

称号及び氏名 博士（工学） 西村 崇

学位授与の日付 平成 25 年 9 月 30 日

論文名 「Preparation of Pt-based Nanoparticles by Electrodeposition
Techniques and Their Applications to Catalysts for Fuel Cells
(電析法を用いた白金系ナノ粒子の作製および燃料電池用触媒
への応用)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 松岡 雅也

副査 近藤 和夫

論文要旨

燃料電池は、水素と酸素の化学反応により電気エネルギーを生み出し、その際に二酸化炭素を放出しないため、クリーンな発電デバイスとして注目されている。また、燃料電池と IT 技術とのマッチングや太陽光発電との組み合わせによるスマートエネルギーシステムへの活用も期待されており、近年、日本は元より世界各国で大規模な実証試験が行われ、本格的な普及への準備も整いつつある。

燃料電池は、電解質の種類によりしばしば分類される。中でも、軽量化が可能で、低温で作動するなどの特徴を持つ固体高分子形燃料電池が、家庭用・自動車用燃料電池として注目されている。しかし、固体高分子形燃料電池は、現状では非常に高価格であり、このことが普及の大きな妨げとなっている。特に、高価な白金を電極触媒として用いていることが高価格の大きな要因となっている。燃料電池を広く普及させるためには、電極触媒の低コスト化、すなわち白金使用量の低減が最重要課題である。

白金使用量を低減させるためにこれまで多くの研究が行われてきた。例えば、ナノ粒子化や高分散化により反応面積を大きくしたり、異種金属との合金化や形状制御により、白金使用量を低減しながら触媒活性を向上させる試みが種々行われ、多くの成果が得られている。しかしながら、これまでのナノ粒子触媒作製法にはいくつかの問題があった。例えば、(1) 触媒作製には原料としての白金塩以外に水素ガスあるいはその他の還元剤、安定化

剤のように多種類の試薬を必要とする、(2) 触媒作製には多くの作業工程を必要とする、(3) ナノ粒子生成反応の制御が難しいため、安定なナノ粒子を大量に合成することが難しい、などが挙げられる。

本論文では、低コストのナノ粒子触媒作製法として電析法に着目した。この手法では、現状の手法に比べて使用する試薬も少なく、一段階でナノ粒子触媒を作製することが可能である。また、金属析出反応は電気化学的に制御可能であり、触媒の大量生産も可能である。

本論文の目的は、電析技術を利用して白金使用量を大幅に低減した燃料電池用白金系ナノ粒子触媒を製造するための方法を確立することである。本論文では、これまでナノ粒子作製法として検討されたことのない二種類の電析技術、すなわちダブルポテンシャルステップ法 (DPSE) および定電流電解法を用いて、Pt 合金ナノ粒子触媒および立方体状 Pt ナノ粒子触媒を作製し、得られた触媒を燃料電池のカソード反応である酸素還元反応に適用した場合の触媒活性や耐久性について調べた。その結果、ダブルポテンシャルステップ法を用いて高活性な Pt 合金ナノ粒子触媒の作製に成功し、Pt 触媒に比べて Pt 使用量が 20~40 % 低減されることを明らかにした。また、定電流電解法により Pt 陽極から酸化溶解した数百 ppb の Pt^{2+} イオンを前駆体として用い、陰極において立方体状 Pt ナノ粒子が析出することを初めて明らかにした。

本論文は全 6 章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

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、DPSE を用いる Pt-Ni 合金ナノ粒子の作製ならびにその酸素還元活性について述べた。DPSE とは二種類の電位を連続的に電極に印加する方法のことで、第一段階の電位を Pt と Ni が共に電析する電位に、第二段階の電位を Ni のみが溶解する電位にそれぞれ設定することにより、最表面が Pt で覆われた Pt-Ni 合金ナノ粒子を作製することに成功した。また、Pt-Ni 合金ナノ粒子の粒径および合金組成は、印加電位や電析浴の組成などを変化させることにより制御可能であることを見出した。さらに、この Pt-Ni 合金ナノ粒子を酸素還元反応の電極触媒として用いたところ、Pt のみの場合に比べて高い触媒活性を示すことを明らかにした。

第 3 章では、DPSE を Pt-Co 合金ナノ粒子の作製に適用した結果について述べた。Pt-Co 合金ナノ粒子の場合も、Pt-Ni 合金ナノ粒子と同様に、最表面が Pt で覆われていることを明らかにした。また、得られた Pt-Co 合金ナノ粒子の酸素還元活性を調べ、Co の含有率が 4 % のとき最も高い活性を示すことを見出した。また、1000 サイクルの電位サイクル試験において、Pt-Co および Pt-Ni 合金ナノ粒子の酸化溶解に対する耐久性を調べたところ、Co 含有率が 4 % 以下の Pt-Co 合金ナノ粒子や Ni 含有率が 8 % 以下の Pt-Ni 合金ナノ粒子では、遷移金属の溶解がほとんど起こらないことも明らかにした。さらに、電位サイクル試験前後における Pt 実表面積の差は、Co 含有率が 2% の Pt-Co 合金ナノ粒子において最も小さく、10% 以下に抑えられることを見出した。

