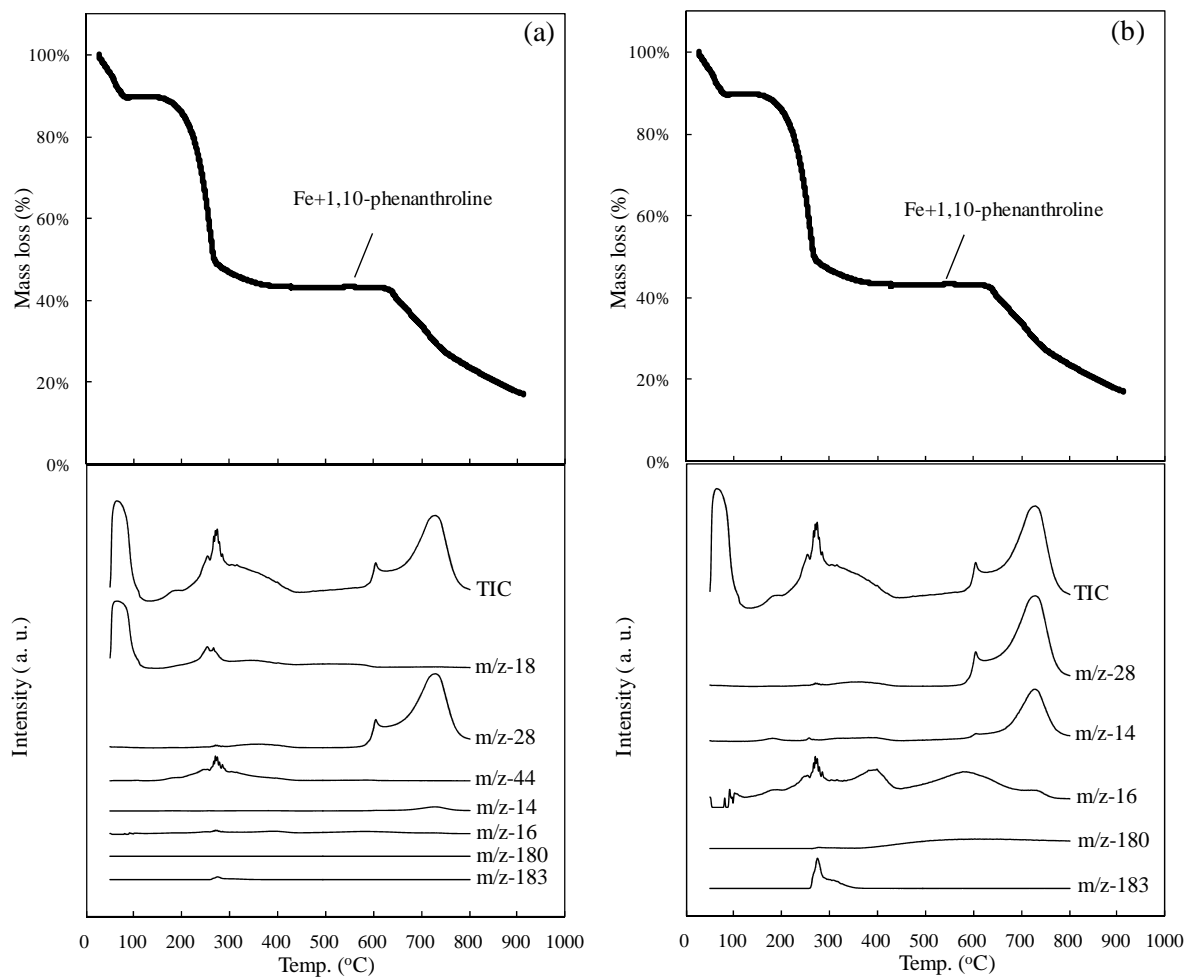


Fig. 4-6. EGA-MS analysis results compared with TGA curve of Fe+1,10-phenanthroline: (a) without magnification; (b) with ten-fold magnification of m/z-14, m/z-16, m/z-180, and m/z-183.

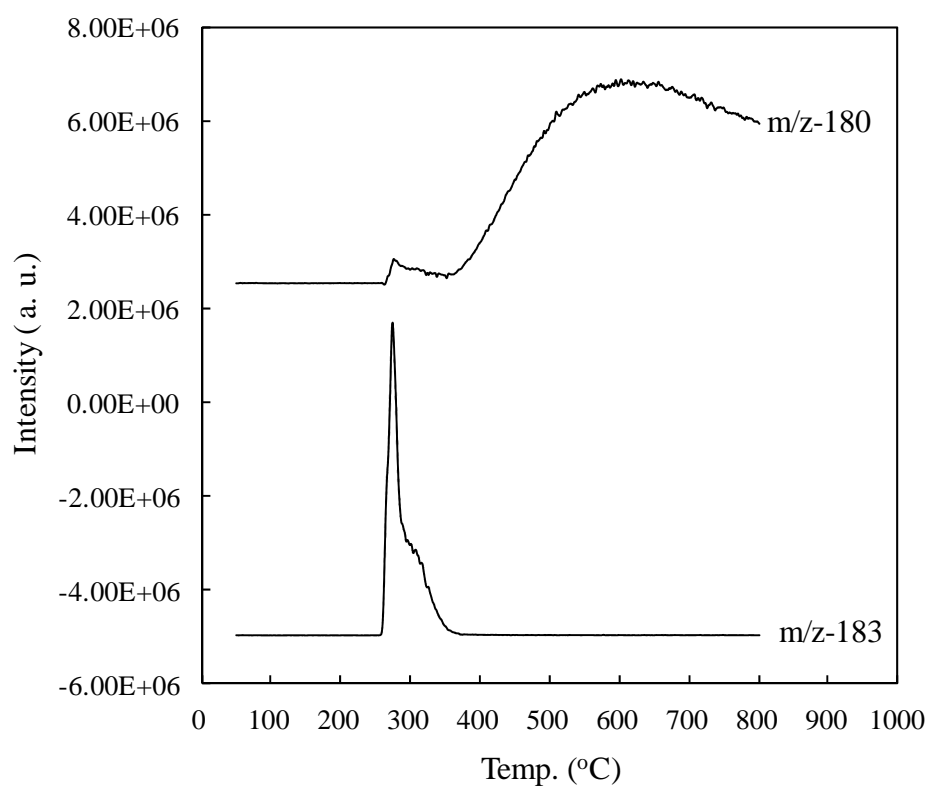


Fig. 4-7. EGA-MS analysis results of Fe+1,10-phenanthroline, with a hundred-fold magnification of m/z-180 and with fifty-fold magnification of m/z-183.

