OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Improvement of Methanol Oxidation Activity in PtRu Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell
Author(s)	大門, 英夫
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2281
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【103】

氏名	大門英夫（だいもんひでお）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 ２２９９４ 号
学位授与年月日	平成21年３月24日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻
学位論文名	Improvement of Methanol Oxidation Activity in PtRu Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell （直接メタノール型燃料電池用PtRu触媒のメタノール酸化活性向上に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 山本 孝夫 （副査） 教授 佐藤 武彦　教授 上西 啓介 東京工業大学大学院理工学研究科准教授 中川 貴

論文内容の要旨

第一章の序論では、将来のモバイル電源として注目されている直接メタノール型燃料電池(DMFC)と固体高分子型燃料電池(PEFC)の特徴とこれらの燃料電池に使用されるPt触媒について解説し、DMFCの実用化には本研究の目的である、PtRu触媒のメタノール酸化活性を高めることが重要な研究課題であることを述べた。DMFCとPEFCの陽極に使用されてきたPt触媒は、メタノールの酸化過程で発生する一酸化炭素(CO)、および、改質型水素ガス燃料中に存在するCOによって被毒され、その触媒活性を失う。このPt触媒のCO被毒はRu添加によって軽減され、Ru添加によるPt触媒のCO被毒軽減機構は“バイファンクショナル機構”として知られている。Ruを添加したPtRu触媒では、この機構を十分機能させるため、PtとRu原子が十分混合した原子構造が必須である。しかし、PtRu陽極触媒を使用しても、DMFCの電池特性はPEFCに比較して大きく劣っていた。これは、メタノール酸化反応における過電圧(活性化エネルギー)が水素酸化に比べて比べて著しく大きいことに起因している。また、燃料電池用触媒として使用されるPtは、極めて高価な貴金属である。陽極過電圧が著しく大きいDMFCでは、PEFCと比較して触媒使用量が約10倍であり、そのコストを高める大きな要因になっている。したがって、DMFCのコスト低減には、PtRu触媒の活性を高め、その使用量を極限まで低減させることが必要であることを指摘した。

第二章では、アルコール還元法で合成したPtRu触媒において、そのメタノール酸化活性と組成が合成条件であるpHによって大きく変化した実験結果について考察した。先ず、Pt^{2+}とRu^{3+}イオンの溶解度積から、低pH範囲ではPt水酸化物のみが生成し、Pt^{2+}イオンの還元電位が減少してPt^{2+}イオンの優先的還元が抑制された結果、PtRu触媒の組成変動が生じること、また、キレート錯体を形成したPt^{2+}とRu^{3+}イオンのpH－電位ダイアグラムを推測し、合成系pHによるPtRu触媒の組成変化を考察した。次に、PtRu触媒の微細構造をXRDとEXAFS法で分析し、pH3で合成し、最も高いメタノール酸化活性を示したPtRu触媒中では、PtとRuの原子混合が進行していることを示した。

第三章では、PtRu触媒の活性向上を目的に、微粒子化による触媒表面積の増加手法を検討した。Feメッキしたアルマイト磁性膜の検討から、非金属元素であるP添加がPtRu触媒の微粒子化に有効であることを見出した。P添加により触媒粒子径は2 nmに減少し、最適組成化を行った$Pt_{65}Ru_{24}P_{11}$触媒によりメタノール酸化反応での過電圧が減少し、DMFCの最高出力密度は64 mW/cm^{2}に高まった。Pの存在状態を各種分析法により調べ、PはPtRu粒子と共存し、酸化された状態で金属間化合物を形成することなく触媒表面に局在化して存在していることを明らかにした。PtRuP触媒の2 nmの粒子径は、カーボン担体の比表面積に依存せずに保持されることが見出された。低多孔質のカーボン担体上に析出担持させた粒子径2 nmのPtRuP触媒は、高活性化と触媒利用効率向上を同時に実現する有望な触媒であることを示した。組成を最適化した触媒では、最高活性を示す触媒組成とされる$Pt_{50}Ru_{50}$と比較し、バルクPt組成が高い。触媒合成では、Pt^{2+}とRu^{3+}イオン間に存在する還元電位差によりPt^{2+}イオンの優先的還元が生じ、Ptリッチコア/Ruリッチシェル型の原子構造が形成された。触媒表面組成を$Pt_{50}Ru_{50}$に近づけるため、Pt組成の高いバルク組成が必要となった。XRDとEXAFS法を用いたPtRuP触媒の微細構造解析により、上述したコア/シェル型原子構造、および、バルクPt組成を高めた$Pt_{65}Ru_{24}P_{11}$触媒でPtとRuの原子混合が進行していることを明らかにした。

第四章では、PtRuP触媒の合成コスト低減のため、最も安価なPtとRuの塩化物前駆体を使用し、次亜燐酸を還元剤とする無電解メッキ法による合成を検討した。これまでの検討結果から、PtとRuイオン間に存在する還元電位差に起因したコア/シェル型触媒では、バイファンクショナル機構が効率的に機能せず、高いメタノール酸化活性を有する触媒は合成できないことを指摘した。本章では、キレート錯化剤であるクエン酸添加により、Pt^{4+}とRu^{3+}イオン間に存在する還元電位差を実効的に減少させた。これにより、Pt^{4+}イオンの優先的還元を抑制し、PtとRuの原子混合を促進させた結果、高いメタノール酸化活性と耐久性を有するPtRuP触媒を合成することに成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、直接メタノール型燃料電池用PtRu触媒のメタノール酸化活性向上を目指す研究を纏めたものであり、以下の構成を持つ。

