



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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27576">https://hdl.handle.net/11094/27576</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka



博士学位論文

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

景 山 悟

2012年12月

大阪大学大学院工学研究科



博士学位論文

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

景山 悟

2012年12月

大阪大学大学院工学研究科

# 目次

第1章 序論	1
1.1 電極触媒研究の重要性	1
1.1.1 燃料電池の分類	1
1.1.2 燃料電池の構成	2
1.1.3 DMFC 研究の意義と研究動向	3
1.1.4 電極触媒における低 Pt 化の重要性	6
1.2 DMFC の原理と課題	8
1.2.1 DMFC の理論効率	8
1.2.2 効率低下の要因	10
1.2.3 電位負荷による粒子粗大化と活性低下	11
1.3 ナノ粒子触媒のランダム合金化の重要性	12
1.4 メタノール酸化反応における触媒活性の向上機構	13
1.4.1 Bifunctional Mechanism	13
1.4.2 Pt 電子状態の変調	14
1.5 酸素還元反応における触媒活性の向上機構	15
1.6 粒子粗大化の抑制機構	16
1.7 ナノ粒子触媒の合成法と構造制御	16
1.7.1 気相合成と液相合成	16
1.7.2 合金ナノ粒子合成における従来液相法の問題	17
1.8 電子線還元法	20
1.8.1 電子線還元法を採用する意義	20
1.8.2 電子線還元法における金属イオンの還元・析出過程	22



1.9	本研究の目的と方法	23
1.10	本学位論文の構成	24
<b>第2章</b>	<b>実験</b>	<b>25</b>
2.1	電子線還元法による触媒合成	25
2.2	各合成条件とその意義	27
2.3	構造解析	29
2.3.1	X線回折測定	29
2.3.2	透過型電子顕微鏡観察	29
2.3.3	組成分析	30
2.3.4	X線吸収微細構造測定	30
2.3.5	メタノール酸化活性試験	32
2.3.6	耐久性試験	32
<b>第3章</b>	<b>Pt系ナノ粒子の合金化挙動の評価</b>	<b>35</b>
3.1	本章の目的	35
3.2	金属種による合金化の差異	35
3.3	合金化に影響を与える因子(酸化還元電位と溶解熱)	40
3.4	まとめ	42
<b>第4章</b>	<b>PtRuナノ粒子の合金化促進とメタノール酸化活性の向上</b>	<b>44</b>
4.1	本章の目的	44
4.2	合成条件と触媒構造との相関	44
4.3	局所構造とメタノール酸化活性との相関	58
4.4	まとめ	62
<b>第5章</b>	<b>Au添加によるPtRuナノ粒子の耐久性の向上</b>	<b>63</b>
5.1	本章の目的	63
5.2	Au添加による触媒劣化の抑制	63

5.3 まとめ .....	83
第6章 結論	84
付録: ホスフィン酸ナトリウム等添加物の効果 (電子線, $\gamma$ 線照射)	85
参考文献	94
謝辞	105
本研究に関する業績	106

# 表 目 次

1.1	燃料電池の分類 . . . . .	2
1.2	2000 年および 2010 年における Pt の生産量と価格 . . . . .	7
2.1	PtCu ナノ粒子の組成制御 . . . . .	27
2.2	PtM(M=Co, Ni, Ru) の合成 . . . . .	28
2.3	PtRu ナノ粒子合成における DL-酒石酸添加 . . . . .	28
2.4	PtRu ナノ粒子への Au 添加 . . . . .	29
3.1	PtCu/C の組成分析結果 . . . . .	37
3.2	各元素の酸化還元電位と溶解熱 . . . . .	42
4.1	DL-酒石酸添加により合成した PtRu/C の組成分析結果 . . . . .	45
4.2	XANES 線形フィッティングにより求めた Ru metal の割合 . . . . .	53
4.3	Pt- $L_{III}$ 端の EXAFS 解析結果 . . . . .	57
4.4	Ru-K 端の EXAFS 解析結果 . . . . .	57
5.1	<i>PtRu</i> と <i>PtRuAu</i> の組成分析結果 . . . . .	64
5.2	<i>PtRu</i> と <i>PtRuAu</i> の XANES 線形フィッティング結果 . . . . .	73
5.3	<i>PtRu</i> の Ru-K 端 EXAFS 解析結果 . . . . .	73
6.1	$\gamma$ 線あるいは電子線照射により合成した PtRu/C の組成とサイズ . . . . .	85
6.2	$E - P$ の Pt- $L_{III}$ 端 EXAFS 解析結果 . . . . .	91
6.3	$\gamma$ 線/電子線照射により合成した PtRu/C の Ru-K 端 EXAFS 解析結果 . . . . .	92



# 目 次

1.1	燃料電池セルの構成	3
1.2	DMFCとリチウムイオン電池のエネルギー密度の比較	4
1.3	DMFCの模式図	8
1.4	DMFCとPEFCの分極曲線	10
1.5	触媒劣化：溶出・再析出によるオストワルド成長	12
1.6	メタノール酸化反応におけるCO被毒	13
1.7	触媒活性向上の指針	15
1.8	超音波合成法で得られるPtコア/Ruシェル構造粒子のTEM写真	18
1.9	還元剤を利用した合成法によるPtCuナノ粒子のXRDパターン	19
1.10	金属イオンの還元速度がナノ粒子構造へ与える影響	21
2.1	電子線照射施設での照射実験	26
2.2	電気化学測定における電極の作成例と三電極セル構成	33
2.3	LSVスキーム(メタノール酸化活性試験)	33
2.4	CVスキーム(加速劣化のための電位サイクル負荷)	34
3.1	PtM/CのXRDパターン	36
3.2	各組成のPtCu/CのXRDパターン	37
3.3	PtCu粒子の格子定数とベガード則	38
3.4	Pt <sub>0.42</sub> Cu <sub>0.58</sub> /CのTEM写真	39
3.5	Pt <sub>0.42</sub> Cu <sub>0.58</sub> /Cの粒度分布	39
3.6	ナノ粒子の生成過程	41

4.1	TEM 写真:(a)sample 1, (b)sample 0, (c)TEC61E54	46
4.2	粒度分布:(a)sample 1, (b)sample 0, (c)TEC61E54	47
4.3	XRD パターン DL-酒石酸添加によるピークシフト	48
4.4	PtRu の状態図	49
4.5	各試料の格子定数とベガード 則	50
4.6	ベガード 則に基づき格子定数から算出した Ru 組成	50
4.7	各試料の Pt- $L_{III}$ 端 XANES スペクトル	51
4.8	各試料の Ru- $K$ 端 XANES スペクトル	52
4.9	sample 3における XANES 線形フィッティング	53
4.10	sample 1の Pt- $L_{III}$ 端動径分布関数	55
4.11	sample 1の Ru- $K$ 端動径分布関数	55
4.12	sample 3の Pt- $L_{III}$ 端動径分布関数	56
4.13	sample 3の Ru- $K$ 端動径分布関数	56
4.14	DL-酒石酸添加による 内部構造の変化	58
4.15	LSV によるメタノール酸化活性試験結果	59
4.16	$P_{Pt}$ とメタノール酸化活性との相関	60
4.17	$P_{Ru}$ メタノール酸化活性との相関	61
5.1	CV 負荷前後のメタノール酸化活性	65
5.2	CV 負荷前の $PtRu$ の TEM 写真	66
5.3	CV 負荷前の $PtRuAu$ の TEM 写真	67
5.4	$PtRuAu$ 中の Au リッチ粒子	68
5.5	$PtRuAu$ の EDS 分析	69
5.6	$PtRu$ と $PtRuAu$ の XRD パターン	70
5.7	$PtRu$ と $PtRuAu$ の Pt- $L_{II}$ 端 XANES	71
5.8	$PtRu$ と $PtRuAu$ の Ru- $K$ 端 XANES	72
5.9	$PtRuAu$ の Au- $L_I$ 端 XANES	72
5.10	CV 負荷後の $PtRu$ の TEM 写真	74

5.11 CV 負荷後の <i>PtRuAu</i> の TEM 写真 . . . . .	75
5.12 CV 負荷による <i>PtRu</i> の粒度分布の変化 . . . . .	76
5.13 CV 負荷による <i>PtRuAu</i> の粒度分布の変化 . . . . .	76
5.14 <i>PtRu</i> の高倍率 TEM 写真 (CV 負荷前) . . . . .	77
5.15 <i>PtRuAu</i> の高倍率 TEM 写真 (CV 負荷前) . . . . .	78
5.16 粗大化した <i>PtRu</i> 粒子 1 (CV 負荷後) . . . . .	79
5.17 粗大化した <i>PtRu</i> 粒子 2 (CV 負荷後) . . . . .	80
5.18 粗大化した <i>PtRu</i> 粒子 3 (CV 負荷後) . . . . .	81
5.19 粗大化しなかった <i>PtRuAu</i> 粒子 (CV 負荷後) . . . . .	82
6.1 $\gamma$ 線/電子線照射により合成した <i>PtRu/C</i> の TEM 写真 . . . . .	86
6.2 $\gamma$ 線/電子線照射により合成した <i>PtRu/C</i> の粒度分布 . . . . .	87
6.3 $\gamma$ 線/電子線照射により合成した <i>PtRu/C</i> の XRD パターン . . . . .	88
6.4 $\gamma$ 線/電子線照射により合成した <i>PtRu/C</i> の Pt- $L_{III}$ 端 XANES . . . . .	89
6.5 $\gamma$ 線/電子線照射により合成した <i>PtRu/C</i> の Ru- $K$ 端 XANES . . . . .	90
6.6 $E - P$ の Pt- $L_{III}$ の動径分布関数 . . . . .	91
6.7 $E - P$ の Ru- $K$ 端の動径分布関数 . . . . .	92
6.8 $\gamma$ 線/電子線照射により合成した <i>PtRu/C</i> の LSV 結果 . . . . .	93



# 第1章 序論

## 1.1 電極触媒研究の重要性

### 1.1.1 燃料電池の分類

燃料電池の原理は1801年に H. Davy により提唱された。1839年に希硫酸を電解液に用いた水素酸素燃料電池による実証実験が W. Grove により行われ、1965年には初の実用化として、アメリカ航空宇宙局による有人宇宙飛行計画にて宇宙船に搭載する電源として固体高分子形燃料電池が採用された。その後さらなる実用化に向けて研究が進んでおり、多様な形態の燃料電池が開発されている。燃料電池の特徴として、発電効率が高い、環境汚染物質 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) 排出量が少ない、低騒音であるといった利点が挙げられ、現在研究開発の大きな動機となっている。現在主に使用されている燃料電池は電解質や燃料等の種類で表 1.1 のように分類される [1]。自動車、定置用家庭電源等の幅広い適用が期待される固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC)、携帯電話やノートパソコンに使用されることが期待される直接メタノール形燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)、都市ガスなどを燃料として工場・ビル・病院などの電力源として期待されるりん酸形燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)、火力発電所の代替として期待される熔融炭酸塩形燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) などがある。規模と出力に応じて、携帯機器から大規模発電まで様々な用途がある。DMFC は PEFC の一種と見なすことができ、燃料であるメタノールを直接用いるものであり、高純度の水素燃料を得るための改質装置を必要としない。PEFC と DMFC は小型軽量で高出力密度であり運転温度が低く、他のタイ

プの燃料電池であるりん酸形，溶融炭酸塩形，固体酸化物形燃料電池と比較して，スタックのコンパクト化が容易で起動性に優れる．次節でその構成について述べる．

表 1.1: 燃料電池の分類

	固体高分子形 (PEFC)	直接メタノール形 (DMFC)	りん酸形 (PAFC)	溶融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	固体高分子膜	固体高分子膜	りん酸水溶液	Li-K 系炭酸塩	YSZ
作動温度	常温～100℃	常温～100℃	150～200℃	600～700℃	900～1000℃
燃料	水素	メタノール	天然ガス	天然ガス	天然ガス
用途	定置式発電 自動車	携帯機器 可搬型電源	分散型電源 輸送用電源	大規模発電 分散型発電	大規模発電 分散型発電

### 1.1.2 燃料電池の構成

燃料電池セルは図 1.1 に示すように，セパレータと膜/電極接合体 (MEA) によりコンパクトに構成される．燃料・空気を分配する流路を形成するセパレータ，多孔質体のガス拡散層，水素イオンのみを通過させる電解質膜，電極触媒層 (燃料極: アノード，空気極: カソード) により構成される [2]．これを単セルと呼び，実際は単セルを積み重ねセルスタックとして使用する．単セルを直列に接続することで高い電圧が得られ，並列に接続して大きな電力が得られる．使用される電解質膜には，パーフルオロ酸系イオン交換膜や炭化水素系膜が使用されている．これらの膜は高含水状態でのみ高い性能を発揮するため，セル内部の高加湿な条件での作動が望まれる．また，触媒層には一般的にカーボン担持金属触媒が使用されている．カーボンは高い導電率かつ比表面積を有するため担持体として用いられている．また，金属触媒として活性の高い Pt 系ナノ粒子が使用されている [3]．

本学位論文では，DMFC の電極触媒を扱う．本研究の意義を明確にするため，DMFC の開発に関する社会的背景と触媒研究の動向について次節に概観する．

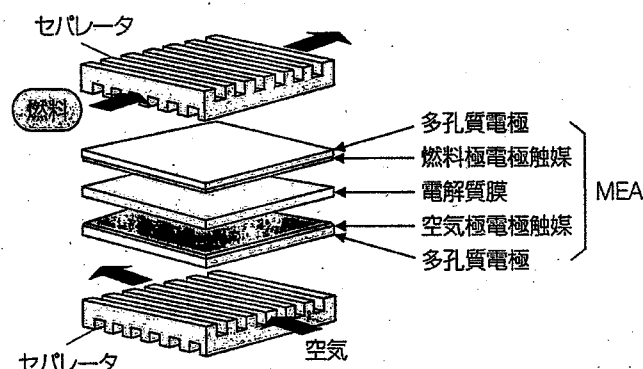


図 1.1: 燃料電池セルの構成

### 1.1.3 DMFC 研究の意義と研究動向

DMFC は高エネルギー密度 (6100 Wh/kg, 4800 Wh/l) のメタノールを燃料に用いるため, その理論的体積エネルギー密度はリチウムイオン電池の約 10 倍と高い. そのため DMFC の将来的に最も有望な用途は, 次世代のウェアラブル機器とされている [3](図 1.2). DMFC に必要な技術は PEFC のそれと基本的には変わらないだけでなく, PEFC システムに必要な改質装置も必要とせず, さらにシンプルな形態で使用する. そのため開発当初から DMFC は燃料電池普及の試金石として認識されてきた [2, 4]. とりわけ燃料電池研究を大きく推進してきた要因の一つは, CO<sub>2</sub> による地球温暖化問題である. 化学エネルギーを電気エネルギーへ直接変換するもので, 発電時の生成物が水のみで環境負荷物質を排出しないという高効率かつクリーンな電源である. 国際エネルギー機関 (International Energy Agency; IEA) が発表した "World Energy Outlook 2011" によると, 長期的な世界の気温上昇を 2 度以下に抑えるためには 2020 年までにクリーンエネルギーの投資を倍増し, 2050 年までの投資を 36 兆ドル増やす必要があるとしている [5]. CO<sub>2</sub> 排出による地球温暖化問題は気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change; IPCC) の第一次評価報告書 (1988~1992 年) により報告された. 1990 年代にかけて, ノーベル化学賞受賞者 G.A.Olah が, 化石燃料主体の経済をメタノール主体に変えようというメタノー



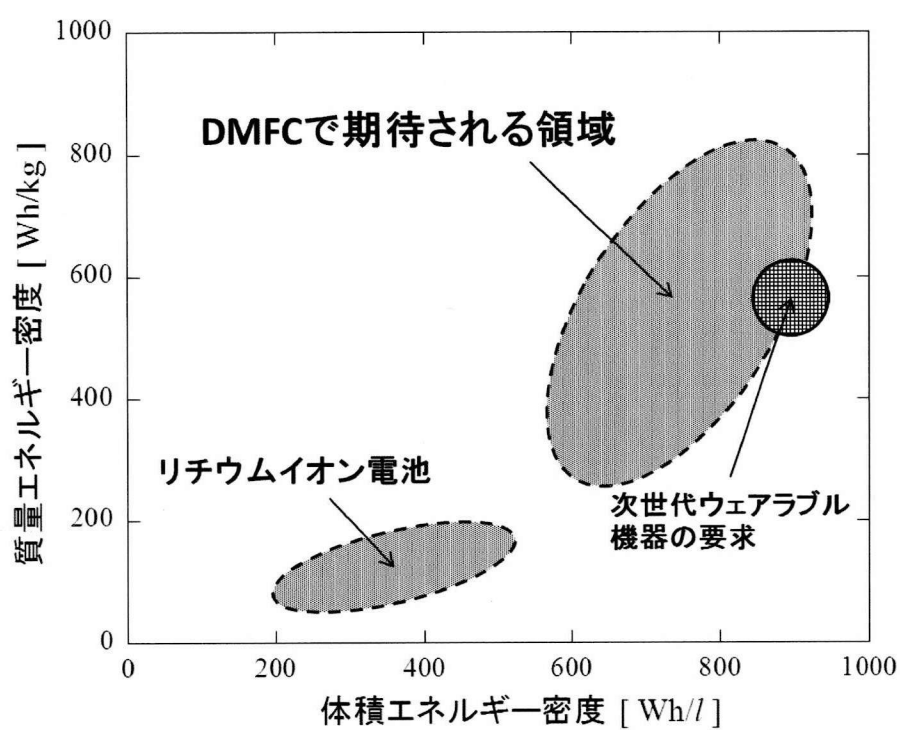


図 1.2: DMFCとリチウムイオン電池のエネルギー密度の比較

ルエコノミーを提唱して以来、メタノールを燃料として直接用いる DMFC の研究に拍車が掛かった。2000 年、DMFC を搭載したゴーカート がダイムラー社から発表され、車載用としての用途が期待された。また、R. G. Hockaday により携帯電話用燃料電池が Power Jolster prototype<sup>TM</sup> として発表された。その後、車載用途としての研究は PEFC がメインになったものの (現在では SOFC 車の研究も始められている)、モバイル機器、ポータブル電源、自動二輪車等の小規模の用途を目指した開発が進められていく。

DMFC 研究が特に盛んになった 2000～2004 年度にかけてわが国では、NEDO によるプロジェクト「固体高分子形燃料電池システム技術開発」では 187 億円の予算が投入され、燃料電池を構成する各要素技術開発、量産・低コスト化技術の開発が行われた。2003～2005 年度には、NEDO プロジェクト「携帯情報機器用燃料電池技術開発」において、DMFC に焦点を当てた技術開発のみならず、実用化に向けた規制緩和・標準化に関する検討が行われた。実際、2007 年にはメタノール燃料カートリッジの航空機内持込が認可され、航空機用燃料電池としての DMFC の開発が進んでいる。このような大規模な投資により、燃料電池の要である触媒の合成プロセス、構造解析技術、計算化学による反応解析等の研究成果が膨大に蓄積された。このような研究成果が実を結び始め、数 10 W 以下の携帯電話・ノートパソコンだけでなく、kW オーダーまでの出力範囲では、ゴルフカート、ゴーカート、電動自動車、家庭用や警備用ロボット、電動二輪車の電源として開発が進み、日立製作所、東芝、GS・ユアサコーポレーション、ヤマハ発動機等により国内外の展示会で公表されている。海外ではポータブル電源としての開発も進められており、ドイツ、アメリカの企業がバッテリーチャージャ、アウトドア電源、通信機器用電源、非常用電源として開発している。

最近のわが国における取り組みとして、NEDO プロジェクト「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」(2010～2014 年度)があり、自動車用、定置用燃料電池システムの実用化に向けた研究開発が進められている。ここでの研究開発項目では基盤技術開発として、低 Pt 化、非 Pt 化 (カーボンアロイ触媒、酸化物形非貴金属触媒)、触媒の劣化機構解析がある。これらの技術的知見は、当然 PEFC に限らず DMFC におい

でも重要であり，今後も新しい技術的知見が得られると期待される．また，文部科学省「(2012年度)においても希土類元素と並び希少元素として Pt が挙げられ，排ガス浄化触媒，燃料電池触媒における Pt の使用量の大幅な低減が要請されている．本学位論文における研究内容は，電極触媒の低 Pt 化，触媒の劣化抑制に関するものである(非 Pt 化はカソード反応である酸素還元反応に関するものであり，本論文で主に議論するのはアノード反応である)．次節にこの低 Pt 化が重要視されるに至った背景について詳しく述べる．

#### 1.1.4 電極触媒における低 Pt 化の重要性

上述のように燃料電池研究が後押しされている中で，未だ燃料電池は広い商用化に至っていない．その主たる要因は，触媒に使用する Pt のコストである [6]．燃料電池には発電に必要な反応を生じさせるため触媒層が搭載されているが，この触媒層には主に Pt, Pd, Rh, Ru 等の Pt 族金属を始めとする高価な金属が主に用いられている．そのため DMFC の触媒層にかかるコスト(主に Pt と Ru)は燃料電池全体の 4 割近くに達するとも言われている [4]．Pt 族金属は，融点が高く，耐熱性，耐蝕性に優れ，さらに高い触媒特性を有することから触媒，電子部品などの様々な分野で用いられている．しかし，Pt は埋蔵量の少ない枯渇性資源であり非常に高価である．したがって，前述のとおり燃料電池触媒の非 Pt 化，低 Pt 化は重要な研究課題である．表 1.2 に示すように，Pt 族金属の埋蔵量は非常に寡少であり，鉕物生産量も少ない．しかしながら，需要は高まる一方である．近年，Pt やその合金は排ガス用触媒や宝飾品，化学工業用触媒のほか，電気・電子部品，歯科用合金，医療用カテーテル，温度計，各種センサ部品，硬貨など，社会のあらゆる分野に用途が広がっている．生産量に顕著な違いがないにも拘らず，価格がこの 10 年でおおよそ 3 倍になっている [7,8]．Pt 族金属としての確認埋蔵量は 71000 トンから 66000 トンに減少している [9,10]．この触媒層コストを低減させるために，触媒の活性を高め貴金属の使用量を低減させることが重要である．

戦後，Pt の工業製品への利用が進み，宝飾品以外の新規用途が飛躍的に拡大した



表 1.2: 2000 年および 2010 年における Pt の生産量と 価格

	Pt 生産量 [トン]	Pt 価格 [\$ / トロイオンス]	Pt 族金属の確認埋蔵量 [トン]
2000 年	178	549.31	71000
2010 年	183	1615.56	66000

ためである。特に、1970 年代からは、自動車の排ガス規制が強化され排ガス浄化触媒として Pt 族金属は不可欠な材料になった。この結果、Pt 族金属の工業的な価値が一段と高まり需要が増大した。今では Pt の約半分、ロジウムのほとんどが自動車用排ガス触媒として消費されている点も特徴の一つである。Pt 族金属は稀少な元素で生産量に制限があるだけでなく、一次供給源となる鉱山がごく限られた国の特定地域に偏っている。リサイクルによる供給分を除くと、南アフリカとロシアの二カ国のみで 90% 以上の生産シェアに達するという点では、資源セキュリティ上極めて特殊な状況にある金属であり、供給不安による価格の変動も危惧される。Pt の生産の拡大は、触媒需要の増大に加え、南アフリカの Pt 族金属の専用鉱山の順調な開発に負うところも大きい。南アフリカのブッシュベルト 複合岩体 (Bushveld Complex) には、メレンスキーリーフ (Melensky Reef) や UG2 と呼ばれる 100km 以上の水平幅を持つ長大な Pt 族金属の硫化物鉱脈が存在し、現在確認されている Pt の約 70% の資源がこの地域に存在する。Pt 族金属の資源については、南アフリカ (Bushveld) やロシア (Sudbury)、米国 (Stillwater) などにも鉱山が存在するが、これらのシェアは小さい。造山型金鉱床やコバルトリッチクラストなど、非在来型 Pt 族金属資源も世界各所に存在するものの、現時点では商業的な採算性が低い。以上のように、電極触媒において Pt の使用量を極力減らすことが急務である。

本学位論文では、DMFC 用電極触媒の低 Pt 化に向けて、触媒活性と耐久性の向上を図る。

## 1.2 DMFCの原理と課題

### 1.2.1 DMFCの理論効率

現在主にモバイル電源，ポータブル電源等の小規模電源として用いられているのはリチウムイオン電池である．しかしながら高度情報化，世界的規模での電力需要の増大により，将来的にはリチウムイオン電池ではその電力需要に対応できないと考えられている．そのため，次世代電源として期待されているのがDMFCである．一方でDMFCは，メタノール分子から化学エネルギーを電気エネルギーとして直接変換するため，DMFCの体積エネルギー密度はリチウムイオン電池の約10倍と高い．また，燃料カートリッジの交換で連続使用が可能となるため長期の充電を必要せず，燃料であるメタノールも安価であり，主に天然ガス等を原料とするため環境負荷が少なく，常温で液体であり輸送・貯蔵等の取扱いが容易であること等，燃料として多くの利点を有する．図1.3にDMFCの模式図を示す．DMFCのMEA(膜/電極接合体)は，ナ

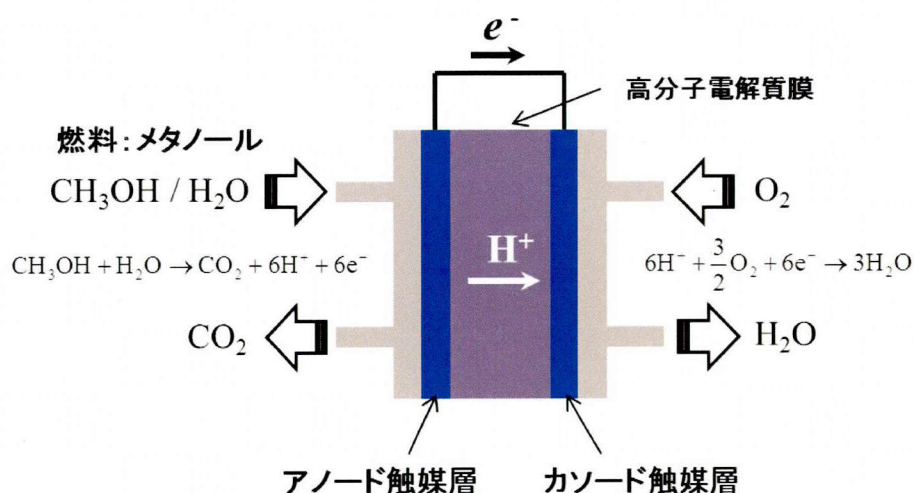
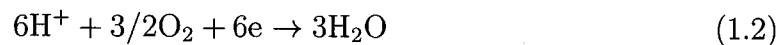
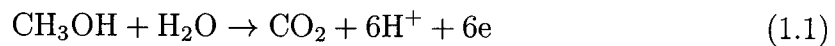


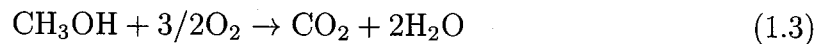
図 1.3: DMFC の模式図

フィオン膜等の電解質膜と触媒層から構成される．アノード触媒としてカーボン担持PtRu触媒(以下PtRu/Cと記述する)，カソード触媒としてPtCu/C等が主に用いら

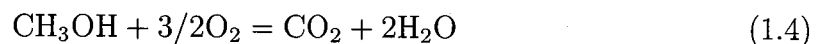
れている (これら Pt 系触媒が優れた特性を示す理由については後述する)。アノード側には液体燃料であるメタノールが、カソードには空気が供給される。アノードにおいてはメタノール酸化反応が進むことにより、プロトン、電子、 $\text{CO}_2$ が発生する。プロトンは電解質膜を通過し、電子は外部回路を通じてカソードに流入する。そこで  $\text{O}_2$  が還元され  $\text{H}_2\text{O}$  が生じる。アノード、カソードにおける電極反応を以下に示す。



全体の反応は



となる。メタノール分子から化学エネルギーを電気エネルギーとして直接変換するため、DMFCの体積エネルギー密度はリチウムイオン電池の約10倍と高い。DMFCの起電力は、6電子の授受による反応が進行すれば、以下に示すようにギブズエネルギー変化より1.21 Vとなる。



$$\Delta G^0 = -702.4 \text{ kJ/mol} \quad (1.5)$$

$$U^0 = -\Delta G^0/6F = 1.21 \text{ V} \quad (1.6)$$

一方、エンタルピー変化は

$$\Delta H^0 = -726.5 \text{ kJ/mol} \quad (1.7)$$

であり、

$$\eta = \Delta G^0/\Delta H^0 = 0.97 \quad (1.8)$$

である。このように化学エネルギーが高効率で変換される。

### 1.2.2 効率低下の要因

前述のとおり，DMFCにおいて熱力学的に起電力は 1.21 V であるが，この電池電圧がそのまま得られるわけではない．DMFC と PEFC の分極特性を図 1.4 に示す．陰極 (カソード) 分極は DMFC と PEFC のいずれも酸素還元反応であるため等しい．DMFC の陽極 (アノード) 分極は PEFC のそれよりもはるかに大きい．実効的な電池電圧は陽極と陰極との分極曲線の差である．これは DMFC におけるメタノール酸化反応の速度が水素還元よりもはるかに遅いことによるものである．DMFC の理論的

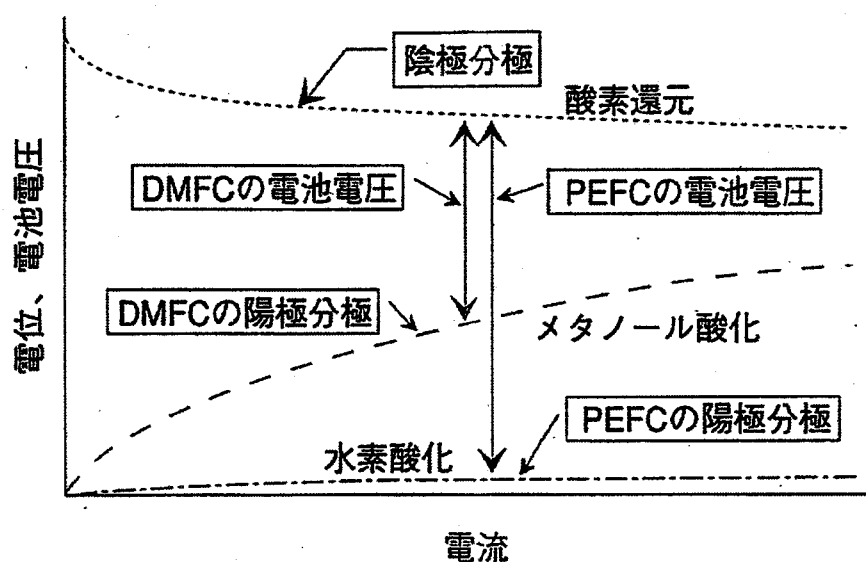


図 1.4: DMFC と PEFC の分極曲線

効率は高いものの、実際には電極反応により生じる反応抵抗により、電圧ロスが生じる。アノード触媒においては、Pt の CO 被毒が最重要課題である。この現象は、アノードにおけるメタノール酸化反応の過程で CO が生成され、それが触媒である Pt の表面に強く化学吸着するために活性表面が失われてしまう現象である。DMFC の理論電圧が 1.21 V であるのに対し、この CO 被毒を解消するために生じる過電圧は約 0.4 V と非常に高い。そのため、CO 被毒に対して高い耐性を有する触媒の開発が求められている。Pt に Ru を助触媒として添加した、PtRu 二元系ナノ粒子がメタノー