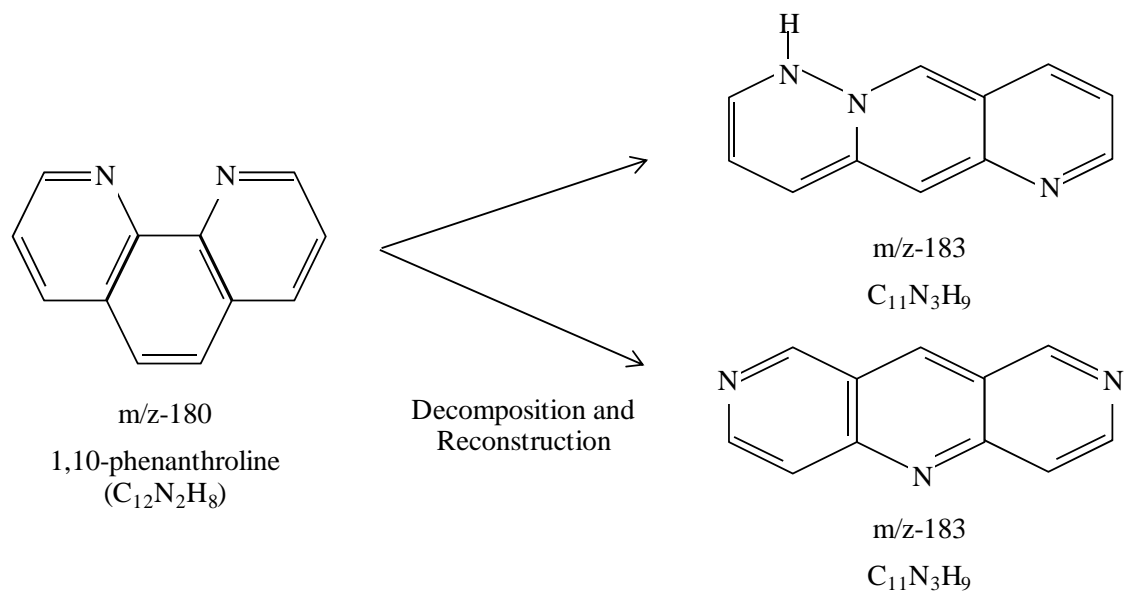


Fig. 4-8. Illustration of decomposition products of 1,10-phenanthroline.

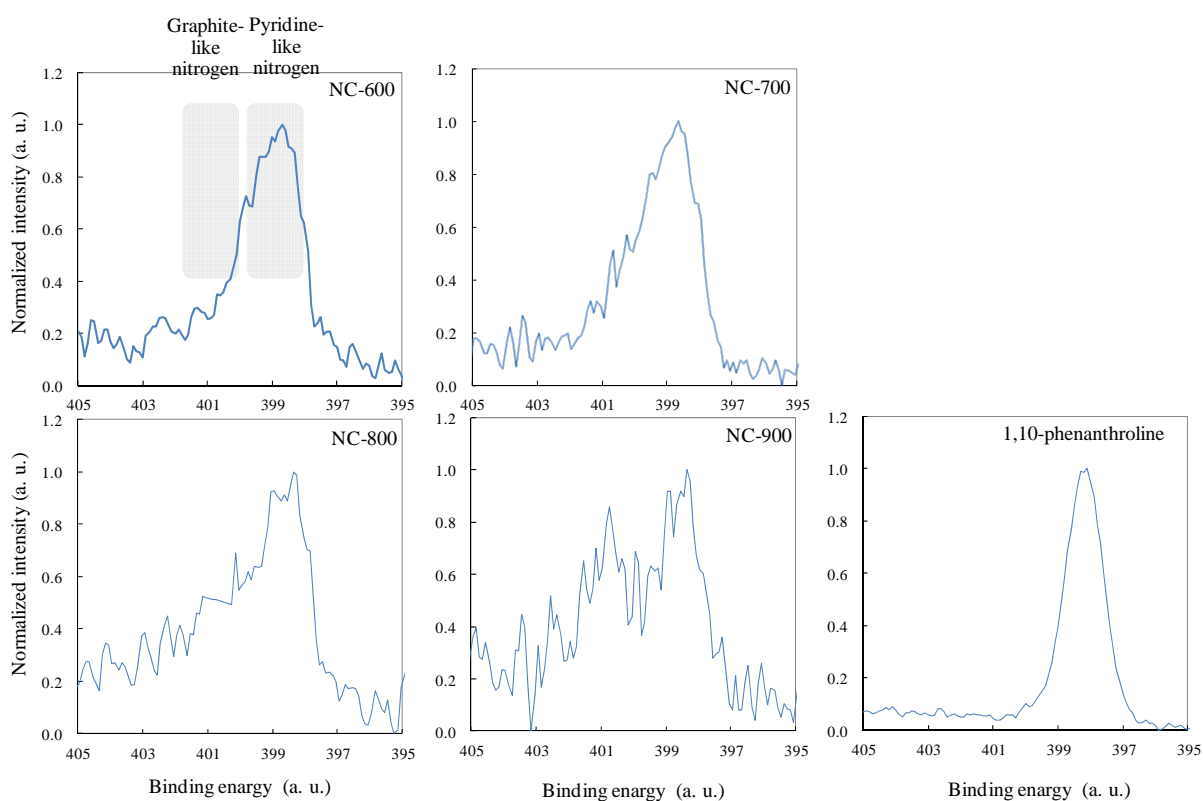


Fig. 4-9. N1s XPS spectra of nitrogen-doped carbon catalysts.

