Pt Oxide Blackのアンモニア酸化活性と アルカリ形アンモニア燃料電池の放電特性

村上 翔太¹, 高橋 弘樹², 田口 正美²

Ammonia Oxidation Activity of Pt Oxide Black and Discharge Property of Alkaline Ammonia Fuel Cell

Syota MURAKAMI¹, Hiroki TAKAHASHI² and Masami TAGUCHI²

In this study, the ammonia oxidation activity of Pt Black and Pt Oxide Black was investigated by using rotating disk electrode in order to clarify the influence of electrochemical reduction and the content of anion-exchange resin in the electrocatalyst layer. The H_2/O_2 and NH_3/O_2 fuel cells were then manufactured by using three types of anode catalysts, namely, Pt Black, Pt Oxide Black and Pt Oxide Black electrochemically reduced, and these discharge performances were examined. The ammonia oxidation activity of the Pt Oxide Black was increased by electrochemical reduction. The activity was also improved by changing the mass ratio of Pt/anion-exchange resin in the electrocatalyst layer. The increase of three-phase boundary was interpreted as the key factor in the improvement of ammonia oxidation activity. Both the H_2/O_2 and NH_3/O_2 fuel cells using the Pt Oxide Black electrochemically reduced as the anode catalyst showed the superior discharge performance compared with the fuel cells using the Pt Black or the Pt Oxide Black without reduction. The reaction mechanism of the ammonia oxidation on the former catalyst may be different from those on the two latter catalysts, with the result that the poisoning by the intermediate products of ammonia oxidation on the Pt Oxide Black electrochemically reduced was inhibited.

Keywords : Pt Oxide Black, Ammonia Oxidation, Anode Catalyst, Alkaline Ammonia Fuel Cell, Electrochemical Reduction.

1. 緒言

今日開発されている燃料電池において、主要な燃料は水素 H_2 である。水素には反応性が高いという優位性はあるが、体積当たりのエネルギー密度が低く、取扱に危険が伴い、貯蔵や運搬が難しいという欠点がある。そのため、メタノール CH_3OH ¹⁾ や水素化ホウ素ナトリウム NaBH_4 ²⁾、ヒドラジン N_2H_4 ³⁾ など、幾つかの化学物質が水素の代替燃料として検討されている。それらの中で、アンモニア NH_3 は、20℃における蒸気圧が8.46 atm であり、容易に液化できる。また、体積当たりのエネルギー密度が30.1 kcal L⁻¹で、液体水素の20.2 kcal L⁻¹に比較して50%ほど高いことなどから、有力な代替燃料の1つと考えられている⁴⁾。さらに、アンモニア燃料電池を想定した場合、電解質に Nafion 膜[®]に代表される H^+ イオン交換膜を使用すると、アンモニアとの反応による性能低下が問題となるが、 OH^- イオン交換膜を採用することで問題が解消され、アンモニアの電気化学的酸化反応がスムーズに進行することが知られている。そのため、近年は、電解質に OH^- イオン交換膜を用い、燃料として

アンモニアを直接供給する「アルカリ形アンモニア燃料電池」に注目が集まっている⁵⁻⁷⁾。

アルカリ形アンモニア燃料電池のアノード触媒としては、一般的に、カーボン微粒子に担持することで利用効率を高めた Pt Black が用いられる。しかし、貴金属の Pt は高価であり、アルカリ溶液中でのアンモニア酸化活性も十分に高いとは言えない。そのため、アルカリ形アンモニア燃料電池では、Pt Black を代替できる高活性のアノード触媒の開発が進められている。これまでのアンモニア酸化触媒の研究例としては、Endo らや Vidal-Iglesias らの報告をあげることができる。Endo ら⁸⁾ は、Pt-Me2 元系合金 (Me: Ir, Ru, Ni) のアンモニア酸化反応を調査し、 $\text{Pt}_{1-x}\text{Ir}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$) および $\text{Pt}_{1-x}\text{Ru}_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$) 合金のアンモニア酸化反応が、純 Pt よりも 0.1 V 低い電位 (-0.6 V vs. Ag/AgCl) で始まることを明らかにした。また、Vidal-Iglesias ら⁹⁾ は、3 ~ 4 nm の 2 元系 Pt-Me (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) および (100) 面に優先配向した Pt ナノ粒子のアンモニア酸化反応を調査した。その結果、2 元系合金の中で、 $\text{Pt}_{75}\text{Ir}_{25}$ および $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}$ ナノ粒子の低い電位範囲での酸化電流密度が、純 Pt ナノ粒子に比較して上昇することを見出した。また、(100) 面に優先配向した Pt ナノ粒子は、多結晶 Pt ナノ粒子よりも酸化電流密度が増大することを見出した。他方、Taguchi らの研究グループでは、メタノールやエタノールの酸化反応に関する研究を行い、電気化学還元した Pt 酸化物において金属状 Pt を大幅に凌駕する触媒活性が発現することを見出している¹⁰⁻¹⁴⁾。例えば、反応性スパッタで作製した Pt 酸化物

