

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22241023

研究課題名(和文)白金を含む多元金属ナノ粒子の内部構造と触媒活性の関係の研究

研究課題名(英文)Correlation between catalytic activities and internal atomic structure of bimetallic nanoparticles containing platinum

研究代表者

山本 孝夫 (Yamamoto, Takao)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00174798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,400,000円、(間接経費) 10,620,000円

研究成果の概要(和文)：PtにRu, Cu, Co, Ni, Sn等を添加した数nmのバイメタル粒子を、炭素もしくはセラミックス担体粒子上に析出安定化させるワンポットプロセスを開発した。複数種の金属イオンを溶解し担体粒子を懸濁した水溶液を加速器電子線で照射し、水の放射線分解で発生するラジカルで還元し担体上に捕捉する。数秒間で還元が進み、条件によればRedox電位差による逐次還元を待たずに合金相となる。コアシェル～合金に渡る構造を得た。卑な添加金属は酸化物を析出し、中間的な金属はPtとの合金と酸化物に不均化しより複雑な構造を産んだ。これらの構造の解析と触媒活性評価も併せ、相関を研究し本法による触媒の優位性を実証した。

研究成果の概要(英文)：We developed a new one-pot method for producing bimetallic nanoparticles containing Pt and M (Ru, Cu, Co, Ni, Sn etc.) of a few nm supported on ceramics or carbon particles. Aqueous solution containing ions of two metals and support particles was irradiated with an accelerated electron beam. Radicals generated from the water radiolysis reduce these ions to form metallic nanoparticles stabilized on the support. Since the reduction proceeds quickly, alloy nanoparticles may be produced overcoming the redox potential gap between the two elements. The bimetallic structure varied from core-shell to alloy. Base metal precipitates as oxide, but less base metal formed both of alloy and oxide, giving more complex structures. We examined structures and evaluated catalytic activities of the samples to demonstrate their advantages as the catalysis.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：触媒 放射線 ナノ粒子 白金 遷移金属 バイメタル

## 様式 C-19

### 1. 研究開始当初の背景

環境に優しい電源として自動車等への燃料電池の実用化が望まれるが、電極触媒のコスト削減が大きな課題であり Pt 使用量の大幅な削減が必要である。ナノ粒子化して比表面積を高めるだけでなく、Pt に低廉元素を添加して活性向上に有利な原子配置構造を作る可能性が指摘された。しかし直径が数 nm の極微細な粒子内部の原子構造と触媒活性の相関の十分な基盤知識も、低コストな量産技術も確立していなかった。我々は約十年前に $\gamma$ 線や電子線の照射による担持型の貴金属ナノ粒子の合成法を開発し、三年前にはバイメタル系触媒に研究を展開し、さらに商用電子線照射設備による量産性の可能性を指摘していた。

### 2. 研究の目的

- (1) 電子線照射法で、高活性のバイメタル触媒の合成と量産性を検証する。
- (2) 同法で得る触媒のバイメタル構造の解析と特徴ある構造を探索する。
- (3) 同法で得る触媒活性を測定し従来材と比較し、バイメタル構造との相関を調べる。

### 3. 研究の方法

- (1) 材料合成のための照射は、医療器具の滅菌処理用に主に稼働している商用の 4.8MeV 電子線加速器(日本電子照射サービス(株)の協力)に加えて、 $^{60}\text{Co}$ 線源(阪大産研、阪府大の施設)を利用した。様々な Pt を含む二元系において、原料となる金属イオンを溶解した水溶液に担体となる炭素もしくはセラミックス粉末を懸濁させ、還元助剤としてのアルコールや pH 制御剤、錯化剤などを添加し、必要に応じて Ar ガス脱気を行って容器を閉栓し、室温で照射した(電子では数秒)。二種金属の原料仕込の組成、担体/金属比、溶液濃度、脱気の有無、pH などの条件を変化させて試料合成実験を行った。照射後は、ろ過・水洗・乾燥により粉末試料を得た。還元雰囲気での熱処理を加えその効果も検証した。
- (2) 得られた試料は、化学組成(ICP法)、結晶構造(XRD法)、粒子形態/サイズ(TEM法)などの基本的な材料評価を行った。加えて、X線吸収微細構造解析(XAFS)と収差補正電顕による詳細なバイメタル構造解析を行った。
- (3) 二つの触媒を主対象として研究を展開した。ひとつは固体高分子型燃料電池(PEFC)の電極触媒である。この活性の評価のためには電気化学的測定を実施した。調製された試料粉末と電解質の Nafion 等と組み合わせて半電池に相当するセル(回転電極セルも含む)に仕上げ、Linear Sweep Voltammetry (LSV)や

