

横浜国立大学大学院工学研究院 教授

太田 健一郎

「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」

研究期間：平成12年11月～平成18年3月

## 1 研究実施の概要

化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する“電気化学エネルギー変換システム”は、エネルギー変換効率が極めて高く、環境負荷が小さい。熱機関によるエネルギー変換では、カルノー効率が変換の上限を与えるのに対し、電気化学的エネルギー変換では低い温度でも高効率を得られる。各種燃料電池の中でも、特に固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は、出力密度が高く、低温作動が可能なため、移動用電源や小型分散用電源として活発な研究開発が行われている。水素を燃料とする PEFC の理論効率は室温で 83% であり、非常に高い値である。しかし、理論起電力は 1.18V(80 ) であるが、実際の電圧は大きく低下する。電圧低下の中でも、カソード(酸素極)における過電圧による割合が最も大きい。すなわち、燃料電池のカソードで起こる酸素還元反応の活性の低さが燃料電池の効率を低下させる最大の要因となっている。本プロジェクトでは、このカソード過電圧を減少させ PEFC をより理論効率に近い状態で運転させることを目的とした。

PEFC のカソードでは酸素還元反応が起こり、水が生成する。したがって、まず電極/電解質界面に反応物である酸素ガスの供給が必要である。電極/電解質/ガスの界面を三相界面と呼ぶ。カソードの三相界面では、電子伝導・イオン伝導・酸素ガスの供給及び生成水の排出のネットワークが有機的に構造化されることが必須である。すなわち、本質的に電極/電解質界面の二次元反応である電気化学反応を、擬似的に三次元界面として設計することが必要となる。本プロジェクトではカソードの飛躍的な性能向上のため、高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発、擬似三次元界面の構築 (a)触媒の微細化と電解質膜へのマイクロスケールの配置 (b)光還元析出法による擬似三次元界面形成、擬似三次元界面の総合的な評価を行ってきた。

### 高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発

酸素還元反応の活性を高めるためには、まず高活性な触媒の開発が重要である。そこで、次のような多角的な観点から、酸素還元触媒の探索を行ってきた。すなわち、(1)現在触媒として用いられている白金について、白金表面の時間変化が酸素還元反応に及ぼす影響、(2)白金の粒子数と酸素還元触媒能の相関、(3)新規炭素材料の触媒担体としての検討、(4)遷移金属酸化物と白金の相互作用が酸素還元触媒能に及ぼす影響、(5)非白金系として遷移金属化合物の探索である。(1)に関して、従来詳細に検討されていない触媒表面の時間変化と酸素還元反応の相関を調べ、電位域による吸着形式の変化や吸着速度定数の測定を行い、触媒能の評価として時間因子も考慮すべきことを提言した。(2)に関して、2次元平面の白金アイランドでは、約 2100 個の白金原子が集合したとき、平滑白金と同程度の触媒能を持つことを明らかにした。(3)に関して、新規炭素材料である気相成長炭素繊維(VGCF)が機械処理を行うことにより、白金触媒担体として活用できることを明らかにした。(4)に関して、白金触媒能のさらなる高活性化を狙い酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化スズなど遷移金属酸化物との相互作用を利用した。特に酸化イリジウム被覆白金電極や酸化スズを担体とした白金触媒では、白金を超える触媒活性を示すことを明らかにした。特に、酸化スズを担体として用いた場合には、白金の酸化物の形成に大きな影響がみられ、酸素還元触媒能にも影響があることを見出した。これは、白金の酸素還元能を向上させる触媒設計の新たな指針を与える可能性がある。ここでは従来とは異なる全く新しい独自のアイデアで行った試みである(5)について述べる。

現在、100kWの燃料電池車には触媒として白金が100g使用されると概算されている。2001年の白金の推定埋蔵量は28000トンに過ぎないので、全ての白金を使用しても約3億台しか自動車を製造できないことになる。一方、2002年の世界の自動車車両保有数は8億1千5百万台であり、すでに白金を触媒として用いることは不可能である。しかし、実際には白金や白金合金以外の触媒としては遷移金属錯体が研究されているにすぎず、今後PEFCの本格普及に際して大きな問題となることは間違いない。本プロジェクトでは、白金と同程度の安定性と触媒能を持つ非白金系材料の探索及び開発を試みた。当初、炭化物を中心に探索していたが、全て酸性電解質中で不安定であり、触媒能を評価することすら不可能であった。しかし、スパッタ法を駆使し、タングステンカーバイドにタンタルを添加することにより、安定性が飛躍的に増すことを見出した。さらに、タンタルの添加量を制御することにより、酸素還元触媒能を持たせることが可能となった。次いで、タンタルオキシナイトライド(TaON)が酸素還元触媒能を持つことを見出した。これまでTaONの酸素還元触媒能は全く報告されたことがなく、世界で初めて研究代表者のグループによって見出された。これが、非白金系触媒を次々と見出す端緒となった。続いて、現段階で最も高活性な酸化ジルコニウムを見出した。特に、金と共存させた酸化ジルコニウムの活性は高く、本プロジェクトの目標電圧に肉薄する性能を示している。また、同時にジルコニウムオキシナイトライド(ZrON)、タンタルナイトライド(TaN)、ジルコニウムナイトライド(ZrN)、酸化ジルコニウム( $ZrO_{2-x}$ )、酸化チタン( $TiO_{2-x}$ )、カーボンナイトライド(CN)などが、酸性電解質中で安定に存在し、かつ酸素還元触媒能を持つことを次々と明らかにしてきた。これらの発見は新しい非白金系触媒の先駆けとなるものと考えている。ただし、現段階では、安定性は十分であるが、触媒能が十分ではないので、今後さらなる活性向上を目指す必要がある。

### 擬似三次元界面の構築

#### (a)触媒の微細化と電解質膜へのマイクロスケールの配置

擬似三次元界面作製のためには、触媒を電解質膜へ高分散させることが必要である。そこで、まず、白金ナノ粒子を、代表的な導電性高分子であるポリピロール(PPy)に高分散させることを試みた。特に、工程を一段階で行うという、画期的な手法の開発を試みた。具体的には酸化剤として塩化白金酸( $H_2PtCl_6$ )を用いて、重合の進行とPtイオンの還元を同時に進行させ、白金ナノ粒子をポリピロール中に析出させた。作製したPt/PPyコンポジット触媒は粒子径が50nmから数百nmのポリピロールが集合体となって合成されていることがわかった。この集合体の大きさはピロールモノマーの添加量によって制御できる。さらに、ポリピロール中に約2nmの白金ナノ粒子がほぼ均一に分散していることが確認できた。TEM観察の結果から、この析出した白金ナノ粒子の多くは単結晶であると考えられる。また、XPSによって白金の価数を調べるとほぼ0価の金属状態であることが確認できた。以上のことから、一段階で導電性高分子中に白金ナノ粒子を高分散させる手法が確立できたと考えている。

さらに、新しい高分散白金/高分子コンポジットの作製法として、ポリアクリロニトリル(PAN)の熱処理によるグラファイト化を利用した白金の高分散コンポジットの作製を試みた。白金錯体を含浸させたPANを焼成することにより、白金の平均粒子径が1~2nmという微細な白金微粒子を均一に高分散することができた。また、マトリックスにおけるグラファイト構造の形成を確認するために、ラマンシフトの測定を行った結果、800までの焼

成によりグラファイト構造が形成されることが明らかとなった。これらのことから、PANに白金などの触媒錯体を含浸させ不活性雰囲気中で焼成することにより、触媒は非常に微細かつ均一なナノ粒子として析出させる新しい手法が確立できつつある。

#### (b) 光還元析出法による擬似三次元界面形成

全く新しい独自のアイデアである光還元析出法による界面設計を考えた。その基本的な考えは、導電性高分子を光触媒として利用し、光照射によって高分子粉末表面に白金微粒子を析出させることである。光照射によって価電子帯の電子が伝導帯へ励起される。価電子帯から電子が抜けることで生じた正孔は適当な正孔補足剤（本研究ではアスコルビン酸を用いた）によって消費し、励起電子で白金錯体を還元させる。導電性高分子として、ポリピロールとポリアニリンを使用した。ポリピロール、ポリアニリンを比較すると、ポリアニリンの方が半導体光触媒としての能力が高かった。次いで、高分子被覆カーボン電極ならびにそれへ白金を光析出させた電極を用いて酸素還元挙動を調べたところ、白金を析出させていない電極は酸素還元電流が観察されないのに対し、白金を析出させた膜では酸素還元電流が観察された。ポリアニリンを用いた電極においては、ポリアニリンのレドックス反応は全く観察されず、導電性高分子が高分子膜中で導電性マトリクスとして機能している。さらに、回転電極により酸素還元触媒能を定量的に評価したところ、本手法を用いて  $43 \mu\text{g cm}^{-2}$  の白金を析出させた電極の酸素還元特性は、カーボン粉末電極に  $100 \text{mg cm}^{-2}$  程度の白金を析出させたものと同程度であった。光析出の場合、白金酸が到達する部分のみに白金が析出するので、結果的にはほぼ全ての白金が三相帯に存在し、触媒として有効に使われていることを示唆している。また、本手法を用いれば、光照射を制御することにより、触媒層を任意の箇所に析出させることが可能となるため、触媒層を最適位置に配する設計が可能となる。

#### 擬似三次元界面の評価

光析出法を利用して、白金触媒が存在する最適箇所を特定することが可能となったので、白金をイオン伝導体（高分子電解質膜）側と電子伝導体（カーボンペーパー）側に析出させ、析出させる側が発電特性に与える影響及び光照射時間の影響を調べた。その結果、電解質膜側に光照射し、白金を析出させたセルの方が、発電特性はるかに優れていることを明らかにした。触媒層の場所はイオン伝導と電子伝導の兼ね合い、さらに反応物の供給と生成物の除去の兼ね合いで最適化が決定されると考えられるが、一般に電子伝導よりもイオン伝導の方が抵抗が大きく、その影響を受けやすい。また、酸素還元反応では反応物である酸素が触媒表面まで拡散する必要がある。これら全ての兼ね合いにより、触媒層はイオン伝導体である電解質側に存在する方が電池の抵抗成分を軽減させることになり、発電特性を向上させたものと考えられる。本手法を用いることにより、擬似三次元界面の設計指針として、触媒層とイオン伝導体および電子伝導体の配置の最適化に関する情報を得ることが可能となった。

いずれのテーマに対しても、独自のアイデアで問題解決に取り組んだ。その結果、触媒設計の新たな開発指針の提案、全く新しい非白金触媒材料の開発、新規触媒高分散手法の確立、擬似三次元界面の制御手法など独自性が高く、今後の展開が期待できる研究成果を得ることができたと考えている。

## 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードの飛躍的な性能向上のため、高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発、擬似三次元界面の構築 (a)触媒の微細化と電解質膜へのミクロスケールの配置 (b)光還元析出法による擬似三次元界面形成、擬似三次元界面の総合的な評価を行ってきた。研究代表者のグループは特に 高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発を、出来グループは 擬似三次元界面の構築 (a)触媒の微細化と電解質膜へのミクロスケールの配置を、桑畑グループは 擬似三次元界面の構築ミクロスケールの配置 (b)光還元析出法による擬似三次元界面形成、擬似三次元界面の総合的な評価を分担した。

研究開始段階では、各グループ平行でそれぞれの課題に取り組んだ。研究代表者のグループでは、当初白金の酸素還元触媒活性を向上させることに主眼を置いて取り組んでいた。そのため、電極触媒の作製法としては新しい噴霧反応法の適用を試み、遷移金属酸化物を担体として助触媒作用が発現するか否かを調査した。熱化学触媒では、Strong Metal Support Interaction(SMSI)として知られる担体と触媒との相互作用は、電極触媒の世界では明らかにされていない。酸性電解質中で安定に存在する酸化物は数少ない。酸化イリジウム、酸化タングステン、酸化エルビウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化タンタルなど、安定であると予想され、入手できる限りの酸化物を担体として、触媒を作製した。当初は、酸化物上への白金の高分散担持が困難であったが、作製条件を制御することにより、白金が均一に高分散した触媒の作成が可能となった。特に、酸化スズを担体として用いた場合に白金の活性が向上したため、噴霧反応法も用いて様々な酸化スズ担持白金触媒を作製した。その結果、白金の酸化物の形成が抑制されるという特異的な挙動を観察した。これはこれまでに報告されたことのない現象であり、SMSIの効果ではないかと考えている。白金の酸化物の形成が抑制される結果、酸素還元触媒能も向上した。このことは今後の白金触媒能向上のための触媒設計の指針を与えると考えている。

白金の高活性化と平行して非白金系触媒の探索も行ってきた。タングステンカーバイドが白金類似の電子構造を持つことから、当初炭化物を中心に探索していた。しかし、炭化物のほとんどが酸性電解質中で溶解してしまい、触媒能を評価することすら不可能であった。非白金系材料は困難かと感じ始めたときに、スパッタ法を駆使し、タングステンカーバイドにタンタルを添加することにより、安定性が飛躍的に増すことを見出した。さらに、タンタルの添加量を制御することにより、安定性だけでなく、酸素還元活性を向上させることができた。もともとタングステンカーバイドには触媒能があると考えていたので、この成果はその活性を発現させることができたという位置づけになる。次いで見出したタンタルオキシナイトライド(TaON)がその後の数々の非白金系材料開発のきっかけとなった。これまで TaON の酸素還元触媒能は全く報告されたことがなく、世界で初めて研究代表者のグループによって見出された。これは研究代表者も全く予想していなかった新しい半導体材料であった。当初、活性を持つ触媒を再現性よく作製することが困難であったが、その後熱処理にて触媒を作製することにより、再現性よく活性を得ることができるようになった。続いて、現段階で最も高活性な酸化ジルコニウムを見出した。これも当初、非常に高活性であったために、微量の白金やパラジウムが含まれているのではないかと疑ったが、その後の実験により、間違いなく酸素還元活性を持っていると結論づけた。また、同時に

ジルコニウムオキシナイトライド(ZrON)、タンタルナイトライド(TaN)、ジルコニウムナイトライド(ZrN)、酸化チタン(TiO<sub>2-x</sub>)、カーボンナイトライド(CN)などが、酸性電解質中で安定に存在し、かつ酸素還元触媒能を持つことを次々と明らかにしてきた。研究開始当初は、このように多くの物質群が酸性電解質中で安定に存在し、さらに酸素還元触媒能を持つとは全く予想していなかった。現段階ではいまだ白金に匹敵する非白金系材料は開発できていないが、触媒能を支配する要因の解明を行い、白金に匹敵する、あるいはさらに白金を超える材料を開発することが現在の目標となっている。今後の展開としては、出来グループと協力し、出来グループが開発した酸化物の高次構造体を利用して、脱白金触媒 - 電子伝導体複合材料の高次構造化を目指すことを検討している。

擬似三次元界面の構築 (a)触媒の微細化と電解質膜へのミクロスケールの配置 (b)光還元析出法による擬似三次元界面形成、 擬似三次元界面の総合的な評価については、主に出来グループおよび桑畑グループが取り組んだ。これらについては、当初熱緩和分散法および光還元析出法という独自のアイデアで取り組んだ。出来グループについては、熱緩和分散法により一段階で導電性高分子内に白金を微細に分散できる技術を確立したことを受け、さらに熱分解による一段階での手法を新たに開発した。桑畑グループに関しては、光還元析出法を駆使し、擬似三次元界面をナノのレベルで制御できる技術を確立している。

研究グループごとの役割については以下の通りである。

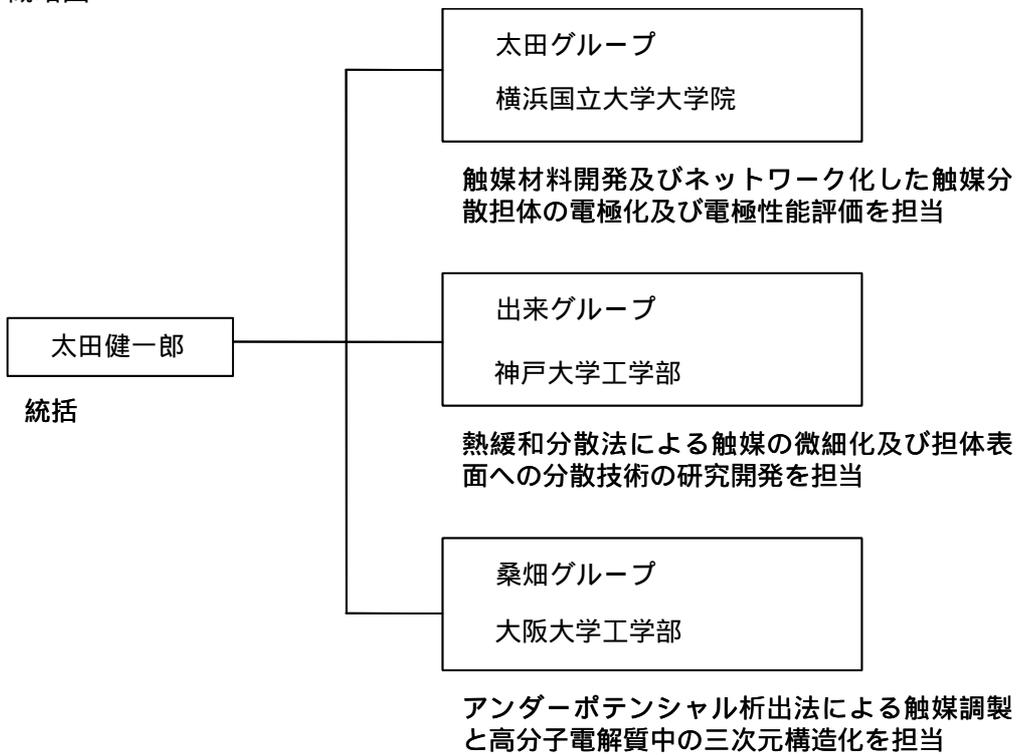
太田グループ ( 横浜国大 ): 高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発を行った。

出来グループ ( 神戸大 ): 熱緩和分散法及び熱分解炭化法を用いて、一段階で白金を導電性高分子やグラファイト内に高分散させる手法の開発を行った。

桑畑グループ ( 大阪大 ): アンダーポテンシャル析出法による白金触媒の基礎的研究及び光還元析出法による擬似三次元界面設計の開発を行った。

(2)実施体制

(1)概略図



### 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 電極材料設計の基礎的アプローチ (横浜国立大学 太田グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

本プロジェクトでは固体高分子形燃料電池実用化のために、高い酸素還元触媒能を持つ材料の開発、触媒の微細化と電解質膜内へのミクロスケールの配置(擬似三次元ネットワークの構築)、擬似三次元ネットワークとしての変換効率の総合的な評価を行うことを目的としている。

本グループでは、 について、次のような観点から、固体高分子形燃料電池用酸素還元触媒の研究開発を行ってきた。すなわち、(1) 時間因子を考慮した白金の表面状態変化と酸素還元触媒能の相関、(2) 炭素担体と白金の相互作用に関する研究、(3) 新規電極触媒作製法の開発、(4) 遷移金属化合物と白金の相互作用と酸素還元触媒能の相関、(5) 新規非白金系酸素還元触媒としての遷移金属化合物の開発である。以下、順に得られた成果について述べる。

##### (1) 時間因子を考慮した白金の表面状態変化と酸素還元触媒能の相関

現在、カソード触媒として、万能触媒とされる Pt が使用されているが、その酸素還元触媒能は低く、十分な性能が得られていない。貴金属である Pt 表面は 0.8 ~ 0.9V vs. RHE で Pt-OH の生成が生じて Pt<sub>4</sub>OH や Pt<sub>2</sub>OH となり<sup>1)</sup>、触媒活性が低下すると言われている。Bockris らはエリプソメトリーを用いて、0.85V 以上で酸化皮膜の生成を確かめている<sup>2)</sup>。しかし、0.85V 以下の電位域における(この電位域では酸素種の吸着は Langmuir 型)酸素還元反応の分極曲線の外挿から交換電流密度を求めても、10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup> のオーダーであり<sup>3)</sup>、非常に不活性である。このように一般に Pt 表面が bare な状態と考えられている電位域においても、触媒不活性である理由は明らかではない。Burke らは、サイクリックボルタモグラムでアノード走引時に電気二重層域において観察される酸化電流に注目し、これが Pt 表面で incipient premonolayer の生成に寄与するとした<sup>4, 5)</sup>。ただし彼らは 3mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、80 のサイクリックボルタモグラムに基づいて議論している。しかし、筆者らは走査速度が数 mV/s と遅い場合、25 、1mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> においてもアノード走引時に明確な酸化電流が観察されることを明らかにした<sup>6)</sup>。Conway ら<sup>7)</sup>はこの電気二重層域のブロードな酸化電流を不純物の酸化電流であるとしているが、いずれにしても、この電気二重層域における酸化電流と酸素還元反応の関わりは明らかにされていない。0.85V 以上の高電位域における酸素還元電流も、走査速度の減少とともに減少する。酸化電流量と酸素還元電流の走査速度依存性は類似しており、筆者らは電気二重層域における酸化電流を積算した酸化電流量と 0.85V 付近の高電位域における酸素還元電流の現象論的關係について検討した<sup>6)</sup>。その結果、従来 bare な表面状態であると考えられていた電気二重層域で観察される酸化電流に基づく表面の変化が酸素還元反応に大きな影響を与えている可能性を示し、酸化電流量と酸素還元電流密度の間に成立する現象論的關係式を導出した。ここでさらに興味深いことは、この現象は酸素還元反応の電位と電流の係に、白金の表面状態の時間変化が影響する、すなわち時間が因子として含まれてくることである。このような時間を因子として含む現象は数多いが、従来は物質の拡散過程による取り扱いが主であり、表面状態の時間変化に関する一般的取り扱いの試みは数少ない。現時点で、酸化電流量が初期水和酸化皮膜の生成によるか、不純物の酸化によるかは明らかではないが、この酸化電流量に基づく表面状態の変化が酸素還元触媒能に影響を与えていることは確実である。そこで、本研究では、回転電極を用いて、硫酸溶液中における白金の表面状態の時間変化が、酸素還元触媒能に及ぼす影響について、電位走査法及び定電位クロノアンペロメトリーを用いて解析した。

実験は以下の方法で行った。回転電極として Electrode Rotater HR-103(北斗電工製)を用いた。作用極はテフロンに埋め込まれた平滑白金ディスク電極(φ=8mm)を用いた。電解液は 1.0mol dm<sup>-3</sup> 硫酸とした。使用した水は Ultra-pure water system (Milli-Q plus)により、精製した 18.2MS cm の純水を利用した。また硫酸は純正化学製精密分析用試薬を調整した。ガスは高純度 N<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> を用いた。実験温度は 25 ± 0.2 に制御した。参照電極は、同濃度硫酸溶液中の可逆水素電極とした。したがって、酸素電極反応の標準電極電位は 1.23V(25 )となる。対極は白金黒付白金線

を用いた。電極の回転数は 3000rpm とした。電流密度は幾何面積あたりとした。

< 電位走査法 >

白金を高電位側から卑な方向に電位走査すると、高電位で存在していた酸化皮膜あるいは吸着酸素種で覆われていた部分が徐々に還元され、活性サイトが増加し還元電流が流れ始める。しかし同じ電位から同じ走査速度で電位を走引しても、白金表面の履歴が大きく影響し、酸素還元触媒能は大きく異なる。そこで、白金表面を同じ状態に保つために、まず 0.05-1.5V の電位範囲で 1V/s の高速走引を繰り返した。十分な時間を経過させ定常状態に到達した後、卑な方向の高速走引の途中で 1.2V から 0.05V まで、走査速度を変えて電位を走引させ酸素還元電流を観測したところ、Fig.1-1 に示す結果を得た。ただし走査速度が 10mV/s 以上では表面の酸化物の還元電流も含まれるので、窒素雰囲気での同様の測定から観察される還元電流を差し引いて、酸素還元反応のみの電流とした。Fig.1-2 に 0.3V と 0.6V での電流値の走査速度依存性を示す。Fig.より

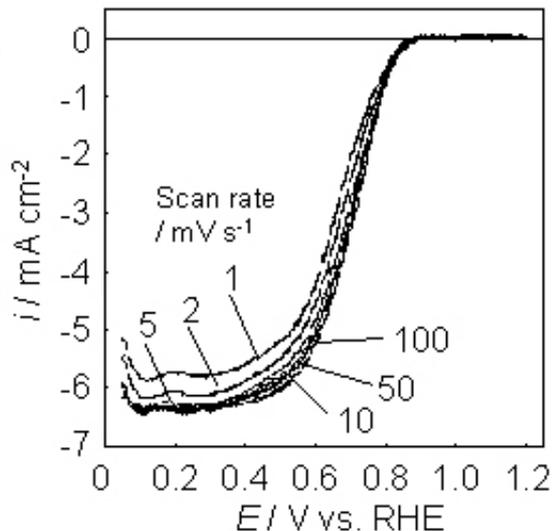


Fig.1-1 Oxygen reduction potential-current curve at several potential scan rate.

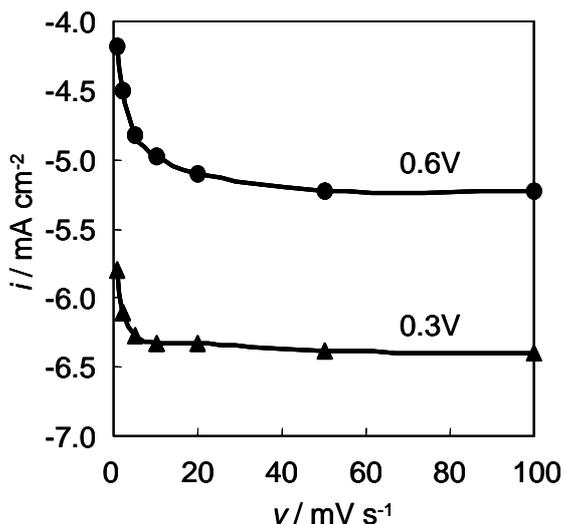


Fig.1-2 Dependence of oxygen reduction current on potential scan rate.

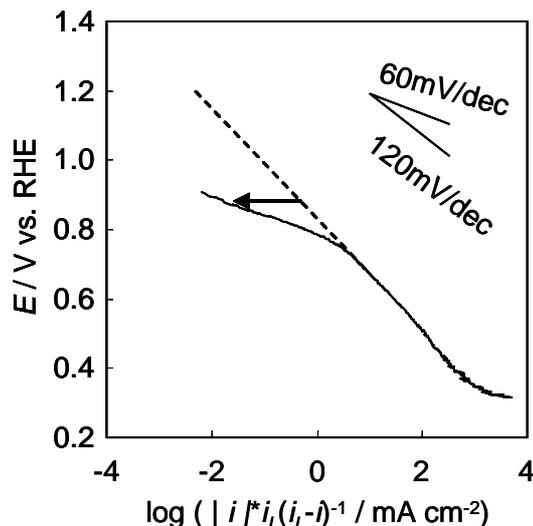


Fig.1-3 Mass transfer corrected Tafel plot of oxygen reduction.

明らかなように、走査速度が 20mV/s 以下の場合、走査速度の減少とともに電流値が減少する。逆に 50mV/s 以上では、分極曲線は一致し、走査速度の影響を受けない。50mV/s 以上での挙動が一致することは、走査速度がある程度速ければ、高速走引時に生成している酸化物が、白金表面上で変化せずに還元されるためと考えられる。それに対して、20mV/s 以下での酸素還元電流の減少は、走査速度が遅いため、酸化物の状態が変化し、白金の表面の活性サイトが減少したことが原因である。50mV/s 以上での、物質移動による拡散電流の補正を行った酸素還元反応のターフェルプロットを Fig.1-3 に示す。0.73V 以下ではターフェル勾配はほぼ 120mV/dec で、この領域では白金は bare な状態、すなわち単位表面積あたりの活性サイトの分率  $\alpha_a=1$  の状態である。これを高電位域まで外挿した点線は活性な  $\alpha_a=1$  が維持された場合の特性を示し、実測とのずれは  $\alpha_a$  の減少による。Fig.1-3 より明らかなようにおよそ 0.73V からずれは生じており、この電位までは酸化物が残存していると考えられる。これは従来考えられている 0.85V よりも 100mV も低電位側でも bare な状態ではないことを示している。

電位走査法の結果から、高速走引後、1.2V から 50mV/s 以上の走査速度で電位走引した場合には、白金表面の酸化物の状態を同一に維持することができる。そこでこの性質を利用して定電位法によるクロノアンペロメトリーを行い、 $\theta_a$  の減少速度に関する情報を調べた。

< 定電位クロノアンペロメトリー >

0.05-1.5V の電位範囲で 1V/s の高速走引を繰り返し、その後、カソード方向の高速走引の途中で 1.2V から走査速度 50mV/s で電位を走引し所定の電位に到達させ、酸素還元電流の経時変化を観測した。 $\theta_a$  の変化速度  $d\theta_a/dt$  は表面のサイトが均一な性質を持つ Langmuir 吸着の場合は (1-1) 式で

$$\frac{d\theta_a}{dt} = -k_\theta(E) \cdot \theta_a \quad (1-1)$$

表面のサイトが不均一で  $\theta_a$  が小さくなるに従い速度定数が減少する Temkin 吸着の場合は (1-2) 式

$$\frac{d\theta_a}{dt} = -k'_a(E) \cdot \exp\{-m(1-\theta_a)\} \cdot \theta_a \quad (1-2)$$

で表される。ここで  $k$  は速度定数であり、 $\theta_a$  の変化が電気化学反応に基づく場合、電極電位に依存するため  $k(E)$  と表現した。定電位下では  $k$  は定数であり、 $\theta_a$  の変化と電流値の変化は比例するため、電流の経時変化の測定により、いずれの関係が成立するかが判別できる。(1-1) 式が成立するとき電流の対数と時間が線形になり、(1-2) 式が成立するとき  $0.2 < m < 1$  の領域で電流と時間の対数が線形関係となる。(1-2) 式の指数項内の  $m$  は Elovich 定数と呼ばれ、白金表面の活性サイトの不均一の程度を表すパラメータである。

Fig.1-4 に低電位域での  $\log i$  と時間  $t$  の関係を、Fig.1-5 に高電位域での  $i$  と  $\log t$  の関係を示す。Fig.1-4 から明らかなように、水素吸着域でも電気二重層域においても、電流値は時間とともに減少する。そして 0.6V 以下の低電位では、 $\log i$  は  $t$  と線形にあり、表面の活性サイトは均一な性質を持つ Langmuir 吸着である。しかし、0.65V 以上では、 $\log i$  と  $t$  は線形からずれ始め、Fig.1-5 に示したように 0.7V 以上では、 $i$  は  $\log t$  と線形になる。従って、0.7V 以上では表面の活性サイトが不均一な Temkin 吸着であり、0.7V 付近でサイトの性質が変化していることを示唆している。これは、電位走査法による結果と一致する。0.7V 以上の Temkin 吸着が成立する電位域で実測データを (1-2) 式にフィッティングさせることにより、Elovich 定数  $m$  を算出した。M と電極電位の関係を

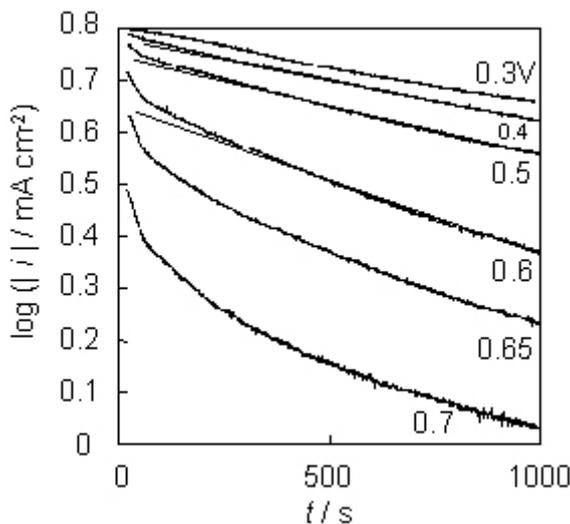


Fig.1-4  $\log |i| - t$  curve at several low constant potential.

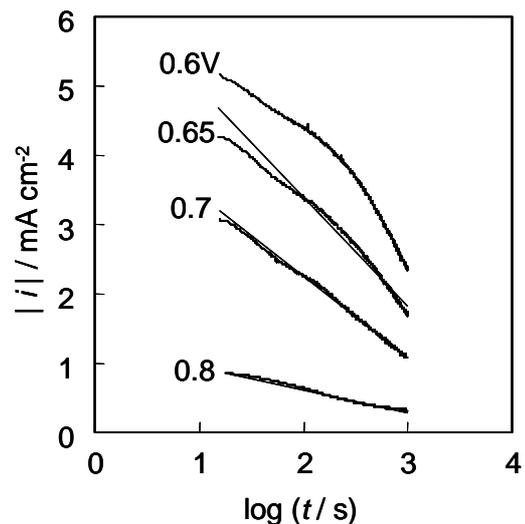


Fig.1-5  $|i| - \log t$  curve at several high constant potential.

Fig.1-6 に示す。0.70-0.80V の範囲で、 $m=10$  を示す。この値は白金表面酸化層の生成と還元の電気量測定から直接検討した W. Böld らの結果<sup>9)</sup> と一致する。

このように 0.7V 付近で白金の表面状態が変化し、酸素還元反応に影響を与えていることが明らかとなった。また、表面状態の時間変化に関する一般的取り扱いの具体的な適用例としても評価されるものである。

## (2) 炭素担体と白金の相互作用に関する研究

PEFC の貴金属触媒は炭素担体上に高分散して用いられている。従来、炭素担体と白金触媒との相互作用は小さいと考えられており、炭素担体の性質は白金を担持する際の白金粒子径や分散状態に影響を与えるのみであり、白金の電子状態に影響を与えるのではないと考えられてきた。本研究ではまず、一次粒子径の異なる各種カーボンブラックに白金を 18wt% 担持させた場合の、白金粒子径の観察を行った。用いたカーボンブラックは黒鉛化処理を行ったものと行わないものの両方を用いた。担持方法は一般的な塩化白金酸を用いた溶液からの還元法である。Fig.1-7 にカーボンブラックの一次粒子径と白金粒子径の関係を示す。黒鉛化の有無によらず、カーボンブラックの一次粒子径と白金の粒子径には線形関係があり、カーボンブラックの一次粒子径の増大とともに白金の粒子径は原子用することがわかる。このように、カーボンブラックの一次粒子径は担持される白金の粒子径に大きな影響を与えていることがわかった。これらの作製した触媒を用いて酸素還元触媒能を評価した。0.85V における酸素還元電流密度と白金の粒子径の関係を Fig.1-8 に示した。いわゆる白金の粒子サイズ効果により、白金粒子径の減少とともに酸素還元伝理由密度は減少する。しかし、白金粒子径が 2nm において、Ketjenblack ECP600JD と VulcanXC-72 では活性が大きく異なる。これは担体カーボンが白金の電子状態に影響を与えている可能性があることを示唆している。したがって、酸素還元触

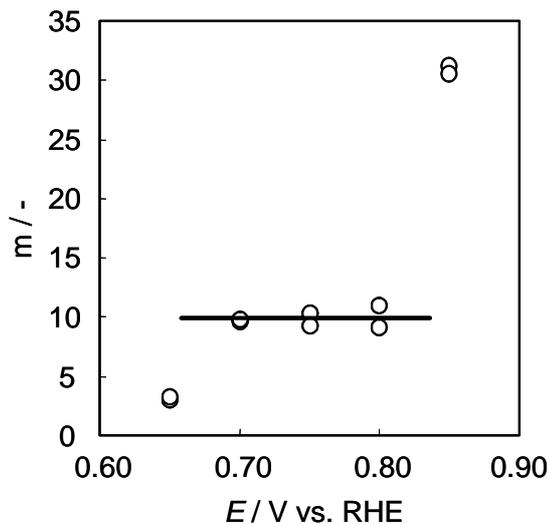


Fig.1-6 Plots of the Elovitch constant versus electrode potential.

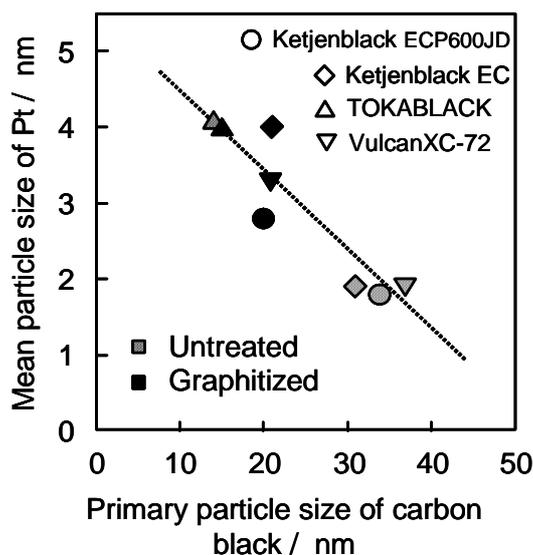


Fig.1-7 Relationship between mean particle size of Pt in 18wt% Pt/C and primary particle size of carbon black.

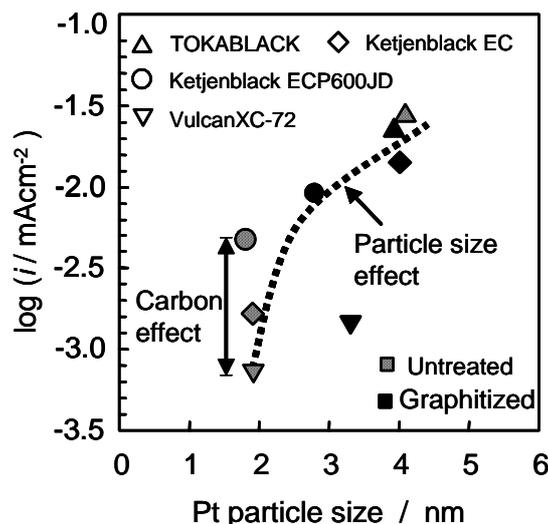


Fig.1-8 Dependence of logarithm of current density at 0.85V vs. RHE for oxygen reduction on Pt particle sizes of Pt/C electrodes.

媒能に影響する一次要因としては白金の粒子サイズ効果であり、次いで担体炭素効果が存在するように考えられる。

次いで、新規炭素材料の担体炭素としての活用を試みた。新規担体炭素として気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF) に注目した。VGCF は炭化水素ガスを遷移金属系の触媒を用いて炭化し、繊維状に成長させた炭素繊維で、最も一般的なものは炭素層が繊維軸の周りに同心状に積層した年輪状の構造を持つ。多層ナノチューブの先駆けともいえる VGCF は、さまざまな炭素繊維の中でも黒鉛化性が高く、電気伝導性、熱伝導性に優れているため、電池材料分野においてさらなる応用が期待されている。

Fig.1-9 に現在用いられている、カーボンブラックを担体として白金を高分散させた触媒の TEM 像を示す。Fig.1-9 中の薄い影の部分カーボンブラックで濃い影が白金粒子である。白金の平均粒子径は 2.7nm であり、微細に高分散した白金が担持されていることがわかる。PEFC 用のカソード電極触媒の担体炭素が電池性能に影響する因子には

白金触媒の高分散微細担持、高分子電解質との接触、白金触媒及び担体炭素の耐久性、触媒層における酸素ガスの供給及び生成水の排出、電子伝導性などがある。それぞれの現状での問題点を述べる。及び に関連して、一般に白金は表面積の広いカーボンブラックを担体として用いた方が高分散しやすい。カーボンブラックの多くはその細孔構造のために非常に大きな表面積をもつ。しかし電解質が固体高分子なので、細孔内に高分子が入れず、担持された白金が触媒として作用できないことがある<sup>9)</sup>。つまり、カーボンブラックの細孔構造が逆にデメリットとなることもある。

に関して、白金は貴金属であり化学的に安定であるが、微粒子の白金は PEFC を長時間運転すると、crystallite migration 機構によって凝集し、反応表面積が減少するという報告がある<sup>10)</sup>。また PEFC のカソード触媒は、酸性かつ酸化雰囲気置かれるため、担体炭素の劣化も生じ、それが白金の凝集速度をさらに加速し、電池性能の低下を招く。について、PEFC を高出力で運転するには、反応ガスを大量に触媒に供給しなければならない。特にカソードでは、反応に伴って大量の水が生成する。これを適切に排出しなければフラディング(洪水)がおり、酸素ガスの供給が妨げられる。生成水の排出には触媒層の炭素材料の親水性が大きく関与し、親水性の高いものについてはテフロン処理を施すなどして撥水性を高め、生成水の排出を促進する必要がある。PEFC のカソード触媒担体に VGCF を用いるときには以下の効果が期待される。細かい繊維が網目状にネットワークを作り、VGCF が疎水性であるため、触媒層内の生成水の排出が効率的に行われ、酸素ガスの供給が妨げられない。電気伝導性が高く、高出力運転に対応できる。カーボンブラックに比べて硫黄などの不純物が少なく、電極触媒能に影響を受けにくい。熱処理により容易に黒鉛化でき、担体としての耐久性を高めることができる。これらの効果のいくつかは、VGCF®を PEFC の触媒層に添加するだけでも現れ、発電特性の向上が報告されている<sup>11)</sup>。

本グループでは、VGCF を担体として利用できれば、単なる添加よりも効果的であると考え、カソード触媒担体としての利用を試みた。一般的にカーボンナノチューブなど繊維状のカーボン材料は白金を高分散させて担持しにくい。Fig.1-10 に溶液還元法によって、未処理の VGCF®に白金を担持した触媒の TEM 像を示す。VGCF®の直径は 150 μm、白金の担持量は 20wt%である。Fig.1-9 に比べて、分散の程

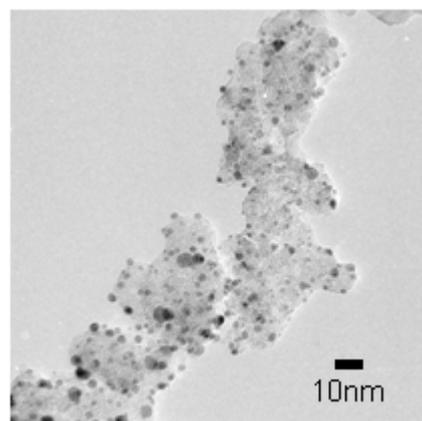


Fig.1-9 TEM image of Pt/C catalyst.

