



Title	Fabrication and Characterization of Pt and CeOx Nanowire Interface for Improvement of Methanol Electro-oxidation Activity and Oxygen Reduction Reaction Activity on Pt [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	CHAUHAN, Shipra
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第11506号
Issue Date	2014-06-30
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/56711">http://hdl.handle.net/2115/56711</a>
Rights(URL)	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Shipra_Chauhan_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学) 氏名 Shipra Chauhan

審査担当者	主査 教授	村越 敬
	副査 客員教授	魚崎浩平 (物質・材料研究機構)
	副査 教授	佐田和己
	副査 教授	安住和久
	副査 客員教授	森 利之 (物質・材料研究機構)

### 学位論文題名

Fabrication and Characterization of Pt and CeO<sub>x</sub> Nanowire Interface for  
Improvement of Methanol Electro-oxidation Activity and Oxygen Reduction Reaction Activity on Pt  
(白金のメタノール酸化活性及び酸素還元反応活性の改善に資する白金-セリアナノワイヤ界面の作製と評価)

現在の燃料電池分野では、白金の使用量の低下と同時に、白金電極性能の向上が求められている。そのために、これまで、セリア(CeO<sub>x</sub>)助触媒機能が検討されてきたが、セリア助触媒が白金電極表面との間につくる界面は大変わずかなものであったため、セリア助触媒の機能が見出され、白金カソード性能の向上が確認されてきたものの、社会が求める白金の使用量の低下と、白金電極性能の向上を両立する道を切り拓くことはできない状況にあった。

本論文は、白金使用量を大幅に低下させながらも、従来の白金電極の性能をこえる白金電極作成を行うために、白金とセリアの界面を、従来よりも格段に増やし、あわせて、セリア助触媒機能を一層高めるために、これまでにない白金セリア界面構造の作成と、新たな助触媒機能発現の可能性を見出すことを目的とした。

3章では、結晶性のよいセリアナノワイヤの合成を行い、その表面を、白金セリア界面作成のための反応場として利用することで、白金粒子の周囲に多量の白金セリア界面を作製した。また同じく3章では、結晶性のよいセリアナノワイヤの合成を、再現性よく行うために、従来明らかにされてこなかった、セリアナノワイヤ合成経路を明らかにするとともに、その作成条件の整理を行ったうえで、白金セリアナノワイヤ界面が形成されていく過程を観察し、その特徴をまとめた。

4章では、作成した電極上の白金量を、既報の1/5に減らした電極を作製し、メタノールの電気化学的酸化反応活性の検討を行った。その際、セリアナノワイヤ上に担持した白金周囲に形成された特徴的な界面欠陥構造が、白金表面上におけるメタノール酸化反応活性を向上させる助触媒機能を発揮すると考え、その効果を検討した。その結果、既報の中でも、高い電極触媒活性を示す白金ルテニウム電極の性能に近い活性を得ることを明らかにし、その電極触媒活性と、白金粒子周囲に形成された白金セリアナノワイヤ界面の助触媒としての役割を、界面の欠陥構造の特徴との関連をもとに考察し、その考察結果をまとめた。

5章では、4章でまとめた界面の欠陥構造の特徴が、白金電極性能を促進するという考えを利用し、その機能を白金カソード反応活性向上に応用する取組を行った。その際、4章までの白金セリアナノワイヤ界面の欠陥構造の解析に加え、より詳細な解析を行うなかで、これまで報告のあったショットキー形酸素欠陥構造ではなく、セリア格子内の酸素が、準格子間位置にわずかに移動することで生まれるフレンケル形酸素欠陥構造が主たる界面欠陥構造の特徴であることを、分析透過電子顕微鏡などを用いた解析から明らかにし、そのうえで従来報告のある白金量を1/5に低下させた電極を作製し、白金上の酸素還元活性を評価した。従来のショットキー形酸素欠陥構造からなる白金セリア界面をもつ白金電極上では、白金担持量を、本論文に示す担持量まで低下させた場合、

助触媒効果が確認できるレベル以下になるのに対し、本論文においては、白金上の酸素還元活性の向上を明瞭に確認した。

また、既報にあるターフェル線には、白金セリア界面の少なさから、白金セリア界面のみからの影響が観察できていなかったのに対し、本論文では、多量に作製したセリアナノワイヤ界面の影響が、はじめて、ターフェル線の傾きに特異的な影響を与えることを明らかにした。そこで、白金セリアナノワイヤ界面の生成が、白金電極表面の電極活性を向上させる効果を議論するうえで、電極内の酸化物表面の電気化学がもたらす影響を区別する必要性から、キネティックカレントデンシティの電位依存性を詳細に解析し、低白金量でありながら、セリアナノワイヤと白金の間に形成された界面の欠陥構造の特徴が、白金表面の酸素還元活性向上を可能にした理由を考察し、その内容をまとめた。

6章では、4章及び5章において想定した、白金セリアナノワイヤ界面欠陥構造の特徴を、欠陥構造シミュレーションを行うことで、より明確なものとした。

以上の結果をもとに7章では、省白金電極設計に有用な、新たな白金セリア界面欠陥構造の特徴と、その界面欠陥構造の特徴が電極性能向上に役立つとする、新たな考えをまとめた。

以上のように、本論文では、セリアナノワイヤ表面を反応場として白金セリア界面を多量に作成し、その界面構造の特徴を生かした助触媒効果が、少ない白金量からなる電極の性能向上を可能にすることを明らかにした。

これを要するに、著者は、これまで燃料電池分野において難しいとされてきた、白金の使用量の低下と白金電極性能の向上を両立するうえで求められる、電極材料界面の設計指針に関する有用な知見を得たものであり、燃料電池材料科学及びその研究成果の社会への還元に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。