OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Preparation of Nano-structured Metal Electrocatalysts
Author(s)	Anusorn, Kongkanand
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46834
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	Anusorn (アヌソーン) Kongkanand (コンカナン)
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 20284 号
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Studies on Preparation of Nano-structured Metal Electrocatalysts （ナノ構造金属電極触媒の調製に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 桑畑 進 （副査） 教授 今中 信人　教授 田川 精一　教授 甲斐 泰 教授 大島 巧　教授 小松 満男　教授 林 高史 教授 平尾 俊一　教授 宇山 浩　教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本研究では、金属の単原子層アイランド、すなわち2次元の金属ナノ粒子の調製方法を開発し、種々の金属単原子層アイランドにおける電気化学的評価を行った。また、ナノ構造炭素材料にナノ粒子を析出した材料の調製も行い、ナノ構造の担体による影響も検討した。以下に得られた主な成果をまとめた。

第1章では、二種類のチオールが金電極上に相分離して自己集合単分子膜を形成する特徴、金属の単原子層を形成するアンダーポテンシャル析出法を利用して金属単原子層アイランドに形成できる金属の種類を拡張し、今まで不可能であった Pt などの貴金属の単原子層アイランドも調製できるようになった。金属アイランドの大きさは、チオール単分子膜を調製する時のチオールの濃度比によって容易に制御することができた。

第2章では、Ag 単原子層アイランドにおける酸素還元反応を調べた。酸素還元の反応機構は Ag 単原子層アイランド電極の Ag 被覆率および Ag アイランドの大きさによって変化することを見出した。大きい Ag アイランド上の酸素還元は4電子反応で進行したが、小さい Ag アイランド上では2電子反応で進行することが分かった。

第3章では、Pt 単原子層アイランドの表面構造および酸素還元反応に対する触媒活性を調べた。Au 基板は単原子層の Pt によって著しく活性化されるが、Au の電子的影響のためにバルクの Pt より活性が低いことが分かった。Pt アイランド上の酸素還元能はアイランドの大きさに依存し、アイランドサイズが 5 nm の時に最も活性が高いことが分かった。

第4章では、従来の電極触媒の担体であるカーボンブラックの代わりに単層カーボンナノチューブ（SWNT）を用いることによって、新規のナノ構造電極触媒の開発を試みた。Pt ナノ粒子を SWNT に析出すると、カーボンブラックに析出する場合よりも酸素還元触媒活性ならびに耐久性が向上した。向上の要因は SWNT による電子的影響や SWNT の特有の表面にあることを明らかにした。さらに、SWNT を水溶性高分子で修飾することによって、単独状態の SWNT にすると、Pt ナノ粒子の利用率が著しく向上したことを見出した。

論文審査の結果の要旨

本研究では、電極触媒を構成する金属ナノ粒子およびその担体をナノメートルレベルで設計することにより、金属ナノ粒子の触媒活性に及ぼす影響を調査することを目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 二成分チオールの自己集合単分子膜によってナノメートルスケール修飾した金電極に Cu のアンダーポテンシャル析出、さらに貴金属のレドックス析出を行うことで、Pt をはじめる幅広い金属の単原子層アイランドを作製することができることを明らかにしている。

(2) Ag 単原子層電極においても酸素還元に対して４電子還元能をもつが、小さいアイランドの場合、酸素還元反応は４電子反応から２電子反応に移行することを明らかにしている。

(3) Pt 単原子層は Au 基板を著しく活性化し、バルクの Pt と同様な反応機構で酸素を還元することを明らかにしている。Pt 単原子層は Au 基板の電子的影響によって触媒能がバルクの Pt に比べると乏しいものの、酸化被膜に対する特性変化および Pt 担持量の少なさから考えると改良する余地があることを明らかにしている。

(4) 金属電極触媒は担体材料によっても活性に大きく影響される。カーボンブラックの代わりに単層カーボンナノチューブ（SWNT）を担体に用いた場合、Pt ナノ粒子の触媒活性と耐久性がともに向上した。SWNT の担体としての特性を活かすには単独の SWNT にすることが大事であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、電極触媒をナノメートルレベルで設計して新規の電極触媒を開発し、それらの性質および触媒活性についての詳細な検討を行った。本研究で得られた知見は、電極触媒のナノ構造の構築の重要性を示した上、触媒設計において極めて重要な情報を与えた。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。