The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電子線還元法による燃料電池用Pt系電極触媒の合成と評価
Author(s)	景山, 悟
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27576
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【184】

氏　　名	景山　悟（かげやま　さとる）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学　位　記　番　号	第　２６２５０　号
学位授与年月日	平成25年３月25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	**電子線還元法による燃料電池用Pt系電極触媒の合成と評価**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　山本　孝夫 （副査） 教　授　上西　啓介　　准教授　中川　　貴 東北大学金属材料研究所准教授　水越　克彰

論　文　内　容　の　要　旨

次世代モバイル電源として直接メタノール形燃料電池（Direct Methanol Fuel Cells、以下DMFC）が有望視されている。しかしながら、その電極触媒に高価なPtを使用するために、その広範な商用化の妨げとなっている。したがって、工業的に簡便な合成法により電極触媒を合成するだけでなく、触媒活性と耐久性とを向上させることでPt使用量を極力抑えることが要求されている。本論文ではこの問題に鑑み、Pt系電極触媒を合成する手法として電子線還元法による合成を提案・実施し、合成された触媒の構造と触媒性能を評価した。

第1章では、序論として本研究の背景と目的、方法について述べた。電極触媒の研究動向、従来合成法の問題点、本研究に電子線還元法を用いることの学術的な意義について述べた。

第2章では、実施した実験方法の詳細について述べた。電子線還元法によるPt系電極触媒の合成手順に加え、触媒のキャラクタリゼーション方法について述べた。

第3章では、電子線還元法で得たPt系ナノ粒子の構造を評価し、合金化挙動に影響を与える因子について探索することを目的とした。カーボン担持Pt系ナノ粒子触媒（M=Ru、Cu、Ni、Co、以下PtM/Cと記述する）を電子線還元法で合成し、その結晶構造を評価した。XRD測定の結果より、PtCu系において容易にランダム合金が得られることを見出した。合金化挙動に影響を与える因子として、(i)PtとMとの酸化還元電位の差、(ii)Ptに固溶するときのエンタルピー変化が重要であることを指摘した。

第4章では、単に電子線を照射するのみではランダム合金が得られないPtRu系において、その合金化を促進し、高いアノード触媒活性を得ることを目的とした。合金化促進のために、PtとRuイオンとの錯体形成による酸化還元電位差の縮小を狙い、DL-酒石酸を出発溶液に添加した。酒石酸濃度に伴いPtRuの合金化が促進され、メタノール酸化活性（アノード反応）が向上することを見出した。

第5章では、第4章で得た高活性PtRu/Cをさらに高耐久化することを目的とした。電子線還元法においてAuを添加し、電位負荷（加速劣化試験）に対する耐久性を試験した。Auを添加してもなお高い触媒活性は維持され、さらに耐久性が向上することを示した。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果を要約し、電子線還元法がDMFC用Pt系電極触媒の合成法として優れたものであることを結論した。

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

次世代モバイル機器用の電源として直接メタノール形燃料電池（Direct Methanol Fuel Cells、以下 DMFC）が有望視されながら、その電極触媒に必要な Pt が高価であるため商品化が進まない。この問題を解決するため、工業的に展開できる簡便な方法による電極触媒の低コスト合成と、Pt 使用量を極力抑える高い触媒活性と耐久性が要求されている。これらの課題を背景として本論文は、Pt 系電極触媒を合成する新たな手法として電子線還元法を提案し実験的研究を遂行した結果、本法によれば触媒の構造を制御することが可能で、しかも得られる触媒の活性と耐久性が向上することを述べている。論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的と電子線還元法について述べている。燃料電池電極触媒の研究動向、従来の合成法の問題点、触媒合成に電子線還元法を用いることの学術的・工業的な意義について述べている。

第 2 章では、実施した実験の詳細について述べている。電子線還元法による Pt 系電極触媒の合成手順に加え、触媒の材料科学的評価に用いた方法について述べている。なお、合成した複数種類の触媒の特性評価の手法・手順は、各触媒種類に対応する第 3,4,5 章でそれぞれ説明している。

第 3 章では、電子線還元法で得たナノ粒子の構造を数種類の Pt を含む二元系において評価し、合金化挙動に影響を与える因子を探索した研究について述べている。カーボンに PtM ナノ粒子を担持した触媒（M=Ru、Cu、Ni、Co、以下 PtM/C と記述する）を電子線還元法で合成し、そのナノ粒子の結晶構造を評価している。X 線回折測定の結果より、PtCu/C においては容易にランダム合金が得られ、その他の系では容易でないことを見出している。ランダム合金化に影響を与える因子として、(i)Pt と M との酸化還元電位のそれぞれの値とそれらの差、(ii)Pt と M が固溶する際のエンタルピー変化が重要であることを指摘している。

第 4 章では、電子線還元法でも容易にはランダム合金が得られていなかった PtRu/C において、その合金化を促進し高いアノード触媒活性（メタノール酸化活性）を実現した研究について述べている。照射還元時に添加する DL-酒石酸の濃度に伴い触媒活性が向上することを見出し、この原因は、酒石酸の添加により Pt と Ru イオンの錯体形成が進み、酸化還元電位差が緩和されたことによる PtRu の合金化の促進であると結論づけている。

第 5 章では、第 4 章で得た高活性 PtRu/C を高耐久化する研究について述べている。電子線照射で還元する溶液に Au を添加して合成し、この触媒に電位負荷を繰り返し与え加速劣化試験を行い、触媒活性の耐久性を評価している。Au を添加した触媒は、繰り返し電位負荷を与えた後でも活性を維持し耐久性が向上していることを見出している。

第 6 章では、本研究で得られた成果を纏め、電子線還元法が DMFC 用 Pt 系電極触媒の合成法として優れたものであると結論づけている。

以上のように本論文は、電子線還元法が Pt を含む二元系ナノ粒子の構造をランダム合金にまで制御できることを示し、その制御要因を摘出している。また、本法によって得られる PtRu/C 触媒の高い触媒活性、さらにはこれに Au を添加して発現する高い耐久性を見出している。これらの成果は各々が放射線科学、ナノ粒子工学、触媒化学の分野における発見であり、それらの進歩に資するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。