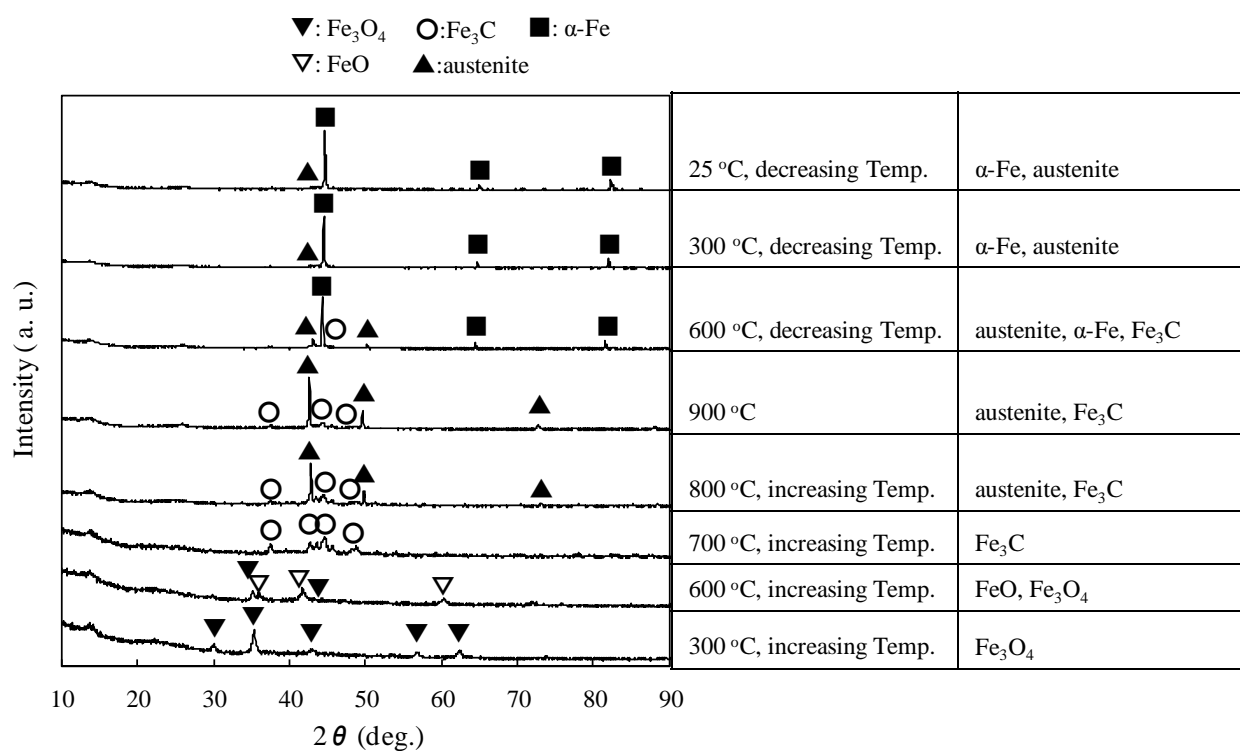


Fig. 4-10. HT-XRD results of Fe+1,10-phenanthroline.

Table 4-1 Characterization of nitrogen-doped carbon catalysts

Sample	NC / wt. %	Specific surface area / m ² /g
NC-500	38.2	127
NC-600	31.4	134
NC-700	27.9	139
NC-800	24.1	144
NC-900	24.8	152

Table 4-2 Composition of nitrogen-doped carbon catalysts by XPS measurement

Sample	C / at. %	N / at. %	O / at. %	N/C ^{*1}
NC-600	88.4	3.9	7.7	0.044
NC-700	92.7	2.7	4.6	0.029
NC-800	96.5	1.3	2.2	0.014
NC-900	95.8	1.2	3.0	0.013

^{*1} nitrogen to carbon ratio

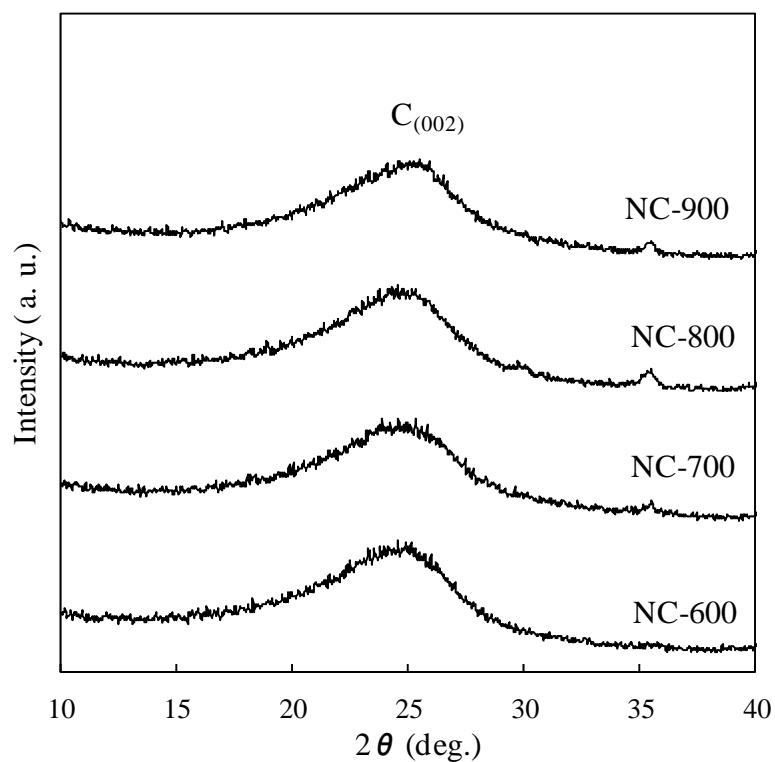


Fig. 4-11. XRD patterns of nitrogen-doped carbon catalysts.

