

氏 名	森 利 克
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 1 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 44 年 3 月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	酸化還元機能を有する撥水性触媒の開発と応用
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 萩野 義定 東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 西山 諄行 東北大学教授 内田 勇

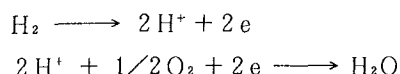
論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

本章では、水溶液溶質と難溶性ガスの反応の特長、撥水性触媒の研究状況、リン酸型燃料電池の開発課題をまとめ、本研究の意義と目的を明らかにした。

水素および酸素は工業的に重要なガスであり、種々の反応に広く使用されているが、水に対する溶解度および反応性が小さいため、水溶液にこれらのガスを吹き込んでも溶質との反応速度は小さい。このため、反応ガスの圧力を高くする、均一系の触媒を添加する、ガスの気泡を微細化して水溶液との接触面積を増大させる、など反応速度を増大させるさまざまな工夫がなされているが、ユーティリティの削減、触媒の混入による生成物の純度低下防止などいくつかの課題が残されている。この反応に固体触媒を適用できれば、反応条件をより温和にできるのみならず、ユーティリティの削減や生成物と触媒の分離が容易となり、工業的意義は大きい。しかし、通常の固体触媒は親水性であり、表面が水に覆われてガスが吸着できないために触媒活性は発現しない。このような背景から、表面が撥水性を有する触媒、すなわち撥水性触媒に関する研究が1970年代から始められ、いくつかの触媒が開発されているが、活性の発現要因、撥水性と活性の関係、反応機構などについてはまだ不明な点が多い。

一方、燃料電池の電極触媒層内では、触媒表面で酸素あるいは水素と電解質液との気-液-固三相界面反応が進行する。例えば、リン酸型燃料電池のアノードでは水素の酸化反応、カソードでは酸素の還元反応が進行する。



電池の性能を維持するためには、触媒層の濡れ性を制御して三相界面を確保維持する必要がある。第1次オイルショック以来のエネルギー節減策として、発電効率の高いリン酸型燃料電池の開発が国家プロジェクト（ムーンライト計画）として進められており、昭和59年度までの開発目標は電池の寿命を10000hとすることとされていたが、本研究の着手時点の実績は1000h以下であった。

以上のような研究状況から、本研究では、撥水性触媒の活性発現要因、撥水性と活性の関係、反応機構を明らかにするとともに、リン酸型燃料電池の寿命を10000hとする電極触媒層の濡れ性制御技術を開発することを目的とした。

第2章 濡れ概念と評価

界面化学では、固体と気体の界面が固体と液体の界面に置き替ったとき、その固体の表面は濡れたと言う。平坦な固体表面の濡れ性は液滴の接触角（ θ ）で表わされる。撥水化材として一般に使用されるプラスチックの濡れ性は臨界表面張力（ γ_c ）から予測できる。プラスチックの γ_c が水の表面張力（73dyn/cm）より小さいとき、そのプラスチックは濡れにくい（ $\theta > 0^\circ$ となる）。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE、商品名テフロン）は通常のプラスチックの中では最も γ_c が小さく、強い撥水化材である。

触媒は多孔質であり、直接接触角を測定することはできない。このため、触媒粒子をガラス管に充填して水の吸い上げ高さから接触角を測定する毛管上昇法、触媒を充填して液を吸収させ、泡耐圧（バブル圧）から接触角を求める方法等がある。本研究では、充填状態の局部的不均一性の影響の小さい毛管上昇法により撥水性触媒の濡れ性を測定し、電極触媒層の濡れ性は電解液吸収法で測定した。

触媒細孔内へ溶液が侵入すると、ガスが吸着できなくなり、細孔は反応に利用されない。反応圧力、水の蒸気圧、水のPTFEに対する接触角（ 108° ）から推算したところ、PTFEで撥水化しても直径1 μm 以下の細孔では濡れが起こることがわかった。

第3章 銅（II）イオンの水素還元

銅（II）イオンの水素還元反応は、均一系触媒を添加して100～200 $^\circ\text{C}$ 、1～5 MPaで行なわれており、常圧で行なわれた報告はなされていない。本研究では、撥水性触媒の活性と濡れ性の測定、およびキャラクタリゼーションを行ない、活性の発現要因、反応機構、速度式を明らかにした。

アルミナ、チタニア、活性炭に白金を担持した親水性触媒を平均径0.4 μm のPTFE粒子の分散液で処理して撥水性触媒を調製した。直径1～5 μm の細孔を有する多孔質のPTFEを担体として白金を担持した撥水性触媒も調製した。比表面積（ N_2 吸着量）、活性表面積（COおよび O_2 吸着量）、表面状態（SEM、XMA）、導電率（直流4端子法）、白金の分散状態（TEM）などにより触媒のキャラクタリゼーションを行なった。触媒の活性は流通法により80 $^\circ\text{C}$ 以下で測定した。

