

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電極触媒反応活性に与える白金マイクロ及びメソポーラス構造の影響に関する研究
Title(English)	Study on the effect of platinum micro- and mesoporous structures on the electrocatalytic reaction kinetics
著者(和文)	中原康太
Author(English)	Kota Nakahara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第352号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:荒井 創,稲木 信介,平山 雅章,山中 一郎,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第352号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	中原 康太	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	荒井 創		教授	鈴木 耕太	准教授
	審査員	稲木 信介		教授		
		平山 雅章		教授		
山中 一郎			教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、低炭素社会に貢献する、燃料電池や金属空気電池に代表されるエネルギーデバイスで使用される白金電極触媒において、そのマイクロ・メソポーラス（多孔質）構造が触媒反応活性に与える影響について、均一な孔径を有する白金触媒をモデル材料として用いて検討したもので、全5章から構成される。

第1章では、燃料電池における酸素還元やアルコール酸化といった重要な反応を取り上げ、その高い過電圧を低減するために、これまで行われてきた電極-電解質の界面制御やナノ化といった手法を概説し、高活性だが高価な白金触媒の量を低減するために高表面積の多孔質構造が多用されていること、一方ポアサイズを始めとする触媒の構造が制御されていないため、触媒構造が活性に与える影響が未解明であることを述べ、本研究では、均一なサイズをもつマイクロ・メソポーラス孔が規則的に配列した電極を作製し、孔径が活性に与える効果およびその機構解明を目的とすることを述べている。

第2章では、界面活性剤を鋳型に用いた電析法を用いる、1.3, 1.8, 3.0 nmの均一な直径をもつトンネルが規則的に配列した、モデル多孔質白金電極の作製方法、および電極触媒活性やその電子構造を解析する手法について述べている。また、ポア内の反応基質濃度を求める数値シミュレーション方法についても述べている。

第3章では、酸素還元反応を取り上げ、孔径が活性に与える影響を検討している。まずトンネル長を変えた実験から、長いトンネルほど電気化学的活性面積が広がって見かけの電流は増えるものの、物質輸送抵抗が増大して白金表面あたりの活性は低下することを明らかにし、孔径の比較には物質輸送の影響が少ないトンネル長の選択が重要であると述べている。次にトンネル長を数十 nmに限定した実験において、モデル多孔質電極が平板電極よりも比表面積あたりの活性が高く、3種の中で1.8 nm直径の多孔質電極がもっとも活性が高いことを示している。さらに光電子分光及びX線回折解析の結果から、孔径の減少とともに電極触媒に圧縮応力が働いて白金のdバンド中心が押し下げられ、活性向上に寄与するものの、小さすぎる孔径では反応物の吸着過程が遅くなるために、1.8 nm直径を頂点とする火山型プロファイルになったことを明らかにしている。また活性は酸性電解液の方がアルカリ性電解液よりも高いことから、多孔質電極における白金が、酸性で特に活性の高い凹んだステップサイトからなることを示している。さらにアルカリ性電解液において対イオンであるカチオンの効果を調べ、 K^+ および Cs^+ では前述の火山型プロファイルとなるが、 Li^+ および Na^+ では水和カチオンによる触媒活性界面における吸着エネルギー安定化のために、明確な孔径依存性が得られないことを示している。

第4章では、アルコール酸化活性に多孔質電極の孔径が与える影響を検討している。エタノールおよびエチレングリコールの酸化においては、モデル多孔質電極が平板電極よりも比表面積あたりの活性が高く、高表面積化も加えて多孔質化が活性向上に重要であること、また孔径が小さいと、反応種の吸着が妨げられて活性が低くなることを示している。一方、メタノール酸化においては、比表面積あたりの活性が多孔質電極よりも平板電極の方が高くなること、それが低くなったdバンド中心により律速段階の水素脱離が不利になったことに由来することを明らかにしている。また電極触媒としての耐久性については、アルコール酸化活性を阻害する生成物が速やかに酸化または脱離される多孔質電極が、平板電極よりも優れていることを示している。

第5章では前述の内容を総括し、酸素還元反応およびアルコール酸化反応において、特定の孔径を有する多孔質電極が高い活性を示し、またアルコール酸化においては多孔質化が耐久性向上の効果をもつことから、電極触媒の多孔質化は、表面積を増やすのみでなく、単位面積あたりの活性や耐久性の向上も期待できることを示し、酸素発生等の他の電極触媒反応への応用可能性があることを述べている。

これを要するに本論文は、均一な直径を有するマイクロ・メソポーラス孔が規則的に配列したモデル電極を作製して、多孔質構造を有する電極触媒活性における孔径の効果を調べ、ナノスケール孔径に配列した電極触媒に圧縮応力が働いて電子構造に影響を及ぼし、反応種や生成物の活性および吸着が変化する結果、酸素還元およびアルコール酸化における反応活性や耐久性に影響を及ぼすことを明らかにしたものであり、学術上の貢献が大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があると認められる。