Cyclic Voltammetry (CV)等の測定技術により、陽極での酸化反応と陰極での酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)の活性を測定した。もう一方は燃料電池に供給する粗製水素に含まれる不純物 CO を選択的に酸化して除去する選択酸化( )触媒(Preferential Oxidation, PROX)である。この活性の評価には、試料粉末を充填した流動床に CO と O<sub>2</sub> を所定量含む H<sub>2</sub> を流して加熱し、反応後に放出されるガス中の O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 濃度をガスクロで測定した。これから転換率(酸化除去される CO の率)と選択率(H<sub>2</sub> と CO の総酸化に対する CO 酸化の率)を評価した。また、触媒表面への CO 吸着挙動を FTIR 拡散反射スペクトルや昇温脱離法により評価した。これらの活性は市販触媒材料を用いた場合との比較を含めて評価した。

### 4. 研究成果

直接メタノール型燃料電池(DMFC)の陽極用途の PtRu/C 系触媒の本法での合成に取り組んだ。錯化剤(DL 酒石酸)の添加により、コアシェル構造を生成し易いこの系でも合金ナノ粒子が得られ、メタノール酸化活性が市販触媒より大きく改善された<sup>1, 8, 20, 22, 26, 27</sup>。この試料を水素還元雰囲気中で熱処理すると若干の粒成長があるものの、活性はより向上した<sup>1</sup>。さらにこれに Au を添加することで、電位サイクル後の活性劣化が著しく改善し、電顕観察による粒子成長や形状変化に Au 添加が効果的で触媒耐久性向上に効果があることを見出した<sup>20, 26, 1</sup>。量産性については、大型の照射容器を利用し照射設備の稼働条件を勘案すれば、PtRu/C の乾燥触媒を一日 1 kg 生産する収率を確認した。

直接ギ酸型燃料電池(DFAFC)の陽極用途として Pt 系ではないが AuPd/C 系触媒の合成に取り組み、良く合金化され活性が改善された試料を得ている<sup>16, 24, 1</sup>。また、直接エタノール型(DEFEC)の陽極用途の PtSn/C 系触媒を合成したところ、この系では合金化は起こらず Pt-SnO<sub>2</sub> 系の複合構造となるが、Pt 単独よりも活性は向上することが判った<sup>21</sup>。

PtCu 系のバイメタルを Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CeO<sub>2</sub> の担体に固定した触媒を本法で調製したところ、PROX の転換率と選択率が共に高い温度が百度°C 弱の触媒が得られ、その構造と触媒反応が追求された<sup>4, 6, 7, 9, 11, 12, 18, 21, 23, 25, 28</sup>。その結果この優れた特性の源は、Cu が PtCu 合金と CuO に不均化しナノスケールで相互密接した組織を持ち、CuO は O<sub>2</sub> を吸着し CO を吸着している合金粒子表面への輸送媒体となっていること、と判明した。また、Pt による CO の

吸着強度も Cu との合金化で適度に調整されることが示唆されている。これらは、特に H<sub>2</sub> が過多で O<sub>2</sub> が最小限の PROX 使用条件では望ましいナノ組織となっている。

このように酸化物と合金に不均化し相互に密接したナノ組織をワンポットで簡単に得られることは、本法の際だった特徴であり、これが触媒機能の向上に反映された事実も含めて新たな発見である。この生成プロセスは次のような材料化学的背景を持っていると考えられる。照射還元を引き続く反応には複数の並行・逐次的なパスが有るが数秒だけ進行しクエンチされ、その非平衡性を反映した相と組織が現れたと考えられる。還元の遅い他の手法では熱力学的に安定な酸化物か合金のどちらかの化学形に Cu は収束するはずである。この推論は今後さらに探求すべき課題であるが、本計画の枠内で得られた幾つかの実験事実を背景にして、次のような初歩的な考察が可能である。

まず Pt に添加した金属によってどんな相が出現したかを整理してみる。Au は仕込組成の全率に渡り合金化し、Ru はコアシェル化し易いが錯化剤の添加で合金化した。一方、Co, Ni, Sn は有意に合金化せず、酸化物となるかイオンとして溶液に残る。Cu は先述の如く合金と酸化物に不均化した。仕込比が低いと Cu の全てが合金化するが、この比がある値を超えると酸化物が出現する。次に、金属の属性によって区分を試みる。明らかに卑金属 (Sn, Ni, Co) は金属に還元されず、貴金属 (Au) は合金化が容易であった。Ru は貴ではあるが Pt との Redox 電位差が効いて逐次還元によるコアシェル化の傾向が出た。しかし Ru よりも卑な Cu がコアシェル化せずに合金化した (部分的だが) のは、単金属での結晶形が Pt と同じ FCC であり (Ru は HCP) 合金状態図でも全率固溶し (Pt-Ru 系では二相分離) 合金相がより安定だからと考察される。つまり、照射により発生する強い還元種 (水和電子) による還元と競合する反応として、Pt イオンとの Redox 交換反応や溶存酸素による酸化反応があり、Pt との合金化により安定化する酸化に逆らう反応がある。これらが平衡に達する前にクエンチされた結果、観察されるような相と組織が固定化されると考えられる。バイメタル系のそれぞれの Redox 電位、両者の差異、合金相中での両元素の相互作用、溶存酸素濃度、などが出現相への影響因子であることが伺われる。

## 5. 主な発表論文等 (全て査読論文)

[雑誌論文] (計 28 件)/n は組織外の共著者数

### 1] Improvement of Methanol Oxidation Catalytic

*Activities of Radiochemically Synthesized PtRu/C Nanoparticles by Post Annealing Process*; Seino, S.; /3/; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A., Mater. Res. Soc. Symp.Proc., **1641** (2014).  
Doi:10.1557/opl.201.308

2] *Structure control of Pt-SnO<sub>2</sub> catalyst for DEFC synthesized by electron beam irradiation method*; /1/; Seino S.; /1/; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A., Mater. Res. Soc. Symp.Proc., **1641** (2014).  
Doi:10.1557/opl.201.307

3] *Catalytic activities of sonochemically prepared Au-core/Pd-shell structured bimetallic nanoparticles immobilized on TiO<sub>2</sub> and its dependence on Pd-shell thickness*; Mizukoshi, Y.; /2/; Yamamoto, T. A.; /2/, J. Experim. NanoSci., Doi:10.1080/17458080.2013.824617

4] *Effect of phosphinate and copper additions on the structure of Pt and Pt-Cu nanoparticles in a radiation-induced reduction method*; /1/; Seino S.; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A., J. Nanopart. Res. **16** (2014) art no. 2275.  
Doi:10.1007/s11051-014-2275-8

5] *Effect of decrease in the size of Pt nanoparticles using sodium phosphinate on electrochemically active surface area*; /1/; Seino S.; Kageyama S.; /1/; Nakagawa T.; /1/; Yamamoto, T. A., J. Nanopart. Res. **16** (2014) art no. 2237. Doi:10.1007/s11051-013-2237-6

6] *Active metal-oxide interfaces in supported Pt-Cu/CeO<sub>2</sub> and mechanically mixed Pt-Cu+CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by an electron beam irradiation method for selective CO oxidation*; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; Yamamoto, T. A., Catal. Lett. **143** (2013) 1182–1187. Doi:10.1007/s10562-013-1051-1

7] *Structure of bicomponent metal-oxide composites synthesized by electron beam irradiation method*; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Ueno, K.; Nitani, H.; Yamamoto, T. A., J. Alloys & Comp. **577** (2013) 125–130.  
Doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.135

8] *Radiolytic synthesis of carbon-supported PtRu nanoparticles using high-energy electron beam: effect of pH control on the PtRu mixing state and the methanol oxidation activity*; /2/ Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; /1/; Yamamoto, T. A., J. Nanoparticle Res. **15** (2013) art no. 1597.  
Doi:10.1007/s11051-013-1597-2

9] *CuO role in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt-Cu bimetallic nanoparticles synthesized by radiation-induced reduction as catalysts for preferential CO oxidation*; Moriya, T.; /1/; Seino, S.; /1/; Nakagawa, T.; Nitani, H.; Yamamoto, T. A., J. Nanoparticle Res. **15** (2013) art. no.1451.  
Doi:10.1007/s11051-013-1451-6

10] *Preparation of carbon-supported PtCo nanoparticle catalysts for the oxygen reduction*

- reaction in polymer electrolyte fuel cells by an electron-beam irradiation reduction method; /2/; Seino S.; Nakagawa T.; /2/; Nitani H.; /1/; Yamamoto, T. A., *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 5047-5054. Doi:10.1007/s10853-013-7292-y
- 11]** Effect of CeO<sub>2</sub> support properties on structure of Pt-Cu nanoparticles synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; Yamamoto, T. A., *Chem. Engin. J.* **223** (2013) 347-355. Doi:10.1016/j.cej.2013.02.116
- 12]** Comparison of structure and catalytic performance of Pt-Co and Pt-Cu bimetallic catalysts supported in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; Yamamoto, T. A., *Int'l J. Hydr. Ener.* **38** (2013) 4456-4465. Doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.159
- 13]** Pt/TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles synthesized by electron beam irradiation for preferential CO oxidation; /5/; Seino, S.; Nakagawa, T.; Ichikawa, S.; Yamamoto, T. A., *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1347-1351. Doi:10.1016/j.materresbull.2012.11.028
- 14]** Fabrication of visible-light-responsive titanium dioxide layer on titanium using anodic oxidization in nitric acid; /3/; Mizukoshi, Y.; /1/; *Appl. Surf. Sci.* **270** (2013) 513-518. Doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.071
- 15]** Structure and catalytic performance of Pt-Cu bimetallic catalysts synthesized by radiation-induced reduction method in aqueous phase – Influence of support material and sulfate ion in the precursor –; Kugai, J.; /1/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; /1/; Yamamoto, T. A., *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 5742-5751. Doi:10.1021/jp311600y
- 16]** Carbon-supported AuPd bimetallic nanoparticles synthesized by high-energy electron beam irradiation for direct formic acid fuel cell; /3/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; Yamamoto, T. A., *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 2142-2150. Doi:10.1007/s10853-012-6989-7
- 17]** Synthesis of Au nanorods by using gamma-ray irradiation; /4/; Hori, F., *Jap. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 11PH01. Doi:10.1143/JJAP.51.11PH01
- 18]** Effect of support for Pt-Cu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; Mizukoshi, Y.; Yamamoto, T. A., *Appl. Catal. B: Environ.* **126** (2012) 306-314. Doi:10.1016/j.apcatb.2012.07.028
- 19]** Radiation induced synthesis of PtCu/C nanoparticles using high-energy electron beam; Kageyama, S.; Tamon, N.; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Yamamoto, T. A., *Mater. Lett.* **82** (2012) 33-35. Doi:10.1016/j.matlet.2012.05.038
- 20]** Enhanced electrochemical stability of PtRuAu/C catalyst synthesized by radiolytic process; Kageyama, S.; Murakami, A.; Ichikawa, S.; Seino, S.; Nakagawa, T.; /3/; Yamamoto, T. A., *J. Mater. Res.* **27** (2012) 1037-1045. Doi:10.1557/jmr.2012.65
- 21]** CeO<sub>2</sub>-supported Pt-Cu alloy nanoparticles synthesized by radiolytic process for highly selective CO oxidation; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; /1/; Yamamoto, T. A., *Int'l J. Hydr. Ener.* **37** (2012) 4787-4797. Doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.070
- 22]** Formation of PtRu alloy nanoparticle catalyst by radiolytic process assisted by addition of DL-tartaric acid and its enhanced methanol oxidation activity; /1/; Seino, S.; Nakagawa, T.; Nitani, H.; /2/; Yamamoto, T. A., *J. Nanoparticle Res.* **13** (2011) 5275-5287. Doi:10.1007/s11051-011-0513-x
- 23]** γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt-Cu nanoparticles synthesized by radiolytic process for catalytic CO preferential oxidation; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Nitani, H.; /1/; Yamamoto, T. A., *Appl. Catal. A: Gen.* **406** (2011) 43-50. Doi:10.1016/j.apcata.2011.08.006
- 24]** Radiation induced synthesis of Au-Pd nanoparticles of random alloy structure supported on carbon particles using the high energy electron beam; /3/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Yamamoto, T. A., *Mater. Lett.* **65** (2011) 2165-2167. Doi:10.1016/j.matlet.2011.04.023
- 25]** Enhanced CO oxidation catalysis of Pt<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.9</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized by radiolytic process; Yamamoto, T. A.; /1/; Seino, S.; Nakagawa, T., *Mater. Res. Soc. Symp.Proc.* **1311** (2011) gg04-09. Doi:10.1557/opl.2011.308
- 26]** Improved electrochemical durability of PtRuAu/C catalyst synthesized by radiolytic process; /2/; Seino, S.; Nakagawa, T.; /1/; Yamamoto, T. A., *Mater. Res. Soc. Symp.Proc.* **1311** (2011) gg06-05. Doi:10.1557/opl.2011.159
- 27]** Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process; Yamamoto, T. A.; /1/; Seino, S.; Nitani, H.; Nakagawa, T.; /3/; *Appl. Catal. A: Gen.* **396** (2011) 68-75. Doi:10.1016/j.apcata.2011.01.037
- 28]** Bimetallic nanoparticles of PtM (M= Au, Cu, Ni) supported on iron oxide: Radiolytic synthesis and CO oxidation catalysis; Yamamoto, T. A.; Nakagawa, T.; Seino, S.; Nitani, H., *Appl. Catal. A: Gen.* **387** (2010) 195-202. Doi:10.1016/j.apcata.2010.08.020

