

# 含アミジン基修飾カーボン担体の分子構造が白金の ORR 活性と耐久性に与える影響

## Effect of Molecular Structure of Amidine-Containing Molecules Modified Carbon Support on ORR Activity and Durability of Platinum

高橋 達大<sup>\*1</sup>、待鳥 晃司<sup>\*1</sup>、Olu Pierre-Yves<sup>\*2</sup>、松岡 美紀<sup>\*2</sup>、横溝 英子<sup>\*2</sup>  
Tatsuhiko Takahashi<sup>\*1</sup>, Koji Matsutori<sup>\*1</sup>, Pierre-Yves Olu<sup>\*2</sup>, Miki Matsuoka<sup>\*2</sup>, Eiko Yokomizo<sup>\*2</sup>  
守山 雅也<sup>\*2</sup>、中澤 太一<sup>\*3</sup>、衣本 太郎<sup>\*2</sup>

Masaya Moriyama<sup>\*2</sup>, Taichi Nakazawa<sup>\*3</sup>, Taro Kinumoto<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>国立大学法人大分大学大学院 工学研究科

Graduate School of Engineering, Oita University

<sup>\*2</sup>国立大学法人大分大学 理工学部

Department of Integrate Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Oita University

<sup>\*3</sup>日産化学株式会社 材料科学研究所

Materials Research Laboratories, Nissan Chemical Corporation

**概要:** 末端の置換基が異なる 2 種類の含アミジン基分子修飾ケッチェンブラックを、アゾ重合開始剤との反応で作製し、白金粒子を担持した後に、酸素還元反応 (ORR) への触媒活性と耐久性を調べ、修飾した含アミジン基分子の構造の違いとの関係を明らかにした。いずれの活性と耐久性も修飾していないケッチェンブラック (KB) を用いた触媒より高く、含アミジン基分子による担体の修飾は、白金粒子の ORR 活性や耐久性を向上させることを実証した。含アミジン基分子の 2-メチルプロピオンアミジンで修飾した Pt/KB-N1 と片末端にカルボキシエチル基を持つ分子を用いた Pt/KB-N2 は異なる特性であることを見出した。耐久性は同等であったが、それらの相違点として、Pt/KB-N2 では XPS 分析で窒素の白金との結合割合が小さいこと、サイクリックボルタモグラムで白金の酸化物形成が確認されることや I/C = 0.4 での ORR 活性が Pt/KB-N1 より低いことが明らかになった。

**Abstract:** Two types of Ketjen black modified with amidine-containing molecules having different molecular structure were prepared by reaction of azo initiators. The catalytic activity for oxygen reduction reaction and durability were investigated after loading with platinum particles. Both activity and durability were higher than those of the catalyst using unmodified Ketjen black (KB), demonstrating that modification of the support with amidine-containing molecules improved ORR activity and durability of the platinum particles. We found that Pt/KB-N1 modified with 2-methylpropionamidine and Pt/KB-N2 with carboxyethylamidine group at one end had different properties. Although the durability was comparable, the differences between them were that the XPS analysis of Pt/KB-N2 showed a smaller ratio of nitrogen bonding to Pt, the formation of Pt oxide was confirmed in the cyclic voltammogram, and ORR activity at I/C = 0.4 was lower than that of Pt/KB-N1.

**Key Words:** Pt/C Catalyst, Chemical Modification, Amidine group, Oxygen Reduction Reaction, Durability

## 1. 緒言

最近、白金担持カーボン触媒の酸素還元反応 (ORR) 活性や耐久性を、窒素を含む有機化合物で化学的に修飾して向上させる研究が盛んである<sup>1)~16)</sup>。なかでも白金粒子表面あるいは担体を修飾する研究報告が増えてきている。

前者では、修飾物が白金粒子の表面に吸着して活性が向

上すると考えられている。この研究代表例として、オクチルアミン等の窒素を含む有機化合物<sup>1)~4)</sup> やメラミンなどの炭素と窒素の共有結合を骨格とする複素環式化合物による修飾<sup>8)~10)</sup> があり、過塩素酸水溶液を電解質とする回転ディスク電極法による評価で、ORR 活性の向上が報告されている。

後者の例に、カーボン担体骨格への窒素の導入があ

る<sup>11)~15)</sup>。この一連の研究では、固体高分子形燃料電池単セルに組込んでI-V特性も測定され、高電流密度域での出力の向上も報告されている<sup>11)~15)</sup>。理由として、担体に導入された窒素種がNafion<sup>®</sup> アイオノマーとイオン相互作用し、アイオノマーの被覆状態が酸素の拡散に有利になると考えられている<sup>11)~15)</sup>。

担体骨格への窒素の導入は、担体基材となるカーボンブラックを硝酸で酸化して含酸素官能基を生成させた後、アンモニア気流中で加熱させることで行われる。この方法は一般的であるが、ピロールやピリジンなど様々な種類の複素環式化合物が生成してしまい、それらの量や割合を完全に制御できない。つまり、含窒素種の質と量の制御が困難である。加えて、硝酸による酸化で元々の構造が毀損されることもデメリットになりうる<sup>16)</sup>。

一方、著者らは、 $R-C(=NR^1)-NR^2R^3$  ( $R, R^1\sim R^3 = H$ , アルキル基などの置換基) 構造のアミジン基による担体の修飾について研究を進めている<sup>17)</sup>。アミジンは、その構造を含む市販のアゾ重合開始剤と担体基材を水中で混合しながら、加熱するだけの穏和な反応で導入できる。修飾物の構造を規定し易い点で先述の方法より優れている。さらにアミジンは、メラミンなどの複素環式化合物やピロールなどの複素環アミンと同様に、炭素と窒素の共有結合を骨格とする化合物であるが、共鳴構造が安定であるため、それらより強塩基性である。例えば、アセトアミジン ( $R = CH_3, R^1\sim R^3 = H$ ) のpKaは12.5 (ピロールは0.4、メラミンは5~8) で、アイオノマーとより強く相互作用すると期待される。

そこで著者らは、まず2-メチルプロピオンアミジン ( $R = -C(CH_3)_2, R^1\sim R^3 = H$ ) の修飾を目論んで、アゾ重合開始剤である2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 (V-50、図1(a)) を、PEFCのカーボン担体として一般的なケッチェンブラック EC300J (KB) と反応させて修飾した後、白金粒子を担持して触媒を作製した。そして、そのORR活性と耐久性 (2011年版燃料電池実用化推進協議会推奨電位パルス試験、60℃) が、未修飾担体に比べて高くなることを報告した<sup>17)</sup>。

