



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Governing Factor for Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrocatalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	垣内, 孝宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11886号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58686
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Takahiro_Kaito_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 垣内 孝宏

審査担当者 主 査 教 授 朝倉 清高
副 査 教 授 古坂 道弘
副 査 准教授 高草木 達
副 査 教 授 八木 一三 (大学院地球環境科学研究院)
副 査 教 授 渡辺 精一

学位論文題名

Study on Governing Factor for Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrocatalyst for Polymer
Electrolyte Fuel Cells

(固体高分子型燃料電池用電極触媒の酸素還元活性の支配因子に関する研究)

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は運転中に温室効果ガスを排出しない為、将来の自動車用動力源として期待されている。しかし、燃料電池自動車 (FCEV) が普及するためにはまだ解決すべき問題が残されている。例えば、燃料電池 (FC) スタックの出力密度が小さいこと、FC システム全体としての効率が低いこと、実際の幅広い運転条件および環境下での耐久性に課題があること、そして最後に、FC システム全体としてのコストがまだ内燃機関に比べ高価であること等である。このうち、コスト以外に関しては解決の見込みがあるため、最も大きな課題はコスト削減である。FC システムコストを大幅に削減する為には FC システム全体の約 25 パーセントを占める白金 (Pt) の使用量を減らさなければならない。そのためには、酸素還元反応 (ORR) における Pt の質量比活性を向上させなければならないが、活性支配因子は明確にはなっていない。

本研究では、粒子の形状、内部構造や添加元素種およびその濃度の異なる複数の Pt 合金触媒の試作を行い、それらの電気化学的特性、ORR 活性を取得し、X 線吸収微細構造 (XAFS) で得られた電子状態及び構造情報に加えてその他測定手法で得られた各種情報と ORR 活性の比較から活性支配因子を明らかにすることを試みたのでその結果について報告する。

第 1 章の導入では、コスト削減のために研究が進められてきている Pt 合金型電極触媒に関する研究をレビューし、各 Pt 合金型電極触媒種の種類とその ORR 活性および提案されている幾つかの活性向上要因について述べ、本研究で取り上げた Pt 合金型電極触媒の位置づけおよび研究目的を明らかにしている。

第 2 章では電気化学的ポテンシャルを制御した in situ 状態で Pt、金 (Au) の LIII 吸収端、K 吸収端の両方の XAFS スペクトルを取得するために開発した電気化学セルについて述べている。Pt、Au の K 吸収端の測定が可能なセルを新たに開発した理由は、コアシェル触媒として最も典型的な Pt シェル、Au コアのカーボン担持コアシェル型電極触媒 (Pt/Au/C) の Extended XAFS (EXAFS) 構造解析を実施するためである。一般に EXAFS 解析を行う Pt、Au の LIII 吸収端においては、Pt と Au の吸収端のエネルギー差が 400eV と小さいため、解析すべき EXAFS 振動が重なってしまい、解析に十分なエネルギー幅で振動を取得できないが、K 吸収端であればエネルギー差が 2400eV 程度あり十分な範囲で確保できる。ただし、K 吸収端では X 線の透過力が強いので解析に足るスベ

クトルを得るには L 吸収端の実験に比べ 10 倍以上の Pt 原子を光路に設置する必要があり、それを実現しつつ、電気化学ポテンシャルを精度よく制御するため、L 吸収端実験に必要な量の電極触媒を塗布したカーボン板を X 線の光路に多数並べるという構造を考案し、電位を精度よく制御しつつ EXAFS 解析するに足るスペクトルを取得できるようにしたことを報告している。

第 3 章では Pt/Au/C コアシェル型電極触媒の XAFS 解析について述べている。第 2 章で開発したセルを用いて得られた Pt/Au/C の Pt、Au の K 吸収端の XAFS スペクトルを解析した。Pt と Au が混在する系における EXAFS 解析の課題は、Pt と Au の原子番号が近いこと、解析に用いる FEFF の後方散乱振幅と位相シフトがほぼ同じ値となり、例えば Pt から見て仮に Au と Pt がほぼ同じ距離に存在する場合はその区別が困難な点である。しかし、Pt と Au はバルクの原子間距離で 0.01 nm 程度の差があるため、EXAFS 振動に位相差を発生させるには十分である。そこで、本研究では、まず構造既知の Pt と Au のランダム合金フォイルを用いて原子間距離の違いから Pt と Au を区別することが可能であることを確認した上で、Pt/Au/C の構造解析を行った。結果、Pt/Au/C がコアシェル構造を取っていることを確認し、かつ、Au コア上の Pt シェルの Pt-Pt 距離が Au コア上に 1 層から 2 層で形成されているにもかかわらずコアの Au 原子間距離よりも短くなっていることに加え、比較対象としたカーボン担持 Pt 電極触媒 (Pt/C) の Pt-Pt 距離よりも短くなっていることを明らかにしている。

第 4 章では、数種類の 3d 遷移金属原子を Pt 粒子に添加した合金粒子の試作方法および試作した電極触媒の ORR 活性評価結果に加え、XAFS 解析を含む各種の測定解析結果を用いて得られた電子状態、構造情報と ORR 活性との相関関係から見出された活性支配因子について述べる。添加元素としては活性向上に有望な 3d 遷移金属である Co、Cu、Ni を選択した。通常の粒子形状の合金として Co、Cu との合金電極触媒である PtCo/C、PtCu/C を熱処理条件、触媒調整条件を変更して試作した。また、特徴ある構造の電極触媒としては、Pt と Ni の合金でできたシェルのみからなる中空構造の PtNi/C を試作し活性を評価した。これらの電極触媒の内、Pt と Co の原子数比が 2 であつた熱処理を施した Pt₂Co/C は Pt/C に比べ面積比活性で 10 倍、質量比活性で 5 倍の ORR 活性を示した。そして、試作したこれら全ての電極触媒に XAFS 解析を行った。XANES の結果からは、Pt 5d vacancy と面積比活性の間には明確な相関を見出すことはできなかった。一方、EXAFS 構造解析の結果からは、Pt-Pt 距離と面積比活性の間に強い相関があり、短いほど高活性になることを明らかにしている。

第 5 章の結論では本論文から得られた知見を説明するとともに、本研究全体を通じた結論を述べる。そして今後の展望として、理論計算により今後検討すべき事項について述べている。

以上要するに 筆者は、博士課程において様々な合金ナノ微粒子燃料電池カソード触媒の構造とその活性との関係を XAFS 法を用いて系統的に調べ、Pt-Pt 結合距離と活性の間にある関係を見いだした。また、これまで困難だった PtAu ナノ粒子の XAFS に対して、新たな手法を提案し実現した。この成果は燃料電池触媒の開発に新たな指導原理を与え、今後の高効率化の可能性を示したものであり、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるとみとめる。