HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of a Structurally-controlled Pt Shell-Pd Core Catalyst by Hydrogen Sacrificial Protection Method and Its Application for Polymer Electrolyte Fuel Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	松本, 克公
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14692号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83136
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	MATSUMOTO_Katsumasa_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　　松本　克公

学 位 論 文 題 名

Construction of a Structurally-controlled Pt Shell-Pd Core Catalyst by Hydrogen Sacrificial Protection Method and Its Application for Polymer Electrolyte Fuel Cells
（犠牲水素法による構造制御 Pt シェル-Pd コア触媒の構築および
固体高分子形燃料電池への適用）

近年、CO_2 排出に代表される地球環境問題において、エネルギー変換デバイスへの期待が高まっており、水素と酸素の反応で水のみを排出し発電するクリーンな燃料電池が注目されている。固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料電池自動車、家庭用発電機用途で実用化されている。しかし、燃料電池の高出力化に向け、高活性な触媒が必要とされている。カソード側の酸素還元反応(ORR)は、Pt 触媒上での酸素の解離吸着と電荷移動により水生成が進行する電気化学反応($O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$)で、ORR の反応速度を高められる触媒表面制御が重要である。Pt コアシェル触媒は、コアとなるナノ粒子上に数原子層の Pt 原子が析出した多元素からなるナノ粒子で、最表面の Pt 原子の電子状態が変化し ORR 活性が向上する効果がある。Pt コアシェル触媒の合成法は、従来、アンダーポテンシャルデポジション法に代表される電析法により研究され、Pt を 1 原子層 Pd(111)に析出させた Pt/Pd(111)は、Pt(111)を超える ORR 活性を示すと報告された。さらに、Pd ナノ粒子に対して Pt 原子層を析出させた Pt シェル Pd コア触媒(Pt/Pd/C)について、その触媒活性向上が報告された。しかし、Pt 析出量の定量化や、精密な Pt 原子層の制御(厚み制御)は達成できておらず、燃料電池性能も実用化には不十分だった。

本博士論文では、ナノ粒子の組成制御が容易な犠牲水素法により、従来の Pt コアシェル触媒の課題である Pt 原子層の制御性を克服し、さらに、触媒を高活性化することを目的とした。犠牲水素法は、Pd コロイドナノ粒子に水素を吸着、この水素を還元剤として作用させ、Pd 上に選択的に Pt を析出させコアシェルナノ粒子を得る手法である。従来、そのナノ粒子の表面構造である Pt 原子層(シェル層)の制御は、ナノ粒子の表面積が大きいため、完全に Pt 原子層で被覆することは不可能であった。本研究では、犠牲水素法により調製した Pt/Pd コアシェル触媒の Pt 原子層の制御を可能にし、触媒の新たな高活性化指針を構築した。

第 1 章では、燃料電池、PEFC の社会的重要性と原理、Pt コアシェル触媒を含む新触媒設計に関する従来知見、および解析装置の測定原理を本研究の目的とともにまとめ、緒言とした。

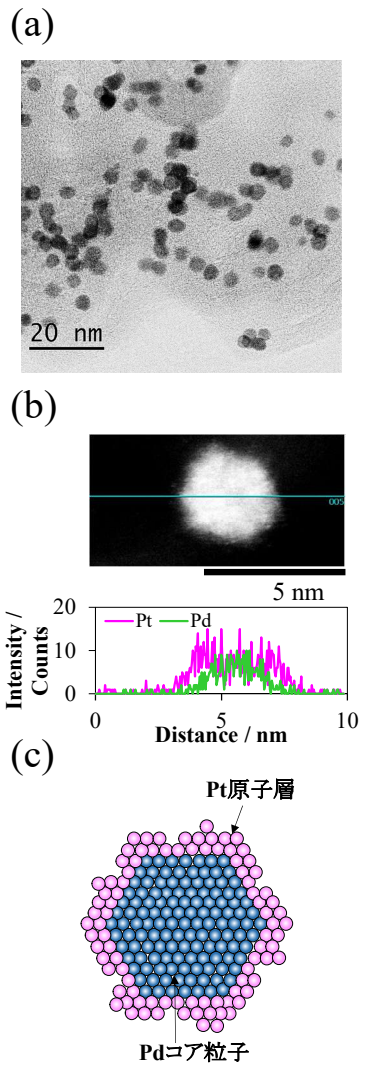
第 2 章では、Pt 原子層の高活性化効果を検討するため、犠牲水素法で平板(Pd 多結晶)への Pt 原子層の制御を試みた。電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)により Pt 析出量を精密に制御した、数原子層(1 ML、2 ML)の Pt/Pd 多結晶電極を作製した。Pt 前駆体濃度を変化させることで、Pt 析出量を調整し、Pt 原子層厚みの精密化を試みた。Pt 前駆体濃度と Pt 析出速度を調べることで、Pt 析出機構の物質輸送は、Fick の拡散方程式に合致し、Pt 原子層の厚み制御には、Pt の供給速度が律速過程であると推定した。析出した Pt 原子層の構造を角度