ル酸化触媒として有望視されている [11](PtRu 系が高活性を示す機構については後述する)。なおここで言う過電圧とは、発電時における電圧ロスのことである。

この電圧ロスを極力減らすために、触媒の活性を向上することが必要である。いかにして触媒活性を向上し得るかについては、次節以降で詳述する。

### 1.2.3 電位負荷による粒子粗大化と活性低下

電位負荷により触媒劣化 (特に触媒粒子の粗大化) が生じることで触媒活性が低下することも問題視されている。ON/OFF 動作で急激な電位負荷が触媒に掛かり、触媒貴金属の溶出、さらに再析出による触媒粒子の粗大化が生じる [12-14]。Pt 系ナノ粒子において、Pt は 1.1 V vs. NHE と酸化還元電位が高いために再析出しやすいため、触媒粒子の粗大化が特に問題となる。この粗大化により、露出する活性サイトの表面積が著しく減少する。電位サイクルの印加による Pt ナノ粒子の劣化が研究されている。ナノ粒子においては、0.8 V vs. NHE で、粗大化に至るに十分な溶出が生じる [12,15]。電位サイクル中で、Pt がより小さい粒子から溶出し、より大きな粒子上で析出する (図 1.5)。Pt の溶出は、表面に吸着した O 原子が 2 層目に Pt と交換されるかたちで入り込む Place-exchange 現象によるものとして大まかに捉えられてきた [16]。最近では *in-situ* での X 線線吸収分光法, X 線回折測定, 原子間力顕微鏡を用いた解析により, Pt 表面の溶出に至る過程と電位負荷との関係が明らかになりつつある [17-19]。しかしながら, 理論的研究もわずかであり [20], 触媒設計の指針となるには未だ不十分である。本学位論文では扱わないが, その他にもアノード側の Ru が溶出してカソード側に混入する現象, ルテニウムクロスオーバーも問題視されている。これによりカソード側の過電圧は 0.2 V にまで達する例が報告されている [21]。触媒の問題以外に高分子膜の問題としてメタノールクロスオーバーがある [4]。これはアノード側から燃料であるメタノールがカソードに混入することで効率が低下する現象である。

以上述べたように, 触媒活性を単に向上するだけでなく, さらにその耐久性を向上することが重要である。耐久性向上のためのアプローチについて次節以降に詳述する。

### 溶出・再析出によるオストワルド成長

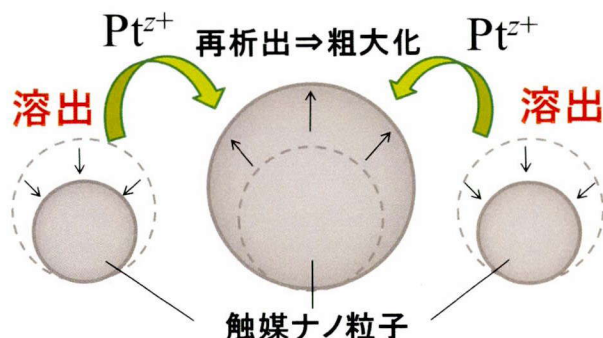


図 1.5: 触媒劣化：溶出・再析出によるオストワルド成長

## 1.3 ナノ粒子触媒のランダム合金化の重要性

DMFCのアノード，カソード反応はそれぞれメタノール酸化反応，酸素還元反応である．メタノール酸化触媒として有望視されているのは PtRu ナノ粒子触媒である．次節以降に述べる活性向上機構 (Bifunctional Mechanism, 電子状態の変調) を発現するには触媒粒子のランダム合金化が重要である．また，酸素還元反応において高活性が期待される構造は，ランダム合金ではなく Cu 等の元素をコアとする Pt シェル構造 (後述する) である．しかしこの構造を得るためには合成プロセス上，ランダム合金を得ることが重要である．したがって，アノード，カソード触媒のいずれにおいても PtM ランダム合金 (M=Ru, Cu 等) を合成することが肝要である．

次節以降，先行研究において提唱されているメタノール酸化反応と酸素還元反応における触媒活性の向上機構について述べる．また，この活性向上のためランダム合金ナノ粒子を得ることが重要であることは前述のとおりであるが，工業性を担保しながらランダム合金ナノ粒子を得ることは，実際には困難である．このことについても次節以降で詳述する．

## 1.4 メタノール酸化反応における触媒活性の向上機構

### 1.4.1 Bifunctional Mechanism

渡辺らは、CO 被毒を解消させるための機構として”Bifunctional Mechanism”を提唱した [22]。メタノール酸化反応において触媒Pt 上に CO 被毒が生じる (図 1.6)。このCO を酸化し被毒を解消するためには、 $H_2O$  の存在が不可欠である。 $H_2O$  が触媒上で解離吸着することにより  $Pt-OH$  が生じ、これがPt に吸着したCO と次式で表される反応により CO が  $CO_2$  へと酸化する。CO 酸化反応は以下のように表される。

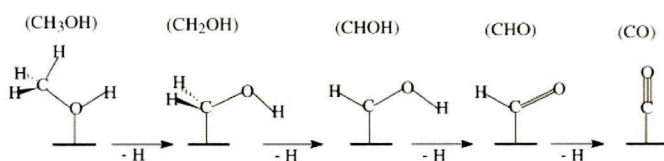
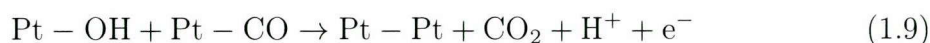
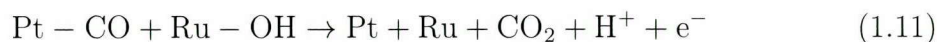
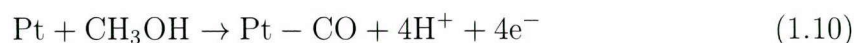


図 1.6: メタノール酸化反応における CO 被毒



しかし、酸性溶液中 0.7 V 以下の Pt 表面では  $H_2O$  の解離吸着反応は十分に早く進行しない。そのため、渡辺らは Pt と  $H_2O$  の解離吸着を生じやすい金属との合金化が被毒の解消に有効であることを提唱した。”Bifunctional Mechanism”は以下のように示される。



助触媒である Ru 上で水が解離して OH 基を生成し、Pt サイト 上に吸着している CO と結びついて  $CO_2$  を生じ被毒が解消される。この助触媒としては、主に Ru が採用される。Ru は 0.3 V 以下で  $H_2O$  の解離吸着反応が進行するため [22]、メタノール酸化触



媒として有効であることが認められ、現在メタノール酸化触媒として Pt – Ru 二元合金触媒が最も一般的に用いられている。

### 1.4.2 Pt 電子状態の変調

高活性化に寄与する機構は Bifunctional Mechanism だけではない。最近の第一原理計算による研究 [23–25] や薄膜を用いた研究 [26–29] では、助触媒 Ru の添加による Pt の電子状態の変調が高活性化に寄与することを示している。Bifunctional Mechanism は触媒表面の局所構造に関する提案であるが、Pt の電子状態と CO 吸着エネルギーとの関係についても広範に研究されている。合金化により Pt の電子状態を変化させることで Pt-CO 結合が弱まり、触媒表面における CO 被覆率が低下することが知られている [30, 31]。

この電子状態による効果を説明する理論として現在広く受け入れられているのが、“*d*-band center model” [32] である。ここでは、CO の  $5\sigma$ ,  $2\pi^*$  軌道と金属の *d* 価電子帯との相互作用が、*d*-band center のフェルミ準位に対する位置に依存することが示されている。*d*-band center と分子吸着エネルギーとの相関に関する研究が実験的、理論的に現在広く検証されるようになった。Ru を下地とする数層からなる Pt 薄膜表面における CO 吸着エネルギーや、Ru コア Pt シェルナノ粒子の CO 選択酸化特性に関する報告がなされている [30]。これらの報告においては、実験的に得られた CO 吸着エネルギーと Pt の *d*-band center との相関が調べられている。Pt 格子が Ru による圧縮を受けて *d*-band center が低下し、CO 吸着エネルギーが低下することが示された。また、Pt の *d* 軌道電子数と CO 吸着エネルギーとの相関に関する報告もある [31]。

薄膜や Ru コア Pt シェルナノ粒子に関する報告のみならず、PtRu 合金ナノ粒子に関する報告もある [33]。この報告において、PtRu ナノ粒子の Ru 含有量と内殻エネルギーシフトとの関係が、シンクロトロン放射光を用いた光電子分光により詳しく調べられた。ここでも Ru との合金化による Pt の *d*-band center の低下が確認され、また *d*-band center と触媒活性が高い相関を持つことが確認された。

以上、メタノール酸化活性向上のための機構について述べた。PtRu のランダム合



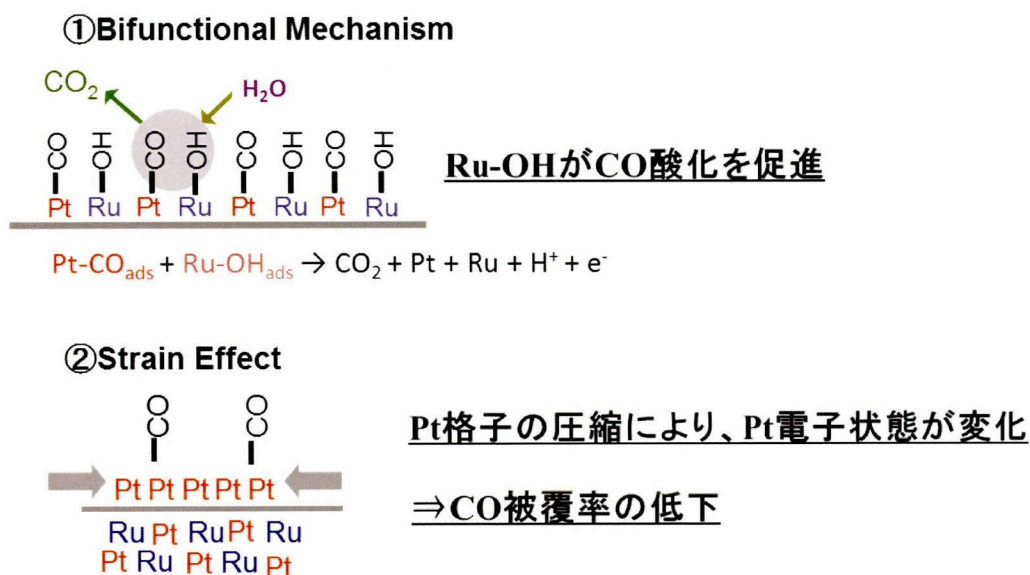


図 1.7: 触媒活性向上の指針

金構造により “Bifunctional Mechanism” や電子状態の変調が生じて触媒活性の向上が期待できる。触媒合成において、ランダム合金ナノ粒子を形成するための合成条件を探索することは極めて重要である。本研究では後述の電子線還元法を用いて、PtRuランダム合金ナノ粒子の合成を試みる。

## 1.5 酸素還元反応における触媒活性の向上機構

カソード極での酸素還元反応を促進することも重要である。カソードではPtへの助触媒元素としてCu, Ni, Co等の遷移金属が提案されている。これら二元系ナノ粒子を熱処理等によりPtを最表面に析出させてPtシェル構造(あるいはPt-skin構造)を形成することにより、カソード反応活性が向上することが報告されている[34–37]。PtCu二元系ナノ粒子において、熱処理によるPtシェル構造が形成されることが報告されているものの[38–41]、熱処理により数10 nm程度まで粒子が熱により凝集・成長するため、触媒活性の多大なロスが生じる。したがって、粒径を数nm程度に保つため可能な限り低温での熱処理が望まれるが、そのためには熱処理前のPtCuナノ粒

子の合金構造をがよく制御されていなければならない。

以上，酸素還元反応における活性の向上のためには Pt シェル構造を得ることが重要であり，そのためには合成プロセス上，Pt 系ランダム合金を合成することが有利であることを述べた．本研究では後述の電子線還元法を用いて，PtM ランダム合金ナノ粒子 ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) の合成を試みる．

## 1.6 粒子粗大化の抑制機構

前述のとおり，触媒活性が駆動中に低下する原因は，主に ON/OFF 動作での生じる高い電位負荷による，触媒粒子の粗大化である．電位負荷による触媒劣化の問題を解決するため，Underpotential deposition 法を利用した研究が行われている．Zhang らは Au クラスターを UPD 法により Pt 粒子上に担持することで，Pt 粒子の肥大化が抑制されることを報告した [42]．この方法は Pt 粒子のみならず PtRu 粒子にも応用された [43,44]．しかしながら，UPD 法を応用したこの方法では，Pt 系ナノ粒子を合成するプロセスに加え，Au クラスターの担持プロセスをも踏むという二段階プロセスが必要である．この方法は Pt 系ナノ粒子の表面電位を正確に調整し，CuI 層を析出させた後に Au に交換する方法であり，UPD 法自体の反応場の不均一性も問題である [45]．

したがって一段階プロセスでの Au 添加により耐久性向上が可能であるか試みる事が重要である．本学位論文では，この一段階プロセスとして後述の電子線還元法を用い，高耐久性を有する PtRuAu ナノ粒子触媒を合成する．

## 1.7 ナノ粒子触媒の合成法と構造制御

### 1.7.1 気相合成と液相合成

前述の通り，一般に DMFC の電極触媒として高価な貴金属が用いられる．したがって，DMFC の商用化にとり，高活性触媒の合成が可能であり，かつ工業的にも優れた

合成法で触媒が合成されることが必要である [6]。高活性触媒を得るには、触媒の原子レベルでの構造制御が肝要である。一般に、ナノ粒子の合成にはトップダウンプロセスである固相法と、ボトムアッププロセスである液相法および気相法があるが、固相法では粒子の微細化に下限があるため現在では液相法と気相法が主流となっている。

気相法として代表的なものはスパッタ法 [46] である。これは Pt と Ru の金属ターゲットに Ar などの不活性なガスイオンを高速で衝突させ、ターゲットを構成する Pt と Ru の原子をたたき出し、両者を同時に基板上に付着させる方法である。高温の熱源や真空装置が必要なため扱いにくく、高温反応に伴い粒子の凝集も起こりやすい。

代表的な液相合成として、含浸法 [47]、ポリオール法等が挙げられる [48]。液相法は、気相法のような大掛かりな装置は不要であり、一般的に粒径の小さい粒子が比較的容易に得られる。含浸法は、多孔質炭素を  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  などの溶液中に分散させ、ここに金属前駆体溶液を加え、蒸留、乾燥させ焼成する方法である。ポリオール法は多価アルコールの酸化反応を利用する方法であり、溶媒・還元剤としてアルコールを用い、触媒金属の出発原料をそれに溶解させる。その後、溶液を高温で加熱還流させ、触媒金属を担体上に析出させる方法である。このような利点のため、様々な液相合成法で Pt 系ナノ粒子の合成が実施されている [49–56]。しかしながら、溶液を混合する際に反応場が不均一となりやすいため、均質なナノ粒子を合成することは容易ではない。また大量の高価な溶媒を使用しなければならない場合もあり、コスト面・後処理の煩雑さなどが問題となる。さらに、通常は高温での焼成作業を施し、水素等で還元することで試料表面を活性な状態にする必要がある。合成に使用する有機溶媒の処理が問題点として挙げられる。還元・析出反応に長時間を要し、合金構造を得るために熱処理が必要である場合が多い。方法によっては、有機溶媒や有機保護剤等を用いるため触媒表面を汚染するという問題もある。

### 1.7.2 合金ナノ粒子合成における従来液相法の問題

前述のように工業的に好ましい液相法で PtRu, PtCu ナノ粒子の合金構造を得ることが重要である。本節では従来の液相法でこれらの合金構造を得ることがいかに困難

であるかを見る．還元剤を必要とせず短時間で一段階合成できる手法として超音波を利用する方法があり，PtRu ナノ粒子の合成が実施されてきた．Vinodgopalら [57] の研究では粒径 10 nm 程度の Pt コア Ru シェル (シェル厚さ数 nm) が得られた (図 1.8)．しかしながらこの Ru シェル構造では主な活性サイトである Pt が表面に露出しておらず，高い触媒活性を得ることはできない．ポリオール法においても PtRu ナノ粒子が合成されているが，同様に Pt コア Ru リッチシェル構造が得られた [58]．これらの合成法はラボスケールでの合成に適しているものの大量合成には適していない．

PtCu ナノ粒子も液相法で合成が試みられており，実施例としてヒドラジン水和物を還元剤とした合成 [38] がある．しかしながら合金構造は得られていない．図 1.9 に示すように  $\text{Cu}_2\text{O}$  相，Pt 相，Cu 相に分離している．含浸法においても同様の結果が得られている [40]．

このように合金構造の PtRu，PtCu 系ナノ粒子を液相法で得ることは極めて難しい．本研究ではこの従来の液相法での問題を克服するために，次節で述べる電子線還元法を用いる．

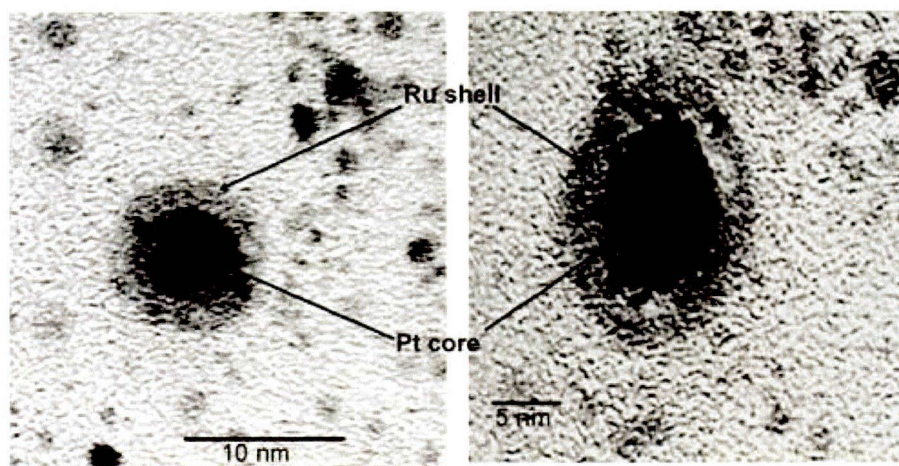


図 1.8: 超音波合成法で得られる Pt コア/Ru シェル構造粒子の TEM 写真

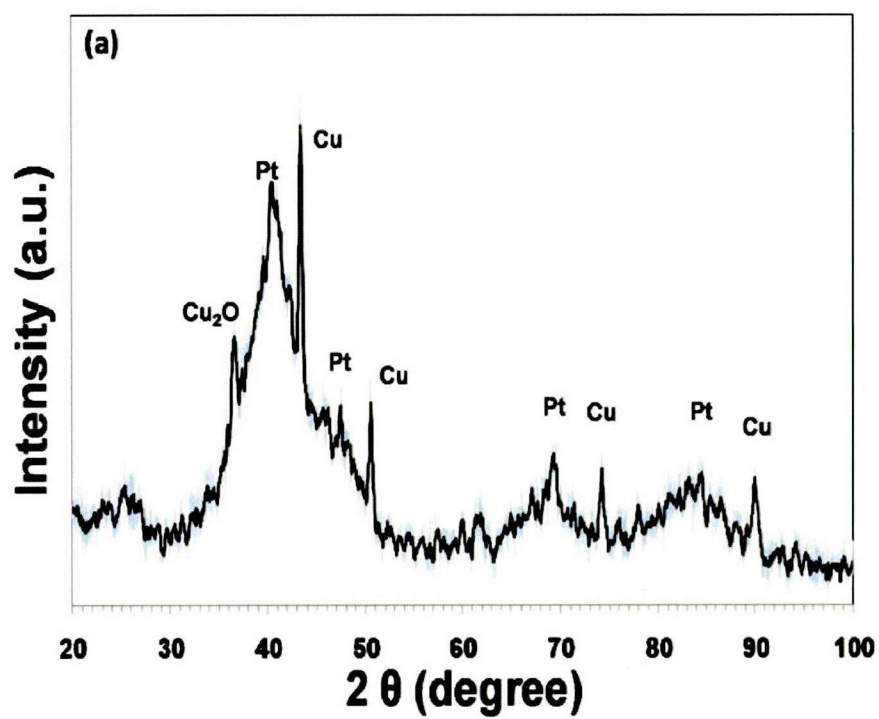


図 1.9: 還元剤を利用した合成法による PtCu ナノ粒子の XRD パターン

## 1.8 電子線還元法

### 1.8.1 電子線還元法を採用する意義

本学位論文では、前節で述べた従来の液相合成の欠点を克服するため、電子線を用いたナノ粒子触媒の合成、電子線還元法を扱う。1962年に放射線を利用して Au コロイド溶液が得られる現象は Fujita らにより報告された [59]。その後 Belloni, Henglein らにより  $\gamma$  線、電子線を用いて放射線化学観点から様々な金属種から成るナノ粒子の合成研究が進められた [60]。しかしながら、これらの研究ではパルスラジオリシス等の放射線化学的研究が主であり、担体を含む実用材料の合成研究としてはほとんど進められていない。そこで、実用材料の合成法としてこの手法を確立するための先駆的な研究として、清野らは酸化鉄担持金ナノ粒子を合成した [61]。特に高エネルギー高線量率の電子線を利用した合成により、微細で均一なナノ粒子が得られることが見出された。

ナノ粒子生成のきっかけとなる放射線として  $\gamma$  線と電子線が主に研究されており、より高線量率が得られやすい電子線の方が合金構造を得るに有利である。図 1.10 に示すように、高線量率の反応場で二種の元素が同時に素早く還元し (図の右側)、原子数個から構成される多数のクラスターが生成され、これらが凝集することでランダム合金構造が得られると期待できる。本学位論文では、特に高線量率が得られる放射線として電子線を採用する。

本合成法の利点として以下のようなことが挙げられる。

**利点 1** 放射線分解に由来する強い還元性により、合金構造を得るために熱処理すら必要としない。

**利点 2** 高線量・高線量率による、溶液中の均一な還元反応場により、均一で微細なナノ粒子が一段階で合成可能である。

**利点 3** 従来の化学合成法と異なり、還元剤・有機保護剤が不要であるため、合成反応後、残留不純物がナノ粒子触媒の表面を汚染しない。



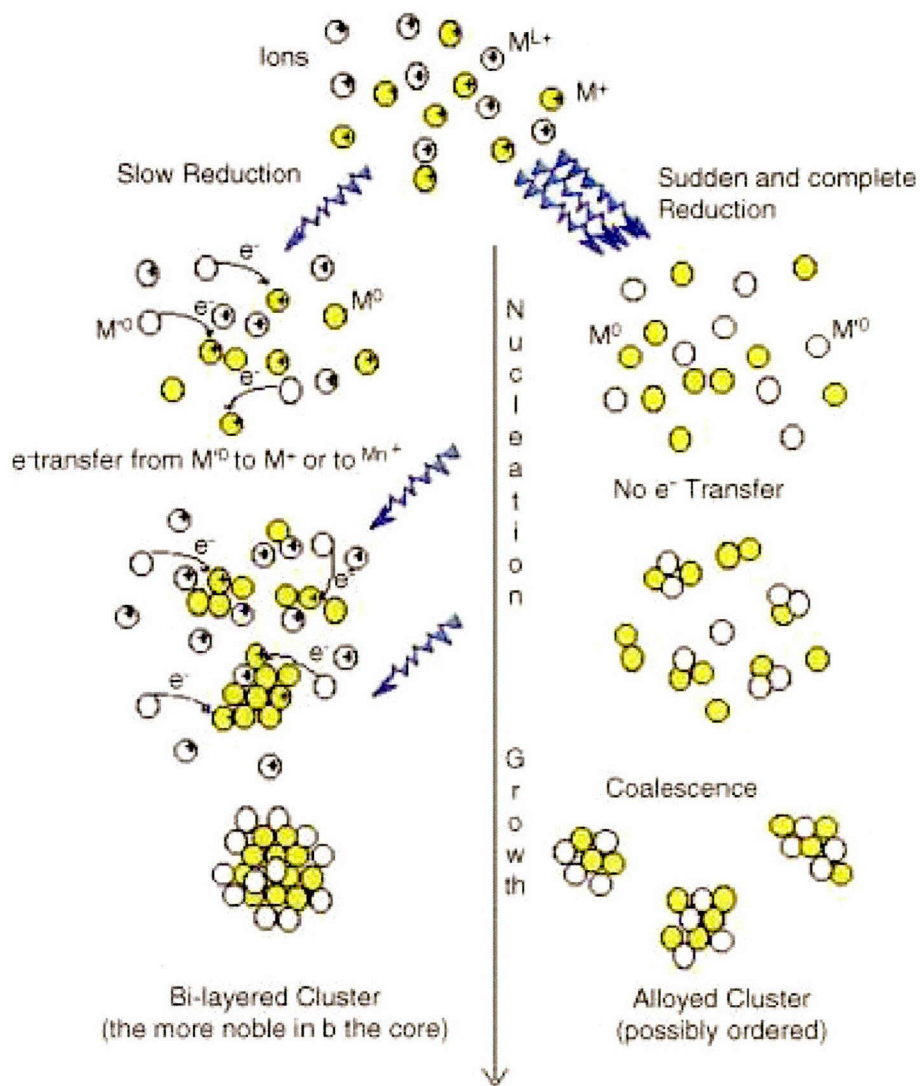


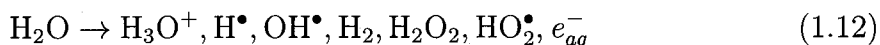
図 1.10: 金属イオンの還元速度がナノ粒子構造へ与える影響

しかしながら，このような利点があるものの，放射線を利用した Pt 系ナノ粒子の合成実施例は極めて少なく，触媒構造の解析を含めた実用触媒のための研究はほとんどない．ナノ構造の詳細なキャラクタリゼーションは，前述の触媒活性向上機構の観点から低 Pt 化のために極めて重要であるにも拘らず実施されていない [62–67]．電子線による反応場において，いかなる Pt 系ナノ粒子が得られるかについて体系的な報告もないため，合成条件がナノ粒子構造に与える影響もほとんど理解されていない．したがってこれらの点を体系的に明らかにしていくことが重要である．

本学位論文では Pt 系ナノ粒子に着目し，その助触媒として Ru, Cu, Au を利用したナノ粒子について考察する．

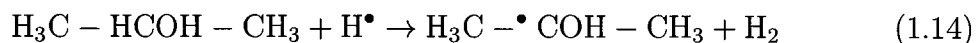
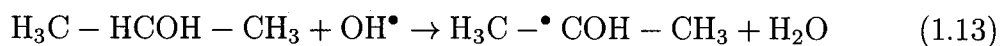
### 1.8.2 電子線還元法における金属イオンの還元・析出過程

電子線還元法でのナノ粒子生成に関わる反応について以下に詳しく述べる．電子線照射によって水の放射線分解が生じ，溶液中に生成した還元性ラジカルが，出発原料である金属イオンを還元することで金属粒子を析出し，担体上に安定化される．触媒の合成には以下に表される水の放射線分解を利用する [60]．

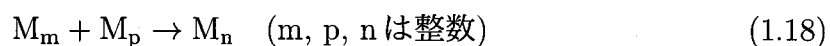
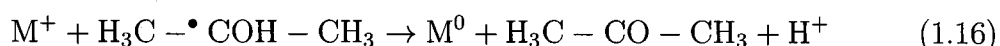


この水の放射線分解によって，水和電子  $e_{aq}^-$ ，水素ラジカル  $\text{H}^\bullet$ ，ヒドロキシルラジカル  $\text{OH}^\bullet$  が生成する．特に水和電子は高い還元力を有する (2.6 V [68])．水和電子，水素ラジカルは還元種として働くが，ヒドロキシルラジカルは酸化種として働く．この酸化種の働きを抑制するため，適量のアルコールを溶液中に添加し，ヒドロキシルラジカルを還元種であるアルコールラジカルに転換する方法が報告されている [60]．純粋なアルコール溶液においても溶媒和電子が得られるが，水においてその  $G$  値はより大きい [69]．そのため本実験では 2-プロパノール  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  を超純水に 1 vol% 添加した溶液を用いる．





以上の反応により，還元種が金属イオンを還元し，金属ナノ粒子が生成される．金属イオンを， $\text{M}^{n+}$ と表記して還元のプロセスを示すと以下ようになる．



本研究で合成に用いた貴金属イオンは多価の陽イオン (Ptイオン: +4価, Ruイオン: +3価, Au: +4価, Cu: +2価, Ni: +2価, Co: +2価) である．さらに，これらが水溶液中に分散しているカーボン担体表面に担持し，カーボン担持ナノ粒子触媒が得られる．

## 1.9 本研究の目的と方法

本研究の目的は，新規ナノ粒子合成法としての電子線還元法により高活性，高耐久のDMFC用Pt系電極触媒を合成することである．本研究では合成条件と触媒構造との相関，触媒構造と触媒活性との相関を評価しながら，高活性高耐久の触媒合成を目指し，電子線還元法のナノ粒子触媒の合成法としての有効性を実証する．

前述のとおり，電極触媒の低Pt化にとりRuやCu等の助触媒元素との合金化の制御が合成プロセスにおいて肝要である．しかしながら，電子線還元法においていかなる触媒構造が得られるかはこれまで理解されていない．したがってまずPtと代表的な助触媒元素Ru, Cu, Ni, Coとの二元系ナノ粒子の合成を電子線還元法により試み，その結晶構造を評価し，合金構造を支配する物理化学的因子が何であるか探索するこ

とが必要である。そしてランダム合金が容易に得られない系においては、その合成条件を改善することが必要である。また、触媒劣化の抑制のため、電子線還元法において Au 添加ナノ粒子触媒の合成を試みることも重要な研究課題である。

上記の課題に取り組むため、X線構造解析、顕微鏡観察、触媒活性と耐久性の評価を実施しながら、電子線還元法による触媒合成を試み、その合成条件を改善していく。

## 1.10 本学位論文の構成

第2章では、本研究で実施した電子線還元法の詳細な手順と、触媒構造解析、触媒活性と耐久性評価法について述べる。第3章以降、電子線還元法を用いて合成した Pt 系ナノ粒子触媒の構造、触媒性能について述べる。概要は以下の通りである。

1. 電子線還元法により PtM 系ナノ粒子触媒 ( $M=\text{Ru, Cu, Ni, Co}$ ) を合成、構造評価し、その合金化挙動に影響を与える因子を探索する (第3章)。
2. 電子線還元法により、PtRu ナノ粒子のランダム合金化を図り、そのメタノール酸化活性を向上する (第4章)。
3. 電子線還元法において、高活性かつ高耐久のメタノール酸化触媒を合成する (第5章)。

第6章では、上記の結果を総括し、本学位論文の結論を述べる。

## 第2章 実験

### 2.1 電子線還元法による触媒合成

本節では、本学位論文で扱うカーボン担持 Pt 系ナノ粒子触媒 (Pt/C, PtCu/C, PtNi/C, PtCo/C, PtRu/C, PtRuAu/C) の電子線還元法による合成手順について記述する。基本的には以下の手順を踏む。

1. カーボン担体, Pt, Ru, DL-酒石酸, その他添加物 (2-プロパノール, ホスフィン酸ナトリウム) を含む水溶液を準備する。
2. 超音波で数十秒間溶液を分散した後, 溶液を含むバイアル瓶をカートに並べる。
3. 上方に設置した電子銃からの電子線がバイアル上を走査されるように, 電子銃下でカートを進行させる。