さらに、修飾分子の構造とORR活性および耐久性の関係を追求する目的で研究を進めてきている。本報では、2-メチルプロピオンアミジンの片末端にカルボキシエチル ( $R^3 = C_2H_4COOH$ ) 基が結合した2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] (VA-57、図1(b)) をアゾ重合開始剤に用いてKBを修飾し、白金粒子を担持して、ORR活性と電位パルス試験による耐久性評価を行った結果を報告する。そして、2-メチルプロピオンアミジン修飾の結果と比較することを通して、修飾

物の構造とORR活性および耐久性の関係について考察する。

## 2. 実験方法

### 2.1 含アミジン基分子修飾KBの作製

担体基材として、ケッチェンブラック EC300J (KB、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ製) を用いた。既報の通り、水にKBを超音波分散後、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 (V-50、図1(a)、富士フイルム和光純薬製、017-21332) を加え、80℃で16時間反応させた後、ソックスレー抽出法に沿って沸騰したRO水で12時間洗浄して、乾燥させた<sup>17)</sup>。生成物をKB-N1と記す。アゾ重合開始剤として、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 水和物 (VA-57、図1(b)、同上、012-19312) を用いた際には、反応を促進させる目的で、液中プラズマ装置 (魁半導体製、DKN-128) でプラズマ照射した。V-57水溶液にKBを分散させ、攪拌しながら室温で反応させた。その後、超純水で洗浄して乾燥させた。生成物をKB-N2と記す。なお、各アゾ重合開始剤は、KBの重量に対し5倍量用いた。

KB、KB-N1およびN2に含まれる窒素量を有機微量元素分析装置 (J-SCIENCE製、JM10 MICRO CODER) で、窒素の化学状態をX線光電子分光法 (XPS、アルバック・ファイ製、Quantum-2000、X線源: Al) で調べた。その際、インジウム箔 (ニラコ製) にサンプルを固定化し、In 3dスペクトルに現れたピークで内部校正した。また、比表面積と細孔容積を、比表面積/細孔分布測定装置 (マイクロメリティックス製、3Flex) で、窒素をプローブとして測定した。

### 2.2 修飾KBへの白金担持

各KBに液相還元法で白金粒子を担持して触媒を作製した。まず、各KBを25 mmol dm<sup>-3</sup> (M) 炭酸ナトリウム水

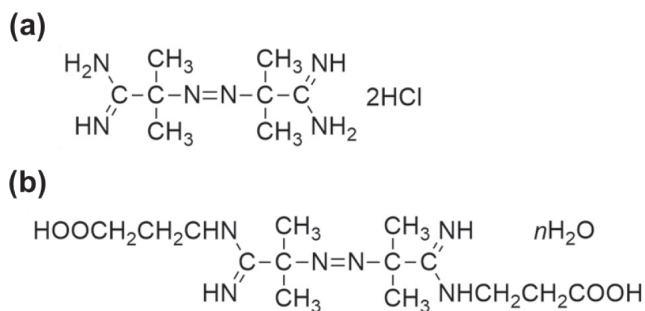


図1 (a) V-50と(b) VA-57の構造  
Fig. 1 Structures of (a) V-50 and (b) VA-57.

溶液中に分散させ、予め調製した 4.6mM ヘキサクロロ白金 (IV) 水溶液を加えて 80℃で 1 時間攪拌した。さらに 73mM ホルムアルデヒド水溶液を還元剤として加えて、4 時間同温度で攪拌した。その後、濾過しながら超純水で十分に洗浄して 120℃で乾燥させた。以下、KB-N1 を用いて白金を担持した触媒を Pt/KB-N1 として、他を Pt/KB および Pt/KB-N2 と表記する。なお、用いた炭酸ナトリウムはキシダ化学製 (000-71245)、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物は富士フィルム和光純薬製 (165-02863)、ホルムアルデヒドは Sigma-Aldrich 製 (F8775-500ML) である。

各触媒の白金粒子の形態を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子製、JSM-6701F) で観察した。白金担持率は、65℃の王水に各触媒を入れ、300 rpm で 4 時間攪拌後にろ別して得られたろ液を、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES、Agilent Technologies 製、710-ICP-OES) で定量後、担体の重量に基づいて算出した。白金粒子の比表面積と平均径は、一酸化炭素の吸着量を測定する CO パルス法で見積もった。この際、粒子形態は球形と考えた。また、触媒中の白金の化学状態を XPS (先述) で調べた。

## 2.3 電気化学測定

電気化学測定はガラス製の三電極式一室型セルで既報と同様に行った<sup>17)</sup>。市販の 60% 過塩素酸 (関東化学製、32059-1 B) を 18MΩ以上の超純水で希釈して、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 水溶液を調製し、電解液として用いた。参照電極に可逆水素電極 (RHE)、対電極に白金メッシュを用いた。

各白金担持触媒を超純水とエタノール (富士フィルム和光純薬製、057-00451) の混合溶媒に加え、超音波洗浄機内、氷浴中で 30 分間分散させてインクを作製した。それを白金重量が 7.6 μg cm<sup>-2</sup> になるように直径 5 mm のグラッシーカーボン円板 (東海カーボン製、GC-20SS) に載せて 60℃で乾燥させ、作用電極として用いた。Nafion<sup>®</sup> アイオノマーの有無と ORR 活性の関係を明らかにすることを目的として、電極上のアイオノマーとカーボンの重量比 (I/C) を 0 と 0.4 の作用電極を作製した。後者の場合には、所定量の Nafion<sup>®</sup> 溶液 (Sigma-Aldrich 製、274704-25ML) をインクに加えた。

作用電極を PTFE 製の電極ホルダー (PINE 製、AF-E4TQ050) にセットし、回転ディスク電極装置 (PINE 製、AFMSRCE) に組み込み、窒素を飽和させた電解液に浸漬し、25℃でサイクリックボルタンメトリーを測定した。電位範囲は 1.2V~0.05V とした。ボルタモグラムの水素脱着に関わる電気量から、電気化学的有効表面積 (ECSA)

を見積もった。

サイクリックボルタンメトリーを測定後、同温度のまま電解液を酸素で飽和させ、対流ボルタンメトリーを電位範囲 1.1V~0.05V で測定した。この際、電極の回転数を 400、625、900、1225、1600rpm とし、各回転数で得た ORR のボルタモグラムにおける 0.9V の電流値を使って Koutecky-Levich プロットを作成した。その切片の活性支配電流を求め、電極上の白金重量で除して ORR への重量活性 (MA) を、MA を ECSA で除して面積比活性 (SA) を見積もった。