Table 4-3 Lattice spacing of nitrogen-doped carbon catalysts by XRD measurement

Sample	d(002) / nm
NC-900	0.349
NC-800	0.353
NC-700	0.353
NC-600	0.353

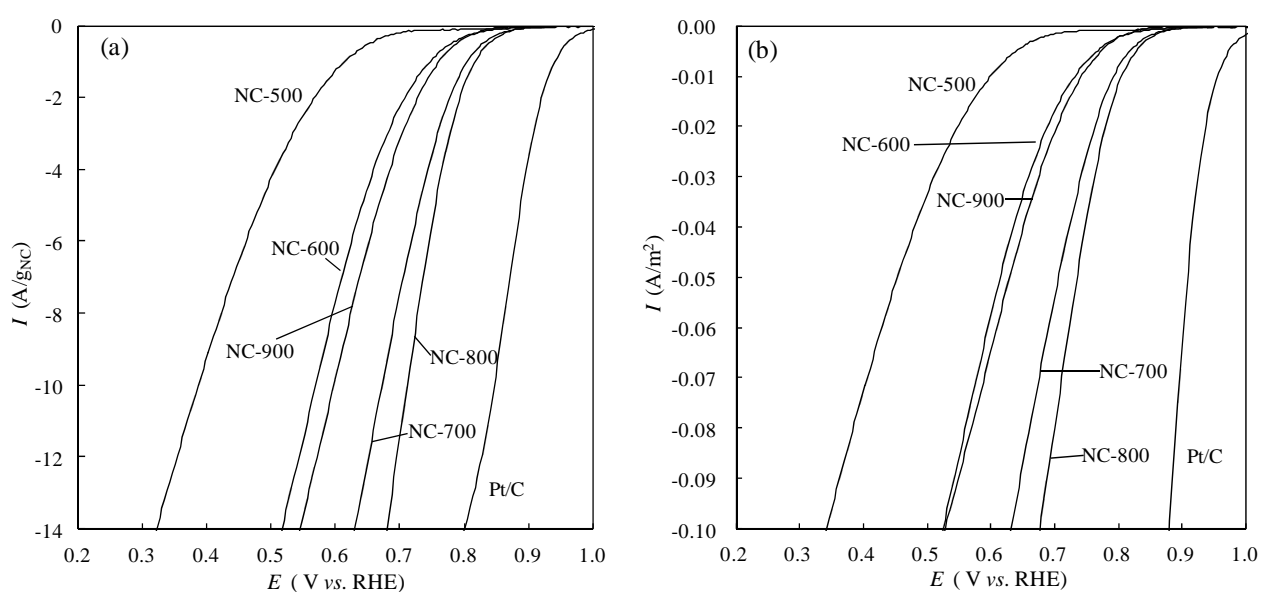


Fig. 4-12. ORR linear sweep voltammograms of nitrogen-doped carbon catalysts and Pt/C catalyst, (a) mass activity on the ordinate, (b) specific activity on ordinate.

Table 4-4 ORR activities of nitrogen-doped carbon catalysts

Sample	ORR activity @0.7 V		ORR activity @0.9 V	
	Mass activity (A/g _{NC})	Specific activity (A/m ²)	Mass activity (A/g _{NC})	Specific activity (A/m ²)
NC-500	-0.20	-0.0015	-0.06	-0.00048
NC-600	-2.13	-0.0159	-0.04	-0.00032
NC-700	-7.17	-0.0516	-0.06	-0.00044
NC-800	-11.02	-0.0766	-0.04	-0.00029
NC-900	-3.03	-0.0199	-0.02	-0.00012
Pt/C (67 wt.% Pt)	-24.45	-0.4147	-5.40	-0.09000

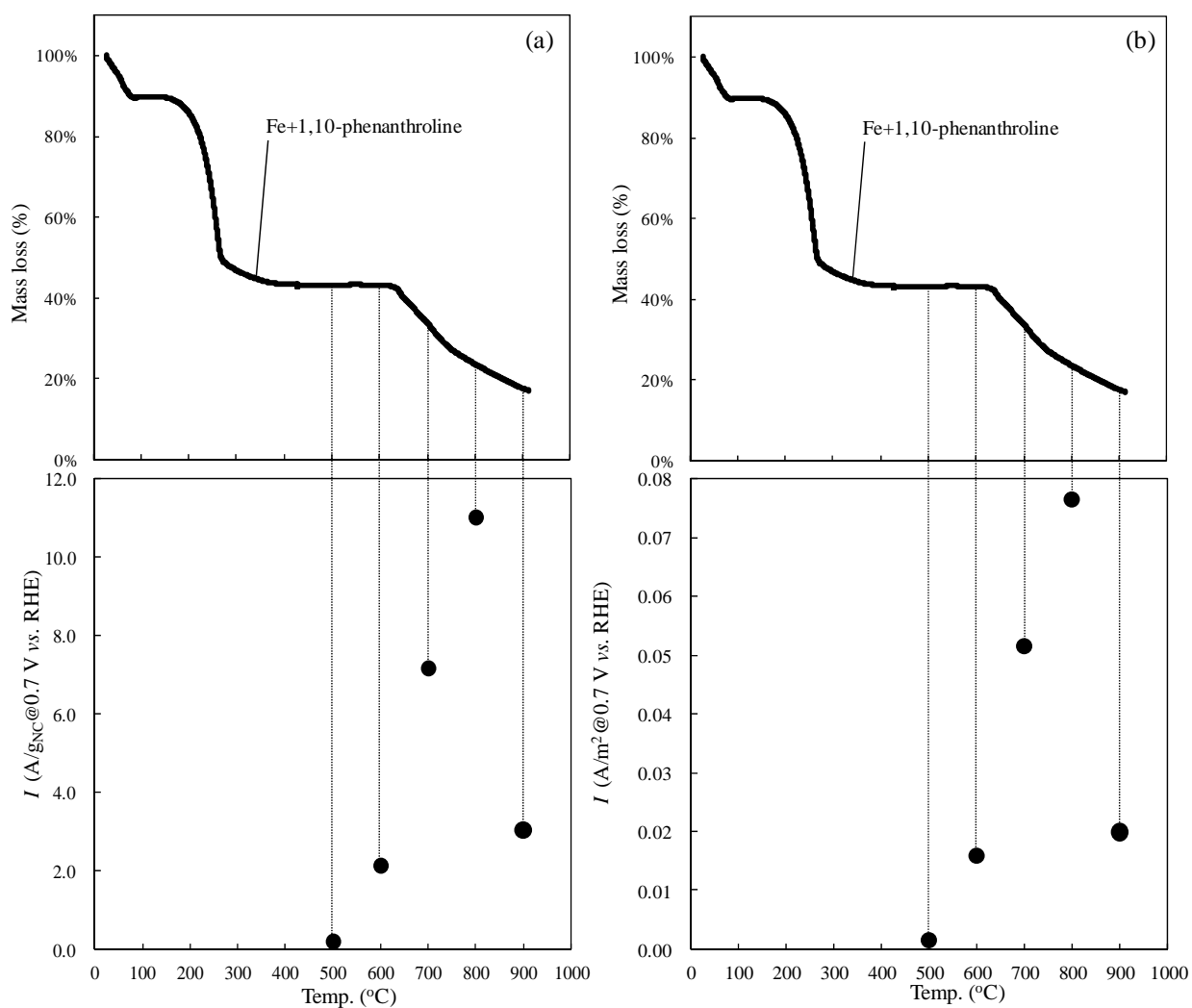


Fig. 4-13. ORR activities of nitrogen-doped carbon catalysts compared with TGA curve of Fe+1,10-phenanthroline; (a) mass activity on the ordinate, (b) specific activity on the ordinate.

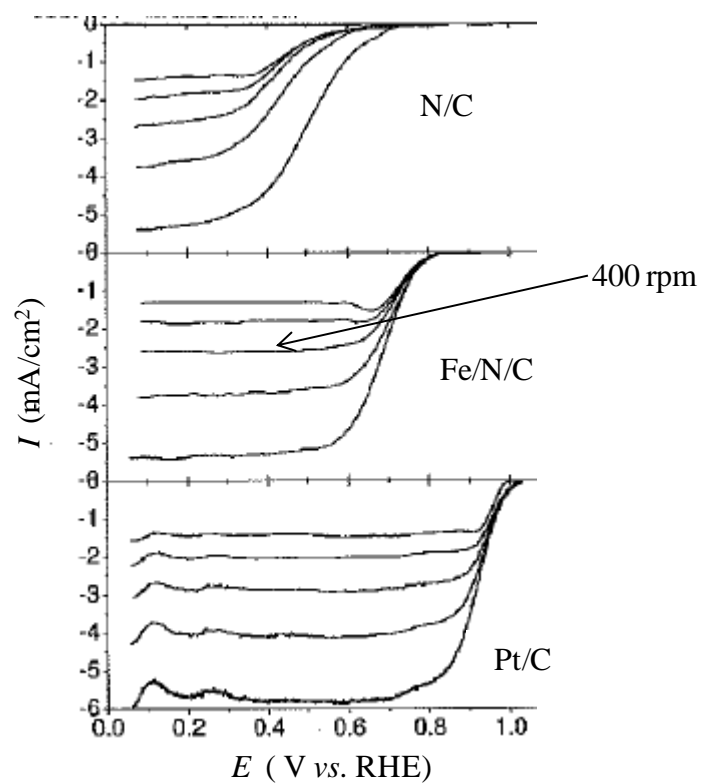


Fig. 4-14. ORR activities of FeN_xC catalyst.

Table 4-5 Comparison of ORR activities between nitrogen-doped carbon catalyst and FeN_xC catalysts

Catalyst	Mass activity (A/g _{Total} @0.7 V)
NC-800	-2.7
FeN _x C	-5.0

参考文献

- [1] 寺井隆幸 ; 新・炭素材料入門、炭素材料学会、(2000)
- [2] N. Miyajima, K. Hirooka, H. Sakane, M. Furuya, K. Tamura and Y. Matsumoto, *TANSO*, **249**, 179 (2011)
- [3] S. Ueda and Y. Matsuo, *TANSO*, **253**, 116 (2012)
- [4] Y. Goto, *TANSO*, **250**, 263 (2011)
- [5] K. C. Park, K. Takeuchi, T. Hayashi and M. Endo, *TANSO*, **249**, 213 (2011)
- [6] N. Akuzawa, K. Yanagawa, S. Nakano and T. Takeichi, *TANSO*, **253**, 125 (2010)
- [7] Y. Arai, T. Kinumoto, T. Tsumura and M. Toyoda, *TANSO*, **251**, 11 (2012)
- [8] M. Murakami, *TANSO*, **242**, 69 (2010)
- [9] J. Yamashita and M. Shioya, *TANSO*, **204**, 182 (2002)
- [10] Y. Yamada and M. Inagaki, *TANSO*, **178**, 122 (1997)
- [11] Y. Ohzawa, R. Minamikawa, T. Okabe and T. Nakajima, *TANSO*, **233**, 140 (2008)
- [12] Y. Ishii, *TANSO*, **225**, 382 (2006)
- [13] T. Yamauchi and H. Suzuki, *TANSO*, **7**, 8 (1954)
- [14] H. Akamatu and H. Takahashi, *TANSO*, **7**, 2 (1954)
- [15] M. Hamada, T. Nakamura, K. Nakagawa and H. Oda, *TANSO*, **248**, 122 (2011)
- [16] Y. Ohzawa and T. Nakajima, *TANSO*, **230**, 362 (2007)
- [17] M. Watanabe, T. Suzuki and S. Motoo, *Denki Kagaku*, **40**, 210 (1972)
- [18] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999)
- [19] M. Kim, J. N. Park, H. Kim, S. Song and W. H. Lee, *J. Power Sources*, **163**, 93 (2006)
- [20] E.K. Redeland W.M. Wright, *J.Chem. Soc.*, **127**, 1347 (1925)
- [21] E.K. Redeland W.M. Wright, *J.Chem. Soc.*, **128**, 1813 (1926)
- [22] P. S. Nalini, P.K. Swaminatha and B. N. Popov, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1787 (2006)
- [23] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura and A Oya, *Carbon*, **44**, 3348 (2006)
- [24] T. Ikeda, M. Boero, S. F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **112** 14706 (2008)
- [25] T. Kawakubo, Y. Suda, A. Negishi and H. Kaneko, *TANSO*, **169**, 201 (1995)
- [26] T. Kawakubo, Y. Suda, H. Kaneko, A. Negishi and M. Yamada, *TANSO*, **152**, 106 (1992)
- [27] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara and A. Oya, *Carbon*, **45**, 1847 (2007)
- [28] T. Iwazaki, H. Yang, R. Obinata, W. Sugimoto and Y. Takasu, *J. Power Sources*, **195**, 5840 (2010)
- [29] J. Ozaki, Y. Uchiyama, and A Oya, *TANSO*, **199**, 165 (2001)
- [30] S.Otani, *TANSO*, **102**, 118 (1980)
- [31] M.Inagaki, K. Fujita, Y. Takeuchi, K. Oshida, H. Iwata and H.Konno, *Carbon*, **39**, 921(2001)
- [32] F. Jaouen and J. P. Ddelet, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15422(2009)