図 2.1 に日本電子照射サービス株式会社の電子線照射施設にて実施した照射実験の様子を示す。

合成手順の詳細について以下に述べる。バイアル瓶 100 ml 中に溶媒として超純水 50 ml (Millipore 製 Direct-Q, 比抵抗  $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  以上) を投入した。さらに錯化剤として DL-酒石酸 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , 和光純薬株式会社) を投入し, Pt イオン ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 和光純薬株式会社) とその他助触媒元素 (Ru, Au, Cu, Ni, Co) のイオン ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1-3$ ),  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和光純薬株式会社), 微粒子化剤としてホスフィン酸ナトリウム一水和物 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$ , 和光純薬株式会社) を加えた。さらにカーボン担体 (Vulcan XC-72R, キャボット社) を投入した (10 wt.% 相当)。pH を調整し酒石酸の解離を促すため NaOH (和光純薬株

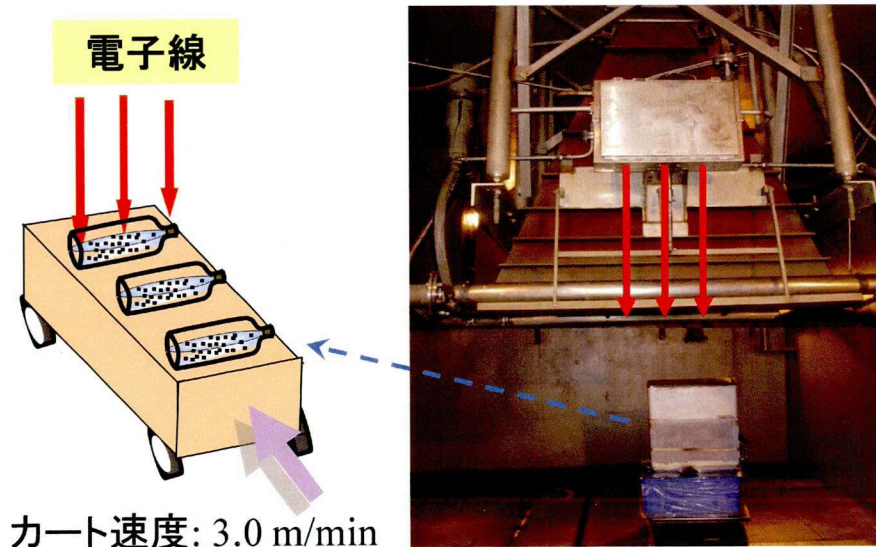


図 2.1: 電子線照射施設での照射実験

式会社)を投入した。還元補助剤である 2-プロパノール (純度 99.5%, 和光純薬株式会社) を 1 vol.% となるよう投入した。この溶液に電子線を照射した。照射実験では RDI 社製ダイナミトロ型 5 MeV 電子加速器 (電圧 4.8 MeV, 電流 10 mA) を使用し, 照射用カートにバイアル瓶を横にして並べ, カートを走らせながら上部より電子線を常温常圧で照射した (日本電子照射サービス株式会社関西センター)。一瓶あたりの線量率は 3 kGy/sec であり, 総照射線量が約 20 kGy となるようカートの速度を 3.0 m/min に調整した。電子が照射されている範囲は 25 cm であり, バイアル瓶がこの範囲を通過するのに要する時間は約 7 秒である。これにより水の放射線分解が生じて還元種が生成し, 金属イオンが還元しカーボン担体にナノ粒子として析出する。その後, 遠心分離または吸引濾過により触媒を回収し, 乾燥させることで触媒粉末を得た。

前述のような一般的なナノ粒子合成法であるアルコール還元法においては, 原材料にアセチルアセトナート塩やアルコール等を用いるため非常に高価である。上述のように電子線還元法では原材料のコストが比較的安価である。PtRu/C 触媒 1g の合成コストは (50 wt.% 担持), アルコール還元法では 18000 円程度, 電子線還元法では 3600 円程度である (2010 年度試算)。触媒合成コストの低減には生産性も重要である。電

子線照射施設にて大量に合成のための電子線照射を実施できるため，一日に触媒粉末を kg 単位で生産することができるため，十分に生産性が高い．

## 2.2 各合成条件とその意義

本節では採用した合成条件の意義を述べる．上記の手順で  $\text{PtM/C}$  ( $\text{M}=\text{Ru}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) を合成した (第3章)．また DL-酒石酸を添加して  $\text{PtRu/C}$  (第4章に記載) を合成し，さらに  $\text{PtRuAu/C}$  (第5章に記載) の合成を試みた．出発溶液の条件を以下の表に示す (いずれの試料においてもカーボン担体:10 wt.%, 2-プロパノール:1 vol.%)．第3章では， $\text{PtCu}$  ナノ粒子の組成と合金構造との相関を評価する．出発溶液の Pt イオンと Cu イオンの比を変化させて，得られる  $\text{PtCu}$  粒子の組成を制御した (表 2.1)．格子定数の組成依存性を評価し，ランダム合金が得られることを評価する．

表 2.1:  $\text{PtCu}$  ナノ粒子の組成制御

Sample	Pt /mM	Cu /mM
$\text{Pt}_{1.00}\text{Cu}_0/\text{C}$	0.25	0
$\text{Pt}_{0.52}\text{Cu}_{0.18}/\text{C}$	0.188	0.063
$\text{Pt}_{0.67}\text{Cu}_{0.58}/\text{C}$	0.125	0.125
$\text{Pt}_{0.42}\text{Cu}_{0.58}/\text{C}$	0.063	0.188
$\text{Pt}_0\text{Cu}_0/\text{C}$	0	0.250

加えて，比較のため  $\text{Pt/C}$ ,  $\text{PtCo/C}$ ,  $\text{PtNi/C}$ ,  $\text{PtRu/C}$  を合成し (表)， $\text{PtCu}$  粒子と比べて  $\text{PtCo}$ ,  $\text{PtNi}$ ,  $\text{PtRu}$  粒子においてはランダム合金構造が容易に得られないことを示す．

第4章では，錯体形成による合金化促進について議論するため，合成パラメータとして DL-酒石酸の濃度を以下のように変化させて合成した (表 2.3)．放射線を利用した先行研究で Pt リッチコア Ru リッチシェル構造の  $\text{PtRu}$  ナノ粒子が得られた [68]．合金構造が得られない要因として Pt と Ru との酸化還元電位の差が大きいため Pt と Ru が同時に還元せず，粒子成長の過程で混合しないことが考えられる．したがって，酸化還元電位の差を縮小するよう溶液の条件を調整する必要がある．一般にキ

表 2.2: PtM(M=Co, Ni, Ru) の合成

Sample	Pt /mM	Co /mM	Ni /mM	Ru /mM
Pt/C	0.5	-	-	-
PtCo/C	0.5	0.5	-	-
PtNi/C	0.5	-	0.5	-
PtRu/C	0.5	-	-	0.5

レート 錯体は金属イオンの酸化還元電位を変化させることが知られており，酒石酸による錯体についても構造の同定と分子軌道エネルギーの量子化学計算に関する報告がある [69]．代表的な液相法である無電解メッキ法 [70] において，DL-酒石酸と Pt イオン，Ru イオンとで錯体を形成させることにより，Pt と Ru との酸化還元電位の差を縮小し，PtRu 粒子の合金化が促進されることが見出されている．熱処理により PtRu ランダム合金が得られることが報告されているものの [71]，触媒粒子が凝集してしまうという問題があるため，添加物のみで合金化を促進するアプローチが有効である．本実験では，この効果が電子線還元法においても得られると期待し，溶液に DL-酒石酸を添加し，その濃度を合成条件として変化させた．PtRu の合金化を促進する目的で DL-酒石酸濃度を添加し，濃度依存性を評価するため 1-6 mM と変化させた．PtRu 比を 1:1 とするのが最適であるという報告が多いため [47]，本研究では投入イオン比を 1:1 とした．

表 2.3: PtRu ナノ粒子合成における DL-酒石酸添加

Sample	Pt /mM	Ru /mM	DL-tartaric acid /mM	Phosphorus /mM
0	0.5	0.5	0	0.5
1	0.5	0.5	1	0.5
2	0.5	0.5	2	0.5
3	0.5	0.5	3	0.5
4	0.5	0.5	4	0.5
5	0.5	0.5	5	0.5
6	0.5	0.5	6	0.5

第5章では、PtRu/Cと PtRuAu/Cとを合成し、微量の Au 添加による PtRu ナノ粒子の触媒劣化の抑制効果を評価する (表 2.4)。合成パラメータは Au 添加の有無であり、その他の条件は第4章の PtRu/C の合成条件と基本的に同じある。

表 2.4: PtRu ナノ粒子への Au 添加

Sample	Pt /mM	Ru /mM	Au /mM	DL-tartaric acid /mM	Phosphorus /mM
PtRu	0.5	0.5	0	5	0.5
PtRuAu	0.5	0.5	0.1	5	0.5

## 2.3 構造解析

前節に述べた手順で合成した触媒の構造解析、触媒活性・耐久性試験法について本節に記述する。これら実験結果については次章以降に述べる。

### 2.3.1 X 線回折測定

触媒の結晶構造を調べるために X 線回折測定 (XRD: X-ray diffraction) を行った。粉末試料に対し角度を変えながら単色 X 線を入射し、回折線の強度を計数管で測定した (Rigaku RINT2100-Ultima)。X 線源に Cu- $K_{\alpha}$  線を用いた。加速電圧 40 kV, ターゲット電流 30 mA, 測定範囲は  $2\theta = 20\text{--}100$  degree で、サンプリング幅は 0.02 degree, スキャンスピードは 1 degree/min の条件で測定した。横軸を回折角  $2\theta$  degree, 縦軸に回折線の強度をとり XRD パターンを得た。

### 2.3.2 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) を用いて、合成した触媒の形状、粒径を観察した。加速電子線を試料面に照射し、試料を透過した電子線を蛍光板もしくは CCD カメラに投影することで観察した。電子線は可視光線に比べ

て波長が非常に短いため、光学顕微鏡より分解能が高い。HITACHI H-8100T, FEI TecnaiG2, JEOL JEM-2100F, JED-2300Tを使用した。

### 2.3.3 組成分析

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), 蛍光X線分析(XRF: X-ray Fluorescence Analysis)を用いて組成分析を行った。Ruを含む試料においては、Ruの王水溶解が困難であり触媒をアルカリ 熔融法で溶解する必要がある。ICP-AES 測定を日立協和エンジニアリングに依頼した。

手順1 PtとRuの組成比が異なる3つのPtRuサンプル(標準試料)を合成する。

手順2 ICP-AES 分析により標準試料の組成分析を行い、Pt, Ru, Pそれぞれの担持量を算出する。

手順3 標準試料の蛍光X線分析(XRF: X-ray Fluorescence Analysis)を行い、Pt, Ru, Pの組成分析を行う。ICP-AESとXRFから得られたPt, Ru, Pそれぞれの担持量から検量線を作成する。

手順4 合成したPtRu触媒の蛍光X線分析を行い、手順3で作成した検量線からPt, Ru, Pの担持量を算出する。

ICP-AESから求められた担持量が各元素の絶対量であるのに対し、XRFから求められた担持量は相対量である。よって、XRFで求められた各元素の担持量をICP-AESで得られる絶対量へ換算した(3つのPtRu標準サンプルのXRFおよびICP-AES分析結果から検量線を作成)。

### 2.3.4 X線吸収微細構造測定

X線吸収微細構造(XAFS: X-ray absorptoin fine structure)測定により得られたスペクトルの、吸収端から50 eV程度の領域であるXANES(X-ray Absorption Near



Edge Structure; XANES) から吸収元素の化学状態が分かる．さらに高エネルギー側のスペクトルは EXAFS 領域と呼ばれ (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure), 吸収元素周辺の周囲における光電子の散乱を反映する．この EXAFS を解析することにより, 特定の原子が有する配位数, 配位子との原子間距離, デバイ・ワラー因子に関する情報が平均値として得られる．Pt- $L_{III}$  端, Ru- $K$  端の XAFS 測定を透過法により行なった．試料の厚さは吸収端の立ち上がりか1となるように調整し, 窒化ホウ素を結着剤としてペレットを作成した．さらに, カプトンテープでペレットを挟むことで固定した．

第4章記載の試料 PtRu/C において以下の測定を行った．Pt- $L_{III}$  端 XAFS スペクトルを Photon Factory ビームライン BL9C で測定した．モノクロメーターに Si(111) 面を使用し, 透過法により室温で測定した． $I_0$  と  $I$  の測定には電離箱を用い,  $I_0$  測定用に  $N_2(85\%)+Ar(15\%)$ ,  $I$  測定用に  $Ar(100\%)$  を使用した．高次光を 60%デチューンにより除去した．Ru- $K$  端スペクトルを SPring-8 ビームライン BL14B2 で測定した．モノクロメーターに Si(311) 面を使用し, 透過法により室温で測定した． $I_0$  と  $I$  の測定には電離箱を用い,  $I_0$  測定用に  $Ar(100\%)$  を,  $I$  測定用に  $Ar(50\%)+Kr(50\%)$  を使用した．高次光を Rh コートミラーにより除去した．

第5章記載の試料 PtRu/C, PtRuAu/C においては, 以下の測定を行った．Pt- $L_{II}$  端 XAFS スペクトルを Photon Factory - Advanced Ring for Pulse X-rays ビームライン NW10A で測定した．モノクロメーターに Si(311) 面を使用し, 透過法により室温で測定した． $I_0$  と  $I$  の測定に電離箱を用い,  $I_0$  測定用には  $N_2(85\%)+Ar(15\%)$ ,  $I$  測定用に  $Ar(100\%)$  を使用した．Ru- $K$  端は Photon Factory - Advanced Ring for Pulse X-rays ビームライン NW10A で測定した．モノクロメーターは Si(311) 面を使用し, 透過法により室温で測定した． $I_0$  と  $I$  の測定には電離箱を用い,  $I_0$  測定用に  $Ar(100\%)$  を,  $I$  測定用に  $Ar(50\%)+Kr(50\%)$  を使用した．Au- $L_I$  端を Photon Factory ビームライン 12C で測定した．モノクロメーターに Si(111) 面を使用し, 透過法により室温で測定した． $I_0$  と  $I$  の測定には電離箱を用い,  $I_0$  測定用に  $N_2(85\%)+Ar(15\%)$ ,  $I$  測定用に  $Ar(100\%)$  を使用した．

### 2.3.5 メタノール酸化活性試験

第4, 5章にて PtRu/C と PtRuAu/C のメタノール酸化活性を試験し, 触媒構造と活性との相関, Au 添加による耐久性向上について議論する. LSV(Linear Sweep Voltammetry) によるメタノール酸化活性試験を行った(図 2.2). ビーカーに 1.5 M の硫酸水溶液を 200 ml 入れ, ホットスターラーで攪拌しながら溶液の温度を 35° 一定に保った. 2 枚の親水化処理済みのカーボンペーパー (TGP-H-060, 株式会社ケミックス) に触媒粉末を挟み込んだ作用極(導線にはメタノールに対する活性が低い金線を使用), 2 本の対極(共に金線を使用), 参照極(Ag/AgCl を使用) をセットしたのち, 溶液を窒素ガスで 20 分パージし溶存酸素を除去した. その後クリーニング処理として, 走査電位 0-0.8 V vs. NHE(NHE: 標準水素電極), スキャンレート 200 mV/sec で電位を正方向と負方向に 20 回ずつスイープさせ, 触媒表面に付着している有機物等の不純物を洗浄した. クリーニング処理後, メタノール 50 ml をビーカーに注ぎ足し, 走査電位 0.1-0.7 V vs. NHE, スキャンレート 5 mV/sec, 測定温度 35° で LSV 測定を行った(図 2.3).

### 2.3.6 耐久性試験

第5章では, 印加電圧負荷に対する PtRu および PtRuAu 粒子の触媒活性低下を評価し, Au 添加効果を議論する. ここでは, CV (Cyclic Voltammetry) による電位負荷を加速劣化試験とし, この劣化試験後の触媒活性を試験した. この CV 処理を施した触媒の LSV 結果と, 処理を施していない触媒の LSV 結果とを, 加速試験前後の触媒活性とした. 測定の詳細は以下の通りである. 前述の LSV 試験における器具, 測定条件にて, 同様のクリーニング処理を行った. 加速劣化試験として走査電位 0.6-1.1 V vs. NHE, スキャンレート 5 mV/sec, 温度 35° で 50 サイクルの CV による電位負荷を硫酸中で行った(図 2.4). CV による加速試験後, 劣化させた触媒の活性を評価するため, メタノール 50 ml を硫酸溶液中に投入しさらに LSV を行った.

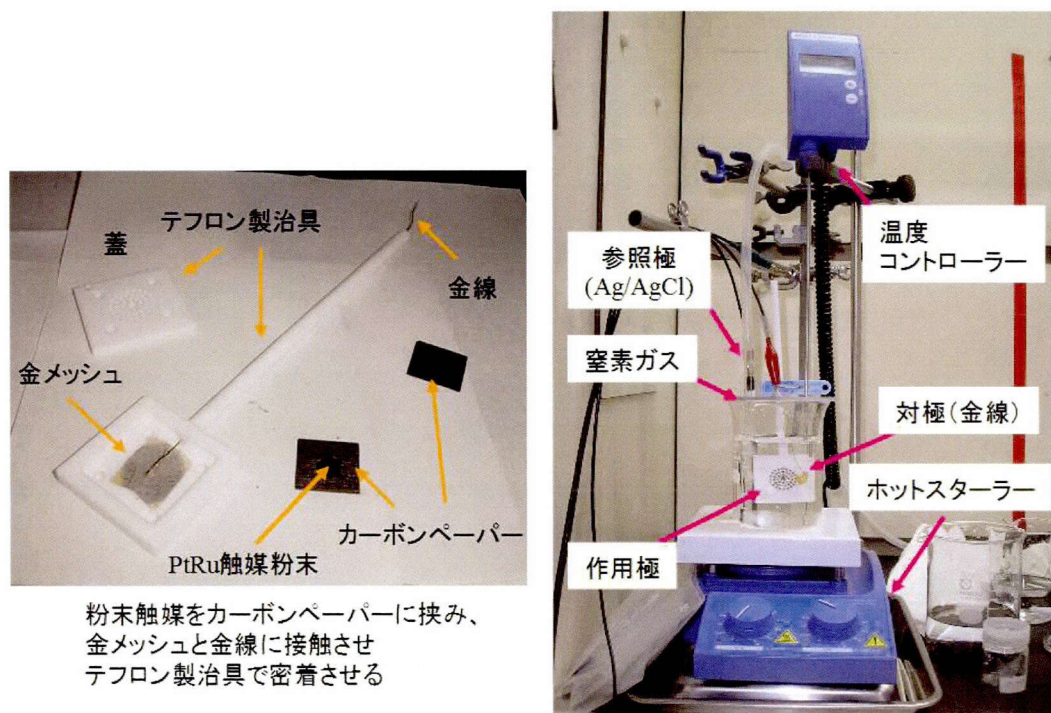


図 2.2: 電気化学測定における電極の作成例と三電極セル構成

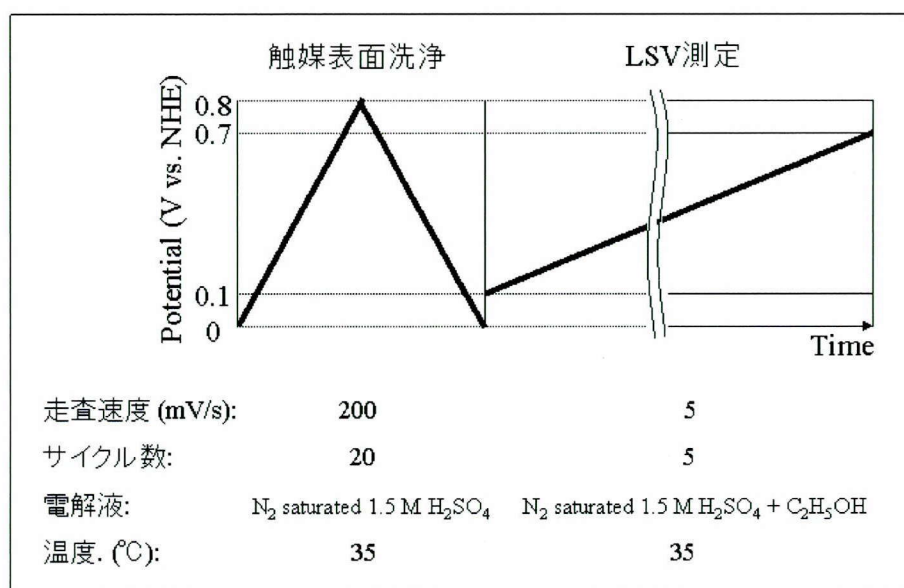


図 2.3: LSV スキーム (メタノール酸化活性試験)

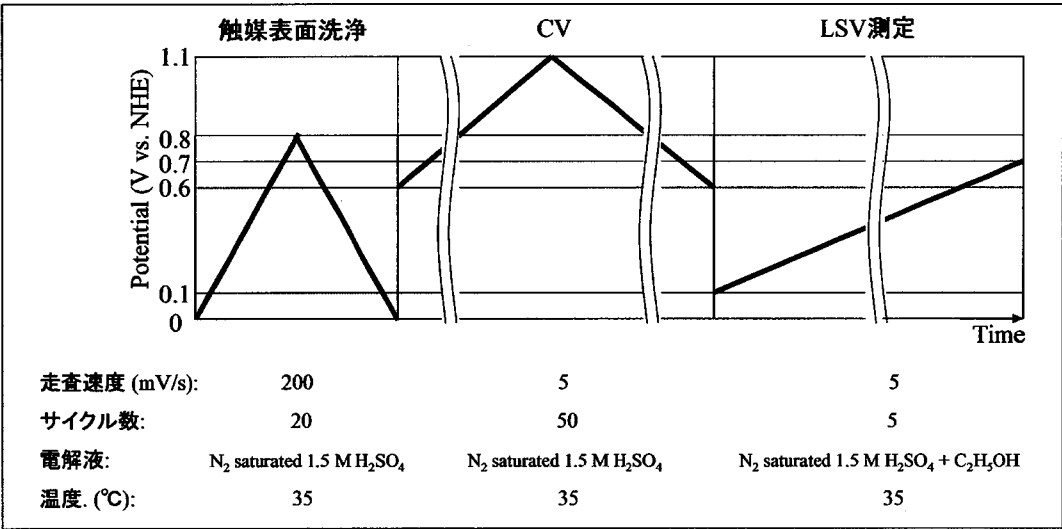


図 2.4: CV スキーム (加速劣化のための電位サイクル負荷)

## 第3章 Pt系ナノ粒子の合金化挙動の 評価

### 3.1 本章の目的

DMFC用電極触媒において重要な PtMランダム合金ナノ粒子 ( $M=\text{Ru, Cu, Ni, Co}$ ) が、従来液相法では容易に得られないことを序論で述べた。本章ではこれらが電子線還元法で得られるか評価することを目的とする。合成条件として金属イオンと担体カーボンナノ粒子、還元補助剤として 2-propanol を添加した出発溶液に電子線を照射し、得られた PtM/C ナノ粒子の結晶構造を評価する。また、電子線還元法においてその合金化挙動に影響を与える物理化学的な因子を探索することを目的とする。

### 3.2 金属種による合金化の差異

PtM/C ナノ粒子 ( $M=\text{Ru, Cu, Ni, Co}$ ) を電子線還元法で合成した。ICP 分析結果は、Pt:M 組成比がいずれもほぼ 1:1 であることを示した (Pt:Co=0.5:0.5, Pt:Ni=0.5:0.5, Pt:Ru=0.6:0.4, Pt:Cu=0.4:0.6)。図 3.1 に XRD 測定により得られた回折パターン (メインピークである Pt(111) 面ピーク付近) を示す。比較のため Pt/C の回折パターンを載せている。いずれの試料においても Pt の fcc 構造に由来するパターンのみ検出され、酸化物相、純 Co, Ni, Ru 相は検出されなかった。PtCu 系においてのみ Pt(111) 面に由来するピークの高角度側へのシフトが見られる。この高角度側のシフトは、Pt より原子半径の小さい Cu が Pt 格子へ置換することにより格子面間隔が縮小するため生じる。すなわち、PtCu 系のみよく合金化した。(Cu, Co, Ni の格子定数はそ

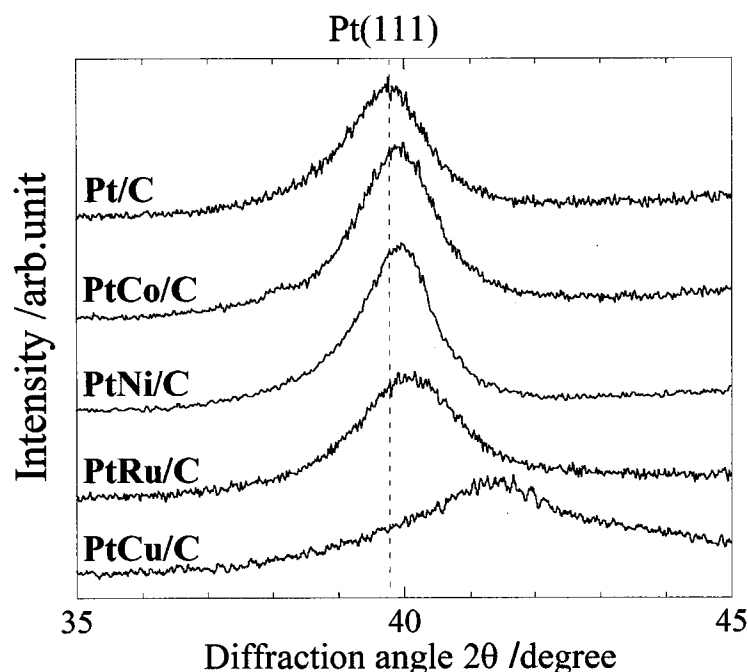


図 3.1: PtM/C の XRD パターン

れぞれ 0.361, 0.354, 0.352 nm であり, この中では Cu が最も原子半径が大きい. これを考慮した上でベガード則を仮定すると, 明らかに PtCo と PtNi では合金化が不十分である. PtRu については次章述べる.) このよう合金化した PtCu 系においてランダム合金が得られるか評価するために, 格子定数変化の組成依存性を確認することが重要である. ランダム合金が得られるならば, 格子定数は組成に対しほぼ線形に変化するはずである (ベガード則).

出発溶液の PtCu イオン濃度比を変化させ, 様々な組成の PtCu ナノ粒子の合成を試みた. 表 3.1 に出発原料の Pt:Cu 比と得られた PtCu/C の組成を示す (試料名は得られた触媒粉末中の組成比で表す, 例えば出発原料中の Pt:Cu イオン比が 25:75 のとき,  $\text{Pt}_{0.42}\text{Cu}_{0.58}/\text{C}$ ). 出発原料の Pt:Cu 比に応じて組成比が変化している.  $\text{Pt}_0\text{Cu}_0/\text{C}$  (Pt:Cu = 0:100, すなわち Cu イオンのみを投入して電子線を照射した試料) において Cu は担持しなかった. 一方, Pt イオンを共存させて照射した試料においては, Cu イオンは全量ではないが担持した (Pt イオンはほぼすべて担持). この結果は Cu がナノ

粒子中に含有するためにはPtとの共存が重要であることを示している．この機構の詳細については後に議論する．

表 3.1: PtCu/C の組成分析結果

Sample	Initial molar ratio of Pt:Cu	Composition of PtCu	PtCu loading /wt.%
Pt <sub>1.00</sub> Cu <sub>0</sub> /C	100:0	100:0	13
Pt <sub>0.82</sub> Cu <sub>0.18</sub> /C	75:25	82:18	11
Pt <sub>0.67</sub> Cu <sub>0.33</sub> /C	50:50	67:33	8
Pt <sub>0.42</sub> Cu <sub>0.58</sub> /C	25:75	42:58	4
Pt <sub>0</sub> Cu <sub>0</sub> /C	0:100	0:0	0

図 3.2 に各組成の PtCu ナノ粒子の XRD パターンを示す．Ptfcc 構造の回折パターンが得られ，Pt(111) 面に由来するピークが見られた．このピーク位置が Cu 組成比が高まるほど高角度側にシフトしている．このピークシフトは，より小さい原子半径を持つ Cu が置換することにより Pt 格子が縮小したことを示している．

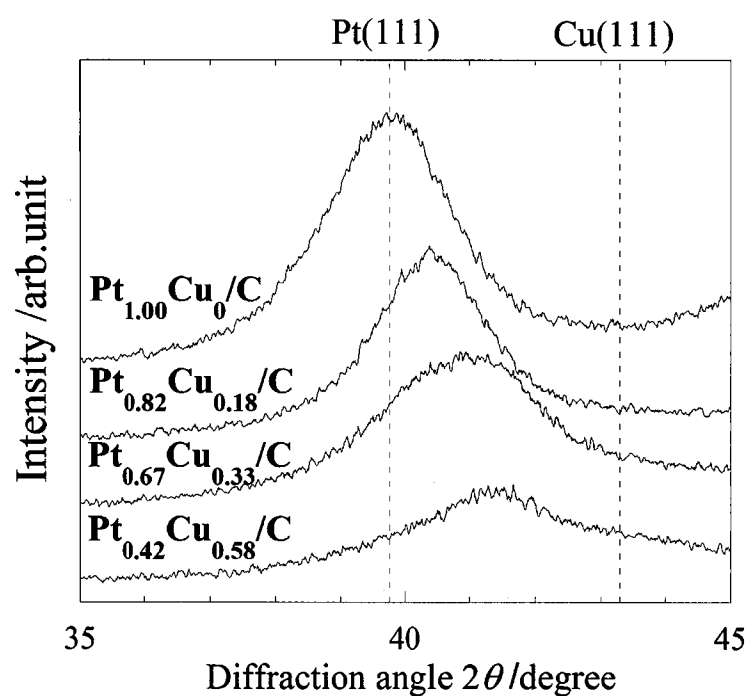


図 3.2: 各組成の PtCu/C の XRD パターン

図 3.4 で見られたピークシフト量は明らかに Cu 組成比に依存している．図 3.3 に

Cu 組成比に対する格子定数をプロットする．Schneider らに報告された PtCu バルクのランダム合金における組成依存曲線を併せて示す [72]．この曲線はほぼ直線と  
いってよく，ベガード直線を近似している．Pt(111)，Cu(111) の格子定数はそれぞれ  
0.393，0.361 nm であり，これらを最大，最小値として格子定数が変化している．各  
プロットは Schneider らの曲線に沿っており，ランダム合金が得られたことを示して  
いる．すなわち，Pt シェル構造カソード触媒の前駆体として有望な PtCu ランダム合  
金ナノ粒子を，電子線還元法で合成することができた．