耐久性を評価する目的で、2011 年版燃料電池実用化推進協議会推奨の電位パルス試験を行った。電解液は、予め窒素で飽和させた同濃度の過塩素酸水溶液に取り替え、セル外部から加温して 60℃とした。電位パルス試験の下限と上限電位はそれぞれ 0.6V と 1.0V とした。10,000 パルスまでの所定のパルス後にサイクリックボルタンメトリーを測定し、ECSA を求め、試験前の ECSA で除して維持率を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 含アミジン基分子修飾 KB の作製

表 1 に KB、KB-N1 および KB-N2 の窒素含有率を示す。KB の窒素含有率は無視できるほど小さいが、N1 と N2 では約 1.9wt% と明らかに増加し、各アゾ重合開始剤との反応で、窒素を含有する二種類の KB が作製できたとわかった。なお、N1 と N2 の窒素含有率に大きな差はなかった。

表 1 KB、KB-N1 および KB-N2 の窒素含有率、BET 比表面積、総細孔容積およびマイクロ孔容積

Table 1 Nitrogen content, BET surface area, total pore volume and micro pore volume of KB, KB-N1 and KB-N2.

Sample	Nitrogen content / wt%	BET surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	
			Total	Micro pore
KB	0.13	785	1.38	0.32
KB-N1	1.93	354	1.16	0.13
KB-N2	1.95	479	1.19	0.19

XPS の N1s スペクトルを図 2 に示す。プロットが実測のスペクトルである。なお、白金担持後については後述する。まず、KB ではピークは無く、N1 と N2 では一つの幅広いピークが認められ、ピークトップは 400.1 eV 付近で、Oh らのグラッシーカーボン表面への窒素修飾の報告に近い<sup>18)</sup>。本研究で用いた含アミジン化合物の XPS スペクトルは、測定中での分解や変質の理由で取得不可能なため、このピーク成分を直ちにアミジンに帰属できない。他方、

窒素導入カーボンブラックの研究例で、400.1 eV にピロール様 (図2内、破線)、398.4 eV にピリジン様の炭素と窒素の結合 (図2内、点線) に由来するピークが現れるとの報告がある<sup>14)</sup>。これらは複素環式化合物で、アミジン基と分子構造は異なるが、いずれも炭素と窒素の共有結合を有することから、本研究の場合でも近い結合エネルギー値にピークが現れると考えても差し支えなからう。そう考えて、ピーク分離解析でシミュレーションしたスペクトルを図中に太線で示している。実測のスペクトル (図中プロット) と非常に良く一致した。また、反応後に十分に洗浄して、未反応のアゾ重合開始剤などが吸着している可能性も少ない。以上より、アゾ重合開始剤との反応でKBに含アミジン基分子が導入され、その表面が修飾されていると考えた。

なお、KB-N1とN2の生成機構は共通と考えられる。すなわち、各アゾ重合開始剤のアゾ基が分解して生成した炭素ラジカルが、KB表面の炭素二重結合に付加して共有結合を形成 (ラジカル捕捉反応) すると考えられる。このように反応が進行すると、KB表面と修飾物は共有結合で連結されるので、修飾物はKB表面から脱離しづらくなると想定できる。

Brunauer-Emmett-Telle (BET) 法で見積もった比表面積を表1に示した。N1とN2の比表面積はKBより小さ

くなった。これはアゾ重合開始剤との反応でKB表面が修飾されたことを反映していると考えられる。さらに詳細に検討するために、BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法で全細孔容量を見積った。そして、表1に示したようにN1とN2の全細孔容積もKBに比べて小さいことがわかった。この減少理由を明らかにする目的で、マイクロ孔容積をHK (Horvath-Kawazoe) 法で見積った。表1に示したように、N1とN2のマイクロ孔容積はKBの半分程度であった。ゆえに、各アゾ重合開始剤との反応で、KB表面は含アミジン基分子で修飾され、それはマイクロ孔まで及ぶと考えられた。

### 3.2 修飾KBへの白金担持

図3に白金粒子を担持後のKBのFE-SEM画像の一例を示す。いずれも球状の担体上に、数ナノメートルの白金粒子が分散して担持されている様子が確認された。KBとN1、N2を比較しても化学修飾による白金粒子の担持状態に大きな違いはなかった。

表2に、ICP測定結果から見積った白金担持率とCOパ

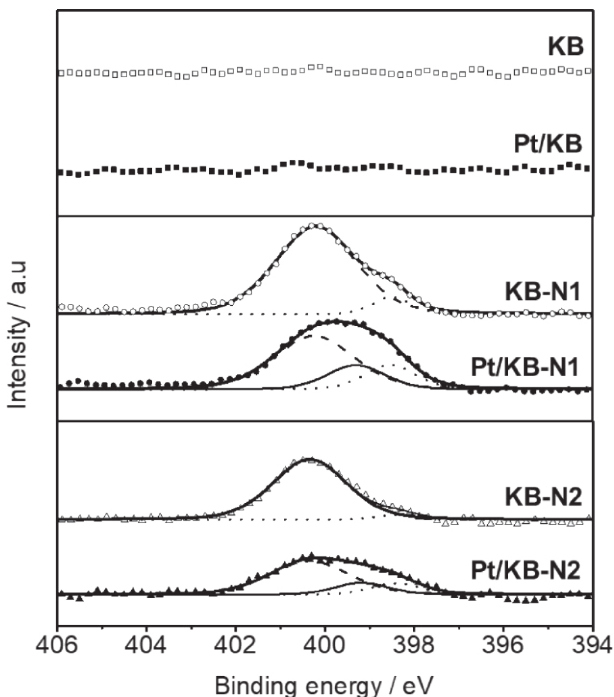


図2 KB、KB-N1、KB-N2、Pt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2のXPS N1s スペクトル  
Fig. 2 N1s spectra of KB, KB-N1, KB-N2, Pt/KB, Pt/KB-N1 and Pt/KB-N2 obtained by XPS.