第5章 総括

本論文は、直接メタノール型燃料電池（DMFC）に使われる PtRu 触媒および窒素ドーブカーボン触媒の高活性化を目的として、PtRu 合金粒子の表面組成の適正化とその合金化度の向上および微細化と窒素ドーブカーボン触媒の構造制御（担体材料の添加とその添加量の適正化）およびその合成過程における前駆体の熱分解挙動解析と合成された触媒の酸素還元活性との関係を考察した結果をまとめたものである。以下に、各章の内容をまとめる。

第1章では、燃料電池の概要と DMFC の社会的、技術的位置づけを示すとともに、DMFC の普及に向けた課題のひとつが高価な Pt 使用量の低減であることを述べた。また、Pt 使用量を削減するためのアプローチである PtRu 合金粒子の表面組成の適正化および合金化度の向上とその微細化および担体材料の添加による窒素ドーブカーボン触媒の高活性化とその合成過程における前駆体の熱分解挙動解析と合成された触媒の酸素還元活性との関係について述べ、本論文の目的を示した。

第2章では、PtRu 触媒のメタノール酸化活性および耐久性を向上させることを目的として、キレート剤を添加する新規な PtRu 触媒合成法を提案し、これにより合成した PtRu 触媒の PtRu 合金化度および表面組成とメタノール酸化活性および耐久性の関係を考察した。

キレート剤は、 H_2PtCl_6 と RuCl_3 中の Pt^{4+} および Ru^{3+} イオンの還元電位差を縮小させることを目的に検討し、UV-vis 測定および還元電位測定結果から、DL-酒石酸が Pt^{4+} および Ru^{3+} イオンの還元電位差を縮小させるのに効果的であることが示された。XRD 分析および Cu-UPD/Cu ストリッピング測定から、DL-酒石酸を添加して合成した PtRu 触媒はバルクと表面の組成がほぼ同一であり、内部と表面で Pt と Ru 組成が均一に構成されていることが示唆された。また、PtRu 触媒の形態観察結果から、PtRu 触媒の粒子径は DL-酒石酸を添加することにより 2.5 から 2.2 nm に微細化し、比表面積は約 1.3 倍に増大した。さらに、比表面積の増大と PtRu 表面組成の適正化によりメタノール酸化活性が向上した。耐久性においても DL-酒石酸を添加していない PtRu 触媒と比較して、本合成法による PtRu 触媒の耐久性が約 1.3 倍に向上した。この耐久性の向上は、耐久性試験前後で PtRu 表面組成が大きく変化しないためと考えられ、PtRu 触媒の Pt と Ru 原子が内部と表面で均一に混合していることが PtRu 触媒のメタノール酸化活性と耐久性向上に重要であることが明らかになった。また、合成された PtRu 触媒は市販の PtRu 触媒の約 2 倍のメタノール酸化活性を示した。

以上のように、本合成法による PtRu 触媒は、従来よりも高いメタノール酸化活性と耐久性を示し、PtRu 触媒の高活性化に有効な手法であることが示された。

第3章では、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性を向上させることを目的として、カーボン担体を添加する新規な窒素ドーブカーボン触媒合成法の検討を行い、合成した触媒の物性と酸素還

元活性との関係を考察した。また、カーボン担体の添加効果を検証するために、カーボン担体を添加していない触媒も検討を行い、カーボン担体添加の影響を確認した。

窒素吸着法による比表面積および細孔分布測定の結果から、比表面積の大きいカーボン担体表面を一様に被覆担持するためには、適正なカーボン担体添加量が存在し、本研究の組成条件では、カーボン担体添加量が 0.2 g のとき、窒素ドープカーボン触媒が一様にカーボン担体を被覆していると推測された。また、触媒の形態観察結果から、カーボン担体を添加していない触媒では窒素ドープカーボン同士が絡み合い大きな凝集体を形成したのに対し、本合成法による触媒は、カーボン担体特有のストラクチャー構造上に窒素ドープカーボンが一様に被覆担持されており、分散性が大きく改善されていることが明らかになった。

カーボン担体添加量の異なる触媒の酸素還元活性を評価した結果、カーボン担体添加量が 1.0 g の触媒が最も高い酸素還元活性を示し、カーボン担体を添加していない触媒に比べ、窒素ドープカーボンあたりの質量活性で約 28 倍、カーボン担体を含めた触媒全重量あたりの質量活性で 10 倍の酸素還元活性向上を示した。

以上のように、カーボン担体を添加する新規な合成法による触媒は、その分散性が大きく改善されることにより高い酸素還元活性を示し、本合成法が、高活性化に有効な手法であることが示された。

第 4 章では、窒素ドープカーボン触媒の合成過程において、触媒前駆体の熱分解挙動を解析し、触媒の酸素還元活性と熱分解挙動の関係を検証することにより、酸素還元活性向上の指針を得ることを目的とした。その際、窒素を含有した有機化合物である 1,10-phenanthroline を前駆体とし、触媒合成時における焼成過程の熱分解挙動を詳細に解析した。Fe+1,10-phenanthroline の熱分解時における発生ガス分析の結果から、Fe 存在下では 1,10-phenanthroline の分解温度以上でも 1,10-phenanthroline に由来するガスが検出され、焼成過程での分解および再構成に伴って、主に H_2O 、 N_2 および CO_2 を発生させながら 1,10-phenanthroline が炭素化していくことが明らかになった。また、ピリジン型窒素を有する 1,10-phenanthroline を前駆体として用いた場合でも、1,10-phenanthroline が分解、再構成する焼成過程で、グラファイト型窒素を形成しながら炭素化することが示された。Fe は 700 °C で炭化物である Fe_3C を形成し、1,10-phenanthroline を分解、再構成すると考えられ、触媒の質量活性および面積活性は、600 から 700 °C にかけて急激に向上し、800 °C で最も高い値を示した。Fe+1,10-phenanthroline を窒素ドープカーボン触媒前駆体に用いた触媒は、焼成温度の上昇に伴って窒素含有量は低下するが、面積活性の向上により高い質量活性を示すことが明らかになった。

