HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	XAFS studies on the well-defined fuel cell model catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	DONG, Kaiyue
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16043号
Issue Date	2024-06-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92730
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	DONG_Kaiyue_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 (工学)　　氏名　DONG Kaiyue

審査担当者　主　査　教　授　加美山 隆
副　査　教　授　柴山 環樹
副　査　教　授　高草木 達　(触媒科学研究所)
副　査　名誉教授　朝倉 清高

学位論文題名

XAFS studies on the well-defined fuel cell model catalysts
(燃料電池モデル触媒の XAFS 研究)

化石燃料の枯渇と気候変動問題を解決し、再生可能エネルギーを利用した炭素循環社会の実現を達成するには、燃料電池技術の開発が有望な解決策である。燃料電池のカソード側で起こる酸素還元反応 (ORR) は、全反応の律速段階とされ、多孔性炭素に担持された Pt および PtM(M = Pd、Au など) 合金ナノ粒子 (NPs) 触媒によって加速される。燃料電池の活性と耐久性を向上させ、さらに燃料電池の開発に貢献するためには、Pt(PtM) ナノ粒子の電子および構造とその活性の関係を調査することが非常に重要である。しかし、これらの Pt(PtM) ナノ粒子は多孔質炭素担体に担持されているため、正確な構造を特定し、活性との関係を議論することは難しい。代替手段として、単結晶などの平坦基板をもちいて、表面科学的手法を適用し原子スケールで詳細な構造を明らかにする方法がある。実際の反応プロセスについて正確な知見を得るには、動作条件下での in-situ 測定が必要である。X 線吸収微細構造 (XAFS) は、Pt(PtM) NPs の電子状態および幾何構造を in-situ 条件で評価できる表面科学的手法である。しかし、表面積の小さい平坦基板のモデルシステムに適用しようとすると、感度不足を改善したり、共存する溶液から散乱を除くことのできる新しい XAFS 技術の展開が必要であった。そこで、本論文では、3 つの新しい XAFS 技術を開発した。湾曲結晶ラウエ分析器 (BCLA) あるいは高エネルギー分解能蛍光検出背面入射 X 線吸収微細構造 (BCLA /HERFD+BI-XAFS)、BCLA 補強偏光依存全反射蛍光 XAFS(BCLA + PTRF-XAFS) および in-situ 電気化学 PTRF-XAFS(EC-PTRF-XAFS) 法である。これらの新しい XAFS 手法を Pt ベースとした燃料電池触媒モデルに適用し、必要な新しい概念を見出した。

第 1 章では、背景紹介と目的について述べている。

第 2 章では、実験方法と解析の詳細を述べている。Pt および PtM(M = Au,Pd) 合金モデル触媒の調製方法ならびに in-situ 電気化学表面 XAFS 手法の開発およびその実験手法や解析法ならびにその他関連する表面科学手法について説明がなされている。

第 3 章では、平坦な表面を持つ炭素材料である高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上に担持した Pt NPs(〜10^{15} Pt 原子 cm^{-2}) のモデル触媒構造の研究について述べている。ORR 反応に対応する in-situ 条件下での構造研究のために BCLA/HERFD+BI-XAFS 方法を開発し、HOPG 上の Pt NPs に適用して、Pt NPs の構造とその表面吸着種を明らかにした。

第 4 章では、金単結晶上に担持した Pt を調べるため in-situ EC-BCLA+PTRF-XAFS 測定装置の開発について述べている。蛍光 XAFS を妨害する大きな弾性散乱を除くため、BCLA を利用し、高

感度に金単結晶上の Pt の XAFS の測定に成功した。しかし、表面上に溶液が存在する時には、溶液の散乱 X 線により、Au バルクが励起され、Pt の蛍光 X 線と同じエネルギーをもつ非弾性散乱 X 線が発生するため、バックグラウンドの低減を十分にすることができなかった。今後検討する必要がある。

第 5 章では、開発された in-situ PTRF-XAFS 技術を使用して、in-situ 条件下での自発吸着した Pt 種の形成過程を調べた。$[PtCl_6]^{-}_{2}$ 溶液を Au(111) 表面と接触させると 0.2ML(mono layer) 程度の $[PtCl_4]^{-}_{2}$ が吸着することを見いだした。Feff8 理論シミュレーションで、表面に対して平行な平面構造をもつ $[PtCl_4]^{-}_{2}$ が形成されることを見出した。

第 6 章では、Au(111) に担持した Pt sub-ML(0.3ML) に in-situ EC-PTRF-XAFS 法を適用し、Pt 1 原子状構造を確認した。さらに、その結合距離が Au(111) 単結晶と同じく 2.88 Å であることを見いだした。すなわち、1 原子 Pt 薄膜が歪んでいることを示した。

第 7 章では、論文の結論を述べている。3 つの XAFS 方法を開発し、ORR の in-situ 条件下での Pt および PtM 合金モデル触媒に適用した。今後この手法を広く適用することで、Pt 触媒と ORR 触媒活性との関係を知ることができ ORR 触媒の設計に必要な指針を提供できると期待される。

以上要するに、Dong Kaiyue 氏は、新しい in-situ XAFS 法を開発し、電極触媒モデル系に適用して、その構造について新たな知見を得た。これらの成果により Dong Kaiyue 氏は X 線分光学ならびに電気化学および触媒化学に対して重要な貢献を行った。したがって、博士 (工学) の十分な資格があるものと判断した。