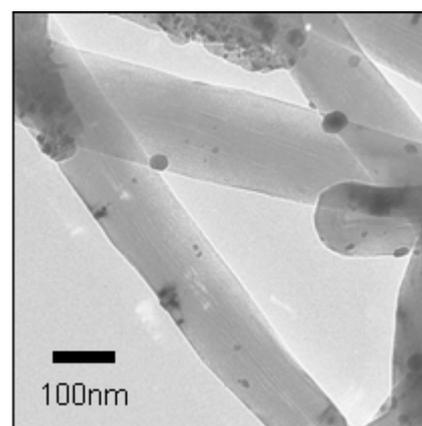


Fig.1-10 TEM image of Pt/VGCF® catalyst. VGCF®; untreated.

度が低く、局所的に凝集している。白金が凝集する原因は、VGCF®の表面積がカーボンブラックに比べ小さいこと、表面官能基が少ないことが原因であると考えられる。

そこで機械的な表面処理を検討した。すなわち、超高速粉碎機によりVGCF®表面に微細な傷を付け、担持白金に与える影響を調べた。Fig.1-11に粉碎処理を20分間行ったVGCF®に白金を担持した触媒のTEM像を示す。同時に白金の粒子径の分布も示した。Fig.1-11から明らかなように、平均粒子径2.5nmの微細な白金微粒子を高分散させることができた。白金の析出の様子を観察するため、高倍率で測定したTEM像をFig.1-12に示した。VGCF®の表面に粉碎機による凹凸が見られ、その凹凸に沿うように白金が担持されているように思われる。これは還元析出させる前の白金錯イオンの吸着や核生成に関連していると考えられる。Fig.1-13に粉碎処理時間とともに白金の平均粒子径の変化を示す。比較のために代表的なカーボンブラックに白金を担持させた結果も示した。VGCF®に担持された白金の平均粒子径は粉碎処理時間の増加とともに減少し、20分で最小の2.5nmとなった。しかし20分以上の粉碎時間では逆に白金の平均粒子径は増大した。

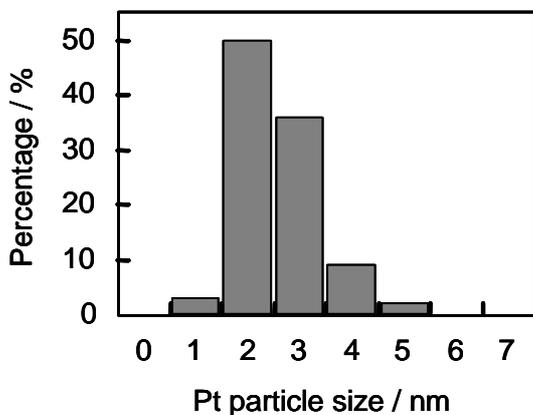
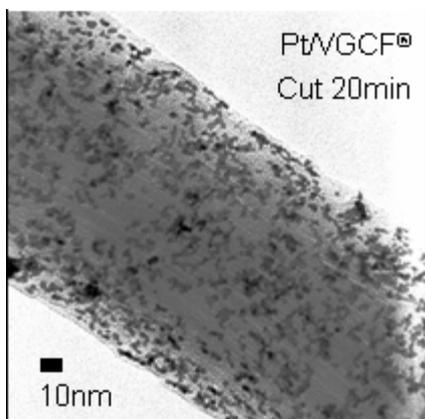


Fig.1-11 TEM image of VGCF® catalyst and distribution of Pt particle size. Cutting time ; 20 min.

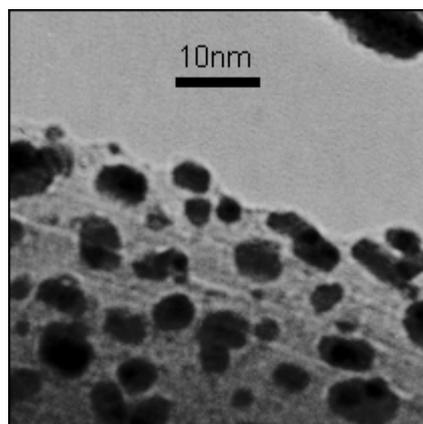


Fig.1-12 TEM image of VGCF® catalyst. Cutting time ; 10 min.

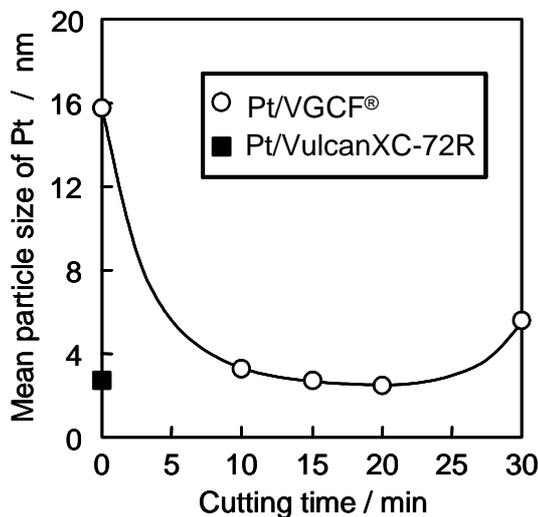


Fig.1-13 Relationship between Mean particle size of Pt and cutting time for VGCF®.

作製した Pt/VGCF®触媒の酸素還元反応における触媒活性の粉碎時間依存性を Fig.1-14 に示す。25 の1M 硫酸溶液中で、電極電位を 5mV s<sup>-1</sup> で走査したときの 0.9V(可逆水素電極基準)での酸素還元電流で比較した。電流値が大きいほど、酸素還元触媒能は高い。質量活性とは白金 1 gあたりの電流に規格化したものである。20分の粉碎処理で最も高い質量活性が得られ、担体にカーボンブラックを用いたときと同等の性能を示すまでに至った。実際に PEFC を作製した場合、

VGCF®の特性から考えて、さらに高い電池性能が得られるものと考えられる。炭素繊維への白金担持は他の方法でも試みられ、コロイド法による高分散担持も報告されている<sup>12)</sup>。

VGCFは商業量産化がはじまって以来、繊維径や長さ、黒鉛化度の異なるタイプのものも市販されるようになってきた。近年、繊維径が20nmであるVGNT®も開発され、PEFCのカソード触媒担体としても更なる白金の高分散化及び電池性能の向上が期待できる。

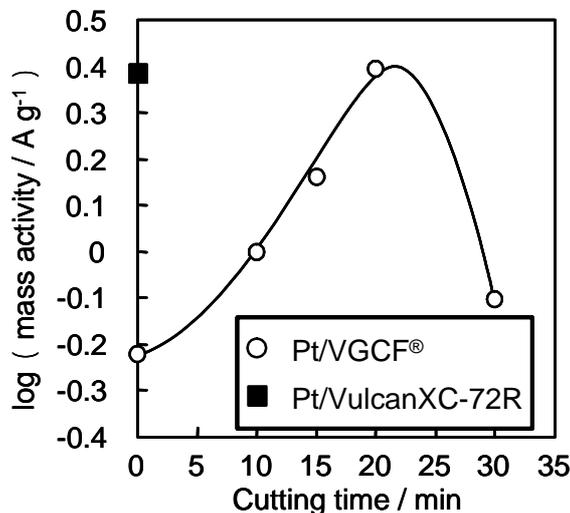


Fig.1-14 Dependence of mass activity on VGCF® cutting time.

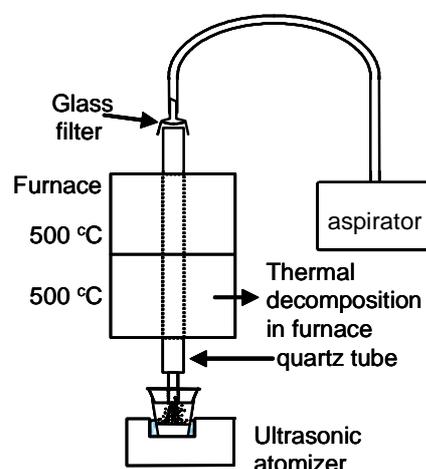


Fig.1-15 Apparatus of thermal spray reaction method.

### (3) 新規電極触媒作製法の開発

従来のPEFC用触媒作製法は、溶液還元法や水素などを用いたガス還元法が主流である。しかし、これらの作製法では白金の成長に時間がかかるため、白金と担体の間の相互作用を強くできないという難点があった。そこで、本プロジェクトでは、新規電極触媒作製法として噴霧反応法の適用を試みた。噴霧反応法の装置をFig.1-15に示す。噴霧反応法の特徴は、イオン状態から急速な熱分解反応が起こるため金属-担体(白金-金属酸化物)間の相互作用が強く、熱分解温度・吸引速度を制御することにより多種多様な触媒の調製が可能である<sup>13, 14)</sup>。本プロジェクトでは、まず噴霧反応法の熱分解温度・吸引速度の条件を変化させPt/C、Pt-TiO<sub>2</sub>/Cを調製し、それらの条件が白金粒子径に与える影響の調査や酸素還元触媒能を比較検討した。

実験は以下の方法で行った。担体炭素(VulcanXC-72R)に対しPt量が20wt%となる塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O)を加えた溶液、さらに四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を加えた溶液を触媒溶液とした。そして、触媒溶液を超音波で霧化、加熱された反応管内に吸引し熱分解させ触媒とした。白金粒子径は、TEM写真より白金の一次粒子径を計測した。電気化学測定は水溶液系三電極式セルを用い、電解質を1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とし、測定温度は298Kとした。作用極は、グラッシーカーボン上に触媒をNafion溶液で固定し作製した。そして窒素、及び酸素雰囲気中で電気化学測定(CV、SSV)を行い、白金の実表面積・質量で規定した、比活性・質量活性で酸素還元触媒能を評価した。

電気炉の温度を450、500、550に設定し、吸引速度は一定(吸引圧力-20kPa)で20wt% Pt/Cを調製した。作製した触媒のTEM像をFig.1-16に示す。設定温度が高いほど、白金粒子径が大きくなった。TEM像から読み取った白金粒子径の分布も同時に示した。そのようにして求めた平均白金粒子径と熱分解温度の関係をFig.1-17に示す。熱分解温度が高い程、白金粒子径が大きくなった。これは、白金が還元された後の熱処理される過程で、高温である方がより白金が凝集したためである。また、550で吸引圧力を-10kPaにして20wt% Pt/Cを調製した場合は、白金粒子径が約7nmから10nmへと大きくなった。これは吸引圧力が低く炉内のガス流れが低速であるため、還元後の熱処理時間が長くなり、焼結が進んだと考えられる。

次に電気炉の温度を500に設定し、酸化チタン添加量の異なるPt-TiO<sub>2</sub>/C1-1(原子比Pt:Ti=1:1)とPt-TiO<sub>2</sub>/C1-0.2(原子比Pt:Ti=1:0.2)を調製した触媒のTEM像をFig.1-18に示す。TiO<sub>2</sub>を含まないPt/Cと比較して、白金がより高分散していることがわかる。このことから、TiO<sub>2</sub>の共

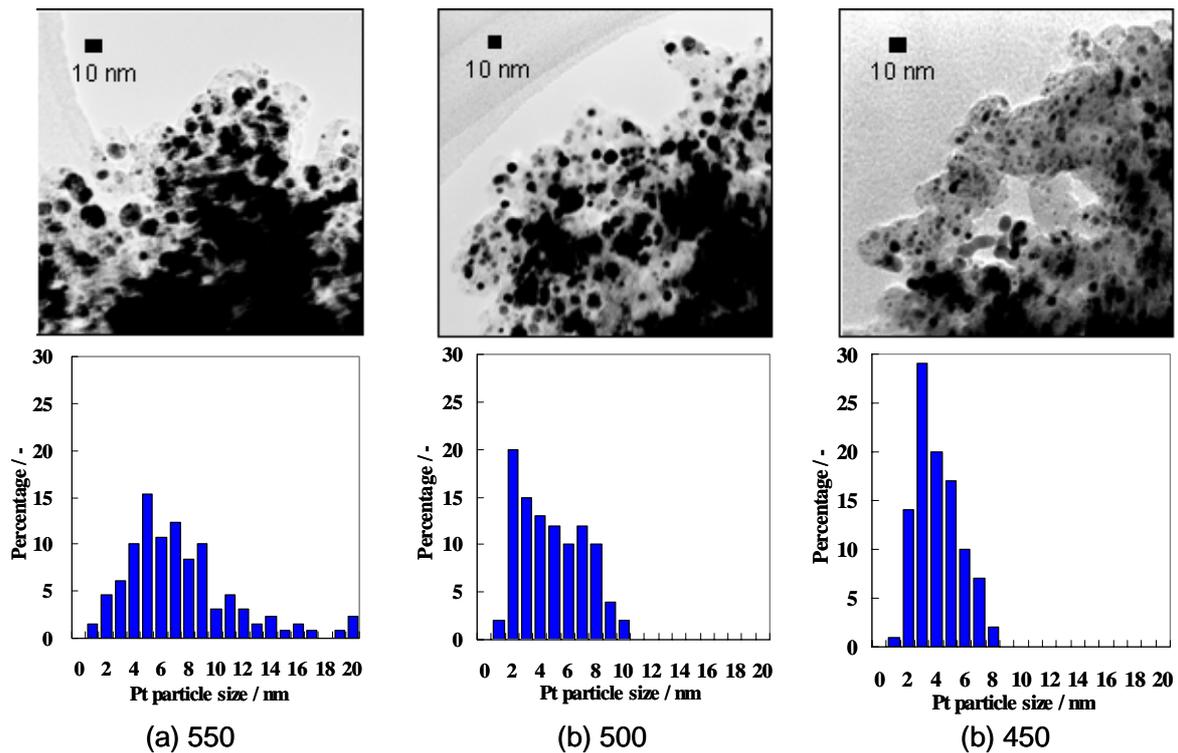


Fig.1-16 TEM images of Pt/C catalysts prepared by thermal spray method.

存により、白金粒子がより微細化することがわかった。同様の方法で塩化スズ SnCl<sub>4</sub> を用いて Pt/SnO<sub>2</sub> 触媒の作製を試みた。そして高分解画像により、カーボン上の酸化スズと白金の分布状態を調べた。高分解 TEM 像を Fig.1-19 に示す。左図の拡大図を右に示している。結晶格子間隔から、白金と酸化スズの粒子を見分けることができる。右図によると、酸化スズと白金はそれぞれ単独で粒子を形成しているが、両者は共存しており相互作用を及ぼす可能性があると考えられる。

以上、噴霧反応法では熱分解温度や吸引速度が白金粒子径に影響を与えることがわかった。白金 - 金属酸化物など、数ナノサイズの多成分微粒子の調製も可能である。さらに、噴霧反応法の条件設定や他の金属イオンを用いることで様々な触媒の調製が可能であると考えられる。噴霧反応法の PEFC 用電極触媒作製への適用は初めての試みであり、相互作用の強い酸化物担持触媒の作製に非常に有効であると期待される。噴霧反応法で作製した電極触媒の酸素還元触媒能については、次節で述べる。

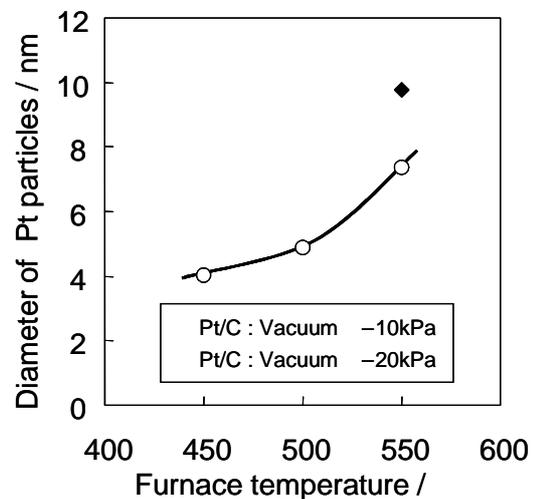


Fig.1-17 Relationship between diameter of platinum particles and furnace temperature.

#### (4) 遷移金属酸化物と白金の相互作用と酸素還元触媒能の相関

Pt の高活性化を目的として、遷移金属酸化物 (Metal oxides; MO) の担体としての活用を試みた。これまでに、高温還元処理を施した Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について H<sub>2</sub>, CO 吸着抑制効果が見られることが報告されている<sup>15, 16)</sup>。この効果は Pt と MO の相互作用によるものと考えられ、SMSI (Strong Metal Support Interaction) と呼ばれている<sup>17)</sup>。しかし、電極触媒として Pt と MO の相互作用について十分に理解されていない。さらに、PEFC カソードに関わる新たな問題として、担体炭素の腐食が

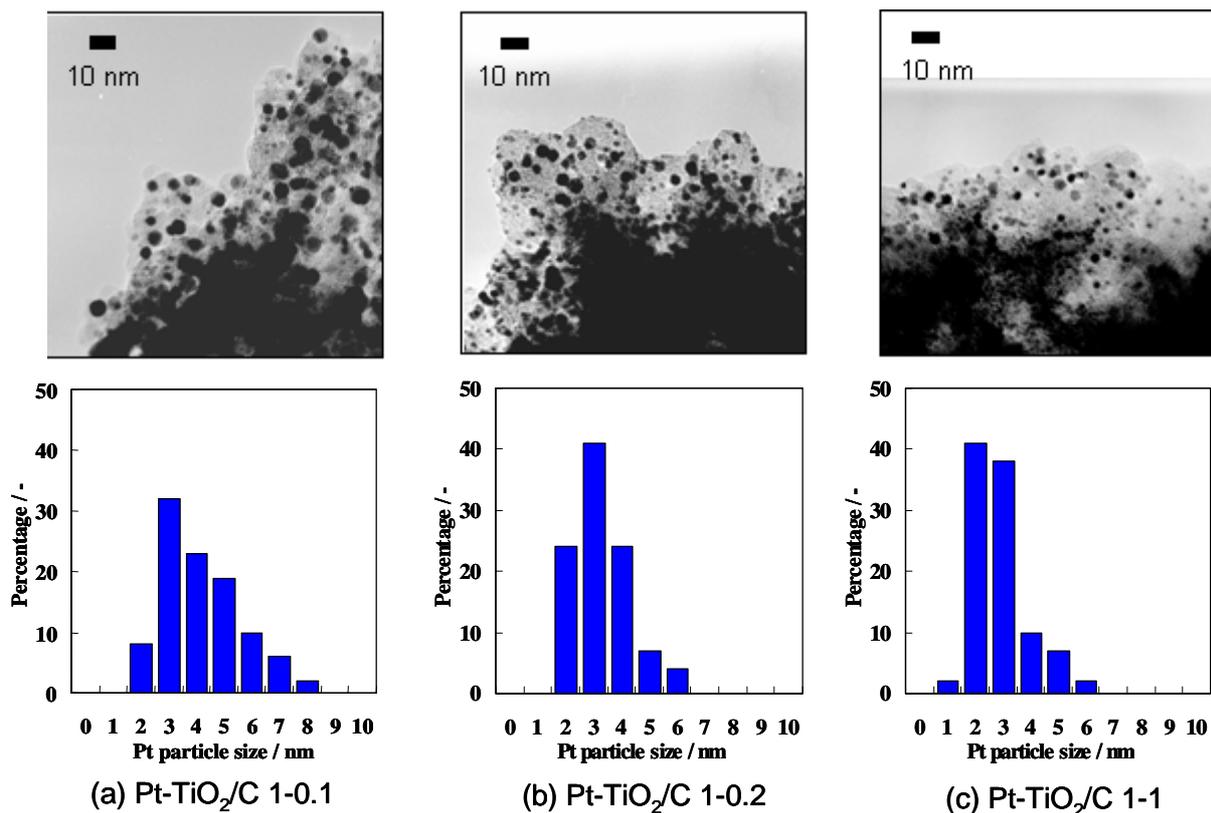


Fig.1-18 TEM images of Pt-TiO<sub>2</sub>/C catalysts prepared by thermal spray reaction method.

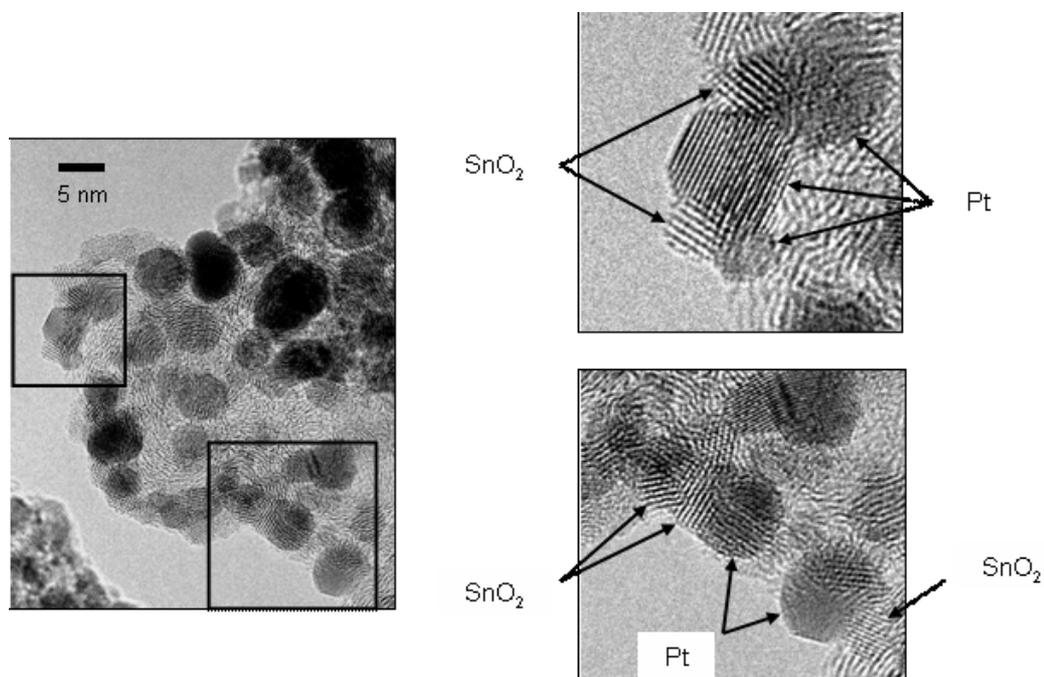


Fig.1-19 TEM images of Pt-SnO<sub>2</sub>/C catalysts prepared by thermal spray reaction method.

ある。高電位で PEFC を作動させる、あるいは起動・停止を繰り返すことにより、担体炭素が劣化・腐食し、電池性能の低下を引き起こす。MO はカーボンよりも高電位で安定となる可能性を持つ。そこで、MO を用いて、助触媒作用、安定性の 2 点でカーボン担体を上回る触媒の開発を試みた。そのため、まず二通りの触媒作製法により Pt を MO 表面に析出させた触媒の酸素還元触媒能について Pt/C 触媒と比較検討した。

触媒調製は溶液法と噴霧反応法で行った。金属酸化物は市販の粉末試薬を用いた。種々の金属酸化物を分散させた溶液に Pt が金属酸化物の 10wt% になるよう(炭素を担体とした場合は 20wt%)塩化白金酸を滴下し、還元剤としてホルムアルデヒドを加えて白金を析出させた。濾過後、 $N_2$  気流中 393K で 6h 熱処理を行った。噴霧反応法では塩化白金酸 + 金属酸化物を含んだ分散溶液を超音波で霧化、773K で加熱された反応管内に -35kPa で吸引し熱分解させ触媒とした。以下噴霧反応法で作製した触媒は -S で表記する(例えば Pt/SnO<sub>2</sub>-S)。調製した触媒は 6mm のグラッシカーボン上に塗布後、1% 希釈 Nafion 溶液を塗布、 $N_2$  雰囲気、393K で焼成して、Pt/MO(MO = SnO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 及び Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)電極とした。電気化学測定は、一般的な三極式セルで行った。参照極には RHE、対極には Pt、電解質には 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq を用いた。測定温度は 303K である。電極上の反応している Pt の実表面積を決定するため、 $N_2$  雰囲気中で Cyclic Voltammetry (CV)を行った。酸素還元触媒能を調べるために  $O_2$  雰囲気中で Slow Scan Voltammetry (SSV)を行った。白金の単位質量及び、表面積あたりの電流値である質量活性: $i_M$  及び、比活性: $i_S$  により触媒能を評価した。調製した触媒の Pt wt%は王水で溶解して ICP により、また Pt の平均粒子径は TEM 観察により求めた。

Fig.1-20 に溶液法で調製した Pt/MO 触媒の TEM 像を示す。各 TEM 像の下に担持した Pt の粒径分布もあわせて示した。この粒径分布から各触媒の Pt の平均粒径を算出した。平均粒径は 10wt% Pt/SnO<sub>2</sub>、Pt/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/CeO<sub>2</sub>、Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がそれぞれ約 3、4、5、8nm であり、18wt%Pt/Vulcan は約 2nm であった。比較として用いた Pt/C における Pt の高分散性には劣るものの、MO 担体を用いた場合でも Pt はナノレベルで高分散していることを確認した。グラッシカーボン上に塗布する Pt 量は 14  $\mu\text{g cm}^{-2}$  とした。

Fig.1-21 に各触媒の CV 波形を示す。縦軸は電極幾何面積を基準とした電流密度である。Pt/MO は Pt のみの CV 波形と同様の波形を示し、MO の電気伝導性の低さから生じる抵抗の増大という可能性は、CV 波形に傾斜が観察されなかったため問題はないと考えられる。このことから MO を電極触媒担体材料として用いることが可能であると判断した。Table1-1 に Fig.1-20 の TEM 観察の結果から算出した Pt の平均粒径と Fig.1-21 の CV 波形から得られた Pt 実表面積を示す。比較として用いた Vulcan では Pt の平均粒径が約 2nm と高分散しており、GC 上での Pt 実表面積が 1.22cm<sup>2</sup>/GC であることがわかった。これに続き、MO において優れた担体材料であると考えられるのが SnO<sub>2</sub> と Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。それぞれ Pt 平均粒径 3、4nm であった。

Fig.1-22 及び 1-23 に Pt/MO の酸素還元反応に対する比活性(Pt 単位面積あたりの電流密度)及び質量活性(Pt 単位質量あたりの電流密度)を示す。走査速度は 5mV/sec である。Pt/SnO<sub>2</sub>、Pt/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Pt/Vulcan と同等の、10wt%Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はやや低い酸素還元触媒能を示した。酸化物を用いた触媒では Pt 粒径が小さいほど質量活性が高かった。これは質量当たりの反応面積が大きいことから推測される妥当な結果である。しかし Pt/SnO<sub>2</sub> 及び Pt/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Pt/Vulcan よりも Pt 粒径が大きいにも関わらず、Pt/Vulcan と同等の活性を有する。これは Pt の反応面積のみで説明することは難しく、これらの金属酸化物が Pt 触媒に対し相互作用が生じている可能性を示している。

酸化物の安定性は、長期的な運転を考えた実用触媒として重要な性質である。そこで、50、125h の下での各触媒の溶解度を測定した。その結果を Table 1-2 に示す。特に Sn と Er の溶解性は著しく差があり、酸素還元反応においては高い活性を示した Pt/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であったが、長期的な運転を考慮すると Pt/SnO<sub>2</sub> に劣ると考えられる。そこで噴霧反応法を用いて Pt/SnO<sub>2</sub>-S を調整し、酸素還元触媒能を評価した。

Fig.1-24 に噴霧反応法で調製した Pt/SnO<sub>2</sub>-S の TEM 像を示す。TEM 観察の結果から Pt の平均粒径を算出した結果、平均 30nm の粒径を持つ SnO<sub>2</sub> を用いた 10wt%Pt/SnO<sub>2</sub>-S が約 2nm、5wt% が約 2.2nm、平均 10nm の粒径を持つ nano-SnO<sub>2</sub> を用いた Pt/SnO<sub>2</sub>-nS(nano を n で表示)が約 1.8nm であった。このことより、溶液法よりも噴霧反応法を用いることで SnO<sub>2</sub> 上への Pt 分散性が向上し、Pt 粒径を低く抑えることが可能である事がわかった。したがって、噴霧反応法は MO 担体を用いる場合の Pt 触媒調製に関して有効であると考えられる。

Fig.1-25 及び 1-26 は酸素雰囲気中、走査速度 5mV/sec の各触媒の比活性、質量活性である。比活性では溶液法で調製した Pt/SnO<sub>2</sub>(Pt 平均粒径:約 3nm)が最も高活性である。しかし各調製触媒中の Pt 粒径差があることから Pt サイズの影響も含まれていると考えられる。一方、質量活性に

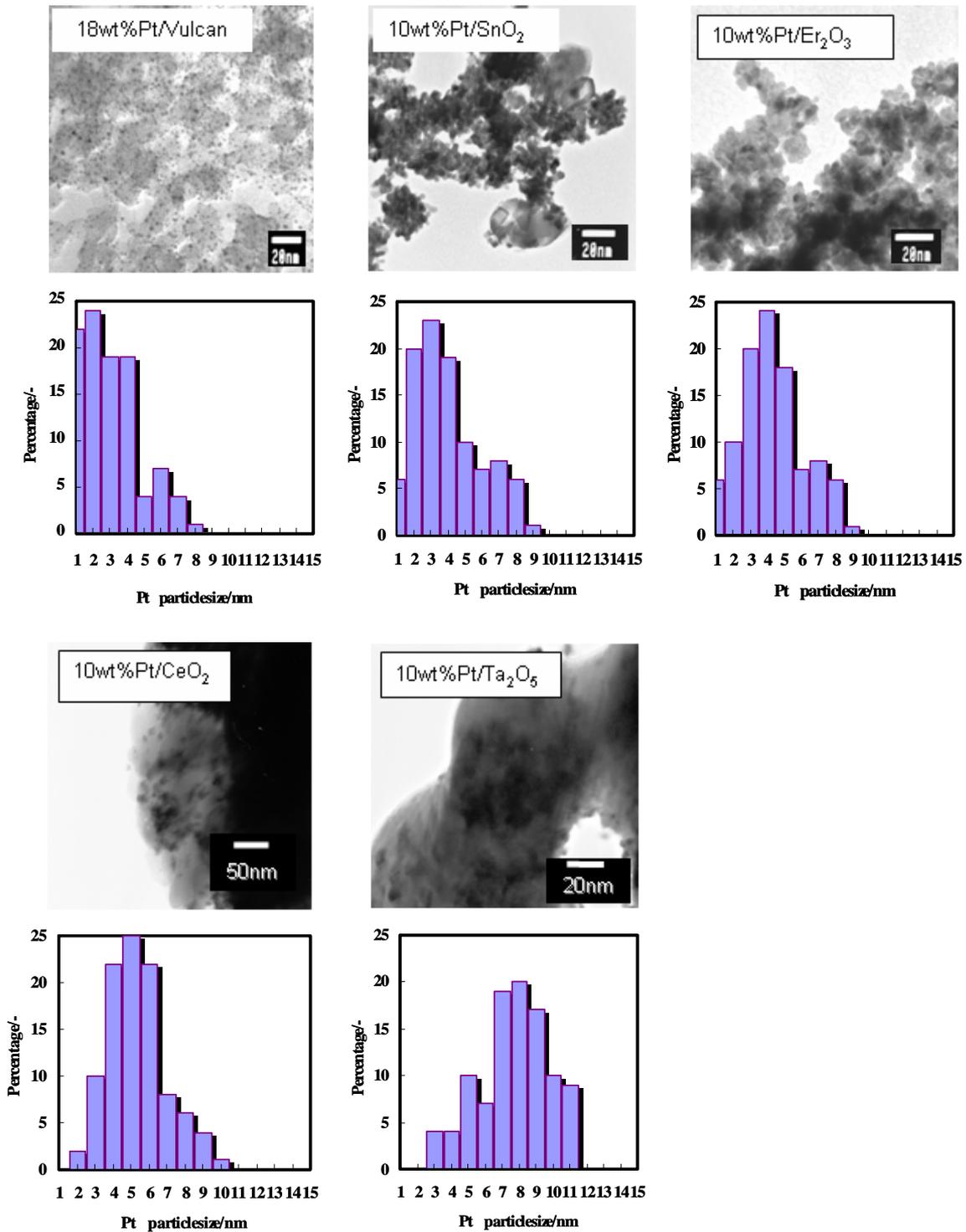


Fig.1-20 TEM images of Pt/Vulcan, Pt/SnO<sub>2</sub>, Pt/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts prepared by conventional impregnation method.

において Pt/SnO<sub>2</sub>-S(同約 2nm)、Pt/Vulcan(同約 2nm)とほぼ同等な Pt 粒径である二つの触媒において明らかな活性の差が生じており、Pt/SnO<sub>2</sub>-S の方がより高活性であることが明らかである。また溶液法で調製した Pt/SnO<sub>2</sub>よりも Pt/SnO<sub>2</sub>-S の方が飛躍的に活性が向上したことから、噴霧反応法による急速な熱処理は Pt と SnO<sub>2</sub> をより密に吸着させることにより相互作用を生じ、Pt の酸素還元触媒能を向上させることが示唆された。

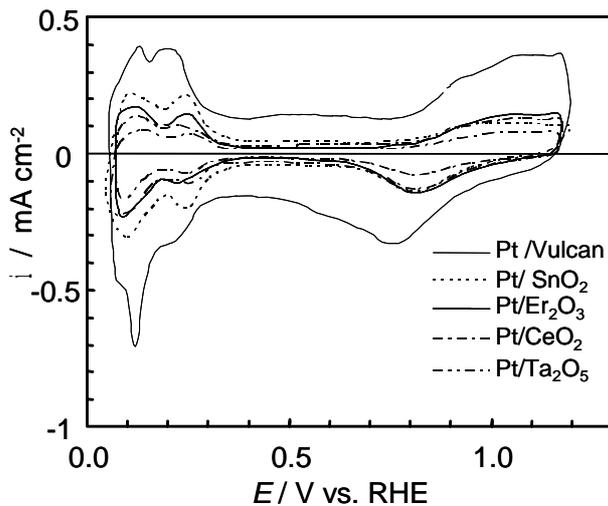


Fig.1-21 Cyclic voltammograms of 10wt% Pt / MO in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under N<sub>2</sub>, 50 mV s<sup>-1</sup>

Table 1-1 Pt particle size and real surface area.

Catalyst	Pt particle size / nm	Pt real surface / cm <sup>2</sup>
Pt/SnO <sub>2</sub>	ca.3	0.99
Pt/Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ca.4	0.71
Pt/CeO <sub>2</sub>	ca.5	0.50
Pt/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ca.8	0.35
Pt/Vulcan	ca.2	1.22

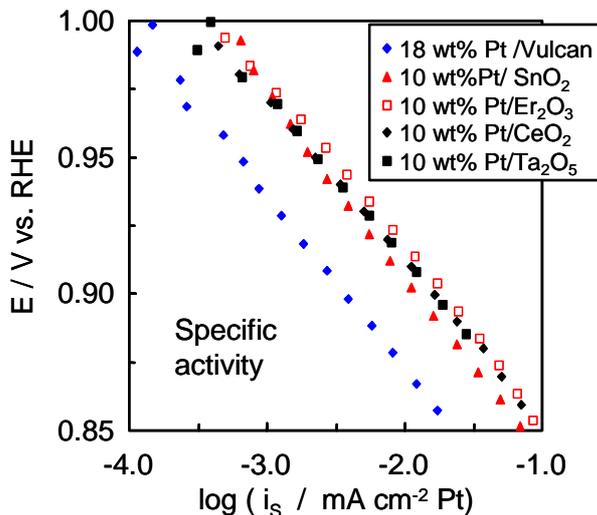


Fig.1-22 Tafel plot : cathodic sweep of 10wt% Pt / Metal oxides in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under O<sub>2</sub>, 5mV s<sup>-1</sup>

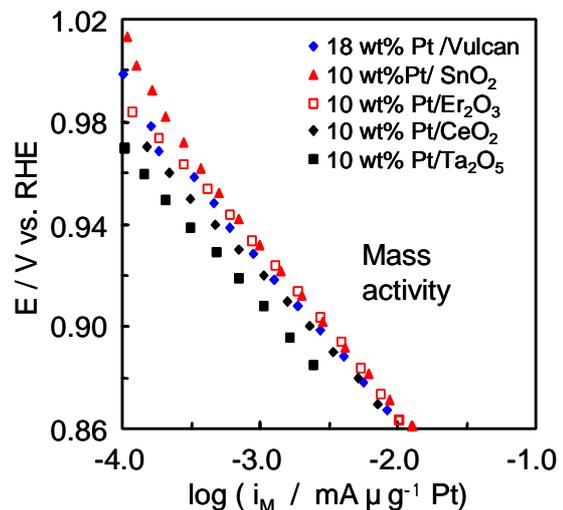


Fig.1-23 Tafel plot : cathodic sweep of 10wt%Pt / Metal oxides in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under O<sub>2</sub>, 5mV s<sup>-1</sup>

噴霧反応法で作製した触媒の N<sub>2</sub> 雰囲気中での CV 波形を解析したところ、通常の Pt 板と比べ Pt/SnO<sub>2</sub> の CV における酸化皮膜の形成に伴う電流値が小さい、即ち酸化皮膜の生成電流量が少ないことが明らかになってきた。ただし、水素の脱離反応に伴う電流量に基づく Pt 実表面積の算出 (理論値: 210 μC cm<sup>-2</sup>Pt, Pt-H → Pt+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>) や GC 上の触媒量の変化に伴う Pt の水素脱離反応への影響は見られなかった。これは Pt 上の水素吸着 - 脱離反応が十分に速く、Pt と SnO<sub>2</sub> の相互作用の影響を受けにくいことを示している。よって、Pt の水素吸着 - 脱離反応とは異なる活性サイトによって酸化皮膜の生成が行われ、担体である SnO<sub>2</sub>

Table.1-2 Solubility of Pt/MO catalysts at 50 °C after 125h.

Catalyst	Solubility / ppm
Pt/Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Pt/CeO <sub>2</sub>	3.6 × 10 <sup>-1</sup>
Pt/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.6 × 10 <sup>-2</sup>
Pt/SnO <sub>2</sub>	6.7 × 10 <sup>-3</sup>

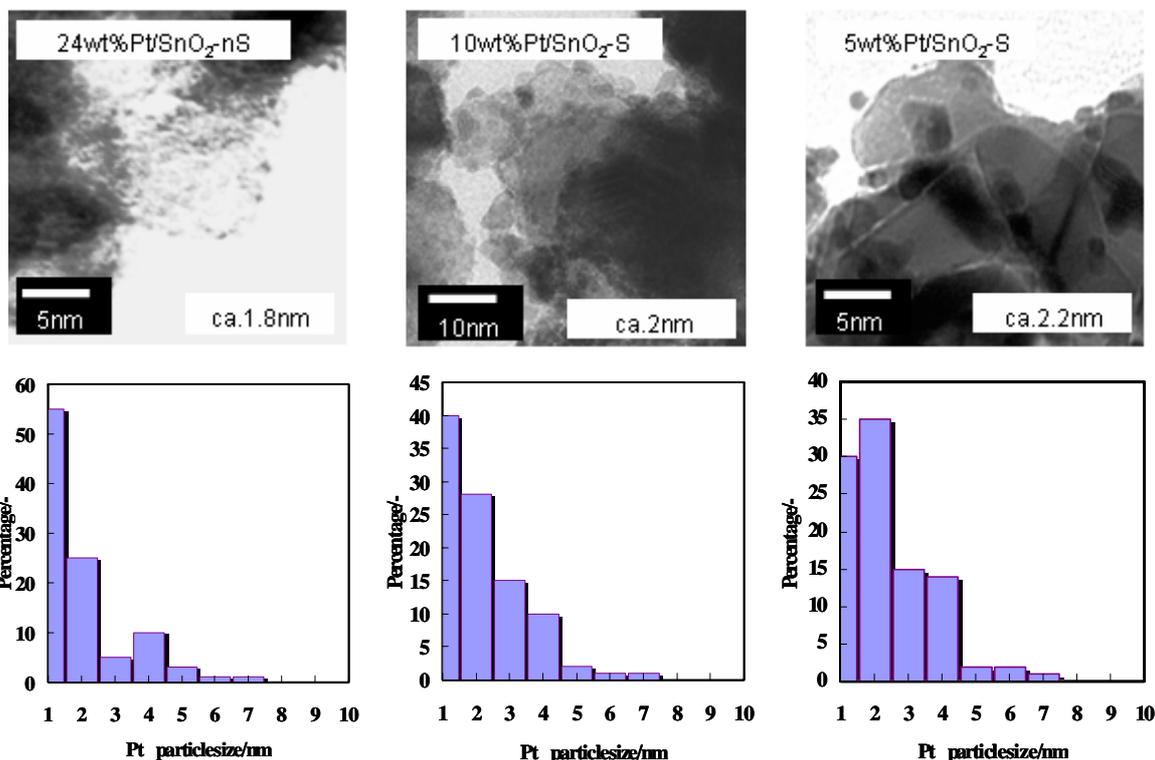


Fig.1-24 TEM photograph of Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts prepared by thermal reaction method.