平成28年12月6日受付；平成29年1月13日受理

1 秋田大学大学院 工学資源学研究科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University 1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita 010-8502, Japan

2 秋田大学大学院 理工学研究科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

Graduate School of Engineering Science, Akita University 1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita 010-8502, Japan

のエタノールの酸化活性は電気化学還元処理によって著しく改善され、 -0.1 C で電気化学還元した場合には、金属状Ptの30倍程度になることを確認した¹⁴⁾。そのため、電気化学還元されたPt酸化物は、アンモニアを直接供給する燃料電池のアノード触媒としても高い活性を発現する可能性があると考えられた。

そこで、本研究では、Pt酸化物の直接アンモニア燃料電池のアノード粉末触媒としての可能性を探るため、アルカリ溶液中におけるPtおよびPt酸化物微粉末のアンモニア酸化活性を調査することにした。すなわち、微粉末のPt BlackならびにPt Oxide Blackを出発材料として、回転ディスク電極法によりアンモニア酸化特性に及ぼす電気化学還元の影響を調査した。さらに、電気化学還元されたPt Oxide Blackに関して、アンモニア酸化特性に及ぼす電極触媒層中の(触媒/アニオン交換樹脂)比の影響を調べるとともに、 H_2/O_2 燃料電池および NH_3/O_2 燃料電池の放電試験の結果から、電気化学還元されたPt Oxide Blackの有用性を検討した。

2. 実験方法

2.1 回転ディスク電極の作製

電極触媒であるPt Black (田中貴金属工業, 純度96.4mass%) 14.71 mg, カーボン粉末 (Vulcan XC72R) 17.98 mgおよびアニオン交換樹脂溶液 (トクヤマ, AS-4) 5 mLをガラス瓶に秤量し, ホモジナイザー (マイクロテック, NR-50) にて3 min超音波攪拌を行い, 触媒インクとした。電極触媒にPt Oxide Black (Wako, 純度95.0mass%) を用いた場合には, Pt含有量をPt Blackと同量にするために, 化学量論組成 PtO_2 と仮定して計算し, 17.18 mgを秤量した。マイクロピペットを用いて, 調製した触媒インク7.0 μL をグラッシーカーボン (東海カーボン, GS20SS, 断面積20.6 mm^2 , 高さ11.0 mm) 上に滴下し, 室温で乾燥させた。滴下と乾燥を5回繰り返して, 合計35.0 μL の触媒インクを塗布したグラッシーカーボンを, 真鍮製のホルダーに差し込んで回転ディスク電極とした。その結果, 回転ディスク電極上の最終Pt担持量は500 $\mu\text{g cm}^{-2}$ となった。なお, グラッシーカーボン上の電極触媒の分散状態については, デジタルマイクロスコープ (KEYENCE, VHX-5000) による調査を行い, 凝集や偏在がないことを確認した。

2.2 アノード分極によるアンモニア酸化活性の評価

電極触媒のアンモニア酸化活性の評価は, 回転ディスク電極を用いたアノード分極測定によって実施した。Figure 1には, アノード分極装置の構成を示す。Pt BlackあるいはPt Oxide Blackを電極触媒として担持した回転ディスク電極を電極回転システム (北斗電工, HR-502) に取り付け, 作用極とした。対極にはPt Blackスパイラルを, 参照極には塩橋を介したAg/AgCl電極 (内部液3.33 mol L^{-1}) を用いた。測定溶液はArガスで脱気した (0.1 mol L^{-1} NH_3 + 1.0 mol L^{-1} KOH) 混合溶液である。ここでは, アンモニアの蒸発を最小限に抑えるために, Arガスで脱気した1.0 mol L^{-1} KOH溶液に対して, アノード分極測定の直前に所定量のアンモニア (Wako, 純度28mass%) を加えるという工夫をした。アノード分極測定は, ポテンショガルバノスタット (北斗電工, HZ-5000) を用いて行った。自然浸漬電位を60 s測定した後, $-0.80 \sim 0.30\text{ V vs.}$

Figure 1 Setup for anodic polarization.

NHEの範囲で電極電位を貴な方向に10 mV s^{-1} で掃引し, 反応電流を計測した。溶液温度は, 温度コントローラー (山武ハネウエル, SA90) を用いて通常298 K一定に保った。加えて, アンモニアの酸化反応の温度依存性を調査するため, 溶液温度を298~313 Kの範囲で変化させた実験も行った。

2.3 サイクリックボルタンメトリーによる活性表面積の算出

サイクリックボルタンメトリーを行い, H原子の脱着に関係する電気量から電極触媒の活性表面積を算出した。初めに, 回転ディスク電極を400 rpmで回転させながら, 純Ar (純度99.999 vol.%) を流入させ, 1.0 mol L^{-1} KOH溶液中の溶存酸素を除去した。その後, 試料電極を静止させた状態でサイクリックボルタンメトリーを行った。すなわち, 電極電位を -0.80 V vs. NHE から 0.30 V vs. NHE まで貴方向に掃引した後, 折り返し -0.80 V vs. NHE まで掃引して反応電流を計測した。これを5サイクル繰り返し, 5サイクル目のH原子の脱着波の電気量から活性表面積を算出した。なお, 電位の掃引速度は50 mV s^{-1} , 温度は298 K一定とした。