[学会発表] (計 60 件)

- 29] ナノ学会大会 2014.05.22-24 京大宇治、電子線還元法を用いたカーボン担持 Pt-SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の構造制御、岡崎倫久
- 30] 同、電子線還元法による PtRh/C 触媒の合成と評価、松浦祥之
- 31] 触媒討論会 2014.03.26-27 豊橋市、電子線還元法を用いた DEFC 用カーボン担持 Pt-SnO<sub>2</sub> 触媒の構造制御、岡崎倫久
- 32] 日本金属学会春期講演大会 2014.03.21-23 東工大、金めっきへの電子照射法の適用の試み、山本孝夫
- 33] 新電極触媒シンポジウム 2013.11.11-12 軽井沢、電子線還元法を用いた直接エタノール型燃料電池用 PtSnO<sub>2</sub>/C 触媒の合成、岡崎倫久
- 34] Mater. Res. Soc. Fall Mtg., 2013.12.01-06, Boston, USA, Preparation of Carbon Supported Pt-SnO<sub>2</sub> Using Electron Beam Irradiation Method for Ethanol Oxidation; Okazaki, T.
- 35] *Ibid*, Improvement of Methanol Oxidation Catalytic Activities of Radiochemically Synthesized PtRu/C Nanoparticles by Post Annealing Process; Seino, S.
- 36] 表面技術協会大会 2013.09.24-25 福岡工大、電子線照射還元法を利用した触媒フリーAu無電解めっき技術の研究開発、大久保雄司
- 37] 触媒討論会 2013.9.18-20 秋田大、電子線還元法で合成した Pt-Cu 粒子の構造と CO 酸化および酸素還元特性、久貝潤一郎
- 38] 日本金属学会秋期講演大会 2013.09.17-19 金沢大、PtRu/C ナノ粒子触媒の熱処理による構造制御と活性への影響、清野智史
- 39] ナノ学会大会 2013.06.06-08 東工大、電子線還元法で合成した炭素担持 PtCu ナノ粒子の熱処理による触媒活性の向上と構造の変化、久保田千尋
- 40] 同、電子線還元法で合成した PtRu/C ナノ粒子触媒の熱処理による構造への影響、清野智史
- 41] 同、電子線照射還元法を利用した新規めっき技術の開発、大久保雄司
- 42] 触媒討論会 2013.03.25-26 関西大、電子線還元法により合成した Pt-Cu 二元系触媒の CO 酸化活性点とその構造、久貝潤一郎
- 43] 日本金属学会秋季大会 2012.09.17-19 愛媛大、多元系・多相系の担持型ナノ粒子の放射線合成と触媒応用 (基調講演)、山本孝夫
- 44] 触媒討論会 2012.09.24-26 九大、直接エタノール型燃料電池アノード極用 Pt/SnO<sub>2</sub> 触媒の合成と評価、岡崎倫久
- 45] 同、電子線還元法を用いた担持 Pt-Cu ナノ

