



Title	燃料電池用電極触媒の高活性化に関する研究
Author(s)	小野寺, 大剛
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34413
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

〔 題 名 〕 燃料電池用電極触媒の高活性化に関する研究

学位申請者

小野寺大剛

本論文では、直接メタノール形燃料電池（DMFC）に使われる電極触媒の低コスト化を目的として、PtRu触媒および窒素ドーブカーボン触媒の高活性化を検討し、PtRu合金粒子の表面組成の適正化と微粒子化、および窒素ドーブカーボン触媒合成時の担体添加効果とその合成過程における前駆体の熱分解挙動解析を考察した結果をまとめたものである。

第1章では、燃料電池の概要とDMFCの位置づけを示すとともに、DMFCの普及に向けた課題のひとつが高価なPt使用量の低減であることを述べ本研究の方向性を示した。

第2章では、PtRu触媒のメタノール酸化活性を向上させることを目的として、キレート剤を添加する新規なPtRu触媒合成の検討を行い、合成したPtRu触媒のPtRu合金化度および表面組成とメタノール酸化活性の関係を考察した。キレート剤は、 H_2PtCl_6 と RuCl_3 中の Pt^{4+} および Ru^{3+} イオンの還元電位差を縮小させることを目的に検討し、DL-酒石酸が効果的であることを明らかにした。DL-酒石酸を添加して合成したPtRu触媒はバルクと表面の組成が均一であり、比表面積は約1.3倍に増大した。DL-酒石酸を添加して合成したPtRu触媒は市販のPtRu触媒の約2倍のメタノール酸化活性を示し、本合成法がPtRu触媒の高活性化に有効であることを実証した。

第3章では、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性を向上させることを目的として、カーボン担体を添加する新規な窒素ドーブカーボン触媒の検討を行い、合成した窒素ドーブカーボン触媒の物性と酸素還元活性の関係を考察した。カーボン担体を添加することにより窒素ドーブカーボン触媒の分散性が劇的に改善していることを明らかにし、カーボン担体を添加して合成した触媒は、無添加の触媒に比べ、質量活性で最大約28倍の活性向上を実現した。

第4章では、窒素ドーブカーボン触媒の合成過程において前駆体の熱分解挙動を解析し、得られた触媒の酸素還元活性との関係を検討することにより、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性向上の指針を得ることを目的とした。Feと1,10-phenanthrolineを含んだ前駆体を用いた窒素ドーブカーボン触媒の形成過程を詳細に解析し、 Fe_3C が生成する700℃前後で急激な質量活性および面積活性の向上を確認した。また、800℃で最も高い質量活性および面積活性を示すことを見出し、面積活性の最も高い800℃において窒素含有率を高めることが窒素ドーブカーボン触媒の高活性化に有効であると指摘した。

第5章では、本研究を総括し、本研究成果によりDMFC触媒全体の触媒コストを約40%低減できる見通しを示した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小 野 寺 大 剛)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	山本 孝夫
	副 査	教授	上西 啓介
	副 査	准教授	中川 貴
	副 査	准教授	清野 智史
	副 査	招へい教授	大門 英夫 (同志社大学高等研究教育機構)

論文審査の結果の要旨

本論文では、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) に使われる電極触媒の低コスト化を目的として、PtRu 触媒および窒素ドーブカーボン触媒の高活性化を検討し、PtRu 合金粒子の表面組成の適正化と微粒子化、および窒素ドーブカーボン触媒合成時の担体添加効果とその合成過程における前駆体の熱分解挙動解析を考察した結果をまとめている。

第 1 章では、燃料電池の概要と DMFC の位置づけを示すとともに、DMFC の普及に向けた課題のひとつが高価な Pt 使用量の低減であることを述べ本研究の方向性を示している。

第 2 章では、PtRu 触媒のメタノール酸化活性を向上させることを目的として、キレート剤を添加する新規な PtRu 触媒合成の検討を行い、合成した PtRu 触媒の PtRu 合金化度および表面組成とメタノール酸化活性の関係を考察した。キレート剤は、 H_2PtCl_6 と RuCl_3 中の Pt^{4+} および Ru^{3+} イオンの還元電位差を縮小させることを目的に検討し、DL-酒石酸が効果的であることを明らかにしている。DL-酒石酸を添加して合成した PtRu 触媒はバルクと表面の組成が均一であり、比表面積は約 1.3 倍に増大した。DL-酒石酸を添加して合成した PtRu 触媒は市販の PtRu 触媒の約 2 倍のメタノール酸化活性を示し、本合成法が PtRu 触媒の高活性化に有効であることを実証している。

第 3 章では、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性を向上させることを目的として、カーボン担体を添加する新規な窒素ドーブカーボン触媒の検討を行い、合成した窒素ドーブカーボン触媒の物性と酸素還元活性の関係を考察した。カーボン担体を添加することにより窒素ドーブカーボン触媒の分散性が劇的に改善していることを明らかにし、カーボン担体を添加して合成した触媒は、無添加の触媒に比べ、質量活性で最大約 28 倍の活性向上を実現している。

第 4 章では、窒素ドーブカーボン触媒の合成過程において前駆体の熱分解挙動を解析し、得られた触媒の酸素還元活性との関係を検討することにより、窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性向上の指針を得ることを目的としている。Fe と 1,10-phenanthroline を含んだ前駆体を用いた窒素ドーブカーボン触媒の形成過程を詳細に解析し、 Fe_3C が生成する 700 °C 前後で急激な質量活性および面積活性の向上を確認している。また、800 °C で最も高い質量活性および面積活性を示すことを見出し、面積活性の最も高い 800 °C において窒素含有率を高めることが窒素ドーブカーボン触媒の高活性化に有効であると指摘している。

第 5 章では、本研究を総括し、本研究成果により DMFC 触媒全体の触媒コストを約 40 % 低減できる見通しを示している。

以上のように、本論文は燃料電池触媒材料のプロセッシング及び原子レベルでの触媒構造を実験的に調べ触媒活性との相関を研究し、燃料電池触媒の高活性化のための要件について新たな知見を見出している。これらの成果は触媒化学及び触媒工業の進歩に資するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。