2.4 EPMAおよびXRDによる電極触媒層の分析

グラッシーカーボン上に塗布した電極触媒層における触媒とアニオン交換樹脂の存在状態を, 走査電子顕微鏡 (日立, SU-70) で分析した。すなわち, 加速電圧20 kV, エミッション電流40 μA で, 電極触媒層表面の二次電子像, Ptの特性X線像およびアニオン交換樹脂中のNの特性X線像を撮影した。そして, PtとNの特性X線像を画像ソフト (COREL, Paint Shop Pro X7) で解析し, 触媒/アニオン交換樹脂/燃料 NH_3 の3相界面に関係する部位の面積を, 二次電子像上で定量分析した。

また, 電気化学還元前後でのPt BlackおよびPt Oxide Blackの化合物相を同定するため, X線回折装置 (Rigaku, Smart Lab-2080A211) による分析を行った。試料はTi箔を基板として2.1と同様の手順で作製し, 脱気した (0.1 mol L^{-1} NH_3 +

1.0 mol L^{-1} KOH) 混合溶液中において -2.0 C の電気化学還元を施した。測定は、X線光源にCu管球を用い、管電圧45 kV、管電流200 mAの条件で行った。

2.5 膜・電極接合体およびシングルセルの作製

アノード触媒としてPt Black, Pt Oxide Blackあるいは電気化学還元したPt Oxide Blackを用いた3種類の膜・電極接合体MEAを作製した。MEAは、アノード層/電解質膜/カソード層の3層から成る。電解質膜にはアニオン交換膜(トクヤマ, A201)を用い、その上にカーボン粉末(Vulcan XC72R), アニオン交換樹脂溶液(トクヤマ, AS-4)およびアノード触媒を混合した触媒インクをスクリーン印刷して、アノード層とした。その後、カソード触媒にPt Blackを用いた触媒インクを、同様の方法でアニオン交換膜の反対側に印刷し、カソード層とした。ここで、アノード触媒としてPt Black, Pt Oxide Blackおよび電気化学還元したPt Oxide Blackを使用した場合の電解質膜への塗布量(金属Ptに換算した値)は、それぞれ0.81, 0.82および0.82 mgであった。一方、カソード触媒に用いたPt Blackの塗布量は、平均で0.88 mgとなった。さらに、MEAの電極部分にカーボンペーパー(東レ, TGP-H-09, $0.28 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$)を貼り付け、燃料電池セル(Electro Chem, EFC-05-02DM)に挟み込んで、シングルセルとした。シングルセルは、MEA, ガス流路を有するカーボン製集電体、ガスの入口と出口、ヒーターおよび熱電対で構成される。

2.6 H_2/O_2 および NH_3/O_2 燃料電池の放電試験

Figure 2には、 H_2/O_2 燃料電池の放電試験システムを示す。2.5で作製したシングルセルに対して、アノード側に H_2 (ジャパンファインプロダクツ, 純度99.999 vol.%)を、カソード側に O_2 (ジャパンファインプロダクツ, 純度99.999 vol.%)を供

Figure 2 Setup for discharge testing of H_2/O_2 fuel cell.

給した。この際、両ガスは323 Kに保持された加湿器を通して湿潤状態になり、流速 100 mL min^{-1} でシングルセルに流入された。シングルセルはヒーターによって323 Kに保たれており、ポテンショガルバナスタット(Eco Chemie, AUTOLAB PGSTAT30)により最大3000 mAの放電電流を引き出し、その際の起電力を測定した。一方、 NH_3/O_2 燃料電池の放電試験の場合には、アノードに(1.0 mol L^{-1} KOH + 1.0 mol L^{-1} NH_3)混合溶液を、カソードに O_2 (ジャパンファインプロダクツ, 純度99.999 vol.%)を、それぞれ流速 1.2 mL min^{-1} , 400 mL min^{-1} で流入させて放電試験を実施した。