これらの結果から、面積活性が最も高い 800 °C においてエッジ近傍の窒素含有量を上げ、反応表面積を増大することが、窒素ドープカーボン触媒の酸素還元活性向上に有効な手段であることが示唆された。

以上より、本論文では DMFC 用 PtRu 触媒および窒素ドープカーボン触媒の高活性化を実現する手法を明らかにした。キレート剤の適用は、燃料極用 PtRu 触媒の表面組成の適正化、PtRu 混合状態の改善および PtRu 粒子の微細化によってメタノール酸化活性を向上させるものである。また、カーボン担体の添加は窒素ドープカーボン触媒の酸素還元活性向上に有効な技術であり、Fe

を含んだ 1,10-phenanthroline の炭素化過程の知見は、窒素ドープカーボン触媒の酸素還元活性をさらに高める際に有用と考えられる。したがって、本論文で示した PtRu 触媒と窒素ドープカーボン触媒の高活性化手法は高価な Pt 使用量の削減を可能にすると考えられる。

本研究で合成した触媒と現状の Pt 系触媒のコストを比較した結果を Table 5-1 および Fig. 5-1 に示す。なお、Pt 系触媒 1 g あたりの質量活性を基準とし、本研究の触媒の質量活性を同等にしたときの触媒コストを式(5-1)により算出した。

$$\left(\frac{\text{Catalyst cost}}{\text{¥ / Mass activity}_{\text{Commercialized catalyst}}} \right) = (\text{Price of catalyst on this study}) \div \frac{\text{Mass activity}_{\text{Total Of the catalyst on this study}}}{\text{Mass activity}_{\text{Total Of Commercialized catalyst}}} \quad (5-1)$$

各触媒の質量活性には 0.7 V での値を用い、現状の Pt 系触媒のコストにはグラムあたりの購入価格、本研究の触媒コストには触媒グラムあたりの試薬コストを用いた。

Fig. 5-1 より、燃料極では本研究の触媒を用いることで 30 %、空気極では 60 %のコスト低減が見込まれ、全体の触媒コストとして 12000 円から 6958 円と約 40 %の低減が期待される。このように、本研究の成果により、大幅に触媒コストを低減することが可能になると考えられ、DMFC の本格的普及に貢献することができる。

Table 5-1 ORR activities of nitrogen-doped carbon catalysts

Electrode	Catalyst	Catalyst (wt.%)	Mass activity ($A/g_{cat.}$)	Mass activity (A/g_{Total})	Price (¥/g)	Catalyst cost (¥ / Mass activity _{Commercialized catalyst})
Anode	PtRu catalyst on this study	50.0	140.0	70.0	7000	3350
	Commercialized PtRu catalyst	50.0	67.0	33.5	5000	5000
Cathode	Nitrogen-doped carbon catalyst on this study	24.1	11.0	2.7	585	3608
	Commercialized Pt catalyst	67.0	24.5	16.4	7000	7000

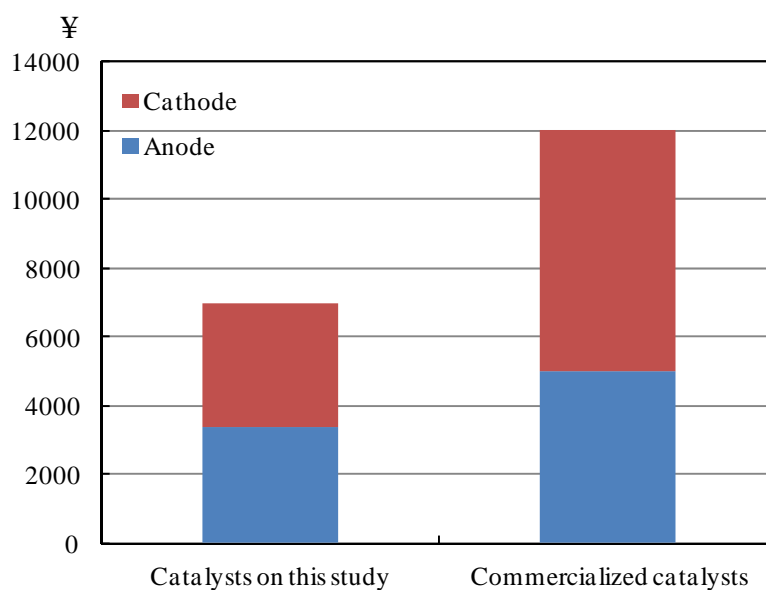


Fig. 5-1. Cost estimation of the catalysts in this study and commercialized ones.

謝辞

本論文を纏めるに際しては、終始懇切なる御指導を頂きました大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻 山本孝夫教授に深甚なる謝意を表します。

また、本論文の審査にあたり、懇切な御助言を頂きました同志社大学高等研究教育機構 大門英夫教授、大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻中川貴准教授、清野智史准教授に心から感謝申し上げます。

博士課程在学中、多大なる御助言、御協力を頂きました大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻 久貝潤一郎助教、大久保雄司助教（現 大阪大学大学院 工学研究科附属超精密科学研究センター）、末廣理恵氏、ならびに技術知マネジメント講座 山本・中川・清野研究室の関係各位に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、日立マクセル株式会社在职時から終始多大なる御指導と御助言を頂きました同志社大学高等研究教育機構 大門英夫教授に重ねて感謝の意を表します。

また、学位取得を目指すきっかけを与えてくださった日立製作所日立研究所 青野泰久博士、および相馬憲一博士に心より御礼申し上げます。

本論文を纏めるに際して、種々の便宜を図っていただくとともに終始激励して頂いた日立マクセル株式会社開発本部 河合通文博士、松沼悟博士、神崎壽夫博士、末永正志氏、日立製作所日立研究所 板橋武之博士、村上元博士、山賀賢史氏、内藤孝博士、および藤枝正博士に心より謝意を表します。