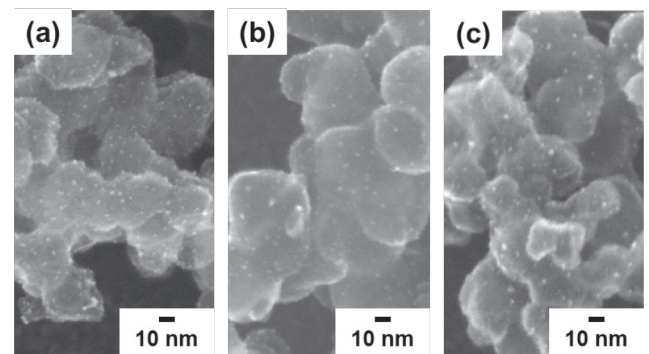


図3 (a) Pt/KB、(b) Pt/KB-N1および(c) Pt/KB-N2のFE-SEM画像  
Fig. 3 Typical FE-SEM images of (a) Pt/KB, (b) Pt/KB-N1 and (c) Pt/KB-N2.

表2 Pt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2の白金担持率、COパルス法で見積った白金粒子の比表面積 (SSA) と平均径 ( $d_{pt}$ ) およびXPSのピーク分離解析で見積もった窒素と白金の結合割合

Table 2 Pt loading, specific surface area (SSA) and average particle diameter ( $d_{pt}$ ) of Pt of Pt/KB, Pt/KB-N1 and Pt/KB-N2. SSA and  $d_{pt}$  were estimated by CO pulse measurements. N-Pt ratios were estimated from XPS peak analysis.

Catalyst	Pt loading / wt%	SSA / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$d_{pt}$ / nm	Estimated N-Pt ratio / %
Pt/KB	13.9	129	2.2	-
Pt/KB-N1	13.0	133	2.1	20
Pt/KB-N2	14.0	124	2.3	15

ルス法で見積った白金粒子の比表面積 (SSA) および平均径 ( $d_{pt}$ ) を示した。担持率に大きな違いはなかった。また、 $d_{pt}$  は 2.2 nm 程で、FE-SEM 画像で認められた白金粒子のサイズと一致した。

XPS N1s スペクトルは図2に示した。Pt/KBではピークは認められなかったが、N1とN2では白金担持前と比較するとより幅広になって、ピークの位置が低エネルギー側へ変化した。白金担持前では、2つのピーク成分に分離できたが、白金担持後ではそれらだけではピーク分離解析が不十分であった。そこで、既報のN1の場合と同様に、N2へも Xin らが報告している窒素と白金の結合が 399.2 eV に現れると考える (図2内、細線で示す) と、良好に分離解析できた<sup>19)</sup>。よって、N1とN2に白金粒子を担持すると、表面のアミジン基の窒素と白金の間に結合が生ずることが示唆された。また、表2最右列に示したように、ピーク分離解析からN1の窒素と白金との結合割合は20%、N2のそれは15%と見積もられた。この違いは修飾分子の末端構造の違いに起因すると考えている。

### 3.3 電気化学測定

#### 3.3.1 サイクリックボルタンメトリー

図4に、窒素で飽和させた過塩素酸水溶液中で測定された定常状態のサイクリックボルタモグラムを示す。電流密度はディスク電極の幾何面積を使って求めている。I/C = 0 (図4(a))のPt/KBでは、一般的な白金担持カーボン触媒の測定結果と同様に、0.4V~0.05Vの間に水素の吸脱着、酸化電流側の0.8V付近に白金酸化物生成反応、還元電流側にその還元反応に関わる電流ピークが認められた。また、還元電流側の0.5V辺りにも電流ピークが認められた。この理由は明らかにできていないが、担持率が14wt%程度と少ないためケッチェンブラック上の含酸素官能基の還元反応の電流が確認された可能性がある。

N1では白金酸化物の生成に関わる電流ピークが認められず、その還元反応に関わる電流ピークはKBの場合に比べて小さく、より高電位側に現れた。また、水素の脱着の電流量から見積ったECSAも表3に示すように小さい。しかし、表2に示したように、N1の白金粒子のSSAはKBと同等である。したがって、N1のECSAがKBに比べて小さい理由は、担体表面の2-メチルプロピオンアミジン上に白金粒子が担持され、その部分ではXPS測定で認められたように白金とアミジン基の窒素が結合して、水素イオンが容易に到達できないためと推察される。

N2はKBのサイクリックボルタモグラムと類似で、N1とは異なる。そして、KBと比較すると、白金酸化物の生成と還元に関する電流ピークはわずかに高電位側に現れ、

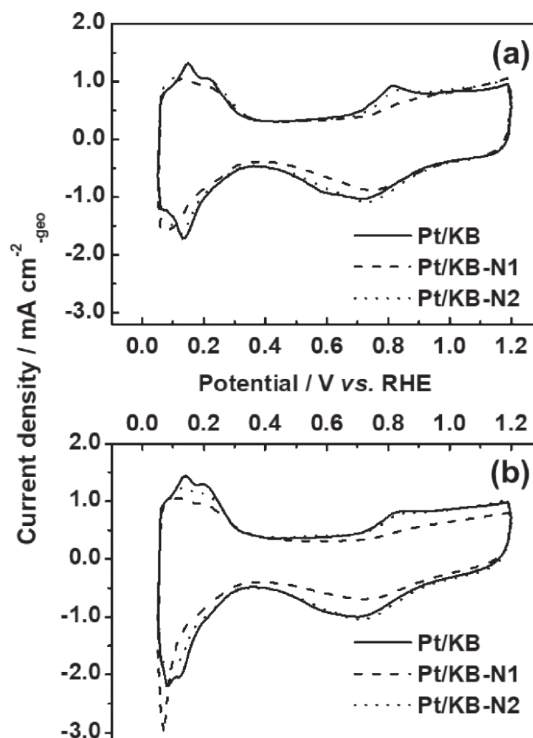


図4 Pt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2のサイクリックボルタモグラム。(a) I/C = 0、(b) I/C = 0.4

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt/KB (solid line), Pt/KB-N1 (dashed line) and Pt/KB-N2 (dotted line). (a) I/C = 0 and (b) I/C = 0.4.

表3 Pt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2のECSA、MAおよびSAの平均値

Table 3 The average values of ECSA, MA and SA of Pt/KB, Pt/KB-N1 and Pt/KB-N2.