3. 実験結果と考察

3.1 アンモニア酸化活性に及ぼす電気化学還元の影響

Figure 3には、(a) Pt Blackおよび(b) Pt Oxide Blackのアンモニア酸化活性に及ぼす電気化学還元の影響を示す。この測定では、電極触媒層の(Pt/アニオン交換樹脂)質量比が1:0.14の試料電極を使用し、電極回転数および温度はそれぞれ900 rpm, 298 Kとした。また、(a) Pt Blackでは、アンモニア含有とアンモニア非含有の2種類の測定溶液でアノード分極曲線を測定した。前者すなわち(1.0 mol L^{-1} KOH + 0.1 mol L^{-1} NH_3)混合溶液では、 -0.30 V vs. NHE 付近からアノード電流の上昇が認められ、電流値は -0.07 V vs. NHE 前後で最大値を示した。一方、後者の 1.0 mol L^{-1} KOH溶液では、電位を貴に推移させても電流値の上昇はほとんど認められなかった。そのため、観測されたアノード電流はアンモニアの酸化反応に起因すると判断できた。さらに、(a) Pt Blackのアンモニア酸化活性に及ぼす電気化学還元の影響を調べると、カソード電流を印加していない未還元状態でも最大 20 mA cm^{-2} のアンモニア酸化電流が認められ、電気化学還元の影響が大きいとは言えないことが分かった。これに対して、(b) Pt Oxide Blackでは、未還元状態(0 C)で 2 mA cm^{-2} 程度であったアンモニア酸化電流が、還元状態($-1.0 \sim -3.0 \text{ C}$)では $25 \sim 28 \text{ mA cm}^{-2}$ に増大することから、電気化学還元による影響が著しいと判断された。

Figure 4には、電気化学還元前後のPt BlackおよびPt Oxide BlackのXRDパターンを示す。試料はTi基板上にPt BlackあるいはPt Oxide Blackを塗布したものであり、 1.0 mol L^{-1} KOH溶液中において -2.0 C のカソード電流を印加して電気化学還元

Figure 3 Anodic polarization curves of (a) Pt Black and (b) Pt Oxide Black reduced at various electric charges. (1.0 mol L^{-1} KOH + 0.1 mol L^{-1} NH_3 , 298 K, 900 rpm)

Figure 4 XRD patterns of Pt Black and Pt Oxide Black with and without electrochemical reduction at -2.0 C .

元を行った。Pt Blackでは電気化学還元の有無にかかわらず、Ptの(111)、(200)、(220)、(311)および(222)面からの明瞭なピークが確認できた。一方、Pt Oxide Blackは、未還元の状態では六方晶系 PtO_2 の(001)、(100)、(011)および(110)面の回折ピークが存在するが、 -2.0 C の電気化学還元後ではこれらの回折ピークが消失し、代わってPtOとPtからの回折ピークが出現することが分かった。Figure 3に示されたアンモニア酸化活性の結果を考慮すると、新たに出現した金属状Ptが電極触媒の活性向上に深く関わりと推察された。さらに、Pt Black、電気化学還元されたPt Blackおよび電気化学還元されたPt Oxide BlackにおけるPtの結晶子径を、図中のPt(200)面の回折ピークを対象にして、シェラー式を用いて算出した。その結果、Pt Blackの結晶子径は電気化学還元に関わらず13 nm程度で一定であることが分かった。一方、 -2.0 C で電気化学還元したPt Oxide Blackに出現したPtの結晶子径は4.8 nmとなり、きわめて微細であることが判明した。そのため、電気化学還元したPt Oxide Blackは高い触媒活性を発現すると期待された。

3.2 アンモニア酸化活性に及ぼす電極触媒層の(Pt/アニオン交換樹脂)比の影響

Figure 5には、電気化学還元したPt Oxide Blackのアンモニア酸化電流に及ぼす電極回転速度ならびに電極触媒層の(Pt/アニオン交換樹脂)質量比の影響を示す。この実験では、Pt Oxide Black中の(Pt/アニオン交換樹脂)質量比を1:0.14, 1:0.50, 1:0.75, 1:1.00および1:1.25に変化させて電極触媒層を作製した。その際の電極触媒層におけるアニオン交換樹脂濃度は、それぞれ0.05, 0.18, 0.27, 0.37および0.46 mass%となる。さらに、この電極触媒に -1.0 C のカソード電流を印加して電気化学還元処理を行った後、電極回転数を0~3600 rpmまで段階的に変化させて、アンモニア酸化電流を計測した。縦軸はアンモニア酸化電流の最大値 i_{MAX} (mA cm^{-2})であり、横軸は電極回転数 ω (rpm)の1/2乗を示す。電極触媒層における(Pt/アニオン交換樹脂)比が1:0.14あるいは1:0.50と低い場合

Figure 5 Relationship between electrode rotation rate and maximum current density of ammonia oxidation on electrocatalyst layers with various (Pt/anion-exchange resin) ratios. The electrocatalyst layers were electrochemically reduced at -1.0 C . ($1.0\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH} + 0.1\text{ mol L}^{-1}\text{ NH}_3$, 298 K)

には、アンモニア酸化電流は $\omega^{1/2}$ が20以上すなわち電極回転数400 rpm以上の領域で、電極回転数の上昇とともに次第に低下する傾向を示した。また、(Pt/アニオン交換樹脂)比が1:0.75の電極触媒層では、アンモニア酸化電流が電極回転数の上昇とともに幾分増大するようになった。さらに、1:1.00および1:1.25の場合には、 $\omega^{1/2}$ が20以下すなわち電極回転数400 rpm以下の領域で、アンモニア酸化電流は電極回転数の上昇とともに急激に増大することが示された。一方、アンモニア酸化電流に及ぼす(Pt/アニオン交換樹脂)比の影響に注目すると、アンモニア酸化電流は1:1.00の場合に最も高く、1:1.25に増大させると低下することが示された。したがって、この条件下での電極触媒層の(Pt/アニオン交換樹脂)質量比の最適値は1:1.00と判断された。