また、本研究を進めるにあたり、終始的確な御指導と御助言を頂きました日立製作所日立研究所 水上貴彰氏、高森良幸氏、鈴木修一博士、および川治純博士に心より感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、終始有益な御討議を頂くとともに、種々の御協力頂きました日立マクセル株式会社開発本部 遊佐敦氏、長野秀樹氏、國府田安彦氏、神田哲典博士（現 東北大学）、阿野哲也氏、野村善行氏（現 村田製作所）、日立製作所日立研究所 安藤慎輔氏、および大沼篤彦氏に心より感謝申し上げます。

また、科学の道を歩むきっかけを与えてくれた兄である国立感染症研究所免疫部 小野寺大志博士に感謝します。

最後に、本論文を纏めるにあたり、終始陰ながら支えてくれた妻の峰子に深く感謝します。

研究業績

1 本論文に関する研究業績

1. 1 論文

(1) Improved Methanol Oxidation Activity and Stability of Well-mixed PtRu Catalysts Synthesized by Electroless Plating Method with Addition of Chelate Ligands,

Taigo. Onodera, Shuichi Suzuki, Yoshiyuki Takamori and Hideo Daimon, *Appl. Catal. A General*, **379**, 69-76 (2010)

(2) Enhancement of Oxygen Reduction Activity with Addition of Carbon Support for Non-Precious Metal Nitrogen doped Carbon Catalyst,

Taigo Onodera, Shuichi Suzuki, Takaaki Mizukami and Hisao Kanzaki, *J. Power Sources*, **196** 7994-7999 (2011)

(3) Analysis of forming process of nitrogen-doped carbon catalyst derived from Fe 1,10-phenanthroline compound and its oxygen reduction reaction activity,

Taigo Onodera, Takaaki Mizukami, Shuichi Suzuki, Jun Kawaji, Kenji Yamaga, and Takao Yamamoto, *Catalysis Comm.*, **43**, 66-71(2014)

1. 2 国際学会査読付きプロシーディングス

(1) Bulk and Surface Compositions of PtRuP Catalysts and Their Methanol Oxidation Activity and Durability,

Taigo. Onodera, Shuichi. Suzuki, Yoshiyuki. Takamori, and Hideo. Daimon, *ECS Transactions*, **33**, 275-286 (2010)

1. 3 学術講演

(1) PtRuP 触媒のメタノール酸化活性と XAFS による微細構造 :

小野寺大剛、大門英夫、本田祐祐、仁谷浩明、山本孝夫 : 触媒学会 第 99 回触媒討論会 : 神戸 : 2007 年

(2) Bulk and Surface Compositions of PtRuP Catalysts and Their Methanol Oxidation Activity and Durability :

Taigo Onodera, Shuichi Suzuki, Yoshiyuki, Takamori, Hideo Daimon : 触媒学会 第 12 回 日韓触媒

シンポジウム：秋田：2009 年

(3) Bulk and Surface Compositions of PtRuP Catalysts and Their Methanol Oxidation Activity and Durability :

Taigo Onodera, Shuichi Suzuki, Yoshiyuki, Takamori, Hideo Daimon : 触媒学会 第 2 回新電極触媒シンポジウム：長野：2009 年

(4) Bulk and Surface Compositions of PtRuP Catalysts and Their Methanol Oxidation Activity and Durability,

Taigo. Onodera, Shuichi. Suzuki, Yoshiyuki. Takamori, and Hideo. Daimon : 218th ECS Meeting : Las Vegas, NV, USA : 2010

(5) 窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元活性向上に対する担体添加効果：

小野寺大剛、鈴木修一、水上貴彰、神崎寿夫：触媒学会 第 110 回触媒討論会：福岡：2012 年

2 その他の研究業績

2. 1 論文

- (1) A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen,

Chao Wang, Hideo Daimon, Taigo Onodera, Tetsunori Koda, and Shouheng Sun, *Angew. Chem.*, **47**, 3588-3591 (2008)

- (2) Optimum Surface Composition of Platinum-Ruthenium Nanoparticles and Sputter-Deposited Films for Methanol Oxidation Activity,

Shuichi. Suzuki, Taigo. Onodera, Jun. Kawaji, Takaaki. Mizukami, Hideo. Daimon, and Makoto. Morishima, *Electrochemistry*, **79**, 602-608 (2011)

- (3) Effect of Support Materials on Platinum Lattice Strain and Its Oxygen Reduction Activity,

Shuichi. Suzuki, Taigo. Onodera, Jun. Kawaji, Takaaki. Mizukami, and Kenji. Yamaga, *Appl. Catal. A: General*, **427-428**, 92-97 (2012)

- (4) Improvement in Stability of Carbon Support for Platinum Catalyst by Applying Silicon Carbide Coating,

Shuichi. Suzuki, Taigo. Onodera, Jun. Kawaji, Takaaki. Mizukami, Makoto. Morishima, and Kenji. Yamaga, *J. Power sources*, **223**, 79-85 (2013)

2. 2 国際学会査読付きプロシーディングス

- (1) Activity and Durability of PtRuP Catalysts and Their Atomic Structures,

Hideo Daimon, Taigo Onodera, Yusuke Honda, Hiroaki Nitani, Satoshi Seino, Takashi Nakagawa, and Takao A. Yamamoto, *ECS Trans.* **11**, 93 (2008)

- (2) Pt-Alloys and Core-Shell Effect of Surface Composition of Platinum-Ruthenium Nanoparticles on Methanol Oxidation Activity,

Shuichi Suzuki, Taigo Onodera, Jun Kawaji, Yoshiyuki Takamori, Takaaki Mizukami, Hideo Daimon and Makoto Morishima, *ECS Trans.* **33**, 321-332 (2010)

2. 3 学術講演

(1) 白金ルテニウム触媒における白金ルテニウム組成とメタノール酸化活性の関係：

鈴木修一、小野寺大剛、川治純、高森良幸、大門英夫、森島慎：第 76 回電気化学会：京都：2009 年

(2) リンの添加による白金触媒の微粒子化：

鈴木修一、小野寺大剛、高森良幸、大門英夫、森島慎：第 2 回新電極触媒シンポジウム（触媒学会燃料電池関連触媒研究会）：長野：2009 年