

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

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



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
		1.1.2 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
		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
	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
		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
	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
		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
		1.8.1 電子線還元法を採用する意義
		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

i

1.9	本研究の目的と方法	23
1.1	0 本学位論文の構成	24
第2章		25
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
笛り苔		9 F
売り早		35
3.1		35
3.2	金 周 種 に よる 台 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
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	44
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
第5章	Au 添加による PtRu ナノ粒子の耐久性の向上	63
51		63
5.2	An 添加による m 雄 劣 化 の 抑 制	63
0.4		00

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, γ 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	PtRuと PtRuAuの組成分析結果	64
5.2	PtRuと PtRuAu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	γ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	γ 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

iv

図目次

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 _{0.42} Cu _{0.58} /CのTEM 写真	39
3.5	Pt _{0.42} Cu _{0.58} /Cの粒度分布	39
3.6	ナノ粒子の生成過程	41

v

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- <i>L</i> _{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	<i>PtRuAu</i> 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 \ge PtRuAu $ の Pt- L_{II} 端 XANES	71
5.8	$PtRu \ge PtRuAu $ の Ru-K 端 XANES	72
5.9	$PtRuAu $ の Au- L_{I} 端 XANES	72
5.10	CV 負荷後の <i>PtRu</i> 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 PtRu 粒子 1 (CV 負荷後)	79
5.17	粗大化した PtRu 粒子 2 (CV 負荷後)	80
5.18	粗大化した PtRu 粒子 3 (CV 負荷後)	81
5.19	粗大化しなかった PtRuAu 粒子 (CV 負荷後)	82
6.1	γ 線/電子線照射により合成した PtRu/Cの TEM 写真	86
6.2	γ 線/電子線照射により合成した $ ext{PtRu/C}$ の粒度分布	87
6.3	γ 線/電子線照射により合成した $PtRu/C \circ XRD$ パターン \ldots	88
6.4	γ 線/電子線照射により合成した $ ext{PtRu/C}$ の $ ext{Pt-}L_{ ext{III}}$ 端 XANES	89
6.5	γ 線/電子線照射により合成した PtRu/Cの Ru-K 端 XANES	90
6.6	$E - P $ の Pt- L_{III} の動径分布関数	91
6.7	<i>E – P</i> のRu- <i>K</i> 端の動径分布関数	92
6.8	γ 線/電子線照射により合成した $ ext{PtRu/C}$ の LSV 結果 \ldots \ldots	93

vii

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 (CO₂, NOx, SOx) 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溶融炭酸 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

1

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.

	固体高分子形	直接メタノール形	りん酸形	溶融炭酸塩形	固体酸化物形
	(PEFC)	(DMFC)	(PAFC)	(MCFC)	(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°C	常温~100°C	$150\sim 200^{\circ}\mathrm{C}$	$600\sim700^{\circ}\mathrm{C}$	$900\sim 1000^{\circ}\mathrm{C}$
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	携帯機器	分散型電源	大規模発電	大規模発電
	自動車	可搬型電源	輸送用電源	分散型発電	分散型発電

表 1.1: 燃料電池の分類

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 される. 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, CO2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 Outlook2011"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]. CO2 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 prototypeTM 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

5

ても重要であり、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、鉱物生産量も少ない.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。

式 1:2: 2000 中的な 0 2010 中におり る 1 いり 工 産 重 こ 価 昭					
	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		

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

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、 燃料カートリッヂ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,CO₂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O₂ が還元され H₂O 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.

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$$
(1.1)

$$6H^+ + 3/2O_2 + 6e \rightarrow 3H_2O$$
 (1.2)

全体の反応は

$$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{1.3}$$

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.

$$CH_3OH + 3/2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
 (1.4)

$$\Delta G^0 = -702.4 \,\mathrm{kJ/mol} \tag{1.5}$$

$$U^0 = -\Delta G^0 / 6F = 1.21 \,\mathrm{V} \tag{1.6}$$

一方, エンタルピー変化は

$$\Delta H^0 = -726.5 \,\mathrm{kJ/mol} \tag{1.7}$$

であり,

$$\eta = \Delta G^0 / \Delta H^0 = 0.97 \tag{1.8}$$

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.

