

称号及び氏名	博士（工学） 中嶋 直仁
学位授与の日付	2007年3月9日
論文名	「Preparation and Electrochemical Characterization of New Electrocatalysts for Fuel Cells（燃料電池用新規電極触媒の創製および電気化学的キャラクタリゼーション）」
論文審査委員	主査 井上 博史 副査 安保 正一 副査 辰巳砂 昌弘

論文要旨

近年、環境問題やエネルギー問題に対する意識の高まりとともに、太陽光や風力などのクリーンで再生可能なエネルギーを利用する発電システムが注目されている。燃料電池もこのような発電システムの一つであり、電気化学反応によって化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する高効率発電システムである。なかでも、水素を燃料に用いる固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）やメタノールを燃料に用いる直接型メタノール燃料電池（DMFC）は、100℃以下の比較的低い温度で発電し、理論エネルギー変換効率やエネルギー密度が高く、コンパクト化も可能なため、PEFCでは自動車用電源や家庭用コージェネレーション発電機、DMFCでは携帯電話やノートパソコン用ポータブル電源としての利用が期待されている。

電池の出力密度を高くするためには、電極触媒を用いて正極と負極の電気化学反応速度を速くし、過電圧を小さくする必要がある。PEFCでは、正極で起こる酸素還元反応の速度が負極で起こる水素酸化反応に比べて遅いため、正極の過電圧が大きい。これに対して、DMFCでは負極で起こるメタノール酸化反応も遅いため、両極ともに過電圧が大きい。現状のPEFCやDMFCにおける電極触媒としては、両極ともにPtやPt-Ru合金などの貴金属が用いられており、材料コストも高い。したがって、これら貴金属の使用量の低減は、PEFCやDMFCを実用化するための必須条件である。

本研究では、貴金属の使用量の低減と酸素還元反応やメタノール酸化反応に対する触媒活性ならびに耐久性の改善という課題を同時に解決する新規電極触媒の開発を目的として、Ni基体上に塩化白金酸カリウムの硫酸水溶液（以下、塩化白金酸水溶液と記す）を滴下することにより作製

したPt-Ni合金触媒と、塩化白金酸塩を担持させたWCまたはWO₃粉末をエタン/水素混合気体雰囲気下で熱処理することにより作製したPt/WCおよびPt/W/WO_x触媒を新たに創製し、それらの分光学的キャラクタリゼーションを行うとともに、酸素還元反応やメタノール酸化反応に対する触媒活性ならびに耐久性の評価を行った。本論文はそれらの結果をまとめたもので、5章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第2章では、Ni基体上に塩化白金酸水溶液を滴下することによりPt-Ni合金を創製し、この合金の分光学的キャラクタリゼーションを行うとともに、酸素還元反応およびメタノール酸化反応に対する電極触媒活性および耐久性を評価した。

Ni基体上に塩化白金酸水溶液を滴下するとPt-Ni合金が生成することをX線回折測定およびX線光電子分光分析より明らかにした。Pt-Ni合金中のNi含有率は、塩化白金酸水溶液の濃度やpHを高くするにつれて高くなることを見出した。また、塩化白金酸水溶液にNi²⁺を添加してもNi含有率は高くなることがわかった。さらに、Pt-Ni合金のPt 4fスペクトルは、Pt⁰に帰属されるピークが高結合エネルギー側にシフトすることを示し、これは隣接Ni原子の影響によりPtのフェルミレベルが下がったためであると示唆された。

酸素飽和した硫酸水溶液中、Pt-Ni合金を担持したNi電極（以下、Pt-Ni/Ni電極と記す）上での酸素還元反応を対流ボルタンメトリーにより測定・解析した結果、Pt電極の場合と同様に、Pt-Ni/Ni電極上でも酸素還元反応は4電子機構で進行し、律速段階もPt電極の場合と同じであることが明らかになった。また、Pt-Ni/Ni電極とPt電極とのTafel曲線の比較より、Pt-Ni/Ni電極の酸素還元反応に対する触媒活性はPt電極より高いことが明らかになった。さらに、合金中のNi含有率が増大するほど酸素還元反応に対する触媒活性も向上することを見出した。Pt-Ni/Ni電極において認められた高い触媒活性は、隣接Ni原子の影響によりPtのフェルミレベルが下がるために吸着酸素分子からPtへの電子供与が増大し、吸着酸素分子内のO-O結合が弱められたことに起因すると推察された。

メタノールを含む硫酸水溶液中、Pt-Ni/Ni電極上でのメタノール酸化反応をサイクリックボルタンメトリーにより測定・解析した結果、Pt電極より負電位側からメタノール酸化反応に基づく電流の流れ始めることがわかり、Pt-Ni/Ni電極がPt電極よりメタノール酸化反応に対する触媒活性の高いことが明らかになった。また、Pt-Ni/Ni電極を用いた場合、定電位電解時におけるメタノール酸化電流の低下もより効果的に抑制されることが明らかになった。このような触媒活性や耐久性の向上は、Ptのフェルミレベルが下がるため、メタノール酸化反応の中間体としてPtに強く吸着しているCOへのPtからの逆電子供与が減少したことに起因すると推察された。