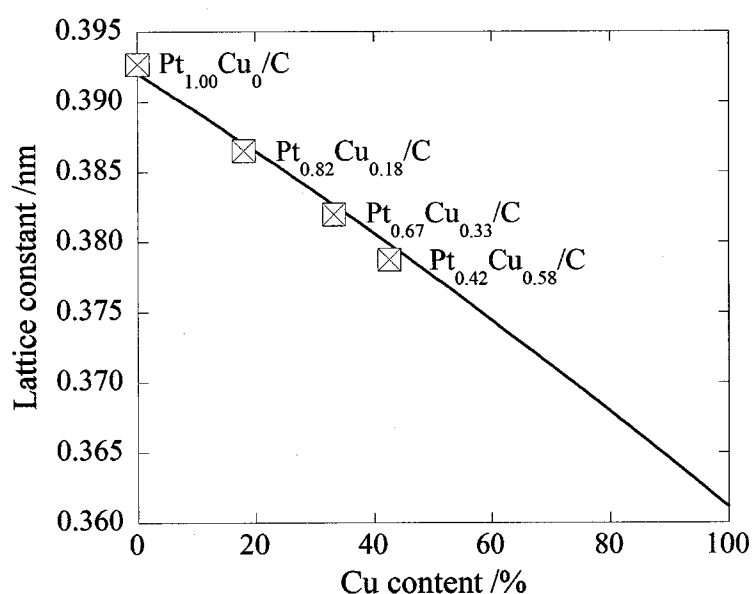


図 3.3: PtCu 粒子の格子定数とベガード則

図 3.4 にこの PtCu/C の TEM 写真を示す．薄いコントラストの像はカーボン担体  
であり，濃いコントラストの像が PtCu 粒子である．2 nm 程度の粒径を有する粒子  
が担持している．電子線の照射により，溶液中で金属イオンの還元・析出が生じ，微  
細な粒子として担持した．図 3.5 はこれら試料の粒度分布である．電子線で合成した  
試料の平均粒径は 2.2 nm であり，標準偏差は 0.5 nm と狭い．その他の試料も同様の  
モーフロジーを示した．PtCu 組成による顕著な違いは見られなかった．



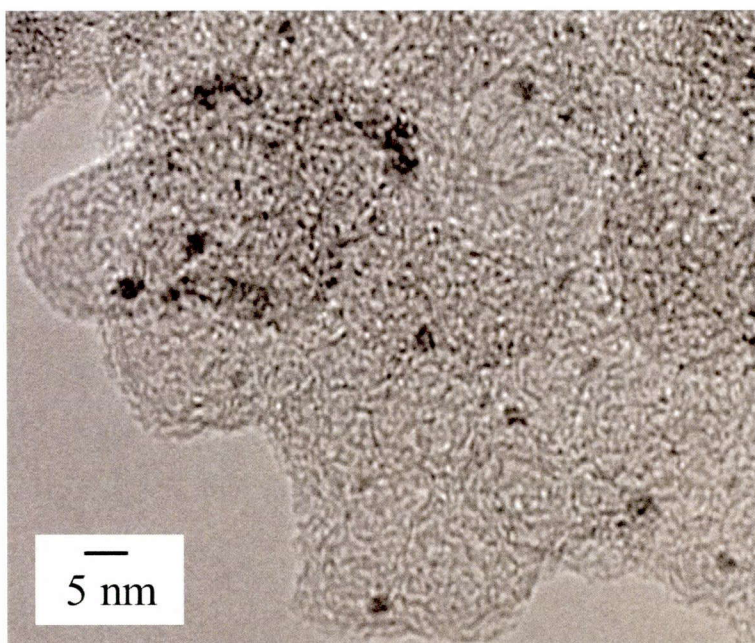


図 3.4:  $\text{Pt}_{0.42}\text{Cu}_{0.58}/\text{C}$  の TEM 写真

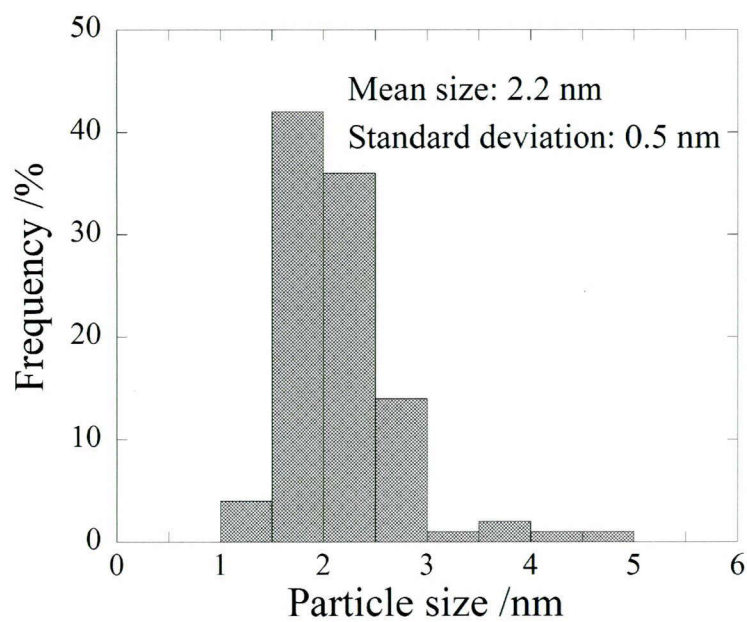


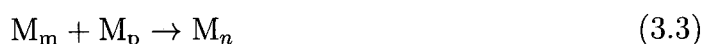
図 3.5:  $\text{Pt}_{0.42}\text{Cu}_{0.58}/\text{C}$  の粒度分布

### 3.3 合金化に影響を与える因子 (酸化還元電位と溶解熱)

本節では電子線還元法において PtM ナノ粒子の合金化に影響を与える因子を探索する．まず電子線照射によりナノ粒子が形成する過程について述べる．金属イオンの還元は水和電子により



として生じ，



という原子レベルのクラスター生成，クラスター凝集による過程が考えられる．図 3.6 に示すように，遅い還元反応では電子の授受による成長 (図 3.6 左側) が支配的であるが，本合成では高線量率の電子線が照射されるため，素早い還元反応が生じ (図 3.6 右側)，クラスター生成 (原子数個レベル)，クラスター凝集を経て粒子成長に至ると考えられる [60]．

したがって，還元過程において Pt と助触媒元素との酸化還元電位の差が重要であり，加えて，還元後のクラスター凝集過程においても双方の金属種が混合し易さも重要である．Belloni らは酸化還元電位についての議論のみ行っているが [60]，加えて他の熱力学的な因子もナノ粒子形成に関与しているかどうか考察する必要がある．混合エンタルピー変化，すなわち溶解熱は混合する金属種に依存して変化しやすい．他のナノ粒子合成においても，合金形成に溶解熱が重要な因子であると一般的に考えられている．そこで本研究では酸化還元電位と溶解熱に着目した．各元素の酸化還元電位と Pt との溶解熱 [73] を表 3.2 にまとめる．ここで示す溶解熱は負の値でかつ絶対値が大きいほど，安定して固溶しやすいことを表している．

まず PtNi, PtCo 系について考察する．表に示すように Ni と Co は酸化還元電位が極端に低い (-0.24, -0.29 V)．これらは溶解熱だけを見れば固溶しやすい系であるが (-17, -25 kJ/mol)，実際には合金化しなかった．したがって溶液中の Ni, Co イオンは Pt と同時還元しづらいのはもちろん，還元しても再イオン化しやすいと考えられ

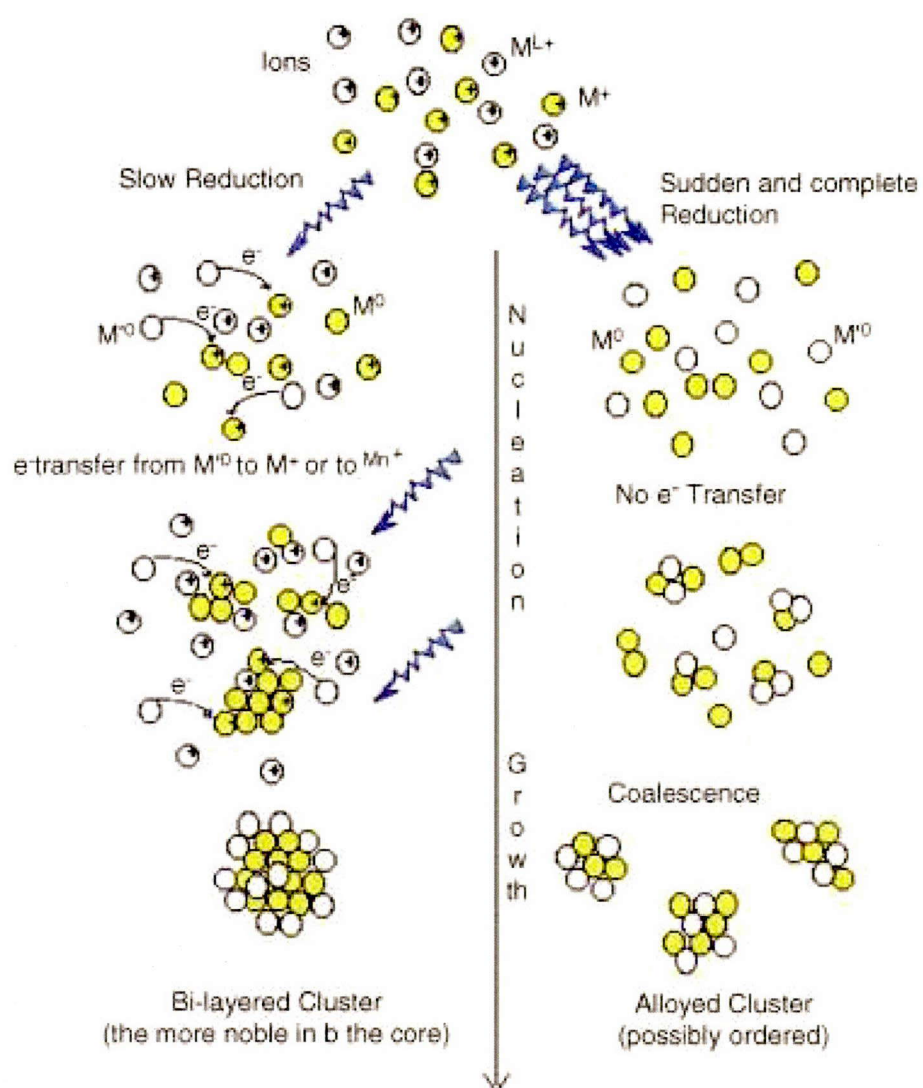


図 3.6: ナノ粒子の生成過程

表 3.2: 各元素の酸化還元電位と溶解熱

	酸化還元電位 [V vs. NHE]	溶解熱 [kJ/mol]
Pt <sup>4+</sup> /Pt	1.04	
Ru <sup>3+</sup> /Ru	0.69	-4
Cu <sup>2+</sup> /Cu	0.34	-24
Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0.24	-17
Co <sup>2+</sup> /Co	-0.29	-25

る．そのため溶解熱が支配的になるクラスター生成，クラスター凝集に至らなかったと考えられる．

次に PtRu 系について考察する．Ru の酸化還元電位は比較的高く，最も Pt と同時還元しやすい (0.69 V)．しかしながら溶解熱の絶対値は最も小さい (-4 kJ/mol)．したがってクラスター生成，凝集の過程で Pt と Ru とがよく混合しなかったと推測される．

最後にランダム合金が得られた PtCu 系について考察する．酸化還元電位は比較的高く (0.34 V)，溶解熱の絶対値 (-24 kJ/mol) 十分大きい．したがって，ある程度 Pt と Cu との同時還元が生じ，さらにクラスター生成，凝集においてよく Pt と Cu とが混合しランダム合金ナノ粒子の形成に至ったと考えられる．

以上，ナノ粒子の生成過程に沿って，合金化挙動に影響を与えうる因子について指摘した．ランダム合金化の要件として，まず酸化還元電位が低すぎないことが最低限の条件であり，その上で溶解熱の絶対値 (符号は負) が大きいことが重要である．

### 3.4 まとめ

本章では PtM ナノ粒子 (M=Ru, Cu, Ni, Co) を電子線還元法合成することを試み，結晶構造を評価し，その合金化挙動に影響を与える因子を探索することを目的とした．特に合金化の進んだ PtCu 系については組成も変化させて結晶構造を評価した．これらはほぼベガード則に従い，組成に対してほぼ線形に格子定数が変化した．これはランダム合金ナノ粒子が得られたことを示しており，Pt シェル構造カソード触媒の前

駆体として有望な PtCu ランダム合金ナノ粒子を，電子線還元法で合成することができた．さらにナノ粒子の生成過程に沿って，合金化挙動に影響を与え得る因子について指摘した．ランダム合金化の要件として，まず酸化還元電位が低すぎないことが最低限の条件であり，その上で溶解熱の絶対値 (符号は負) が大きいことが重要であると結論した．本章では電子線還元法における合金化の因子として酸化還元電位と溶解熱が重要であることを指摘したが，これらは元素ごとに大きく異なる．今後の課題として，今回採用したもの以外の助触媒元素についても調査し，これら因子と合金化の度合いを体系的に調査することが重要である．

## 第4章 PtRuナノ粒子の合金化促進と メタノール酸化活性の向上

### 4.1 本章の目的

前章で示したように、アノード触媒として重要な PtRu ナノ粒子において、電子線還元法を単に適用するだけではランダム合金を得ることができなかった。ところが高いメタノール酸化活性を得るためには、この PtRu の合金化を促進する必要がある (序論参照)。そこで本章では、電子線還元法の合成条件を改善して PtRu の合金化を促進し、高いメタノール酸化活性を得ることを目的とする。前章で述べたように Pt と Ru と酸化還元電位の差が小さくないことは問題点の一つである。本章では合成条件の改善として、DL-酒石酸を出発溶液に添加し、これに電子線を照射する。従来の液相ナノ粒子合成において、DL-酒石酸の添加により Pt と Ru との酸化還元電位の差が 0.42 V から 0.19 V へと縮小し、合金化が促進されたことが報告されている [70]。本研究ではこれを電子線還元法に応用し、PtRu の合金化を促進して高活性 PtRu/C ナノ粒子触媒を得ることを目指す。

### 4.2 合成条件と触媒構造との相関

DL-酒石酸濃度を 1-6 mM と変化させて PtRu/C を合成した (第2章参照)。表 4.1 にこれらの組成分析結果を、市販品 *TEC61E54* の公称値と併せて示す。電子線で合成したいずれの試料も、およそ 60:40 の組成比である。DL-酒石酸濃度の違いが組成比に著しい変化を与えることはなかった。

表 4.1: DL-酒石酸添加により合成した PtRu/C の組成分析結果

Sample	DL-tartaric acid / mM	Composition / at. %	
		Pt	Ru
<i>0</i>	0	56	45
<i>1</i>	1	49	51
<i>2</i>	2	56	44
<i>3</i>	3	55	45
<i>4</i>	4	56	44
<i>5</i>	5	57	43
<i>6</i>	6	49	51
<i>TEC61E54</i>		40	60

図 4.1(a) – (c) にそれぞれ, DL-酒石酸を 1 mM 添加して合成した試料 (sample 1), DL-酒石酸を添加せず合成した試料 (sample 0), 市販品 *TEC61E54* の TEM 写真を示す. 薄いコントラストの像はカーボン担体であり, 濃いコントラストの像が PtRu 粒子である. 電子線で合成した試料はどちらも, 市販品より微細である (2 nm 程度).

図 4.2(a) – (c) はこれら試料の粒度分布である (100 以上の粒子をカウント). 市販品と比べ, 電子線で合成した試料の平均粒径はそれぞれ 1.9 nm, 1.4 nm であり, 標準偏差はどちらも 0.3 nm と狭い. その他のサンプルも同様に, 狭い分布と 2 nm 程度の粒径を示した.

図 4.3 に各試料の XRD パターンを示す. Ptfcc 構造のパターンが検出され, Pt(111) 面由来のピーク ( $39.8^\circ$ ) が検出された. *TEC61E54* と酒石酸濃度の高い試料において, このピークが高角度側にシフトしている. これは, 比較的原子半径の小さい Ru が Pt 格子に置換したことで, 格子が縮小しているためである. したがって, このピークシフト量が大きいほどより合金化していると言える. DL-酒石酸濃度の上昇に伴い, ピークシフト量が増すことに注目されたい. DL-酒石酸の濃度を増すほど, ピーク位置が高角度側へシフトしている. これは, DL-酒石酸の添加に伴い, Pt コアにおける合金相形成が促進されたことを示している. 小野寺らの報告と同様, DL-酒石酸の添



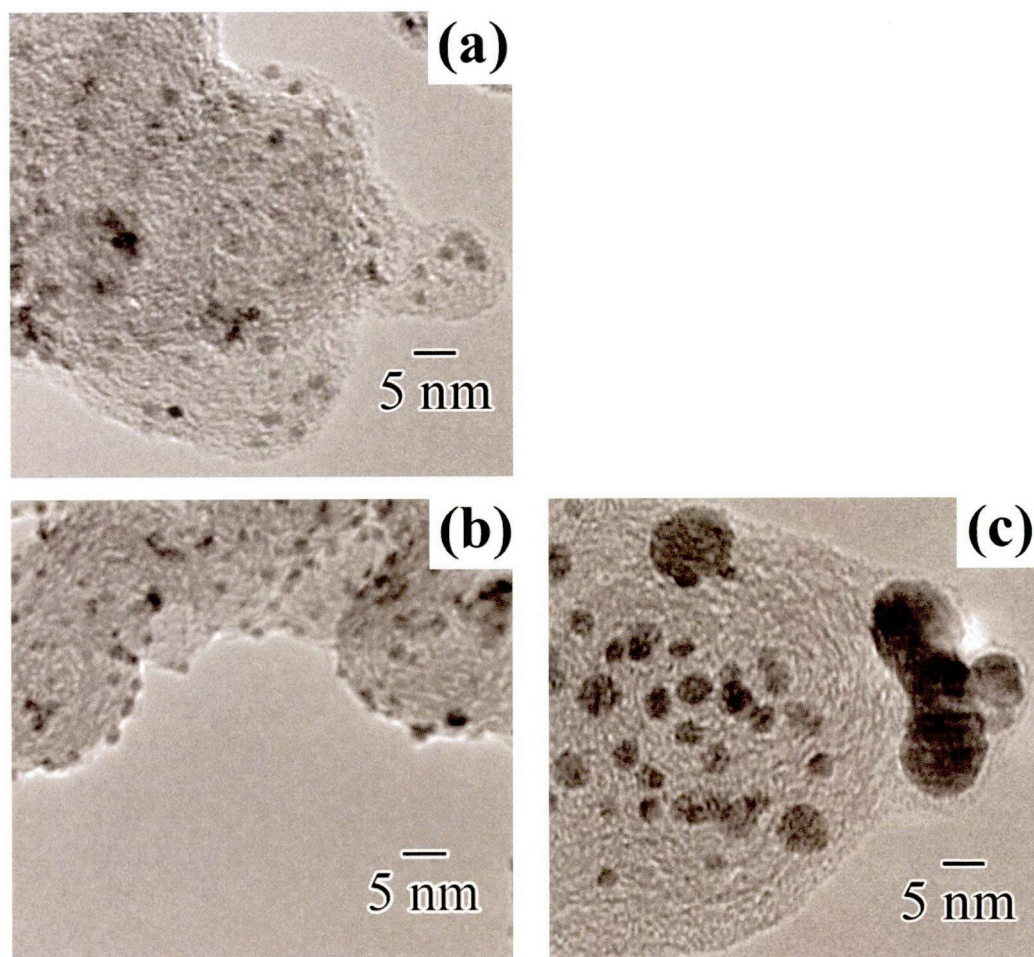


図 4.1: TEM 写真:(a)sample 1, (b)sample 0, (c)TEC61E54



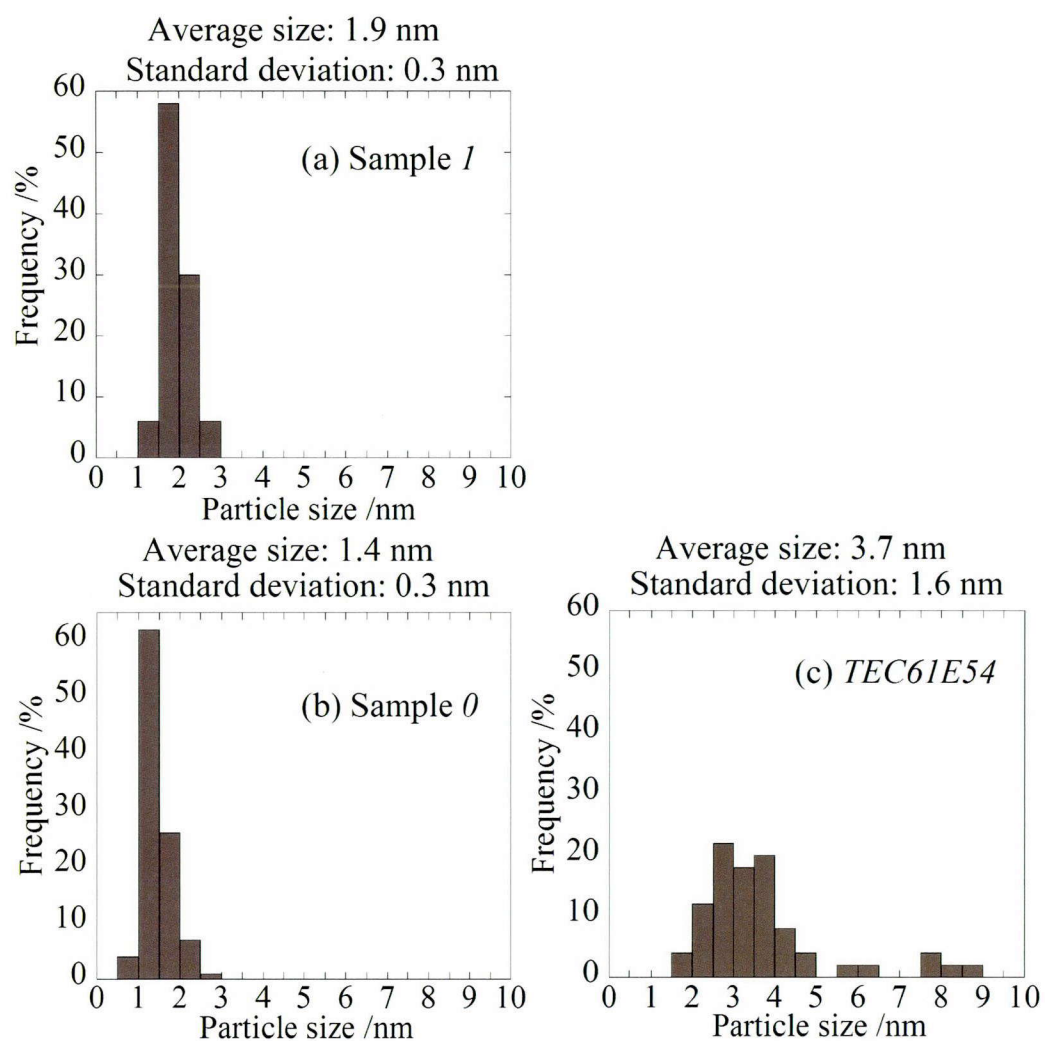


図 4.2: 粒度分布:(a)sample 1, (b)sample 0, (c)TEC61E54

加により 錯体形成が生じて酸化還元電位の差が縮小し，合金相形成の促進に至ったものと考えられる．この DL-酒石酸添加による合金化促進は，放射線を用いた合成において報告されていない．Ru に由来するピークは検出されなかったものの，表 4.1 で見た通り Ru は含有されている．このことは，Ru が回折ピークが得られないほど結晶性の低い構造を形成しており，先行研究に見られたと同様(付録参照)，表面付近に 1, 2 層レベルの薄膜に近い構造であることを示唆している．

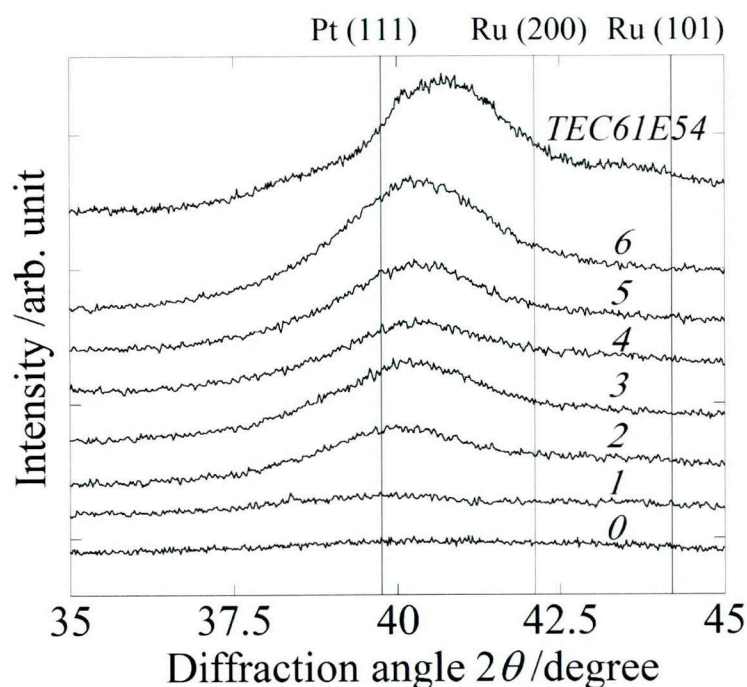


図 4.3: XRD パターン DL-酒石酸添加によるピークシフト

多くの二元系において，格子定数が組成に対して線形関係を示すことが報告され，ベガード則として知られている．熱力学的には PtRu は Ru が 8 割以下の組成において fcc 構造を形成する (図 4.4)．この範囲において，アニール処理等により得られた PtRu ランダム合金の格子定数がベガード則に従うことが知られている [74]．格子定数は以下の式で表される．

$$a(x_{\text{Ru}}) = 0.39231 - 0.01489 x_{\text{Ru}} \quad (4.1)$$

ここで  $x_{\text{Ru}}$  は Ru のモル比であり  $a(x_{\text{Ru}})$  は格子定数 (nm 単位) である [75]. 本試料がベガード則に従うか図 4.5 にて評価した. 破線が上式で示されるベガード則を表す直線であり, 図 4.3 から得られた格子定数をプロットした. 図に示すように, DL-酒石酸の添加量が増すに従い, プロットがより直線付近に位置することが分かる. すなわち, 酒石酸添加により徐々にランダム合金に近づいている. ベガード直線上にプロットが位置していないことを考慮すると, 酒石酸添加により合金化が促進されたものの完全ではなく, さらに促進する余地を未だ残していると言えるが, 合金化の促進効果は明らかである. ベガード則に基づき格子定数から算出した Ru 組成と DL-酒石酸濃度との関係を図 4.6 に示す. 酒石酸濃度が上昇するにつれ, Ru 組成が増加し, 組成 0.5 に漸近している. これは酒石酸添加量を増すにつれて Pt と Ru が XRD 回折ピークに反映されるレベルで合金化が促進されていることを示している (すなわち, ナノ粒子表面で Pt と Ru 原子の混合が進むだけでなく, 粒子内部でも PtRu の混合が進んだ).