9

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、これの電池 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1.1V 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.



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、H₂O の存在が不可欠である.H₂O 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 CO₂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

$$Pt - OH + Pt - CO \rightarrow Pt - Pt + CO_2 + H^+ + e^-$$
(1.9)

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."BifunctionalMechanism"は以下のように示さ れる.

$$Pt + CH_3OH \rightarrow Pt - CO + 4H^+ + 4e^-$$
(1.10)

$$Pt - CO + Ru - OH \rightarrow Pt + Ru + CO_2 + H^+ + e^-$$
(1.11)

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 CO₂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 H₂O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5σ、2π*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=Cu, Ni, 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,Cul 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ことが重要である.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 H₂O, CH₃OH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 Cu₂O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 γ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 γ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].

$$H_2O \rightarrow H_3O^+, H^{\bullet}, OH^{\bullet}, H_2, H_2O_2, HO_2^{\bullet}, e_{aa}^-$$
 (1.12)

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 H[•], ヒドロキシルラジカ ル OH[•]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 (CH₃)₂CHOHを超純水に 1 vol% 添加した溶液を用いる.

$$H_3C - HCOH - CH_3 + OH^{\bullet} \rightarrow H_3C - COH - CH_3 + H_2O$$
(1.13)

$$H_3C - HCOH - CH_3 + H^{\bullet} \rightarrow H_3C - COH - CH_3 + H_2$$
(1.14)

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, Mⁿ⁺と表記して還元の過程を示すと以下のようになる.

$$\mathbf{M}^{\mathbf{n}+} + \mathbf{n}\mathbf{e}_{\mathbf{a}\mathbf{a}}^{-} \to \mathbf{M}^{\mathbf{0}} \tag{1.15}$$

 $M^{+} + H_{3}C - OCH - CH_{3} \rightarrow M^{0} + H_{3}C - CO - CH_{3} + H^{+}$ (1.16)

$$M^0 + M^0 \to M_2 \tag{1.17}$$

$$M_{m} + M_{p} \to M_{n} \quad (m, p, n は整数)$$
(1.18)

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=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 18M Ω ・cm 以上)を投入した. さらに錯化剤と して DL-酒石酸 (C₄H₆O₆,和光純薬株式会社)を投入し,Ptイオン (H₂PtCl₆・6H₂O, 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 (RuCl₃・ nH₂O(n=1-3),HAuCl₄・4H₂O,CuSO₄・5H₂O,CoCl₂・6H₂O,Ni(NO₃)₂・6H₂O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 (NaH₂PO₂H₂O, 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 社製ダイナミトロン型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
第2章 実験

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 PtM/C(M=Ru, Cu, Ni, Co)を合成した (第3章).また DL-酒石酸を添加して PtRu/C(第4章に記載)を合成し,さらに 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、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 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: PtCuナノ粒子の組成制御

Sample	Pt /mM	Cu /mM
$Pt_{1.00}Cu_0/C$	0.25	0
${\rm Pt}_{0.52}{\rm Cu}_{0.18}/{\rm C}$	0.188	0.063
${\rm Pt_{0.67}Cu_{0.58}/C}$	0.125	0.125
$Pt_{0.42}Cu_{0.58}/C$	0.063	0.188
Pt_0Cu_0/C	0	0.250

加えて,比較のため Pt/C, PtCo/C, PtNi/C, PtRu/Cを合成し (表), PtCu 粒子 と比べて PtCo, PtNi, 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 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に 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

第2章 実験

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

表 2.2: PtM(M=Co, Ni, Ru)の合成

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.

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

表 2.3: PtRuナノ粒子合成における DL-酒石酸添加

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_{α} 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 θ = 20-100 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 θ 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 溶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が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. $I_0 \ge I$ の測定には電離箱を用い, I_0 測定用に N₂(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. $I_0 \ge I$ 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. $I_0 \ge I$ の測定に電離箱を用い、 I_0 測定用には N₂(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. $I_0 \ge I$ 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. $I_0 \ge I$ の測定には電離箱を用い、 I_0 測定用に N₂(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撹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=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=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 めに生じる. 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.)このよく合金化した 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、 Pt_{0.42}Cu_{0.58}/C).出発原料の Pt:Cu 比に応じて組成比が変化している.Pt₀Cu₀/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.