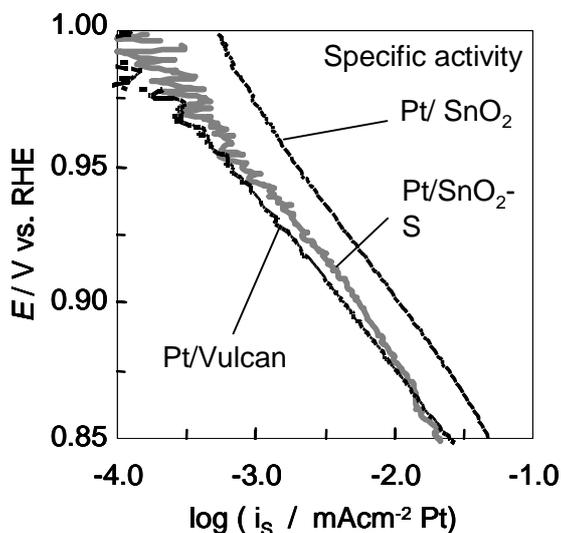


Fig.1-25 Tafel plot : cathodic sweep of 10wt% Pt / SnO<sub>2</sub> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under O<sub>2</sub>, 5mVs<sup>-1</sup>

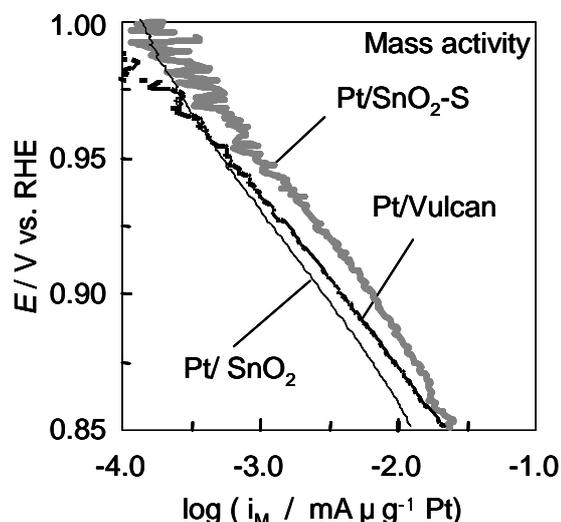


Fig.1-26 Tafel plot : cathodic sweep of 10wt% Pt / SnO<sub>2</sub> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under O<sub>2</sub>, 5mVs<sup>-1</sup>

の影響が強く現れたものと考えられる。

Fig.1-27 に例として平滑 Pt 板の CV 波形を示す。電気二重層分を引き、水素の脱離反応に伴う電気量と酸化皮膜の生成に伴う電気量の比 ( $Q_{O_2} / Q_{H_2}$ ) を算出した。また、この CV 波形において酸化物の還元ピークを  $E_{red}$  とした。 ( $Q_{O_2} / Q_{H_2}$ ) と  $E_{red}$  の関係を Fig.1-28 にプロットした。担体に担持させた Pt 触媒は、  $Q_{O_2} / Q_{H_2}$  も  $E_{red}$  ともに Pt 板と比べ小さくなった。しかし SnO<sub>2</sub> 担持触媒はカーボン担持触媒と比較して  $Q_{O_2} / Q_{H_2}$  は小さくなったが  $E_{red}$  の変化は小さくなった。このとき、カ

ーボンを担体に用いた Pt 触媒に比べ、SnO<sub>2</sub> 担体を用いた Pt 触媒は Pt 表面の酸化皮膜の還元を容易に行える状態で、高い電位まで金属 Pt が安定であることを表している。

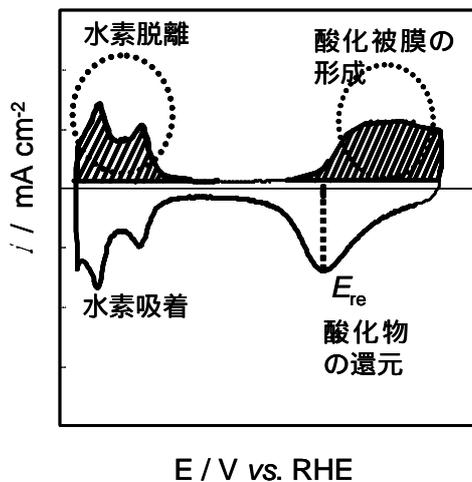


Fig.1-27 CV of Pt plate in 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under N<sub>2</sub>, 50 mVs<sup>-1</sup>

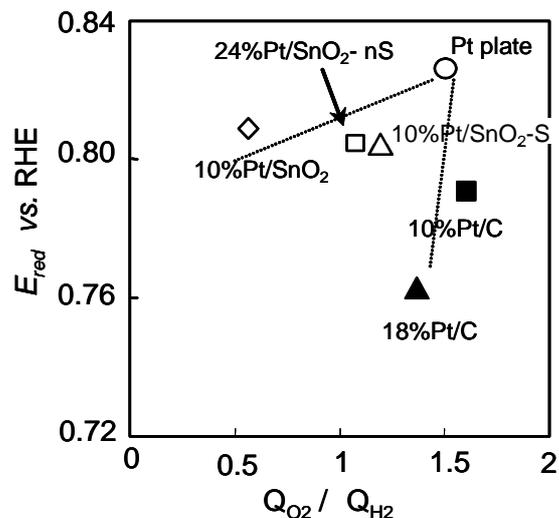


Fig.1-28 Relationship between Pt oxidation /H<sub>2</sub> reduction charge and potential of O<sub>2</sub> reduction current peak : Pt / SnO<sub>2</sub> under N<sub>2</sub>, 50mVs<sup>-1</sup>.

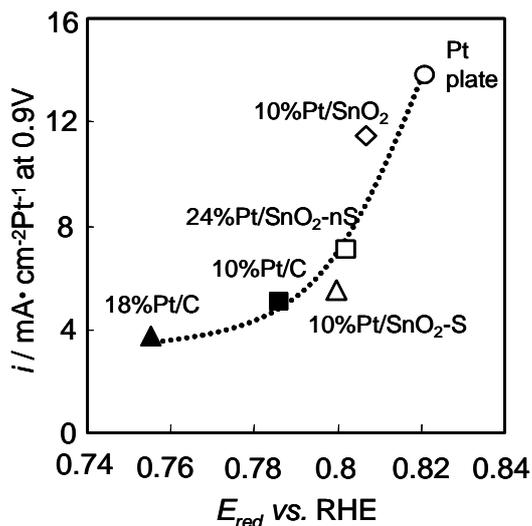


Fig. 1-29 Relationship between specific activity under O<sub>2</sub>, 5mVs<sup>-1</sup> and potential of O<sub>2</sub> reduction current peak.

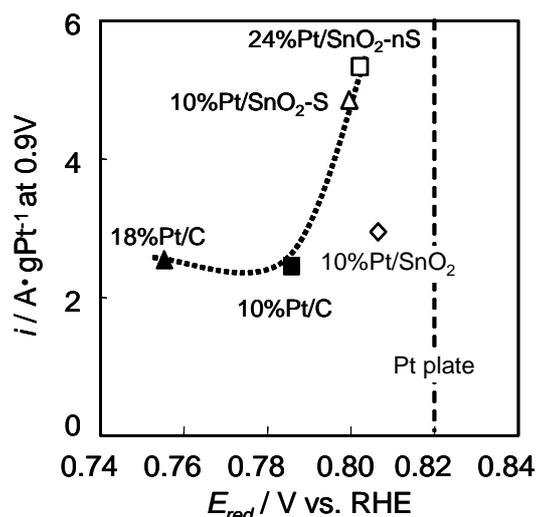


Fig. 1-30 Relationship between mass activity under O<sub>2</sub>, 5mVs<sup>-1</sup> and potential of O<sub>2</sub> reduction current peak.

Fig.1-29 に E<sub>red</sub> と 0.9V における Pt 実面積当たりの酸素還元電流(比活性)の関係を示す。どの触媒も E<sub>red</sub> の増加とともに比活性が高くなり、両者は線形関係にあることがわかった。SnO<sub>2</sub> 担体を用いた触媒は、Pt/C と比べても同等以上の比活性を示した。以上の結果から SnO<sub>2</sub> はカーボンと比較して、より金属 Pt を安定化し、活性を高める効果があると考えられる。Fig.1-30 に E<sub>red</sub> と 0.9V における Pt 単位質量当たりの酸素還元電流(質量活性)の関係を示す。平滑 Pt 板は質量に対する表面積が小さいので、その質量活性は著しく低く算出されることに注意が必要であるが E<sub>red</sub> の基準とすることはできる。基準となる平滑 Pt 板の還元電位 E<sub>red</sub> から変化の少ない SnO<sub>2</sub> 担体触媒の方が、還元電位 E<sub>red</sub> の低下度の大きいカーボン担体触媒に比べ、質量活性が高いことがわかった。このことから Pt の酸素還元触媒能の高活性化は Pt 粒径に関わらず、より金属 Pt 状態を高電位まで維持できることに依存しているものと考えられる。Fig.1-31 に示すように、横軸に Pt の平均粒径、縦軸に 0.9V における質量活性をプロットしたところ、Pt 粒径が同様であった Pt/C に比べ、SnO<sub>2</sub> 担体触

媒はより高活性であった。これにより酸素還元触媒能に関しては担体による影響の方が、Pt 粒径の影響を上回り、特に SnO<sub>2</sub>と強く相互作用していると考えられる。よって Pt 触媒の高活性化や安定性を高める点で SnO<sub>2</sub>はカーボンに変わる白金担体として有用であると言える。この現象は SMSI とみなしうるとおもわれる。PEFC 用電極触媒で SMSI の効果が顕にされたことは、本研究が初めてである。今後、相互作用の本質を理解し、さらに高活性な触媒を作製する指針を与えられたい。

(5) 新規非白金系酸素還元触媒としての遷移金属化合物の開発

非白金系酸素還元触媒としてポルフィリン、フタロシアニン、Schiff 塩基などを配位子とする大環状金属錯体を触媒とし、これらの修飾電極による酸素の4電子反応の研究が多数検討されている<sup>18)</sup>。このような大環状化合物は白金を使用しない触媒として期待されている。特に、精密合成に基づく共有/対面型二量金属ポルフィリン誘導体を電極触媒とした修飾電極では貴金属電極に相当する酸素の4電子還元が進行する。しかし、金属触媒と同様、理論電位が達成できないこと、電流密度が小さいこと、さらにその安定性にも問題があり、当面白金系触媒に置き換わるものではないと考えられる。したがって、これらの錯体が変わる全く新しい白金代替触媒の開発が必要である。本グループでは、炭化物(タンタル添加タングステンカーバイド)、酸窒化物(タンタルオキシナイトライド)、酸化物(酸化ジルコニウム及び酸化チタン)に着目し、安定性と酸素還元触媒能の評価を行ってきた。

タンタル添加タングステンカーバイド

カーバイド系材料は、古くから白金代替触媒の一つの有力な候補として研究が行われてきた。Levy らは炭化タングステンが、水素の化学吸着について白金と類似の性質を示すことを報告した<sup>19)</sup>。また、Houston らはタングステンの炭化により、タングステンの5d 軌道が白金と類似の形状になることを報告した<sup>20)</sup>。しかし、アノードへの適用はいくつか試みられているが、PEFC のカソード極は酸性かつ酸化雰囲気という激しい腐食環境におかれるため、その安定性が問題となりカソード触媒への利用に関する試みは少ない。

炭化タングステン及びタンタル添加炭化タングstenは R.F.スパッタ装置を用いて、φ=10mm のグラシーカーボンロッド上におよそ 1 μm の厚さに作製した。膜厚は水晶振動子式膜厚計により計測した。ターゲットとして、焼結法で作った 99%の WC、及び 99.99%の Ta 片を用いた。ターゲットの面積比を変化させることにより、Ta の添加量を制御した。作製した試料の W と Ta の比率は EDX により求めた。作製した電極触媒はプロトン交換膜(Nafion® 117)上で電気化学的測定を行った。参照電極として Dynamic Hydrogen Electrode (DHE)、対極は白金黒付き白金板を用いて、30 ml の窒素及び酸素雰囲気中で電気化学測定を行った。分散状態を観察するために TEM 測定を行い、表面元素の電子状態を XPS で分析した。

Fig.1-32 にタンタル添加炭化タングsten触媒 WC+Ta の XRD パターン及び TEM 写真を示した。XRD パターンでは2つのピークが観察された。2θ =35.8°のピークは WC の<100>面である<sup>21)</sup>。2θ =41°のピークは Ta に起因すると思われるが、ブロードであり結晶性は低い<sup>22)</sup>。また TEM 写真において陰影の濃い粒状部分が WC+Ta 触媒である。これより、触媒はおおよそ 1nm 程度の超微粒子となり、均一に高分散していることがわかる。これらの結果からスパッタで作製した W+Ta 触媒は、結晶度の低いアモルファス状態の 1nm 程度の微粒子となっていると考えられる。

米山ら<sup>23)</sup>や Voorhies<sup>24)</sup>らは、酸性電解質中で遷移金属炭化物の安定性を調べ、WC は 0.5V(vs. SHE)以上の電位で酸化されると報告している。特に、0.8V 以上では、次の反応によって、W、C と

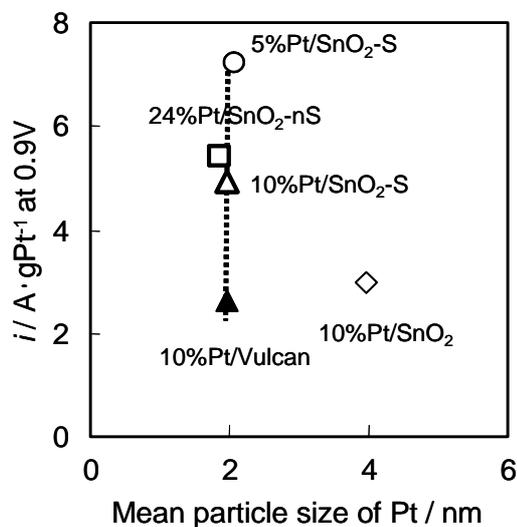


Fig.1-31 Relationship between mass activity and Pt particle size under O<sub>2</sub>, 5mVs<sup>-1</sup>.

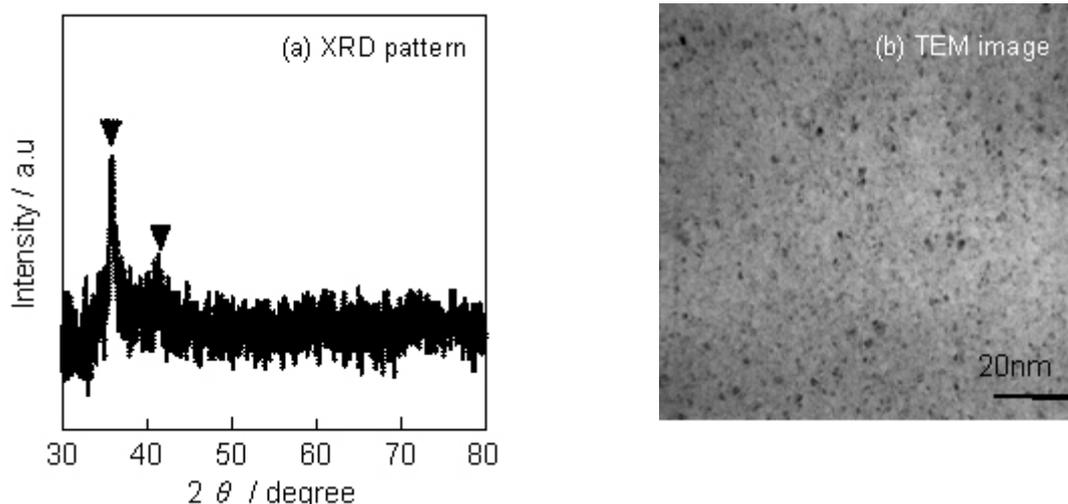


Fig.1-32 XRD pattern and TEM image of WC+Ta.

もに酸化され、それぞれ  $\text{CO}_2$  と  $\text{WO}_3$  になる。



Fig.1-33 に WC の  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  中におけるプロトン交換膜上での電流 - 電位曲線を示す。プロトン交換膜においても、米山らの結果と類似した曲線が得られた。したがって、WC はプロトン交換膜上でも酸性溶液中と同様な機構で酸化されると考えられる。しかし、0.4V 以下の低い電位では  $\text{N}_2$  中と比べて、 $\text{O}_2$  中の還元電流は大きく、WC はある程度の酸素還元に対する触媒活性を持っている可能性がある。

そこで、WC の触媒活性を維持し、WC の耐食性を高めるため、パルプメタルとして知られている Ta を添加し、耐食性を増すことを検討した。Fig.1-34 に  $\text{N}_2$  中での WC と Ta 添加 WC (W:Ta=3:1) のサイクリックボルタモグラムを示した。WC の場合、0.6V 以上から W 及び C の酸化によるアノード電流が観察されるが、Ta 添加 WC の場合、1.0V まで大きなアノード電流は観察されない。これは Ta の添加によって、W と C の酸化が抑えられたと考えられる。Ta は酸性かつ酸化雰囲気下で、耐食性の高いタンタル酸化物 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) を形成する。従って、電極最表面の W 及び C は初期に活性溶解するが、その後速やかに  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が電極表面に形成され、耐食性が増すと考えられる。

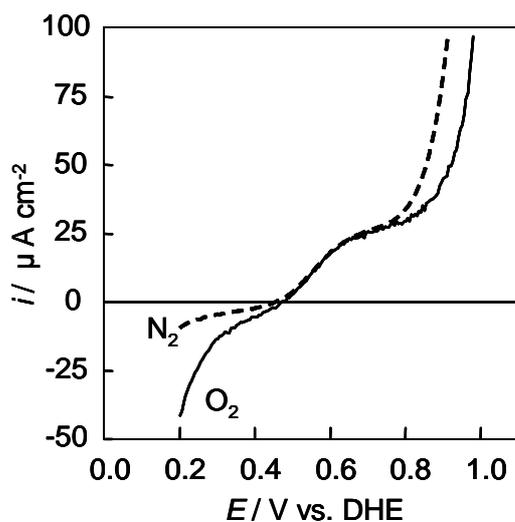


Fig.1-33 Potential-current curve of WC+Ta. Nafion®117, scan rate = 5mV/s, 30 .

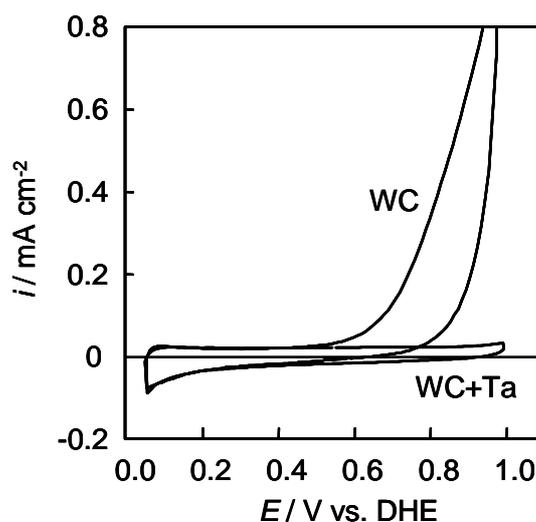


Fig.1-34 Cyclic voltammogram of WC and WC+Ta. Nafion®117, scan rate=100mV/s, 30 .

次に Ta の添加が酸素還元触媒能に及ぼす影響について検討した。O<sub>2</sub> 雰囲気における電流-電位曲線を Fig.1-35 に示す。W:Ta=82:18at%の電極の場合、自然電位が上昇していることから耐食性は少し増しているが、触媒活性は低い。それに対して、Ta 添加量を増加させた W:Ta=66:34at%の電極においては、0.8V 程度から還元電流が観察され、酸素還元触媒能を持っていることがわかる。またさらに Ta 添加量を増加させた場合には、耐食性は向上するが、触媒活性は低下する。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は電子伝導性が非常に低く、酸素還元に対する触媒活性は殆どないため、Ta 添加量が多すぎると WC が完全に被覆された Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 電極になってしまうと考えられる。このことから、WC の反応活性点を完全には被覆しないが、耐食性を持つ程度には被覆することが必要であり、最適な Ta 添加量が存在すると考えられる。

Fig.1-36 に電気化学測定後の WC+Ta 触媒の W4f の XPS 分析の結果を示す。Ta を添加した場合に特徴的なことは、電気化学測定後も表面あるいはサブサーフィスに WC が存在することである。橋本らによると、W と Ta の合金は各々の単体よりも安定な酸化皮膜を生成し、高い耐食性を示す<sup>25)</sup>。本研究で作製した WC+Ta 触媒においても、表面で W と Ta のアモルファス合金をつくり、薄い安定な酸化皮膜を生成したと考えられる。そしてその酸化皮膜に保護された、表面あるいはサブサーフィスに存在する WC が酸素還元触媒として機能していると考えられる。

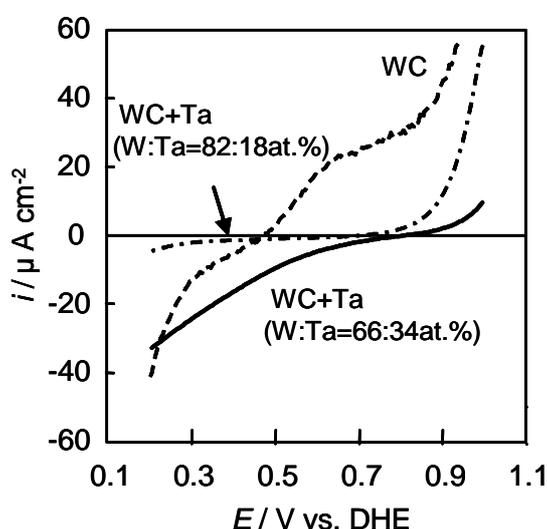


Fig.1-35 Potential-current curve of WC and WC+Ta under oxygen . scan rate=5mV/s, 1.0 V-0.2V, 30 .

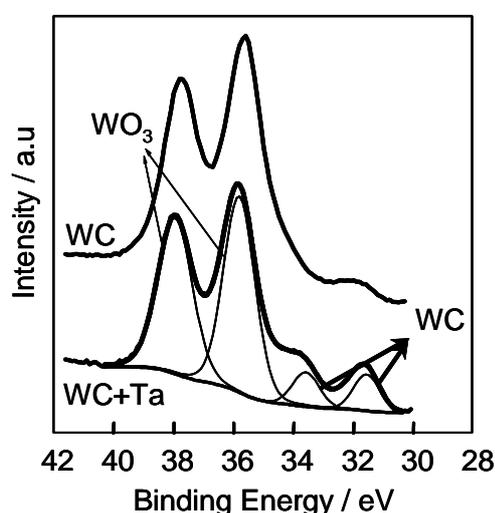


Fig.1-36 XPS spectra of W4f after electrochemical measurements.

#### タンタルオキシナイトライド粉末

タンタルを始めとするバルブ金属の酸化物が、酸性溶液中・酸化雰囲気において安定であることは良く知られている。しかしそれらは酸素還元触媒能をほとんど持たない。またいくつかの遷移金属酸化物は、酸性溶液中で比較的安定である。そこで酸化物中の酸素の一部を窒素で置換したオキシナイトライドに着目した。特に、タンタルオキシナイトライドは、近年、可視光応答型の光触媒として研究された新しい材料である<sup>26)</sup>が、その酸素還元触媒能に関する研究は全く行われていない。そこで本グループでは、その安定性及び酸素還元触媒能を評価した。

オキシナイトライド触媒は次のように作製した。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末(高純度化学、99.9%、粒径 0.5 μm)を石英ウールで包み、窒化条件をコントロールできる窒化炉を用いてオキシナイトライドを合成した。反応ラインにアンモニア(純度 99.999%)、水蒸気と窒素の混合気体を導入し、ガスの流れがほぼ定常になるまで待った後(60分程度)、850 (昇温:10 / min)で、試料を窒化した。また、試料の窒素の含有量は微量有機元素分析によって求めた。安定性を調べるために Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 及び TaON を 50 の 0.1M 硫酸水溶液中に 3 日間浸漬させた後、ICP により Ta の溶解度を測定した。作製した触媒をグラッシーカーボン電極(φ=5.2mm)に塗布、ナフィオンでコーティングした。粉体塗布の際

には等量に塗布できるように水5mL中に0.1g秤量した触媒を混合した。その後、攪拌・懸濁し作製した溶液から30 $\mu$ L塗布し、触媒が均一に分散するようにした。電気化学測定は、3電極式のセルで電位走査し安定性、触媒能に関する評価を行った。電解質に0.1mol/dm<sup>3</sup>硫酸を用い、30 $\mu$ で窒素、酸素の雰囲気中で測定を行った。対極として、白金黒付きの白金線、参照極としてRHEを用いた。電流密度はいずれも幾何面積を基準とした。

50 $\mu$ , 0.1M硫酸水溶液中におけるTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>及びTaONの溶解度は0.1ppm(重量)と極めて微量であり酸性溶液中において高い安定性を示した。試料(TaOxNy及びTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末のXRDをFig.1-37に示す。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をNH<sub>3</sub>流量20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>で窒化した試料は黄色粉末となり、1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>の場合は赤色粉末となった。XRDの結果は、それぞれTaON及びTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>と一致した。XRDパターンに不純物は観察されず、微量有機元素分析により試料の組成はそれぞれTaO<sub>1.3</sub>N<sub>0.8</sub>及びTa<sub>3</sub>O<sub>0.3</sub>N<sub>4.8</sub>であることがわかった。このことは、作製したTaON及びTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>が非化学量論化合物であり、欠陥を持つことを意味している。

タンタル窒化物(TaONおよびTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)の窒素雰囲気での典型的なサイクリックボルタモグラムをFig.1-38に示す。電位走査開始直後は0.9Vのアノードピークと0.6Vのカソードピークが観察される。しかし、これはナフィオンのみをグラッシーカーボンに塗布した場合にも観察されることから、TaONの関与するものではない。その後電位走査を続けるといずれのピークも減少し、定常状態に達する。従ってTaONは酸性電解液中で安定であることがわかった。全てのTaON、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及びTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>で類似のボルタモグラムが得られることから、いずれの触媒も安定である。

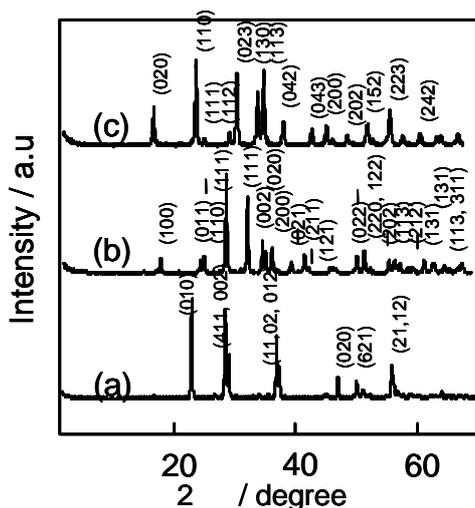


Fig.1-37 XRD patterns of samples: (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) sample prepared under NH<sub>3</sub> flow at 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; (c) sample prepared under NH<sub>3</sub> flow at 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

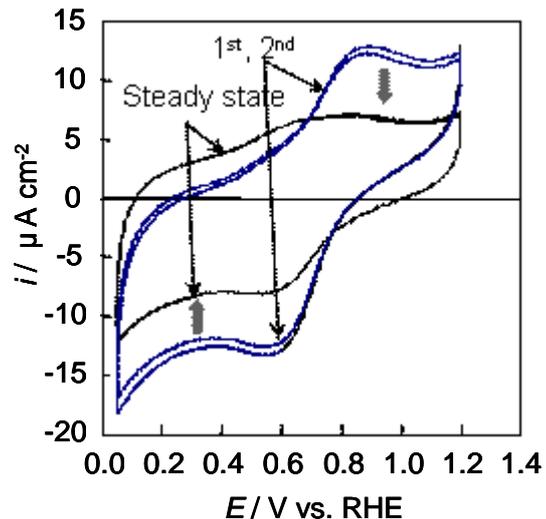


Fig.1-38 Cyclic voltammogram of TaO<sub>0.96</sub>N<sub>1.04</sub> under N<sub>2</sub> atmosphere. (Scan rate: 50mV s<sup>-1</sup>)

Fig.1-39(a)及び(b)に、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>及びTaONのO<sub>2</sub>雰囲気でのSlow Scan Voltammogramsを示す。Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>では0.4V以下の還元電流しか観察されず、タンタル触媒の効果は確認できなかった。しかし、TaON触媒(窒素含有量7wt%)では0.9V付近から還元電流が観察された。N<sub>2</sub>雰囲気での同様の測定では還元電流が流れないことから、この組成の触媒は酸素還元触媒能を持つと考えられる。

さらにTaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の活性向上を目指して、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>をTi基板に電着させた後に微量の酸素を含む窒素雰囲気下で熱処理して作製したTaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>電極の結晶構造と触媒能の相関について検討した。電極はTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>粉末(50mg)を、ヨウ素(15mg)を添加したアセトン(50mL)中に分散させ、直流電源で20V印加し陰極側のTi基板の上に泳動電着させた後、真空パージ式チューブ炉を用いて約0.1%の酸素を含む窒素雰囲気下において700 $\sim$ 1200の間で熱処理を行って作製した。窒素ガス流量は50mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>、熱処理時間は30minとした。XRDにより試料の結晶構造を調べた。Fig.1-40に熱処理温度と0.5Vにおける酸素還元電流密度の関係を示す。熱処理温度がそれぞれ700、1200での0.15 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>、0.50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>に対して900では5.5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>となり最大値を示した。

Fig.1-41 に XRD 結果を示す。熱処理温度の上昇と共に  $Ta_3N_5$ 、 $TaON$ 、 $Ta_2O_5$  と結晶構造が変化し、橙、黄、白色と色調変化が観られた。高活性な熱処理温度 900 付近の試料は黄白色であり、結晶構造は  $TaON$  と  $Ta_2O_5$  が共存している状態であった。

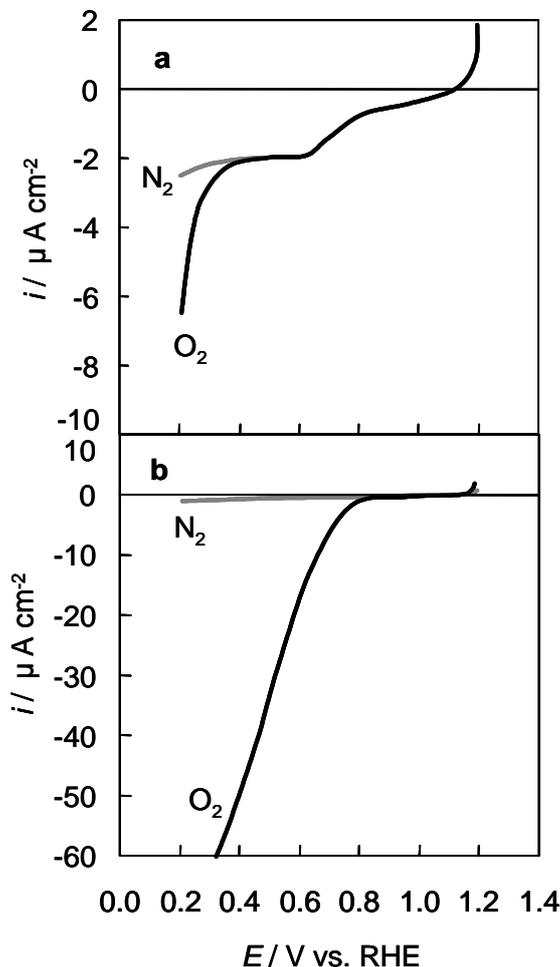


Fig.1-39 Potential-current curves of (a)  $Ta_3N_5$  and (b)  $TaO_{0.92}N_{1.05}$  under  $N_2$  and  $O_2$  atmospheres in  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  sulfuric acid. Potential was scanned from  $1.2 \text{ V vs. RHE}$  to  $0.2 \text{ V}$  with scan rate of  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

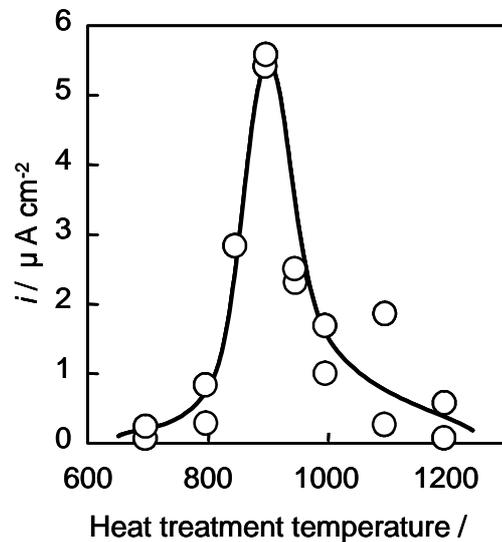


Fig.1-40 Dependence of oxygen reduction current density at  $0.5 \text{ V vs. RHE}$  on heat treatment temperature.

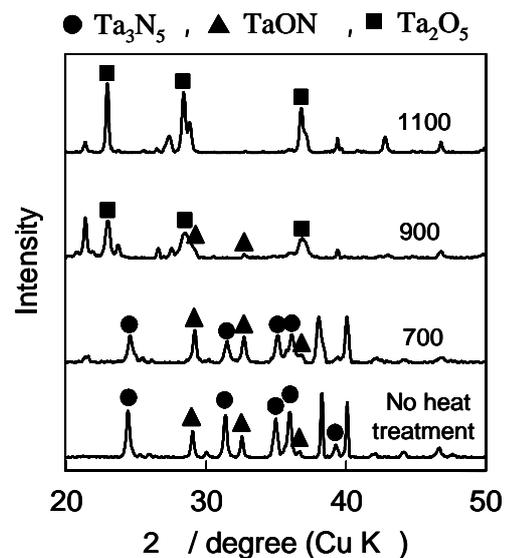


Fig.1-41 XRD patterns of heat-treated samples.

#### 酸化ジルコニウム及び酸化チタン

本研究では、さらに遷移金属酸化物の可能性を調べるために、酸化ジルコニウム( $ZrO_{2-x}$ )と酸化チタン( $TiO_{2-x}$ )に注目し、酸性電解質中の安定性及び酸素還元触媒能について検討した。チタンやジルコニウムはバルブメタルとして知られており、酸性電解質中でも高い安定性が期待できる。酸化チタンに関しては、アルカリ溶液中での酸素還元触媒能に関して研究が行われている<sup>27)</sup>。酸性電解質に対しては、 $0.2 \text{ M KClO}_4$  中で電位走査法によって電気化学的に作製した酸化チタン膜を用いて、酸素還元に関する研究<sup>28)</sup>が行われている。しかし、酸性電解質中での酸素還元触媒能は低く、活性を持つという報告はない。本研究では酸化ジルコニウムはスパッタ法で、酸化チタン

は熱処理法で作製し、その安定性と酸素還元触媒能を評価することを目的とした。

酸化ジルコニウムは以下のように作製した。酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ ; フルウチ化学、純度 99.9%) をターゲットに用いたスパッタ法にて、直径 5.2mm の円筒形グラッシーカーボン基板として、その端面に酸化ジルコニウム薄膜( $ZrO_{2-x}$ )を作製した。 $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空にした後、Ar ガスで  $3.0 \times 10^{-1}$  Pa に調整してスパッタした。膜厚は水晶振動式膜厚計を用いて測定した。スパッタ出力、膜厚、基板とターゲットの距離を変化させ、触媒活性に与える影響を評価した。また、Au との相互作用を調べるために、基板上にまず Au を 3nm の厚さでスパッタし、その上に酸化ジルコニウム薄膜をスパッタした試料を作製した。酸化チタンは以下のように作製した。真空パージ式チューブ炉を用い、チタン板(0.1mm×10×15:純度 99.5%)を 0.11%の酸素を含む窒素雰囲気中で熱処理を行い、酸化チタン電極を作製した。熱処理温度を 700 ~ 1000 で変化させ、触媒能に与える影響を調べた。熱処理後の試料の結晶構造はX線回折により調べた。

酸性電解質中での安定性を調べるために、作製した触媒を硫酸水溶液に浸漬し、溶解した金属イオン濃度を ICP-AES (Seiko Instrument SPS3000)で測定し、溶解度を求めた。比較のために 70、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中での白金黒粉末の溶解度も同様に測定した。電気化学的安定性および酸素還元触媒能は、電気化学測定によって評価した。測定には三電極式セルを用い、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中 30 で、参照極は可逆水素電極(RHE)、対極は白金とした。窒素雰囲気及び酸素雰囲気において、サイクリックボルタンメトリー(CV)及びスロースキャンボルタンメトリー(SSV)を行った。酸素雰囲気と窒素雰囲気の SSV で測定される電流の差を酸素還元電流とした。電流密度は幾何面積あたりで表示した。

まず酸化ジルコニウムについて述べる。Fig.1-42 に、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中 70 での  $ZrO_{2-x}$  の溶解度の時間変化を示す。スパッタで作製した  $ZrO_{2-x}$  の溶解度は浸漬後 20 時間程度で飽和し、その飽和溶解度は 0.32 ppm(wt/wt)である。一方、白金黒の溶解度は 0.44 ppm(wt/wt)であった。このことから白金と比較しても、スパッタで作製した  $ZrO_{2-x}$  の溶解度は十分に小さいことがわかった。また、窒素雰囲気中で 0.05V から 1.2V の間で  $100 \text{ mV s}^{-1}$  の電位走査を行ったときに得られる CV の形状変化も少なく、この電位範囲で電気化学的にも安定であることを確認した。

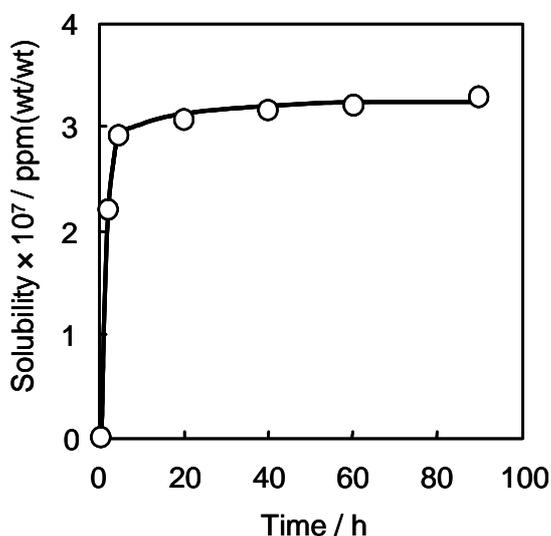


Fig.1-42 Solubility of sputtered zirconium oxide in 1 M  $H_2SO_4$  at 70°C.

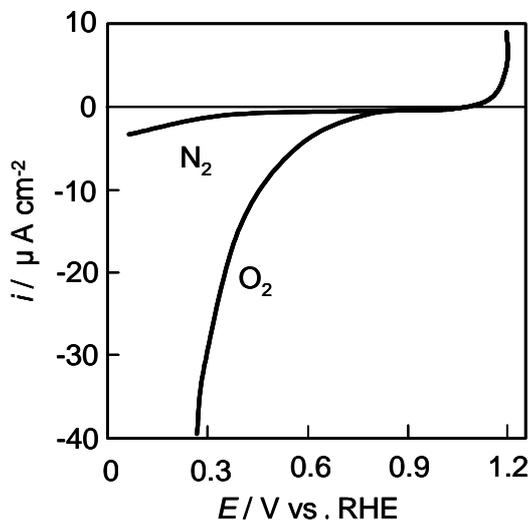


Fig.1-43 Potential-current curve of  $ZrO_{2-x}$  for oxygen reduction under  $N_2$  and  $O_2$  atmosphere in 0.1M  $H_2SO_4$ .

Fig.1-43 に、走査速度  $1 \text{ mV s}^{-1}$  での窒素雰囲気および酸素雰囲気での電位走査により得られる電流 - 電位曲線を示す。この試料のスパッタ時のスパッタ出力は 150W、膜厚は 20nm、ターゲットと基板間の距離は 24cm である。酸素雰囲気では、約 0.85V から還元電流が観察された。一方、窒素雰囲気では還元電流は観察されなかったため、この差は酸素還元にもとづく電流であると考えられる。したがって、この  $ZrO_{2-x}$  試料は酸素還元反応に対して触媒活性があることが確認された。

異なったスパッタ条件で作製した薄膜の酸素還元触媒能を評価した。Table 1-2 に電極作製の

Table1-2 Sputtering condition of  $ZrO_{2-x}$  electrodes.