第3章では、COがPt表面に強く吸着することを利用してPt-Ni合金の成長速度や析出形態を変えることによりPt使用量を低減させることを目的として、白金前駆体溶液を塩化白金酸水溶液からPt-カルボニル錯体を溶解させた水-アセトニトリル（1:1）混合溶液（以下、Pt-カルボニル錯体溶液と記す）に換えてNi基体上にPt-Ni合金を析出させ、この合金の分光学的キャラクタリゼーションを行うとともに、酸素還元反応に対する電極触媒活性を評価した。その結果、Pt-Ni合金の析出量が大幅に減少し、析出形態も異なることを見出した。また、Pt 4fスペクトルのPt⁰に帰属されるピークが高結合エネルギー側にシフトしたことから、Ptフェルミレベルの低下が示唆された。このPt-Ni/Ni電極上での酸素還元反応を対流ボルタンメトリーにより測定・解析した結果、酸素還

元反応は 4 電子機構で進行し、律速段階もPt電極の場合と同じであることが明らかになった。また、このPt-Ni/Ni電極上での酸素還元反応に対する触媒活性はPt電極の場合と同等であることが明らかになった。

第 4 章では、新たなメタノール酸化用低貴金属量電極触媒の開発を目的として、塩化白金酸カリウムを担持させたWCあるいはWO₃をエタン/水素混合気体中で熱処理することによりPt担持WC (Pt/WC) やPt担持W/WO_x (Pt/W/WO_x) 触媒を創製し、これらの分光学的キャラクタリゼーションを行うとともに、メタノール酸化反応に対する電極触媒活性および耐久性を評価した。

塩化白金酸カリウムを担持させたWCをエタン/水素(1:9)混合気体雰囲気下 1023 Kで熱処理することにより作製したPt/WCでは、PtとWCは合金化せず、Pt 4fスペクトルのPt⁰に帰属されるピークの高結合エネルギー側へのシフトが認められた。また、WC表面は一部酸化されていることも明らかになった。これに対して、塩化白金酸カリウムを担持させたWO₃をエタン/水素 (1:9) 混合気体雰囲気下 1023 Kで熱処理を行うことにより作製したPt/Wでも、PtとWは合金化せず、Pt4fスペクトルのPt⁰に帰属されるピークの高結合エネルギー側へのシフトが認められた。また、Wの表面は部分的にWO₃やWO₂に酸化されており、表面におけるタングステン酸化物(WO_x)の割合はPt担持量が多いほど高くなることが明らかになった。熱処理温度は、表面におけるWO_xの割合やPt 4fピークの高結合エネルギー側へのシフト幅に影響を及ぼすことがわかった。

メタノールを含む硫酸水溶液中、Pt/WCおよびPt/W/WO_x電極上でのメタノール酸化反応をサイクリックボルタンメトリーにより測定・解析した結果、いずれもPt電極より負電位側からメタノール酸化に基づく電流の流れ始めることがわかり、Pt電極よりメタノール酸化反応に対する触媒活性の高いことが明らかになった。また、Pt/WCおよびPt/W/WO_x電極を用いた場合、定電位電解時におけるメタノール酸化電流の低下もPt電極に比べて大幅に抑制されることが明らかになった。さらに、Pt/W/WO_x電極の方がPt/WC電極よりメタノール酸化反応に対する耐久性に優れていることがわかった。また、耐久性は、Pt/WC電極でもPt/W/WO_x電極でも、表面におけるWO_xの割合が高いほど向上することがわかり、PtとWO_xの二元機能効果により耐久性の向上していることが示唆された。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、固体高分子電解質型燃料電池や直接型メタノール燃料電池用電極触媒における貴金属使用量の低減と酸素還元反応やメタノール酸化反応に対する触媒活性ならびに耐久性の改善を目的として、低白金量の新規電極触媒作製法を開発するとともに、この方法で作製した触媒の上記反応に対する触媒活性ならびに耐久性に関する研究成果をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) 水素雰囲気下で熱処理を施したNi基体上にPtCl₆²⁻水溶液あるいは(PtCl₆²⁻+Ni²⁺)水溶液を滴下することによりPt-Ni合金が生成することを明らかにした。また、合金組成はNi²⁺濃度、

PtCl₆²⁻濃度、pHにより制御可能であることも明らかにした。

(2) Pt-Ni 合金電極上での酸素還元反応(ORR)は、Pt 電極の場合と同様に 4 電子反応機構で進行することを明らかにした。Pt-Ni 合金電極上での ORR に対する触媒活性は Pt 電極の場合より高くなり、Ni 含有率が増加するとともに高くなることを見出した。メタノール酸化反応(MOR)においても Pt-Ni 合金電極は Pt 電極より高い触媒活性を示し、耐久性に関しても Pt-Ni 合金電極の方が優れていることを明らかにした。

(3) 水素雰囲気下で熱処理を施したNi基体上にPt-カルボニル錯体を含む水-アセトニトリル混合溶液を滴下することによりPt-Ni合金が生成することを明らかにした。この合金の表面形態はPtCl₆²⁻水溶液から作製した場合とは異なっており、Pt析出量も減少していることが明らかになった。この合金電極上でのORRも 4 電子反応機構で進行し、触媒活性はPt電極より高くなることを明らかにした。

(4) エタン/水素混合気体雰囲気下でK₂PtCl₆を担持させたWCあるいはWO₃粉末を熱処理することによりPt担持WC(Pt/WC)やPt担持WO_x(Pt/W/WO_x)が生成することを明らかにした。Pt/WC電極とPt/W/WO_x電極のMORに対する触媒活性と耐久性は、いずれもPt電極より優れていることを見出し、触媒表面に存在するWO_xが耐久性の向上に大きく寄与していることを明らかにした。

以上の研究成果は、低白金量ながら高触媒活性かつ高耐久性を有する燃料電池用電極触媒を開発する上で有益な知見を与えるものであり、燃料電池の低コスト化に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。