Sample	Initial molar ratio of Pt:Cu	Composition of PtCu	PtCu loading /wt.%
$Pt_{1.00}Cu_0/C$	100:0	100:0	13
$Pt_{0.82}Cu_{0.18}/C$	75:25	82:18	11
$Pt_{0.67}Cu_{0.33}/C$	50:50	67:33	8
$Pt_{0.42}Cu_{0.58}/C$	25:75	42:58	4
Pt_0Cu_0/C	0:100	0:0	0

表 3.1: PtCu/C の組成分析結果

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に示す [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 モーフォロジーを示した.PtCu 組成による顕著な違いは見られなかった.



図 3.4: Pt_{0.42}Cu_{0.58}/Cの TEM 写真



図 3.5: Pt_{0.42}Cu_{0.58}/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

$$\mathbf{M}^+ + e^-_{ag} \to \mathbf{M}^0 \tag{3.1}$$

として生じ,

$$M^0 + M^0 \to M_2 \tag{3.2}$$

$$M_{\rm m} + M_{\rm p} \to M_n \tag{3.3}$$

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

	酸化還元電位 [V vs. NHE]	溶解熱 [kJ/mol]
Pt^{4+}/Pt	1.04	
Ru ³⁺ /Ru	0.69	-4
Cu^{2+}/Cu	0.34	-24
Ni ²⁺ /Ni	-0.24	-17
$\mathrm{Co}^{2+}/\mathrm{Co}$	-0.29	-25

表 3.2: 各元素の酸化還元電位と溶解熱

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.

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

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

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°)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.

$$a(x_{\rm Ru}) = 0.39231 - 0.01489 \, x_{\rm Ru} \tag{4.1}$$

ここで x_{Ru} は Ru のモル比であり $a(x_{Ru})$ 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-LIII端の XANES スペクトルと参照試料 Pt metal(ピーク位



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 PtO₂(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*_{III}端は 2*p* から 5*d* 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. PtO₂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 matal 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_{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 RuO₂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 RuO₂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.sample1のスペクト ル形状は RuO₂のものに類似しており酸化状態を示している.一方,sample5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.

$$\mu = w_{\rm Ru} \mu_{\rm Ru} + (1 - w_{\rm Ru}) \mu_{\rm RuO_2} \tag{4.2}$$

ここで w_{Ru} は Ru metal 比である.フィッテイングには 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 μ 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,Rumetal 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Ptmetal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, $w_{\rm Ru}$
1	0.11
2	0.35
3	0.47
4	0.44
5	0.49

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

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 4.13: sample 3の Ru-K端動径分布関数

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

表 4.3: Pt-*L*_{III} 端の EXAFS 解析結果

表 4.4: Ru-K端の EXAFS 解析結果

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

$$P_{\rm Pt} = N_{\rm Pt-Ru} / (N_{\rm Pt-Pt} + N_{\rm Pt-Ru})$$

$$\tag{4.3}$$

$$P_{\rm Ru} = N_{\rm Ru-Pt} / (N_{\rm Ru-Pt} + N_{\rm Ru-Ru})$$

$$(4.4)$$

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_{Pt} , P_{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_{Pt} , P_{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_{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_{Pt}とメタノール酸化活性との相関

60





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 Ppt, PRu 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ことが、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

Sample	Composition (at.%)				
	Pt	Ru	Au		
PtRu	50	50	_		
PtRuAu	51	42	7		

表 5.1: PtRuと PtRuAu の組成分析結果

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%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 @ 0.55 V 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 リッチシェルの存在 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: $PtRu \ge PtRuAu$ の XRD パターン



図 5.7: PtRuと PtRuAuの Pt-LII 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: $PtRuAu O Au-L_I$ 端 XANES

Sample	w_{metal} (Pt)	w_{metal} (Ru)	w_{metal} (Au)
PtRu	0.69	0.14	
PtRuAu	0.72	0.12	0.93
TEC61E54	_	0.80	_

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

*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	$N_{\rm Ru-Pt}$	N _{Ru-Ru}	N _{Ru-O}
PtRu	2.5	1.1	4.2
TEC61E54	5.8	1.9	2.1

電位負荷による触媒粒子のモーフォ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°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 (矢印で示す鏡面対称),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°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°と二つの(111) 面による 110°の和に相当する.すると 54.5°,70.5°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)

第5章 Au添加による PtRuナノ粒子の耐久性の向上

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, γ 線照射)

本節では、 γ 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、NH₃を用いた.合成条件、組成、サイズを表 6.1に示す.

