

学位論文題名

燃料電池用白金触媒の微細化と構造制御による
高活性化に関する研究(Improvement of Platinum Catalytic Activity for Fuel Cells by Reducing
Particles Size and Controlling Structure)

学位論文内容の要旨

エネルギー大量消費社会となった現代において、燃料電池は低公害であり、発電効率が高いことから、次世代エネルギー源として注目されている。その中で、低温作動型であり、メタノールを燃料として発電する直接メタノール形燃料電池 (DMFC) は、起動時間が早く、エネルギー密度が高いことから、携帯機器用電源や可搬型電源として実用化が進められている。しかしながら、DMFC では高価な白金 (Pt) が触媒として多量に使用されており、コスト低減の大きな障害となっている。Pt の使用量を削減するためには、Pt の単位質量あたりの触媒活性を向上させることが必要である。本論文では、DMFC に使われる Pt 触媒の高活性化を目的として、Pt 粒子の微細化と Pt の構造制御 (担体材料の変更、粒子表面組成の適正化) を検討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た。また、Pt 使用量を削減するためのアプローチである、Pt 粒子の微細化、担体材料の変更、ならびに粒子表面組成の適正化について述べ、本論文の目的を示した。

第 2 章では、Pt 粒子の微粒化による反応面積の増大を目的として、無電解めっきによる触媒合成時に、リン (P) 供給源である次亜リン酸 (H_3PO_2) を添加する手法を検討した。 H_3PO_2 の添加は Pt 粒子の微細化に有効であり、未添加の Pt 粒子径が 4.2 nm に対して、 $\text{H}_3\text{PO}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6=0.10, 0.25$ の添加量でそれぞれ、2.3、2.0 nm の Pt 粒子が得られることを明らかとした。走査型透過電子顕微鏡 (STEM-EDX)、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS) 分析結果より、添加した P は Pt 粒子の表面に酸化物状態で結合しており、これが合成時の Pt 粒子の成長を抑制することが推察された。また、P 添加により Pt 粒子が微細化された触媒は、従来よりも高い酸素還元活性を示し、Pt 触媒の高活性化に有効な手法であることが実証された。

第 3 章では、担体材料の変更によって空気極用 Pt 触媒の酸素還元活性を向上させることを目的とし、スパッタで成膜した薄膜モデル電極を用いてその効果を検証した。薄膜モデル電極は、アモルファスカーボン (a-C) 担体を用いた Pt/a-C (従来触媒のモデル電極) とセラミックス担体を用いた Pt / 酸化タングステン (WO_3)、Pt / 酸化チタン (TiO_2) (新規担体のモデル電極) の 3 種を用いて、特に Pt の格子ひずみに着目しながら検討を行った。作製した薄膜モデル電極の XRD 分析から、Pt 膜厚が 2 nm 以下の場合に、a-C 担体上ではバルク Pt 板に比べて明らかな Pt 格子定数の増大が確認されたが、 WO_3 、 TiO_2 担体上では認められなかった。また、a-C 担体上では Pt 膜厚が 2nm 以下の場合に酸素還元活性が低下したが、 WO_3 、 TiO_2 担体上では Pt 膜厚が 2nm 以下の場合にも高い活性を維持していた。更に、酸素還元活性は Pt 格子定数と相関があり、Pt の格子定数の増大にともない低下することが分かった。以上より、セラミックス材料は酸素還元活性を低下させない有望な担体であることが明らかとなった。

第4章では、第3章で得られた知見をもとに、酸素還元活性が高く、且つ、耐久性の高いPt触媒を得るために、セラミックスであるシリコンカーバイド (SiC) でカーボンブラック (C) を被覆したSiC/C担体の適用を試みた。SiC/Cは、カーボンブラックをポリカルボシラン (PCS) で被覆し、これを熱分解する方法で合成した。得られたSiC/CのXPS、STEM-EDX分析より、PCSはSiC化しており、SiCはカーボンブラックを均一に被覆していることが確認された。SiC/Cの電子抵抗はSiCの量とともに増加したが、コア材料であるCと同じオーダーであり、十分に触媒担体として使用できるレベルであった。SiC/Cを担体として用いたPt/SiC/C触媒は、Pt/C触媒に比べて高い酸素還元活性を示した。また、大気中での熱重量 (TG) 分析より、Pt/SiC/C触媒は耐酸化性も高いことが分かった。以上より、SiC/Cは燃料電池用空気極触媒の触媒活性と耐久性を向上させることができる有望な担体であることが明らかとなった。