Electrode	I	II	III	IV	V	VI
Thickness / nm	30	30	30	20	10	20
RF Power / W	100	125	150	150	150	100
Substrate- target Distance / cm	24	24	24	24	24	8

条件を示す。これらの電極の酸素還元反応に対する電流 - 電位曲線を Fig.1-44 に示す。Fig.1-44 の と の比較により、スパッタ出力が高い方が、触媒活性が高いこと、また ~ の比較により、この条件においては膜厚が 20nm の薄膜の触媒能が最も高いことがわかる。また、基板とターゲットの距離によっても触媒能は影響を受ける。RF 反応性スパッタリングの場合には、スパッタ出力が増加すると  $ZrO_{2-x}$  の結晶径が増加すること、および基板とターゲットの距離が長くなるに従い結晶径が減少することが知られている<sup>29)</sup>。このことから考えて、スパッタ条件が薄膜の結晶径や化学結合状態に影響を与え、そのために酸素還元触媒能が変化すると考えられる。

次に酸化チタンについて述べる。熱処理法によって作製した酸化チタンは 0.1M 硫酸水溶液、50 の大気雰囲気中で、浸漬 120 時間後の溶解度が 1.03ppm(wt/wt)であった。これは白金黒の飽和溶解度(0.41ppm(wt/wt); 50 )の2倍程度であり、熱処理によって作製した酸化チタンは白金と同程度の安定性を示すことがわかった。

熱処理温度を 700 から 1000 まで変化した試料を用いて、走査速度  $5\text{mV s}^{-1}$  の窒素雰囲気および酸素雰囲気中で得られる電流 - 電位曲線を測定した。いずれも熱処理温度の保持時間は 60 分とした。酸素雰囲気と窒素雰囲気での還元電流の差を酸素還元電流としたときの、酸素還元反応の電流 - 電位曲線を Fig.1-45 に示す。700 と 1000 で熱処理した試料は同程度の低い酸素還元触媒能しか持たないことが明らかである。 $-0.1\mu\text{A cm}^{-2}$  に対する電位はそれぞれ 0.46V と 0.54V と低く、0.4V での電流密度もそれぞれ  $-0.17\mu\text{A/cm}^2$ 、 $-0.30\mu\text{A/cm}^2$  と小さい。それらに対して 800 では若干の触媒能の向上がみられ、特に 900 で熱処理した試料は、 $-0.1\mu\text{A cm}^{-2}$  での電位が 0.72V と貴になり、0.4V での電流密度が  $-1.87\mu\text{A/cm}^2$  と 700 と 1000 の試料に比べて 6~10 倍増加した。これは 900°C で熱処理した酸化チタンが酸素還元触媒能を持つことを示している。

これらの試料の結晶構造を、XRD を用いて測定した結果を Fig.1-46 に示す。熱処理温度が 700 と 800 の場合には、 $TiO_2$ (Rutile)のピークが観察され、表面が酸化されていることを示しているが、それと同時に Ti のピークもあり、まだ  $TiO_2$  層が厚く成長していないことを示している。900 では、特に  $TiO_2$ (Rutile)の(110)面の強いピークと、TiO の(331)、(251)面のピークが新たに観察される。さらに温度の高い 1000 では、 $TiO_2$ (Rutile)の(110)面のピークと、TiO の(331)、(251)面のピーク

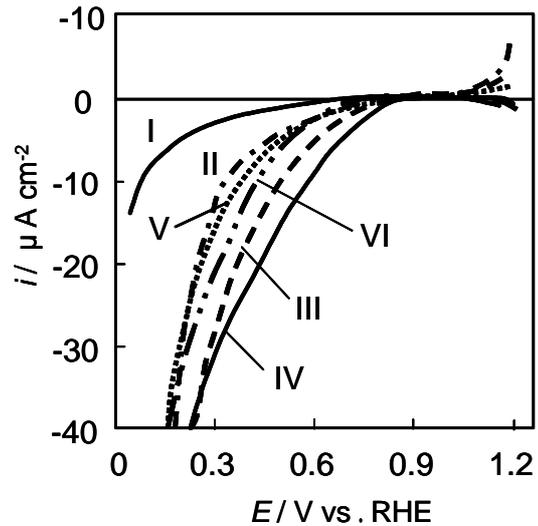


Fig.1-44 Potential-Current curves of  $ZrO_{2-x}$  electrodes prepared by different condition for oxygen reduction in 0.1M  $H_2SO_4$ .

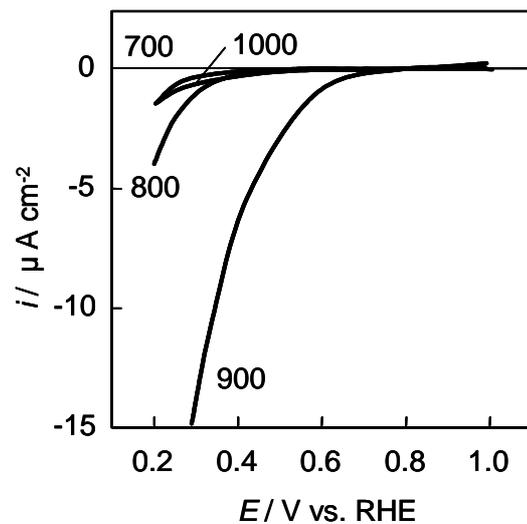


Fig.1-45 Potential-current curve of  $TiO_{2-x}$  prepared at different temperature for oxygen reduction in 0.1M  $H_2SO_4$ .

クは再び減少し、 $Ti_nO_{2n-1}$  で一般的に表される相のピークが新たに観察される。また、XPSの結果からは、熱処理温度に関わらず全ての触媒において、表面は  $TiO_2$  であることが確かめられた。XPS が全ての試料で一致したので、表面の化学結合状態に関しては試料ごとの差異はないと考えられる。したがって、酸化チタンの場合には、酸素還元触媒能に影響を与えているのは、表面の化学結合状態ではなく、結晶構造である可能性がある。特に  $TiO_2$ (Rutile)の(110)面の強いピークと、 $TiO$  の(331)、(251)面のピークが観察される場合に、触媒活性であることから、これらのピークを持つ結晶構造の  $TiO_{2-x}$  が酸素還元触媒能を持つことが示唆される。

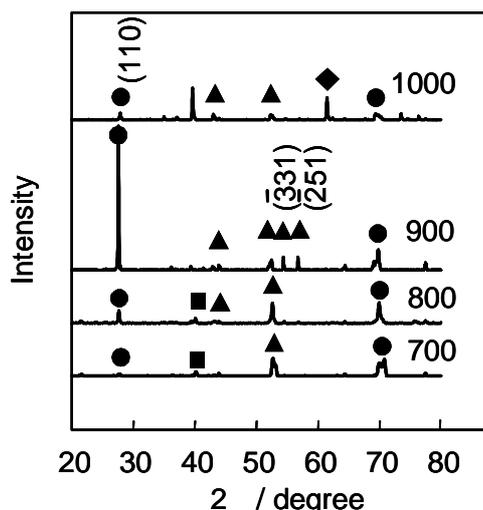


Fig.1-46 XRD patterns of heat-treated  $TiO_{2-x}$  samples.

●:  $TiO_2$ (rutile), ▲:  $Ti$ , △:  $TiO$ , ◆:  $Ti_nO_{2n-1}$

### タンタル及びジルコニウムオキシナイトライド薄膜

前述のようにタンタルオキシナイトライド粉末触媒は特定の組成を持つときに高い活性を持つことを明らかにした。しかし、その物性と酸素還元触媒能の相関は明らかではない。そこで、再現性よく試料を作製できるスパッタ法を用いて触媒能を支配する因子を明らかにすることを試みた。

タンタルオキシナイトライド薄膜( $TaO_xNy$ )は、金属タンタル( $Ta$ :フルウチ化学、純度99.9%)をターゲットに用いた反応性スパッタ法にて作製した。基板には、直径 5.2mm の円筒形グラッシーカーボンを用いた。チャンパー内  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空にした後、 $Ar+N_2+O_2$  の混合ガスを導入し、それぞれの分圧を 0.08 Pa、0.39 Pa、0.01 Pa とした。基板加熱はハロゲンランプヒーターを用いて、50~800 まで行った。作製した試料の結晶構造を調べるために、ガラス基板上におよそ 800nm の暑さになるようにスパッタした試料作製し、X線回折により調べた。また FIB 加工を行い、薄膜断面を TEM 観察した。

酸性電解質中での安定性を調べるために、作製した触媒を硫酸水溶液に浸漬し、溶解した金属イオン濃度を ICP-AES (Seiko Instrument SPS3000)で測定し、溶解度を求めた。電気化学的安定性および酸素還元触媒能は、電気化学測定によって評価した。測定には三電極式セルを用い、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中 30 分で、参照極は可逆水素電極(RHE)、対極は白金とした。窒素雰囲気及び酸素雰囲気において、サイクリックボルタンメトリー及びスロースキャンボルタンメトリー (SSV) を行った。酸素雰囲気と窒素雰囲気の SSV で測定される電流の差を酸素還元電流とした。電流密度は幾何面積あたりで表示した。

Fig.1-47 に、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中 30 分での  $TaO_xNy$  の溶解度の時間変化を示す。スパッタで作製した  $TaO_xNy$  の溶解度は浸漬後 40 時間程度で飽和し、その飽和溶解度は  $0.20 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$  である。これは溶解度としては十分に小さな値であり、化学的安定性は高いと考えられる。また、窒素雰囲気では 0.05V から 1.2V の間で  $100 \text{ mV s}^{-1}$  の電位走査を行ったときに得られるサイクリックボルタモグラムを Fig.1-48 に示した。加熱しない場合(50 )では、基板のグラッシーカーボンの影響が見られる。それに対して、580 の場合には長方形の平坦な提示用となる。いずれもサイクリックボルタモグラムの形状変化は少なく、また酸化電流量と還元電流量がほぼ等しいことから、この電位範囲で電気化学的にも安定であると判断した。

Fig.1-49 に、走査速度  $5 \text{ mV s}^{-1}$  での窒素雰囲気および酸素雰囲気での電位走査により得られる酸素還元電流密度 - 電位曲線を示す。酸素還元電流は、酸素雰囲気で観察される電流から、窒素雰囲気で観察される電流を引いたものとした。基板加熱温度 50 の場合は 0.55V から酸素還元電流が観察されるが、これは酸素還元触媒能が低いことを示している。しかし、基板加熱温度の上昇とともに酸素還元電流が高電位から観察されており、800 で加熱

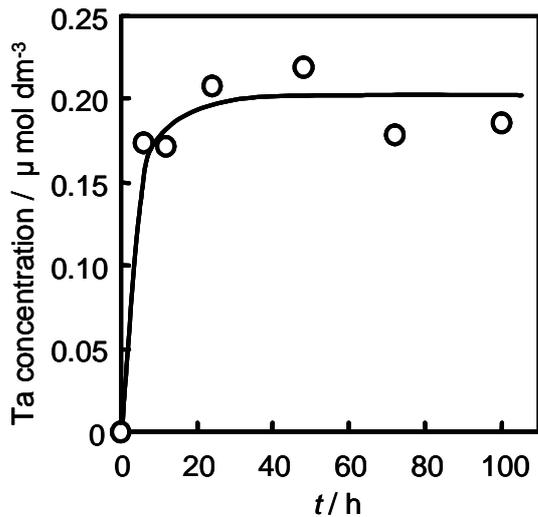


Fig.1-47 Tantalum concentration determined by ICP in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30°C as a function of time. TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> was deposited at 500°C.

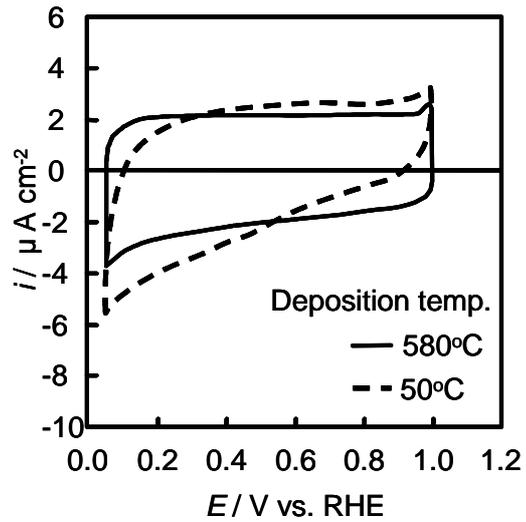


Fig.1-48 Steady state cyclic voltamograms of TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> under N<sub>2</sub> with scan rate of 50mV s<sup>-1</sup>.

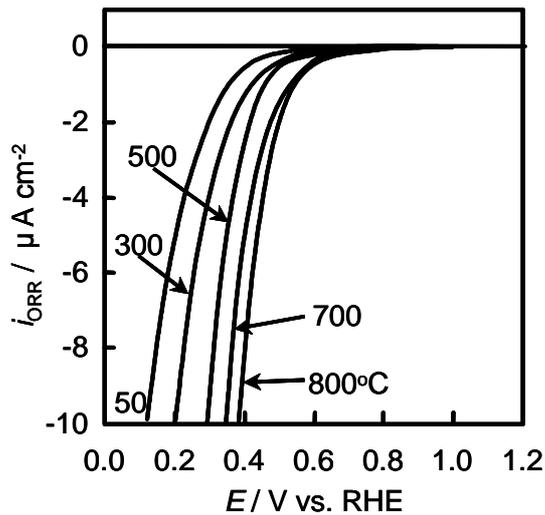


Fig.1-49 Potential-current curves for ORR. Scan rate = 5mV s<sup>-1</sup>

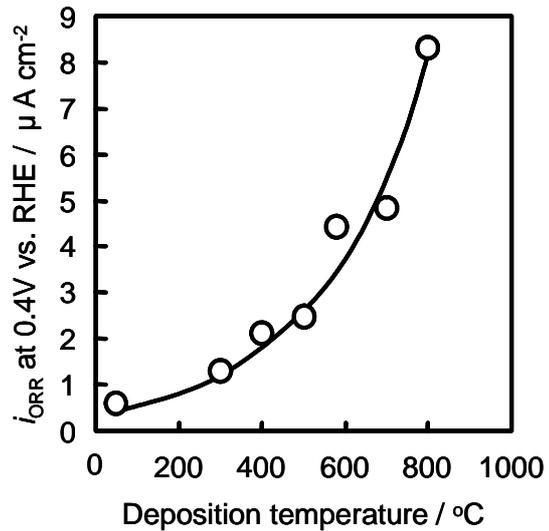


Fig.1-50 Dependence of ORR current density at 0.4V on the deposition temperature.

した試料では0.75V付近から流れている。一方、窒素雰囲気では還元電流は観察されなかったため、この差は酸素還元にもとづく電流であると考えられる。Fig.1-50に0.4V vs. RHEにおける酸素還元電流密度と基板加熱温度の関係を示した。800°Cでの電流密度は50°Cの場合に比べて、およそ20倍増加しており、基板加熱が触媒能向上に有効であることが明らかとなった。しかも、0.4Vにおける酸素還元電流の増加は指数関数的であり、さらなる基板加熱によって触媒能の飛躍的向上が期待される。

Fig.1-51に50~600°Cで基板加熱した試料のXRD回折結果を示す。いずれもブロードなピークとなっており、アモルファス状態であることが示唆される。特に50~300°Cでは全くピークが観察されない。400°C程度からピークの成長がみられ、500~600°Cではすどく成長している。これらのピークはTaONあるいはTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>に属されるが、いずれの相であるかの特定は困難である。いずれにしても高温で基板加熱することにより、結晶成長していることが確認できた。結晶成長を定量化するためにFIB加工により、薄膜を100nmに切り出し、

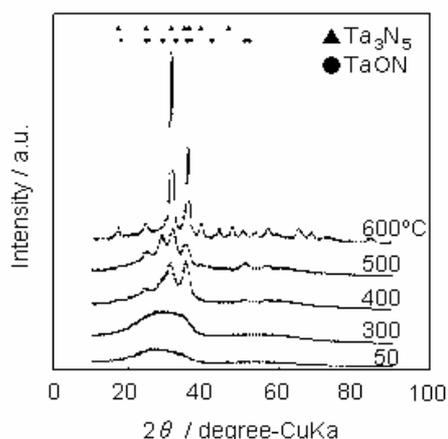


Fig.1-51 XRD patterns of tantalum oxynitride films (ca.0.8 mm) deposited at 50 – 600°C on glass substrate.

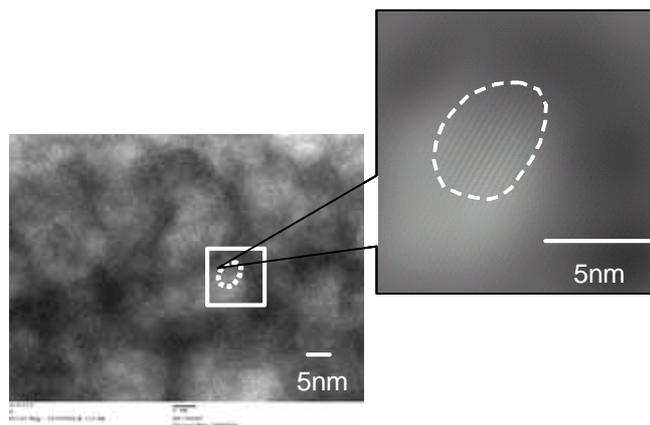


Fig.1-52 TEM image of  $TaO_xN_y$  deposited at 500°C and image processing to extract the crystal lattice area using FFT and IFFT.

TEM 観察を行った。Fig.1-52 に 500 で基板加熱した試料の TEM 画像を示す。この試料では 5~20nm 程度の結晶がいくつか観察された。そこで、結晶の示す体積を算出するために、FFT により周波数領域でフィルター処理を行い、IFFT を施して格子縞を抽出した。その様子を Fig.1-52 に示した。格子縞の輪郭から結晶の大きさを見積もり、球体として近似し、全体積を求めた。観察している試料の体積は既知なので、結晶の占める体積を算出することにより、結晶化度を求めることができる。結晶化度(%)は、結晶の占める体積を観察部分の全体積で除した比として定義される。Fig.1-53 に結晶化度と基板加熱温度の関係を示す。50~300 ではほとんど結晶は観察されず、それぞれの温度での結晶化度は 0.01 と 0.3%に過ぎない。500 でようやく

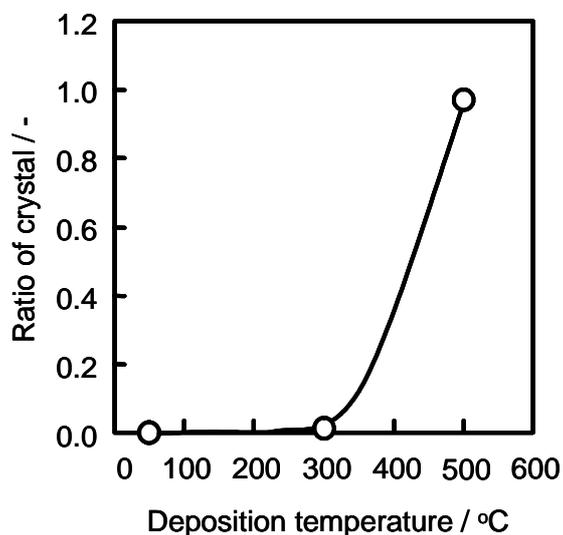


Fig.1-53 Relationship between the ratio of crystal and the deposition temperature.

1.0%程度に増加する。この結果は XRD の結果と類似の傾向を示している。基板加熱した試料の方が、酸素還元触媒能が高いことを考慮すると、結晶性の高い状態の、窒素を含むタンタル化合物 ( $TaON$  あるいは  $Ta_3N_5$ ) が酸素還元触媒能を持つと推定される。

次いで、ジルコニウムに関して同様に反応性スパッタ法により薄膜を作製し基板加熱温度が酸素還元触媒能および物性に与える影響を検討した。ジルコニウムオキシナイトライド薄膜( $TaO_xN_y$ )は、金属ジルコニウム(Zr:フルウチ化学、純度 99.9%)をターゲットに用いた反応性スパッタ法にて作製した。基板には、直径 5.2mm の円筒形グラッシーカーボンを用いた。チャンパー内  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空にした後、 $Ar+N_2+O_2$  の混合ガスを導入し、それぞれの分圧を 0.08 Pa、0.39 Pa、0.01 Pa とした。基板加熱はハロゲンランプヒーターを用いて、50~800 まで行った。作製した試料の結晶構造を調べるために、ガラス基板におよそ 800nm の暑さになるようにスパッタした試料作製し、X線回折により調べた。また FIB 加工を行い、薄膜断面を TEM 観察した。

酸性電解質中での安定性を調べるために、作製した触媒を硫酸水溶液に浸漬し、溶解し

た金属イオン濃度を ICP-AES (Seiko Instrument SPS3000)で測定し、溶解度を求めた。電気化学的安定性および酸素還元触媒能は、電気化学測定によって評価した。測定には三電極式セルを用い、 $0.1\text{mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中  $30^\circ\text{C}$  で、参照極は可逆水素電極(RHE)、対極は白金とした。窒素雰囲気及び酸素雰囲気において、サイクリックボルタンメトリー及びスロースキャンボルタンメトリー (SSV) を行った。酸素雰囲気と窒素雰囲気の SSV で測定される電流の差を酸素還元電流とした。電流密度は幾何面積あたりで表示した。

Fig.1-54 に、 $1\text{mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中  $30^\circ\text{C}$  での  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  の溶解度の時間変化を示す。スパッタで作製した  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  の溶解度は浸漬後 20 時間程度で飽和し、その飽和溶解度は  $0.04\ \mu\text{mol dm}^{-3}$  である。これは  $\text{TaO}_x\text{N}_y$  よりも小さく、十分な化学的安定性を持っていると考えられる。また、窒素雰囲気では  $0.05\text{V}$  から  $1.2\text{V}$  の間で  $100\text{mV s}^{-1}$  の電位走査を行ったときに得られるサイクリックボルタモグラムを Fig.1-55 に示した。基板加熱の有無によらず、サイクリックボルタモグラムの形状変化は少なく、また酸化電気量と還元電気量がほぼ等しいことから、この電位範囲で電気化学的にも安定であると判断した。

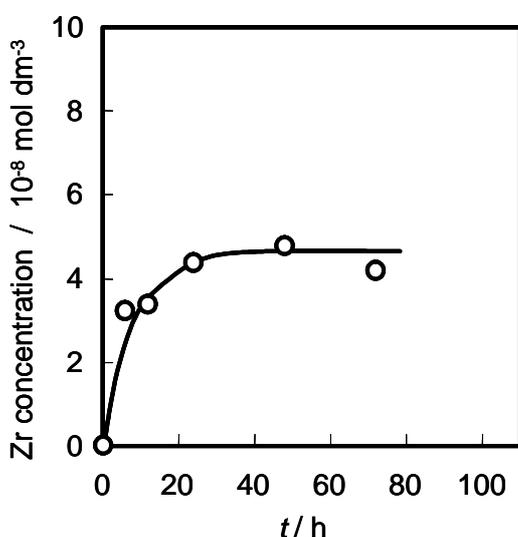


Fig.1-54 Zirconium concentration in  $0.1\text{mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a function of time at  $30^\circ\text{C}$  under air.

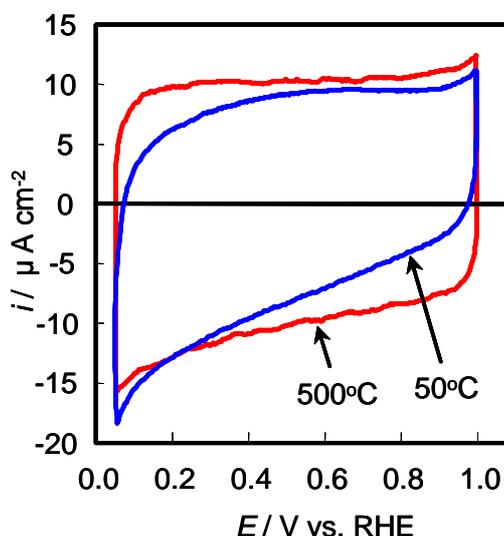


Fig.1-55 Cyclic voltammograms of  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  under  $\text{N}_2$  atmosphere. Scan rate =  $50\text{mV/s}$ .

Fig.1-56 に、走査速度  $5\text{mV s}^{-1}$  での窒素雰囲気および酸素雰囲気での電位走査により得られる酸素還元電流密度 - 電位曲線を示す。酸素還元電流は、酸素雰囲気では観察される電流から、窒素雰囲気では観察される電流を引いたものとした。基板加熱温度  $50^\circ\text{C}$  の場合は  $0.57\text{V}$  から酸素還元電流が観察されるが、これは酸素還元触媒能が低いことを示している。しかし、基板加熱温度の上昇とともに酸素還元電流が高電位から観察されており、 $800^\circ\text{C}$  で加熱した試料ではおよそ  $0.8\text{V}$  付近から流れている。これはタンタルオキシナイトライド薄膜よりもおよそ  $0.5\text{V}$  高い値である。一方、窒素雰囲気では還元電流は観察されなかったため、この差は酸素還元にもとづく電流であると考えられる。Fig.1-57 に  $0.4\text{V vs. RHE}$  における酸素還元電流密度と基板加熱温度の関係を示した。  $800^\circ\text{C}$  での電流密度は  $50^\circ\text{C}$  の場合に比べて、およそ 30 倍増加しており、基板加熱が触媒能向上に有効であることが明らかとなった。さらに図より明らかなように  $500^\circ\text{C}$  付近で酸素還元電流の基板加熱温度依存性に変化が観察される。このことは  $500^\circ\text{C}$  付近の基板加熱により、作製した薄膜の物性が変化したことが考えられる。そこで基板加熱が薄膜の物性に与える影響を検討するために、XRD および FIB による TEM 観察および結晶構造解析を行った。

Fig.1-58 に  $50\sim 800^\circ\text{C}$  で基板加熱した試料の XRD 回折結果を示す。いずれもブロードなピークとなっており、アモルファス状態であることが示唆される。しかし、タンタルの場

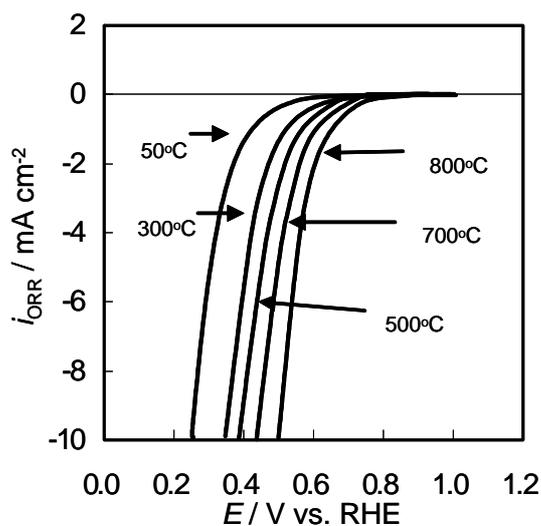


Fig.1-56 Potential-current curves of  $ZrO_xN_y$  electrodes for ORR in  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Scan rate:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

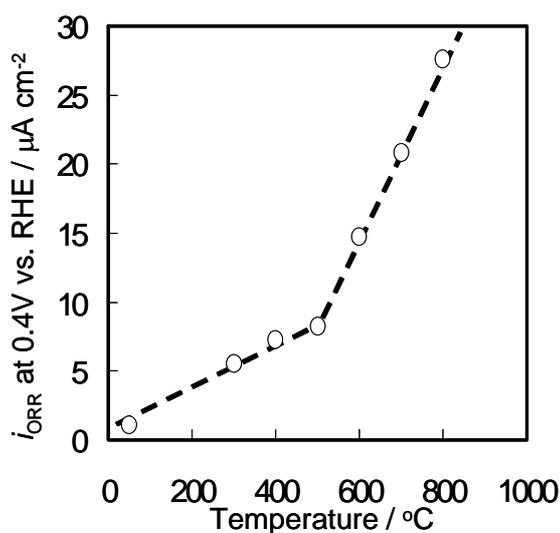


Fig.1-57 Relationship between the current density for ORR at  $0.4 \text{ V}$  of  $ZrO_xN_y$  electrode and the deposition temperature.

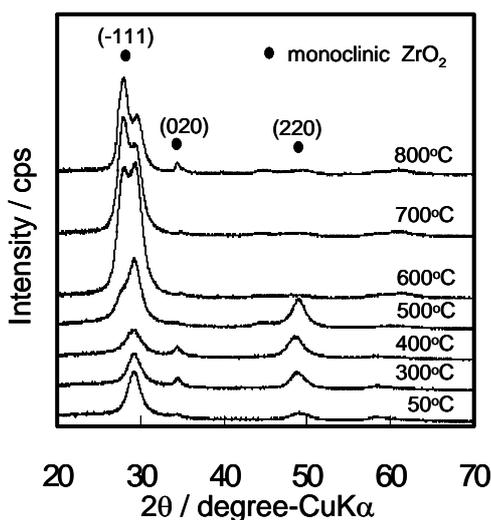


Fig.1-58 XRD patterns of  $ZrO_xN_y$  (ca.0.8 mm) deposited at several temperature on glass substrate.

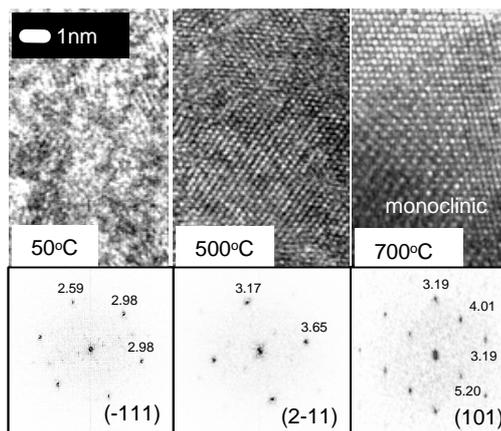


Fig.1-59 Cross-sectional surface of TEM images and the electron beam diffraction patterns of the  $ZrO_xN_y$  deposited at  $500^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$ .

合と比較すると低温においてもピークは鋭く、ジルコニウムの方が結晶化の進行が進んでいることをうかがわせる。また、注目すべきは、500 から のピークの変化である。いずれも monoclinic の  $ZrO_2$  に近い構造であると予想されるが、500 までは(220)のピークが観察されるのに対して、600 以上では消失している。一方、(-111)に帰属されるピークは600 から2つに分離し、その後基板加熱温度の上昇とともに低角側のピークが成長する。これらの結果から、500 付近で結晶構造の変化が起きていることが予想される。窒素ガスを含む雰囲気ですパッタしているが、オキシナイトライドの形成は確認されなかった。おそらく  $ZrO_2$  の結晶格子に窒素が固溶している状態になっていると考えられる。いずれにしても高温で基板加熱することにより、結晶成長していることが確認できた。結晶成長の定量化及び結晶構造解析を行うためにFIB加工により、薄膜を100nmに切り出し、TEM観察を行った。Fig.1-59に500 で基板加熱した試料のTEM画像およびフーリエ変換により求めた

電子線回折像を示す。タンタルに比べて、低温においても非常に結晶格子の成長が大きく、結晶化しやすいことを示している。また結晶格子解析の結果、monoclinic の  $ZrO_2$  に近い構造であると推定された。これは XRD の結果と一致している。タンタルと同様に、結晶の示す体積を算出するために、FFT により周波数領域でフィルター処理を行い、IFFT を施して

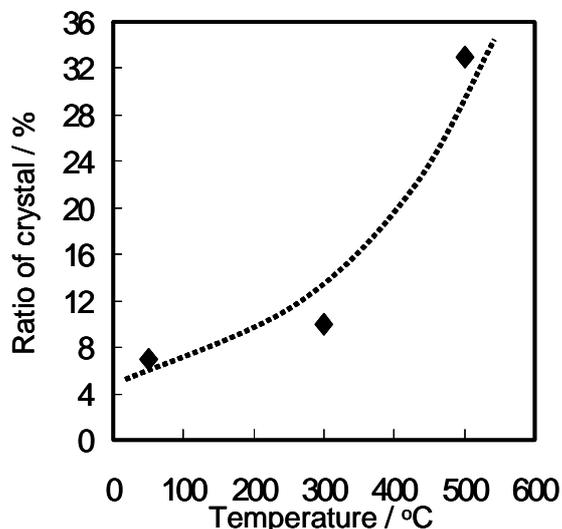


Fig.1-60 Relationship between the ratio of crystal and the deposition temperature.

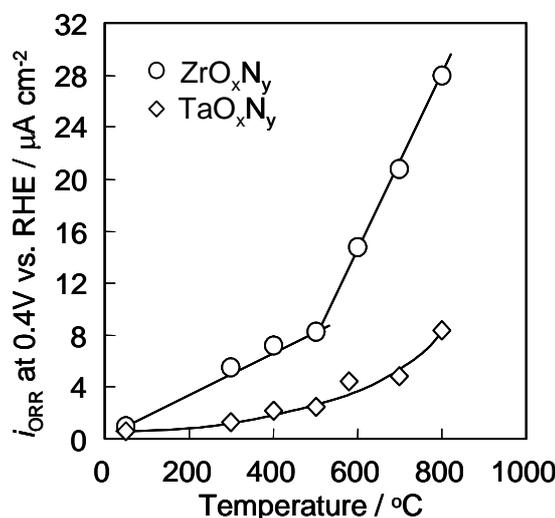


Fig.1-61 Comparison of catalytic activity between  $ZrO_xN_y$  and  $TaO_xN_y$  prepared by reactive sputtering.

格子縞を抽出した。格子縞の輪郭から結晶の大きさを見積もり、小さいものは球体として、大きなものは円柱として近似し、全体積を求めた。観察している試料の体積は既知なので、結晶の占める体積を算出することにより、結晶化度を求めることができる。結晶化度(%)は、結晶の占める体積を観察部分の全体積で除した比として定義される。Fig.1-60 に結晶化度と基板加熱温度の関係を示す。50 度でもすでにおよそ 7% 結晶化がすすんでいる。基板加熱温度の上昇に伴い結晶化度も増加し、500 度の加熱では 35% となる。基板加熱した試料の方が、酸素還元触媒能が高いことを考慮すると、結晶性の高い状態の窒素を少量固溶した monoclinic の  $ZrO_2$  が酸素還元触媒能を持つと推定される。組成に関しては、XPS 分析、SIMS 分析を行ったが、固溶している窒素量を定量することは不可能であった。これはジルコニウムがタンタルに比べてオキシナイトライドを生成しにくいことを表している。

反応性スパッタ法で作製した  $TaO_xN_y$  と  $ZrO_xN_y$  の酸素還元触媒能の比較を Fig.1-61 に示す。同じ基板加熱温度で比較すると、 $TaO_xN_y$  に比べて  $ZrO_xN_y$  の方が、活性が高い。一方、結晶化度は  $ZrO_xN_y$  の方が大きく、同じ結晶化度で比較した場合の活性は同程度と見積もることができる。いずれにしても基板加熱がスパッタで作製した薄膜の触媒能の向上に有効であることは明らかである。窒化度及び結晶化度が酸素還元触媒能に与える影響に関しては、今後さらに詳細な検討が必要であろう。

以上、PEFC 用の白金に替わる高活性な空気極触媒として、窒化物・酸窒化物(タンタルオキシナイトライド及びジルコニウムオキシナイトライド)・炭化物(タンタル添加タングステンカーバイト)・酸化物(酸化ジルコニウム及び酸化チタン)を探求し、これまで全く知られていなかった物質群が白金代替触媒として活用できることを世界で始めて見出した。Fig.1-62 にこれまでに開発してきた非白金系触媒の触媒活性の向上の様子を示す。本プロジェクトの酸素還元触媒能の具体的な目標値として、酸素還元開始電位が可逆水素電極に対して  $-0.5 \mu A/cm^2$  (幾何面積換算) で 0.85V を超えることとしている。0.85V 以上から酸素還元が始まれば、電極面積の増大や電極構造の最適化などの工夫により、さらに過電圧を切り下げることが可能であり、エクセルギー効率 0.5 を超える燃料電池の実現が期待できる。現段階では、最も酸素還元触媒能の高い酸化ジルコニウムで 0.81V を達成している。触媒作製の最適化により、あと 50mV の過電圧の削減は達成できると考えている。

新たに開発した非白金系触媒の酸性電解質中での優れた安定性は4, 5族元素(いわゆるバルブメタル)の高い酸素との親和力にある。炭化物では、活性サイトとなるが酸性電解質中では不安定となる WC を W と Ta が作る強固な水酸化被膜で被覆・保護することにより、安定性の向上と触媒能の発現を可能にしている。このようにバルブメタルの添加量を制御することにより、遷移金属炭化物の触媒活性を維持しつつ耐食性を増すことは、WC と Ta の系にのみ見られる特別な関係ではないと考えられる。従って、本研究から得られた知見は、数多くの種類がある遷移金属炭化物及びバルブメタルの組み合わせの中から、Pt に匹敵する酸素還元触媒能と優れた耐食性を持つ電極材料を探索する指針となりうると考えられる。次いで、遷移金属酸窒化物が酸素還元触媒能を持つことを、世界で初めて見出した。さらに、物質としては従来良く知られている酸化ジルコニウム及び酸化チタンが特定の状態において、高い酸素還元触媒能を持つことを見出したことは、国内外の企業から注目され、脱白金燃料電池の創製に向けたエポックメイキングとなっている。さらに、反応性スパッタ法で作製したタンタルオキシナイトライド及びジルコニウムオキシナイトライドに関して、基板加熱が酸素還元触媒能の向上に有効であることを見出し、さらに結晶性及び結晶構造が触媒能に大きな影響を与える因子であることを解明したことは、基礎科学の観点から重要な成果であると考えている。現段階では非白金系触媒を用いた擬似三次元界面は実現できていないが、今後燃料電池の本格普及に向けてさらなる研究を持続する必要があると考えている。

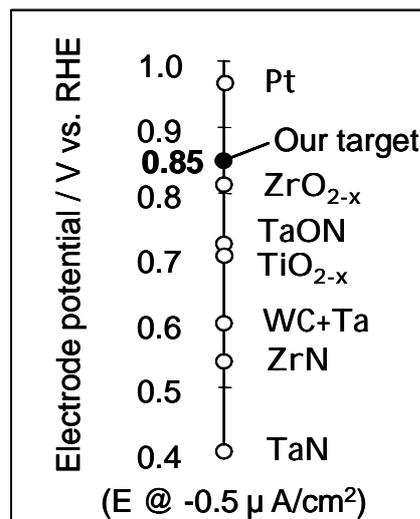


Fig.1-62 Comparison of catalytic activity of non-platinum and platinum catalysts.

#### 参考文献

- 1) H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway and W. B. A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.*, 43, 9 (1973).
- 2) A. K. N. Reddy, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 48, 671 (1968).
- 3) A. Damjanovic and M. A. Genshaw, *Electrochim. Acta*, 15, 1281 (1970).
- 4) L. D. Burke, J. K. Casey, J. A. Morrissey, and J. F. O'Sullivan, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 30 (1994).
- 5) L. D. Burke and J. K. Casey, *Electrochim. Acta*, 37, 1817 (1992).
- 6) A. Ishihara, T. Nakagawa, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, 第10回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 307 (2003).
- 7) B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, W. B. A. Sharp, and E. E. Criddle, *Anal. Chem.*, 45, 1331 (1973).
- 8) W. Böld and M. Breiter, *Electrochim. Acta*, 5, 145 (1961).
- 9) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugiwaru, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2245 (1996).
- 10) M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2872 (1993).
- 11) 佐々木 一成・古川敦史・寺岡靖剛, 第10回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 39 (2003).
- 12) 佐々木 一成・進矢憲司・田中修平・古川敦史・安藤健太郎・黒木貴士・草葉一・寺岡靖剛, 第11回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 239 (2004).
- 13) 上松敬禧, 島津省吾 *触媒* **36** (4) 252-258 (1994).
- 14) L. Fan, N. Ichikuni, S. Shumazu, and T. Uematsu, *Appl. Catal. A*, 1-9, 8505 (2003).
- 15) J.-M. Herrmann and P. Pichat, *J. Catal.*, 78, 425 (1982).
- 16) R. T. K. Baker, E. B. Prestridge, and R. L. Garten, *J. Catal.*, 59, 293 (1979).
- 17) S. J. Tauster, S. C. Fung, and R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978).

- 18) 湯浅真, *表面*, 36, 157 (1998).
- 19) R. B. Levy and M. Boudart, *Science*, 181, 547, (1973).
- 20) J. E. Houston, G. E. Larmore and R. L. Park, *Science*, 185, 258 (1974).
- 21) The file of X-ray powder diffraction standards by the American Society for Testing and Materials. Inorganic compounds: 20-1047 for WC.
- 22) The file of X-ray powder diffraction standards by the American Society for Testing and Materials. Inorganic compounds: 25-1280 for Ta.
- 23) ..森田昌行・岩倉千秋・米山宏・田村英雄, *電気化学*, 43, 740 (1975).
- 24) J. D. Voorhies, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 219 (1972).
- 25) J. Bhattarai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corrosion Science*, 40, 757 (1998).
- 26) W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fijisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1798 (2003).
- 27) A. Tsujiko, H. Itoh, T. Kisumi, A. Shiga, K. Murakosho, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 106, 5878 (2002).
- 28) 4) S. V. Mentus, *Electrochim. Acta*, 50, 27 (2004).
- 29) Pengtao Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira and M. Andritschky, *Thin Solid Films*, 377, 557 (2000).