分解 X 線光電子分光法(AR-XPS)、透過電子顕微鏡(TEM-EDX)で解析した結果、1 ML、2 ML の Pt 原子層の析出に成功した。犠牲水素法で作製した 2ML の Pt 原子層は、従来の電析法のそれに対し、AR-XPS で算出された Pt 厚みが大きく、嵩高い構造と推定した。また、XPS の Pt 4f のピークが、低結合エネルギー側へシフトし、電子状態が変化したことが示唆された。これは、下地の Pd 多結晶および Pt 原子層からの電子供与が生じたためと考察した。電気化学特性を Tafel plot により解析すると、2 ML の Pt/Pd 多結晶電極は、1 ML のそれに対し、高い ORR 特性(交換電流密度)を示すことを明らかにした。さらに、従来の電析法で作製した Pt/Pd 多結晶電極の ORR 特性も上回った。加えて、サイクリックボルタンメトリーより、Pt 原子層の酸化物の還元ピークの電気量が低減し、酸化物が形成し難いことがわかった。以上より、ORR の高活性化効果は、Pt 原子層の嵩高さに起因し、最表層の Pt 原子の配位数が低下し、Pt 原子層の酸化物形成がしにくい電子状態になったためと推定した。

第 3 章では、ナノ粒子上への Pt 原子層の制御を検討し、第 2 章にて Pt 原子層を 1 ML、2 ML に厚み制御した条件をナノ粒子へ拡張した。犠牲水素法により炭素担体に Pt/Pd コアシェルナノ粒子を担持した触媒(Pt/Pd/C)を調製した。Pt 前駆体の供給速度を制御するため、自動前駆体滴下装置を導入して、Pt 析出量を調整し、1 ML、2 ML、3 ML の Pt/Pd/C の作製に成功した。透過電子顕微鏡(TEM-EDX)および表面増強赤外分光(SEIRAS)測定から、≧2 ML の Pt 原子層で、ナノ粒子が Pt で完全被覆されていることが分かった(図)。一方、1 ML の条件では、Pd が部分的に露出していることが明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章の 1 ML、2 ML、3 ML の Pt/Pd/C の燃料電池動作を検証した。その結果、2 ML の Pt 原子層の Pt/Pd/C は、最高の電圧(0.75 V ＠200 mA/cm^2)を示した。また、Pt/Pd/C は、比較材である Pt/C の 2 倍以上、電析法によって調製された Pt/Pd/C より優れた面積比活性を示した。この活性化効果は、第 2 章で考察した電子状態変化の影響と考えている。

また、Pt/Pd/C のさらなる触媒の高活性化を検討した。ナノ粒子の合成時に残留するコロイド保護剤(ポリビニルピロリドン：PVP)の除去を目的に Pt/Pd/C を熱処理すると、PVP が除去されるのと同時に、ナノ粒子の粒成長(凝集)が生じ、Pt 原子層の一部で Pd が混合することを明らかにした。熱処理した Pt/Pd/C は、高い電池性能(0.79 V＠200 mA/cm^2)を示すことが分かった。この効果は、第 2 章で提案した高活性化メカニズムに加え、PVP の除去による活性な Pt 原子の増加、および、Pd の部分混合(Pt-Pd)による影響と考察した。Pt-Pd 複合原子層は、Pt 原子に近接した Pd 原子が最表層に存在しているため、さらに Pt 原子への OH 吸着が抑制(酸化されやすい Pd 原子へ優先的に OH 吸着)されるため、高活性化したと考察した。



図(a)2 ML Pt/Pd/C の TEM 像、(b) ナノ粒子 1 個の TEM-EDS 線分析、(c) コアシェル構造模式図.

第 5 章では、第 2 章、第 3 章、第 4 章の知見を総括し、犠牲水素法により調製した Pt/Pd コアシェル触媒の Pt 原子層の構造制御を可能にし、燃料電池用触媒としての Pt 原子層の新たな ORR 高活性化指針を提案した。本知見は、燃料電池に代表されるエネルギー変換材料に適用可能な技術であり、工業的に有用なナノ粒子設計技術の発展にも寄与する可能性がある。