第5章では、燃料極に使われる白金ルテニウム (PtRu) 粒子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、表面組成とメタノール酸化活性の関係を評価した。また、触媒形状による影響を確認するために、スパッタで成膜したPtRu膜も同様に評価し、粒子の結果と比較した。合成したPtRu粒子、PtRu膜は固溶合金を形成していたが、表面組成とバルク組成は必ずしも一致しなかった。メタノール酸化活性は、PtRu粒子、PtRu膜ともに表面組成に相関があり、最適値が存在した。しかしながら、その最適値は、PtRu粒子Ru組成が50 at パーセントで、PtRu膜では25 at パーセントであり、触媒の形状で異なることが明らかとなった。したがって、実触媒に用いられるPtRu粒子では、表面のRu組成を高めることでメタノール酸化活性が向上することが分かった。

以上より、本論文ではDMFC用Pt、PtRu触媒の高活性化を実現する手法を明らかにした。セラミックス担体の適用は、Ptをナノ粒子化した際の格子定数の増大を抑制でき、空気極用Pt触媒の酸素還元活性を向上させることができる。表面組成の適正化は燃料極用PtRu触媒のメタノール酸化活性を向上させることができる。また、これらのPt系触媒の構造制御による高活性化に加え、P添加による粒子の微細化技術は、上記の手法と同時に適用可能な手法であり、空気極、燃料極触媒、それぞれの活性を更に向上させるものである。本論文で示したPt、PtRu触媒の高活性化の手法は高価なPt使用量の削減を可能とするため、DMFCの本格普及への貢献が期待される。また、本論文で得られたPt系触媒の高活性化に対する知見は、将来に実現が望まれる非Pt触媒の研究にも応用可能と考えられる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	大貫	惣明
副査	特任教授	大塚	俊明
副査	教授	米澤	徹
副査	准教授	橋本	直幸

学位論文題名

燃料電池用白金触媒の微細化と構造制御による 高活性化に関する研究

(Improvement of Platinum Catalytic Activity for Fuel Cells by Reducing
Particles Size and Controlling Structure)

本研究は、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 用の Pt 触媒の高活性化を目的として、Pt 粒子の担体材料の変更と粒子表面組成の適正化によりその性能の向上を検討したものである。

本論文は 5 章で構成されている。

第 1 章は、諸言であり、燃料電池の概要と DMFC の位置づけを示すとともに、その普及の課題が高価な Pt 使用量の低減であることを述べている。また、そのためのアプローチとして Pt 粒子の微細化、担体材料の変更、粒子表面組成の適正化であることを述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章は、Pt 粒子の微粒化による反応面積の増加を目的として、無電解めっきによる触媒合成時に、次亜リン酸によりリン (P) を添加する手法を検討し、Pt 粒子の微細化に極めて有効であることを明らかにした。添加した P は Pt 粒子の表面に酸化物状態で結合し、合成時の粒子の成長を抑制すると考察した。また、この微細化触媒は高い酸素還元活性を示し、触媒の高活性化に有効なことを示した。

第 3 章は、担体材料を変更して空気極用 Pt 触媒の酸素還元活性の向上を目的とし、スパッタ薄膜モデル電極を用いてその効果を検証している。この薄膜モデル電極の XRD 分析から、Pt 膜厚が 2 nm 以下の場合に、a-C 担体上では Pt の格子定数の明らかな増大が確認されたが、WO₃、Ti 酸化物担体上ではそれが認められなかったことから、酸素還元活性は Pt の格子定数と相関があり、格子定数の増大にともない低下することを示した。この結果、セラミックスは酸素還元活性を低下させない有望な担体であることが明らかになっている。

第 4 章は、シリコンカーバイド (SiC) でカーボンブラック (C) を被覆した SiC/C の複合担体について、その触媒特性を示している。従来の材料に比べて高い酸素還元活性を示すこと、また、耐酸化性も高いことを示した。その結果、SiC/C は燃料電池用空気極触媒と

して活性と耐久性を向上させると結論している。

第5章は、燃料極に使われる白金ルテニウム (PtRu) 触媒のメタノール酸化活性の向上を目的として実施した表面組成の影響を論述している。PtRu の粒子と膜のメタノール酸化活性はともに表面組成に相関し、最適値が存在した。しかし、その最適値は粒子と膜ではやや異なるものの、表面の Ru 組成を高めることで酸化活性が向上することを示した。

これを要するに、著者は、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 用の Pt 触媒を対象とし、微量リンの添加、新しい担体材料と粒子表面組成の選択によりその性能を向上できることを示した。これらの結果は、希少資源である Pt の使用量を削減するとともに、燃料電池の本格的普及へ道を開くもので、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。