反応は常圧で進行し、触媒表面に金属銅が析出した。その析出は、反応の初期に触媒表面の特定

のサイトで起こり、銅は次第に成長、合体して箔状となった。銅の析出位置の観察結果から、触媒表面のみが反応に関与しており、内部の細孔は関与していないことがわかった。また、活性の発現には表面の撥水性と白金の存在が不可欠であった。反応は



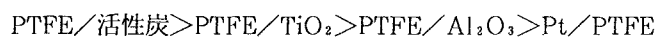
で表わされ、還元速度は、白金に解離吸着した水素と銅（Ⅱ）イオンの表面反応が律速過程であり、水素の吸着項は小さいとする速度式で表わされた。親水性触媒の撥水化により、活性の数を意味する頻度因子が増大することが確認された。比活性の序列は Pt/PTFE ≧ Pt/Al₂O₃-PTFE = Pt/TiO₂-PTFE > Pt/活性炭-PTFE であった。

以上の結果から、反応は、水素が吸着している部分の白金をアノード、すでに析出した銅をカソードとする局部電池反応で進行するとする反応機構を提案し、それをH型セルを用いたモデル実験で実証した。水素気泡は水の撥かれやすい撥水性の部分に付着し、その周辺の水は白金の表面で液膜を形成する。水素分子はその液膜から白金に到達して吸着し、活性化されるものと推定される。

第4章 硫化物イオンの酸素酸化

活性炭をPTFEで撥水化すると、硫化物イオンの酸素酸化反応に対する触媒活性が著しく向上することはすでにSmithらによって報告されており、最近では化学工学的な研究も始められている。本研究では、第3章と同じ実験方法により、活性の発現要因、反応機構、速度式を明らかにした。

比活性の序列は



であり、活性の発現には、触媒表面の撥水性以外に、担体の導電性と酸素の吸着能が不可欠であった。PTFE/活性炭触媒では、PTFE粒子が数μmの間隔で分散しているとき（PTFE量数wt%のとき）活性は最大であった。活性炭では、酸素および硫化物イオンが吸着するが、塩酸で処理すると、酸素の吸着量は変わらず、硫化物イオンの吸着量は減少した。この結果から、PTFE/活性炭触媒では、酸素および硫化物イオンの吸着する2種類の吸着サイトが存在すると推定した。酸化速度は、吸着した酸素と硫化物イオンの表面反応が律速過程であるとする速度式で表わすことができた。頻度因子はPTFEが数μmの間隔で適度に分散するときに最大となった。

以上の結果から、反応機構を次のように推定した。酸素気泡はPTFE粒子の周辺に付着し、その周辺の水溶液が撥かれて活性炭表面に液膜が形成されると、酸素はそこから活性炭に吸着して活性化される。そこへ別のサイトに吸着している硫化物イオンから活性炭を通して電子が到達して酸素を還元し、硫化物イオンは酸化される。

第5章 電極触媒層の撥水性制御によるリン酸型燃料電池の長寿命化

リン酸型燃料電池は、発電効率が高く、環境調和性に優れていることから、世界各国で開発が進められている。わが国では、通産省工業技術院が昭和56年度にムーンライト計画を策定し、昭和59年度までに10000hの電池寿命を達成し、昭和61年度には大型積層電池（スタック）による1000kW

の実証試験を行なう目標が立てられた。この計画がスタートした昭和56年において、世界で最も先行していたユナイテッドテクノロジー社（UTC）は積算で21000hの寿命試験データをすでに公表し、東京電力五井火力発電所内に4800kWの実証プラントを建設中であったが、わが国では長寿命化のための研究が始められた段階であった。長期にわたって安定した電池の性能を得るには、電極の触媒層内に適量のリン酸を存在させ、ガスの供給路を確保して三相界面反応場を形成させてそれを維持する必要がある。これまでも、触媒層の濡れに関する研究はかなり報告されているが、電極の初期性能向上、すなわち三相界面反応の面積を増大させる研究が主体であり、濡れの安定性、カソードおよびアノードを組合せて電池を構成するときの濡れに関する設計指針は明らかにされていない。また、電池の長寿命化のためには、濡れの安定化以外にも、触媒および液体であるリン酸の保持材などの化学的な安定化も図る必要がある。そこで、本研究では、ムーンライト計画の昭和59年度目標である電池寿命10000hを達成するため、電極触媒層の濡れ性の最適化を図ることを目的とした。

電極は、多孔質のカーボン基板に、白金/カーボンブラック触媒と平均径 $0.4\mu\text{m}$ のPTFE粒子を分散させたスラリーを塗布し、 $320\sim 370^{\circ}\text{C}$ で処理して作製した。濡れ性はPTFE量（30～70wt%）および処理温度で制御した。また、触媒層のリン酸吸収量と細孔容積を測定し、吸収されたリン酸の体積の細孔容積に対する割合、すなわち細孔占有率により濡れ性を定量化した。また、白金粒子を 30\AA 以下に分散させる技術、およびSiCと ZrP_2O_7 からなるリン酸中で安定なリン酸保持材も開発した。

電極の性能は一定電流密度（ $220\text{mA}/\text{cm}^2$ ）における電位で評価した。その結果、細孔占有率40～80%において分極値が小さくなることがわかり、触媒層の濡れ性と電極性能の関係を明らかにできた。

次に、一方の電極の濡れ性を一定にして他方の電極の濡れ性を変化させた種々の電池（電極有効面積 100cm^2 ）を作製し、寿命試験を行なったところ、アノードの細孔占有率は80%程度にして濡れやすくし、カソードの細孔占有率は40%程度にして濡れにくく（撥水性を強く）すると電池の寿命が長くなることがわかった。また、リン酸はアノードからカソードへ移動し、さらにカソードから排出されるガス中へ飛散することがわかった。カソードでは、電極反応によって触媒表面で水が生成する。この水が蒸発するときに触媒を濡らしていたリン酸が飛沫同伴されると推定される。このような試験結果から、細孔占有率85%（PTFE量30wt%、処理温度 350°C ）のアノードと細孔占有率44%（PTFE量60wt%、処理温度 350°C ）のカソードを組合せて電池を作製し、寿命試験を行なったところ、リン酸を補給すれば11000h以上の発電が可能であることがわかった。また、水素の供給が阻害されない量のリン酸を予めアノードの多孔質カーボン基板中に貯蔵した電池では、連続5100hの発電が可能であった。

これらの結果は、ムーンライト計画の昭和61年度目標である1000kWスタックによる実証試験に適用され、1018hの発電に成功した。

第6章 総括

(1) 水溶液溶質と難溶性ガスの反応の特徴、撥水性触媒の研究の現状、濡れ概念と評価法をまとめ、研究の意義および目的を明らかにした。

(2) 銅(II)イオンの水素還元反応および硫化物イオンの酸化反応に対する撥水性触媒の活性発現要因、撥水化の最適条件、反応機構、速度式を明らかにした。

(3) リン酸型燃料電池の電極触媒層に関する濡れ性の組合せ設計指針を決定し、11000hの寿命試験でその有効性を実証した。

(4) その成果は1000kWの大型積層電池(スタック)にも適用され、国家的プロジェクトであるムーンスライト計画の推進に寄与した。

審査結果の要旨

固体触媒を用い温和な条件で気体と水溶液中のイオンを反応させるには、触媒に適度の撥水性を与え、水相と気相の双方が触媒表面と接触できるようにする必要があるが、その実現法に関する知見の蓄積は乏しい。著者は触媒の撥水性制御の実用的重要性に注目して研究をすすめ、新規な触媒の開発と作用機構の究明を行った。本論文はその結果をまとめたもので、全編6章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では濡れ概念を明確にし、触媒の撥水性の適切な評価法を示すと共に、撥水性物質の基本的性質をとりまとめ研究基盤を整備する中で、多孔体担持白金触媒を例として、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) による撥水化の効果を論じ、細孔径と浸透濡れの関係について興味ある結果を得ている。

第3章では水溶液中の銅(II)イオンの水素還元を取りあげ、37種類の触媒の物性と活性を評価し、一定の撥水化処理が担持白金触媒に高い触媒性能を与えることを示すと共に、動力学的解析を通して反応機構を追求し、銅の析出が触媒の白金上で開始される理由を説明している。常温常圧下で銅(II)イオンの水素還元を可能にしたことは、触媒撥水化の有用性を示したもので高く評価できる。

第4章では19種類の触媒について、酸素による水中硫化物イオンの酸化活性と撥水性の関係を明らかにし、新たに開発した3wt%PTFE/活性炭系触媒の高活性が撥水化処理に由来することを、触媒中のPTFEの状態、反応系内での触媒の分散状態などの観察により明確にすると共に、ミクロなレベルでの触媒の作用機構を追求し、活性炭の導電性の活性への寄与を指摘するなど、興味深い結果を得ている。

第5章ではリン酸型燃料電池における電極触媒層の濡れ性と電極特性に関する詳細な検討結果、ならびに新規な触媒と部材の開発結果を示し、さらに電池の長寿命化には、アノード基板にリン酸を保持させると共に、アノード触媒層を濡れやすくし、カソード触媒層を濡れにくくする必要があることを指摘し、その有効性が、10000時間をこえる発電実験により確認されたことを述べている。このような結果はムーンライト計画における1MW発電プラントの技術開発に活かされており、実用的にも価値あるものと言える。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、固体触媒の撥水性制御に関する多くの基礎的知見を提供すると共に、それらが工業的に重要な酸化還元反応用触媒の開発に有効なことを示したもので、触媒工学の発展に寄与することが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。