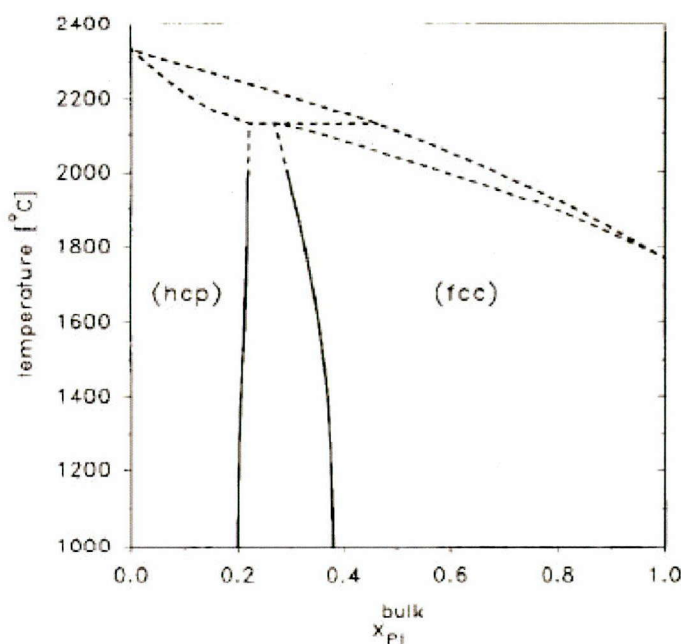


図 4.4: PtRu の状態図

図 4.7 に各試料の Pt- $L_{\text{III}}$  端の XANES スペクトルと 参照試料 Pt metal (ピーク位

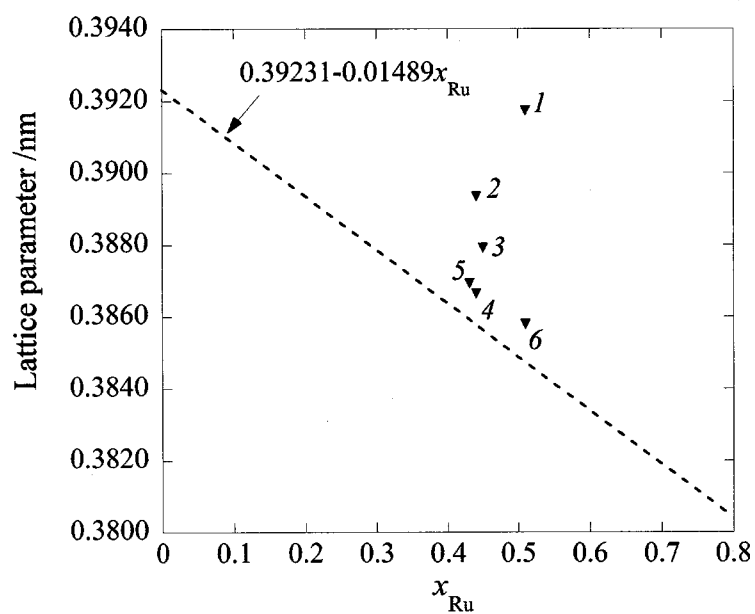


図 4.5: 各試料の格子定数とベガード則

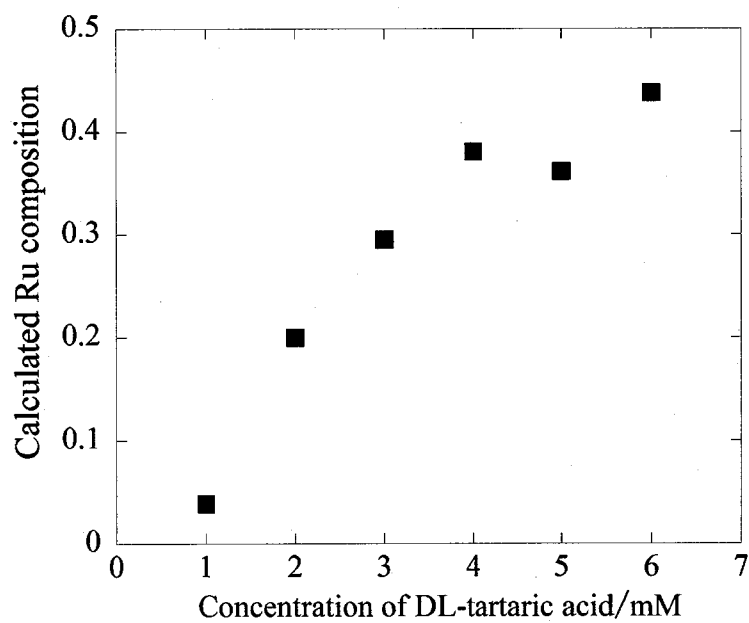


図 4.6: ベガード則に基づき格子定数から算出した Ru 組成

置 11552 eV) および  $\text{PtO}_2$  (ピーク位置 11554 eV) のスペクトルを示す。合成した試料のスペクトルはいずれも, Pt metal のものに類似している。  $L_{\text{III}}$  端は  $2p$  から  $5d$  への電子遷移を反映しており, Pt-O 結合は吸収端近傍のスペクトル形状をメタルに比べ急峻にする。  $\text{PtO}_2$  のスペクトルは局在軌道への電子遷移を反映し急峻なホワイトラインを示している。 Pt metal においては, ブロードな伝導帯の遷移を反映している。したがって, このホワイトラインの積分強度は酸化の度合の良い指標となる。

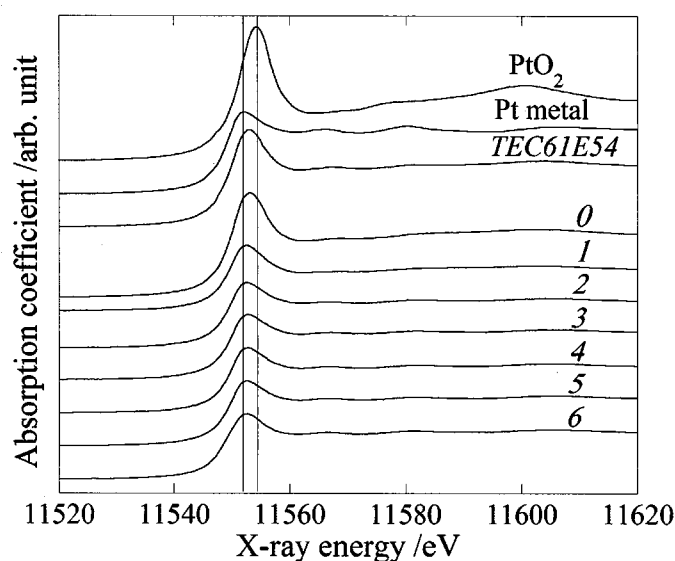


図 4.7: 各試料の Pt- $L_{\text{III}}$  端 XANES スペクトル

図 4.8 は各試料の Ru-K 端の XANES スペクトルである。参照試料として Ru metal および  $\text{RuO}_2$  のスペクトルを示す。 K 端は  $1s$  から  $5p$  への電子遷移を反映しており, Ru-O 結合は吸収端近傍のピーク形状をメタルに比べ急峻にする。 Ru metal のスペクトルは 22085, 22110 eV で二つのピークを有する。一方で  $\text{RuO}_2$  のスペクトルは Ru metal に比べ立ち上がりエネルギーが高エネルギー側にシフトしている。 sample 1 のスペクトル形状は  $\text{RuO}_2$  のものに類似しており酸化状態を示している。一方, sample 5 のスペクトルは金属状態と酸化状態とが混合した状態を示している。 DL-酒石酸の添加量が増すほど, スペクトル形状が金属状態に近づいていることに注目されたい。この結果は, 酒石酸の添加により, Ru の状態が金属状態から酸化物状態に徐々に移行してい

ることを示している。

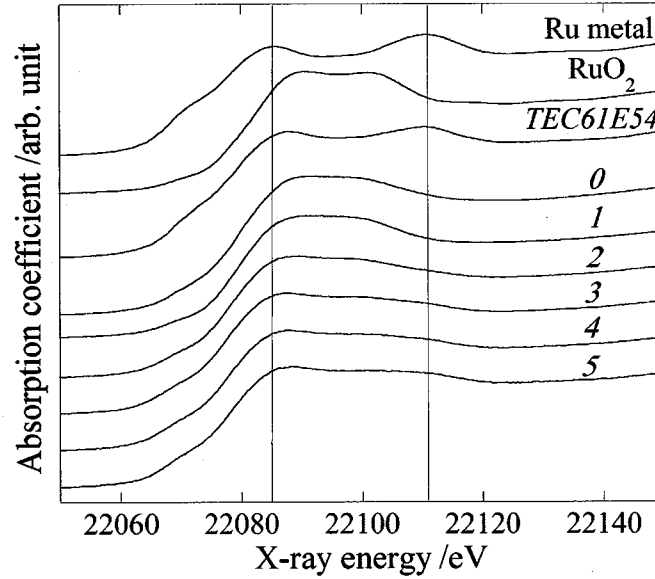


図 4.8: 各試料の Ru-K 端 XANES スペクトル

合成した試料の酸化状態と金属状態の割合を評価するため、これら参照試料のスペクトルで以下のように XANES 領域 (吸収端に対して -20 から 50 eV) にて線形フィッティングを実施した。

$$\mu = w_{\text{Ru}}\mu_{\text{Ru}} + (1 - w_{\text{Ru}})\mu_{\text{RuO}_2} \quad (4.2)$$

ここで  $w_{\text{Ru}}$  は Ru metal 比である。フィッティングには Athena コードを用いた [76]。Pt においても同様に行った。フィッティング例を図 4.9 に示す。計算値  $\mu$  は実験値をよく再現した。

各試料のフィッティング結果を表 4.2 に示す。DL-酒石酸添加量が増すほど、Ru metal 比が増す傾向を示している。Pt においては、いずれの試料も Pt metal の割合が 0.7 から 0.8 と大差なかった。Ru が存在する表面付近での構造変化が著しいため、Ru 側のフィッティング結果に反映されたと考えられる。

XRD, XANES の結果は DL-酒石酸添加による合金化促進を示した。EXAFS 解析

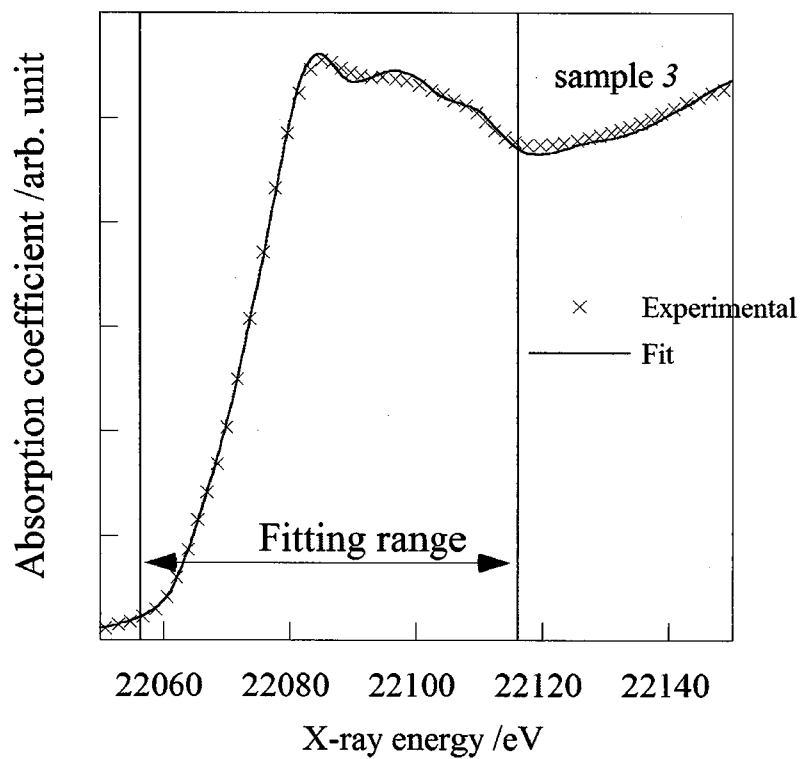


図 4.9: sample 3における XANES 線形フィッティング

表 4.2: XANES 線形フィッティングにより求めた Ru metal の割合

Sample	Ru metal fraction, $w_{\text{Ru}}$
1	0.11
2	0.35
3	0.47
4	0.44
5	0.49

により原子レベルでの構造変化を評価する．構造パラメータは Artemis コードにより最適化した [76]．

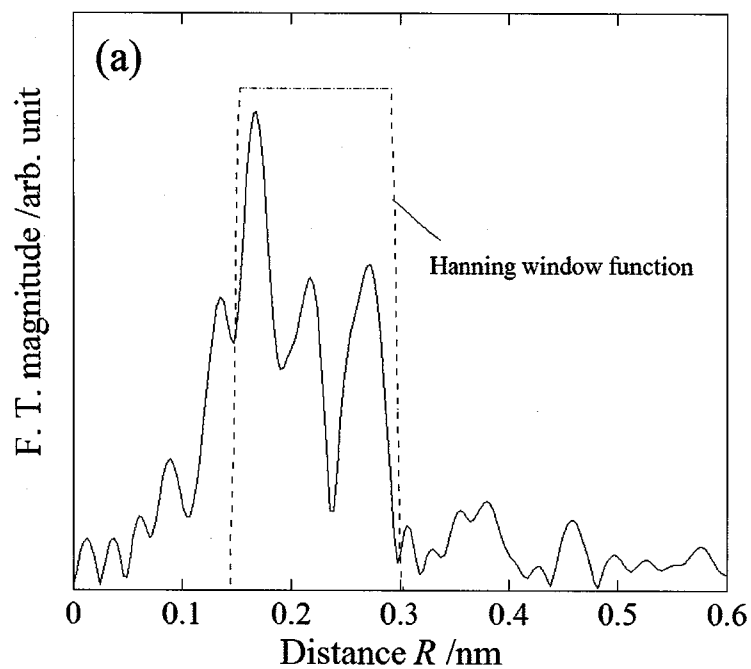
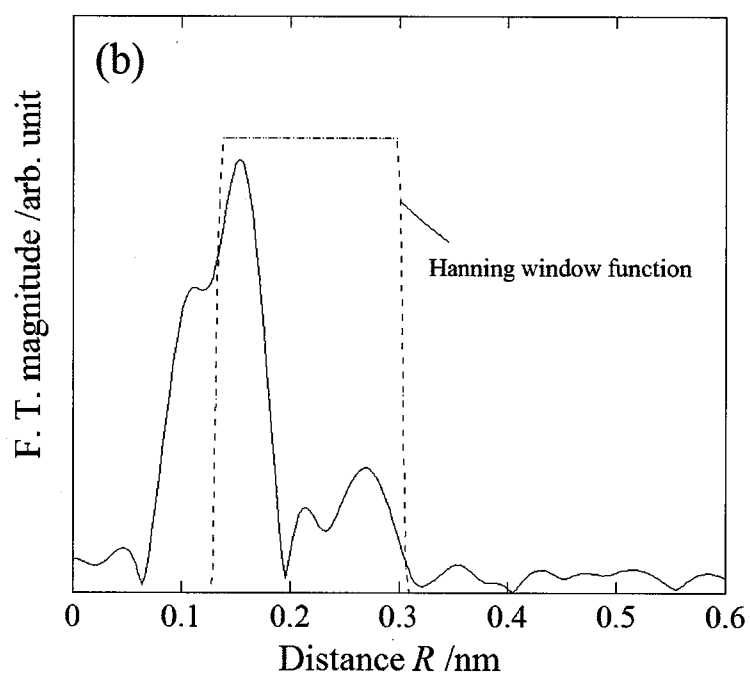
図 4.10, 図 4.11 に, sample1 の Pt- $L_{III}$  端および Ru- $K$  端の EXAFS 振動の動径分布関数を示す．破線はハニング窓関数である．計算値はよく実験値を計算値は再現しており, 高い精度でフィッティングされた．同様に, 図 4.12, 図 4.13 に sample3 の Pt- $L_{III}$  端および Ru- $K$  端の EXAFS 振動の動径分布関数を示す．

両試料の Ru- $K$  端の動径分布関数を見比べると, 酒石酸添加量の多い試料 3 の方がより合金化していることが見て取れる．Ru-O 結合を反映し, 0.26 から 0.28 nm 付近のピークは金属結合を反映している．sample1 のスペクトルと比べ, sample3 のスペクトルは金属結合に由来するピークの割合が比較的大きい．

Pt-O, Pt-Ru, Pt-Pt 結合を仮定して実施した Pt 側の EXAFS 解析結果を表 4.3 に示す．表 4.4 は同様にして解析した Ru 側の結果である．空欄は妥当な解析結果が得られなかった, あるいは測定されなかったことを表している．原子 A から B の原子間距離および配位数をそれぞれ  $R_{A-B}$ ,  $N_{A-B}$  で表す．EXAFS 解析の信頼性を示す R-factor は 0.044 以下であり, 十分な精度で解析できた [76]．いずれの試料も  $N_{Pt-Pt}$  および  $N_{Ru-O}$  の値が比較的大きく, この結果は PtRu ナノ粒子が基本的には Pt リッチコア/PtRu シェル構造を有していることを示している．すなわち, XRD 結果で見たように未だ Pt コアが残存するものの, 表面付近で合金層の形成が促進された．結果として Ru は DL-酒石酸を添加することで粒子の内部に存在する Ru の割合が増加した． $R_{Pt-Pt}$  はバルクの値 0.277 nm よりわずかに縮小しており, 合金化による Pt 格子面の縮小を反映している．Ru の解析結果も同様に 4.4 に示す．DL-酒石酸添加により Ru-Pt 結合の配位数が変化している．Pt の fcc 構造において配位数は 12 であるが, 本試料の解析結果ではその 12 より小さい値となっている．これはナノ粒子がバルクと異なる最表面原子の割合, 光電子の平均自由行程を持つためである [77, 78]．

以上の構造解析結果を総合すると (粒径; 2 nm, 組成; Pt:Ru=60:40), 粒子中の最表面・内部の原子数を概算すると, 最表面 180 個, 内部 110 個の原子球からなる球状粒子 (8 層) に近似される．ここでは最表面組成はおおよそ Pt:Ru=2:1 である (XANES



図 4.10: sample 1 の Pt- $L_{III}$  端動径分布関数図 4.11: sample 1 の Ru- $K$  端動径分布関数

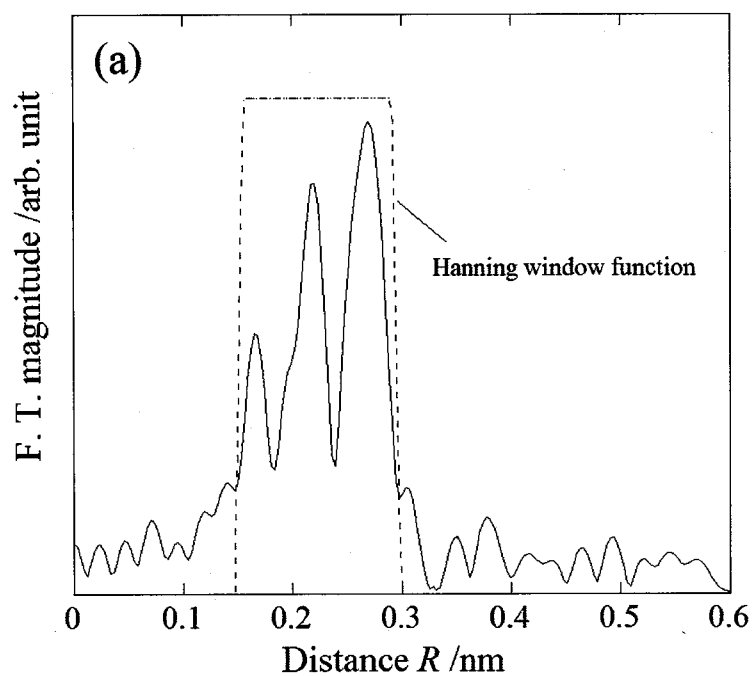
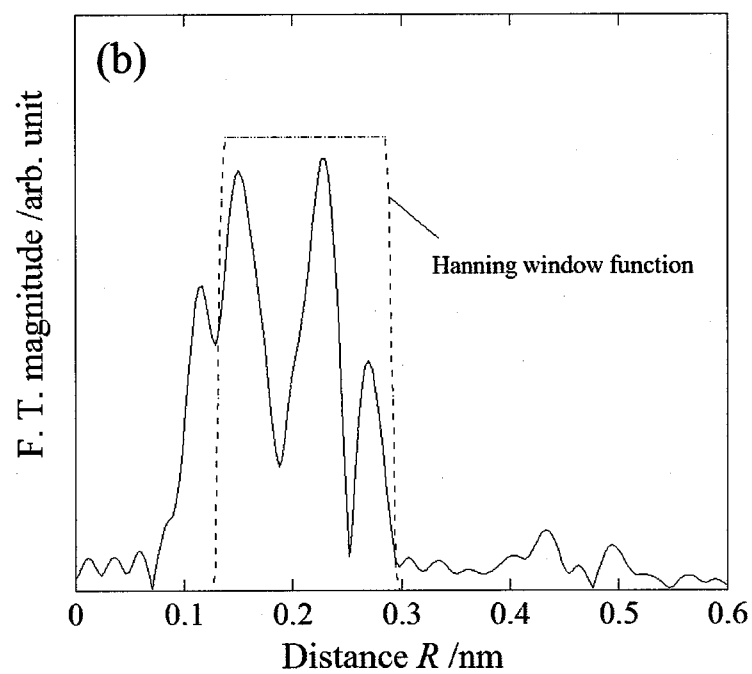
図 4.12: sample 3 の Pt- $L_{III}$  端動径分布関数図 4.13: sample 3 の Ru- $K$  端動径分布関数

表 4.3: Pt- $L_{III}$  端の EXAFS 解析結果

Sample	$R_{Pt-Pt}$ /nm	$N_{Pt-Pt}$	$R_{Pt-Ru}$ /nm	$N_{Pt-Ru}$	$R_{Pt-O}$ /nm	$N_{Pt-O}$
<b>0</b>	0.271	4.8	0.270	1.6	0.200	2.8
<b>1</b>	0.273	5.2	0.268	0.1	0.201	2.0
<b>2</b>	0.274	6.6	0.269	0.5	0.198	1.7
<b>3</b>	0.273	5.8	0.270	1.0	0.200	0.8
<b>4</b>	0.272	6.6	0.269	0.8	0.199	1.1
<b>5</b>	0.272	5.7	0.270	1.0	0.201	1.0
<b>6</b>	0.269	4.2	0.268	0.9	0.204	1.2
<b>TEC61E54</b>	0.273	3.0	0.271	3.1	0.198	1.8

表 4.4: Ru- $K$  端の EXAFS 解析結果

Sample	$R_{Ru-Pt}$ /nm	$N_{Ru-Pt}$	$R_{Ru-Ru}$ /nm*	$N_{Ru-Ru}$	$R_{Ru-O}$ /nm	$N_{Ru-O}$
<b>0</b>	0.270	5.8	0.268	1.9	0.198	2.1
<b>1</b>	-	-	-	-	-	-
<b>2</b>	0.270	1.2	0.268	2.8	0.203	4.6
<b>3</b>	0.270	1.9	0.267	3.2	0.202	4.0
<b>4</b>	0.272	0.6	0.270	3.1	0.207	6.4
<b>5</b>	0.271	2.1	0.268	3.0	0.209	3.4
<b>6</b>	-	-	-	-	-	-
<b>TEC61E54</b>	0.271	5.8	0.268	1.9	0.198	2.1

フィッティングの結果とも整合的である). 図 4.14 に示すように, 酒石酸添加量が増すにつれて, 粒子内部に存在する Ru の割合が高まったと考えられる (Pt コアに Ru が固溶). この表面付近の変化は, 最表面での Pt-Ru 結合を増加し, また表面付近の Pt-Pt 原子間距離を縮小すると考えられ, 第 1 章で述べた触媒活性を向上する機構が機能しメタノール酸化活性を向上することが期待できる (Bifunctional Mechanism, 電子状態の変調). 次節で, この局所構造の変化とメタノール酸化活性との相関を評価する.

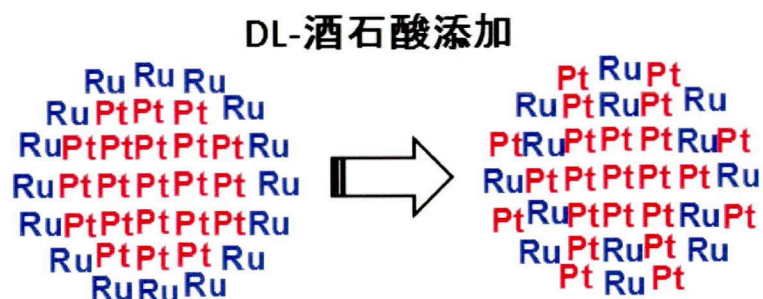


図 4.14: DL-酒石酸添加による内部構造の変化

### 4.3 局所構造とメタノール酸化活性との相関

本節では, 前節での構造解析結果を踏まえて, PtRu 触媒の局所構造と触媒活性との相関を評価する. 0.5 V vs.NHE は DMFC の駆動電圧である. 図 4.15 に LSV によるメタノール酸化活性試験の結果 (PtRu 重量で規格化) を示す. 電流値が高いほど触媒活性が高いと考えてよい. DL-酒石酸を添加せず合成した試料は, 市販品の活性を下回った. しかしながら, DL-酒石酸の添加により, 市販品の 3 倍以上の活性が得られ, DL-酒石酸の添加が触媒構造に影響を与え, メタノール酸化活性の向上に寄与したことは明らかである.

前節の EXAFS 解析結果にて, DL-酒石酸の添加により徐々に Pt-Ru 結合が増加する傾向が見られる. 以下の式により 金属結合のうちの Pt-Ru 結合の割合を導き, この Pt-Ru 結合の増加を定量的に評価する (以下ペアリングファクターと呼ぶ).

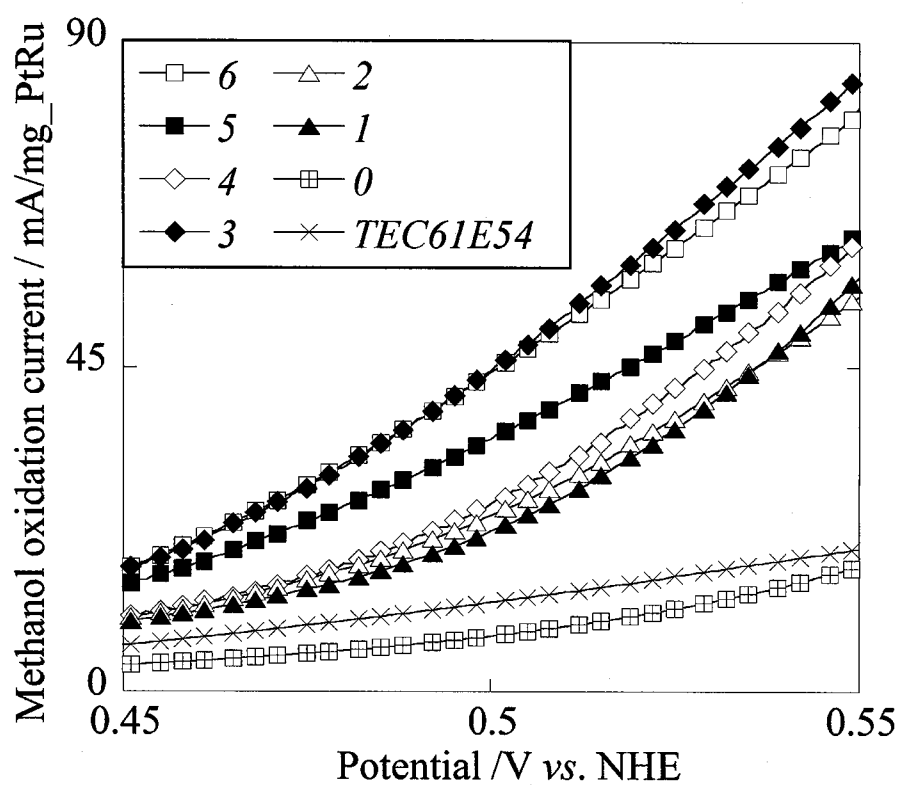


図 4.15: LSV によるメタノール酸化活性試験結果

$$P_{\text{Pt}} = N_{\text{Pt-Ru}} / (N_{\text{Pt-Pt}} + N_{\text{Pt-Ru}}) \quad (4.3)$$

$$P_{\text{Ru}} = N_{\text{Ru-Pt}} / (N_{\text{Ru-Pt}} + N_{\text{Ru-Ru}}) \quad (4.4)$$

この指標で局所構造をよく評価できる [58, 68, 79].

算出した局所構造の指標であるペアリングファクター  $P_{\text{Pt}}$ ,  $P_{\text{Ru}}$  とメタノール酸化活性 (0.5 V vs. NHE) との相関を評価する ( $P_{\text{Pt}}$ ,  $P_{\text{Ru}}$  の値が大きいほど Pt-Ru 結合の割合が大きいことを表す). 図 4.16 と図 4.17 に示すように, いずれにおいても, ペアリングファクターが大きいほどメタノール酸化活性が高い. Pt-Ru 結合の割合の増加がメタノール酸化活性の向上に寄与することは Bifunctional Mechanism [53, 54], および電子状態の変調 [23, 24] によるものと考えられる.  $P_{\text{Pt}}$  は, Pt がより内部に存在することを考慮すると, 内部構造の変化をより反映していると言える. よって Bifunctional Mechanism を促す最表面での構造変化だけでなく, 表面の下地も含めた構造変化による電子授受や原子間距離の縮小による電子状態変化もおそらく大きく活性に寄与している.

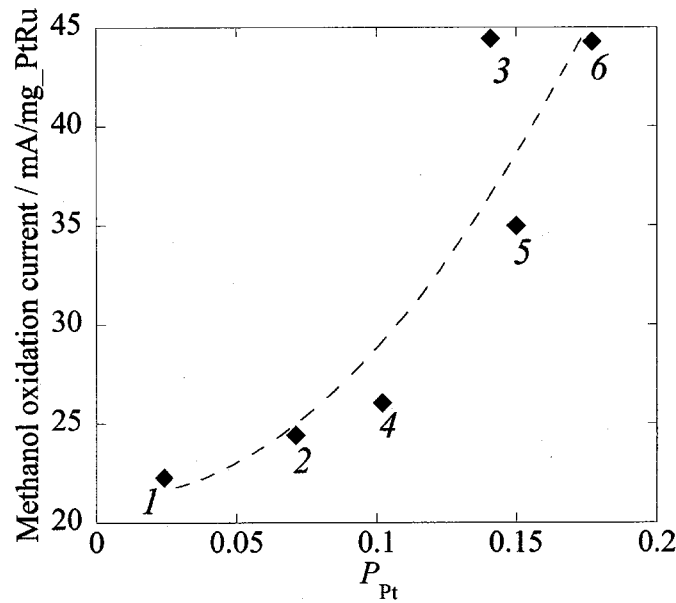
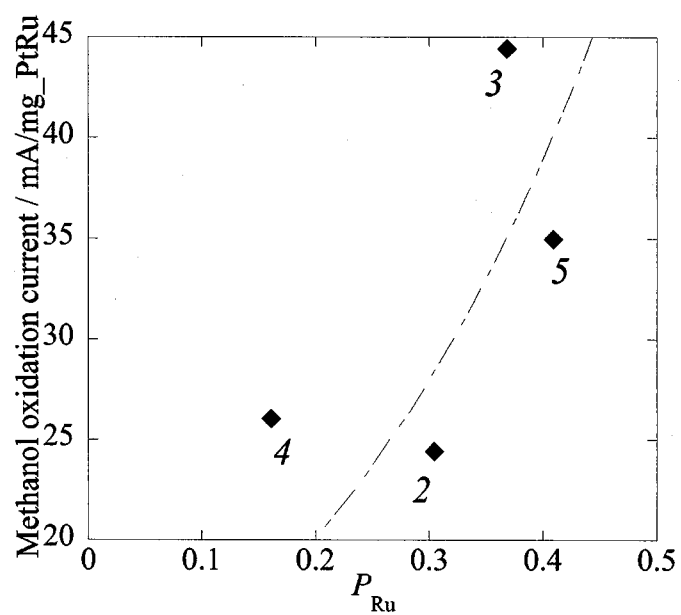


図 4.16:  $P_{\text{Pt}}$  とメタノール酸化活性との相関

図 4.17:  $P_{Ru}$  メタノール酸化活性との相関

## 4.4 まとめ

本章では、電子線還元法の合成条件を改善して PtRu の合金化を促進し、高いメタノール酸化活性を得ることを目的とした。電子線還元法において、添加物として DL-酒石酸を用いることで PtRu の合金化促進が可能であることを示し、これにより従来法による市販品 PtRu/C より 3 倍程度高いメタノール酸化活性を得た。酒石酸濃度と合金化の程度との相関を、XRD パターン、XANES、EXAFS 解析により評価し、これらの結果は (主に以下の 3 項目)、酒石酸添加が PtRu ナノ粒子の合金化を促進したことを示した。

1. Pt 格子の縮小 (ピークシフト)
2. 金属状態 Ru の割合の増加 (Ru-K 端 XANES)
3. Pt-Ru 結合数の指標ペアリングファクターの増加  $P_{Pt}$ ,  $P_{Ru}$  の増加 (EXAFS 解析)

TEM 観察、組成分析結果を総合し、上記の結果は Pt リッチコア/Ru リッチシェル構造の内部で PtRu 合金相の形成が促されたことを示していると結論した。さらにペアリングファクターとメタノール酸化活性との相関を評価し、ペアリングファクターの増加とメタノール酸化活性との間に相関が見られた。これらの結果は、合金化の促進がメタノール酸化活性の向上に大きく寄与したことを支持している。今後の展望と課題を以下に述べる。PtRu 系のみならず、PtCo や PtNi 系等においても錯化剤の添加で合金化促進できることも予想される。また各金属イオンの酸化還元電位の錯化剤濃度依存性を調べるのが、合金化制御にとり重要である。



## 第5章 Au添加による PtRuナノ粒子 の耐久性の向上

### 5.1 本章の目的

前章では電子線還元法により高いメタノール酸化活性を有する PtRu/C の合成に成功した。しかしながら序論で述べたように、電位負荷に対する耐久性の向上もまた大きな課題である。そこで本章では、この高いメタノール酸化活性を維持したまま、さらに高い耐久性を有するメタノール酸化触媒を電子線還元法で得ることを目的とする。この耐久性向上の手段として、Au の PtRu への添加を採用する。前章と同様、DL-酒石酸、Pt、Ru イオンの添加に加え、Au イオンを添加するだけのシンプルな方法である。加速劣化のため電位サイクル負荷 (CV 負荷、詳細は第2章) を与え、その CV 負荷前後のメタノール酸化活性を比較することで耐久性評価とする。

### 5.2 Au 添加による触媒劣化の抑制

合成した PtRu/C (以下 *PtRu* と記述)、PtRuAu/C (以下 *PtRuAu* と記述) の組成分析結果を表5.1示す。いずれも PtRu 比はほぼ 1:1 であり、7% の Au を含有している。Au 添加により PtRu 比に著しい変化を与えることはなかった。市販品 PtRu/C (*TEC61E54*) の組成は第3章の表を参照されたい。

図5.1に CV 負荷前後のメタノール酸化活性を示す (PtRu 重量で規格化)。CV 負荷前の試料 *PtRu* と *PtRuAu* の触媒活性はいずれも *TEC61E54* の約3倍である。CV 負荷前のメタノール酸化活性は、*PtRu* と *PtRuAu* とで大差なかった。DMFC の駆動電

表 5.1: *PtRu* と *PtRuAu* の組成分析結果

Sample	Composition (at.%)		
	Pt	Ru	Au
<b><i>PtRu</i></b>	50	50	—
<b><i>PtRuAu</i></b>	51	42	7

