

氏 名	宮 崎 晃 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2939 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Anode Catalysts Using Gold Nanoparticles for Polymer Electrolyte Fuel Cells (金超微粒子を用いた固体高分子形燃料電池アノード触媒に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 江 口 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体高分子形燃料電池燃料極の一酸化炭素 (CO) 被毒耐性を向上させることを目指し、金超微粒子を用いた新規アノード触媒を構築し、そのメタノール酸化特性およびCO酸化特性の基礎的研究成果をまとめたものであり、序論、本論5章から構成されている。

序論では、固体高分子形燃料電池アノード触媒のCO被毒について概説し、CO被毒の耐性向上に関する先行研究ならびに本研究で用いる金超微粒子の気相触媒活性メカニズムに関する研究経過をまとめるとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第一章では鉄酸化物上に担持した金超微粒子触媒のアルカリ水溶液中におけるメタノール酸化特性を調べている。金超微粒子を担持した鉄酸化物を共沈法により作製し、続いて白金を担持して燃料電池用アノード触媒として評価している。擬定常分極測定の結果、ホルムアルデヒド酸化の電流密度は変化しなかったのに対し、メタノールとギ酸の酸化において金超微粒子の添加により酸化電流の上昇が見られたことを示している。また、高速液体クロマトグラフィーを用いた溶存生成物の分析の結果、中間生成物としてギ酸アニオンのみが検出され、その量は白金のみの場合と比べて、金超微粒子を担持することにより低減されることを明らかにしている。これらの結果は金超微粒子添加によって、メタノールが二酸化炭素まで酸化される割合が増加したことを示しており、アルカリ水溶液中での金超微粒子担持触媒の優れた酸化活性を明らかにしたものである。

第二章では酸性水溶液中でも安定である酸化モリブデン-白金触媒上に金超微粒子を担持し、そのメタノール酸化特性について調べている。金錯体を真空中で蒸着させる気相グラフトイング法を用いて金超微粒子を担持することで金超微粒子担持触媒を作製し、得られた触媒には約4 nmの金超微粒子が担持されていることを透過型電子顕微鏡により観察している。擬定常分極測定の結果、可逆水素電極基準に対して450 mV以上の比較的高い電位では金超微粒子の添加にかかわらずほぼ同じ電極酸化活性を示したのに対し、450 mV以下の電位領域では金超微粒子の添加によりメタノール酸化電流密度が増加することを見出している。低い電位領域ではCO被毒の影響が顕著であり、この領域での電流密度の増加はCO被毒耐性の向上によるものであると示唆している。

第三章ではPt-Ru合金触媒に担持した金超微粒子のメタノールおよびCO酸化特性を調べている。炭素に担持したPt-Ru合金触媒 (Pt-Ru/C) が含CO水素の酸化に対して高い触媒活性を示すことが知られているが、メタノール酸化に対しては十分な活性が得られていないことを踏まえて、本章ではPt-Ru/Cに金超微粒子を担持した触媒 (Au/Pt-Ru/C) を作製し、メタノール酸化特性ならびにCO酸化特性について調べている。その結果、ナノサイズの金超微粒子を担持することにより450 mV以下の電位領域でメタノール酸化活性が向上し、高い電流密度が得られることを見出している。また、CO酸化触媒活性を評価するためにCOストリッピングボルタンメトリーを行った結果、Au/Pt-Ru/CではCO酸化ピークが負にシフトし、また、その形状も表面波に近い形となることを見出している。これにより、金超微粒子を添加することによりCO酸化

活性が向上することを明確に示している。

第四章ではPt-Sn合金触媒に担持した金超微粒子の触媒活性に対する担体効果について調べている。固体高分子形燃料電池のCO被毒耐性の高いアノード触媒として白金-スズ合金触媒(Pt-Sn/C)に金超微粒子を担持したAu/Pt-Sn/C触媒を作製している。この触媒も金超微粒子添加によって低電位でのメタノール酸化活性が向上することを示している。一方、炭素に白金を担持させた触媒(Pt/C)に金超微粒子を担持した金-白金二元系触媒(Au/Pt/C)は、金超微粒子の担持にかかわらず、測定したすべての電位において同じ電流密度を示すことを見出している。これまでの結果から、金超微粒子の触媒活性に対する担体効果として、金超微粒子は単独ではCO被毒耐性を向上させることはできず、白金以外の第二元素(酸化鉄、酸化モリブデン、ルテニウムやスズ等)がレドックス系として金超微粒子の触媒活性発現に必要であると結論づけている。

第五章では電場効果を用いた噴霧熱分解法を用いて金超微粒子触媒を作製し、このナノサイズ金超微粒子のメタノール酸化活性について調べている。金超微粒子の粒子径を変化させた触媒を作製し、金超微粒子の粒子径と金超微粒子触媒のメタノール酸化特性の関係を調べた結果、粒子径が小さくなるにつれてメタノール酸化活性が増加し、酸化電流が増加することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体高分子形燃料電池の電極触媒として金超微粒子を用いた新規なアノード触媒を構築し、アルカリ水溶液および酸性水溶液中におけるメタノール、一酸化炭素酸化触媒活性に関する研究をまとめたもので、序論および本論5章で構成されている。

第一章では、金超微粒子を担持した触媒のメタノール酸化活性を明らかにするため、擬定常分極測定および生成物分析を行っている。その結果、金超微粒子はメタノール酸化の中間生成物であるギ酸の生成を抑制し、メタノールの二酸化炭素までの完全酸化を促進することを見出している。

第二、三、四章では、各種酸化物と白金系合金触媒に金超微粒子を担持した三元系電極触媒を構築し、酸性水溶液中でのメタノール酸化活性および一酸化炭素酸化活性について調べている。その結果、一酸化炭素被毒の顕著な低電位において、金超微粒子がこの被毒を抑制してメタノール酸化活性を向上させることを示している。また、金超微粒子が単独では一酸化炭素耐性を発現することができず、白金以外の第二元素の存在がレドックス系として金超微粒子の触媒活性発現に必要であることを見出している。

第五章では、酸性水溶液中における金超微粒子触媒の粒径依存性を明らかにするため、噴霧熱分解法による粒径の異なる金超微粒子担持触媒を合成し、そのメタノール酸化活性について調べている。その結果、金超微粒子の粒子径が小さくなるにつれてメタノール酸化活性が向上することを見出している。

これらの研究結果は、固体高分子形燃料電池の実用化にとって不可欠であるアノード触媒の一酸化炭素被毒耐性の向上に貢献すると共に、新規な学術的知見を伴っている。よって本論文は博士(工学)の学位審査の請求に値するものと認める。また、平成20年2月12日、論文内容とそれに関した事項について試問を行った結果、合格と認めた。