



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Enhancement of the activity and durability of platinum alloy nanowire electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	庄, 宇
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16031号
Issue Date	2024-06-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92753
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ZHUANG_Yu_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 庄 宇

審査委員 主査 教 授 八木 一三
副査 教 授 高草木 達
副査 准教授 七分 勇勝
副査 准教授 加藤 優

学 位 論 文 題 名

Enhancement of the activity and durability of platinum alloy nanowire electrocatalysts
for oxygen reduction and evolution reactions
(白金合金ナノワイヤー触媒における酸素還元および酸素発生反応に対する
活性と耐久性の向上)

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、アノードで水素分子を酸化して電子とプロトンを取りだし、外部回路を経由した電子と電解質膜を経由したプロトンがそれぞれカソードにおいて酸素分子を水に還元することで電気エネルギーを得る。カソードにおける酸素還元反応(ORR)は遅く、触媒として多量の白金を必要とする上、貴な電位における酸化雰囲気曝露のため、触媒劣化が激しい。そのため、触媒内の白金使用量を低減しつつ、より活性で、耐久性の高い触媒の開発が望まれている。その対策として、合金化とナノ構造制御が理論・実験両方で長く研究されてきた。これまで、含白金合金単結晶を用いた研究に基づきPt₃Ni合金やPt₃Co合金などが有望視されてきた他、PtNiナノフレームやPtナノワイヤーなどナノ構造を制御した触媒が開発され、その高活性を実証してきた。しかし、PtNiナノワイヤー(NW)を先行研究で開発した際、160℃で調製したPtNiNWにおけるNi含有量は5at%程度であり、室温下での電位サイクル耐久性試験後には殆ど失われてしまった。ただし、試験後のPtNWは分枝状構造を形成し、市販触媒よりも高活性であった。

そこで、本研究ではPtNiNW調製時のNi含有量を向上するため、合成時の温度を変化させ、組成の異なるPtNiNWが得られる可能性を探る他、三元合金化によるさらなる活性向上を図り、PtNiCoNWを合成することに取り組んだ。さらに、ORRの逆反応である酸素発生反応(OER)の触媒としてPtNiIrNWの合成および担体探索にも取り組んだ。

PtNiNWの合成では、各金属の前駆体と界面活性剤、還元剤を加え、異なる温度160℃、220℃、280℃での加熱を行った後、回収したNWをカーボンブラックに担持することで得た(それぞれNW_{433K/C}、NW_{493K/C}、NW_{553K/C}と呼称)。加熱温度の上昇とともに、直径2 nmを有するPtNiNWの平均長が31, 56, 78 nmと長くなり、Ni含有量も6, 14, 16%と向上することが各種分析からわかった。さらに走査型透過電子顕微鏡(STEM)測定において、NW_{433K/C}で数多く観察されたPtNiNWと共存するナノ粒子(NP)の数が次第に減少し、NW_{553K/C}では殆ど観察されなかった。初期のORR活性はNW_{493K/C}≒NW_{553K/C}>NW_{433K/C}の順であり、80℃での過酷な電位サイクル耐久性試験後でも、NW_{493K/C}の性能は保持されたのに比べて、他の触

媒では明確な劣化が観測された。耐久性試験後のSTEM観察では、NW_{493K}/Cでのみ直径2～4 nm、長さ方向に5 nm程度のビーズ形状ナノ粒子が連結・分枝したbeads-on-NW形状の触媒が観察された。これは中心部のPtNWの周りをビーズ状にPtNi合金が覆い、さらに最表面をPtシェルが囲んだ特殊なナノ構造である。一方、NW_{433K}/Cでは数多く存在していたNPが消失し、凹凸をもったNW分枝構造が観測され、NW_{553K}/Cでは一様に太くなったNW分枝構造が観察された。耐久性試験後の組成・金属量を測定すると、NW_{433K}/CではNiが殆ど失われ、NW_{493K}/CとNW_{553K}/Cでは10at%程度のNiが維持されたが、前者ではPtおよびNi溶解量が抑制されていた。このことから、適度にNPが存在していたNW_{493K}/Cでは、耐久性試験中にOstwald熟成によりPtNiNWからNiが溶出すると同時にNPが溶解して、PtNW骨格表面にPtNi合金ビーズが形成され、さらに最表面からNiが溶出したことでPtシェル/PtNiビーズ/PtNW骨格が形成されたものと考えられる。この構造が優れたORR活性と高耐久性を併せもつことは、一酸化炭素ストリッピングボルタンメトリや*in situ* 蛍光X線吸収端近傍構造(XANES)分光の結果からも支持された。

PtNiCoNWの合成においては、220℃、280℃、300℃の加熱条件でそれぞれ調製した触媒tNW_{493K}/C、tNW_{553K}/C、tNW_{573K}/Cを評価したところ、今度は調製温度が高温になるほどNWの長さが短くなったが、一方で共存するNP量は減少した。また、温度が高いほどPt含有量も高くなったことから、PtNiNWで見られた傾向とは異なっていた。ORR活性はいずれの触媒も遜色なく、白金単位重量あたりの活性(MA)はPtNiNWの5倍に達した。耐久性試験後の結果では、NP共存とNiおよびCoが最も多いtNW_{493K}/Cが高い活性を維持したままであったが、他の2つの触媒では脱合金化が起こり、劣化していた。やはり適度なNP共存と異種金属との合金化が高い活性と耐久性の実現には必要と考えられる。

その他、PtNiIrNWの合成と酸素発生反応(OER)活性、ならびに担体による影響についても論文内では議論している。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。