Figure 6には、 -1.0 C のカソード電流で電気化学還元したPt Oxide BlackのKOH溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。図中、電位を正方向に掃引した際に0~0.30 V vs. NHEに観測されるアノード電流はPt表面での酸化皮膜生成に起因し、負方向に掃引した際の $-0.2 \sim 0.2\text{ V vs. NHE}$ に認められるカソード電流はPt酸化物の還元反応に由来する。一方、 $-0.8 \sim -0.35\text{ V vs. NHE}$ の電位領域において、電位を負方向に掃引した際のカソード電流と正方向に掃引した際のアノード電流は、それぞれH原子の吸着および脱着反応に起因する。そこで、本研究では、図中の塗りつぶして示したH原子の脱着反応に関係する電気量 Q_{H} (C)を定量し、以下の式によって活性表面積 S_{H} (cm^2)を算出することにした¹⁵⁾。

$$S_{\text{H}} [\text{cm}^2] = \frac{Q_{\text{H}} [\mu\text{C}]}{210 [\mu\text{C cm}^{-2}]} \quad (1)$$

Figure 7には、 -1.0 C で電気化学還元したPt Oxide Blackのアンモニア酸化電流ならびに活性表面積に及ぼす電極触媒層

Figure 6 Cyclic voltammogram of Pt Oxide Black reduced at -1.0 C. (1.0 mol L^{-1} KOH, 298 K)

Figure 7 Maximum current density of ammonia oxidation and active surface area on electrocatalyst layers with various anion-exchange resin contents. (1.0 mol L^{-1} KOH + 0.1 mol L^{-1} NH_3 , 298 K , 900 rpm)

のアニオン交換樹脂濃度の影響を示す。ここで、縦軸左側のアンモニア酸化電流は、電極回転数 900 rpm における最大電流値を示す。一方、縦軸右側に示した電極触媒層の活性表面積はサイクリックボルタンメトリーにより測定した結果であり、アニオン交換樹脂濃度が 0.05 , 0.18 , 0.37 および $0.46 \text{ mass\%}$ においてそれぞれ 10.8 , 20.3 , 31.6 および 25.0 cm^2 となった。つまり、(Pt/アニオン交換樹脂) 質量比 $1:1.00$, アニオン交換樹脂濃度 $0.37 \text{ mass\%}$ において、活性表面積が最大になることが分かった。さらに、アンモニア酸化電流と活性表面積には、明確な相関関係が存在することが示された。それゆえ、電気化学還元したPt Oxide Blackにおけるアンモニア酸化活性の向上には、電極触媒層中のアニオン交換樹脂濃度を変化させて、電気化学還元後の活性表面積を拡大することが重要と判断された。

3.3 アンモニア酸化活性に及ぼす3相界面の存在割合の影響

Figure 8 には、(Pt/アニオン交換樹脂) 質量比を変化させて作製した3種類の電極触媒層の特性X線像を示す。すなわち、(Pt/アニオン交換樹脂) 質量比を (a) $1:0.14$, (b) $1:1.00$ および (c) $1:1.25$ に変化させた電極触媒層に関して、触媒Ptおよびアニオン交換樹脂中のNからの特性X線をそれぞれ赤色と緑色で表現した。また、両者が混在する領域を画像処理によって黒色で表している。この黒色の領域は、燃料であるアンモニア、触媒であるPtおよびアイオノマーとなるアニオン交換樹脂の3者が共存する3相界面に関係する。しかも、アルカリ形アンモニア燃料電池では、この部分でアンモニア酸化反応が起きると考えられる。そこで、EPMAによる電極触媒層の分析箇所を更に2箇所追加し、3相界面に関係する黒色部分の面積の平均値を求めた。その結果、(Pt/アニオン交換樹脂) 質量比が (a) $1:0.14$, (b) $1:1.00$ および (c) $1:1.25$ の場合、画像中の黒色部分の平均割合はそれぞれ 14.5 , 42.9 および 30.3% となった。さらに、画像の面積が $1.14 \times 10^4 \text{ cm}^2$ であったことから、3相界面に関係する平均面積はそれぞれ 1.65×10^5 , 4.89×10^5 および $3.45 \times 10^5 \text{ cm}^2$ と算出された。

Figure 9 には、電気化学還元したPt Oxide Blackのアンモニア酸化電流ならびに3相界面に関係する面積に及ぼす電極触媒層中のアニオン交換樹脂量の影響を示す。ここで、Figure 8

Figure 8 Characteristic X-ray images of electrocatalyst layers with various (Pt/anion-exchange resin) ratios.