位は 0.45-0.55 V vs. NHE の範囲である．0.5 V で比較すると，市販 *PtRu* は CV 負荷により 17% 低下した．電子線還元法で合成した *PtRu* は CV 負荷により 48% 低下した．一方，*PtRuAu* はわずかに%の低下したのみであった．特に DMFC の駆動電位の範囲である 0.55 V では，CV 負荷による *PtRuAu* のメタノール酸化活性の低下はほとんど生じなかった (58 mM/mg @ 0.55V vs. NHE)．*PtRu* の活性低下は 52% である．*PtRuAu* は広い電位範囲でメタノール酸化活性を維持している．

以上のメタノール酸化活性，耐久性試験の結果は明らかに，Au 添加による耐久性向上を示している．Au 添加により高い活性を維持したまま，高い耐久性を付与することができた．(*TEC61E54* の活性低下は 17% と，*PtRu* より低かった．これは粒径が比較的 3.7 nm と大きく，劣化反応に寄与する表面積が小さいためだと考えられる．)

図 5.2, 5.3 に CV 負荷前の試料 *PtRu* および *PtRuAu* の TEM 写真を示す．どちらも 2 nm 程度の粒子がカーボン担体に高分散担持している．図 5.4 に，*PtRuAu* にて観察された比較的大きな粒径 (10 nm 以上) を有する粒子を示す．このような粒子はごくまれに観察された．Au(111) 面に相当する格子縞を示し (0.24 nm)，Au を多く含む粒子 (Au リッチ粒子) であると考えられる．

*PtRuAu* 中の 2 nm 程度の粒子と，まれに混在する 10 nm 程度の粒子の組成について調べるため STEM-EDS 分析を実施した．図 5.5 に *PtRuAu* の STEM-EDS マッピング写真を示す．2 nm 程度の微細な粒子においては，Pt と Ru の両方が検出された．これら微細粒子中での Au の存在を確認することはできなかった (Au の添加量は全体で 7% と微量である (表 5.1)．本 EDS 分析においては，2 nm 程度の粒子中に含有される 7% 程度の Au は，微量すぎて検出できない)．10 nm 程度の粒子 (図の中心付近) は，Au のみならず Pt と Ru の存在が微量ながら確認された．

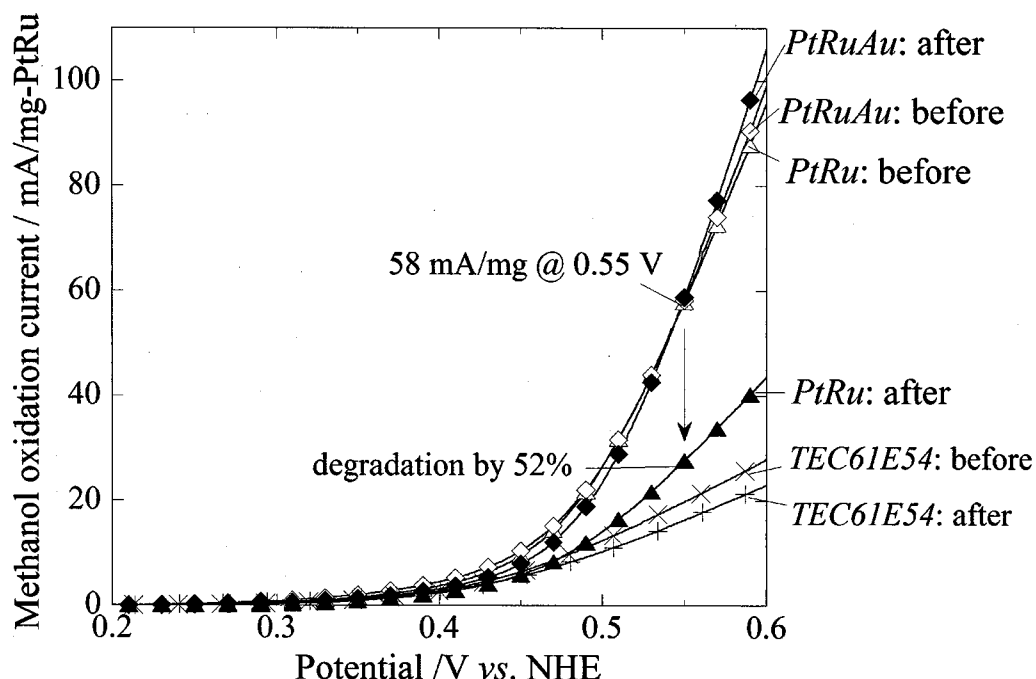


図 5.1: CV 負荷前後のメタノール酸化活性

図 5.6 に各試料の XRD パターンを示す。PtRu においては、Pt の fcc 構造に由来するピークのみ検出され、顕著なピークシフトは見られなかった。また、Ru 由来のピークは検出されなかった。これらの結果は Pt リッチコア、Ru リッチシェルが存在を示唆している (第 3 章の結果と同様)。PtRuAu においては、Pt の fcc 構造に由来するピークに加え、Au の fcc 構造に由来する比較的シャープなピークが見られる。この Au ピークにおいてもピークシフトはほとんど見られない。このシャープな Au ピークは TEM, STEM 観察でまれに観測された比較的粗大な Au リッチ粒子によるものと考えられる。よく合金化した TEC61E54 の粒子において、Pt ピークの高角度側へのシフトが見られた (第 3 章と同様)。

Pt, Ru, Au の化学状態を各 XANES スペクトルから評価した。参照試料のスペクトルで線形フィッティングし、金属と酸化物との比を求めた (フィッティング方法の詳細は第 3 章を参照)。このフィッティング結果と参照試料のスペクトルを、測定値と併せて示す。図 5.7, 図 5.8, は各試料の Pt- $L_{II}$  端, Ru-K 端の XANES スペクトルであ

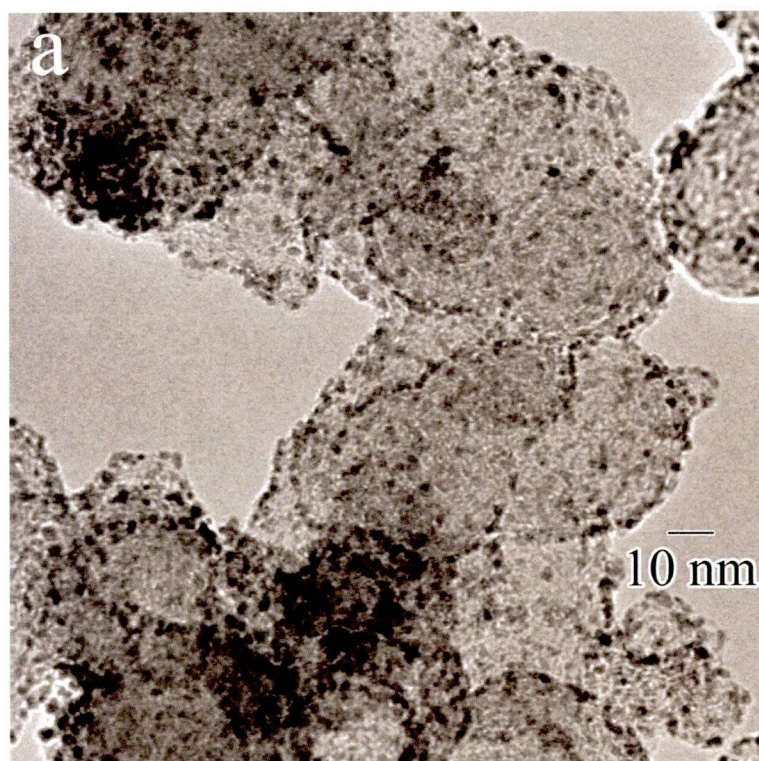


図 5.2: CV 負荷前の *PtRu* の TEM 写真

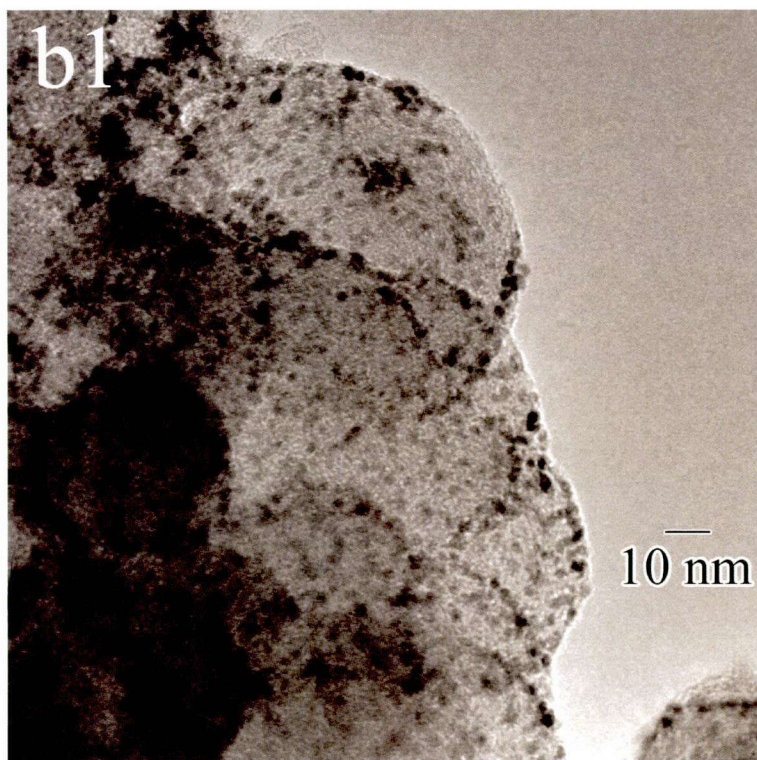


図 5.3: CV 負荷前の *PtRuAu* の TEM 写真

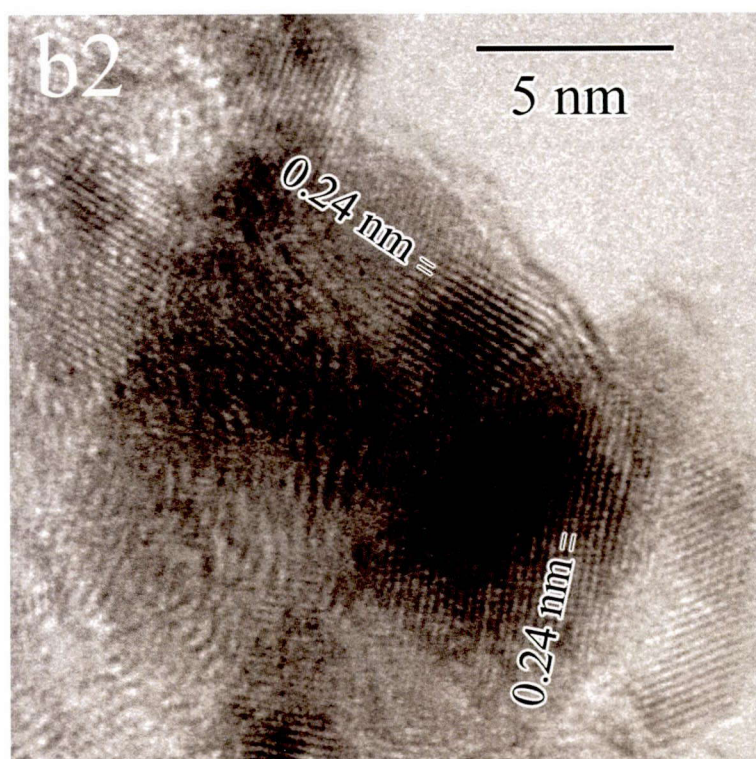


図 5.4: *PtRuAu* 中の Au リッチ粒子



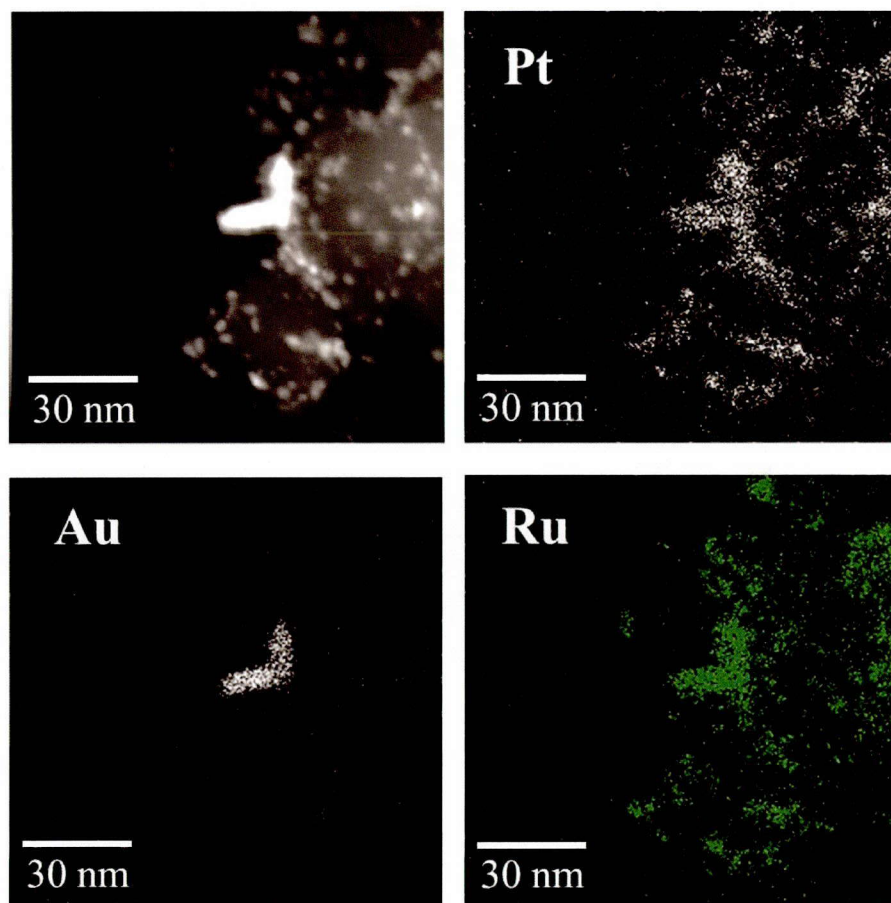


図 5.5: *PtRuAu* の EDS 分析

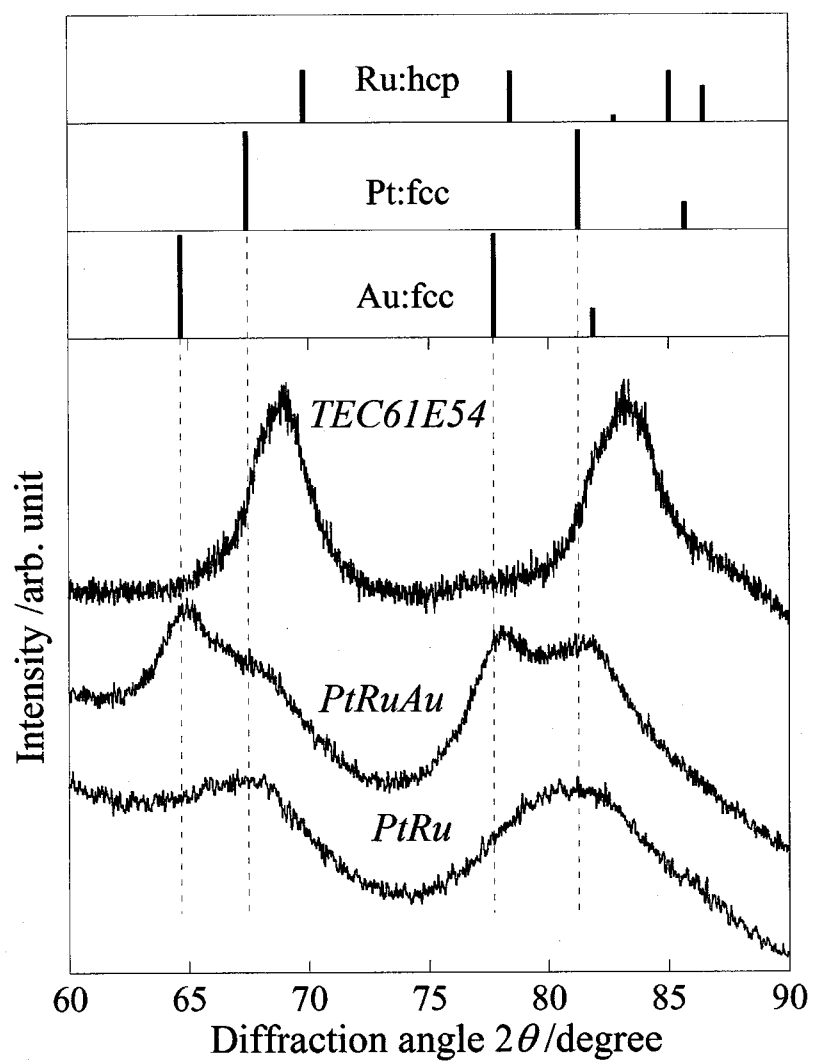
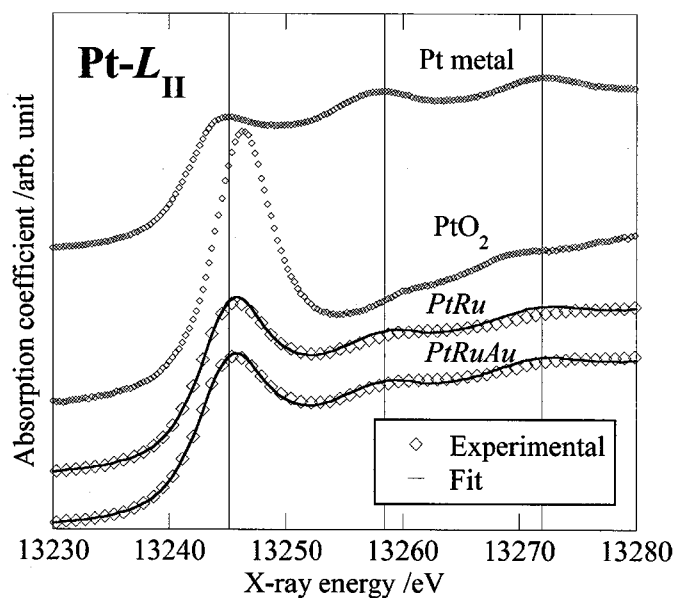


図 5.6: *PtRu* と *PtRuAu* の XRD パターン



図 5.7: *PtRu* と *PtRuAu* の Pt- $L_{II}$  端 XANES

る．フィッティング結果を表 5.2 に示す．Pt の状態は *PtRu*, *PtRuAu* の両方とも比較的金属状態に近く，ほぼ 70% が金属である．一方，Ru の状態はいずれも酸化物状態を顕著に示しており，金属割合はわずか 10% 程度である．*PtRuAu* における Au はほぼ金属状態である (93%)．

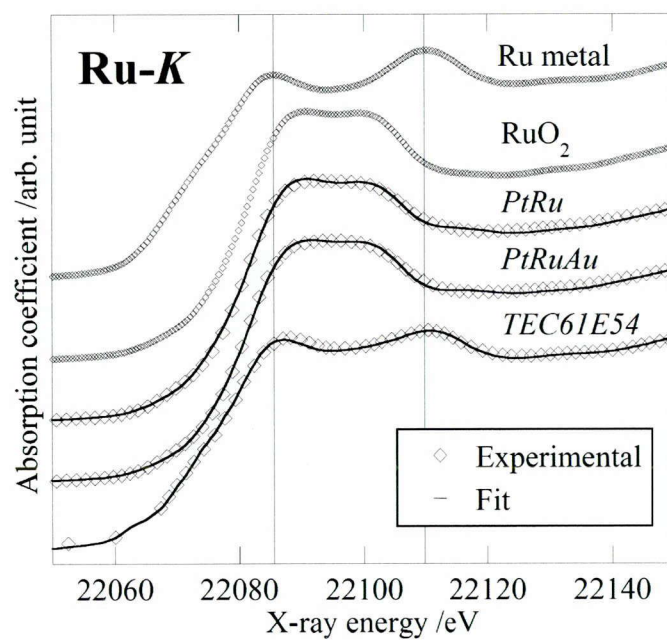


図 5.8: *PtRu* と *PtRuAu* の Ru-K 端 XANES

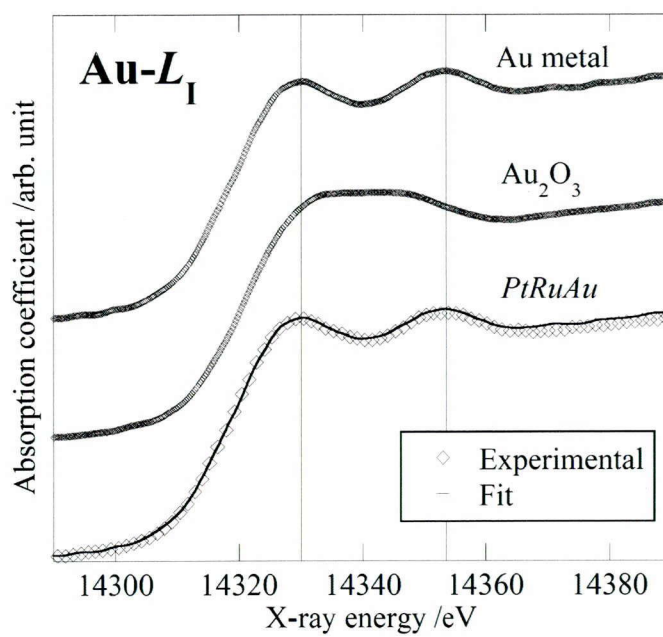


図 5.9: *PtRuAu* の Au-L<sub>1</sub> 端 XANES

表 5.2: *PtRu* と *PtRuAu* の XANES 線形フィッティング結果

Sample	$w_{metal}$ (Pt)	$w_{metal}$ (Ru)	$w_{metal}$ (Au)
<b><i>PtRu</i></b>	0.69	0.14	–
<b><i>PtRuAu</i></b>	0.72	0.12	0.93
<b><i>TEC61E54</i></b>	–	0.80	–

*PtRu* の局所構造を調べるため、Ru-*K* 端の EXAFS 解析を実施した (*PtRuAu* においては Ru-Pt と Ru-Au 結合が区別できないため解析を行っていない)。表 5.3 に Ru-Ru, Ru-Pt, Ru-O 結合を仮定した解析結果を示す (比較のため *TEC61E54* の結果を示す)。R-factor は 0.003 以下であり局所構造を議論するのに十分な信頼性を有する。 $N_{Ru-O}$  の値は 4.2 であり、 $N_{Ru-Pt}$  は 2.5、 $N_{Ru-Ru}$  は 1.1 と比べて大きく、XANES 結果と同様、酸化状態を示している。すなわち Ru 原子が粒子表面付近で局在していることを示唆している。また、有意な Ru – Pt 結合が確認された。XRD, XANES 結果を総合するとこれら構造解析結果は、Pt リッチコア/PtRu シェル構造を支持している (第 3 章記載の *PtRu/C* と同様)。

表 5.3: *PtRu* の Ru-*K* 端 EXAFS 解析結果

Sample	$N_{Ru-Pt}$	$N_{Ru-Ru}$	$N_{Ru-O}$
<b><i>PtRu</i></b>	2.5	1.1	4.2
<b><i>TEC61E54</i></b>	5.8	1.9	2.1

電位負荷による触媒粒子のモーフロジー変化を調べるため、電位負荷後の TEM 観察を行った。図 5.10, 5.11 にそれぞれ *PtRu*, *PtRuAu* の電位負荷後の TEM 写真を示す。*PtRu* において著しい粒成長が見られ、球状をとどめていない粒子まで見られる。電位負荷により触媒金属の溶出・再析出 (オストワルド 成長) が生じ、粗大化に至ったと考えられる。一方、*PtRuAu* においてはさほど劣化が見られない。これら電位負荷前後の変化を、粒度分布を比較することで詳しく見る。図 5.12, 5.13 はそれぞれ、*PtRu*, *PtRuAu* の電位負荷前後の粒度分布である。*PtRu* において、電位負荷前

は平均粒径 1.9 nm であり，分布も標準偏差 0.3 nm と狭い．しかしながら，電位負荷後には平均粒径 3.7 nm と粗大化し，分布もブロードになっている（標準偏差 1.3 nm）．一方，*PtRuAu* の平均粒径は 2.1 nm から 2.3 nm までの成長が生じたのみであり，標準偏差 0.5 nm と狭い分布を保っている．明らかに，Au 添加により粗大化が抑制された．

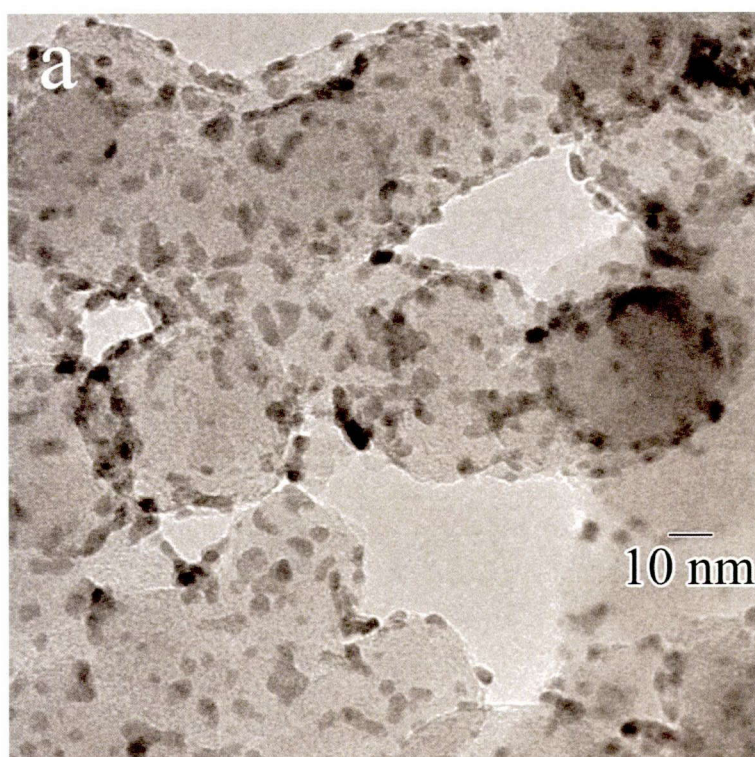


図 5.10: CV 負荷後の *PtRu* の TEM 写真

以上の構造解析，TEM 観察の結果から，図 5.1 で示した *PtRuAu* の電位負荷に対する高耐久性は，この粗大化の抑制によるものと結論付ける．この粗大化による粒子構造の変化について詳しく調べるため，より高倍率での TEM 観察を行った．図 5.14, 5.15 に *PtRu* および *PtRuAu* の電位負荷前の触媒粒子の TEM 写真を示す．どちらも 2 nm の球状粒子である．いずれの粒子も，高い結晶性を示しており，顕著な結晶欠陥は見られない． $54.5^\circ$  の角度を有する 0.23, 0.20 nm の格子縞が見られ，これらは Pt の fcc 構造の (111), (200) 面に相当する．この結果は XRD 結果とも整合的であり，

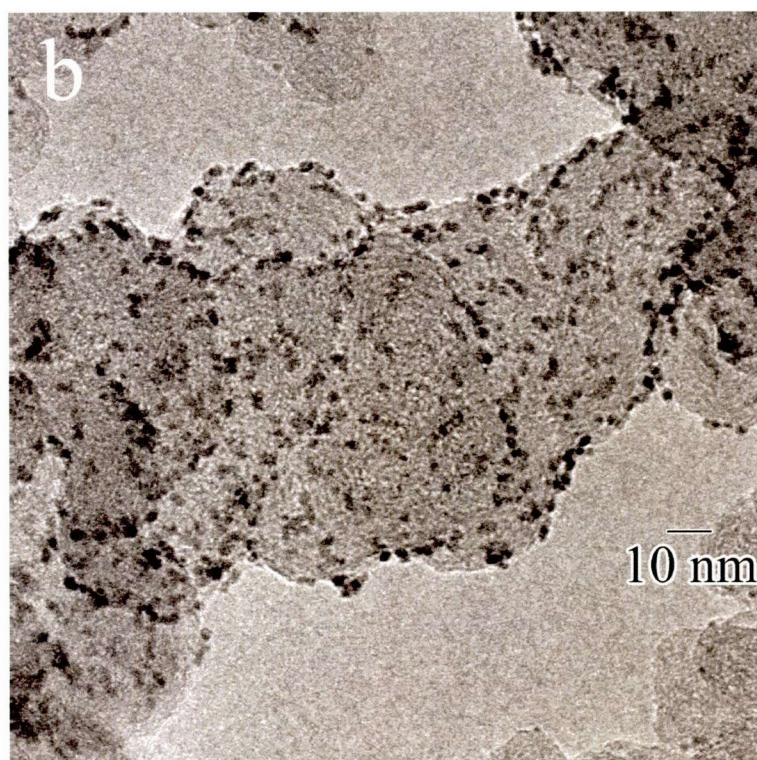
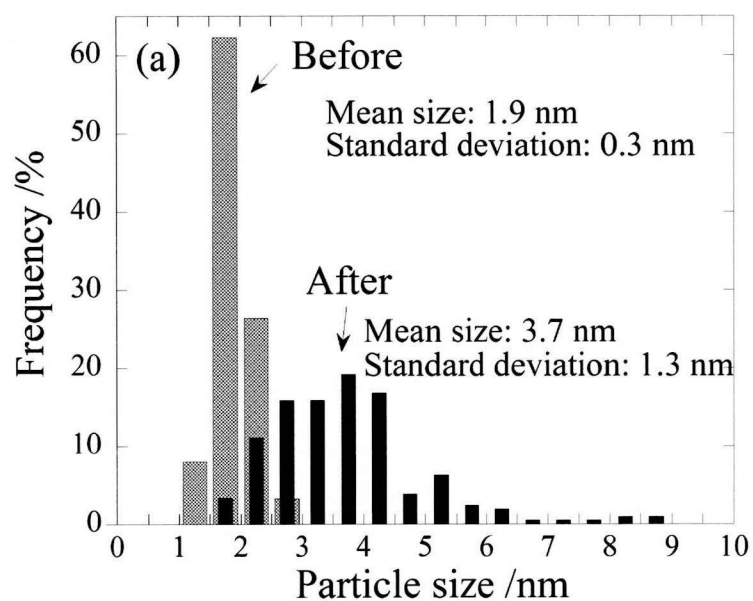
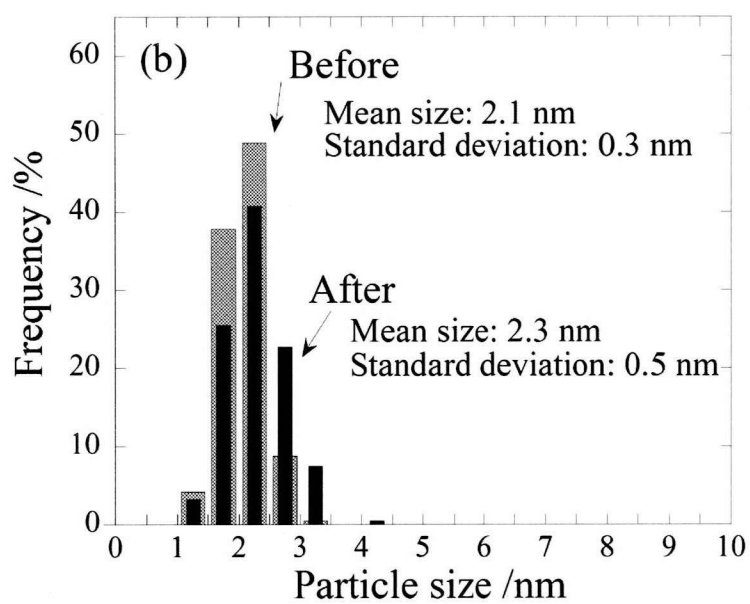


