

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (総合学術)	氏名	劉 辰
論文題目	Structural Studies of Pt-Based Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (白金系燃料電池用カソード触媒の構造と活性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、車載用・定置用電源など水素エネルギー利用のアプリケーションとしての研究開発が進められており、燃料電池自動車など既に市場投入されている。今後、更なる普及拡大に向けて耐久性の向上やコスト削減などの課題がある。PEFCのカソードで進行する酸素還元反応は、酸素-酸素結合の開裂を伴う4電子反応であるため、反応速度が遅く、大きな活性化過電圧を生じ、セル電圧の低下を招く大きな理由となっている。酸素還元触媒として白金 (Pt) を主体とする触媒材料が開発されており、Ptの電子構造、特にdバンドセンターが酸素還元活性と大きく関係していると考えられている。本論文では、コアとしてパラジウム (Pd) ナノ粒子を用い、その表面一層をPt原子で被覆したPd-core/Pt-shell触媒に着目した。Ptの電子構造を制御することによる触媒の活性向上に加えて、触媒担体構造およびアイオノマーの特異吸着制御など触媒の周辺構造を制御する技術に着目し、<i>operando</i> 計測に基づいて、触媒構造、触媒周辺構造が活性に与える影響を定量的に評価した。</p> <p>本論文は7章構成となっており、第1章では、現在のPEFCカソード触媒の開発動向について既報の成果をまとめ、触媒開発ならびに触媒周辺構造の制御の重要性をまとめている。</p> <p>第2章では、異なる粒径のPd-core/Pt-shell触媒見かけの反応速度定数の温度依存性を測定した。<i>operando</i> X線吸収分光、高温X線回折測定の結果、コアのPdが熱膨張することで、表面のPt-Pt結合が伸張し、圧縮効果が解消され、50°C以上におけるORR活性の低下が生じたと考えられる。コアとシェルの異なる熱膨張によるコアシェル触媒の高温活性影響を初めて指摘した。</p> <p>第3章では、アイオノマーとPt/C触媒を定量的に混合したものについて、酸素還元活性の評価を行った。<i>operando</i> XASを用いることで、従来のCO交換電流法では不可能であった、酸素還元反応電位領域の特異吸着を評価可能であることを示し、アイオノマーの特異吸着を完全に抑制すれば、白金触媒は、1.3倍活性が向上することを明らかにした。</p> <p>第4章では、Pd-core/Pt-shell触媒のアイオノマー特異吸着がORR活性に及ぼす影響を評価した。Pd-core/Pt-shell触媒を用いて、触媒最表面白金原子層がアイオノマー特異吸着から受ける影響を第3章で確立した<i>operando</i> XAS測定を用いて解明した。アイオノマーが被覆するとPt-Pt結合距離が伸張し、ORR活性を低下させることが明らかになった。アイオノマーの特異吸着を完全に抑制することができれば、PdコアPtシェル触媒の1.7倍活性を高めることができることを明らかにした。</p>			

第 5 章では、多孔質炭素担体を用いてアイオノマーと Pt が直接接触れないように設計された触媒の酸素還元活性を報告した。細孔径の異なる炭素担体に Pt が担持された触媒についてアイオノマー／カーボン比を変えて酸素還元活性を評価したところ、細孔径 5 nm の時に最もアイオノマーの影響が小さくなった。多孔質カーボンを用いるとアイオノマーの影響が緩和され、1.2 倍活性を向上できることを明らかにした。

第 6 章では、Pd コア Pt シェル上にイオン液体を修飾することによる活性向上機構について *operando* X 線吸収分光法を用いて明らかにした。X 線吸収分光測定の結果、イオン液体被覆により最近接 Pt-Pt 結合距離が縮小し、Pt の電子構造が変化した結果、活性が向上したと結論付けた。