## (2)研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトにおいて、様々な成果を生み出してきたが、今後は特に新規非白金系酸素還元触媒の開発を強く展開したいと考えている。学問的には非白金族材料の酸素還元触媒能に関する学問的基盤を確立したい。特に、触媒材料が本来持っている電子状態や結晶構造・欠陥構造が、電極触媒として用いている状況でどのように酸素還元反応に作用するのかを明らかにしてゆく必要がある。そのため、材料物性とフラットバンド電位及び等電点とルイス酸点である表面金属イオンの吸着サイトの関係を解明していきたいと考えている。

一方、実用的には今後早急に、酸素還元電流が $-0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (幾何面積換算) で  $0.85\text{V}$  を超える4、5族遷移金属酸化物・酸窒化物・窒化物の粉末触媒を作製し、その材料を用いて燃料電池を作製し、単セルでの発電試験を試みたい。さらに、高活性な4、5族遷移金属酸化物・酸窒化物・窒化物を用いた触媒層および膜 - 電極接合体の最適化を行い、数年後に  $0.85\text{V}$  で  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  の発電特性を持つ固体高分子形燃料電池の創生に挑戦する。これは白金を用いている現状のPEFCの特性にほぼ匹敵する。

固体高分子形燃料電池は、水素エネルギー社会での高効率エネルギー変換システムとして、期待されている。しかし、現状のエネルギー変換効率は十分高いとは言えない。これは空気極での酸素還元反応が非常に遅いことが主な原因であり、現状では従来の内燃機関に比較して効率は高くない。現在では安定性と触媒能の観点から、白金が電極触媒として用いられているが、他の材料に比較して優れているに過ぎず、十分な性能ではない。また、白金は資源的に乏しく、しかも高価であるため、燃料電池の本格普及を考えた場合、大きな妨げになると予想される。特に燃料電池車では一台  $100\text{kW}$  あたり  $100\text{g}$  の白金を用いる。白金の推定資源埋蔵量は  $28,000$  トンにすぎず、すべての白金を使用してもおよそ3億台しか製造できない。これは現在の世界の自動車車輛保有数8億5千万台のおよそ3分の1であり、このままでは燃料電池自動車は自動車用電源として主流になりえない。4、5族のチタンやジルコニウム、ニオブは白金に比較して遥かに膨大な資源量であり(推定埋蔵量: Ti;  $300,000,000$  トン、Zr;  $32,000,000$  トン、Nb;  $3,500,000$  トン)、電極触媒を非白金酸化物で代替することができれば、大幅なコストの削減と大量生産が可能になる。このように非白金空気極の固体高分子形燃料電池は水素エネルギー社会のキーデバイスとなる技術であり、社会的、経済的な影響は計り知れない。本グループは PEFC 用の白金に替わる高活性な空気極触媒として、窒化物・酸窒化物・炭化物・酸化物を探索し、これまで全く知られていなかった物質群が白金代替触媒として活用できることを世界で始めて見出した。この結果は国内外の企業から注目され、脱白金燃料電池の創製に向けたエポックメイキングとなっている。現在、企業との共同研究を通して本格普及を狙った更なる展開を行っている。

### 3.2 熱緩和分散法による触媒の微細化及び担体表面への分散技術

(神戸大学 出来グループ)

#### (1)研究実施内容

ナノサイズの金属微粒子は高い表面活性や量子サイズ効果を示すなどバルク材料とは異なる興味深い性質を有することから、基礎物性あるいは応用展開を目指した幅広い研究分野において注目を集めている。しかしながら、金属微粒子は高い表面エネルギーを有するために単体での取り扱いが困難であり、金属微粒子表面の安定化並びに機能性の向上を目的とした各種マトリクスへの担持あるいは分散など、複合化の手法の確立が不可欠である。その中でもマトリクスとして炭素薄膜を用いた複合材料は触媒、電気電子材料及び磁性材料などへの応用が期待されており、特に金属微粒子に Pt を用いた複合材料は、燃料電池の電極用材料への応用が期待されている<sup>1-3)</sup>。

従来、本グループにおいて開発が進められてきた緩和分散法は、高分子膜に金属を蒸着、加熱することによって蒸着金属がナノ粒子化して高分子膜中に分散する現象を用いて、金属もしくは金属化合物のナノ粒子を調製する手法であり、分散マトリクスとして用いる高分子中に安定にナノ粒子が分散することを見い出してきた<sup>4)</sup>。熱緩和分散法は、高分子構造中に存在する不対電子対が金属との強い相互作用を有することによって金属ナノ粒子の凝集を防止している。この熱緩和分散法を用いた微小触媒の新規調製法について検討した。また類似の強い高分子 - 金属間相互作用が生じると考えられる導電性高分子 - 金属コンポジットとして白金/ポリピロール複合体の調製を試みた。このコンポジットは従来、ピロール酸化重合の後に、金属触媒を分散させる2段階調製法が一般的であったが、本開発においては、ピロール重合に目的とする貴金属触媒の前駆体となる錯体を用いて、1段階で重合及び金属担持を行う手法を用いた。この手法により、生成した金属ナノ粒子と高分子との間で強い相互作用が生じ、数 nm の単分散金属ナノ粒子が生成できることから、この手法を用いて調製した触媒のガス電気化学反応に対する有効性を検討することを目的とした。本研究については上記の実施内容に基づき、以下の4つのテーマによる研究についてその成果について述べる。

1. Au/Co 合金ナノ粒子の新規調製法とカーボン担持技術の確立
2. ポリアクリロニトリル中への Pt 単分散粒子の分散による白金担持カーボンの新規調製法
3. 1段階反応による Pt/導電性ポリピロールコンポジットの調製法
4. Pt/ポリピロールコンポジットの電気化学的挙動

#### (2)研究成果

##### 1. Au/Co 合金ナノ粒子の新規調製法とカーボン担持技術の確立

金属ナノ粒子は電極触媒用途<sup>5-8)</sup>に限らず、光学・磁性材料等様々な用途に向けた研究がなされており、その応用が期待されている。また、これらの合金系におけるナノ粒子については、通常見ることができない、バルク物性とは異なる特徴を有することがあり、単元系ナノ粒子とは異なる視点から合成が試みられることが多く、その応用として反応触媒<sup>9-12)</sup>、磁性材料<sup>13-15)</sup>等に展開されている。これらの開発の途上に於いて、Wiggins らにより合成された“ナノオニオン”が強い磁気抵抗を有する材料として見いだされ合金ナノ粒子の特異的な反応過程が見いだされたことも知られている<sup>16)</sup>。これらの合金ナノ粒子におけるバルクとの熱力学的物性の相違は主としてその融点や相溶性において認められている<sup>17,18)</sup>。熱力学的な物性については未だ明確な検討が行われているとは言えないが、これらの特異的な物性は新規組成を有する合金の調製が可能であることを示唆している。Au/Co 系はバルクでは合金を形成せず、一般には相分離をすることが知られている<sup>19)</sup>。しかしながら、この系をナノ粒子とすることにより相溶性が見いだされ、調製法を工夫することにより合金ナノ粒子を形成することを明らかにした。

本研究においてはポリアクリロニトリルからなる高分子マトリクスに Au および Co 金

属を共蒸着し、熱緩和分散法によりマトリックス中に分散した金属が Au/Co 合金ナノ粒子を形成し、さらに系を焼成することによって、PAN が炭化し、Au/Co 担持カーボンを形成することを目的とした。この手法を触媒金属系に展開することによって、電極触媒層が形成されることを示唆した。

真空チャンバー内を  $2.0 \times 10^{-5}$  Torr に減圧し、始めにモリブデンポットに PAN を置き加熱することによって 50nm の厚みを有する PAN 薄膜を基板上に展開した。その後、Au(純度 99.99%)および Co(純度 99.8%)をそれぞれ別々にタングステンポットに入れ、同時蒸着を行い、PAN 上に金属薄膜を展開した。さらにその後、蒸着により PAN 層を蒸着した。それぞれの蒸着速度は QCM 法により行った。金属/PAN 比はいずれの合金組成においても 5vol%とした。蒸着処理後、試料は 373-973 K にて 1 時間窒素雰囲気下にて加熱した。共蒸着した後のナノ粒子の構造については、透過型電子顕微鏡(TEM)および EDX にて測定を行った。

得られた Au-Co 粒子( $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ )の TEM 写真を Fig.2-1 に示した。EDX 測定によりいずれの試料においても Au と Co は含有されていた。XPS 測定を行ったところ、Au4f のエネルギーについては、純 Au と比較して 0.3eV 程度増加していたことから、Au は Co との合金化が進んでいたことが明らかとなった。この現象はバルクにおいては認められないことから、ナノ粒子を形

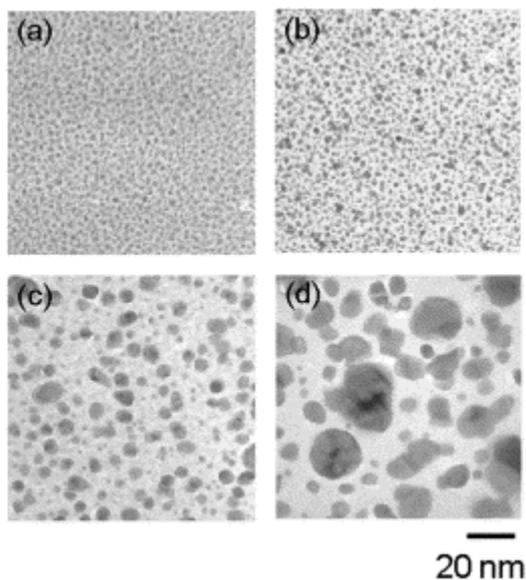


Fig.2-1. TEM images of co-deposited Au/Co nano-alloys (a) before and (b)–(d) after heat-treatment. Heat-treatment temperature is at (b) 473 K; (c) 673 K; and (d) 873 K.

Table 2-1. Mean diameters and standard deviations of Au/Co nano-alloys

Heat-treatment temperature/K	Mean diameter/nm	Standard deviation/nm
As-deposited	2.2	0.4
473	2.2	0.6
673	4.0	2.3
873	8.4	4.7

成した Au および Co が、電荷補償により、合金組成を有することが示唆された<sup>20)</sup>。TEM 像においてみとめられた Au/Co 粒子の平均粒径およびその標準偏差を少なくとも 500 粒子の計上を行うことにより算出した結果を Table 2-1 に示した。焼成温度が 473 K までとした場合、その粒径には変化がほとんどなかったが、673 K 以上にて焼成した試料は増大がみられた。蒸着直後の試料の高分解能 TEM 像においては明瞭な格子像が認められ、Fig.2-2(a)にみられるように、その間隔は 0.230 および 0.201 nm となっていた。これらの面は、

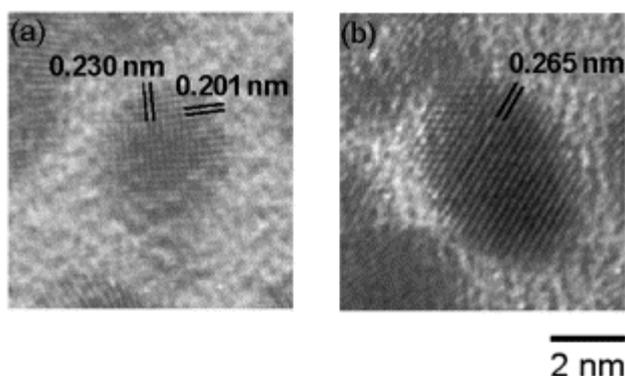


Fig.2-2. High-resolution TEM images of (a) as-deposited and (b) heat-treated samples at 873 K.

金の(111)および(200) (それぞれ 0.236, 0.204 nm) と考えられることから、Fig.2-2(a)のナノ粒子は金からなることが示唆される。しかしながら、XPS および EDX の結果を考慮すると、得られたナノ粒子は2元系金属であり、一元系の合金ではないことが示唆される。さらに、熱処理された試料において見られる格子については、Fig.2-2(b)に示すように、Au および Co のいかなる面にも相当しない 0.265nm という間隔を持つことが明らかとなった。これらの2種の金属は固溶体と考えられ、得られた合金の格子パラメータはこれらの値の間中値であることが明らかとなった。しかしながら、これらの粒子の格子間隔についてはAu および Co が固溶体を形成しているという仮定によってのみ成立するだけではないため、制限視野電子線回折 (SAED) 像についてさらに検討した。

Fig.2-3 に 873 K にて熱処理を施した試料に関する SAED 像を示した。SAED プロファイルは Au 薄膜の単結晶の d 値により補正した。いくつかのプロードな回折リングおよびそれに対応する回折ピークは、蒸着直後の試料において認められた。これらは、面心立方(fcc)構造に帰属された。一方、いくつかの fcc 構造に帰属される明確なリングが熱処理後に認められた。さらに fcc 構造に加えて、面心正方(fct)構造に帰属されるピークが認められた。fcc(111)面について得られた格子定数は蒸着直後の試料において 0.402 nm、熱処理後の試料については 0.378 nm であった。蒸着直後の試料に関する格子定数は Au バルクでの値(0.407nm)に近い値を取るが、熱処理後は Au および fcc 型の Co(0.355 nm)のいずれの値とも異なっており、Vegard 則による面間隔近似による Au:Co=1:1 の場合の値, 0.381nm に近い。

一般に、急冷法により得られた Au/Co は準安定状態の合金であると考えられている。特に、Au/Co の2元系合金においては、Co の中に微量(数%)の Au が入ることが示唆されてきた。そのため、少量の Au の侵入により、Au/Co 合金の結晶構造は均衡象を取ると考えられている<sup>21)</sup>。このことから、共蒸着をおこなったナノ粒子については、蒸着直後ではその操作における急冷により、金の構造と類似した結晶構造を有する準安定状態の Au/Co 固溶体であることが示唆される。さらに熱処理によって準安定状態に固定された結晶構造における内部応力が緩和により解放され、熱的に平衡に達し、合金構造を形成すると考えられる。

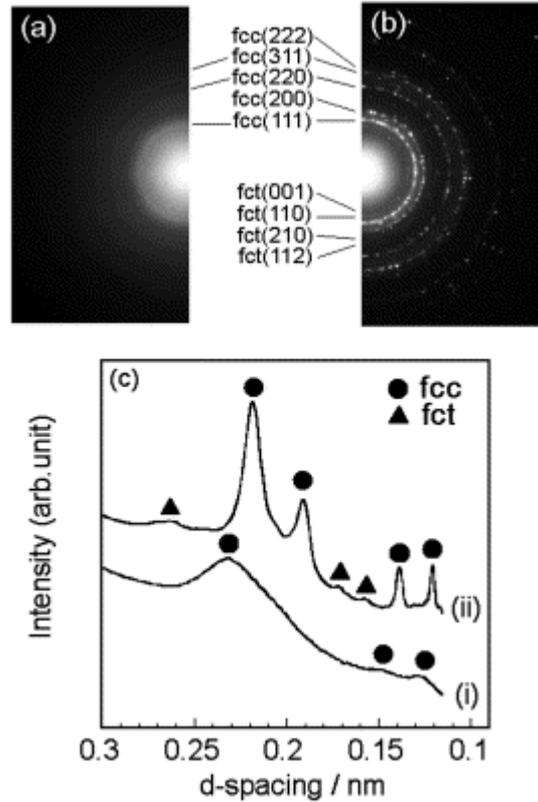


Fig.2-3. SAED images of (a) as-deposited and (b) heat-treated samples at 873 K, and (c) the corresponding SAED patterns calibrated with the SAED pattern of the Au single crystal. (i) As-deposited and (ii) heat-treated samples.

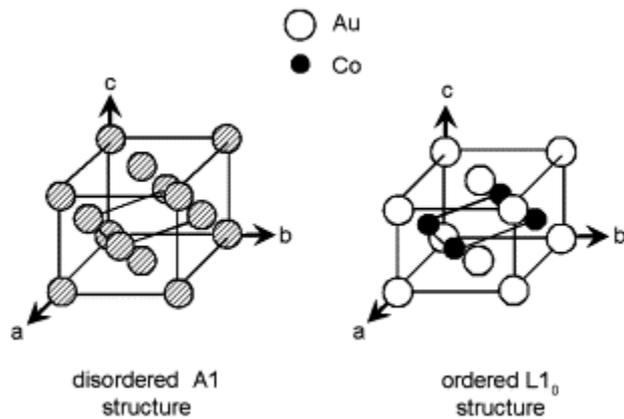


Fig.2-4. Cells of the A1 and L1<sub>0</sub> structures.

熱処理にともなう格子パラメータの変化は、構造緩和によると考えられる。しかしながら、熱処理された試料において見られる大きな格子間隔の形成については、このような固溶体形成に起因するとは考えることは困難である。これについては、熱処理過程において、A1（不規則性を有する fcc 構造）から L1<sub>0</sub>(四面体構造)への転移が部分的に生じ、Au/Cu 系と同様の構造変化が生じたと考えられる<sup>22)</sup>。A1 及び L1<sub>0</sub> 相の結晶構造を Fig.2-4 に示した。fcc 構造による回折ピークは量的に結晶構造を決定するは極めて曖昧ではあるが、Au/Co の L1<sub>0</sub> からなる合金ナノ構造に関しては、本研究により初めて同定された構造である。SAED および高分解能 TEM 分析によると Au/Co 合金ナノ構造は A1 型固溶体および L1<sub>0</sub> 型規則構造をとることが認められた。これら 2 種の合金相がバルクでは見られないことは強調すべきことであろう。

このように本研究においてはバルクでは調製不可能な合金である Au/Co をナノ粒子とすることによって調整可能であることを示唆した。金属ナノ粒子担持カーボン電極を作製する上で、金属触媒組成の制御は非常に重要であることから、これらの結果は、通常得ることの出来ない組成を有する合金触媒の新規機能を発現させる上で重要な知見が得られたといえる。

## 2. ポリアクリロニトリル中への Pt 単分散粒子の分散による白金担持カーボンの新規調製法

炭素薄膜は高い電気伝導度特性、光学的異方性といった様々な興味深い物理的性質を示し、また化学的安定性といった見地からも工業的に最も重要な材料のひとつである。さらに、薄膜を構成する炭素ネットワークの微細構造により炭素薄膜自体の物性値が大きく変化する点も特筆すべき特徴である。このような特異性質は、6 つの電子を持つ炭素原子の電子構造の特異性に由来する。炭素は  $2s^2 2p^2$  軌道の価電子が  $sp^n$  混成軌道( $n=1,2,3$ )を形成するため、作製条件により様々な軌道により構成される微細構造が得られる。アモルファス状炭素の結晶化過程において、発達する軌道 ( $sp^2$  あるいは  $sp^3$ ) の種類によって得られた薄膜の電気伝導度などの性質は大きく異なる。

これまでに報告されている炭素薄膜の作製には同時スパッタ法などが挙げられるが、この作製法では金属炭化物などの副生成物の形成を避けられない、あるいは炭素薄膜を構成する炭素ネットワークの微細構造制御に制限があるといった問題点がある。本研究では、カーボンファイバーの原料として工業的に用いられているポリアクリロニトリル(PAN)を炭素マトリックスの前駆体として用い<sup>23, 24)</sup>、さらに炭素薄膜の中でも工業的実用化に向けて研究が進められている燃料電池用触媒への応用を念頭に、Pt 微粒子担持炭素薄膜の新規作製法に関して検討を行った。Pt 微粒子は PAN に安定化のための低温での加熱処理を施したものに Pt イオンを吸着させた後、Ar 雰囲気下における加熱処理により還元析出させた。活性表面を持つ各種金属ナノ粒子はグラファイト化過程において有効な触媒として働くことがこれまでに報告されていることから<sup>25-30)</sup>、PAN の炭化における微細構造の変化、及び Pt 微粒子のグラファイト化触媒としての効果について検討を試みた。

脱脂洗浄済みのスライドガラス、シリコンウエハー及び Au を蒸着したシリコンウエハーを基板として用いた。Au の蒸着は室温下にて真空蒸着装置 (ULVAC(株)製 VPC260-F) を用い、 $1 \times 10^{-5}$  Torr の減圧下において 100 nm 蒸着した。PAN (Scientific Polymer Products, inc) は抵抗加熱式の Mo ボートを用い、 $2 \times 10^{-5}$  Torr の減圧下において各基板上にそれぞれ 100 nm 蒸着した。蒸着量および蒸着速度 (Au; 0.2 /sec, PAN; 1.5 /sec) は QCM (Quartz Crystal Microbalance) を用いて制御した。

蒸着 PAN を空気雰囲気下において、230 °C、3 時間の加熱処理を施した後、40 °C に保持した恒温槽内において 5 mM の  $Pt(NH_3)_6Cl_4$  水溶液中に 10 時間浸漬させ Pt イオンを吸着させた。洗浄・真空乾燥の後、Ar 雰囲気下にて 400 °C から 800 °C の各温度において 10 分間の加熱処理を施した。

得られた複合薄膜中及び表面に存在する微粒子の形態、平均粒径および分散状態を調べるために、透過型電子顕微鏡 (日立製作所製 TEM H-7500M 及び日本電子(株)製 JEM-2010)

を用いて形状観察を行った。また、複合薄膜中の Pt の存在状態を調べるため、X 線光電子分光装置（島津製作所製 ESCA-3400）を用いて測定を行った。

赤外吸収測定については、フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光工業(株)製 FT/IR - 615)を用いた。基板にはシリコンウエハーに Au を 100 nm 蒸着したものを、高感度反射吸収(RAS)用アタッチメント(日本分光工業(株)製 PR - 510)を用いて測定を行った。入射角は 73°、偏向角 0°、分解能 2 cm<sup>-1</sup>、積算回数 500 回の条件で、MCT 検出器を用いて行った。ラマン散乱測定は、堀場製作所製モノクロ分光器 Ramanor T64000X により行った。励起光源には波長 532.2nm の Nd:YVO<sub>4</sub> レーザを使用した。

230、3 時間の加熱処理を施した PAN 薄膜を Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> 水溶液に浸漬後、400、600 及び 800 の各温度にて加熱処理を施した試料の平面 TEM 写真を Fig.2-5 に示した。この観察より、いずれの試料においても微粒子は互いに凝集せず分散した状態で存在していることが明らかとなった。また各試料の平均粒径及び標準偏差の値を Table 2-2 に示した。Pt 微粒子の平均粒径は加熱温度の上昇に伴って増加する傾向を示したが、800 での加熱処理を施した試料においても 4 nm 以下であった。

本結果において観測された Pt 微粒子の加熱処理に対する安定性は、マトリクスとして用いている PAN の構造の特異性に起因するものと考えられる。金属微粒子のマトリクス内部における拡散及び安定化の機構は、金属とマトリクスとの相互作用の強弱により、2 つの機構に分けられると考えられている。相互作用が強い場合、マトリクス表面及び内部にある金属超微粒子はマトリクス分子が金属表面に強く吸着しているため、加熱時にマトリクス内で粒子同士が

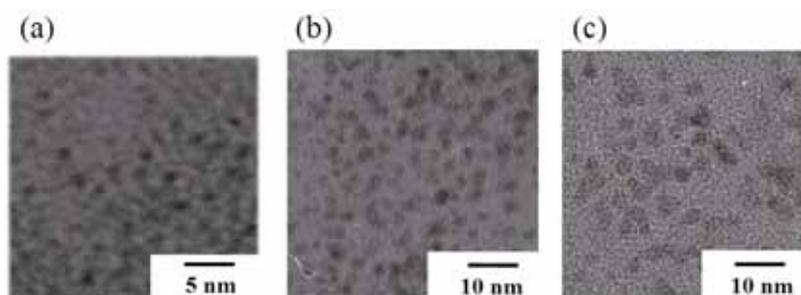


Fig.2-5 Plane-view TEM images of Pt / PAN thin films after the carbonization treatment at (a) 400 °C, (b) 600 °C, and (c) 800 °C.

Table 2-2. Mean particle size and Standard deviation of Pt / PAN thin films after carbonization treatment at various temperature.

Heat treatment Temperature /°C	Mean particle size/nm	Standard deviation/nm
400	1.39	0.20
600	2.49	0.42
800	3.21	0.67

衝突しても、マトリクス分子の吸着による保護効果のため粒子の凝集は抑制される。一方、相互作用が弱い場合、マトリクスによる保護効果は小さく、加熱処理に伴うマトリクス内部での粒子拡散の際に、凝集による粒径の増大が誘発される<sup>31)</sup>。用いたマトリクスの PAN には側鎖のニトリル基に N 原子が含まれており、Pt 微粒子表面と強く相互作用している事が考えられる。このことは、本研究において加熱処理に伴う微粒子の顕著な凝集体が形成せず、マトリクス内部で安定化されているという結果を支持している。600 にて加熱処理を施した試料の断面 TEM 写真及び高分解能 TEM 写真を Fig.2-6 に示した。断面観察より Pt 微粒子がマトリクスの最深部まで均一に分散していることが明らかとなった。また高分解能 TEM 観察より結晶格子が観察され、この格子間隔が Pt の(111)面(2.26)に一致したことから、この微粒子が Pt であることが確認された。

この試料に関する XPS スペクトルにより Pt は金属状態であることが確認された。このことから PAN マトリクスに吸着させた Pt イオンが加熱処理を施すことにより起こる熱分解によって還元され、金属 Pt の状態で存在していることが考えられる。

PAN は蒸着時に熱エネルギーにより分子鎖の解離が起こりラジカルを生じる。生成したラ

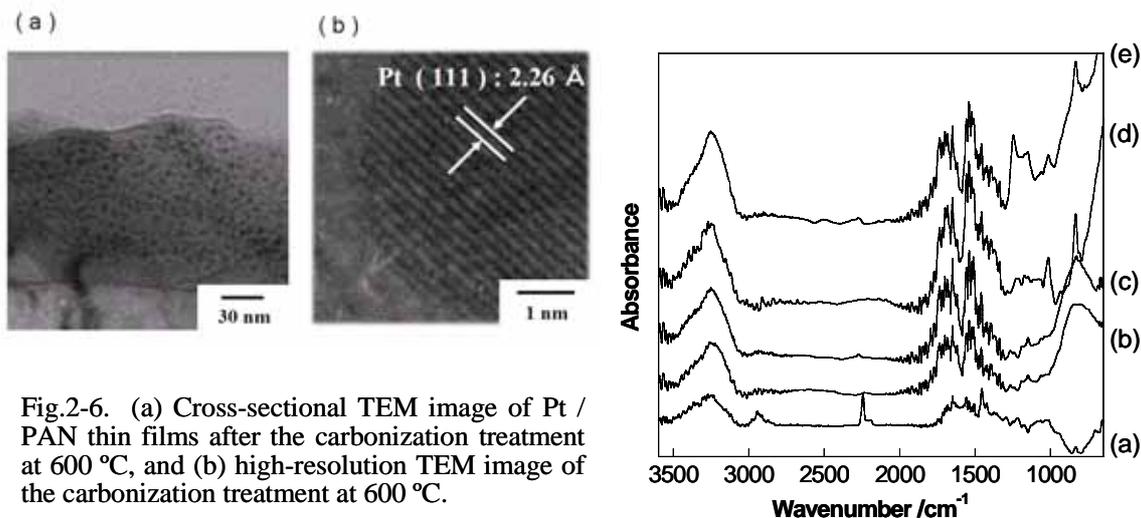
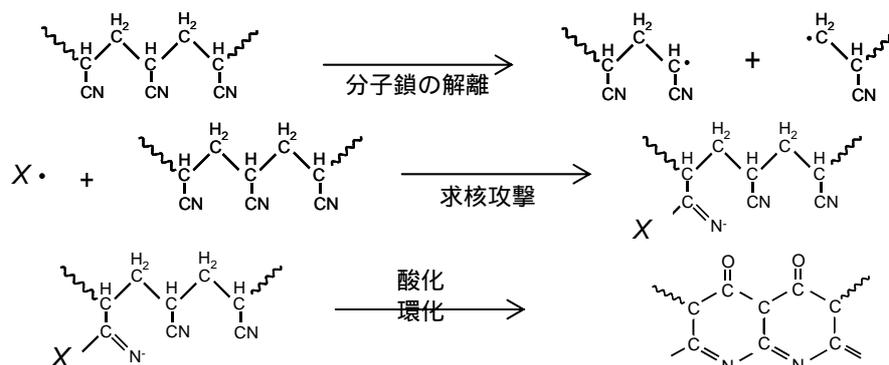


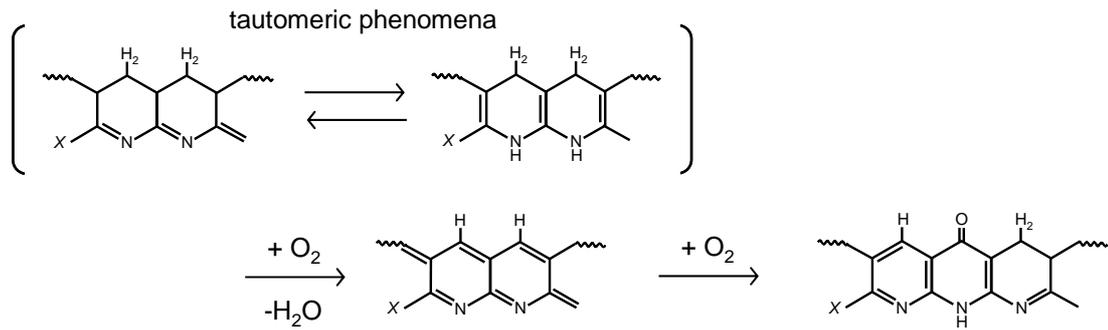
Fig.2-6. (a) Cross-sectional TEM image of Pt / PAN thin films after the carbonization treatment at 600 °C, and (b) high-resolution TEM image of the carbonization treatment at 600 °C.

Fig.2-7. IR absorption spectra of Pt/PAN sample (a) as-deposited, (b) stabilized at 230 °C, carbonized at (c) 400°C, (d) 600°C, and (e) 800°C.

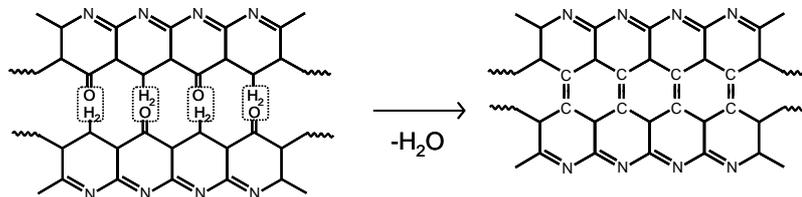
ジカルは下図のように PAN 分子のニトリル基(-CN)を求核攻撃し -C≡N から -C=N ラジカルを生じることにより環化し、ladder polymer 化する<sup>32-34</sup>。



この PAN の熱分解過程に与える金属の影響およびその間の相互作用について検討するため、Fig.2-7 に蒸着直後の試料、230 °C にて加熱処理を施した試料及び Pt イオン吸着後 400 °C から 800 °C の各温度にて加熱処理を施した試料について行った IR 測定の結果を示した。PAN の安定化のための 230 °C での加熱処理を施すことにより、PAN のニトリル基に帰属される 2245 cm<sup>-1</sup> のピーク及び 2900 cm<sup>-1</sup> を中心とした C-H 結合に関する情報が含まれているピークが消失した。1630 cm<sup>-1</sup>、1580 cm<sup>-1</sup> 付近に出現した強いピークはそれぞれ -(C=C)<sub>x</sub>-あるいは -(C=N)<sub>x</sub>-共役系、-NH<sub>2</sub> に帰属される。また 3300 cm<sup>-1</sup> 付近のブロードなピークは C=N-H の N-H に帰属される。これらの結果から 230 °C になるとニトリル基が共役系に変化することにより 1630 cm<sup>-1</sup>、1580 cm<sup>-1</sup> にピークの強度の増大が見られ、ほぼ完全に -C≡N から -(C=N)<sub>x</sub>-に変化していると考えられる。また加熱温度の上昇に伴い、共役系及びイミンに帰属されるピーク強度の増大が見られた。PAN は空気雰囲気下での 180 °C 以上の加熱処理により C≡N 結合が C=N 結合へと変化し、ladder polymer を形成することが知られている。本研究で得られた結果及び Sivy<sup>35)</sup> や Kakida ら<sup>36)</sup> によって提唱されている機構を参照すると次図の構造変化が起こっていると考えられる。



環化が進むにつれて ladder polymer は互変異体として存在することになる。酸素による脱水素化が起こった結果二重結合をより多くもつ環状化合物が形成され、酸素はラダーポリマー内に C=O の形で導入される。-(C=O)<sub>x</sub>-は 1700 cm<sup>-1</sup> 付近のショルダーとして現れる。炭素化処理の初期段階 (300 ~ 500 °C) では近接した ladder polymer 間での縮合反応による架橋のため脱水が起こり、次のように反応が進行する<sup>36)</sup>。



これらの変化から、空気雰囲気下での安定化処理が、PAN マトリクスのグラファイト化に対して重要な役割を果たしていることが示唆された。Pt などの各種金属はアモルファスカーボンのグラファイト化に対して触媒効果を有することが報告されており<sup>25-30)</sup>、本研究においても PAN 単体の場合と比較して、Pt 微粒子が PAN のグラファイト化に有効な触媒効果を発現することが期待される。そこで蒸着直後の試料及び、さらに Pt イオンを吸着した後 400 °C から 800 °C の各温度で加熱処理を施した試料について薄膜中の炭素ネットワークに関する Raman スペクトルを Fig.2-8 に示した。加熱処理、及び加熱処理温度の増加に伴い、1350 cm<sup>-1</sup> と 1580 cm<sup>-1</sup> 付近に 2 つのバンドが見られた。一般に 1580 cm<sup>-1</sup> のバンドは炭素のグラファイト構造に起因することが知られており、単結晶グラファイトにおいてはこのバンドだけが現れる (G-band)。また 1350 cm<sup>-1</sup> 付近に見られるバンドは G-band に対して D-band と呼ばれており、膜中の無秩序な構造の部分、あるいは非常に小さな sp<sup>2</sup> ネットワークに起因して現れると考えられる<sup>37-41)</sup>。

今回の試料においては、低温での加熱処理を施した段階で明確な G-、D-band が観察された。Pt のグラファイト化に対する触媒効果について検討するため、先程の試料及び Pt イオンを吸着せずに同様の加熱処理を施した試料において、各加熱温度に対する I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> 比を Fig.2-9 に示した。何れの系においても加熱温度の増加に伴い強度比が増加することが明らかとなった。また、I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> ratio の増加の割合が PAN 単体の場合に比べて Pt/PAN 系では大きくなっていることから、Pt 微粒子の存在が PAN のグラファイト化に大きな役割を果たしていることが示唆された。アモルファス炭素においては、D-band の成長は 2 nm 以下の sp<sup>2</sup> ネットワークの発達を示し<sup>41)</sup>、I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>

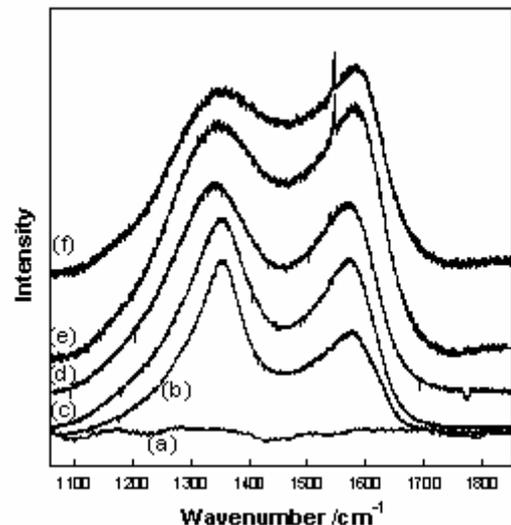


Fig.2-8. Raman spectra of Pt/PAN thin films (a) before and after carbonization treatment at (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C and (f) 800 °C.

ratio はグラファイトの結晶子サイズが 2 nm 以上に成長するにつれ、増加することがこれまでで報告されている<sup>17)</sup>。以上のことから今回の試料においては、200 °C から 400 °C の比較的低温での加熱処理を施すことにより局所的な  $sp^2$  炭素が形成し、その後 500 °C 以上で熱処理温度の増加に伴い、 $sp^2$  ネットワークの発達が起こっていると考えられる。

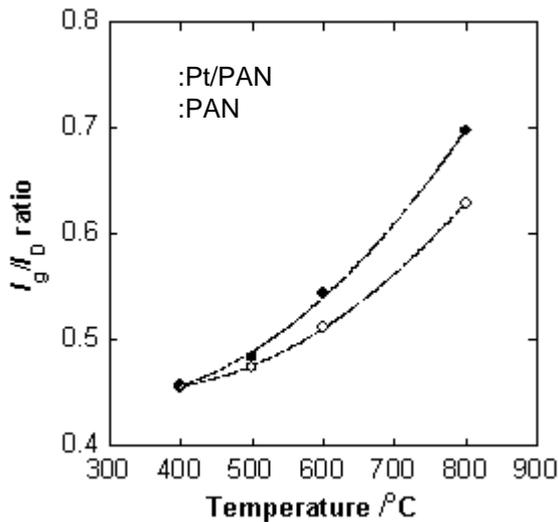


Fig.2-9. Integrated intensity ratio of G to D bands as a function of carbonization temperature.

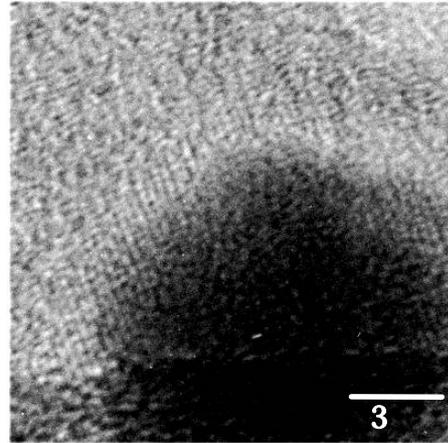


Fig.2-10. High-resolution TEM image of Pt / PAN composite film after the carbonization treatment at 600 °C .