第4章では、定電流電解法を用いる立方体状 Pt ナノ粒子の作製法について述べた。酸性水溶液中、板状 Pt 陽極と板状 C 陰極の間に定電流を流したとき、陰極上に Pt ナノ粒子が析出することを見出し、さらに、析出した Pt ナノ粒子はカソードの電流密度が 100 mA cm^{-2} 、アノードの電流密度が 50 mA cm^{-2} のときに立方体構造をとることを明らかにした。また、このような構造制御 Pt ナノ粒子は、電解時に Pt 陽極でのアノード溶解により生成した数百 ppb の Pt^{2+} イオンが C 陰極まで拡散し、ゆっくりと析出することによって得られることを明らかにした。さらに、得られた立方体状ナノ粒子のギ酸の酸化活性を調べたところ、多結晶ナノ粒子に比べて高い触媒活性を示すことも明らかにした。

第5章では、定電流電解時のカソードおよびアノード電流密度を変化させて Pt ナノ粒子の析出速度と Pt^{2+} イオンの供給速度を制御したときに得られる Pt ナノ粒子の形状と成長メカニズムについて述べた。アノード電流密度とカソード電流密度が、それぞれ $25/75$ 、 $50/100$ 、 $75/110 \text{ mA cm}^{-2}$ のときにのみ立方体状ナノ粒子が得られることを明らかにした。また、白金塩を含む電析浴中でも、白金塩の濃度が $0.5 \mu\text{M}$ でカソード電流密度が 100 mA cm^{-2} 、アノード電流密度が 100 mA cm^{-2} のときにのみ、立方体状 Pt ナノ粒子が得られることを明らかにした。以上の結果から、立方体状ナノ粒子を形成するためには、Pt ナノ粒子の析出速度と C 陰極への Pt^{2+} イオンの供給速度のバランスが重要であることを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、DPSE および定電流電解法という2種類の電析技術を用いて、表面が Pt で覆われた Pt 合金ナノ粒子および立方体状 Pt ナノ粒子を作製し、それらの電気化学特性を明らかにした。さらに、各触媒の酸素還元活性に基づいて燃料電池用触媒として適用可能であることを明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、DPSE および定電流電解法という2種類の電析技術を用いて、表面が Pt で覆われた Pt 合金ナノ粒子および立方体状 Pt ナノ粒子を作製し、それらが固体高分子形燃料電池などの低白金量電極触媒として機能することを触媒活性や耐久性の点から明らかにしたものであり、以下の成果を得ている。

(1) DPSE を用いて最表面が Pt で覆われた Pt-Ni 合金ナノ粒子を作製することに成功した。また、Pt-Ni 合金ナノ粒子の粒径および合金組成は印加電位や電析浴の組成により制御可能であることや Pt-Ni 合金ナノ粒子触媒の酸素還元活性は Pt のみの場合より高いことを明らかにした。

(2) DPSE を用いて作製した Pt-Co 合金ナノ粒子も Pt-Ni 合金ナノ粒子のように最表面が Pt で覆われていることを明らかにした。Pt-Co 合金ナノ粒子触媒の酸素還元活性は、Co

の含有率が 4 % の場合に最も高くなることを見出した。また、1000 回の電位サイクル試験において、Co 含有率が 4 % 以下の場合や Ni 含有率が 8 % 以下の場合に Co や Ni 成分の溶解はほとんど起こらないことや試験前後での Pt 実表面積の差は Co 含有率が 2% の場合に最も小さく、10 % 以下に抑えられることを見出した。

(3) 酸性水溶液中、板状 Pt 陽極と板状 C 陰極の間に定電流を流したとき、陰極上に Pt ナノ粒子が析出することを見出し、カソード電流密度とアノード電流密度を制御することにより立方体状 Pt ナノ粒子を形成させることに成功した。この立方体状 Pt ナノ粒子触媒は、従来の多結晶 Pt ナノ粒子触媒よりも高いギ酸酸化活性を示すことも明らかにした。

(4) 立方体状 Pt ナノ粒子を形成させるためのアノード電流密度とカソード電流密度には複数の組み合わせがあることを見出し、Pt²⁺イオンの C 陰極での還元速度と C 陰極への拡散速度のバランスが立方体状 Pt ナノ粒子を形成するうえで重要であることを明らかにした。

以上の研究成果は、固体高分子形燃料電池などの低温作動燃料電池用の低白金量触媒を開発する上で有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的・産業的な発展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のに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、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。