第 7 章では本論文を総括し、今後の展望と課題を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

PEFC のカソードで進行する酸素還元反応は、反応速度が遅く、大きな活性化過電圧を生じる。PEFC を用いた燃料電池自動車の本格普及のためにはカソード触媒活性の向上が必要となっており、2030 年目標として現状のカソード触媒の活性を 10 倍向上させることが求められている。酸素還元触媒として Pt を主体とする触媒材料が開発されており、Pt の電子構造が酸素還元活性と大きく関係している。本論文では、触媒自身の活性だけではなく、担体構造やアイオノマーの特異吸着制御など触媒の周辺構造を制御する技術に着目し、Pd-core/Pt-shell 触媒の *operando* 計測に基づいて、触媒構造、触媒周辺構造が活性に与える影響を定量的に評価している。第 2 章では、異なるコア粒径を有する Pd-core/Pt-shell 触媒において酸素還元活性の温度依存性を評価し、Pt/C 触媒ではアレニウス式に従う温度依存性を示したのに対し、Pd-core/Pt-shell 触媒では 50-60°C を頂点として反応速度が低下することがわかった。加えて、コア粒径が大きいほど反応速度が低下する温度が低くなることを明らかにした。*operando* X 線吸収分光、高温 X 線回折測定の結果、コアの Pd が熱膨張することで、表面の Pt-Pt 結合が伸張し、圧縮効果が解消され、50 °C 以上における酸素還元活性の低下が生じたと考えられる。この結果はコアとシェルの異なる熱膨張によるコアシェル触媒の高温における活性を初めて定量的に明らかにしたものであり、触媒設計に新たな方向性を示すものであると高く評価される。第 3 章、第 4 章では、アイオノマーの特異吸着が ORR 活性に及ぼす影響を評価している。従来の Pt/C 触媒に比べて Pd-core/Pt-shell 触媒ではアイオノマーの特異吸着の影響がより大きいことを電気化学計測により明らかにし、その原因を *operando* X 線吸収分光法を用いることで明らかにしている。*operando* X 線吸収分光法により、Pd-core/Pt-shell 触媒ではアイオノマーが被覆すると Pt-Pt 結合距離が伸張し、ORR 活性を低下させることが明らかになった。この結果は酸素還元反応中における Pt 上へのアイオノマーの特異吸着による Pt の電子・局所構造変化を初めて観測したものである。アイオノマーの特異吸着を完全に抑制することができれば、Pd コア Pt シェル触媒の 1.7 倍活性を高めることができることを示している。

第 5 章では、多孔質炭素担体を用いてアイオノマーと Pt が直接接触れないように設計された触媒の酸素還元活性を報告している。細孔径の異なる炭素担体に Pt

が担持された触媒についてアイオノマー／カーボン比を変えて酸素還元活性を評価したところ、細孔径 5 nm の時に最もアイオノマーの影響が小さくなった。多孔質カーボンを用いるとアイオノマーの影響が緩和され、1.2 倍活性を向上できることを明らかにした。

第 6 章では、Pd-core/Pt-shell 触媒上にイオン液体を修飾することによる活性向上機構について *operando* X 線吸収分光法を用いて明らかにした。X 線吸収分光測定の結果、イオン液体被覆により最近接 Pt-Pt 結合距離が縮小し、Pt の電子構造が変化した結果、活性が向上したと結論付けた。

本論文の研究成果は、上記の社会的要請を満たすための PEFC のカソード触媒として期待されるコアシェル触媒の実用化に向けて、触媒材料開発の設計指針確立に大きく貢献するものである。従来の活性点の構造制御による活性向上だけではなく、アイオノマーや炭素担体といった触媒周辺構造まで取り上げ、酸素還元活性の向上が可能であることを示した成果は PEFC の本格普及に向けた触媒設定指針を示すものである。さらに *operando* 解析により電気化学反応場における酸素還元反応機構を本質的に明らかにしたという成果は学術的に高く評価される。よって、本論文は博士（総合学術）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 2 月 5 日、論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降