Fig.2-10 に 800 °C で加熱処理を施した試料の高分解能 TEM 写真を示した。この観察より Pt 微粒子の表面付近に Pt とは異なる格子間隔を有する結晶格子が観察され、この格子間隔がグラファイトの (002) 面(3.35Å)に一致することが確認された。このことから PAN 分子のグラファイトへの構造変化が金属微粒子の触媒効果によって促進されることが示唆され、このことは Raman 測定の結果とも一致している。

炭素マトリクスへの金属イオンの吸着は、主に静電的相互作用による引力と斥力に左右され、それに加えて van der Waals 力のような非特異的な相互作用が吸着プロセスに関わっていると考えられる<sup>42, 43)</sup>。静電的相互作用は主に浸漬後の炭素マトリクスで生じる表面電荷と水溶液中のイオンによって生じる。これらの相互作用は、水溶液の pH や吸着させる金属の性質およびイオン強度など様々なファクターによって決まる。とりわけ表面に N 官能基をもつマトリクスは遷移金属の吸着量が著しく多いことが知られている<sup>42)</sup>。これは炭素マトリクス上のピリジン環やピロール基のような N 官能基が遷移金属イオン種に対する吸着サイトとして働くためと考えられている。今回の試料においては、230 の加熱処理を施すことにより PAN マトリクスがピリジン環あるいはアクリドン環を有する構造へと変化していることが示唆される<sup>36)</sup>。これらの官能基が Pt イオンの吸着サイトの役割を果たすことにより Pt イオンが炭素マトリクスへと吸着したと考えられる。

以上の結果により、本手法を用いることにより、Pt 微粒子の分散した炭素薄膜の合成が可能であることが明らかとなった。さらに PAN マトリクス内部に分散した Pt 微粒子が、PAN マトリクスのグラファイト化に対して大きな影響を及ぼすことが示唆された。

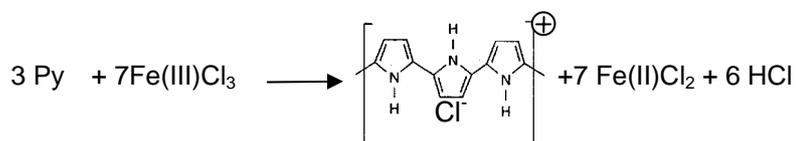
### 3. 1 段階反応による Pt 導電性ポリピロールコンポジットの調製法

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、その環境適合性、高いエネルギー効率から、電気自動車用のクリーンな駆動電源や携帯機器用電源ばかりでなく、電気と熱を同時利用(コジェネレーション)する定置用途に向けても活発に研究が進められている。しかし現状の PEFC 開発状況において、いくつかの克服すべき技術課題がある。触媒層に関して言えば、コスト削減のために、白金電極触媒の必要量をいかにして低減するか、また、燃料に改質ガス

を使用した場合のガス中の CO による電極触媒の被毒を防ぐことである。近年、これらの触媒層の問題点を解決する手段として、触媒微粒子を導電性高分子マトリックス中に分散させた複合体触媒系の合成が提案されている。燃料電池の電極反応はいわゆる 3 相界面(電解質 - 電極触媒 - 反応ガス)で起こるが、PEFC では電解質が固体であるために、反応場が電極と膜との接触界面に限定され、白金の利用率が低下する。そこで、導電性高分子中に触媒微粒子を分散し、反応場を三次元化することで触媒利用効率が向上し触媒量の低減が期待できる。また、保護ポリマーによる耐 CO 被毒も可能である。

近年、最近の研究において、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子中に貴金属微粒子を分散させた複合体触媒がメタノール酸化に対して、バルク金属電極と比べて高い触媒活性を示すことが報告されている<sup>44-47)</sup>。しかし、これらの報告された研究のほとんどにおいて、複合体は電気化学的に合成されている。これは、あらかじめ電解重合した高分子に金属イオンを電解析出する方法であり、合成プロセスが煩雑であることや、また、生成物の大きさが電極面積に限られること、ナノオーダーの金属微粒子の合成が困難であることなどの問題点がある。

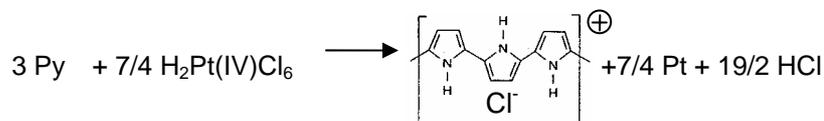
一方、代表的な導電性高分子であるポリピロールの合成は化学酸化重合により合成される。この場合、塩化鉄(FeCl<sub>3</sub>)を酸化剤(開始剤)として行われ、反応式は以下ようになる。



すなわち、鉄イオンが 3 価から 2 価に変化する際に、ピロールモノマー(Py)は一個の電子を引き抜かれラジカル状態になり、互いに結合する。ピロールトリマー当たり 6 個の電子を引き抜いて、かつ Cl<sup>-</sup>イオンが付随した状態が理想的な酸化状態とされている<sup>48)</sup>。一方、Selvan らは導電性高分子/金属ナノ粒子の新規な合成法を報告した。彼らはポリピロールの重合に酸化剤を用いた、いわゆる化学酸化重合を行い、かつ、酸化剤に塩化金酸を用いることにより、ピロールの重合と Au イオンの還元を同時に起こすことで、ポリピロール/Au ナノ粒子の複合体が合成された。

そこで本研究では、Pt ナノ粒子とポリピロール複合体の合成について試みた。ポリピロール中に数ナノオーダーの Pt ナノ粒子が均一に分散しているのを TEM により確認できた。また、仕込み段階における、Pt イオンとモノマー比の変化により得られる複合体の構造変化におよぼす影響について評価を行った。

白金(Pt)/ポリピロール(PPy)複合体に合成において、Pt イオン濃度を一定とし、Py モノマーの添加量を変化させて、 $R = [\text{Pt}]/[\text{Py}] = 0.1, 0.3, 0.6, 1.5$  となるように調整した。化学量論的な濃度比となる  $R=0.6$  の場合の合成例を以下に述べる。反応式は以下の通りである。



H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 217.0 mg (0.42 mmol)を 25ml の水に溶解させた水溶液にピロールモノマー 50 μm (0.72mmol)を加えて室温にて 24 時間攪拌した。反応溶液は速やかに黄色から黒色に変化した。反応終了後、溶液中に分散している生成物を遠心分離(12000rpm, 10 分)によって分離し、蒸留水を用いて精製した。そして再び超音波によって蒸留水中に再分散し、遠心分離を行った。この精製作業を上澄みが無色透明になるまで繰り返した。室温にて 24 時間真空乾燥したものを試料とした。

試料の形態観察を透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JEM-2010)を用い、加速電圧 200 kV で行った。赤外吸収スペクトルについては日本分光社製 FT/IR 615R を用いて測定した。XPS 測定は島津製作所製 ESCA-3400 を用いて行った。試料はカーボン粘着テープを用いて

試料台上に固定し、C 1s の結合エネルギーを 284.6 eV とし、スペクトルの補正を行った。また、試料の元素分析を SEM-EDS (JSM-5610LVS) を用いて行った。試料の白金含有量については、ICP(ICP-AE;SPS 1500VR, Seiko Instruments Inc.)によって求めた。試料は 1 mg を秤量し、20 ml の王水に溶解させた。試料の電気伝導を四探針法を用いて測定した。試料は直径 10 mm のタブレットに加圧形成(150kg/cm<sup>2</sup>)した。電極間距離は 1.5 mm とした。

塩化白金酸水溶液にピロールモノマーを添加すると、数分後、反応溶液は次第に黄色から黒色へと変化した。試料はいずれも黒色固体粉末として得られた。得られた粉末の TEM 像を Fig.2-11 に示す。一次粒子径が 50nm から数百 nm のポリピロールが集合体となって合成されていることが確認された。高分解能 TEM 観察の結果よりポリピロール中に約 2nm のナノ粒子が均一に分散していることが確認された(Fig.2-11(c))。格子面間隔を求めると ca.2.3Å (Fig.2-11(d))であり、これは Pt(111)の面間隔に一致する。これよりポリピロール中に析出したナノ粒子が白金であることが示唆された。一般に、ポリピロールの化学酸化重合におい

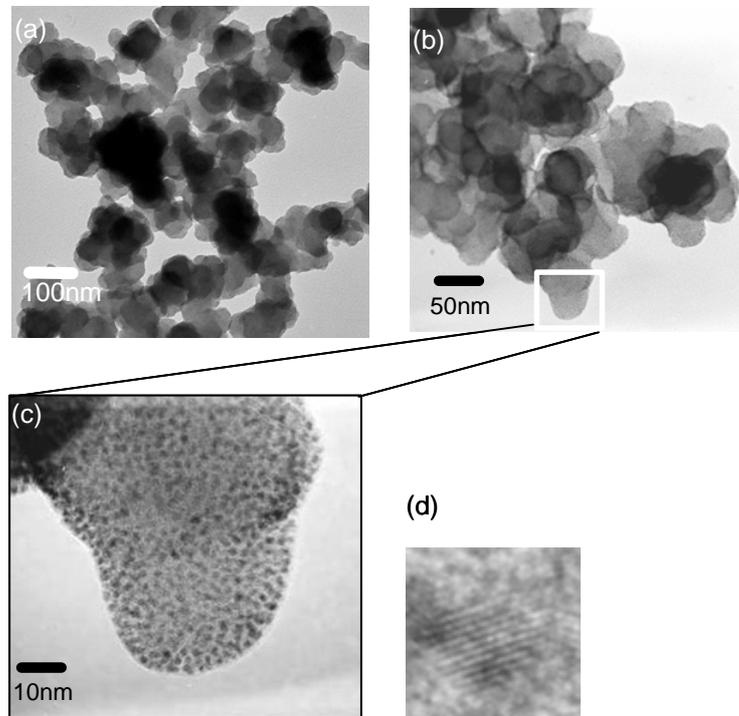


Fig.2-11 HR-TEM images of Pt/PPy composites for R=0.6. (a) and (b) show the morphology of the PPy phase; (c) Pt supported by PPy, and (d) lattice fringe of supported Pt particle.

て、酸化剤濃度とモノマー濃度の関係は合成されるポリマーの構造および物性に対して大きく影響を及ぼすことが知られている<sup>49)</sup>。ここで、仕込み段階における Pt イオンとモノマーの濃度比が及ぼす複合体の構造の変化を検討した。赤外吸収スペクトルの結果を Fig.2-12 に示す。全てのスペクトルにおいて、1210cm<sup>-1</sup> および 930cm<sup>-1</sup> にポリピロールの bipolaron band に起因するバンドが確認できた。これよりポリピロールの重合はすべての混合比において形成されていることが明らかとなった。XPS 測定における Pt 4f<sub>7/2</sub> および、4f<sub>5/2</sub> の結合エネルギーはそれぞれ 71.8、75.09 eV であったことから、白金の価数は 0 価の金属状態であることが明らかとなった。以上のことから、TEM により観察されたナノ粒子の組成は白金であることが確認でき、塩化白金酸を酸化剤として用いたポリピロールの重合が可能であることが明らかとなった。ポリピロール粒子の TEM 観察の結果より得られ

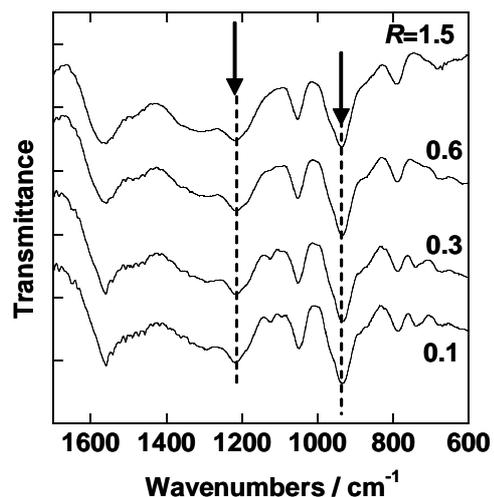


Fig.2-12. FT-IR spectra of Pt/PPy composite at the various ratios; R = 0.1-1.5. Bipolaron bands are given by arrows at 1210 cm<sup>-1</sup> and 930 cm<sup>-1</sup>.

た粒径分布を Fig.2-13 に示した。化学量論比  $R=0.6$  において一番大きく  $2.14\text{nm}$  であり、Pt 比の減少に伴ってそのサイズは  $R=0.3$  の時、 $1.68\text{nm}$ 、 $R=0.1$  の時、 $1.27\text{nm}$  と減少した。なお、 $R=1.5$  の場合は明確な Pt ナノ粒子を確認することはできなかった。同様に SEM-EDS のマッピング結果より(Fig.2-10,2-11)Pt ナノ粒子は均一にポリピロール中に分散していることが確認できる。 $R=1.5$  の場合、Pt 元素が均一に分散していることから、Pt 粒子は原子レベルに近い極めて小さな粒子サイズを有しており、そのため、TEM 観察において明確な Pt ナノ粒子を確認できなかったものと思われる。ICP から得られた白金含有量を Fig.2-14 に示した。 $R=0.6$  において最大であり、Pt イオン比の減少および増加に伴って白金含有量は減少した。白金含有量は  $R=1.5$  の時最小であり、このことは TEM 観察における Pt ナノ粒子の粒子サイズの変化とよい一致を示した。しかしながら、得られた Pt ナノ粒子の粒子サイズは非常に小さく、かつ単分散であり、ポリピロール中に均一に分散していることが明らかとなった。このことは金属ナノ粒子合成において非常に興味深い結果であると考えられる。

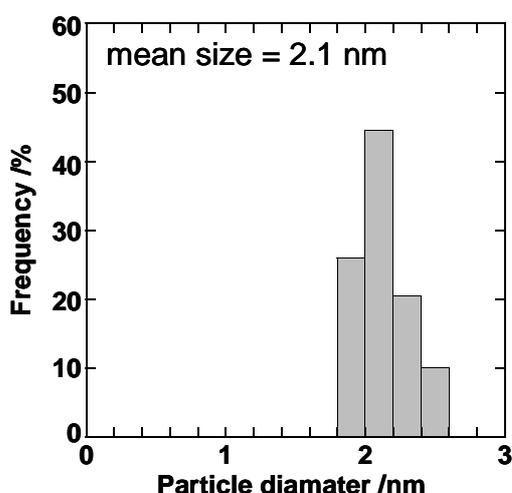


Fig.2-13. Size distribution of Pt particles dispersed in Pt/PPy composite at the various ratios;  $R = 0.6$ .

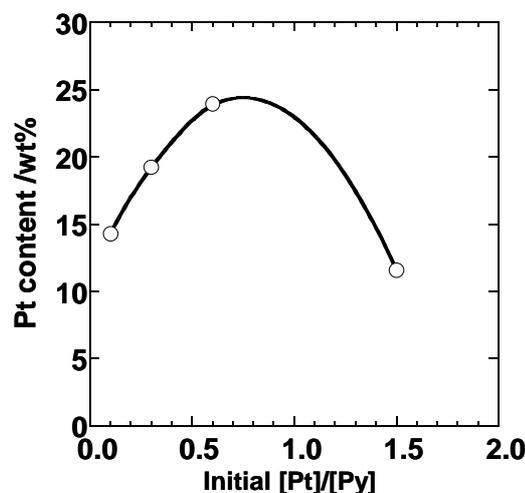


Fig.2-14. Variation of Pt content with the initial platinum/ pyrrole ratio in the solution.

次に合成した複合体の電気伝導度を四探針法を用いて測定した結果を Fig.2-15 に示した。今回合成した、複合体の伝導度は最も高い  $R=1.5$  のもので  $7.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  であり、この値は白金比の低下に伴って、著しく低下した。一般に導電性高分子の電子伝導経路は分子鎖内伝導 分子鎖間伝導 粒子間伝導であると言われており、重合度の比較的低い  $R=0.3, 0.1$  においては が支配的となり著しい伝導度の低下をもたらしたと考えられる。種々のドーピングおよび、重合条件の改良によって伝導度の向上が期待できる。

#### 4. Pt/ポリピロールコンポジットの電気化学的挙動

導電性を有する担体上に Pt 微粒子を分散させた複合体を三次元的に構築することにより電極単位面積当たりの Pt 触媒量の増加、つま

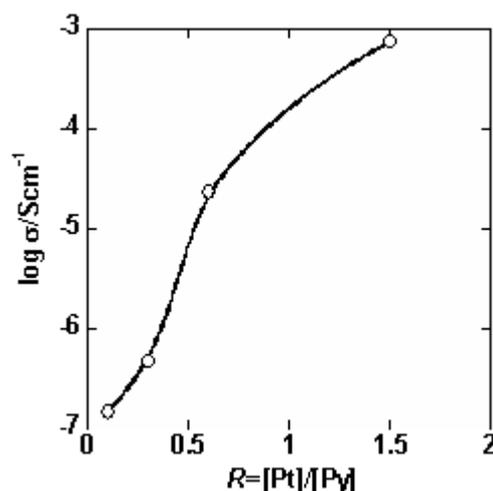


Fig.2-15. Variation of electrical conductivity of Pt/PPy composite with  $R$  at  $30^\circ\text{C}$ .

りは得られる電流密度の大幅な上昇が期待される<sup>50)</sup>。本研究では Pt 微粒子と導電性高分子であるポリピロール(PPy)の複合体調製法の最適化を試み、Pt 微粒子成長プロセス、酸素還元触媒としての最適条件についての検討を行った。触媒活性の評価には、得られた試料 50 mg を 5 % Nafion<sup>®</sup> 溶液 1 g と混合、超音波処理後、混合溶液 20  $\mu$ l を 1 cm<sup>2</sup> のグラッシーカーボン電極上に塗布、乾燥させたものを作用極として用い、0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でのサイクリックボルタンメトリおよびクロノアンペロメトリ測定を行った。

Fig.2-16 には TEM 観察による Pt/PPy 複合体中の Pt 微粒子の平均粒径及び標準偏差の推移をプロットしたものを示した。反応開始後 30 分の試料で初めて Pt 微粒子が確認され(0.85 nm)、約 2 時間で Pt 微粒子の成長はほぼ完了し、その後はほぼ一定の値をとることが明らかとなった。また、標準偏差はいずれの反応時間においても約 13 % であり、非常に単分散な微粒子が得られたことを見出した。Fig.2-17 にはそれぞれの試料における FT-IR 測定の結果を示した。反応終了後、925 および 1210 cm<sup>-1</sup> 付近にそれぞれ PPy のバイポーラロンバンドに帰属される吸収帯が確認された。これは得られた PPy がドープ状態で形成されていることを示しているが、この吸収量はドーパントの量とともに増大していくことが知られている。ペルオキシ二硫酸アンモニウムを酸化剤として作製した Pt 微粒子を内包しない PPy に比べて Pt/PPy の吸収量が大きいのは、ドーパントである Pt 微粒子が PPy 内に多く存在しているためであると考えられる。また、反応時間に関わらず Pt/PPy の吸収量がほぼ一定であるが、これは反応時間 5 分の試料においても 24 時間の試料と同様に多くの Pt が PPy 中に含有されていることを示している。これらの結果は ICP 測定の結果と一致しており、XPS 測定の結果から Pt は全て 0 価の金属状態で存在していることから、反応時間が 30 分未満の試料においても PPy 内部には TEM 観察では確認できないようなサイズのクラスターもしくは原子状態の Pt が存在していると考えられる。

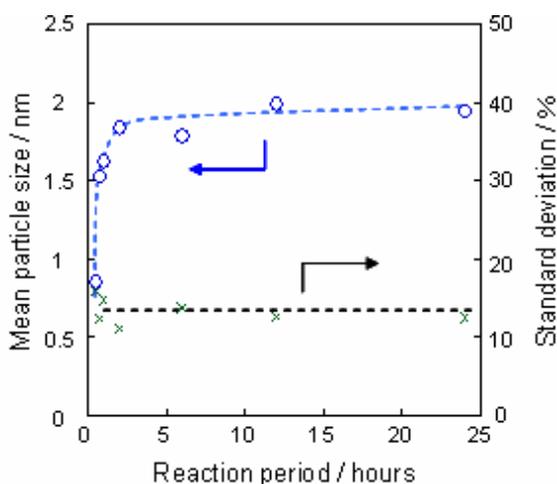


Fig.2-16 Variations of mean size and the standard deviation of Pt nanoparticles of Pt/PPy composites with reaction period.

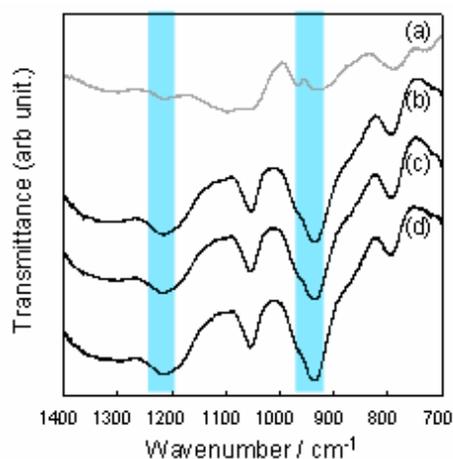


Fig.2-17. FT-IR spectra of (a) PPy and Pt/PPy, (b) 5min, (c) 1h and (d) 24h.

次に、反応時間を変化させた場合の Pt/PPy による酸素還元触媒活性について検討を行うため、O<sub>2</sub> フロー後の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でのサイクリックボルタンメトリ測定の結果を Fig.2-18 に示した。0 V 付近に見られる還元ピークは O<sub>2</sub> 還元反応に基づくもので、反応時間 1 時間の試料で最大値を示し、それ以上の反応時間の試料では次第に減少していくという結果が得られた。これは、反応時間に伴い触媒としての Pt 微粒子が減少していることを示唆している。即ち、反応時間が 2 時間以上においては Pt/PPy 表面で PPy 成長が有利になり、表面付近に存在していた Pt 微粒子が酸素還元反応に寄与できなくなったと推察される。Fig.2-19 には反応時間 1 時間の試料における、N<sub>2</sub> もしくは O<sub>2</sub> フロー中でのクロノアンペロメトリ測定の結果を示した。N<sub>2</sub> フロー中では反応開始後すぐに電流が流れなくなるのに対し、O<sub>2</sub> フロー中では長時間に渡って一定の値(-0.68 V)をとることが分かった。これは Pt/PPy が酸素還

元触媒として非常に安定であることを示しており、作製した Pt/PPy は DMFC カソード電極触媒として有効であるということが確認された。以上、ピロールモノマーの酸化剤として  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  を用いることにより、ワンステップによる Pt/PPy 複合体の合成に成功した。また、Pt 微粒子の存在状態は反応時間を変化させることにより制御することが可能である。さらに、反応時間が 1 時間の試料について、安定に酸素還元触媒活性を示した。

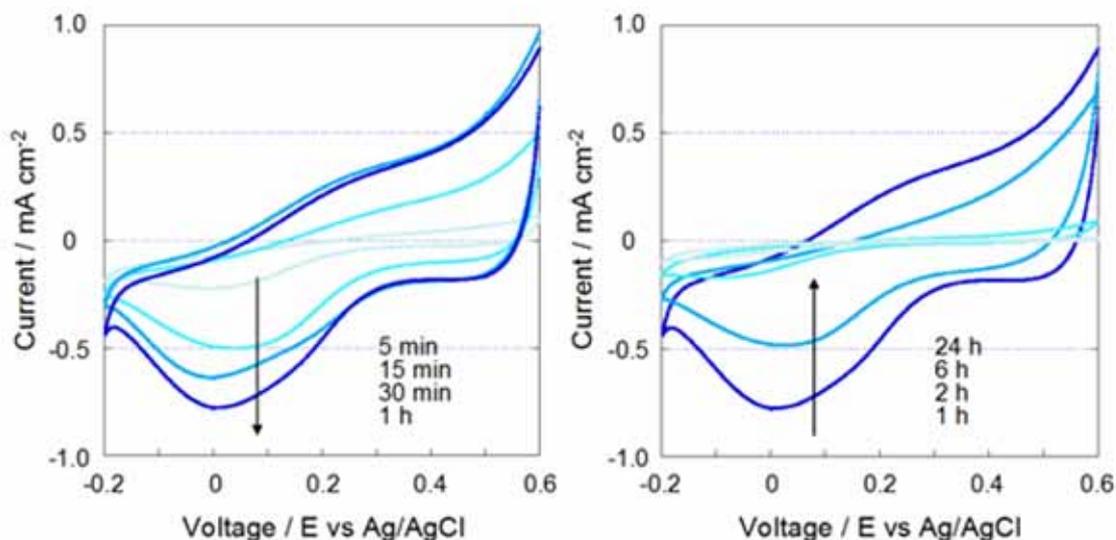


Fig 2-18 Variations of cyclic voltammograms of oxygen reduction in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by Pt/PPy; (a) 5min-1h and (b) 1-24h.

### (3)研究成果の今後期待される効果

現在、電極触媒として用いられている各種金属触媒は含浸法やスパッタ法により単体に対する物理的な相互作用によって固定されており、そのため、反応途上において、凝集や失活が進行するなど、燃料電池の耐久性に直接影響を与える様々な課題が見られるにも関わらず、担体と触媒とは別個の相を物理的に接合するのみに終始してきた。本研究においては、触媒担体を 3 次元的に展開される金属分散媒として着目し、その分散媒中への金属分散現象を利用することにより、金属ナノ粒子 - 担体間に強い相互作用を付与し、金属ナノ粒子をより安定に分散させ、かつ高い酸素還元触媒活性を得ることが可能となった。以上の結果により、より高い比表面積を有する触媒を高次元に展開させることが期待される。

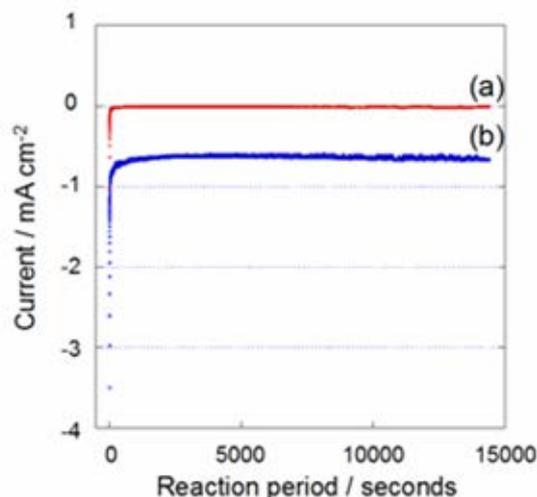


Fig 2-19 Chronoamperograms of Pt/PPy in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 2mV (vs. Ag/AgCl) under (a)  $\text{N}_2$  and (b)  $\text{O}_2$  bubbling.

### 参考文献

- 1) D.L. Boxall, G. A. Daluga, E. A. Kenik, W. D. King and C. M. Lukehart, *Chem. Mater.*, **13**, 891 (2001)
- 2) K. Amine, M. Mizuhata, K. Ogura and H. Takenaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 4451 (1995)

- 3) Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki and W. Sugimoto, *J. Elec. Soci.*, **147**, 4421 (2000)
- 4) K. Akamatsu and S. Deki, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1773 (1997).
- 5) H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, Jr., E.J. Cairns, *J. Phys., Chem.*, **98**, 617 (1994).
- 6) R. Ianniello, V.M. Schmidt, J.L. Rodriguez, E. Pastor, *J., Electroanal. Chem.*, **471**, 167(1999).
- 7) L.J. Wan, T. Moriyama, M. Ito, H. Uchida, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 58 (2002).
- 8) H. Igarashi, T. Fujino, Y.M. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 306 (2001).
- 9) N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 1179 (1998).
- 10) P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9673 (1999).
- 11) Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima, Y. Maeda, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 6028 (2000).
- 12) L. Gucci, L. Borko, Z. Schay, D. Bazin, F. Mizukami, *Catal. Today*, **65**, 51(2001).
- 13) D.K. Gallagher, F. Johnson, E.M. Kirkpatrick, J.H. Scott, S. Majetich, M.E. McHenry, *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4842(1996).
- 14) K.V.P.M. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov, *J. Mater. Chem.*, **8**, 769 (1998).
- 15) T.O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J.M. Broto, *J.Phys. Chem.*, **B104**, 695(2000).
- 16) J. Wiggins, E.E. Carpenter, C.J. O'Connor, *J. Appl. Phys.*, **87**, 5651(2000).
- 17) P. Buffat, J.P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**, 2287 (1976).
- 18) T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres, *Phys. Rev. B*, **42**, 8548(1990).
- 19) H. Okamoto, T.B. Massalski, Phase Diagrams of Binary Gold Alloys, ASM International, T.M. Metals Park, Ohio, 1987.
- 20) M. Kuhn, T.K. Sham, *Phys. Rev. B*, **49**, 1647(1994).
- 21) B.Y. Tsaur, S.S. Lau, J.W. Mayer, *Philos. Mag. B*, **44**, 95(1981).
- 22) S. Deki, H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, *Thin Solid Films*, **408**, 59 (2002).
- 23) T. H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 589 (1991)
- 24) T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani and S. Tsuge, *Macromolecules*, **23**, 2460 (1990)
- 25) A. Oya and H. Marsh, *J. Mate. Sci.*, **17**, 309 (1982)
- 26) R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-ekloff, *Surf. Sci.*, **197**, 402 (1988)
- 27) R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-ekloff, *Surf. Sci.*, **227**, 15 (1990)
- 28) R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-ekloff, *Surf. Sci.*, **289**, 247 (1993)
- 29) S. Tomita and M. Hilcita, *J, Appl. Phys.*, **88**, 5452 (2000).
- 30) T. Oku, T. Hirano and K. Suganuma, *J. Mater. Res.*, **14**, 4266 (1999)
- 31) K. Akamatsu, T. Kawamura, H. Nabika, S. Deki, T. Strunskus, and F. Faupel, *J. Mater. Chem*, **12**, 3610 (2002).
- 32) W. Watt, *Nature*, **222**, 265 (1969).
- 33) N. Grassie and R. McGuchan, *Europ. Polym. J.*, **7**, 1657 (1971).
- 34) D. Zhu, C. Xu, N. Nakura and M. Matsuo, *Carbon*, **40**, 363 (2002).
- 35) G. T. Sivy and M. M. Colemann, *Carbon*, **19**, 127 (1981).
- 36) H. Kakida and K. Tashiro, *Polym. J.*, **30**, 463 (1998).
- 37) H. Nakayama, K. Takatsuji, S. Moriwaki, K. Murakami, K. Mizuguchi and M. Nakamura, *Thin Solid Films*, **430**, 309 (2003).
- 38) Y. Wang, S. Serrano and J. J. Santiago, *Synth. Metals.*, **138**, 423 (2003).
- 39) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H.ishida and A. Ishitani, *J. Appl. Phys.*, **64**, 11 (1988).
- 40) F. Tionsta and J. Koenig, *J, Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
- 41) A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev.*, **B 61**, 145095 (2000).
- 42) Y. F. Jia, B. Xiao and K. M. Thomas, *Langmuir*, **18**, 470 (2002).
- 43) V. Lopez-Raman, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla and L. R. Radovic, *Carbon*, **41**, 2009 (2002).
- 44) D. J. Strike, N. F. De Roou, M. Koodelka-Hep, M. Ulmann, and J. Augustynski, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 922 (1992).
- 45) H. Yang, T. Lu, K. Xue, S. Sun, G. Lu, and S. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2302 (1997).
- 46) M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 124 (1998).

- 47) K. M. Kost, D. E. Bartak, B. Kazeem, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **60**, 2379(1988)
- 48) S. P. Armes, J. F. Miller, B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 410(1987).
- 49) Z. Qi. and P. G. Pickup., *Chem. Mater.*, **9**, 2934(1997).
- 50) M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 124, (1998).

### 3.3 アンダーポテンシャル析出法による触媒調製と高分子電解質中の三次元構造化 (桑畑グループ)

#### (1)研究内容及び成果

##### (1)-1 アンダーポテンシャル析出法による触媒調製

金、銀、銅などの金属板をアルカンチオール溶液に浸漬すると、チオール (R-SH) が金属 (M) に化学吸着して R-S-M の結合が形成される。そして、吸着チオールのアルキル基同士のファンデルワールス力によって、チオールが規則正しく、かつ高密度にパッキングした自己集合単分子膜 (SAM) が形成される。SAM は欠陥の少ない単分子膜として認知されているが、欠陥が皆無であるとは言い切れないことから、その評価法として SAM を形成させた金電極への異種金属のアンダーポテンシャル析出 (UPD) という実験を開始したことがナノレベルで制御した金属析出という技術の開発の発端となった。Fig.3-1 は、裸の金、プロパンチオール SAM (PT-SAM) を被覆した金、ならびにオクタンチオール (OT-SAM) を被覆した金電極を用いて、銀の UPD 挙動をサイクリックボルタンメトリーにより調べた結果である。SAM の欠陥部位のみに UPD 反応が起こるであろう

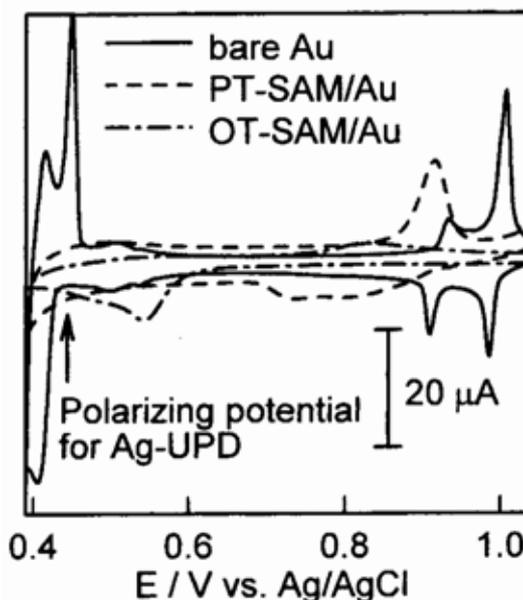


Fig.3-1 CV of Au, PT-SAM/Au, and OT-SAM/Au taken at  $20 \text{ mV s}^{-1}$  in  $1 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

という予測に反し、かなりの量の Ag が析出することがわかった。クーロンメトリー実験により Ag の被覆率は 0.8 以上にまで達することがわかった。

そこで、UPD 反応によって電極表面にどのような構造が形成されているかを知るため、OT-SAM で被覆した Au 電極に Ag UPD を行い、走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察した。Fig 3-2(a) は表面の STM 像であり、画像中にある X-Y の線に沿った断面プロフィールを Fig.3-2(b) に示している。Au 表面全体に白いアイランドが現れており、その高さは Ag 原子の直径である  $0.29 \text{ nm}$  に一致していることから、Ag の単原子層のアイランドが形成されていることが明らかとなった。Fig.3-2(a) 中に示した Au 表面である A 領域と、Ag 表面である B 領域の拡大図を Fig.3-2(c) に示している。両表面にオクタンチオールが吸着していることが確認され、整列している軸方向が両者では  $16^\circ$  の差異があることがわかった。Au(111) 表面に吸着したチオール分子は  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  の構造で配列することが良く知られている。いっぽう、Ag(111) 表面にはチオール分子は  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R10.9^\circ$  の配列で吸着する。もし、Au(111) 面に Ag が UPD によって最密充填である Ag(111) 構造で析出し、Au に吸着していたチオールが Ag 表面に移動したとすると、Au 面のチオールと Ag 面のチオールとの配列軸には  $30^\circ - 10.9^\circ = 19.1^\circ$  の差異が生じるはずである。STM 観測における画像のドリフトを考慮すれば、Fig.3-2(c) の結果は、OT-SAM-Ag(111)-Au(111) が形成されると考えるのが最も妥当であるといえる。

詳細な実験により、Ag 単原子層のアイランドは析出時間とともに大きさが増加すること、その増加速度は SAM のチオールアルキル基が長くなるにつれて低下すること、そして、Ag 単原子層アイランドを析出させた後に電解還元反応によって吸着したチオール分子を Au および Ag 単原子層表面の両方から完全に除去できることがわかった。すなわち、Fig.3-3 の手

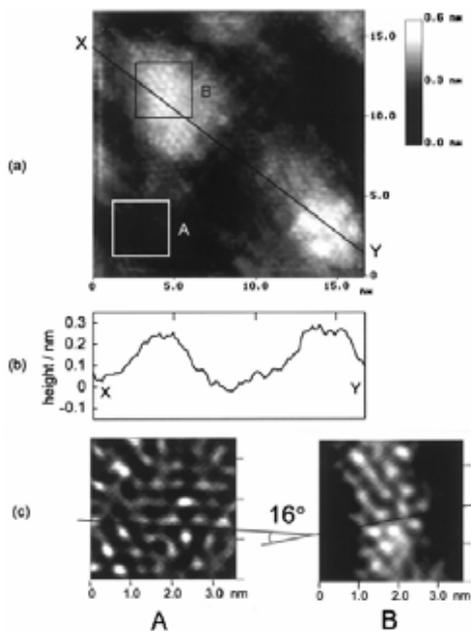


Fig.3-2 (a) STM image of the surface of OT-SAM/Au electrode after conducting Ag UPD for 3 min. The image was obtained with a bias voltage of 0.7 V and a 30 pA tip current. (b) Cross-sectional view of the STM images along the line X-Y shown in (a). (c) expanded images of the areas A and B in (a), which are for the Au substrate and the deposited Ag island, respectively.

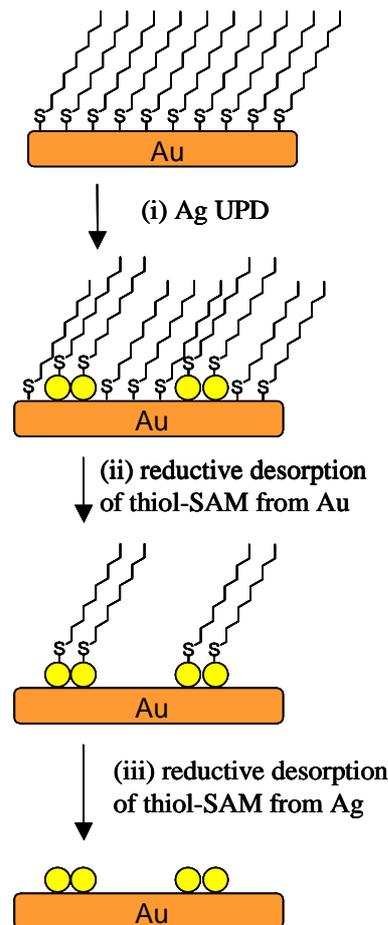


Fig.3-3 Reaction scheme representing Ag-UPD on the thiol-SAM/Au electrode.

順によって表面が完全に露出した Ag 単原子層アイランドを Au 表面に形成することができる。単原子層のアイランドであり、かつ数 nm のサイズで調整可能なので、世界最小の裸の Ag クラスタとして見ることも可能である。

アルカリ水溶液中において、Ag は酸素の 4 電子還元反応を行う触媒であり、Au は 2 電子還元反応を行うのである。そこで、Ag を析出させた電極を用いて 0.5 M KOH 中で酸素還元反応を調べた。Fig.3-4 は、-0.1 から -1.4 V vs. Ag/AgCl へ電極電位を走査させることで得られたボルタモグラムである。電極には種々の被覆率の Ag 単原子層を析出させたものを用いている。Au 電極（被覆率 0%）のボルタモグラムには、-0.38 V に  $O_2$  の 2 電子還元反応 ( $O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow HO_2^-$ ) に帰属される還元ピーク、ならびに -1.16 V に生成した  $HO_2^-$  を  $OH^-$  に還元 ( $HO_2^- + 2e^- + H^+ \rightarrow 2OH^-$ ) するピークが現れた。いっぽう、Ag の被覆率が大きくなるにつれて前者の還元ピークは増加し、後者のピークが減少することから、Ag アイランド上では通常の Ag 電極と同様に酸素の 4 電子還元反応が起きていると判断でき、Fig.3-4 の結果は 4 電子還元能が Ag の被覆率の増加とともに上昇していることを示している。しかし、その能力は必ずしも Ag の被覆率と

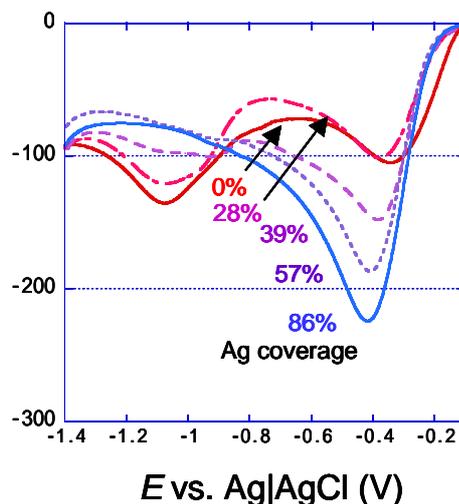


Fig.3-4 Linear sweep voltammograms of Ag-deposited Au electrodes having different coverage taken at  $20 \text{ mV s}^{-1}$  in  $O_2$ -saturated 0.5 M KOH solution.

比例関係では無く、例えば被覆率が 28%の電極でもほとんど 4 電子還元能を示さない。そこでこの反応を回転ディスク電極によって解析し、Ag の被覆率と Ag 単原子層アイランドの 4 電子還元能との関係を調べた。Fig.3-5 に示すように、被覆率が 30 %以下の電極は 2 電子反応によって酸素還元を進行させ、4 電子還元能が全く無いのに対し、それより被覆率の増加とともに徐々に 4 電子還元能が増加することを示す結果となった。すなわち、Ag は金属原子が数百個程度まで集合しなければ 4 電子還元能を発現せず、また、完全な 4 電子還元能を示すためには数千個の原子が集合する必要があるということが本実験により初めて明らかとなった。

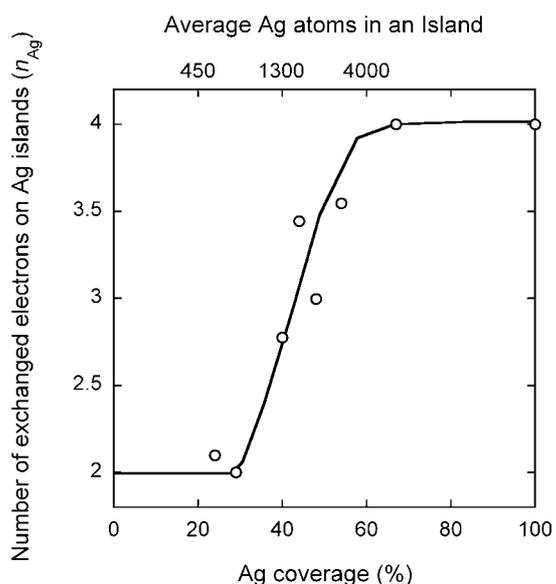


Fig.3-5 Number of exchanged electrons on Ag islands as a function of Ag coverage.

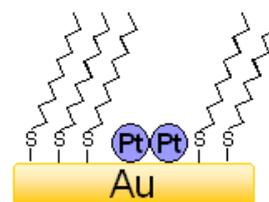
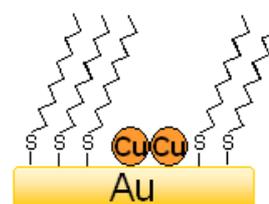
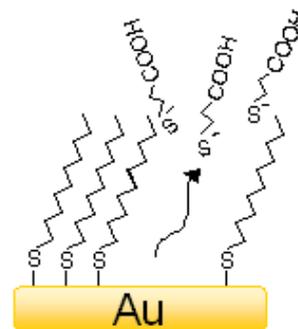
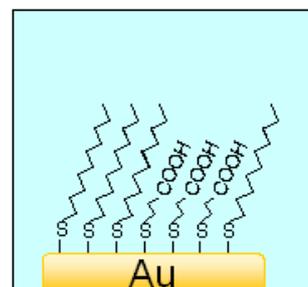


Fig.3-6 Reaction scheme for preparation of Pt monolayer islands.

UPD 反応で単原子層アイランドが調製可能な金属の種類は限定される。燃料電池の触媒としてより汎用性の高いPtの単原子アイランドを調製するためには、新たな方法が必要である。そして、Fig.3-6 に示す方法を開発した。

オクタンチオール(OT)とメルカプトプロピオン酸(MPA)の混合 SAM を形成し、Au 電極にある電位を印加すると MPA のみを脱離することができる。そして、OT と MPA の比を変えると、種々のサイズのナノホールを SAM 中に作ることができる。そこへ Cu の単原子層を UPD 反応によって析出させ、それを白金酸が存在する塩酸溶液に浸漬すると、Cu が還元剤として働くことによって Pt の単原子層が形成される。その後 OT を還元脱離することで裸の Pt 単原子層アイランドが析出した Au 電極を調製することができる。

Fig.3-7 は、種々の MPA/OT 比で調製した Pt アイランドである。MPA が多くなるにつれてアイランドは大きくなっており、MPA と OT の混合 SAM の形状が直接的に反映されている。そこで、Pt アイランドの平均直径と Pt の被覆率を、MPA/OT 比に対してプロットしたところ、Fig.3-8 に示す結果が得られた。被覆率は MPA/OT 比に対して直線的に増加し、アイランドの直径もほぼそれに沿って増加している。しかし、MPA/OT = 4 では、直径のパラッキ

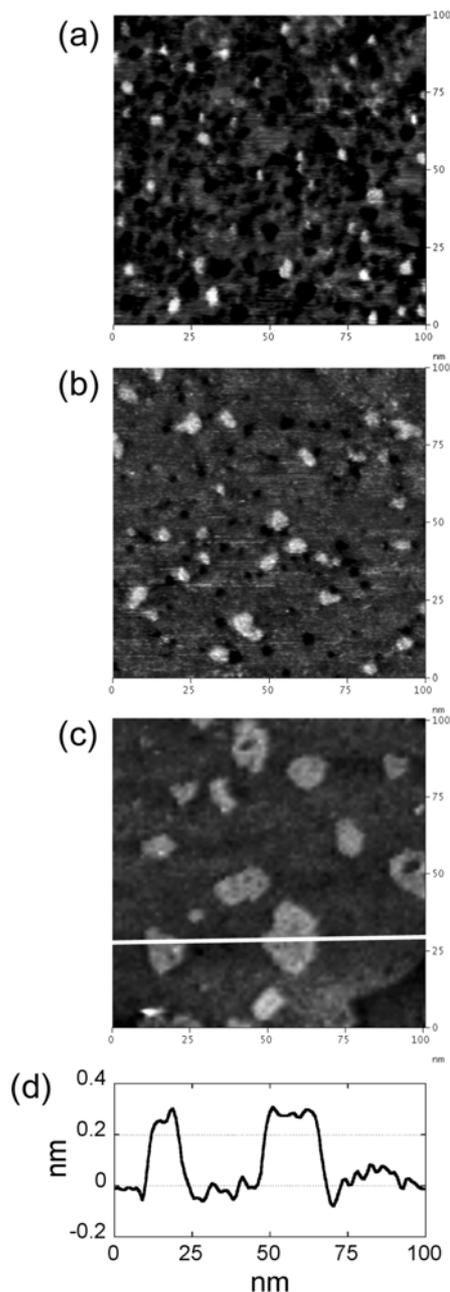


Fig.3-7 STM images ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) of Pt monolayer islands after desorption of thiols. Concentrations used for preparation of the electrodes were MPA/OT= (a) 2.0, (b) 2.5, and (c) 4.0. The images were obtained with a bias voltage of 0.2 V and a tip current of 1 nA in air. Cross-sectional profile (d) was taken along the white line.