粒子合成 - アニオン配位子が粒子構造に及ぼす影響 -、久貝潤一郎

- 46] 同、CO 選択酸化 (PROX) 反応に用いる PtCu/CuO/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の PtCu 合金と CuO の役割、守屋利春
- 47] XAFS 討論会 2012.09.10-12 白兔会館、電子線還元法で合成した PtSnO<sub>2</sub>/C 触媒の XAFS 解析、景山悟
- 48] ナノ学会大会 2012.06.14-16 阪大豊中、電子線照射還元法により合成した PtRu/C ナノ粒子の微細化～ホスフィン酸ナトリウムの添加と pH 調整の効果～、大久保雄司
- 49] 同、PtCu および PtCo ナノ粒子触媒の選択 CO 酸化特性、久貝潤一郎
- 50] 同、Au 添加による PtRu ナノ粒子触媒の高耐久化、景山悟
- 51] 日本金属学会春季大会 2012.03.28-30 横浜国大常盤台、加速器電子線を利用した放射線還元法によるナノ粒子材料合成技術の開発、清野智史
- 52] 触媒討論会 2012.03.28-29 東工大、電子線照射還元法により調製したセリア担持 Pt-Cu 二元系触媒の組成・構造と選択 CO 酸化性能との相関、久貝潤一郎
- 53] 日本化学会春季大会 2012.03.25-28 慶應大、電子線照射還元法による高担持 PtRu/C ナノ粒子触媒の合成、大久保雄司
- 54] PF シンポジウム 2012.03.15-16 筑波、電子線還元法により合成した PtSn/C の構造と触媒活性、景山悟
- 55] 材料物性工学談話会 2012.01.16 阪大中之島、放射線照射還元法による金ナノロッドの合成とその特性、岡本晃彦
- 56] 大阪府立大学産学官共同研究会 2011.12.28 阪府大、放射線照射還元法による Au-Pd ナノ微粒子の構造制御、堀史説
- 57] 日本金属学会秋季大会 2011.11.07-09 沖縄、放射線合成した Pt-Cu ナノ粒子触媒の構造と CO 酸化活性、守屋利春
- 58] 同、放射線合成した Au 添加 PtRu/C 触媒のメタノール酸化活性と耐久性向上、山本孝夫
- 59] 同、金・パラジウム二元金属ナノ粒子のコア・シェル構造に対する触媒活性の依存性、水越克彰
- 60] 同、照射励起反応場を用いた金ナノロッドの合成、岡本晃彦
- 61] 励起ナノプロセス研究会 2011.11.01-02 堺市、γ線照射励起反応場における金ナノロッドの創成と構造評価、岡本晃彦
- 62] 電池討論会 2011.10.17-20 タワーホール船堀、放射線還元法による二元系ナノ粒子触媒の合

成とORR活性評価、濱口幸宏

63]日本物理学会秋季大会2011.09.21-24富山大、 $\gamma$ 線照射還元を用いて作製した金ナノロッドの構造と特性、岡本晃彦

64]触媒討論会2011.09.20-22北見工大、電子線照射還元法におけるPtRu 二元系ナノ粒子触媒の構造制御、大久保雄司

65]同、電子線照射還元法により調製したPt-Cu 二元系触媒のCO選択酸化特性、久貝潤一郎

66]日本原子力学会 2011年秋の大会2011.09.19-22、北九州市、放射線還元法における二元系ナノ粒子生成過程の研究、清野智史

67]XAFS討論会2011.09.09-11岡崎市、電子線還元法により合成したPtRu触媒の局所構造と触媒活性、景山悟

68]同、PFにおける高速DSP/MCAを用いた多素子SSD計測システムの開発、仁谷浩明

69]ナノ学会大会2011.06.02-04北大、 $\gamma$ 線励起反応場を用いた金ナノロッドの合成、岡本晃彦

70]20th MRS-Japan Acad. Symp.2010.12.20-22 Yokohama, Synthesis of Au-Pd Core-Shell Nanoparticles under  $\gamma$ -ray Irradiation Field, Yamamoto, M.