第一章は序論であり、将来のモバイル電源として注目されている直接メタノール型燃料電池(DMFC)と固体高分子型燃料電池(PEFC)の特徴とこれらの燃料電池に使用されるPt触媒が解説され、DMFCの実用化の重要な課題が述べられている。DMFCとPEFCの陽極に使用されてきたPt触媒は、メタノールの酸化過程で発生する一酸化炭素(CO)、および、改質型水素ガス燃料中に存在するCOによって被毒されその触媒活性を失う。このPt触媒のCO被毒はRu添加によって軽減され、Ru添加によるPt触媒のCO被毒軽減機構は“バイファンクショナル機構”として知られている。Ruを添加したPtRu触媒では、この機構を十分機能させるため、PtとRu原子が十分混合した原子構造が必須である。また、陽極過電圧が著しく大きいDMFCはPEFCと比較して現状では高価なPtを含んだ触媒が約10倍必要で、コスト低減にはPtRu触媒の活性を高めその使用量を極限まで減らすことが必須の工学課題であると指摘されている。

第二章では、アルコール還元法で合成したPtRu触媒において、そのメタノール酸化活性と組成が合成条件であるpHによって大きく変化した実験結果とそれについての考察が述べられている。先ず、Pt^{2+}とRu^{3+}イオンの溶解度積から、低pH範囲ではPt水酸化物のみが生成し、Pt^{2+}イオンの還元電位が減少してPt^{2+}イオンの優先的還元が抑制される結果、PtRu触媒の組成変動が生じることが指摘され、さらに、キレート錯体を形成したPt^{2+}とRu^{3+}イオンのpH－電位ダイアグラムを推測することで、合成系のpHによるPtRu触媒の組成変化が考察されている。次に、PtRu触媒の微細構造をXRDとEXAFS法で分析した結果、pH3で合成し最も高いメタノール酸化活性を示したPtRu触媒中では、PtとRuの原子混合が進行していることを見出している。

第三章では、PtRu触媒の活性向上を目的に、微粒子化による触媒表面積の増加手法が検討されている。Feメッキしたアルマイト磁性膜の先行研究の結果を検討することにより、非金属元素であるP添加がPtRu触媒の微粒子化に有効であることを見出している。このP添加により実際に、触媒粒子径は2 nmに微細化し、組成を最適化した$Pt_{65}Ru_{24}P_{11}$触媒によればメタノール酸化反応での過電圧は減少し、DMFCの最高出力密度は64 mW/cm^{2}に高まっている。Pの存在状態を各種分析法により調べたところPはPtRu粒子と共存し、酸化された状態で金属間化合物を形成することなく触媒表面に局在化することを明らかにしている。PtRuP触媒の2 nmの粒子は、カーボン担体の比表面積には依存せずに保持されることも見出し、低多孔質のカーボン担体上に析出担持させた粒子径2 nmのPtRuP触媒は、高活性化と触媒利用効率向上を同時に実現する有望な触媒であることを示している。活性を指標に組成を最適化したところ、バイファンクショナル機構によれば最高活性を示すはずの$Pt_{50}Ru_{50}$と比較してバルクPt組成が高いことが判ったが、これは、

触媒合成時における Pt^{2+} と Ru^{3+} イオン間の還元電位差が原因で Pt^{2+} イオンの還元が優先され、Pt リッチコア/Ru リッチシェル型の原子構造が形成されるためであり、触媒表面組成を $Pt_{50}Ru_{50}$ に近づけるためには、Pt 組成の高いバルク組成が必要となっていると解釈された。XRD と EXAFS 法を用いた PtRuP 触媒の微細構造解析によれば、実際に、上述のコア/シェル型原子構造となる傾向が観察され、バルク Pt 組成を高めた $Pt_{65}Ru_{24}P_{11}$ 触媒では粒子表面で Pt と Ru の原子混合が進行していることが伺われている。

第四章では、PtRuP 触媒の合成コスト低減のため、最も安価な Pt と Ru の塩化物前駆体を使用し、次亜燐酸を還元剤とする無電解メッキ法による触媒材料の合成が検討されている。ここまでの結果から、Pt と Ru イオン間に存在する還元電位差に起因したコア/シェル型触媒では、バイファンクショナル機構が効率的に機能せず、最高のメタノール酸化活性を引き出すことは望めないことをまず指摘している。そして、その対策としてキレート錯化剤であるクエン酸を添加することにより、Pt^{4+} と Ru^{3+} イオン間に存在する還元電位差を実効的に減少させ、Pt^{4+} イオンの優先的還元を抑制し、Pt と Ru の原子混合を促進させた結果、高いメタノール酸化活性と耐久性を有する PtRuP 触媒の合成に成功したことを述べている。

以上のように、本論文は触媒ナノ材料の原子配列の解析から材料プロセッシング、さらにはコストも考慮に入れた広い領域で実験的研究を展開し新たな知見を報告したもので、触媒材料科学およびそれに関連する工学の発展に貢献するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。