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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　松本　克公

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	向井 紳
審査担当者	副査	客員教授	岡本 章玄
	副査	客員教授	増田 卓也
	副査	客員教授	野口 秀典

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。なかでも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であった。

本論文では、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ている。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。本論文では、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ている。

本論文は全 5 章で構成されている。

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を総括し本研究の目的を述べている。

第 2 章では、犠牲水素法による平板 (Pd 多結晶) への Pt 原子層の構築を行っている。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ている。Pt 前駆体濃度を変化させることで、Pt 析出量を調整し、Pt

原子層厚みの制御を行っており、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、Pt の供給速度が律速過程であることを明らかにしている。また、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、犠牲水素法で作製した 2 ML 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、嵩高い構造であることが分かった。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、電子状態の変化したことが示唆され、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ている。さらに電気化学特性を Tafel plot による解析から、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ている。この結果は、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 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察している。

第 3 章では、第 2 章で得られた Pt 原子層 1 ML、2 ML に厚み制御した条件をもとにナノ粒子へ拡張し、ナノ粒子上への Pt 原子層の制御を行っている。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自動前駆体滴下装置により Pt 析出量を調整し、1 ML、2 ML、3 ML の Pt/Pd/C の作製に成功している。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、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 章で得られた Pt 原子層 1 ML、2 ML、3 ML の Pt/Pd/C を用い、燃料電池に組み込み性能を評価している。Pt 原子層 2 ML の Pt/Pd/C は、最高の出力電圧 (0.75 V @ 200 mA/cm^2) を示した。また、今回得られた 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した 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 章で提案した電子状態変化の影響によるものと考察している。また、Pt/Pd/C のさらなる高活性化の検討も行っている。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 を熱処理することで、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ている。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、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、高活性化したと考察している。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括している。本研究は、犠牲水素法により調製した Pt/Pd コアシェル触媒の Pt 原子層の構造制御を可能としたものであり、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ている。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。関連論文は 1 編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。