I/C	Catalyst	ECSA / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	MA / A g <sup>-1</sup>	SA / μA cm <sup>-2</sup>
0	Pt/KB	103	535	521
	Pt/KB-N1	88	532	608
	Pt/KB-N2	95	555	591
0.4	Pt/KB	109	363	335
	Pt/KB-N1	87	615	699
	Pt/KB-N2	101	531	526

ECSAはKBより少し小さい。

N1とN2はいずれもアミジン構造を含んでいるにも関わらず、測定結果が異なることは興味深い。図1に示したように、N1とN2の分子構造の違いは末端で、N1ではHであろうと考えられるのに対して、N2の片末端はカルボキシ基である。よって、カルボキシ基があることで、白金とアミジン基内窒素との結合の形成が妨げられた可能性が考えられる。実際、表2に示したように、N2の白金と窒素の結合割合はN1に比べて小さい。以上より、アミジン基末端の置換基が異なると、白金粒子の電気化学的挙動も

異なることが初めて明らかになった。

I/C = 0.4 のサイクリックボルタモグラム (図4 (b)) の相違は 0 の場合と概ね類似であるが、N1 では水素発生によると考えられる還元電流が確認できる点で他と異なる。この電流が I/C = 0 の場合に確認されなかったことを踏まえると、2-メチルプロピオンアミジンと Nafion<sup>®</sup> の間の相互作用などが原因で、水素発生が起こりやすくなったと想像される。

### 3.3.2 ORR 活性

ORR に対する対流ボルタモグラムの一例 (1225rpm) を図5に示す。(a) が I/C = 0、(b) が 0.4 の結果である。なお、Koutecky-Levich プロットの傾きから求めた反応電子数はいずれも 3.7~3.8 程で、ORR は四電子還元反応である。

まず、(a) の I/C = 0 の対流ボルタモグラムを見ると、1.0 ~ 0.9V の範囲で全てのボルタモグラムはほぼ重なり、いずれにおいても 0.7V より卑な電位では拡散限界電流値に達した。そして、表3に示したように 0.9V での MA に大差はなかった。

I/C = 0.4 の場合の ORR に対する対流ボルタモグラムの 1.0~0.9V の範囲を見てみると、KB と N1 と N2 で大きく異なる。一点目は電流の流れ始める電位で、二点目はそれとも関係する 0.9 V での電流値である。KB よりも N1

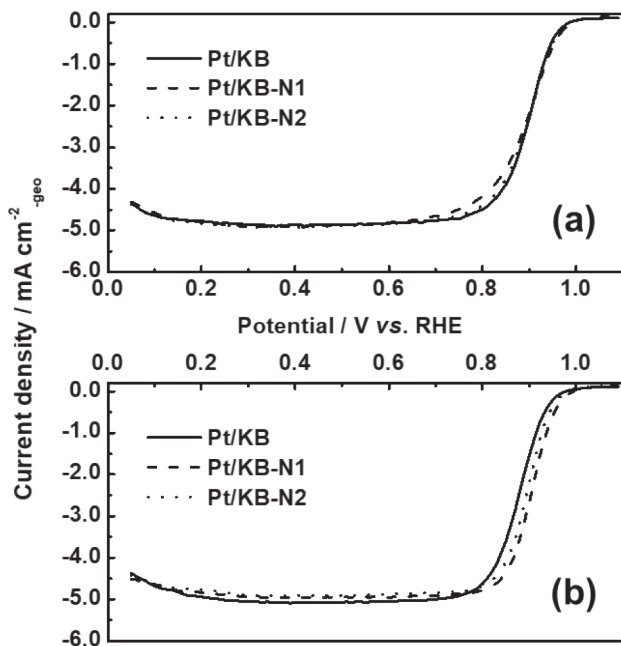


図5 Pt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2の対流ボルタモグラム。(a) I/C = 0、(b) I/C = 0.4

Fig. 5 Hydrodynamic voltammograms of Pt/KB, Pt/KB-N1 and Pt/KB-N2. (a) I/C = 0 and (b) I/C = 0.4.

と N2 の方が、一点目は貴で、二点目は大きい。したがって、担体の含アミジン基分子による修飾は、白金粒子の触媒活性を向上させると考えられる。この特性を、固体高分子形燃料電池のカソードで活かすことができれば、開回路電位の上昇や低電流密度域での I-V 特性の向上に繋がると期待される。

次に Nafion<sup>®</sup> アイオノマーの有無と ORR 活性との関係を考察する目的で、I/C に対して ORR への MA と SA をプロットし、図6の (a) と (b) にそれぞれ示す。なお、CO パルス法で見積った SSA は触媒間で相違がないことから、真の表面積は同等と考えられる。

まず、I/C = 0 の時、MA はエラーバーが重なるように大きな違いはなく、SA は N1 と N2 の方が KB よりやや大きい、N1 と N2 ではほぼ同じである。しかし、I/C = 0.4 で、KB の MA が激減する一方、N1 では増大、N2 では少し減少することがわかる。I/C の増加につれて KB の MA が減少する理由として、SA の減少も考慮に入れると、Nafion<sup>®</sup> アイオノマーのスルホン酸基の白金表面への被毒が考えられる<sup>20)</sup>。

本研究の含アミジン基分子修飾 KB では、I/C を 0.4 に増やしても MA と SA は KB ほど大幅に減少しない。KB での減少理由がスルホン酸基による被毒であれば、N1 と N2 では含アミジン基分子が存在していて、被毒が抑制されたことが ORR 活性の向上もしくは維持の一つの要因であると考えられる。

しかし、I/C の増加に対する N1 と N2 の結果は明らかに異なる。この違いは、アミジン基末端の置換基の違いに関係があると考えられる。N1 は N2 のように末端にカルボキシエチル基を持たないため、白金と結合する窒素の割

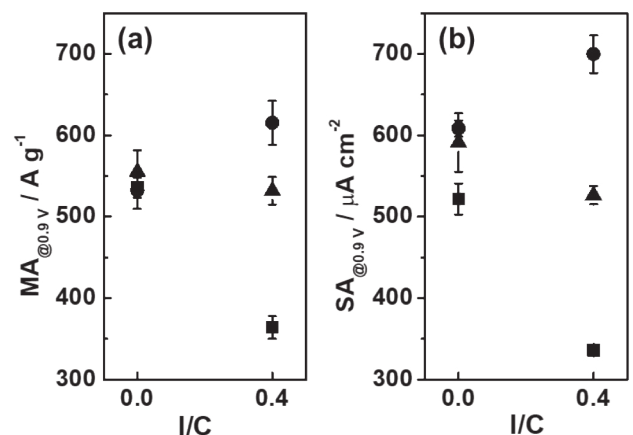


図6 Pt/KB (■)、Pt/KB-N1 (●)、Pt/KB-N2 (▲) の I/C と (a) MA および (b) SA の関係

Fig. 6 Relationship between I/C and (a) MA or (b) SA of Pt/KB (■), Pt/KB-N1 (●) and Pt/KB-N2 (▲).