71]Pacifichem 2010 Cong. 2010.12.15-20 Honolulu, USA, Preparation of bimetallic nanocatalysts with high activities by electron beam irradiation reduction methods, Nakagawa, T.

72]Ibid, Sonochemically designed internal structure of Au/Pd bimetallic nanoparticles and the promotional effect on photocatalysis, Mizukoshi, Y.

73]Mater.Res.Soc Fall Mtg. 2010.11.29-12.3 Boston, Enhanced CO Oxidation Catalysis of  $Pt_{0.1}Cu_{0.9}/Fe_2O_3$  Synthesized by Radiolytic Process, Yamamoto, T. A.

74]Ibid, Improved Electrochemical Durability of PtRuAu/C Catalyst Synthesized by Radiolytic Process, Kageyama, S.

75]日本化学会西日本大会2010.11.06-7熊本大学、Au-Pd二元合金ナノ粒子の触媒機能、水越克彰

76]同、超音波還元法による磁気回収および再利用可能な貴金属・磁性体複合ナノ触媒の調製、出端大樹

77]日本ソノケミストリー学会2010.10.21-22、東工大横浜、超音波/逆沈殿法による超常磁性酸化鉄ナノ粒子の調製、水越克彰

78]日本金属学会秋季大会 2010.09.25-27 北大、PtCu/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元複合ナノ粒子の放射線合成とCO酸化触媒、山本孝夫

79]同、超音波・放射線照射場で創成した金属

ナノ複合粒子とその特性、堀史説

80]同、照射条件の異なる超音波照射によるAu-Pdコアシェル微粒子の合成、田口昇

81]同、 $\gamma$ 線照射還元法によるAu-Pd二元系ナノ微粒子の構造制御、山本正明

82]日本物理学会秋季大会2010.09.23-26大阪府立大学、 $\gamma$ 線照射還元により生成したAu-Pd二元系ナノ微粒子の構造評価、岡本晃彦

83]触媒討論会 2010.09.15-18 山梨大、PtCu 二元系触媒の放射線合成とCO酸化触媒活性、山本孝夫

84]同、PtRuAu/C 触媒のメタノール酸化活性と耐久性、景山悟

85]日本原子力学会秋の大会 2010.09.15-17 北大、放射線還元法で合成した二元系金属ナノ粒子触媒の構造と活性、清野智史

86]XAFS 討論会 2010.09.04-06 立命館大、電子線還元法により合成したPdAu 触媒のXAFS解析、多門徳人

87]同、電子線還元法により合成したPtRu 触媒の局所構造と触媒活性、景山悟

88]ナノ学会大会 2010.05.13-15 岡崎市、 $\gamma$ 線照射還元によるAu-Pd コアシェルナノ微粒子の合成、山本正明

89]同、PtRu 触媒の微細構造に与えるDL-酒石酸の添加効果、景山悟

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

山本 孝夫 (Yamamoto Takao)、  
大阪大学・工学研究科・教授、  
研究者番号：00174798

### (2)研究分担者

中川 貴 (Nakagawa Takashi)、  
大阪大学・工学研究科・准教授、  
研究者番号：70273589

清野 智史 (Seino Satoshi)、  
大阪大学・工学研究科・准教授、  
研究者番号：90432517

堀 史説 (Hori Fuminobu)、  
大阪府立大学・工学研究科・准教授、  
研究者番号：20554603

水越 克彰 (Mizukoshi Yoshiteru)、  
東北大学・金属材料研究所・准教授、  
研究者番号：60342523

秋田 知樹 (Akita Tomoki)、  
(独)産業技術総合研究所・研究員、  
研究者番号：80356344

仁谷 浩明 (Nitani Hiroaki)、  
高エネルギー加速器研究機構・助教、  
研究者番号：20554603