の値とほぼ同じであり、同じ反応機構で酸素還元が進行していると言うことができる。

Pt アイランドのサイズが大きくなるにつれてプロットが正側にシフトする理由の一つは、Pt の有効面積 (つまり被覆率) が増加していることにある。Pt の活性を比較するためには、有効面積当りの電流密度を評価することが必要であり、その評価をするためのプロットを

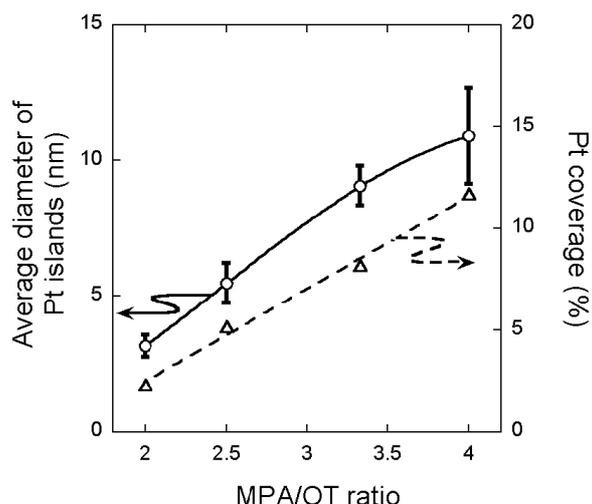


Fig.3-8 Plots of average diameter of Pt islands and Pt coverage on Au substrate as a function of MPA/OT ratio. Bars in the figure show size distributions of Pt islands in the electrode.

が急に大きくなっている。これは、接近しているアイランド同士がくっついて大きなアイランドが形成されることを示している。

Pt 電極 (pc-Pt)、単原子層の Pt (Pt-ML)、ならびに種々のサイズの Pt アイランドを析出した電極のサイクリックボルタモグラムを Fig.3-9 に示す。Pt の酸化物層の還元ピークがいずれの電極でも観測され、Pt アイランドのサイズが小さくなるにつれてネガティブシフトしている。これは、Pt アイランドが小さくなるにつれ、Pt 上の OH 層の非可逆性が高まっていることを示している。同様の結果は、カーボンに担持された白金粒子でも観測されている。

白金アイランドを析出させた電極を用いて、酸素還元反応を行った。定常測定を行った結果を Fig.3-10(A) に示す。Au 基体に対して、3 nm のサイズの白金アイランドであっても十分な酸素還元能を示している。そして、アイランドサイズが大きくなるにつれ、電流の立ち上がり電位は正側にシフトし、電流値も大きくなっている。Pt-ML は高い電極触媒能を示すが、pc-Pt よりも低い。これは、Pt-ML の場合、電極基体の Au の影響を受けていることを示唆している。

この還元電流を Tafel プロットに変換したものが Fig.3-10(B) である。いずれも直線領域が観測され、傾きは  $-110 \sim 95 \text{ mV dec}^{-1}$  である。これは pc-Pt

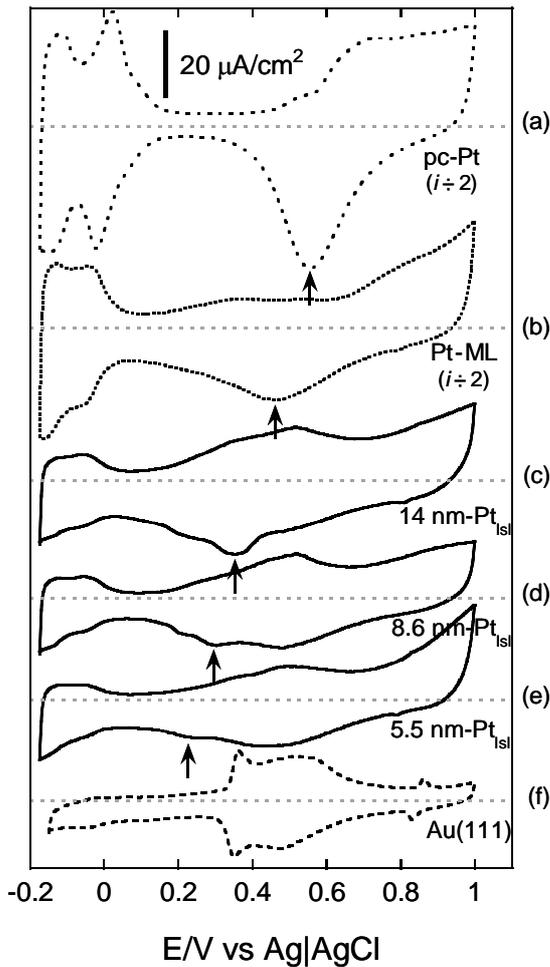


Fig.3-9 Cyclic Voltammetry curves for polycrystalline Pt (a); Pt ML (b); Pt islands of island sizes of 14 nm (c); 8.6 nm (d); 5.5 nm (e); and Au(111) (f) electrodes obtained in N<sub>2</sub>-sat 0.1 M sulfuric acid at a scan rate of 50 mV/s. Arrows in the figure indicate current peaks of surface oxide reduction.

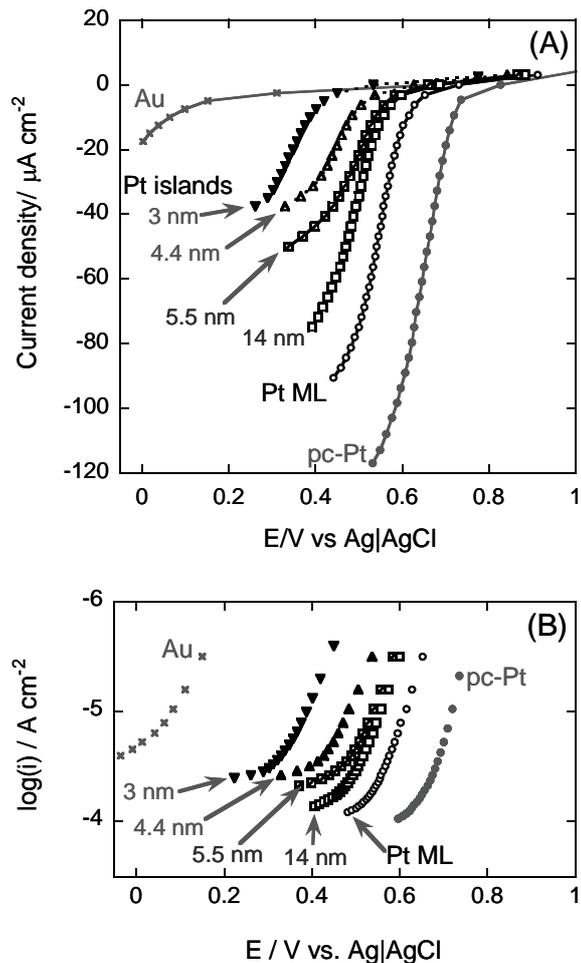


Fig.3-10 (A) Steady-state  $i$ - $E$  curves for oxygen reduction in O<sub>2</sub>-sat 0.1 M sulfuric acid at Au(111), polycrystalline Pt, Pt ML, and Pt islands with mean island size as denoted in the figure. (B) Tafel plots of (A).

Fig.3-11 に示す。Pt アイランド電極および Pt-ML 電極で得られたプロットは、お互いに近づき、Pt 活性がアイランドのサイズによって極端に変化するものではないことを示している。しかし、若干の変化があるので、それを比較するため、 $E = 0.55$  V における電流密度を Pt アイランドのサイズに対してプロットした結果を Fig.3-12 に示す。興味深いことに、アイランドの直径が 5 nm のものが最も活性が高く、それより大きくなると電流密度は低下して、Pt-ML で得られた値と同じになる。Au ナノ粒子による CO 酸化反応においてサイズ効果が顕著に現れるという春田らの報告は、金属の触媒反応にもサイズ効果があることを世界に知らしめた画期的な結果であるが、Pt による酸素還元反応にもそのような効果があることを Fig.3-12 のプロットは示唆している。

Fig.3-11 の結果でもうひとつ注目すべき結果が得られている。それぞれの Tafel プロットは、低電位側で酸素の拡散限界電流が現れている。その値は、アイランドのサイズが小さくなるにつれて大きくなっている。マイクロ電極、ナノ電極においては、電極表面に球面拡散層が形成する。それによる拡散限界電流は電極の半径に比例する。よって、電極の半径の二乗に比例することを前提で行う電流密度のプロットにおいてはサイズが小さい方が

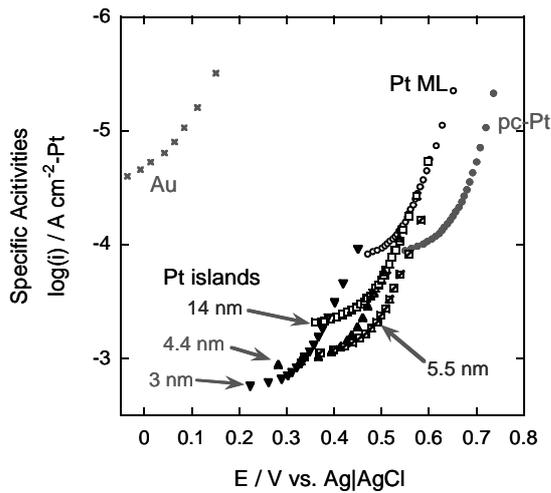


Fig.3-11 Tafel plots for Pt ML and Pt islands electrodes for oxygen reduction in sulfuric acid, where current density was evaluated using the real surface area of Pt.

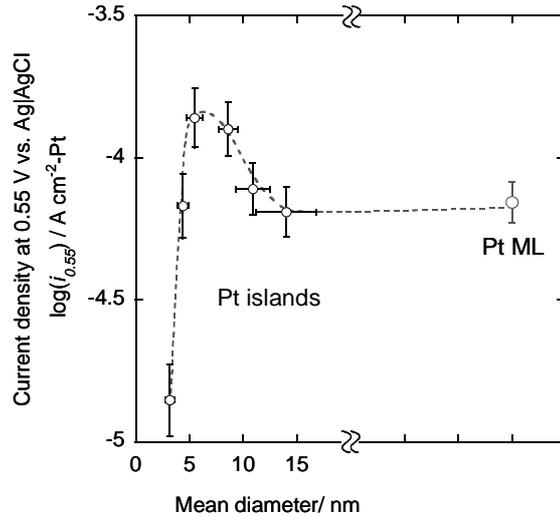


Fig.3-12 Specific catalytic current density at 0.55 V vs. Ag|AgCl in Figure 5 as a function of mean Pt island size. Distribution of the island sizes and deviation of catalytic currents are denoted as horizontal and vertical bars in the figure.

拡散限界電流は大きくなる。これを現象的に見れば、より小さい電極の方が広い面積をカバーすることになる。

(1)-2 高分子電解質中の三次元構造化

ポリピロールやポリアニリンなどの導電性高分子は半導体特性を有している。いっぽう、TiO<sub>2</sub>などの半導体の粉末材料が光感受性を有しており、光照射によって物質の酸化および還元反応を行うという半導体光触媒として機能することは良く知られている。これらの事実から、導電性高分子の半導体光触媒特性を利用して Fig.3-13 に示すように光照射によって高分子粉末表面に白金微粒子を析出させることを考えた。すなわち、光照射によって価電子帯の電子を伝導帯へ励起して、価電子帯から電子が抜けることで生じた正孔は適当な正孔補足剤によって消費し、励起電子で白金酸を還元するというものである。

導電性高分子は、その粉末をナフィオン溶液に分散させてガラス基板の上に塗布することで導電性高分子とナフィオン (50/50 wt% 比) の複合膜にした。それを、正孔補足剤であるアスコルビン酸と白金酸を溶解した塩酸水溶液につけて 500 W Xe ランプにより光照射を行った。そのような実験をポリピロールおよびポリアニ

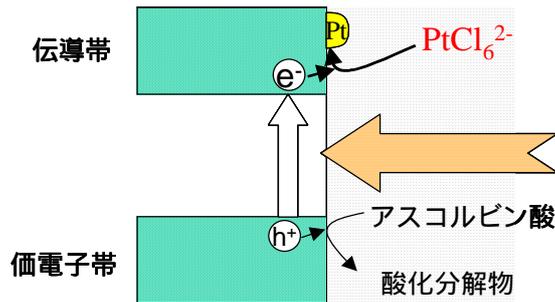


Fig.3-13 Photo-induced deposition of Pt on the conducting polymer.

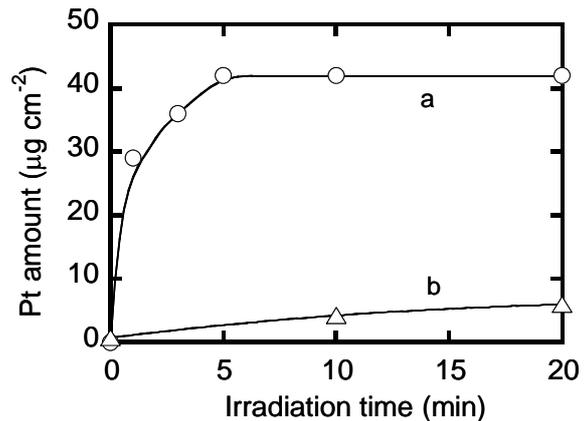


Fig.3-14 Plots of amounts of Pt deposited by irradiating PAn-Nafion (a) and PPy-Nafion (b) composite films in 1 M HCl solution containing 5 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 0.5 M ascorbic acid as a function of irradiation time.

リンを用いて行い、照射後の白金量を蛍光X線で分析した結果を Fig.3-14 に示す。照射時間が長くなるにつれて析出した白金量が増加する傾向が両高分子において見られたが、明らかにポリアニリンへの白金析出速度はポリピロールのそれより大きなものであった。導電性高分子を光触媒に用いた光反応に関する研究報告は若干数あるが、高分子の種類による反応性の差異の検討は行われたことがない。本研究より、少なくとも白金に光析出反応についてはポリピロールよりポリアニリンの方が光触媒としての性能が高いことがわかった。

ポリピロールおよびポリアニリンの複合膜をカーボン電極表面に調製した。その電極、ならびにそれへ白金の光析出を行った電極を用いて  $O_2$  を飽和させた  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行った結果を Fig.3-15 に示す。白金を析出させていない複合膜では酸素還元電流は観測されず、ポリアニリン複合膜ではポリアニリンの酸化還元反応に帰属される酸化および還元波が現れている。白金を光析出させた複合膜では酸素還元を示す電流が観測された。ポリアニリンの場合、還元電流の増加と同時にポリアニリンのレドックス反応の酸化波の大きな減少が見られた。これは、析出した白金上で酸素還元が起こる際にポリアニリン中の電子を用いていることを示唆している。すなわち、高分子の半導体特性を利用して白金の光析出を行い、酸素還元反応時には導電性高分子が集電体と白金との間の電子ネットワークとして機能していることが明らかとなった。

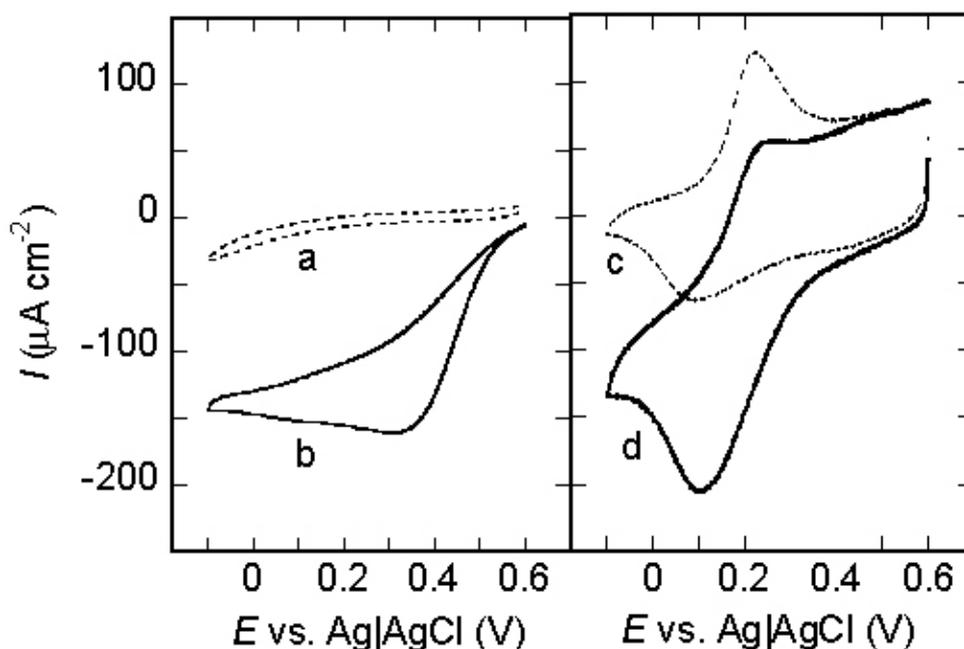


Fig.3-15 Cyclic voltammograms of PPy-Nafion|GC (a), Pt-PPy-Nafion|GC (b), PAn-Nafion|GC (c), and Pt-PAn-Nafion|GC (d) electrodes taken at  $10\text{ mV s}^{-1}$  in  $O_2$ -saturated  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Irradiation time for Pt deposition was 40 and 2 min for the cases of (b) and (d), respectively.

Fig.3-15 の場合、酸素の還元電流は両電極でほぼ同じ程度と見積もられるが、ポリアニリンは白金の光析出を 2 分間行ったものであるのに対し、ポリピロールは白金析出を 40 分間行ったものである。すなわち、光触媒の性能が劣るポリピロールでは、ポリアニリンと同等の酸素還元能を付与するのに白金の光析出時間がより長く必要であることを示唆している。このことを検討するため、酸素還元反応を回転ディスク電極によって調べ、拡散電流

で電極触媒能を比較した。Fig.3-16 は白金の析出を異なる光照射時間で行ったポリピロールとポリアニリンの複合膜で測定した回転ディスク電極の酸素還元 voltammogram である。Fig.3-14 の結果から予測されたように、光析出時間を長くするにつれて酸素の還元能は大きくなっている。また、ポリピロールに比べてポリアニリンの方が短時間で酸素還元能は高くなる。すなわち、電極の酸素還元能を決定する最大の因子は白金量であり、その析出をより速やかに行わせることができるポリアニリンの方が酸素極の触媒に用いるのに適した素材であることがわかった。

本研究により、導電性高分子の半導体特性を利用して導電性高分子とナフィオンとの複合膜上に白金の光析出が行えること。そして反応の際に導電性高分子は電子ネットワークとして機能することを複合膜を被覆したカーボン電極を用いた実験により明らかとした。Fig.3-9 に示したように本研究で用いた電極の白金量は最大で  $43 \mu\text{g cm}^{-2}$  程度である。しかし、Fig. 14 に示した酸素還元活性を白金を析出させたカーボン粉末の電極で得るためには、 $100 \text{ mg cm}^{-2}$  程度の白金が必要であることがわかった。本実験では白金析出の際、 $\text{PtCl}_6^{2-}$  を用いており、この陰イオンはスルホン酸基を有するナフィオン膜中に入ることができない。すなわち、Fig.3-17 に示すように導電性高分子とナフィオンとの複合膜に白金を光析出させると、膜表面から露出した導電性高分子表面にのみ析出することになる。白金を析出させたカーボン粉末の場合、全てのカーボンに白金が析出させて、それをナフィオンと混合する。したがって、光析出では本当に酸素還元反応に用いることができるところのみに白金が析出しているのではないかと推察される。

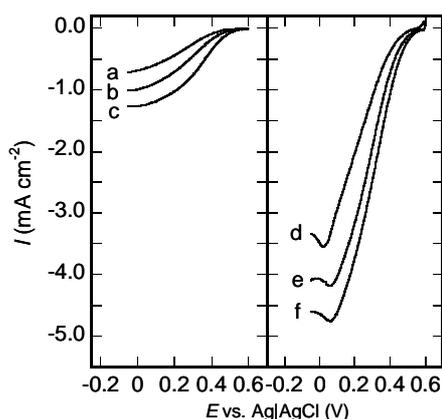


Fig.3-16 Rotating disk electrode voltammograms taken in  $\text{O}_2$ -saturated  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at 4,000 r.p.m. for PPy-Nafion|GC (a - c) and PAn-Nafion|GC (d - f) electrodes. Irradiation time for Pt deposition was 20, 40, 60, 1, 3, and 5 min for the cases of (a), (b), (c), (d), (e), and (f), respectively.

白金を光析出させたポリアニリン複合体を電極触媒層に用いて、PEFC を構成した。MEA の構成を Fig.3-18 に示す。水素極は Pt 担持カーボンを Nafion と混合してカーボンペーパーに塗布したものをを用いた。その上に Nafion117、白金を光析出したポリアニリン複合体、ならびにカーボンペーパーを乗せ、全体をホットプレスした。

これに用いたポリアニリン複合体に

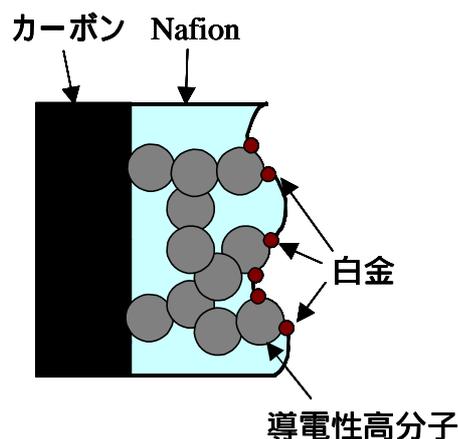


Fig.3-17 Plausible scheme of the conducting polymer electrode, on which Pt was deposited by photo-irradiation.

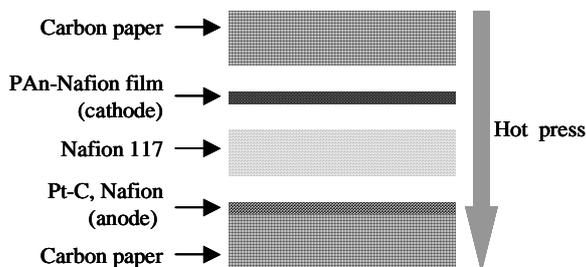


Fig.3-18 The membrane-electrode assembly prepared in this study.

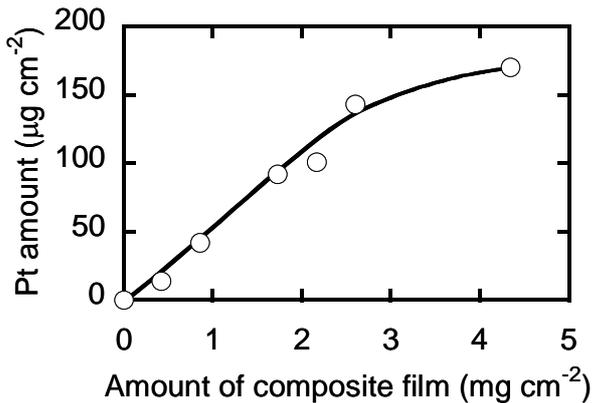


Fig.3-19 Photodeposited Pt amount obtained by the irradiation for 20 min as a function of the composite film amount. Light intensity for Pt deposition; 320 mW cm<sup>-2</sup>.

ついて、複合体の量、すなわち複合体の膜厚を変えたものを調製し、白金を20分間光析出させて、その白金量を複合体の量に対してプロットしたものを Fig.3-19 に示す。2.8 mg cm<sup>-2</sup> (ca. 120 μm) までは直線的に増加するが、それ以上になると飽和する傾向がある。つまり、120 μm 以上の膜厚の複合膜に20分間の光照射をした場合、照射面から膜の内部に行くに従って、白金量が傾斜していることを意味している。

このような複合膜の単独膜を調製して、Fig.3-18 に示す MEA の空気極側に挟み込むことにした。その際、光照射をして Pt が十分に析出している面をカーボンペーパー側にする場合と Nafion 電解質側にする2つの場合を調べた。Fig.3-20 に示すように、酸素極において白金がどちら側に存在する方が酸素還元反応に好ましいかということは興味を持たれており、反応のシミュレーションから類推する研究が行われている。しかし、薄い触媒層の一部に白金を偏在させることは技術的に容易ではなく、実験的に調査した例はほとんどない。本研究では、白金を光析出させるという技術を利用することによって、白金の偏在と燃料電池の反応との関連を調べることが可能となった。

白金の光析出時間が異なるポリアニリン複合膜を調製し、上記の2つのケースの PEFC を組み立ててセルの特性を調べた。結果を Fig.3-21 に示す。明らかに、白金を析出させた面が Nafion 側にある方(a)の発電特性はその逆より優れている。すなわち、カーボンペーパー側からの O<sub>2</sub> ガス供給と Nafion からプロトン供給を考えた場合、プロトンがより供給されやすい位置に白金が存在する方が良いことを示している。これは、モデルセルのシミュレーションによる研究で予測された結果と一致するものである。

両ケースにおいて、析出白金量が多くなるにつれてセル特性が向上している。この挙動

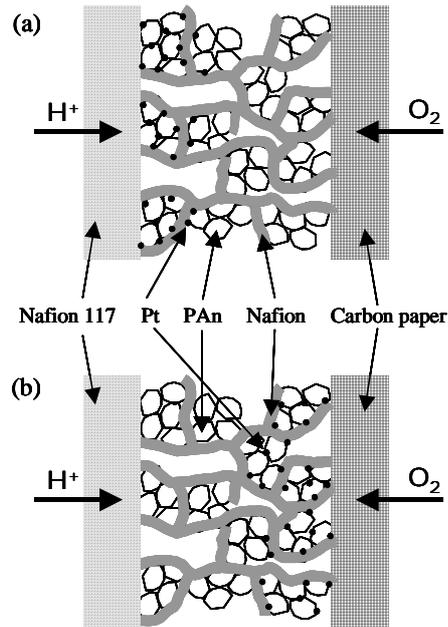


Fig.3-20 Schematic picture of catalyst layer. (a)Pt particles locate at Nafion side. (b)Pt particles locate at gas side.

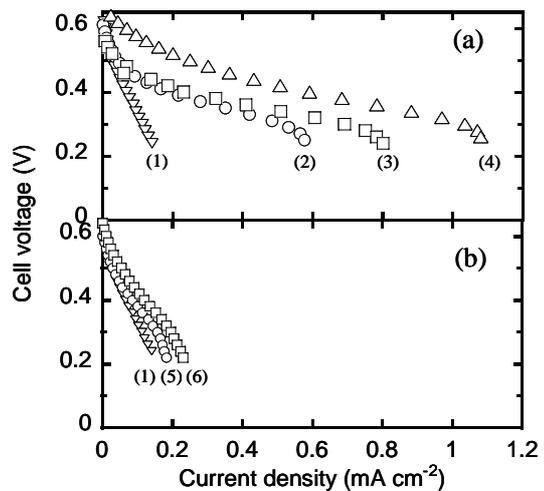


Fig.3-21 Fuel cell performance. (a)Pt particles locate at Nafion side. (b)Pt particles locate at gas side. Light intensity for Pt deposition; 13 mW cm<sup>-2</sup>. Irradiation time was 0, 5, 10, 30, 30 and 60 min for (1), (2), (3), (4), (5) and (6), respectively.

を明確にするため、0.3 V のセル電圧における電流を析出した白金量に対してプロットした結果を Fig.3-22 に示す。Nafion 側に白金がある場合、白金量が増えるにつれ電流の増加に飽和する傾向が見られる。つまり、白金が触媒層の中へ析出するにつれ、徐々に有効に使われなくなることを示している。白金がガス電極側にある場合、全く逆の傾向を示し、白金量が増えて Nafion 側へ進んで行くにつれて有効に使われるようになり、電流は急激に増加している。すなわち、触媒層において Naion 電解質からある程度の深さまで白金が有効に使われる範囲というものがあ、そこに集中的に白金を析出させることが重要である事を意味している。

## (2)研究成果の今後期待される効果

現在、燃料電池技術の中核をなす膜 - 電極接合体中の触媒分布が電極性能に与える影響は、様々な手法により試作、評価が試みられているが、光還元析出法のように自由に白金の析出場所を制御できる手法はなく、十分に解明されていなかった。本グループが開発・確立した光還元析出法は、触媒層内での触媒分布を自由に制御することができる画期的な手法である。

また、光還元析出法による触媒の析出は、白金のみに限定されず、他の貴金属や金属酸化物への拡張が可能である。すなわち、燃料電池の性能に大きく影響する反応ガス供給パス・プロトン伝導パス・電子伝導パスを最も効率的にネットワーク化するための触媒分布を構築することが可能となり、触媒使用量の削減並びに電極性能の向上を図ることが可能となる。

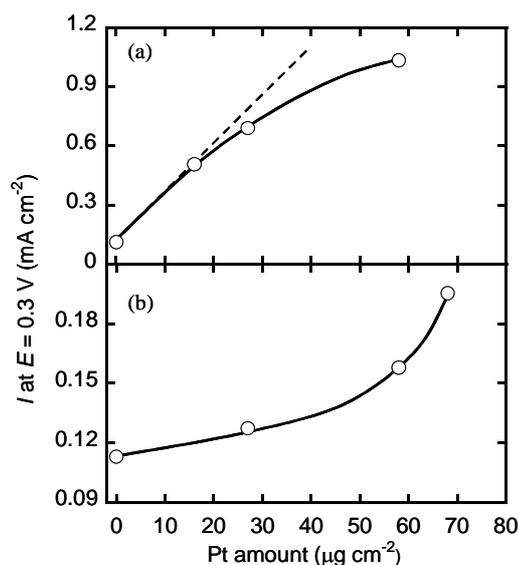


Fig.3-22 The plots of current densities at 0.3 V as a function of Pt amount. (a); Pt-deposited side of the catalyst layer faces Nafion . (b); Pt-deposited side of the catalyst layer faced gas electrode.

#### 4 研究参加者

研究グループ名:太田グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
太田 健一郎	横浜国立大学 大学院	教授	研究総括 触媒材料の研究・開発 触媒の電極化技術	H12.11 ~ H18.3
神谷 信行	横浜国立大学 大学院	教授	触媒材料の研究・開発	H12.11 ~ H18.3
光島 重徳	横浜国立大学 大学院	助手	触媒の電極化技術	H12.11 ~ H18.3
安達 俊明	横浜国立大学 大学院	技官	電極評価装置の製作	H12.11 ~ H16.3
藤井 光貴	横浜国立大学 大学院		電極評価装置の製作	H12.11 ~ H.14.3
松沢 幸一	横浜国立大学 大学院		触媒材料の研究・開発	H12.11 ~ H16.4
福寿 玲子	横浜国立大学 大学院	CREST 研 究補助員	触媒材料の研究・開発	H13.1 ~ H18.3
工藤 憲治	横浜国立大学 大学院		触媒材料の製作	H13.4 ~ H17.3
工藤 人	横浜国立大学 大学院		電極評価装置の製作	H13.4 ~ H.14.3
石原 顕光	横浜国立大学 大学院	CREST 研 究員	触媒材料の研究・開発	H13.4 ~ H18.3
李 建燦	横浜国立大学 大学院	CREST 研 究員	触媒材料の製作	H14.4 ~ H17.3
古川 宏之	横浜国立大学 大学院	技官	触媒材料の研究・開発	H16.4 ~ H18.3
鈴木 裕一	横浜国立大学 大学院		触媒材料の研究・開発	H16.4 ~ H18.3
金 振煥	横浜国立大学 大学院		触媒材料の探索	H17.4 ~ H18.3
土井 将太郎	横浜国立大学 大学院		触媒材料の開発	H17.4 ~ H18.3
中田 美央	横浜国立大学 大学院		触媒材料の開発	H17.4 ~ H18.3

研究グループ名： 出来グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
出来 成人	神戸大学	教授	熱緩和分散法による金属超微粒子調製法の確立	H12.11 ~ H18.3
水畑 穰	神戸大学	助教授 (H17.4-)	金属超微粒子の電気化学的特性の把握・電極反応場の解析	H12.11 ~ H18.3
梶並 昭彦	神戸大学	助手	分散金属超微粒子の局所的構造・形状解析	H12.11 ~ H18.3
並河 英紀	神戸大学 大学院		金属超微粒子分散過程の速度論的解析	H12.11 ~ H.15.9
Hnin Yu Yu Ko	神戸大学 大学院		分散金属超微粒子の局所的構造・形状解析	H12.11 ~ H.14.3
赤松 謙祐	神戸大学 大学院		分散金属超微粒子の局所的構造・形状解析	H12.11 ~ H.13.3
高橋 弘樹	神戸大学 大学院		白金 / 高分子コンポジットの電気化学的評価	H16.4-H17.3
吉田 佳代	神戸大学 大学院		白金 / 高分子コンポジット合成法に関する検討およびその評価	H16.4 ~ H18.3
細川 護	神戸大学 大学院		白金 / 高分子コンポジットの電気化学的評価	H17.4- ~ H18.3

研究グループ名： 桑畑グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
桑畑 進	大阪大学	教授	微細金属粒子析出によるカソード極の設計と高分子電解質と電極界面の設計	H12.11 ~ H18.3
安部 武志	京都大学	助教授	カソード極と高分子電解質界面の動的解析と実用的展開	H12.11 ~ H18.3
富依 英将	大阪大学 大学院		微細金属粒子の電極触媒能の調査	H12.11 ~ H.13.3
橘 泰宏	大阪大学	助手	電子ネットワークと電極触媒の組織化	H15.4 ~ H18.3
小谷松 大祐	大阪大学	助手	微細金属粒子の電極触媒能の調査	H16.4 ~ H18.3
棟方 裕一	大阪大学 大学院		微細金属粒子析出によるカソード極設計	H13.4 ~ H15.3
Anusorn Kongkanand	大阪大学 大学院		微細金属粒子の電極触媒能の調査	H13.4 ~ H18.3

中野 広幸	大阪大学 大学院		高分子電解質と電極界面設計	H13.4 ~ H18.3
高馬 卓也	大阪大学 大学院		微細金属粒子の電極触媒能の調査	H17.4 ~ H18.3
有本 聡	大阪大学 大学院		高分子電解質と電極界面設計	H17.4 ~ H18.3

## 5 成果発表等

### (1)論文発表 (国内11件、海外27件)

1. S. Deki, H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, "Preparation and characterization of metal nano-particles dispersed in polyacrylonitrile thin film." *Scripta Mater.*, 44(8-9), 1879-1882. (2001).
2. K. Akamatsu and S. Deki, "Formation process and characterization of copper oxide nanoparticles dispersed in polymer thin films, *Scripta Mater.*, 44, 2149-2152 (2001).
3. H. Munakata and S. Kuwabata, "Detection of Difference in Acidity Between Arrayed Carboxy Groups and the Groups Dissolved in Solution by Reductive Desorption of a Self-assembled Monolayer of Carboxy-terminated Thiols." *Chem. Commun.*, 1338-1339 (2001).
4. S. Deki, H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Tomita, M. Fujii, and S. Hayashi, "Fabrication and characterization of PAN-derived carbon thin films containing Au nanoparticles." *Thin Solid Film*, 408, 59-63 (2002).
5. S. Mitsushima, N. Araki, N. Kamiya and K. Ota, "Analysis of the oxygen reduction on Pt microelectrode with various exchange capacity polymer electrolytes." *J. Electrochem. Soc.*, 149(10), A1370-A1375 (2002).
6. S. Kuwabata and H. Tomiyori, "Rechargeable Lithium Battery Cells Fabricated Using Poly(methyl methacrylate) Gel Electrolyte and Composite of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Polypyrrole," *J. Electrochem. Soc.*, 149(8), A988-A994 (2002).
7. S. Kuwabata and M. Nakagawa, "Electrochemical Reduction of NO, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> using Prussian Blue Film-coated Electrode," *Electrochemistry*, 70(11), 855-859 (2002)
8. A. Kongkanand, S. Kuwabata, "Oxygen reduction at silver monolayer islands deposited on gold substrate," *Electrochem. Commun.*, 5(2), 133-137 (2003).
9. H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, "Microstructure and electron transport properties of AuCo<sub>1-x</sub> nano-alloys embedded in polyacrylonitrile thin films", *J. Mater. Chem*, 12(8), 2408-2411 (2002).
10. 堀部哲史, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "タングステン酸化物を電析させた白金上での酸素還元反応", *水素エネルギーシステム*, 28(1), 37-41 (2003).
11. 藤井光貴, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "物質循環から考える水素エネルギー社会", *水素エネルギーシステム*, 28(2), 42-46 (2003).
12. S. Kuwabata, H. Munakata, and K. Watanabe, "Development of electrochemical Methods to Elucidate Dynamic Parameters of Lipid Molecules in Bilayer Membrane," *Electrochemistry*, 71(11), 933-937 (2003).
13. A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, "Exergy analysis of polymer electrolyte fuel cell using methanol", *Fuel cell Science, Engineering and Technology*, 301 (2003).
14. K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, "Study on Morphological Properties and Mass Transport Parameters of ORR in Recast Ion Exchange Polymer Electrolyte Membranes", *Fuel cell Science, Engineering and Technology*, 241 (2003).
15. H. Nabika, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, and K. Akamatsu, "Preparation and characterization of Au/Co nano-alloys", *J. Electroanal. Chem.*, 559(15), 99-102 (2003).
16. O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, "New palladium

- alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium”, *Electrochem. Commun.*, 6, 105-109 (2004).
17. S. Deki, H. Nishikawa and M. Mizuhata, “Fabrication of Pt nanoparticles-Polypyrrole composite for electrocatalyst”, *Electrochemistry*, 72, 415-417 (2004).
  18. A. Kongkanand and S. Kuwabata, “Preparation of Pt monolayer islands using self-assembles monolayer technique”, *Electrochemistry*, 72, 412-414 (2004).
  19. A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, “Exergy analysis of methanol reforming polymer electrolyte fuel cell”, *J. Power. Sources*, 126, 34-40 (2004).
  20. K Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, “Effect of the Recast Temperature of Recast Nafion® on the Diffusion and Solubility of Oxygen for PEFC Cathode”, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A639-A645 (2004).
  21. K Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, “Stability and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in WC+Ta catalyst”, *Electrochim. Acta*, 49, 3479-3485 (2004).
  22. O. Savadogo, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, “Investigation of Some New Palladium Alloys Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in an Acid Medium”, *J. New Mater. Electrochem. Systems*, 7, 77-83 (2004).
  23. H. Munakata, K. Oyamatsu, and S. Kuwabata, "Effects of  $\omega$ -Functional Groups on pH-Dependent Reductive Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers", *Langmuir*, 20(23), 10123-10128 (2004).
  24. 笹谷悠子, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, “常温溶融塩を用いた燃料電池”, *水素エネルギーシステム*, 29(1), 26-32 (2004).
  25. 村岡将史, 劉岩, 水谷衣津子, 石原顕光, 光島重徳, 太田健一郎, 神谷信行, “燃料電池の直接形燃料としてのジメチルエーテル電極反応に関する研究”, *水素エネルギーシステム*, 29(1), 51-56 (2004).
  26. 河野和隆, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, “電気化学的・光学的手法を用いた白金酸化物の酸素還元に対する定量的検討”, *水素エネルギーシステム*, 29(2), 30-35 (2004).
  27. 藤井光貴, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, “水素エネルギーシステムが及ぼす水循環への影響”, *エネルギー・資源*, 26, 134-138 (2005).
  28. A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, “Tantalum Oxynitride for a Novel Cathode of PEFC”, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 8, A201-A203 (2005).
  29. K. Ota, A. Ishihara, S. Mitsushima, K. Lee, Y. Suzuki, N. Horibe, T. Nakagawa, and N. Kamiya, “Improvement of cathode materials for polymer electrolyte fuel cell”, *J. New Mater. Electrochem. Systems*, 8, 25-35 (2005).
  30. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, “Zirconium Oxide for PEFC Cathodes”, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 8, A400-A402 (2005).
  31. K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, “Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Pd - 3d Transition Metal Alloys for Direct Methanol Fuel Cell”, *J. Electrochem. Soc.*, A20-A24, 153 (2006).
  32. S. Deki, H. Nishikawa and M. Mizuhata, “Fabrication of functional Pt nanoparticles dispersed in conductive polymer”, *Proceeding of Advanced Materials for Fuel Cells and Batteries*, The Electrochemical Society, Inc., PV2003, in press.
  33. Y. Suzuki, T. Nakagawa, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, “Evaluation of Oxygen Electroreduction on Metal Oxide-supported Platinum Catalysts”, *Proceeding of Fourth International Symposium on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell symposium*, The Electrochemical Society, Inc., PV2004, in press.
  34. A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, “Transition Metal Oxynitrides for New Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, *Proceeding of Fourth International Symposium on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell symposium*, The Electrochemical Society, Inc., PV2004, in press.
  35. K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, “Transition Metal Carbides for New Cathode Material of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, *Proceeding of Fourth*

*International Symposium on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell symposium*, The Electrochemical Society, Inc., PV2004, in press.