表 6.1: γ 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

			Cor	nposition / at.%	Size of PtRu particles / nm		
Sample	Radiation	Additive	Pt	Ru	Average size	Standard deviation	
γ	γ -ray	none	59	41	2.2	0.4	
$\gamma - NH_3$	$\gamma{-}\mathrm{ray}$	NH ₄ OH	59	41	1.6	0.4	
$\gamma - P$	γ -ray	NaH_2PO_2	63	37	1.3	0.4	
E .	EB	none	61	40	1.7	0.3	
E-NH ₃	EB	NH ₄ OH	58	42	1.5	0.3	
E-P	EB	NaH_2PO_2	56	45	1.4	0.3	
TEC61E54	-	-	40	60	3.7	1.6	

図 6.1(a) - (c) にそれぞれ、 γ 線で合成した試料(sample γ)、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(2nm 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, γ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: γ 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: γ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, PtO₂



図 6.3: γ 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. PtO₂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 matal 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: PtO₂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 PtO₂比が見られた.



図 6.4: γ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, RuO₂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, 22110eVで二つのピークを有する.一方, RuO₂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: RuO₂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 RuO₂比を示した.



図 6.5: γ 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2nm 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*_{III}の動径分布関数

	Pt coordination		Ru coordination		O coordination			
Sample ID	$R_{\rm Pt-Pt}$ /nm	$N_{\rm Pt-Pt}$	$R_{\rm Pt-Ru}$ /nm	$N_{\rm Pt-Ru}$	$R_{\rm Pt-O}$ /nm	$N_{\mathrm{Pt}-O}$	<i>R</i> -factor	
γ	0.276	9.3	-	-	-	-	0.003	
γNH_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	
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	
TEC61E54	0.273	3.0	0.271	3.1	0.198	1.8	0.034	

表 6.2: *E* – *P*の Pt-*L*_{III} 端 EXAFS 解析結果



図 6.7: E – PのRu-K端の動径分布関数

Sample ID	Pt coordination		Ru coordination		O coordination		
	$R_{\rm Ru-Pt}$ /nm	N _{Ru-Pt}	$R_{\rm Ru-Ru}$ /nm**	$N_{\mathrm{Ru-Ru}}$	$R_{\mathrm{Ru}-O}$ /nm	$N_{\mathrm{Ru}-O}$	R-factor
γ	-	-	-	-	-	-	-
γNH_3	0.272	1.6	0.270	2.4	0.201	4.4	0.036
γP	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
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
TEC61E54	0.271	5.8	0.268	1.9	0.198	2.1	0.003

表 6.3: γ線/電子線照射により 合成した PtRu/Cの Ru-K端 EXAFS 解析結果



いた合成法において非常に重要な点である.

図 6.8: γ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. Surfaceoxide growth at platinum electrodes in aqueous h2so4 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 quasithree-dimensional oxidized platinum surface: phase transition between alphapto2-like and beta-pto2-like structures. *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 130, No. 4-6, pp. 1031–1038.
- [21] P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, 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 pt3ni and pt3co 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 pt3ni(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 oxygenreduction 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 longterm 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 ptru 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 ptru 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. *Elec*trochemical 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 tio2 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 ptru/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 ptru/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. Ptcu 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. Taniguci, 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 gammairradiation. *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 nabh4 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 ptru 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 chemicalcomposition 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,適切なご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.

105

本研究に関する業績

学術論文

- 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).
- 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).
- 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).

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

- 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.
- 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PF シンポジウム,つくば,2012年3月15日-16日.