Figure 9 Maximum current density of ammonia oxidation and area of three-phase boundary on electrocatalyst layers with various anion-exchange resin contents. (1.0 mol L^{-1} KOH + 0.1 mol L^{-1} NH_3 , 298 K , 900 rpm)

における (Pt/アニオン交換樹脂) 質量比の (a) 1:0.14, (b) 1:1.00 および (c) 1:1.25 が, 横軸のアニオン交換樹脂量の 0.05, 0.37, および 0.46 mass% に相当する。この図から, 縦軸左側のアンモニア酸化電流 i と右側の 3 相界面に關係する面積 L には明確な相関關係が存在し, 面積 L が最大となる電極触媒層において, アンモニア酸化電流 i が最大となることを確認できた。

Figure 10 には, 電極基板であるグラッシカーボン (GC) 上の触媒 Pt, アニオン交換樹脂およびアンモニア溶液で形成される 3 相界面を, 異なる 3 種類のアニオン交換樹脂量について模式的に表現した。(Pt/アニオン交換樹脂) 質量比が 1:0.14 でアニオン交換樹脂量が 0.05 mass% と少ない (a) の場合, Pt の露出面は大きいがアニオン交換樹脂量が少なすぎて, 3 相界面に關係する面積 L が小さいままであると考えられる。一方, 1:1.12 で 0.46 mass% のような (c) の場合には, 逆に多量のアニオン交換樹脂が触媒の Pt を覆い, 3 相界面が出現できなかった可能性が高い。そして, (b) に示すような 1:1.00 で 0.37 mass% の場合において触媒 Pt とアニオン交換樹脂のバランスが最適となり, 最大の 3 相界面が出現したと推定できる。このように,

Figure 10 Schematic depiction of three-phase boundary on electrocatalyst layers with various anion-exchange resin contents.

Figure 11 Relationship between electric charge for electrochemical reduction and current density of ammonia oxidation on two electrocatalyst layers with different (Pt/anion-exchange resin) ratios. (1.0 mol L⁻¹ KOH + 0.1 mol L⁻¹ NH₃, 298 K, 900 rpm)

電気化学還元した Pt Oxide Black のアンモニア酸化電流の増大には, 電極触媒層において適正な Pt とアニオン交換樹脂の質量比を保つことが重要であり, 本研究の条件下では (Pt/アニオン交換樹脂) 質量比 = 1:1.00 が最適と判断された。

Figure 11 には, (Pt/イオン交換樹脂) 質量比を変化させて作製した 2 種類の電極触媒層における Pt Black および Pt Oxide Black のアンモニア酸化電流と還元電気量の關係を示す。ここでも, Pt Black のアンモニア酸化電流は電気化学還元の影響をあまり受けないのに対し, Pt Oxide Black のそれは電気化学還元の進行に伴って大幅に増大することが示された。また, (Pt/アニオン交換樹脂) 質量比 1:0.14 の電極触媒層に比較して, 適正な質量比である 1:1.00 にした電極触媒層の方が, Pt Black および Pt Oxide Black の両方でアンモニア酸化電流が高くなることを確認できた。その結果, 還元電気量 -2.0 C で比較すると, (Pt/アニオン交換樹脂) 質量比 1:1.00 の Pt Oxide Black のアンモニア酸化電流 56 mA cm⁻² は, 1:0.14 の Pt Black の 25 mA cm⁻² の 2 倍以上を記録した。そこで, 後述する燃料電池の膜・電極接合体 MEA の調製においても, これらの知見を活用することにした。

3.4 H₂/O₂ 燃料電池および NH₃/O₂ 燃料電池の放電特性

Figure 12 には, Pt Black, Pt Oxide Black および電気化学還元した Pt Oxide Black をアノード触媒とした 3 種類の H₂/O₂ 燃料電池の放電電流 - 起電力曲線を示す。ここで, MEA 作製における (Pt/イオン交換樹脂) 質量比は, 3.3 の結果を受けて 1:1.00 とした。開回路起電力はいずれのアノード触媒を使用した場合においても 1.1 V 程度が観測された。しかしながら, Pt Black や Pt Oxide Black をアノード触媒とした燃料電池の開回路起電力は, 電流密度の増大に伴って大きく低下した。すなわち, Pt Black では 21.5 mA cm⁻² で, Pt Oxide Black では 33.8 mA cm⁻² において, 起電力が 0.2 V に低下した。これに対して, Pt 1 mg 当たり -10 C のカソード電流を印加して電気化学還元

Figure 12 Discharge curves of three H₂/O₂ fuel cells using Pt Black, Pt Oxide Black and electrochemically reduced Pt Oxide Black as anode catalyst, respectively.

Figure 13 Discharge curves of three NH_3/O_2 fuel cells using Pt Black, Pt Oxide Black and electrochemically reduced Pt Oxide Black as anode catalyst, respectively.