合が高く (表2)、サイクリックボルタモグラム (図4 (b)) で白金酸化物の生成と還元に関する電流量が N2 より格段に小さい。

白金酸化物は ORR 活性の低減要因であり、酸化物形成に関連する水酸化物の吸着を避けると活性が高まると考えられている。実際、Asahi や Daimon らは、白金担持カーボン触媒の回転ディスク電極法を用いた ORR 測定の際に、電解液あるいは触媒層に添加物としてメラミンなどを含ませると、ORR 活性が向上することを見出している<sup>8)~10)</sup>。これらの場合、図4 (b) よりも白金酸化物の形成と還元の電流が小さくなり、ORR 活性は向上する<sup>8)~10)</sup>。また、添加による ECSA の低下も認められていることを踏まえると、添加物が白金粒子表面に吸着し、白金酸化物の形成や水酸化物の吸着が阻害されて、ORR 活性が向上する機構が想定される。本研究は彼らの研究とは、添加でなく担体表面での共有結合による修飾という方法と用いる分子構造の点で異なっているが、類似のサイクリックボルタモグラムや対流ボルタモグラムの変化から考えて、白金酸化物の形成と水酸化物の吸着抑制も含アミジン基分子修飾担体の使用で認められた ORR 活性の向上要因の一つであろうと考えられる。

また、白金の電子状態は ORR 活性に関わる<sup>21)</sup>。そこで、XPS で白金の 4f スペクトルを測定した。図7に示すように N1 のピークトップが少し高エネルギー側に見受けられた。今後、X 線吸収分光法などにより高度な測定を行えば、含アミジン基分子修飾担体の使用による白金の電子状態の変化と ORR 活性との相関について明らかにできると考えている。

ここまですと、含アミジン基分子修飾担体を用いると、(1)Nafion<sup>®</sup> アイオノマーのスルホン酸被毒と

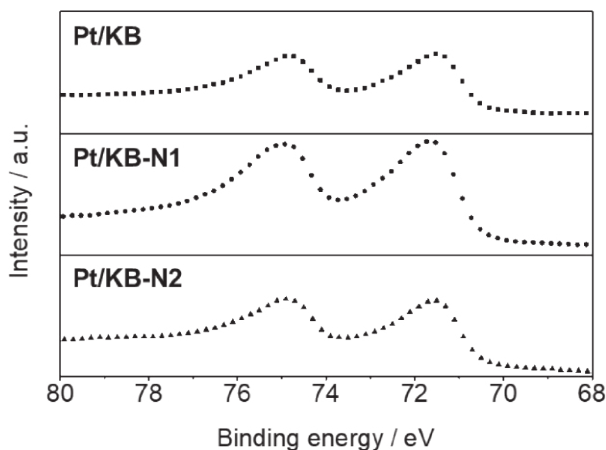


図7 Pt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2のXPS Pt 4f スペクトル  
Fig. 7 Pt 4f spectra of Pt/KB, Pt/KB-N1 and Pt/KB-N2 obtained by XPS.

(2) 白金への酸化物の形成や水酸化物の吸着が抑制されて、ORR 活性が向上すると考えられる。しかし結果から、N1では両者、N2では(1)の効果のみが発現しているようであり、それはアミジン基末端の置換基の違いに起因していると推察される。

図8に Pt/KB-N1 と Pt/KB-N2 の白金粒子と担体との界面のイメージを示す。KB-N1 の表面に存在する含アミジン基分子の一部は、担持される白金粒子の下に存在する。窒素を介して結合 (図中破線両矢印) して、ECSA 低下要因となる一方、白金への酸化物形成や水酸化物の吸着を抑制して ORR 活性を向上させると考えられる。これも I/C = 0 での SA が KB より大きい理由の一つとなろう。加えて、その他の含アミジン基分子は担体表面に露出していて、Nafion<sup>®</sup> アイオノマーが存在するとそのスルホン酸基とイオン相互作用して、白金への被毒を抑制し、MA (SA) を大きくすると推察される (図8 (a))。

一方、KB-N2 ではカルボキシエチル基が存在することで、N1 に比べて窒素を介した白金との結合の形成頻度が小さく (表2)、Nafion<sup>®</sup> のスルホン酸基とのイオン相互作用も弱くて、図4で確認されたように白金への酸化物の形成や水酸化物の吸着は抑制されにくい。他方、白金粒子の

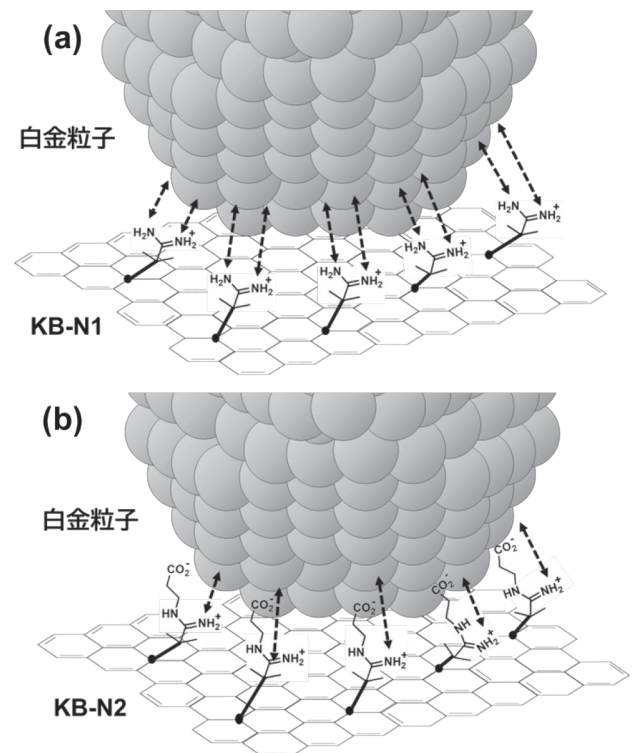


図8 (a) Pt/KB-N1と (b) Pt/KB-N2の白金粒子と担体との界面のイメージ (球は白金原子)

Fig. 8 Schematic illustrations of the interface between Pt particle and the support for (a) Pt/KB-N1 and (b) Pt/KB-N2. The sphere represents a platinum atom.

