

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

電極触媒に関する研究会と私

高須芳雄

触媒学会の中で電極触媒を研究対象にしている会員は多くはないが、触媒学会としては重要な分野である。私は40歳近くになってから電極触媒の世界に足を踏み入れ、その後に訪れた「燃料電池ブーム」の激流に呑み込まれないようにもがきつつも、かなりの時間を燃料電池関連の研究に費やしながら4年前の65歳で定年を迎えた。本稿では私が関わった活動の一部を紹介する。

1. 燃料電池関連触媒研究会の発足

触媒学会の一研究会として活動していた「エレクトロキャタリシス研究会」が「光と電子が関わる触媒反応研究会」に改組され、数年後にそれが「電子」のグループと「光」のグループに発展的に分かれることになった。10年ほど前のことであり、年齢の関係で私が「電子」のグループの世話人代表を引き受けることとなった。新しい研究会の名称をいかにすべきか迷った挙句、「燃料電池関連触媒研究会」とした。迷った理由は、この名称は時宜にかなない且つ学

際領域を広く取り込むことが期待される一方、電極触媒科学の一部の研究を排除しかねないことに加えて、電気化学会をはじめ多くの学会の中に燃料電池関連の研究会が組織されていたからである。幸い秋の触討での「燃料電池関連触媒研究会」セッションでの発表件数も増え、燃料電池のセミナーを開催しても多くの参加があった。研究会の中心メンバーが編集責任者となって『燃料電池の解析手法』（化学同人）を世に出したのも、当時の研究会の活動を反映したものである。

2. 参照触媒評価法検討部会の立ち上げ

世話人代表が当時旭硝子(株)の吉武 優氏に代わってから研究会として新たに取り組んだのが「夏季合宿セミナー」と「参照触媒評価法検討部会」である。私は世話人会の事務を担当した。後者の部会を立ち上げたのは、PEFCの開発研究において、水素より反応抵抗が格段に大きい酸素還元反応を担うPt/Cカソード触媒の特性評価法が

研究室により異なるため、触媒の酸素還元活性を比較検討する場合の桎梏になっていた(る)からである。

PEFC の心臓部は、触媒・電解質膜接合体（電解質膜をアノード触媒層とカソード触媒層で挟み込んだ MEA）の一方の側に水素、他方の側に空気または酸素を送り込んで発電するが、一般的には MEA を作製する前に酸性水溶液中で触媒の基礎特性を調べる。カソード触媒の場合、酸素ガスを酸性水溶液中に吹き込むのであるが、触媒表面への酸素供給が反応律速になっていない条件下での触媒活性を求めるために、通常は試験電極を、速度を変えて回転させる回転電極法（RDE 法）が適用される。この実験には後述するように細心の注意を払わなければ再現性あるデータが得られない。

部会発足にあたって 10 企業 11 大学の研究室から参加の意志が表明され（現在は 12 企業 13 大学）、平成 22 年 10 月に第 1 回検討会を開催した。その検討会では 3 企業、4 種の Pt/C カソード共通触媒（石福金属興業株式会社、田中貴金属工業株式会社、ジョンソン・マッセイ・フュエルセルズ・ジャパン株式会社）について、各研究室が独自の方法で測定した電気化学的有効比表面積と酸素還元比活性、ならびにその際の測定条件やボルタモグラムなど全データを配布して議論した。この分野に参入して間もない研究室もあるので研究室名は伏せた。

3. 何が明らかになったか

計 5 回の検討会でまとまった結果の詳細は近々触媒学会のホームページに掲載される予定なのでここでは詳細に触れないが、参考のため RDE 測定の場合に留意しなければならない主な事項を以下に掲げる。

- ① 電解槽の徹底洗浄。ガラス容器は一週間～三週間に一度は強酸に浸たし、水洗後に超純粋で煮沸洗浄するほか、毎日超純水で煮沸洗浄した後に電解液で共洗い。
- ② 電解液だけでなく洗浄水も純水ではなく超純水を使用する。
- ③ RDE 電極（円柱状の PTFE にグラッシーカーボン〈GC〉棒が埋められている）のバフ研磨の際、研磨布は弱く当てないと GC と PTFE の間の境界にアルミナなどの研磨剤が残る。研磨後の超純水を用いた超音波洗浄は短時間にしないと電極が破損する可能性がある。触媒特性評価の一回毎に上記の研磨と洗浄。
- ④ GC 上への Pt/C 触媒の均一堆積が肝要。これには各研究室独自の方法に拠ることが多く、「これしかない」との方法は現時点では決め難い。
- ⑤ GC 上への Pt/C 触媒の堆積の際に添加するイオノマーは反応速度を遅くするらしい。イオノマーの量と使用法にノウハウがある。
- ⑥ 電解液は硫酸と過塩素酸が使用されているが、共に Pt 上へのアニオンの特異吸着があり、前者の方が影響大。

- ⑦ 電解液中での電極の前処理条件(電位走査範囲、速度、時間)に留意。表面清浄性を保証して再現性有るデータを得るには白金の一部が溶解・再析出するのはやむを得ない。
- ⑧ カソード触媒の活性を評価する電位では白金表面は酸化物層形成途中にあるため、電流値は電位走査方向(正→負か、負→正か)と電位走査速度に依存。
- ⑨ 希薄溶液中での正確な触媒活性値を得るには溶液抵抗の除去が必要であるが、論文のデータにはこのことの記述が曖昧。
- ⑩ 参照電極は水素電極が望ましい(RDEに使用可能な水素電極は市販されていない)。

以上の実験条件を考えると、研究室独自の実験方法に拠るかぎり、他の研究室のデータと一致しない場合があるのは当然と言えよう。

なお、検討部会では Pt/C カソード触媒の活性について、「何時、何処で、誰が評価しても同じ結果が得られるような実験手法の確立」を提案することを目標としたが、最近、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が評価法プロトコルを提案していることを考慮し、実験上の留意事項とその根拠の明確化に絞って報告書をまとめた。

いずれにせよ企業の研究者と大学の研究者が共通の Pt/C 触媒を対象に触媒特性を評価すると共に、実験上のノウハウなど、

講演会では踏み込まない領域まで議論したことは意義深い。

学生時代私は、ガラス製超高真空反応容器内で板状 Cu-Ni 合金の H₂-D₂ 交換反応活性の測定に熱中しており、超高真空を得るための真空装置の高温焼き出し、真空ポンプからの不純物の逆拡散防止、反応容器内の清浄性保持、真空を大気に開放する時の希ガス導入法、イオン衝撃による触媒表面の清浄化と焼鈍、水素ガスの清浄性などに気を遣いながら実験した。電気化学実験と真空実験とは方法は異なるものの、触媒反応活性に影響し得る因子に配慮することが「実験屋」の生き甲斐である点は共通している。

なお本稿で紹介した燃料電池触媒の「参照触媒評価法検討部会」の発足にあたっては、名古屋大学名誉教授の服部 忠先生に触媒学会参照触媒委員会の意義と諸活動について講演していただいた。

(2013/6/27)