処理を施したPt Oxide Blackをアノード触媒に採用した場合には、0.2 Vにおける電流密度が 64.6 mA cm^{-2} まで増大し、 H_2/O_2 燃料電池としての放電特性が大幅に改善されることが明らかになった。

Figure 13には、Pt Black、Pt Oxide Blackおよび電気化学還元したPt Oxide Blackをアノード触媒とした3種類の NH_3/O_2 燃料電池の放電特性を示す。燃料を水素からアンモニアに変更した場合、開回路の起電力は1.1 V程度から0.46 Vへと大きく低下した。また、起電力0.2 Vでの放電電流も H_2/O_2 燃料電池に比較すると大幅に減少することが分かった。このことは、Pt系電極触媒上での H_2 酸化反応の過電圧に比較して NH_3 酸化反応の過電圧がかなり大きいことに起因する。しかしながら、同一起電力での放電電流は、Pt Black < Pt Oxide Black < 電気化学還元したPt Oxide Blackの順に増大することから、 NH_3/O_2 燃料電池においても電気化学還元したPt Oxide Blackがアノード触媒として有用なことを確認できた。なお、未還元のPt Oxide Blackで観測された放電曲線の揺らぎは、触媒層における吸着水分の滞留によって、アンモニアや酸素が定常的に供給されなかったことに関係すると解釈された。

3.5 Pt Blackと電気化学還元したPt Oxide Blackにおけるアンモニア酸化反応の相違

Figure 14には、(a) Pt Blackおよび(b) -2.0°C で電気化学還元したPt Oxide Blackにおける $-0.20 \sim -0.08 \text{ V vs. NHE}$ でのアンモニア酸化電流のアレニウスプロットを示す。測定温度 $298 \sim 313 \text{ K}$ の範囲で、(a) Pt Blackのアンモニア酸化電流 $\log i$ と温度 T^{-1} の間には明瞭な直線関係が成立し、その傾きから計算した見かけ上の活性化エネルギー E_a は 34.4 kJ mol^{-1} となった。一方、(b) 電気化学還元したPt Oxide Blackにおいても直線関係が成立するが、その傾きはPt Blackよりも小さいことが伺える。計算の結果、電気化学還元したPt Oxide Blackでの活性化エネルギー E_a は 22.4 kJ mol^{-1} となり、Pt Blackよりも 12 kJ mol^{-1} 低下することが分かった。このような活性化エネ

ルギーの相違は、アンモニア酸化における反応機構の変化を示唆しており、それが電気化学還元したPt Oxide Blackでの反応速度の上昇をもたらしたと推察できる。

アルカリ溶液中におけるPt電極上のアンモニアの電気化学酸化については多くの研究^{16, 17)}がなされているが、GerischerとMauerer¹⁸⁾は次のような反応機構を報告している。

すなわち、(2)~(4)：Pt上の吸着 NH_3 が吸着 OH^- と反応して脱水素化が起これ、吸着 NH_2 あるいは NH となる。さらに、(5)：吸着 NH_x と吸着 NH_y （ここで、 x および y は1あるいは2である）が反応して、活性中間体の吸着 N_2H_{x+y} が生成する。そして、(6)：吸着 N_2H_{x+y} が吸着 OH^- と反応し、完全に酸化されると N_2 が発生する。また、それ以外に、(7)：吸着 NH が吸着 OH^- と反応して吸着 N を生成する反応が考えられる。さらに、未だ明確になっているとは言い難いが、アンモニア酸化の副生成物としてブリッジタイプの吸着 NO があるとされる。そして、吸着 N と吸着 NO はともに、アンモニアの完全酸化である N_2 生成反応に対して被毒種として働くと考えられる¹⁹⁾。そこで、アンモニア酸化反応に対する被毒の影響を調べるため、一定電圧で保持した際のアンモニア酸化電流の減少率を調査した。

Figure 15には、Pt Blackあるいは電気化学還元したPt Oxide Blackをアノード触媒に用いた NH_3/O_2 燃料電池に関して、起電力を0.20 V一定に保持した際の放電電流の低下挙動を示す。放電開始直後の放電電流を100%にすると、Pt Blackの放電電流は放電開始1000 s後および3600 s後で、それぞれ11.4%および3.9%まで低下した。これに対し、 -2.0°C で電気化学還元したPt Oxide Blackの放電電流の低下はPt Blackよりも抑制されることが判明した。すなわち、放電開始1000 s後および3600 s後でも、それぞれ24.3%および9.5%を維持した。このような放電電流の低下挙動の相違は、アンモニア酸化反応における中間生成物による被毒に対するアノード触媒の耐性の違いを反映すると考えられる。前述のように、アンモニアの電気化学

Figure 14 Arrhenius plots of ammonia oxidation current on (a) Pt Black and (b) Pt Oxide Black electrochemically reduced at -2.0°C . ($1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH} + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, 298 K , 900 rpm)

Figure 15 Chronoamperometric curves of discharge current for two NH_3/O_2 fuel cells using Pt Black and Pt Oxide Black reduced at -2.0 C as anode catalyst, respectively.