図 5.11: CV 負荷後の  $PtRuAu$  の TEM 写真



図 5.12: CV 負荷による *PtRu* の粒度分布の変化図 5.13: CV 負荷による *PtRuAu* の粒度分布の変化

Ptリッチコアを反映していると考えられる。

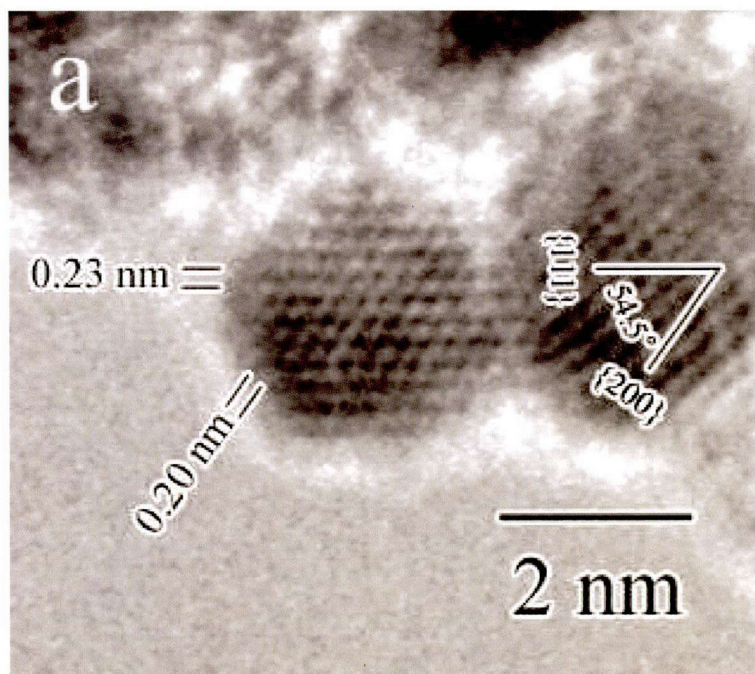
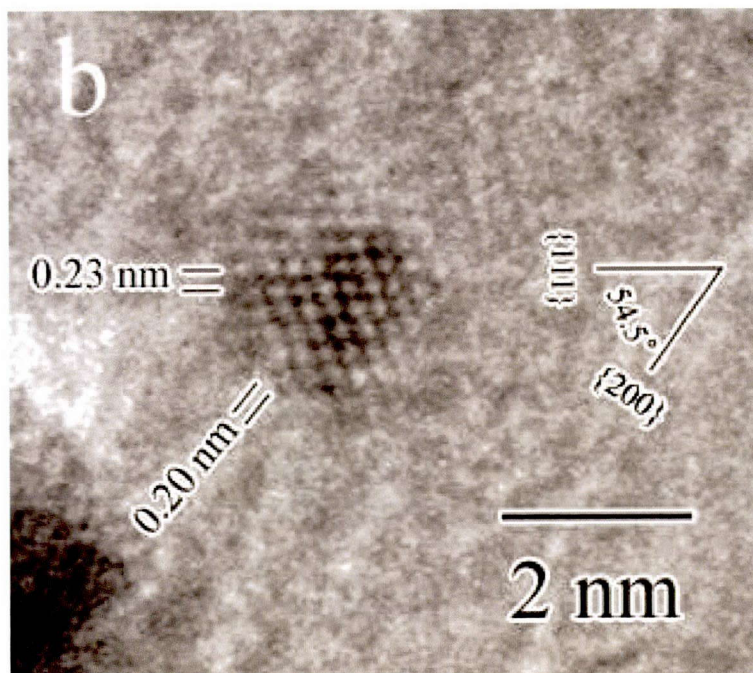


図 5.14: *PtRu* の高倍率 TEM 写真 (CV 負荷前)

電位負荷後の *PtRu* の TEM 写真を図 5.16, 5.17, 5.18 に, *PtRuAu* の TEM 写真を 5.19 に示す. これらの *PtRu* 粒子はいびつに粗大化しており, 結晶欠陥が生じている. いずれの粒子も Ru に由来する格子縞は見られず, Ptfcc 構造に由来する格子縞を示しており, Pt の再析出により欠陥のある fcc 構造として成長したものと見られる. 図 5.16 の粒子は 7 nm 程度まで粗大化している. 記号 T で示す箇所に転位が見られる. 図 5.17 の粒子は多重双晶を有し (矢印で示す鏡面对称), 凹凸のある形状を示している. 5.18 は楕円状に粗大化した粒子である. 0.22 nm と 0.19 nm とで  $164.5^\circ$  の接触角を構成している. これは丁度, (111) 面と (200) 面とで構成する  $54.5^\circ$  と二つの (111) 面による  $110^\circ$  の和に相当する. すると  $54.5^\circ$ ,  $70.5^\circ$  の多重双晶として解釈できる. 以上に見られた結晶欠陥は, 図 5.14, 5.15 には見られなかったものであり, 明らかに電位負荷による溶出・再析出によるものである. 一方, 図 5.19 に示す電位負荷後の *PtRuAu* の粒子は, わずかに粒成長し, 多重双晶も見られるものの, 凸形状を保って

図 5.15: *PtRuAu* の高倍率 TEM 写真 (CV 負荷前)

いる。

以上, Au 添加により電位負荷に対するメタノール酸化活性の低下を抑制した。詳細な構造解析により, この耐久性向上は, PtRu ナノ粒子 (Pt リッチコア PtRu シェル構造) の Pt 再析出によるオストワルド成長が抑制されることに起因するものと結論付けられる。この粗大化は明らかに触媒活性サイトを損ない, 触媒活性を低下させる。先行研究において, Pt 粒子上に Au が担持することによる触媒劣化の抑制は, おもに Pt-Au 間での電子移動により Pt が酸化し難い電子状態をとるためであると考えられている (第 1 章参照)。このようなメカニズムが生じているとすれば, 本学位論文で扱った *PtRuAu* において, Au は微量に PtRu ナノ粒子中に含有されていると期待できる。本実験では Au の存在状態について特定することはできなかったが, 今後詳細な TEM 分析等で探求することが必要である。高耐久性を有する構造として先行研究で報告されている Au クラスター担持構造 (序論参照) は, 本試料では観察されなかったことから, おそらく Au は粒子の内部あるいは表面に位置していると推測される。



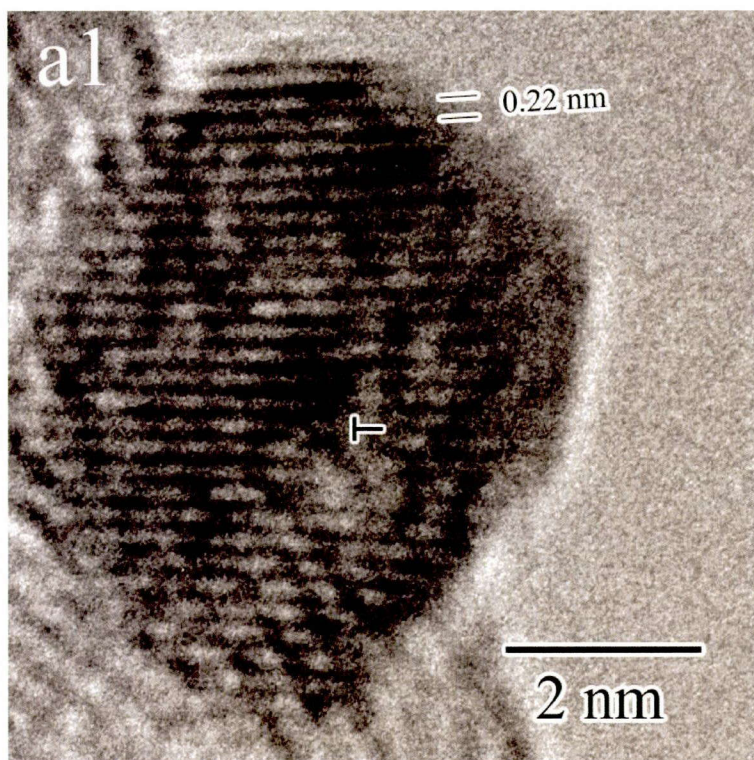


図 5.16: 粗大化した PtRu 粒子 1 (CV 負荷後)

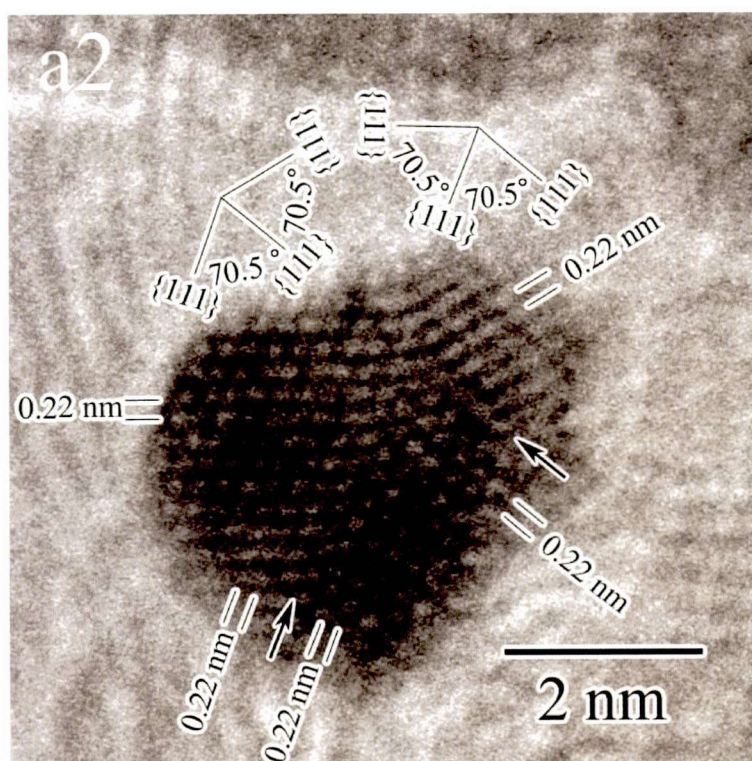


図 5.17: 粗大化した PtRu 粒子 2 (CV 負荷後)

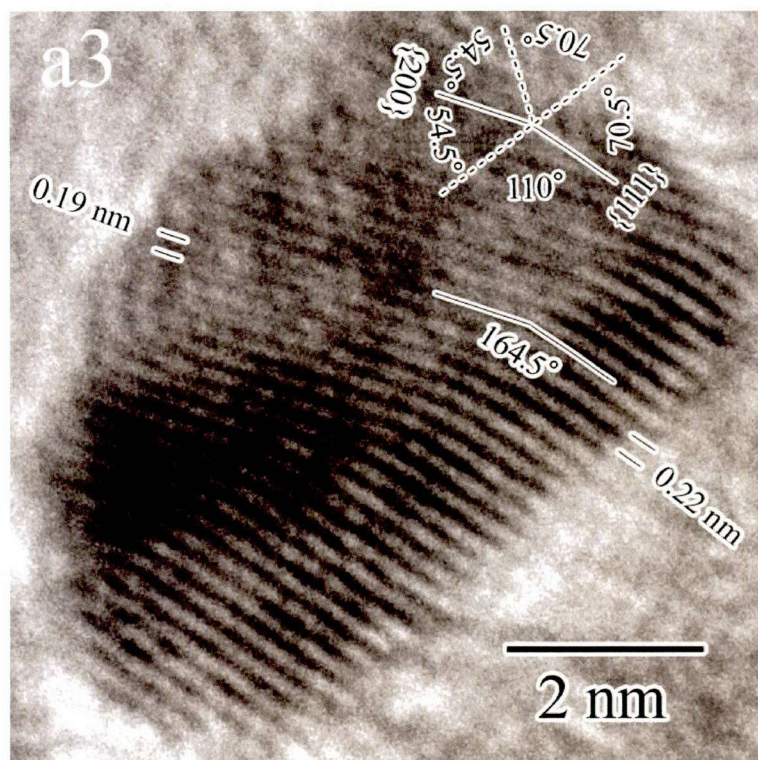


図 5.18: 粗大化した PtRu 粒子 3 (CV 負荷後)



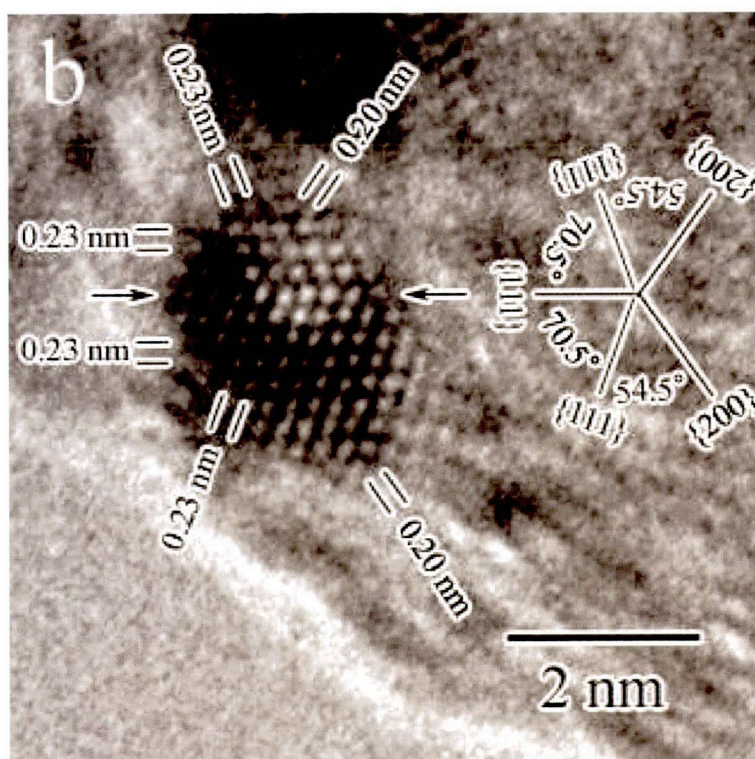


図 5.19: 粗大化しなかった PtRuAu 粒子 (CV 負荷後)

このような構造モデルの耐久性評価が理論的にもモデル触媒研究においても今後必要である。

### 5.3 まとめ

本章では、この高いメタノール酸化活性を維持したまま、さらに高い耐久性を有するメタノール酸化触媒を電子線還元法で得ることを目的とした。PtRu に微量の Au を添加することで電位負荷による触媒の粗大化を抑制し、メタノール酸化活性の低下を防ぐことができることを示した。電位負荷前においては、PtRu/C と PtRuAu/C と比較して、その粒径 (2 nm 程度)、メタノール酸化活性とも顕著な違いは見られなかった。一方、電位負荷後では PtRu/C と PtRuAu/C とで以下に示す違いが見られ、微量 Au の添加による PtRu ナノ粒子の高耐久化効果が明かになった。

1. PtRu/C において平均粒径が 4 nm まで粗大化し、粒度分布も広がり 10 nm 近くまで成長しているものも見られた。一方、PtRuAu/C において顕著な粗大化は見られなかった。
2. PtRu/C ではメタノール酸化電流が半分程度に低下した。しかしながら、PtRuAu/C において顕著な粗大化は見られず、メタノール酸化活性もほとんど低下しなかった。

合成した PtRuAu/C において、電位負荷により生じる Pt の溶出・再析出、粗大化が Au 添加により抑制され、結果として高耐久化したと結論付けた。

## 第6章 結論

本学位論文における目的は、新規ナノ粒子合成法としての電子線還元法により高活性、高耐久のDMFC用Pt系電極触媒を合成することであった。XRD, XAFS法, TEM観察, 電気化学測定を駆使しながら, 合成条件と触媒構造との相関, 触媒構造と触媒活性との相関を評価した。

第3章ではPtMナノ粒子(M=Ru, Cu, Ni, Co)を電子線還元法で合成することを試み, 結晶構造を評価し, その合金化挙動に影響を与える因子を探索することを目的とした。Ptシェル構造カソード触媒の前駆体として有望なPtCuランダム合金ナノ粒子を合成することができた。さらにナノ粒子の生成過程に沿って, 合金化挙動に影響を与える因子として酸化還元電位, 溶解熱が重要であることを指摘した。

第4章では, 電子線還元法の合成条件を改善してPtRuの合金化を促進し, 高いメタノール酸化活性を得ることを目的とした。酸化還元電位の差の縮小に着目し, DL-酒石酸を用いることでPtRuの合金化促進が可能であることを示した。これにより従来法による市販品PtRu/Cより3倍程度高いメタノール酸化活性を得た。

第5章では, この高いメタノール酸化活性を維持したまま, さらに高い耐久性を有するメタノール酸化触媒を電子線還元法で得ることを目的とした。PtRuに微量のAuを添加することで電位負荷による触媒の粗大化を抑制し, メタノール酸化活性の低下を防ぐことができることを示した。

上述のとおり, 電子線還元法により高活性, 高耐久性メタノール酸化触媒PtRu/C, PtRuAu/C, 高活性酸素還元触媒の前駆体として有望なランダム合金PtCuナノ粒子を得ることができ, 当初の目的に達した。本学位論文において, 電子線還元法のナノ粒子触媒の合成法としての有効性が示された。本成果は, 将来の触媒研究の展開における電子線還元法によるナノ粒子研究のさきがけとして, 十分に意義がある。

## 付録：ホスフィン酸ナトリウム等添加物の効果(電子線, $\gamma$ 線照射)

本節では,  $\gamma$  線あるいは電子線を用いた PtRu/C の合成について述べる. ここでは, 添加剤としてホスフィン酸ナトリウム,  $\text{NH}_3$  を用いた. 合成条件, 組成, サイズを表 6.1 に示す.

表 6.1:  $\gamma$  線あるいは電子線照射により合成した PtRu/C の組成とサイズ

Sample	Radiation	Additive	Composition / at.%		Size of PtRu particles / nm	
			Pt	Ru	Average size	Standard deviation
$\gamma$	$\gamma$ -ray	none	59	41	2.2	0.4
$\gamma$ - $\text{NH}_3$	$\gamma$ -ray	$\text{NH}_4\text{OH}$	59	41	1.6	0.4
$\gamma$ - $P$	$\gamma$ -ray	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	63	37	1.3	0.4
$E$	EB	none	61	40	1.7	0.3
$E$ - $\text{NH}_3$	EB	$\text{NH}_4\text{OH}$	58	42	1.5	0.3
$E$ - $P$	EB	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	56	45	1.4	0.3
TEC61E54	-	-	40	60	3.7	1.6

図 6.1(a) – (c) にそれぞれ,  $\gamma$  線で合成した試料 (sample  $\gamma$ ), 電子線で合成した試料 (sample  $E$ ), 市販品 TEC61E54 の TEM 写真を示す. 薄いコントラストの像はカーボン担体であり, 濃いコントラストの像が PtRu 粒子である. 放射線で合成した試料はどちらも, 市販品より微細であり (2 nm 程度の粒径), 高分散担持している. 放射線の照射により, 溶液中で金属イオンの還元・析出が生じ, 微細な粒子として担持した.

図 6.2(a) – (c) はこれら試料の粒度分布である. 市販品の平均粒径 3.7 nm, 標準偏差 1.6 nm と比べ,  $\gamma$  線, 電子線で合成した試料の平均粒径はそれぞれ 2.2 nm, 1.7 nm

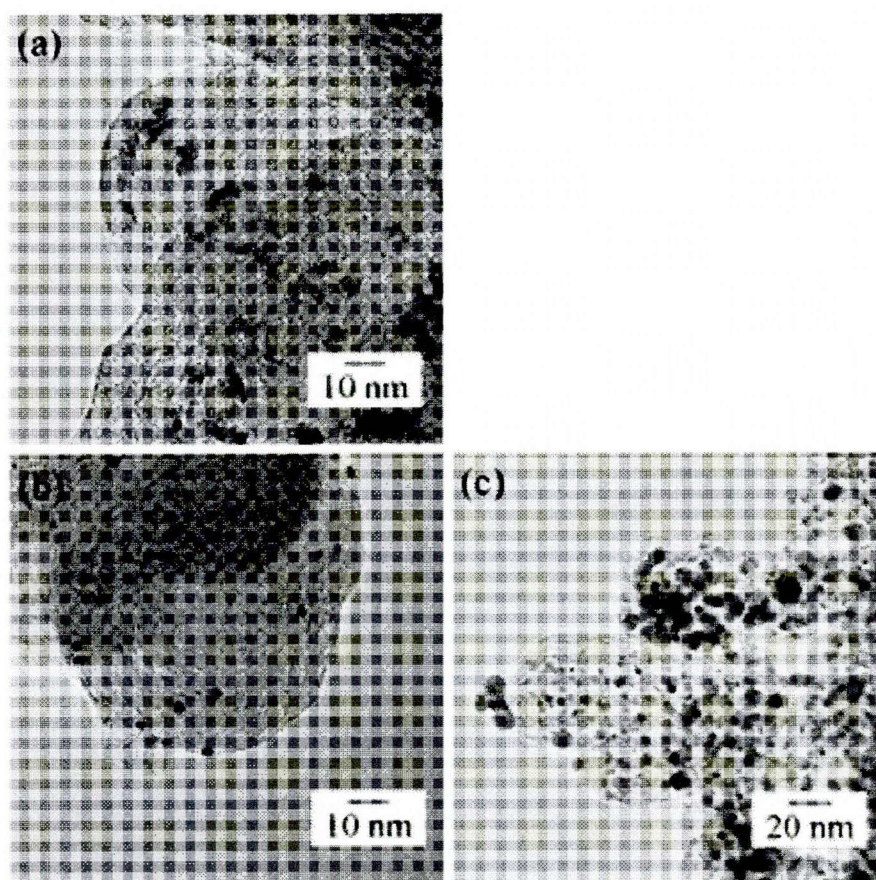


図 6.1:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した PtRu/C の TEM 写真



であり, 標準偏差は 0.4 nm, 0.3 nm と狭い.

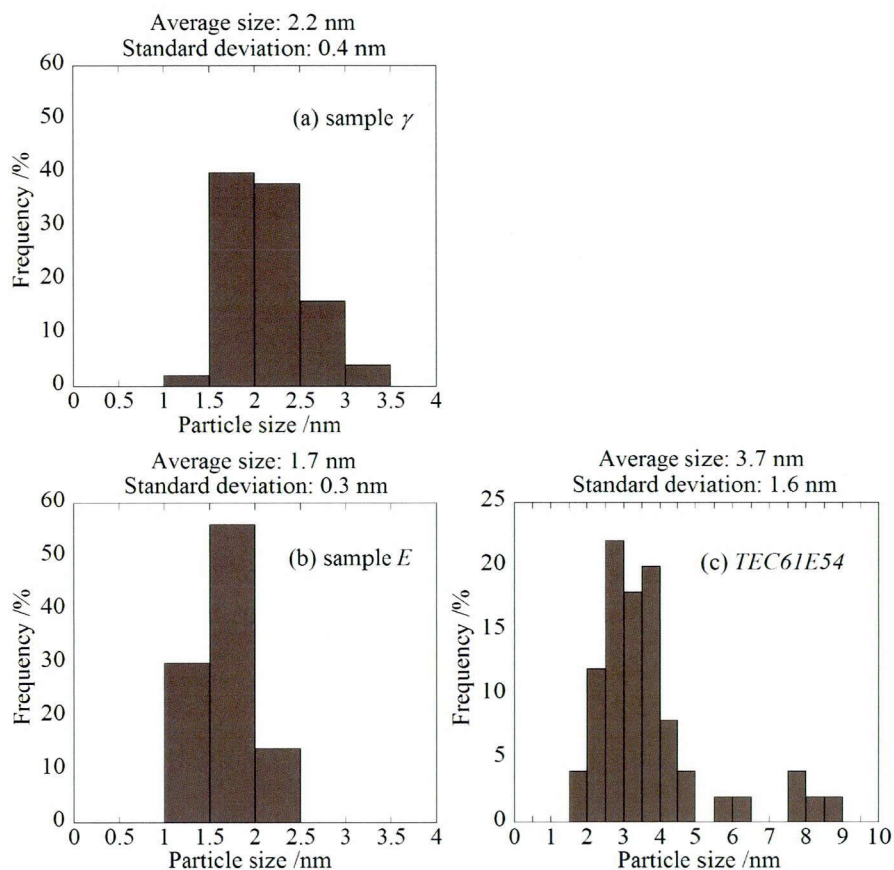


図 6.2:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した PtRu/C の粒度分布

図 6.3 に各試料の XRD パターンを示す. Pt(111) 由来のピークは 39.8 度にて検出される. TEC61E54 において, このピークが低角度側にシフトしている. これは, 比較的原子半径の小さい Ru が Pt 格子に置換したことで, 格子が縮小しているためである. したがって, このピークシフト量が大きいほどより合金化していると言える. 一方, 放射線で合成した試料はどれも, 顕著なピークシフトを示しておらず, 合金化はほとんど進んでいない. Ru に由来するピークは検出されず, Ru がアモルファスや薄膜状を形成していることが示唆された.

図 6.4 は各試料の Pt- $L_{III}$  端の XANES スペクトルである. 参照試料 Pt metal, PtO<sub>2</sub>

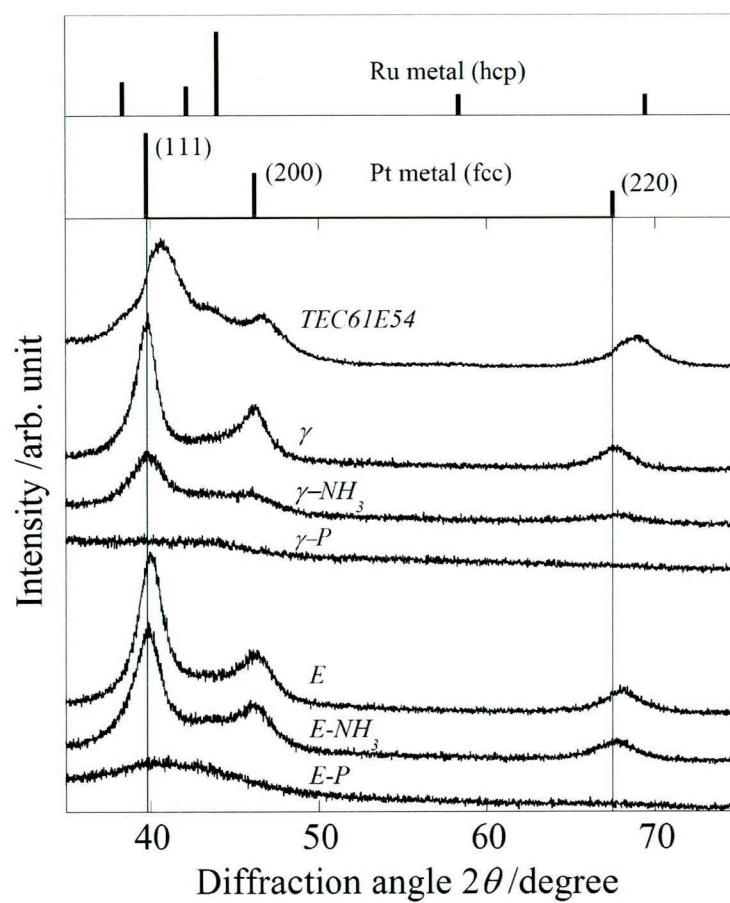


図 6.3:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した PtRu/C の XRD パターン

のスペクトルを示す。 $L_{III}$  端は  $2p$  から  $5d$  への電子遷移を反映しており,  $Pt-O$  結合は吸収端近傍のピーク形状をメタルに比べ急峻にする.  $PtO_2$  のスペクトルは局在軌道への電子遷移を反映しており, するどいホワイトラインを示している.  $Pt\ metal$  においては, ブロードな伝導帯の遷移を反映している. したがって, このホワイトラインの積分強度は酸化の度合の良い指標となる. 各試料のスペクトルを, 参照試料のスペクトルで線形フィッティングした.  $Pt\ metal : PtO_2$  比は *TEC61E54* において 67 : 33 であった.  $\gamma - P$ ,  $E - P$  において, 41:59, 56:44 と高い  $PtO_2$  比が見られた.