下以外の含アミジン基分子は表面に露出しているが、カルボキシエチル基があるためか、N1ほどORR活性に良い影響を及ぼさないようである（図8(b)）。

カルボキシエチル基の影響をさらに明らかにする目的で、修飾率（窒素含有率）をN2より少ない1.5%、とN2より高い2.5%としたKBを作製し、白金を同等に担持してORR活性との関係を調べた。I/C = 0.4でのSAはI/C = 0のそれに比べて1.5%で6%程、2.5%で20%程減少した。いずれもPt/KB（約36%減）より高止まりであるが、修飾率の増加にともなって減少率は大きくなることから、カルボキシエチル基（特にカルボキシ基と思われる）が片末端にあると、アミジン基によるORR活性への正の効果が高減すると考えられた。

以上のように、含アミジン基分子による担体の修飾は、白金粒子のORR活性に影響を与えるとわかったが、その末端の置換基によって効果の度合いは異なることが明らかになった。

### 3.3.3 耐久性

電位パルス試験中のECSAと試験前からの変化率を図9に示す。変化率は初期を100%とし、それ以下はECSAが減少することを示している。

図9(a)で初期（pulse number = 0）を見ると、Pt/KB-N1とPt/KB-N2のECSAは同等で、Pt/KBより小

さい。これは表3の結果と一致しており、3.3.1で述べたように含アミジン基分子による修飾の影響と考えられる。

いずれのECSAもパルス数が増えると減少したが、N1で約1,000パルス、N2で約3,000パルスの時点でKBのECSAと逆転し、その後のECSAは大きいままであった。このことは、試験初期のKBのECSAの減少速度が比較的早く、含アミジン基分子修飾でそれより穏やかになることを示唆している。この違いは、図9(b)で維持率を考えると顕著になる。N1とN2の維持率は約65%で統計的にほぼ同等で、Pt/KB（約52%）より高い。

著者らは本研究とは別に、白金担持カーボン触媒（田中貴金属工業製、TEC10E50E）の電位パルス試験中での白金粒子の変化を、同一視野走査電子顕微鏡技術で観察する研究にも取り組んでいる<sup>22), 23)</sup>。そして、白金粒子からの白金の溶解が主な変化で劣化の起点となっていることと、それより頻度は小さいが、粒子の移動と合体も起こることを明らかにしている。以上を考慮すると、ECSAの維持率が高かった理由の一つとして、含アミジン基分子修飾によって白金の溶解が抑制されたことを先ず挙げることができる。

Mitsushimaらによって、白金の溶解の反応機構として白金酸化物の酸性溶解が報告されている<sup>24)</sup>。



の反応機構である。図4(b)で示したように、Pt/KB-N1のサイクリックボルタモグラムでは、他に比べて白金酸化物の形成が抑制されるので、これら反応機構に沿えば、白金酸化物の形成抑制がN1の耐久性が高い一因であると考えられる。他の要因として、図8(a)の破線両矢印のようにアミジン基の窒素と白金に結合が生ずることも挙げられる。この結合で白金がKBの場合よりも担体上に固定化されやすく、粒子の移動が起こりづらくなった可能性がある。

しかし、述べた考えのみでは同等の耐久性を有するPt/KB-N2の耐久性を説明できない。白金酸化物の形成抑制も顕著ではないことから、N1には無い“耐久性向上因子”があると推察され、それはアミジン基の片末端にカルボキシエチル基が存在することと関係していそうである。可能性として、電位パルス試験中に溶け出した白金イオンがカルボキシル基に捕捉されて新たな結晶核の形成が起こりやすくなることや、KBと異なるNafion®アイオノマーとの関係によって白金粒子の環境（ミクロには界面の状況）が異なることなどが考えられる。含アミジン基分子で修飾した担体とアイオノマーとの関係や電極触媒の環境をより詳しく把握できれば、白金粒子の耐久性だけでなくORR活

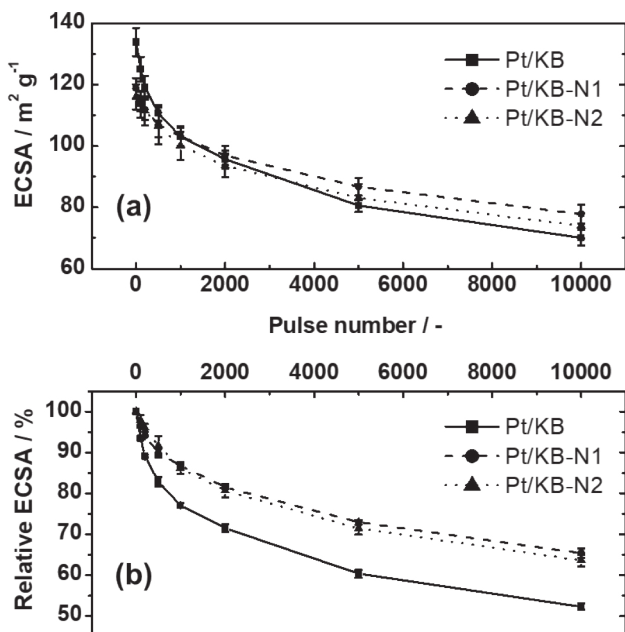


図9 電位パルス試験中のPt/KB、Pt/KB-N1およびPt/KB-N2の (a) ECSAと (b) ECSA変化率  
Fig. 9 (a) ECSA and (b) relative ECSA of Pt/KB, Pt/KB-N1 and Pt/KB-N2 during the durability tests.



性が向上する機構も明らかにでき、さらなる向上に繋がれると信ずる。

## 4. 結言

含アミジン基分子修飾ケッチェンブラックの KB-N1 と KB-N2 を作製し、白金粒子を担持した後に、ORR 活性と耐久性を調べ、含アミジン基分子の末端の置換基との関係を明らかにした。

含アミジン基分子である 2-メチルプロピオンアミジン修飾品 (Pt/KB-N1) は既報であったが、新たに片末端にカルボキシエチル基を持つ分子を用いた Pt/KB-N2 は、Pt/KB-N1 と異なる特性を有することを見出した。Pt/KB-N1 との相違点として、XPS 分析で窒素の白金との結合割合が小さいこと、サイクリックボルタモグラムで白金の酸化物形成が明瞭に確認されることや  $I/C = 0.4$  での ORR 活性が N1 より低いことが明らかになった一方で、電位パルス試験で調べた耐久性は N1 と同等であることも示された。

含アミジン基分子による担体の修飾は、白金粒子の ORR 活性や耐久性を向上させることを実証できたが、向上要因の解明には、含アミジン基分子で修飾した担体とアイオノマーとの関係など、マクロには電極触媒環境、ミクロには界面状況を詳しく調べることが必要となろう。そして、それらの成果は向上要因の解明に繋がり、さらなる特性の向上の基礎になると期待される。

### 謝辞

本成果の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP 20003)、「触媒担体表面の化学修飾技術による PEFC 超高機能界面の創出」の結果得られたものです。

### 参考文献

- 1) Y.H. Chung, D.Y. Chung, N. Jung, Y.E. Sung : Tailoring the Electronic Structure of Nanoelectrocatalysts Induced by a Surface-Capping Organic Molecule for the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1304-1309 (2013)
- 2) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake : Platinum Nanoparticles Modified with Alkylamine Derivatives as an Active and Stable Catalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Langmuir*, **30**, 2936-2942 (2014)
- 3) K. Miyabayashi, M. Miyake : Platinum Nanoparticles Modified with Perfluorinated Alkylamines as

a Model Cathode Catalyst for Fuel Cells, *Electroanalysis*, **29**, 898-906 (2017)

- 4) K. Miyabayashi, M. Miyake : Metal-Support Interactions of Platinum Nanoparticles Modified with Pyrene-functionalized Alkylamine and Improved Electrocatalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Lett.*, **46**, 707-710 (2017)
- 5) G.R. Zhang, M. Munoz, B.J.M. Etzold : Boosting Performance of Low Temperature Fuel Cell Catalysts by Subtle Ionic Liquid Modification, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 3562-3570 (2015)
- 6) G.R. Zhang, B.J.M. Etzold : Ionic liquids in Electrocatalysis, *J. Energy Chem.*, **25**, 199-207 (2016)
- 7) G.R. Zhang, B.J.M. Etzold : Emerging Applications of Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer Concept in Electrocatalysis, *Adv. Mater.*, **31**, No. 2010977 (2021)
- 8) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi : Facile Approach to Enhance Oxygen Reduction Activity by Modification of Platinum Nanoparticles by Melamine-Formaldehyde Polymer. *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F498-F505 (2019)
- 9) H. Daimon, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, M. Inaba : A Strategy for Drastic Improvement in the Durability of Pt/C and PtCo/C Alloy Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction by Melamine Surface Modification, *ACS Catal.*, **12**, 8976-8985 (2022)
- 10) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi : Sulfonated Melamine Polymer for Enhancing the Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of a Pt catalyst, *J. Electroanal. Chem.*, **908**, 116103 (2022)
- 11) A. Orfanidi, P. Madkikar, H.A. El-Sayed, G.S. Harzer, T. Kratky, H.A. Gasteiger : The Key to High Performance Low Pt Loaded Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F418-F426 (2017)
- 12) G.S. Harzer, A. Orfanidi, H. El-Sayed, P. Madkikar, H.A. Gasteiger : Tailoring Catalyst Morphology towards High Performance for Low Pt Loaded PEMFC Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F770-F779 (2018)
- 13) H. Schmies, E. Hornberger, B. Anke, T. Jurzinsky, H.N. Nong, F. Dionigi, S. Kühl, J. Drnec, M. Lerch, C. Cremers, P. Strasser : Impact of Carbon Support Functionalization on the Electrochemical Stability

- of Pt Fuel Cell Catalysts, *Chem. Mater.*, **30**, 7287–7295 (2018)
- 14) S. Ott, A. Orfanidi, H. Schmieß, B. Anke, H.N. Nong, J. Hübner, U. Gernert, M. Gliech, M. Lerch, P. Strasser : Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells, *Nat. Mater.*, **19**, 77–85 (2020)
  - 15) S. Ott, F. Du, M.L. Luna, T.A. Dao, S. Selve, B.R. Cuenya, A. Orfanidi, P. Strasser : Property-reactivity Relations of N-doped PEM Fuel Cell Cathode Catalyst Supports, *Appl. Catal. B*, **306**, 121118 (2022)
  - 16) K. Kamegawa, K. Nishikubo, H. Yoshida : Oxidative Degradation of Carbon Blacks with Nitric Acid (I) –Changes in Pore and Crystallographic structures, *Carbon*, **36**, 433–441 (1998)
  - 17) K. Matsutori, P-Y. Olu, M. Matsuoka, T. Nakazawa, T. Kinumoto : Carbon Black Functionalized by Grafting of Azo-Generated-Radicals as Electrocatalyst Support for the Oxygen Reduction Reaction, *Electrochem. Sci. Adv.*, 2021 ; 1 : e2100014 (2021)
  - 18) S. Oh, R.P. Bisbey, S. Gul, J. Yano, G.L. Fisher, Y. Surendranath : N-Heterocyclic Linkages Are Produced from Condensation of Amidines onto Graphitic Carbon, *Chem. Mater.*, **32**, 8512–8521 (2020)
  - 19) L. Xin, F. Yang, S. Rasouli, Y. Qiu, Z-F. Li, A. Uzunoglu, C-J. Sun, Y. Liu, P. Ferreira, W. Li, Y. Ren, L.A. Stanciu, J. Xie : Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization, *ACS Catal.*, **6**, 2642–2653 (2016)
  - 20) K. Shinozaki, Y. Morimoto, B.S. Pivovar, S.S. Kocha : Suppression of oxygen reduction reaction activity on Pt-based electrocatalysts from ionomer incorporation, *J. Power Sources*, **325**, 745–751 (2016)
  - 21) J. Zhao, C. Fu, K. Ye, Z. Liang, F. Jiang, S. Shen, X. Zhao, L. Ma, Z. Shadike, X. Wang, J. Zhang, K. Jiang : Manipulating the Oxygen Reduction Reaction Pathway on Pt-coordinated Motifs, *Nat. Comm.*, **13**, 685 (2022)
  - 22) T. Kinumoto, H. Nishihira, M. Matsuoka, N. Eguchi, T. Tsumura, M. Toyoda : Degradation of the Pt/C Electrode Catalyst Monitored by Identical Location Scanning Electron Microscopy during Potential Pulse Durability Tests in HClO<sub>4</sub> Solution, *Electrochemistry*, **83**, 12–17 (2015)
  - 23) T. Kinumoto, M. Ikeyama, M. Matsuoka, T. Tsumura, M. Toyoda : IL-FE-SEM and ICP-MS Study for Degradation of Pt/C Catalysts, *ECS Trans.*, **75**, 801–807 (2016)
  - 24) S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K-I. Ota : Dissolution of Platinum in Acidic Media, *Electrochim. Acta*, **54**, 455–460 (2008)