36. A. Ishihara, M. Fujii, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, "Hydrogen-based energy system based on water cycle on Earth", *Int. J. Hydrogen Energy*, to be submitted.
37. A. Kongkanand and S. Kuwabata, "Oxygen Reduction at Platinum Monolayer Islands Deposited on Au(111)," *J. Phys. Chem.*, to be submitted.
38. H. Nakano, Y. Tachibana, and S. Kuwabata, "Investigation of the Effect of Pt in Catalyst Layer on Fuel Cell Performance Using Pt-photodeposited Polyaniline-Nafion Composite Film," *Electrochemistry*, to be submitted.

(2)口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待、口頭講演 (国内65件、海外38件)

1. 鈴木裕一(横国大院・工), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "Pt 並びに Pt-Ru 電極のアノード反応活性", 第 71 回燃料電池研究セミナー, つくば, 2001/03/06.
2. 出来成人(神戸大・工), 並河英紀(神戸大・工), 赤松謙祐(神戸大・工), 水畑穰(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), "Au/Co 合金ナノ粒子の作製及びその構造", 日本化学会第 79 回春季年会, 神戸, 2001/03/28.
3. 水畑穰(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), 出来成人(神戸大・工), "多孔性固体材料と共存する水和物溶融体の構造と挙動", 日本化学会第 80 回秋季年会, 千葉, 2001/03/30.
4. 水畑穰(神戸大・工), 渡邊元(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), 出来成人(神戸大・工), "無機粉体との共存下におけるアルカリ金属炭酸塩の溶融挙動", 日本化学会第 79 回春季年会, 神戸, 2001/03/30.
5. 棟方裕一(阪大院・工), 桑畑進(阪大院・工), "チオール自己集合単分子膜の脱離挙動に及ぼす pH 効果および末端基効果", 電気化学会第 68 回大会, 神戸, 2001/04/01.
6. 出来成人(神戸大・工), 渡邊元(神戸大・工), 水畑穰(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), "固液共存下における2元系溶融炭酸塩の電気伝導", 電気化学会第 68 回大会, 神戸, 2001/04/02.
7. 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "イオン交換膜上での酸素還元反応の解析", 第8回燃料電池シンポジウム, 東京, 2001/05/15.
8. K. Ota (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Araki (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), and N. Kamiya (Yokohama National Univ.), "Efficiency of Polymer Electrolyte Fuel Cell and Cathode Overpotential", 4<sup>th</sup> International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Montreal, Canada, 2001/07/11.
9. H. Nabika (Kobe Univ.), M. Mizuhata (Kobe Univ.), A. Kajinami (Kobe Univ.), S. Deki (Kobe Univ.), and K. Akamatsu (Kobe Univ.), "Preparation and characterization of Au/Co nano-alloys", International Symposium on Materials Processing for Nanostructured Device (MPND2001), Kyoto, 2001/09/16.
10. 水畑穰(神戸大・工), 伊藤義浩(神戸大・工), 八十和夫(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), 出来成人(神戸大・工), "イオン性融体の導電性に対する共存固相の影響", 第 54 回コロイドおよび界面化学討論会, 東京, 2001/09/18.
11. 出来成人(神戸大・工), 並河英紀(神戸大・工), 水畑穰(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), 赤松謙祐(神戸大・工), "Au/Co ナノアロイの調製とその構造の組成依存性", 日本化学会第 80 回秋季年会, 千葉, 2001/09/20.
12. 石原顕光(CREST・JST), 李建燦(横国大院・工), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "微小白金電極/イオン交換膜界面での酸素還元反応の解析", 2001年電気化学秋季大会, 東京, 2001/09/21.
13. N. Kamiya (Yokohama National Univ.), N. Araki (Yokohama National Univ.), A. Ishihara

- (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), "Oxygen Reduction Reaction at Pt Microelectrode on Polymer Electrolytes", 6<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen Energy, Kanagawa, 2001/10/18.
14. 下田景士(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "PEFC環境及び酸性溶液中における金属材料の安定性比較", 第42回電池討論会, 横浜, 2001/11/22
  15. A. Kongkanand(阪大・工), 桑畑進(阪大・工), "銀の単原子層アイランドによる酸素還元反応", 第42回電池討論会, 横浜, 2001/11/23.
  16. 笹谷悠子(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "温度, 湿度, ガス流量のPEFC性能に及ぼす影響", 第21回水素エネルギー協会大会, 横浜, 2001/12/06.
  17. 鈴木裕一(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "PEFC用Pt担持触媒の評価法", 第21回水素エネルギー協会大会, 横浜, 2001/12/06.
  18. 堀部哲史(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "金属酸化物を用いたPEFC用電極触媒の探索", 第21回水素エネルギー協会大会, 横浜, 2001/12/06.
  19. 李建燦(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "イオン交換膜の酸素透過度に対するリキャスト条件の影響", 第21回水素エネルギー協会大会, 横浜, 2001/12/06.
  20. 出来成人(神戸大・工), 並河英紀(神戸大・工), 水畑穰(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), "アミン誘導体を保護材として用いた金属コロイドの調製と機能化", 日本化学会第81回春季年会, 東京, 2002/03/26.
  21. 鈴木裕一(横国大院・工)・石原顕光(CREST・JST)・光島重徳・神谷信行・太田健一郎(横国大院・工), "PEFC用Pt/C触媒の評価", 第69回電気化学会, 仙台, 2002/04/03.
  22. 堀部哲史(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "白金 - 酸化タングステン電極における酸素還元", 第69回電気化学会, 仙台, 2002/04/03.
  23. 李建燦(横国大院・工), 真木一(横国大印・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "リキャストプロトン交換膜の作製条件と酸素透過度およびイオン伝導度との関係", 第69回電気化学会, 仙台, 2002/04/03.
  24. 石原顕光(CREST・JST), 鈴木裕一(横国大院・工), 堀部哲史(横国大院・工), 李建燦(横国大院・工), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "PEFC用カソード触媒に関する基礎的検討", 第9回燃料電池シンポジウム, 東京, 2002/05/15.
  25. S. Deki (Kobe Univ.), H. Nabika (Kobe Univ.), K. Akamatsu (Kobe Univ.), M. Mizuhata (Kobe Univ.), A. Kajinami (Kobe Univ.), "Preparation and characterization of metal nano-particles dispersed in polyacrylonitrile thin film", International Symposium on Materials Processing for Nanostructured Device (MPND21), Kyoto, 2002/08.
  26. 河野和隆(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "白金上の酸素電極反応における表面酸化物の効果", 2002年電気化学秋季大会, 厚木, 2002/09/12.
  27. A. Kongkanand(阪大院・工), 桑畑進(阪大院・工), "金属の単原子層アイランドの調製と電気触媒反応( )", 2002年電気化学会秋季大会, 厚木, 2002/09/13.
  28. A. Kongkanand(阪大院・工), 桑畑進(阪大院・工), "金属の単原子層アイランドの調製と電気触媒反応( )", 2002年電気化学会秋季大会, 厚木, 2002/09/13.
  29. S. Deki (Kobe Univ.), "Fabrication of metal alloy nanoparticles by relaxative auto dispersion (RAD) process", International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites, Kiel, 2003/09/22.

30. 出来成人(神戸大・工), 川村武志(神戸大・工), 並河英紀(神戸大・工), 水畑穰(神戸大・工), 梶並昭彦(神戸大・工), “金属超微粒子を内包したPAN系炭素薄膜の新規作製と評価”, 日本化学会第82秋季年会, 池田, 2002/9/25.
31. 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “IrO<sub>2</sub>被覆Pt電極の酸素還元特性”, 第43回電池討論会, 福岡, 2002/10/12.
32. 中野広幸(阪大院・工), 桑畑進(阪大院・工), “導電性高分子膜上に光析出させた白金による酸素還元反応 . ポリピロール”, 第43回電池討論会, 福岡, 2002/10/14.
33. Q-H. Yang(阪大院・工), 中野広幸(阪大院・工), 桑畑進(阪大院・工), “導電性高分子膜上に光析出させた白金による酸素還元反応 . ポリアニリン”, 第43回電池討論会, 福岡, 2002/10/14.
34. A. Kongkanand(阪大院・工), 桑畑進(阪大院・工), “金属の単原子層アイランドによる酸素還元反応”, 第43回電池討論会, 福岡, 2002/10/14.
35. 鈴木裕一(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “PEFCにおけるPt触媒への担体炭素の効果”, 第21回水素エネルギー協会大会(HESS), 東京, 2002/12/12.
36. A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Exergy analysis of polymer electrolyte fuel cell using methanol”, 1<sup>st</sup> International Conference Fuel Cell Science, Engineering and Technology, ASME, Rochester N.Y., USA, 2003/04/29.
37. K. Lee (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Study on Morphological Properties and Mass Transport Parameters of ORR in Recast Ion Exchange Polymer Electrolyte Membranes”, 1<sup>st</sup> International Conference Fuel Cell Science, Engineering and Technology, ASME, Rochester N.Y., USA, 2003/04/30.
38. A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Oxygen reduction characteristics of IrO<sub>2</sub> covered Pt electrode”, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, France, 2003/05/01.
39. K. Lee (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Effect of Recast Temperature on Diffusion and Dissolution of Oxygen and Morphological Properties in Recast Ion-exchange Polymer Membranes”, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, France, 2003/05/02.
40. A. Kongkanand (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Preparation of Platinum Monolayer Islands and Their Electrocatalytic Activities”, 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, Jeju, Korea, 2003/06/05.
41. H. Nakano (Osaka Univ.), Y. Tachibana (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Preparation of Pt-deposited conducting polymer/Nafion composite film and its electrocatalytic activities”, 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, Jeju, Korea, 2003/06/05.
42. K. Ota (Yokohama National Univ.), “Improvement of Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell”, 5<sup>th</sup> International Symposium on New Materials for Electrochemical Symposium, Montreal, QC, Canada, 2003/07/07.
43. 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “酸性電解質中における白金の初期水和酸化皮膜が酸素還元反応に与える影響”, 第13回電極材料研究会, 浜松, 2003/07/18.
44. K. Ota (Yokohama National Univ.), “Development of hydrogen energy technology in Japan”, 1<sup>st</sup> European Hydrogen Conference, Grenoble, France, 2003/09/04.
45. 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “時間因子を考慮した白金の表面状態変化と酸素還元触媒能の相関”, 2003年電気化学秋季大会, 札幌, 2003/09/11.

46. 中川俊彦(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “噴霧反応法を用いたPEFC用カソード触媒の調製とその酸素還元特性”, 2003年電気化学秋季大会, 札幌, 2003/09/11.
47. A. Kongkanand, 桑畑進, “白金単原子層アイランドの調整と電気化学特性”, 2003年電気化学秋季大会, 札幌, 2003/09/12.
48. S. Kuwabata (Osaka Univ.), K. Sato (Osaka Univ.), K. Ueda-Sarson (Osaka Univ.), Y. Tachibana (Osaka Univ.) and T. Torimoto (Osaka Univ.), “Preparation of CdS Nano-Particles Emitting High Fluorescence”, 204<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemistry, 14/Oct/2003, Orland, Florida, USA, 2003/10/14.
49. S. Kuwabata (Osaka Univ.) and A. Kongkanand (Osaka Univ.), “Oxygen Reduction at Metal Monolayer Islands Deposited on Au Substrate”, 204<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemistry, Orland, Florida, USA, 2003/10/16.
50. K. Lee (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Electrocatalytic Property and Stability of Carbide on Polymer Electrolyte Membrane”, 6<sup>th</sup> International Conference on New Energy Systems and Conversions, Pusan, Korea, 2003/11/02.
51. K. Ota (Yokohama National Univ.), “Ecological Energy System Based on Hydrogen: Past, Present and Future”, 6<sup>th</sup> International Conference on New Energy Systems and Conversions, Pusan, Korea, 2003/11/03.
52. 李建燦(横国大院・工), 土井将太郎(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “酸性電解質中でのTa添加WCの安定性と酸素還元触媒能”, 第44回電池討論会, 大阪, 2003/11/05.
53. A. Kongkanand, 桑畑進, “白金単原子層アイランドの調整とその電極触媒能”, 第44回電池討論会, 大阪, 2003/11/05.
54. 李建燦(横国大院・工), 土井将太郎(横国大院・工), O. Savadogo (Ecole Polytechnique de Montreal), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “メタノール存在下におけるPd-Co触媒上での酸素還元反応”, 第44回電池討論会, 大阪, 2003/11/06.
55. 石原顕光(CREST・JST), “高性能カソード設計”, 第43回電気化学セミナー, 京都, 2003/11/19.
56. 河野和隆(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “電気化学的・光学的手法を用いた白金酸化物の酸素還元に対する影響の検討”, 第23回水素エネルギー協会大会, 東京, 2003/12/06.
57. 土井将太郎(横国大院・工), 李建燦(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 山中征爾(東工大・資源研), 加藤恵美(東工大・資源研), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 原亨和(東工大・資源研), 堂免一成(東工大・資源研), 太田健一郎(横国大院・工), “タンタルオキシナイトライド(TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)の酸素還元特性と安定性評価に関する研究”, 第23回水素エネルギー協会大会, 東京, 2003/12/06.
58. 出来成人(神戸大・工), “金属ナノ粒子の調製・分散技術とその構造評価”, <<最先端事例にみる>>ナノ粒子・ナノペーストの作製技術とその応用技術 - ナノ粒子・ナノペーストで一体何が出来るのか? -, 東京, 2003/12/11.
59. K. Ota (Yokohama National Univ.), “Prospectives on Hydrogen Economy and Fuel Cell in Japan”, 28th Annual International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites in conjunction with the 8th International Symposium on Ceramics in Energy Storage and Power Conversion Systems, Cocoa Beach, Fla, 2004/01/29.
60. 浅井邦人(芝浦工大), 中川俊彦(横国大院・工), 飯生悟史(昭和電工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “PEFC用カソード担体としての気相法炭素繊維の評価”, 電気化学会第71回大会, 東京, 2004/03/25.

61. 土井将太郎(横国大院・工), 李建燦(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 原亨和(東工大・資源研), 堂免一成(東工大・資源研), 太田健一郎(横国大院・工), “非白金系酸素還元触媒～タンタルオキシナイトライドのPEFCへの応用, 電気化学会第71回大会, 東京, 2004/03/25.
62. K. Ota (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), K. Lee (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.) and N. Kamiya (Yokohama National Univ.), “Improvement of Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell”, AIChE 2004 Spring Meeting, American Institute of Chemical Engineers, New Orleans, LA, USA, 2004/04/26.
63. K. Ota (Yokohama National Univ.), “Hydrogen and fuel cell – Key to the future clean energy systems”, AIChE 2004 Spring Meeting, American Institute of Chemical Engineers, New Orleans, LA, USA, 2004/04/26.
64. 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), “PEFC用カソード触媒に関する基礎検討( )～非白金系への挑戦”, 第11回燃料電池シンポジウム, 東京, 2004/05/19.
65. A. Ishihara (CREST, JST), K. Lee (CREST, JST), S. Doi (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), M. Hara (Tokyo Institute of Technology), K. Domen (Tokyo University), K. Fukuda (Institute of Applied Energy) and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Tantalum Oxynitrides for New Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, 15<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, Yokohama, JPN, 2004/06/27-07/02.
66. K. Lee (CREST, JST), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.) and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Tungsten carbides for New Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, 15<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, Yokohama JPN, 2004/06/27-07/02.
67. 石原顕光(CREST・JST), “新規非白金系電極触媒の開発”, 第38回マテリアルズ・テーラリング研究会, 長野, 2004/07/30.
68. S. Deki (Kobe Univ.), H. Nishikawa (Kobe Univ.), Hiroki Takahashi (Kobe Univ.), K. Yoshida (Kobe Univ.), and M. Mizuhata (Kobe Univ.), “Novel Fabrication Method of Pt Nanoparticles Dispersed in Conductive Materials”, 55th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Coimbra, Portugal, 2004/09/19.
69. K. Ota (Yokohama National Univ.), K. Lee (CREST, JST), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.) and N. Kamiya (Yokohama National Univ.), “Carbides and Nitrides as new cathode of polymer electrolyte fuel cell”, 55<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Coimbra, Portugal, 2004/09/22.
70. K. Ota (Yokohama National Univ.), “Hydrogen energy system for sustainable growth”, Hydrogen and Fuel Cells 2004 Conference and Trade Show, Tronto, Canada, 2004/09/27.
71. Y. Suzuki (Yokohama National Univ.), T. Nakagawa (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.) and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Evaluation of Oxygen Electroreduction on Metal Oxide-supported Platinum Catalysts”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08.
72. A. Ishihara (CREST, JST), K. Lee (CREST, JST), S. Doi (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.) and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Transition Metal Oxynitrides for New Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08.
73. K. Lee (CREST, JST), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.) and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Transition Metal Carbides for New Cathode Material of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08.
74. T. Kohma (Osaka Univ.), H. Hasegawa (Osaka Univ.), D. Oyamatsu (Osaka Univ.), and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Utilization of AC impedance measurements for electrochemical

- glucose sensing using glucose oxidase aiming improvement of detection selectivity”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08
75. H. Nakano (Osaka Univ.), S. Arimoto (Osaka Univ.), Y. Tachibana (Osaka Univ.), and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Preparation of fuel cell electrode using conducting polymer and its application to fuel cell”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08.
  76. D. Oyamatsu (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Electrochemical doping/dedoping behaviors of polythiophene derivatives in the ionic liquids”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08.
  77. A. Kongkanand (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Preparation of metal monolayer islands using self-assembled monolayer technique”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08
  78. S. Deki (Kobe Univ.), H. Takahashi (Kobe Univ.), M. Mizuhata (Kobe Univ.), and S. Kuwabata (Osaka Univ.), “Novel fabrication method of Pt nanoparticles dispersed in conductive materials”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/03-08
  79. 中川俊彦 (横国大院・工), 石原顕光 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 上松敬禧 (千葉大工), 太田健一郎 (横国大院・工), “噴霧反応法を用いた白金 - 金属酸化物触媒の調製と酸素還元触媒能”, 第45回電池討論会, 京都, 2004/11/27.
  80. 中田美央 (横国大院・工), 鈴木裕一 (横国大院・工), 大石健太郎 (横国大院・工), 石原顕光 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), “PEFC用カソード触媒 ~ Ptと酸化物の相互作用に関する調査”, 第45回電池討論会, 京都, 2004/11/27.
  81. 劉岩 (横国大院・工), 石原顕光 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), “PEFCカソードとしての遷移金属酸化物の評価”, 第45回電池討論会, 京都, 2004/11/27.
  82. 石原顕光 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), “白金族の電気化学的酸素還元触媒能の解析”, 第24回水素エネルギー協会大会, 埼玉, 2004/12/10.
  83. 石原顕光 (CREST・JST), 李建燦 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), “非白金カソード触媒への挑戦”, FC EXPO 2005 (第1回国際燃料電池展), 東京, 2005/01/25.
  84. 石原顕光 (CREST・JST), “非白金カソード触媒への挑戦”, 04-2 燃料電池材料研究会, 東京, 2005/02/02.
  85. 金振煥 (横国大院・工), 石原顕光 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), PEFC用非白金系カソード触媒としての酸化チタン, 第72回電気化学大会, 熊本, 2005/04/03.
  86. 柴田洋平 (横国大院・工), 石原顕光 (CREST・JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大印・工), 太田健一郎 (横国大院・工), Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>を部分酸化したTaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の酸素還元触媒能, 第72回電気化学大会, 熊本, 2005/04/03.
  87. 石原顕光 (CREST・JST), 金振煥 (横国大院・工), 劉岩 (横国大院・工), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), “PEFC用カソード触媒に関する基礎検討 ( ) ~ 遷移金属酸化物の可能性”, 第12回燃料電池シンポジウム, 船堀, 2005/05.
  88. Y. Liu (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Transition Metal Oxides for PEFC Cathodes”, 8<sup>th</sup> Asian Hydrogen Energy Conference, Beijing, 2005/05/09.

89. S. Kuwabata (Osaka Univ.) and A. Kongkanand (Osaka Univ.), "Electrocatalysis and surface structure of platinum monolayer islands", The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry(ACEC2005), Shanghai, 2005/05/11.
90. D. Oyamatsu (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), "Electrochemical doping/dedoping behaviors of conducting polymer in the ionic liquids", The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry(ACEC2005), Shanghai, 2005/05/11.
91. H. Nakano (Osaka Univ.), S. Arimoto (Osaka Univ.), T. Fujita (Osaka Univ.), Y. Tachibana (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), "Preparation of Pt localized fuel cell using polyaniline nafion and its performance", The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry(ACEC2005), Shanghai, 2005/05/11.
92. S. Deki (Kobe Univ.), H. Takahashi, (Kobe Univ.) and M. Mizuhata (Kobe Univ.), "One-step Synthesis and the Electrochemical Properties of Pt / Polypyrrole Composite", 207th Meeting of The Electrochemical Society, Montreal, Canada, 2005/05/15.
93. 石原顕光 (CREST・JST), "なぜ水素エネルギーか", 第1回冷凍部会, 東京, 2005/05/18.
94. K. Ota (Yokohama National Univ.), "Hydrogen Energy for Sustainable Growth", EXPO WCWRF 2005, Hamamatsu, 2005/06/07.
95. A. Ishihara (CREST, JST), K. Lee (CREST, JST), S. Doi (Yokohama National Univ.), J.-H. Kim (Yokohama National Univ.), Y. Liu (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), "Development of non-platinum cathode for polymer electrolyte fuel cell", EXPO WCWRF 2005, Hamamatsu, 2005/06/08.
96. 朝見明彦 (横国大院・工), 飯生悟史 (昭和電工), 石原顕光 (CREST, JST), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), "機械的处理を行なった各種気相法炭素繊維を用いたPt/C触媒の評価", 第15回電極材料研究会, 静岡, 2005/07/29.
97. 石原顕光 (CREST・JST), 土井将太郎 (横国大院・工), 矢頭克彦 (横国大院・工), 光島重徳 (横国大院・工), 神谷信行 (横国大院・工), 太田健一郎 (横国大院・工), "4、5族遷移金属酸窒化物の酸素還元触媒能", 2005年電気化学秋季大会, 千葉, 2005/09/09.
98. K. Ota (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), "Hydrogen as Clean Energy Carrier for Sustainable Growth", 6<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Maui, Hawaii, 2005/09/12.
99. K. Ota (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), J.-H. Kim (Yokohama National Univ.), Y. Liu (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), and N. Kamiya (Yokohama National Univ.), "Development of Non-Platinum Cathode for PEFC", ISE meeting, Pusan, Korea, 2005/09.
100. S. Deki (Kobe Univ.), H. Takahashi (Kobe Univ.), and M. Mizuhata (Kobe Univ.), "One-step synthesis of Pt/polypyrrole composite for electrode materials", 2nd International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites, Germany, 2005/09/26.
101. K. Ota (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (Yokohama National Univ.) 4, S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), "New Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell", Kyoto, 4th International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials (Satellite Meeting of the 56th ISE Meeting), 2005/10/05.
102. A. Ishihara (CREST, JST), S. Doi (Yokohama National Univ.), Y. Shibata (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), "Tantalum Nitride and Oxinitride for New Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell", 208<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, USA, 2005/10/16.
103. S. Doi (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), "Zirconium Nitride and Oxinitride for New Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell", 208<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, USA, 2005/10/16.

ポスター発表 (国内12件、海外9件)

1. K. Lee (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), "Analysis of Oxygen Reduction Reaction at Pt Microelectrode on Polymer Electrolytes", 6<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen Energy, Kanagawa, 2001/10/18.
2. A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), "Exergy Analysis of Methanol Reforming PEFC System", International Fuel Cell Workshop 2001 -PEFCs for Transportation & Power Sources-, Yamanashi, 2001/11/12.
3. S. Deki (Kobe Univ.), H. Nabika (Kobe Univ.), M. Mizuhata (Kobe Univ.) and A. Kajinami (Kobe Univ.), "Novel fabrication method to bimetallic nanoparticles for the electrocatalysts", 53th Meeting of International Electrochemical Society, Düsseldorf, Germany, 2002/9/15.
4. 堀部哲史(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "燃料電池用金属酸化物・白金複合電極触媒", 第21回水素エネルギー協会大会(HESS), 東京, 2002/12/11.
5. A. Ishihara (CREST, JST), S. Deki (Kobe Univ.), S. Kuwabata (Osaka Univ.), K. Ota (Yokohama National Univ.), "Design of quasi-3-dimensional interface for electrochemical energy conversion", Green & Sustainable Chemistry Network Tokyo International Conference 2003, Tokyo, 2003/03/13 ~ 14.
6. 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "PEFC用カソード触媒に関する基礎検討( )"第10回燃料電池シンポジウム, 東京, 2003/05/13.
7. 李建燦(横国大院・工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "プロトンイオン交換膜上での炭化物の安定性に関する研究 - PEFC 触媒への応用", 電気化学会創立 70 周年記念大会, 東京, 2003/04.
8. S. Deki (Kobe Univ.), H. Nishikawa (Kobe Univ.) and M. Mizuhata (Kobe Univ.), "Fabrication of Pt Nanoparticles-Polypyrrole Composite for Electrocatalyst", 204<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemistry, Orland, Florida, USA, 2003/10/12.
9. 大石健太郎(横国大院・工), 石原顕光, 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "新規燃料電池用電極触媒の探索 ~ Pt-CeO<sub>2</sub>系(1)メタノール酸化", 第23回水素エネルギー協会大会, 東京, 2003/12/06.
10. 大石健太郎(横国大院・工), 石原顕光, 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "新規燃料電池用電極触媒の探索 ~ Pt-CeO<sub>2</sub>系(2)酸素還元 ~", 第23回水素エネルギー協会大会, 東京, 2003/12/06.
11. K. Ota (Yokohama National Univ.), K. Lee (CREST, JST), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.) and N. Kamiya (Yokohama National Univ.), "Fundamental Studies on Cathode Catalyst for PEFC ~ Challenge for non-platinum materials", Sixth Gordon Conference on Fuel Cells Understanding fuel cells and fuel cell components, 2004/07/25-30.
12. S. Deki (Kobe Univ.), H. Takahashi (Kobe Univ.), M. Mizuhata (Kobe Univ.), and S. Kuwabata (Osaka Univ.), "Catalytic activity of Pt/PPy composite prepared from direct reduction process through polymerization of polypyrrole", 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii, USA, 2004/10/3-8
13. 朝見明彦(横国大院・工), 飯生悟史(昭和電工), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "PEFC用カソード触媒担体への気相法炭素繊維の適用", 第24回水素エネルギー協会大会, 埼玉, 2004/12/10.
14. 土井将太郎(横国大院・工), 李建燦(CREST・JST), 石原顕光(CREST・JST), 光島重徳(横国大院・工), 神谷信行(横国大院・工), 太田健一郎(横国大院・工), "硫酸酸性下に

- おけるTaO<sub>x</sub>Nyの酸素還元能評価”, 第24回水素エネルギー協会大会, 埼玉, 2004/12/10.
15. T. Kohma (Osaka Univ.), D. Oyamatsu (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), Utilization of AC Impedance Measurements for Electrochemical Glucose Sensing Using Glucose Oxidase Aiming Improvement of Detection Selectivity, The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry (ACEC2005), Shanghai, China, 2005/5/10.
  16. S. Arimoto (Osaka Univ.), H. Nakano (Osaka Univ.), T. Fujita (Osaka Univ.), Y. Tachibana (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), Evaluation of Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation Using Catalyst-loaded Polyaniline, The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry (ACEC2005), Shanghai, China, 2005/05/11.
  17. H. Kitajima (Osaka Univ.), T. Kohma (Osaka Univ.), D. Oyamatsu (Osaka Univ.) and S. Kuwabata (Osaka Univ.), Glucose Sensing Using P-Acetamidophenol as an Electron Mediator Between Glucose Oxidase and Nafion-coated Glassy Carbon Electrode, The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry (ACEC2005), Shanghai, China, 2005/05/10.
  18. K. Ota (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), Y. Liu (Yokohama National Univ.), J.-H. Kim (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), “Non-platinum Cathodes of PEFC”, Gordon Conference, 2005/07/20.
  19. J.-H. Kim (Yokohama National Univ.), A. Ishihara (CREST, JST), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Titanium oxide as non-platinum catalyst for PEFC cathode”, ISE meeting, Pusan, Korea, 2005/09/25.
  20. A. Ishihara (CREST, JST), J.-H. Kim (Yokohama National Univ.), Y. Liu (Yokohama National Univ.), S. Mitsushima (Yokohama National Univ.), N. Kamiya (Yokohama National Univ.), and K. Ota (Yokohama National Univ.), “Transition Metal Oxides for Non-platinum Cathodes of PEFC, 4th International Fuel Cell Workshop 2005, Yamanashi, 2005/09/23.
  21. M. Mizuhata (Kobe Univ.), H. Takahashi (Kobe Univ.), M. Oga, (Kobe Univ.) and S. Deki (Kobe Univ.), “Preparation of Pt / Polypyrrole Composite by One-step Synthesis for electrode materials”, 4th International Fuel Cell Workshop 2005, Yamanashi, 2005/09/23

### (3)特許出願

#### 国内出願 ( 1 1 件)

1. 発明の名称: 導電性高分子上への金属粒子の光析出方法  
発明者: 桑畑 進  
出願人: 大阪大学  
出願日: 平成14年10月11日  
出願番号: 特願 2002-298066
2. 発明の名称: 白金系触媒担持導電性高分子の製造方法  
発明者: 出来成人、西川平祐、水畑 穰  
出願人: 神戸大学  
出願日: 平成15年6月2日  
出願番号: 特願 2003-156814 (特開 2004-359724)
3. 発明の名称: 電極触媒とその製造方法  
発明者: 太田健一郎、神谷信行、上松敬禧、光島重徳、石原顕光  
出願人: 科学技術振興事業団  
出願日: 平成15年3月31日  
出願番号: 特願 2003-097460 (特開 2004-303667)

4. 発明の名称:炭化物電極触媒  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光  
出願人:科学技術振興事業団  
出願日:平成15年3月31日  
出願番号:特願 2003-097408 (特開 2004-303664)
5. 発明の名称:燃料電池用酸素還元電極触媒  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、李 建燦, Oumarou SAVADOGO  
出願人:(独)科学技術振興機構  
出願日:平成15年10月30日  
出願番号:特願 2003-370811 (特開 2005-135752)
6. 発明の名称:金属オキシナイトライド電極触媒  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、原 亨和、堂免一成  
出願人:(独)科学技術振興機構  
出願日:平成15年12月2日  
出願番号:特願 2003-403653 (特開 2005-161203)
7. 発明の名称:酸性電解質を用いる電気化学システム用の酸素還元用電極触媒  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、劉 岩  
出願人:(独)科学技術振興機構  
出願日:平成16年8月19日  
出願番号:特願 2004-239589(特願 2005-093651)
8. 発明の名称:貴金属系触媒担持炭素化物の製造方法及び貴金属系触媒担持炭素化物  
発明者:出来成人、水畑 穰  
出願人:神戸大学  
出願日:平成16年9月9日  
出願番号:特願 2004-261784
9. 発明の名称:金属オキシナイトライド電極触媒の製造方法  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、土井将太郎  
出願人:(独)科学技術振興機構  
出願日:平成17年6月3日  
出願番号:特願 2005-164885
10. 発明の名称:酸素還元電極  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、土井将太郎、金 振煥  
出願人:国立大学法人 横浜国立大学  
出願日:平成17年7月27日  
出願番号:特願 2005-217050
11. 発明の名称:直接形燃料電池用酸素還元反応電極  
発明者:太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、劉 岩  
出願人:国立大学法人 横浜国立大学  
出願日:出願手続き中  
出願番号:

その他 0件

#### 海外出願 (2件)

1. 発明の名称: 金属オキシナイトライド電極触媒  
発明者: 太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、原 亨和、堂免一成  
出願人: (独) 科学技術振興機構  
出願日: 平成15年12月2日  
出願番号: PCT/JP2004/17801
2. 発明の名称: 金属酸化物電極触媒  
発明者: 太田健一郎、神谷信行、光島重徳、石原顕光、劉 岩  
出願人: (独) 科学技術振興機構  
出願日: 平成17年8月18日  
出願番号: PCT/JP2005/15052

#### (4)受賞等

##### 受賞

1. 平成16年9月27日 —カナダ水素協会賞 カナダ水素協会 太田健一郎
2. Poster Presentation Award, Hiroaki Nakano (Osaka Univ.), The 5<sup>th</sup> International 21<sup>st</sup> Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry (Jan. 2005)

##### 新聞報道

1. 平成11年1月1日掲載、環境新聞、「新たな素材出現がカギ」
2. 平成14年6月6日掲載、日経産業新聞、「燃料電池の電極用触媒について」
3. 平成15年1月3日掲載、日刊工業新聞社、「どう進むFC開発」
4. 平成15年2月20日掲載、日本工業新聞、「24兆円の焦点 燃料電池」
5. 平成15年2月16日掲載、日本経済新聞、「開発進む燃料電池」
6. 平成15年2月27日掲載、日刊工業新聞、水素社会実現へ研究旺盛に」
7. 平成16年10月8日掲載、日経BP社ホームページ、「燃料電池の新規非白金触媒について」  
<http://techon.nikkeibp.co.jp/members/NEWS/20041008/105824/>

##### その他

1. 石原顕光・太田健一郎、水素エネルギーの社会を探る、*省エネルギー*, Vol.55, No.1, 18-22 (2003).
2. 太田健一郎・石原顕光、固体高分子電解質形燃料電池の技術動向、*OHM*, 18-22 (2003/07).
3. 太田健一郎・笹谷悠子、燃料電池、*省エネルギー*, 55 (13), 26-29 (2003).
4. 太田健一郎・鈴木裕一、燃料電池、*表面技術*, 54 (12), 921-926 (2003).
5. K. Ota, S. Mitsushima, 5.3 O<sub>2</sub> reduction on the Pt/Polymer electrolyte interface, W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger eds., *Handbook of Fuel Cells Vol.II: Electrocatalysis*, 481-489 (2003) John Wiley & Sons.
6. 太田健一郎・石原顕光、燃料電池とは～基本原理から考える、*現代化学*, 14-19 (2003/11).
7. 太田健一郎・石原顕光、燃料電池の現状と展望、*S & T Journal*, 10-13 (Dec. 2003).
8. 太田健一郎・石原顕光、水素エネルギー社会への展望(総論)、*化学工学*, Vol.68. No.3, 156-161 (2004).
9. 太田健一郎、鈴木裕一、固体高分子形燃料電池と機能材料、*機能材料*, 24(7), 57-67 (2004).
10. Ken-ichiro Ota, Clear the Air Tasks, *The Japan Journal*, Vol.1, No.6, 29 (2004.10).
11. Ken-ichiro Ota, Clean Energy System for Sustainable Growth (Vision), *Electrochemistry*, 72(12), 806 (2004).
12. 太田健一郎・石原顕光、水素エネルギー社会への展望(総論)、*表面技術*, Vol.56, No.4, 170-175 (2005).
13. 石原顕光・鈴木裕一・太田健一郎、PEFC 用カソード触媒担体としての気相法炭素繊維の特性、*New Diamond*, Vol.21, No.3, 28-29 (2005).
14. 太田健一郎、持続型成長を担う水素エネルギー、*NOK Technical Report*, No.13, 1-3 (2005.3)

(5)その他特記事項

特になし

6 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2001/10/24	燃料電池シンポジウム、 燃料電池の高性能化を めざして	学生会館	89人	研究成果の公表及びPEFCに関する情報交換、内容:「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」について(横浜国大)太田健一郎、燃料電池の効率と酸素過電圧(横浜国大)光島重徳、燃料電池用カソード材料について(科学技術振興事業団)石原顕光、電極触媒調製にむけた金属超微粒子の高分散化法(神戸大工)出来成人、水畑 穰、アンダーポテンシャル析出で調製した島状 Ag 単原子層による酸素還元反応(大阪大)桑畑進
2002/9/13	チーム内打ち合わせ	厚木	6人	研究の進捗状況の報告及び今後の方向性に関する議論。
2003/11/7	チーム内打ち合わせ	東京	5人	研究の方向性に関する議論
2004/3/25	チーム内打ち合わせ	横浜	5人	研究進捗状況の報告及び今後の方向性に関する議論
2004/5/28	チーム内打ち合わせ	神戸大学 工学部	6人	研究進捗状況の報告及び今後の方向性に関する議論
2004/10/6	チーム内打ち合わせ	ハワイ	5人	研究進捗状況の報告及び今後の方向性に関する議論
2004/11/7	チーム内打ち合わせ	京都	5人	研究進捗状況の報告及び今後の方向性に関する議論
2005/4/2	チーム内打ち合わせ	熊本	6人	研究進捗状況の報告及び今後の方向性に関する議論

(2)招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
なし			

## 7 結び

平成12年から5年間にわたり、研究代表者グループ（横浜国大）、出来グループ（神戸大）、桑畑グループ（大阪大）と三者が協同して、世界的に大きな開発課題となっている固体高分子形燃料電池を中心に、電気化学的エネルギー変換の基本的な性能向上に取り組んできた。これを総括すると、3グループの特徴を活かし、世界的に大きな意義のある知見が得られ、十分な成果が得られたと考えている。本プロジェクトにおいて確立された技術および知的財産の学術的な意義は、エネルギー変換システムの枠に固定されず、物理化学を筆頭とする広い科学技術の分野に波及すると考えている。今後の研究の展開として、特に注目すべき成果は酸素還元触媒能を有する新規な非白金系材料の開発に成功したことおよび光還元析出法を用いて膜・電極接合体中の触媒分布を自由に制御することが可能となったことである。に関して、非白金系セラミック材料の酸素還元触媒に関する研究は、国内外において全く行われていなかった。非白金触媒としては遷移金属錯体が古くから研究されてきているが、安定性に問題があり、実用化は困難な状況にある。また、研究代表者のグループによって見出されたような非白金セラミック材料の高次構造化による電極化も試みられていない。また、に関して、膜・電極接合体中の触媒分布が電極性能に与える影響は、様々な手法により試作、評価が試みられているが、光還元析出法のように自由に白金の析出場所を制御できる手法はなく、十分に解明されていなかった。これらの成果を基に、実用化に向けた企業との交流も活発化しており、燃料電池開発に大きなエポックを画することが期待できる。

プロジェクト運営については、研究代表者のグループと出来グループおよび桑畑グループが、それぞれ独自の技術手法をもとに、得られてきた成果をお互いに共有し新たな材料開発や技術確立を行えたことは幸運であった。

戦略的創造研究推進事業に対する意見は以下の通りである。固体高分子形燃料電池はクリーンエネルギーの切札として、定置用及び移動用電源のいずれにおいても活発な研究・開発が行われている。しかし、理論的に予想される高いエネルギー変換効率に比べ、現状の効率は非常に低いといわざるを得ない。その最も大きな障害となっているのが、本研究の対象であるカソード反応（酸素還元反応）の活性の低さである。酸素還元反応の活性が低いために、全体の効率が低下していることは当初より明らかであった。しかし、固体高分子形燃料電池のカソード極は酸性かつ酸化雰囲気という材料にとって最も過酷な環境の一つであり、ほとんどの金属や酸化物が不安定であり、少数の貴金属しか安定でありえない。貴金属以外の材料も1960～70年代にいくらか調べられたもののその困難さゆえに、本質的解決に挑戦する試みは数少ない状況であった。しかしこの解決なくして固体高分子形燃料電池の実用化はありえないと我々は考えた。そして、そのためにはもう一度基礎に立ち戻った触媒設計及び擬似三次元界面設計が必要であると考えた。このことが戦略的基礎推進事業のテーマとして取り上げられたことは、基礎研究の重要性を認めていただいたことと認識しており、深く謝意を表するところである。白金のさらなる高活性化及び非白金系触媒の探索、新しいアイデアに基づく擬似三次元界面設計は、国内外から注目を浴びており、燃料電池の本格普及のために、今ひとつのブレークスルーのきっかけを作らねばならないと責任を感じている。現段階で得られた成果は大きいですが、即実用化という段階に到達していないのも事実である。しかし、新規電極材料開発をベースとした新規触媒設計の指針は生まれつつあると判断している。今後も理想的擬似三次元界面の構築、更には高性能カソード電極を実現し、高効率燃料電池の実用化に一步でも近づけるように、基礎から着実に成果を積み上げていく所存である。