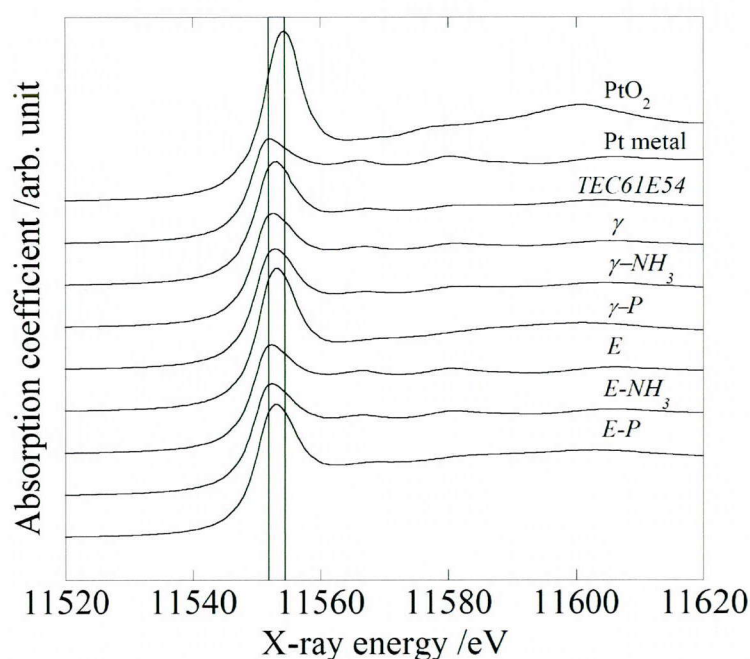


図 6.4:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した  $PtRu/C$  の  $Pt-L_{III}$  端 XANES

図 6.5 は各試料の  $Ru-K$  端の XANES スペクトルである. 参照試料として  $Ru\ metal$ ,  $RuO_2$  のスペクトルを示す.  $K$  端は  $1s$  から  $5p$  への電子遷移を反映しており,  $Ru-O$  結合により吸収端近傍のピーク形状をメタルに比べ急峻にである.  $Ru\ metal$  のスペクトルは 22085, 22110 eV で二つのピークを有する. 一方,  $RuO_2$  のスペクトルは  $Ru\ metal$  に比べ立ち上がりエネルギーが高エネルギー側にシフトしている. 各試料の XANES スペクトルを, 参照試料のスペクトルで線形フィッティングした.  $Ru\ metal : RuO_2$  比

は *TEC61E54* において 78 : 22 であった。放射線で合成した試料は酸化物のスペクトルに類似しており,  $\gamma$ -*P*, *E*-*P* において 11:89, 28:72 と高い  $\text{RuO}_2$  比を示した。

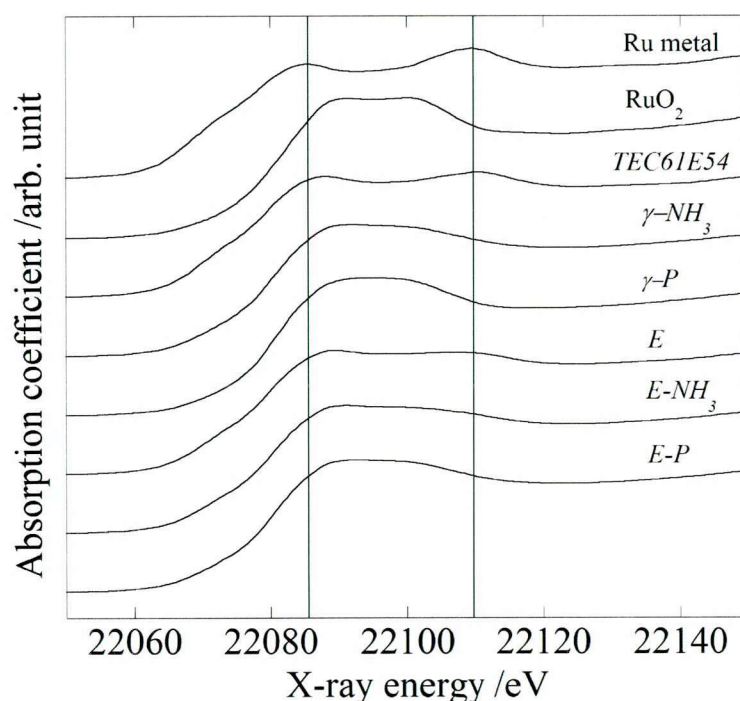


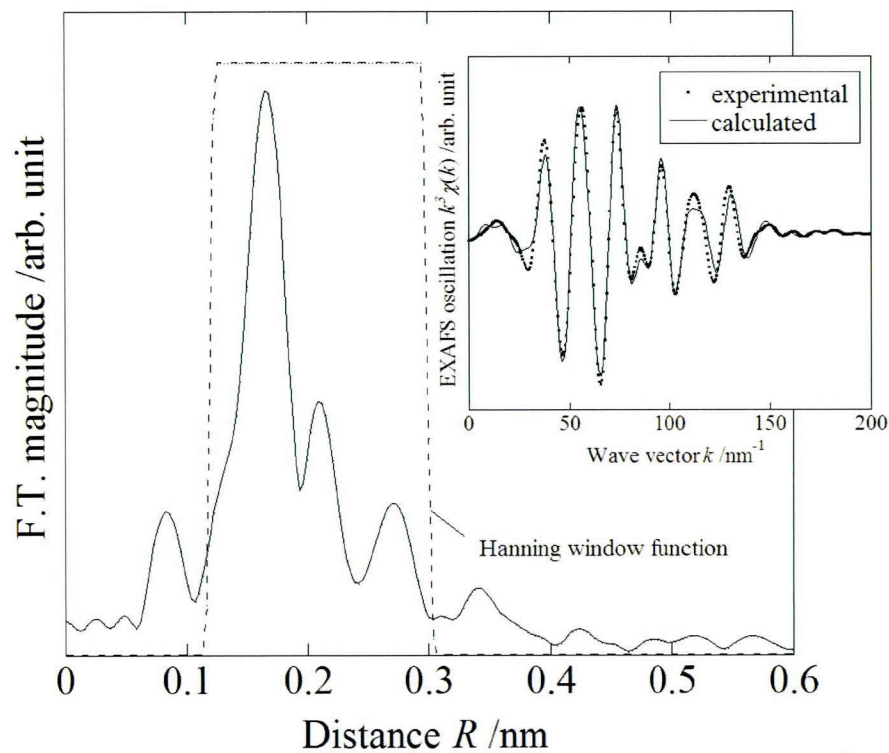
図 6.5:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した PtRu/C の Ru-K 端 XANES

図 6.6 に, Pt -  $L_{III}$  端の EXAFS 振動のフーリエ変換像を示す。挿入図は  $q$  空間でのフィッティング空間である。よく実験値を計算値は再現しており, 高い精度でフィッティングされた。

図 6.7 に, Ru -  $K$  端の EXAFS 振動のフーリエ変換像を示す。挿入図は  $q$  空間でのフィッティング空間である。よく実験値を計算値は再現しており, 高い精度でフィッティングされた。

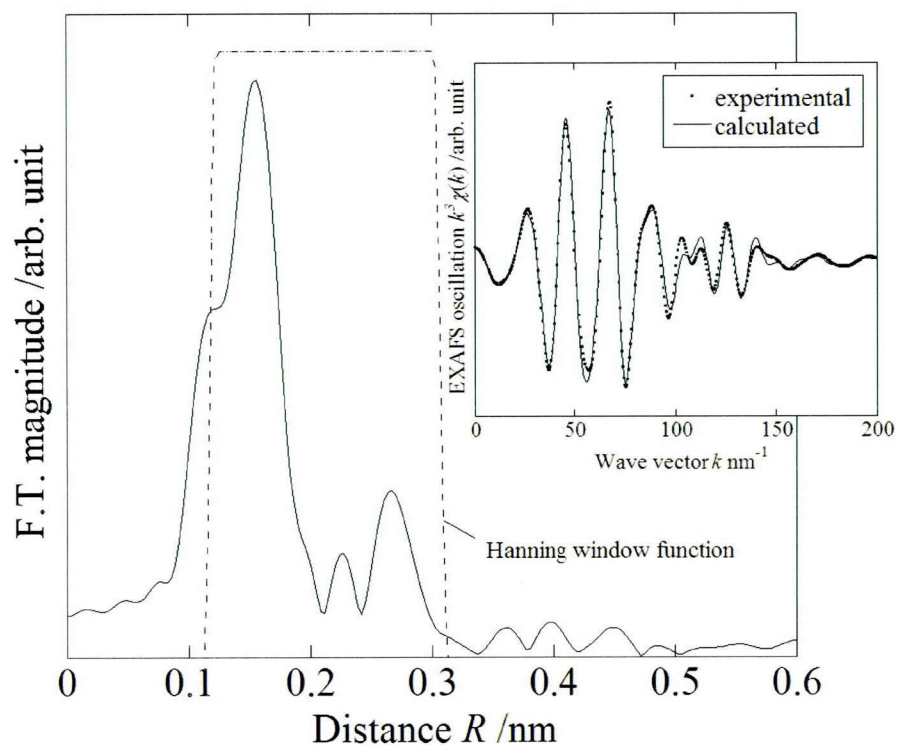
以下に最適化したパラメータの値を示す (表 6.2, 6.3)。

LSV によるメタノール酸化活性試験結果を図に示す。放射線で合成した PtRu/C は TEM 写真で見たように粒径は 2 nm 程度と市販品より微細であるにも拘らず, 触媒活性市販品のそれに劣る。XRD 測定で確認したように, 放射線による試料は PtRu の合金化が不十分である。この合金化を促進する合成条件を見出すことが, 放射線を用

図 6.6:  $E - P$  の Pt- $L_{\text{III}}$  の動径分布関数表 6.2:  $E - P$  の Pt- $L_{\text{III}}$  端 EXAFS 解析結果

Sample ID	Pt coordination		Ru coordination		O coordination		R-factor
	$R_{\text{Pt-Pt}}$ /nm	$N_{\text{Pt-Pt}}$	$R_{\text{Pt-Ru}}$ /nm	$N_{\text{Pt-Ru}}$	$R_{\text{Pt-O}}$ /nm	$N_{\text{Pt-O}}$	
$\gamma$	0.276	9.3	-	-	-	-	0.003
$\gamma\text{NH}_3$	0.276	5.8	0.272	0.2	0.200	2.2	0.006
$\gamma - P$	-	-	-	-	-	-	-
$E$	0.275	8.2	0.272	1.6	0.198	0.4	0.004
$\text{ENH}_3$	0.276	8.1	0.271	0.4	0.199	1.0	0.001
$EP$	0.271	4.8	0.270	1.6	0.200	2.8	0.044
$\text{TEC61E54}$	0.273	3.0	0.271	3.1	0.198	1.8	0.034



図 6.7:  $E - P$  の Ru-K 端の動径分布関数表 6.3:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した PtRu/C の Ru-K 端 EXAFS 解析結果

Sample ID	Pt coordination		Ru coordination		O coordination		R-factor
	$R_{\text{Ru-Pt}}$ /nm	$N_{\text{Ru-Pt}}$	$R_{\text{Ru-Ru}}$ /nm**	$N_{\text{Ru-Ru}}$	$R_{\text{Ru-O}}$ /nm	$N_{\text{Ru-O}}$	
$\gamma$	-	-	-	-	-	-	-
$\gamma\text{NH}_3$	0.272	1.6	0.270	2.4	0.201	4.4	0.036
$\gamma P$	0.272	0.6	0.257	0.2	0.206	4.2	0.041
$E$	0.272	2.3	0.268	4.0	0.199	2.4	0.005
$\text{ENH}_3$	0.271	1.5	0.269	3.5	0.200	3.2	0.009
$EP$	0.270	2.3	0.266	1.3	0.200	5.3	0.029
$\text{TEC61E54}$	0.271	5.8	0.268	1.9	0.198	2.1	0.003

いた合成法において非常に重要な点である。

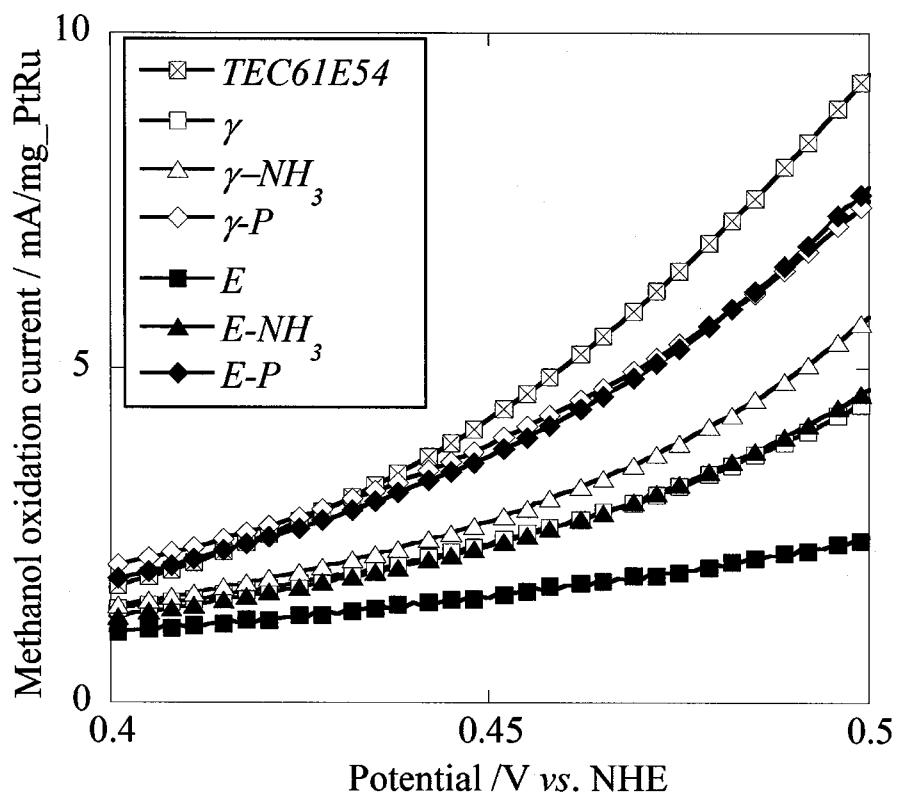


図 6.8:  $\gamma$  線/電子線照射により合成した PtRu/C の LSV 結果

## 参考文献

- [1] 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会. 水素・燃料電池ハンドブック. 株式会社 オーム社, 2006.
- [2] 有限会社ブッカーズ. マイクロ燃料電池の開発最前線. 株式会社 エヌ・ティー・エス, 2008.
- [3] 有限会社ブッカーズ. 電池革新が拓く 次世代電源. 株式会社 エヌ・ティー・エス, 2006.
- [4] 神谷 信行・梅田実. 超小型燃料電池の開発動向. 株式会社 シーエムシー出版, 2008.
- [5] 国際エネルギー機関. *World Energy Outlook 2012*.
- [6] J. H. Wee. A feasibility study on direct methanol fuel cells for laptop computers based on a cost comparison with lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 173, No. 1, pp. 424–436.
- [7] アメリカ地質調査所. *Minerals Yearbook 2000*.
- [8] アメリカ地質調査所. *Minerals Yearbook 2010*.
- [9] アメリカ地質調査所. *Mineral Commodity Summaries 2001*.
- [10] アメリカ地質調査所. *Mineral Commodity Summaries 2011*.



- [11] HS Liu, CJ Song, L Zhang, JJ Zhang, HJ Wang, and DP Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, pp. 95–110, 2006.
- [12] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, and D. Morgan. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Topics in Catalysis*, Vol. 46, No. 3-4, pp. 285–305.
- [13] D. Seo, J. Lee, S. Park, J. Rhee, S. W. Choi, and Y. G. Shul. Investigation of mea degradation in pem fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 2, pp. 1828–1836.
- [14] G. J. M. Janssen, E. F. Sitters, and A. Pfrang. Proton-exchange-membrane fuel cells durability evaluated by load-on/off cycling. *Journal of Power Sources*, Vol. 191, No. 2, pp. 501–509.
- [15] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, and M. A. Inbody. Pem fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, Vol. 163, No. 1, pp. 76–81.
- [16] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, and Y. S. Park. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and auger electron spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 9-10, pp. 1451–1459.
- [17] M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa. In situ time-resolved dynamic surface events on the pt/c cathode in a

- fuel cell under operando conditions. *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 46, No. 23, pp. 4310–4315.
- [18] H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, and Y. Imai. In situ and real-time monitoring of oxide growth in a few monolayers at surfaces of platinum nanoparticles in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 17, pp. 6293–6300.
- [19] Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura, Chie Goto, and Hiroaki Kikuchi. Atomic force microscopy of the dissolution of cubic pt nanoparticle on a carbon substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 667, pp. 7–10.
- [20] T. Shimazaki, T. Suzuki, and M. Kubo. Density functional theory study on quasi-three-dimensional oxidized platinum surface: phase transition between alpha-pto2-like and beta-pto2-like structures. *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 130, No. 4-6, pp. 1031–1038.
- [21] P. Piela, C. Eickes, E. Broscha, F. Garzon, and P. Zelenay. Ruthenium crossover in direct methanol fuel cell with pt-ru black anode. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 12, pp. A2053–A2059.
- [22] M WATANABE and S MOTOO. Electrocatalysis by ad-atoms .2. enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 267–273, 1975.
- [23] JC Davies, J Bonde, A Logadottir, JK Norskov, and I Chorkendorff. The ligand effect: Co desorption from pt/ru catalysts. *Fuel Cells*, pp. 429–435, 2005.
- [24] S. Desai and M. Neurock. A first principles analysis of co oxidation over pt and pt66.7 *Electrochimica Acta*, Vol. 48, No. 25-26, pp. 3759–3773, 2003.

- [25] Q Ge, S Desai, M Neurock, and K Kourtakis. Co adsorption on pt-ru surface alloys and on the surface of pt-ru bulk alloy. *Journal of Physical Chemistry B*, pp. 9533–9536, 2001.
- [26] JG Chen, CA Menning, and MB Zellner. Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties. *Surface Science Reports*, pp. 201–254, 2008.
- [27] LL Mickelson and C Friesen. Direct observation of bifunctional electrocatalysis during co oxidation at ru0=0.37/pt111 surfaces via surface stress measurements. *Journal of the American Chemical Society*, pp. 14879–14884, 2009.
- [28] A Schlapka, M Lischka, A Gross, U Kasberger, and P Jakob. Surface strain versus substrate interaction in heteroepitaxial metal layers: Pt on ru(0001). *Physical Review Letters*, pp. –, 2003.
- [29] J. S. Spendelow and A. Wieckowski. Noble metal decoration of single crystal platinum surfaces to create well-defined bimetallic electrocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, No. 22, pp. 5094–5118, 2004.
- [30] S Alayoglu, AU Nilekar, M Mavrikakis, and B Eichhorn. Ru-pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, pp. 333–338, 2008.
- [31] M Tsuda and H Kasai. Ab initio study of alloying and straining effects on co interaction with pt. *Physical Review B*, pp. –, 2006.
- [32] B. Hammer, O. H. Nielsen, and J. K. Norskov. Structure sensitivity in adsorption: Co interaction with stepped and reconstructed pt surfaces. *Catalysis Letters*, Vol. 46, No. 1-2, pp. 31–35, 1997.

- [33] MA Rigsby, WP Zhou, A Lewera, HT Duong, PS Bagus, W Jaegermann, R Hunger, and A Wieckowski. Experiment and theory of fuel cell catalysis: Methanol and formic acid decomposition on nanoparticle pt/ru. *Journal of Physical Chemistry C*, pp. 15595–15601, 2008.
- [34] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic. Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined pt<sub>3</sub>ni and pt<sub>3</sub>co alloy surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, No. 46, pp. 11970–11979.
- [35] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, and N. M. Markovic. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of pt-transition metal alloys: Pt-skin versus pt-skeleton surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 27, pp. 8813–8819.
- [36] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Markovic. Improved oxygen reduction activity on pt<sub>3</sub>ni(111) via increased surface site availability. *Science*, Vol. 315, No. 5811, pp. 493–497.
- [37] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. F. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature Materials*, Vol. 6, No. 3, pp. 241–247.
- [38] I. Dutta, M. K. Carpenter, M. P. Balogh, J. M. Ziegelbauer, T. E. Moylan, M. H. Atwan, and N. P. Irish. Electrochemical and structural study of a chemically dealloyed ptcu oxygen reduction catalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 39, pp. 16309–16320.

- [39] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. F. Yu, Z. C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, and A. Nilsson. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry*, Vol. 2, No. 6, pp. 454–460.
- [40] P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser. Dealloyed pt-cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in pem fuel cell cathodes. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 7, pp. 2770–2778.
- [41] K. Jayasayee, J. A. R. Van Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. M. Hensen, and F. A. de Bruijn. Oxygen reduction reaction (orr) activity and durability of carbon supported ptm (co, ni, cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 111, pp. 515–526.
- [42] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, and R. R. Adzic. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. *Science*, Vol. 315, No. 5809, pp. 220–222.
- [43] Z. X. Liang, T. S. Zhao, and J. B. Xu. Stabilization of the platinum-ruthenium electrocatalyst against the dissolution of ruthenium with the incorporation of gold. *Journal of Power Sources*, Vol. 185, No. 1, pp. 166–170.
- [44] Y. Zhang, Q. H. Huang, Z. Q. Zou, J. F. Yang, W. Vogel, and H. Yang. Enhanced durability of au cluster decorated pt nanoparticles for the oxygen reduction reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 14, pp. 6860–6868.
- [45] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, F. Uribe, and R. R. Adzic. Platinum monolayer electro catalysts for oxygen reduction: effect of substrates, and long-term stability. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 70, No. 3, pp. 513–525, 2005.

- [46] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi, and T. Abe. Physical and electrochemical properties of pt-ru/c samples prepared on various carbon supports by using the barrel sputtering system. *Vacuum*, Vol. 83, No. 3, pp. 658–663, 2008. Inoue, Mitsuhiro Akamaru, Satoshi Taguchi, Akira Abe, Takayuki 9th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes JUN 06-08, 2007 Kanazawa, JAPAN.
- [47] E. Antolini and F. Cardellini. Formation of carbon supported pt-ru alloys: an xrd analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 315, No. 1-2, pp. 118–122.
- [48] H Daimon and Y Kurobe. Size reduction of pt-ru catalyst particle deposited on carbon support by addition of non-metallic elements. *Catalysis Today*, pp. 182–187, 2006.
- [49] S. R. Brankovic, J. X. Wang, and R. R. Adzic. Pt submonolayers on ru nanoparticles - a novel low pt loading, high co tolerance fuel cell electrocatalyst. *Electrochemical and Solid State Letters*, Vol. 4, No. 12, pp. A217–A220, 2001.
- [50] S. L. Gojkovic, B. M. Babic, V. R. Radmilovic, and N. V. Krstajic. Nb-doped tio<sub>2</sub> as a support of pt and pt-ru anode catalyst for pemfcs. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 639, No. 1-2, pp. 161–166.
- [51] MK Jeon, KR Lee, HJ Jeon, and SI Woo. Effect of heat treatment on pt-ru/c catalyst for methanol electro-oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, pp. 1503–1508, 2009.
- [52] KS Lee, HY Park, YH Cho, IS Park, SJ Yoo, and YE Sung. Modified polyol synthesis of pt-ru/c for high metal loading and effect of post-treatment. *Journal of Power Sources*, pp. 1031–1037, 2010.

- [53] T. K. Sau, M. Lopez, and D. V. Goia. Method for preparing carbon supported pt-ru nanoparticles with controlled internal structure. *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 15, pp. 3649–3654.
- [54] L. Y. Wang, A. Roudgar, and M. Eikerling. Ab initio study of stability and site-specific oxygen adsorption energies of pt nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 42, pp. 17989–17996.
- [55] S. H. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn, G. Jackson, and K. McIlwrath. Pt-cu core-shell and alloy nanoparticles for heterogeneous nox, reduction: Anomalous stability and reactivity of a core-shell nanostructure. *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 44, No. 29, pp. 4539–4543.
- [56] Y. L. Luo and X. P. Sun. One-step preparation of poly(vinyl alcohol)-protected pt nanoparticles through a heat-treatment method. *Materials Letters*, Vol. 61, No. 10, pp. 2015–2017.
- [57] K. Vinodgopal, Y. H. He, M. Ashokkumar, and F. Grieser. Sonochemically prepared platinum-ruthenium bimetallic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 9, pp. 3849–3852.
- [58] H Nitani, T Nakagawa, H Daimon, Y Kurobe, T Ono, Y Honda, A Koizumi, S Seino, and TA Yamamoto. Methanol oxidation catalysis and substructure of ptru bimetallic nanoparticles. *Applied Catalysis a-General*, pp. 194–201, 2007.
- [59] H. Fujita, M. Izawa, and H. Yamazaki. Gamma-ray induced formation of gold sol from chloroauric acid solution. *Nature*, Vol. 196, No. 4855, pp. 666–.
- [60] J Belloni. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry - application to catalysis. *Catalysis Today*, pp. 141–156, 2006.

- [61] S. Seino, T. Kinoshita, T. Nakagawa, T. Kojima, R. Taniguchi, S. Okuda, and T. A. Yamamoto. Radiation induced synthesis of gold/iron-oxide composite nanoparticles using high-energy electron beam. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 10, No. 6, pp. 1071–1076.
- [62] HB Bae, JH Ryu, BS Byun, SH Jung, and SH Choi. Facile synthesis of novel pt-ru@ppy-mwnt electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Current Applied Physics*, pp. S44–S50, 2010.
- [63] SJ Kim, SD Oh, SH Choi, AL Gopalan, KP Lee, HD Kang, and CH Shin. Radiolytic synthesis of pd-m (m=ag and ni) and pt-m (m=ru and ni) alloy colloids. *Korean Journal of Chemical Engineering*, pp. 488–495, 2006.
- [64] S. D. Oh, K. R. Yoon, S. H. Choi, A. Gopalan, K. P. Lee, S. H. Sohn, H. D. Kang, and I. S. Choi. Dispersion of pt-ru alloys onto various carbons using gamma-irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, No. 4, pp. 355–360.
- [65] JH Ryu, SH Jung, KS Sim, and SH Choi. Synthesis of pt-ru@pthb catalyst by gamma-irradiation and nabh<sub>4</sub> as reducing agent. *Applied Radiation and Isotopes*, pp. 1449–1453, 2009.
- [66] KD Seo, SD Oh, SH Choi, SH Kim, HG Park, and YP Zhang. Radiolytic loading of the pt-ru nanoparticles onto the porous carbons. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 393–397, 2008.
- [67] DF Silva, A Oliveira, ES Pino, M Linardi, and EV Spinace. Ptru/c electrocatalysts prepared using gamma-irradiation. *Journal of Power Sources*, pp. 303–307, 2007.
- [68] T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, S. Seino, and H. Nitani. Bimetallic nanoparticles of ptm (m = au, cu, ni) supported on iron oxide: Radiolytic synthesis and co oxidation catalysis. *Applied Catalysis a-General*, Vol. 387, No. 1-2, pp. 195–202.



- [69] X. L. Liu, X. H. Liu, J. J. Yue, Y. X. Yin, and Y. Sun. A new polynuclear structure of malato manganese(ii) complex. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, Vol. 671, No. 1-3, pp. 87-92.
- [70] T Onodera, S Suzuki, Y Takamori, and H Daimon. Improved methanol oxidation activity and stability of well-mixed pt-ru catalysts synthesized by electroless plating method with addition of chelate ligands. *Applied Catalysis a-General*, pp. 69-76, 2010.
- [71] S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A. I. Frenkel, and P. Chupas. Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: A case study of pt-ru core-shell and alloy nanoparticles. *Acs Nano*, Vol. 3, No. 10, pp. 3127-3137.
- [72] A. Schneider and U. Esch. The copper-platinum system. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, Vol. 50, pp. 290-301.
- [73] A. R. Miedema. Surface segregation in alloys of transition-metals. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, Vol. 69, No. 7, pp. 455-461.
- [74] V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, and P. N. Ross. Structure and chemical-composition of a supported pt-ru electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*, Vol. 154, No. 1, pp. 98-106, 1995.
- [75] Y. Le Page, C. Bock, and J. R. Rodgers. Small step graphs of cell data versus composition for ccp solid-solution binary alloys: Application to the (pt,ir), (pt,re) and (pt,ru) systems. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 422, No. 1-2, pp. 164-172.
- [76] B. Ravel and M. Newville. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 12, pp. 537-541.

- [77] A. I. Frenkel, C. W. Hills, and R. G. Nuzzo. A view from the inside: Complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, No. 51, pp. 12689–12703, 2001.
- [78] J. Zhao and P. A. Montano. Effect of the electron mean free-path in small particles on the extended x-ray-absorption fine-structure determination of coordination numbers. *Physical Review B*, Vol. 40, No. 5, pp. 3401–3404, 1989.
- [79] B. J. Hwang, S. M. S. Kumar, C. H. Chen, Monalisa, M. Y. Cheng, D. G. Liu, and J. F. Lee. An investigation of structure-catalytic activity relationship for pt-co/c bimetallic nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 42, pp. 15267–15276.

## 謝辞

本論文の作成と研究の遂行にあたり、適切なお指導と多くの機会を頂きました大阪大学工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻の山本孝夫教授に深甚な感謝の意を表します。また同専攻の中川貴准教授、清野智史講師より多大なご助言とご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。

同専攻の上西啓介教授には材料評価とデータの考察の仕方について、貴重なご意見を頂きました。深く御礼申し上げます。

東北大学の水越克彰准教授からは特に電子線還元法でのナノ粒子合成について、示唆に富むご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

電子線照射実験の遂行にあたり、日本電子照射サービス株式会社の上野浩二氏より多大なご協力を頂きました。心より感謝申し上げます。

電気化学測定全般におけるご助言を、同志社大学の大門英夫教授より頂きました。ここに感謝の意を表します。

高エネルギー加速器研究機構の仁谷浩明氏より XAFS 測定の実施に多大なご協力を頂きました。深謝申し上げます。

大阪大学工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻の山本・中川研究室の小野寺大剛氏、大久保雄司氏、久貝潤一郎氏、森末真人氏に実験の遂行において多大なご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究の遂行にあたり、終始ご支援を頂いた同研究室の諸兄に心より感謝いたします。

## 本研究に関する業績

### 学術論文

1. T.A. Yamamoto, S. Kageyama, S. Seino, H. Nitani, T. Nakagawa, R. Horioka, Y. Honda, K. Ueno, H. Daimon, Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process, *Applied Catalysis a-General*, Elsevier, 396, pp.68-75 (2011).
2. S. Kageyama, S. Seino, T. Nakagawa, H. Nitani, K. Ueno, H. Daimon, T.A. Yamamoto, Formation of PtRu alloy nanoparticle catalyst by radiolytic process assisted by addition of dl-tartaric acid and its enhanced methanol oxidation activity, *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, 13, pp.5275-5287 (2011).
3. S. Kageyama, A. Murakami, S. Seino, Takashi Nakagawa, T. A. Yamamoto, H. Daimon, “ Improved Electrochemical Durability of PtRuAu/C Catalyst Synthesized by Radiolytic Process ”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Cambridge University Press, 1311, <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2011.159> (2011).
4. S. Kageyama, A. Murakami, S. Ichikawa, S. Seino, T. Nakagawa, H. Daimon, Y. Ohkuboh, J. Kugaih, T. A. Yamamoto, “ Enhanced Electrochemical Stability of PtRuAu/C Catalyst Synthesized by Radiolytic Process ”, *Journal of Materials*

Research, Cambridge University Press, pp.1-9 (2012).

5. S. Kageyama, N. Tamon, J. Kugai, Y. Ohkubo, S. Seino, T. Nakagawa, K. Ueno, T.A. Yamamoto, Radiation induced synthesis of PtCu/C nanoparticles using high-energy electron beam, Materials Letters, 82 (2012) 33-35.

## 学会発表

1. S. Kageyama, Murakami, S. Seino, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, H. Daimon, “ Improved Electrochemical Durability of PtRuAu/C Catalyst Synthesized by Radiolytic Process ”, MRS 2010 Fall Meeting, GG6.5, Boston, U.S.A, Nov. 30, 2010.
2. 景山悟, 堀岡亮, 仁谷浩明, 清野智史, 中川貴, 大門英夫, 山本孝夫, “ 放射線照射法で合成した DMFC 用 PtRu 触媒のメタノール酸化活性 ”, 第 102 回触媒討論会, 講演番号 4E19, 名古屋, 2008 年 9 月 23-26 日.
3. 景山悟, 山本孝夫, 中川貴, 清野智史, 大門英夫, “ 電子線還元法で合成した PtRu/C 触媒の局所構造解析と触媒活性 ”, 第 27 回 PF シンポジウム, 講演番号 OU-07, つくば, 2010 年 3 月 9-10 日.
4. 景山悟, 山本孝夫, 中川 貴, 清野智史, 大門英夫, “ PtRu 触媒の微細構造に与える DL-酒石酸の添加効果 ”, ナノ学会第 8 回大会, 講演番号 S1-5, 岡崎, 2010 年, 5 月 13-15 日.

5. 景山悟, 多門徳人, 仁谷浩明, 上野浩二, 清野智史, 中川貴, 大門英夫, 山本孝夫, “電子線還元法により合成した PtRu 触媒の局所構造と触媒活性”, 講演番号 5O-05, 第 13 回 XAFS 討論会, 草津, 2010 年 9 月 4-6 日.
6. 景山悟, 多門徳人, 仁谷浩明, 上野浩二, 清野智史, 中川貴, 大門英夫, 山本孝夫, 演題番号 39, PtRu/C 触媒の劣化挙動の in situ XAFS 解析, 第 14 回 XAFS 討論会, 岡崎, 2011 年 9 月 9-11 日.
7. 景山悟, 村上明和, 清野智史, 中川貴, 山本孝夫, 大門英夫, “PtRuAu/C 触媒のメタノール酸化活性と耐久性”, 第 106 回触媒討論会, 講演番号 4J11, 甲府, 2010 年 9 月 15-18 日.
8. 景山悟, 岡崎倫久, 中川貴, 清野智史, 大久保雄司, 久貝潤一郎, 上野浩二, 山本孝夫, 仁谷浩明, ポスター番号 01-01, 電子線還元法により合成した PtSn/C の構造と触媒活性, 第 29 回 P F シンポジウム, つくば, 2012 年 3 月 15 日-16 日.