酸化においては、高電位で生成される吸着Nや吸着NOが電極触媒の活性を低下させることが知られており、電気化学還元したPt Oxide Blackでは、Pt Blackに比較してアンモニア酸化反応における中間生成物の耐被毒性が高いと考察できる。そのため、電気化学還元したPt Oxide Blackの方が、Pt Blackに比較して、アルカリ条件下における触媒活性の安定性に優れると判断される。なお、電極触媒層表面の被毒種については、現在FT-IRによる吸着種のその場測定によって解析を進めている。

4. 結言

本研究では、Pt BlackならびにPt Oxide Blackのアルカリ溶液中でのアンモニア酸化活性に及ぼす電気化学還元および電極触媒層中のアニオン交換樹脂含有量の影響を調査した。さらに、これらをアノード触媒に用いて H_2/O_2 燃料電池および NH_3/O_2 燃料電池を作製し、放電試験による比較検討を行った。得られた結果は、以下のように要約できる。

1) 粉末のPt Oxide Blackのアンモニア酸化活性は電気化学還元によって改善され、従来のPt Blackの触媒活性を超越できることが確認された。

2) 電極触媒層におけるPtとアニオン交換樹脂の質量比を変えることで、アンモニア酸化活性が改善された。この主な要因は、触媒Pt、アニオン交換樹脂およびアンモニア溶液で形成される3相界面の増大と考えられる。

3) アノード触媒に電気化学還元したPt Oxide Blackを採用した場合、 H_2/O_2 燃料電池および NH_3/O_2 燃料電池の両方において、Pt Blackや未還元のPt Oxide Blackを用いた燃料電池を上回る高い放電性能を確認できた。

4) 電気化学還元したPt Oxide Blackのアンモニア酸化反応の活性化エネルギーは、Pt Blackのそれよりも低いことが判明した。また、前者の中間生成物による被毒に対する耐性は、後者のそれよりも高いと判断された。そのため、電気化学還元したPt Oxide Blackは、アルカリ形アンモニア燃料電池のアノー

ド触媒として有望と考えられる。

謝辞

本研究はJSPS科研費15H04165の助成を受けたものです。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) S. K. Kamarudin, F. Achmad, W. R. W. Daud: *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009), 6902-6916.
- 2) D. M. F. Santos, B. Sljukić, L. Amaral, D. Macciò, A. Saccone, C. A. C. Sequeira: *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014), F594-F599.
- 3) J. Sanabria-Chinchilla, K. Asazawa, T. Sakamoto, K. Yamada, H. Tanaka, and P. Strasser: *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011), 5425-5431.
- 4) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会 編：水素・燃料電池ハンドブック，オーム社，(2006)，p.386.
- 5) 電気化学会電池技術委員会 編：電池ハンドブック，オーム社，(2010)，p.672
- 6) T. Okanishi, Y. Kitayama, H. Murayama, T. Matsui, K. Eguchi: *Electrochim. Acta*, **173** (2015), 364-369.
- 7) M. Assumpcao, R. Piasentin, P. Hammer, R. De Souza, G. Buzzo, M. Santos, E. Spinace, A. Neto, J. Silva: *Appl. Catal. B*, **174** (2015), 136-144.
- 8) K. Endo, K. Nakamura, Y. Kitayama, T. Miura: *Electrochim. Acta*, **49** (2004), 2503-2509.
- 9) F. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J. Feliu, A. Aldaz: *J. Power Sources*, **171** (2007), 448-456.
- 10) M. Taguchi, J. Nakayama, K. Itou, N. Nagai: *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resor.*, **17** (2010), 15-19.
- 11) M. Taguchi, Y. Kawahashi, Y. Kosaka: *J. MMIJ*, **128** (2012), 40-46.
- 12) M. Taguchi, J. Nakayama, K. Itou, N. Nagai: *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resor.*, **18** (2012), 64-70.
- 13) M. Taguchi, H. Takahashi, S. Nakajima: *Mater. Trans.*, **54** (2013), 582-587.
- 14) H. Takahashi, M. Sagihara, M. Taguchi: *Int. J. Hydrogen Energy*, **39** (2014), 18424-18432.
- 15) T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher: *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 5606-5613.
- 16) M. H. M. T. Assumpcao, R. M. Piasentin, P. Hammer, R. F. B. De Souza, G. S. Buzzo, M. C. Santos, E. V. Spinace, A. O. Neto, J. M. Silva: *Appl. Catal., B*, **174** (2015), 136-144.
- 17) J. F. E. Gootzen, A. H. Wonders, W. Visscher, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, *Electrochim. Acta*, **43** (1988), 1851-1861.
- 18) H. Gerischer, A. Mauzerer: *J. Electroanal. Chem.*, **25** (1970), 421-433.
- 19) T. Matsui, S. Suzuki, Y. Katayama, K. Yamauchi, T. Okanishi, H. Murayama, K. Eguchi: *Langmuir*, **31** (2015), 11717-11723.