

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	高 雲飛 (Yunfei Gao)
論文題目	Study of Pt-based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells by <i>operando</i> X-ray Absorption Spectroscopy (オペランドX線吸収分光法による固体高分子型燃料電池における酸素還元反応用のPt系触媒の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>地球温暖化問題の解決のためには、移動体として現在用いられている内燃機関を動力とする自動車を、電気自動車や燃料電池自動車に転換することが求められている。特に、プロトン伝導性の固体高分子膜を電解質とする燃料電池である固体高分子型燃料電池 (PEFC) を用いた燃料電池自動車は、長距離輸送用のトラック等の用途への適用が期待されている。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。また、カソード触媒として用いられる白金は希少金属であり価格が高いために、活性を向上させて使用量を軽減することが必要である。そこで、本論文では、触媒自身の活性を合金化により向上させるとともに、触媒上の被膜形成による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>第1章では、現在のPEFC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、窒素含有炭素薄膜層による白金触媒への被覆効果について述べている。窒素含有炭素薄膜層は、ドーパミンを原料とするポリドーパミンにより形成され、重合時間を調節することによって窒素含有炭素薄膜層の厚さを調整することができる。窒素含有炭素薄膜層による白金触媒への被覆を行った結果、酸素還元 (ORR) 比活性の大幅な増加が認められた。窒素含有炭素薄膜層の保護効果を確認するために、電気化学計測による白金の酸素被覆率の推定と <i>operando</i> X線吸収分光法 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS) 測定を行った。その結果、窒素含有炭素薄膜層が効果的に白金酸化種の形成とアイオノマー中のスルホ基の特異的吸着を妨げていることを示した。</p> <p>第3章では、白金コバルト合金触媒の性能を決定するCoの役割について検討している。低白金系合金触媒は、PEFCにおけるORR活性を向上させるための効率的な戦略であると考えられているが、Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub> (PtとCoの原子比が1:3) のような白金含有量の少ない触媒の耐久性が低い。Co含有量を変化させた2.5 nm以下の合金触媒と、その表面のCoを置換反応によってPtに変化させたPt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>@Ptコアシェル触媒について検討した。Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>@Pt触媒は、標準水素電極基準0.9 Vで1.46 A/mgPtの高い質量活性 (MA) を示した。さらに10000</p>			

回の加速劣化試験 (ADT) サイクル後のMA損失は14%であったことから、Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>触媒 (MA損失52%) に比べて安定性が向上していることが示唆された。劣化メカニズムを明らかにするため、*operando*高エネルギー分解能蛍光XAFSを適用し、運転電位中の電子状態と構造変化を分析した。その結果、Coの導入は主に歪み効果から触媒の活性を向上させるが、過剰なCoの導入はPtの酸化を促進し、触媒の劣化を促進することがわかった。

第4章では、熱処理条件を調整することで、規則化度の異なるPtCo触媒を得た。高分解能走査透過電子顕微鏡 (STEM) および高エネルギーX線回折・二体相関関数 (PDF) 解析を組み合わせた結果、酸処理後の PtCo 触媒は、表面から順に、空孔を含む白金相、空孔を含まない白金相、無秩序PtCo合金相、PtCo規則合金相の4つの相から構成されることを明らかにしている。

第5章では、窒素含有炭素薄膜層で被覆したPtCo規則触媒 (I-PtCo@CN<sub>x</sub>) の反応機構と劣化機構を検討した。I-PtCo@CN<sub>x</sub>は、加速耐久性試験において、標準試料と比較して耐久性が向上し、Coの保持が顕著であることを示した。この性能の向上は、表面の窒素含有炭素薄膜層の影響を受けて、PtCo規則触媒の電子構造が変化したことに起因する。*operando* XAFS解析では、I-PtCo@CN<sub>x</sub>の電位変化に伴う白金の構造変化が少ないことが明らかになった。無秩序PtCo合金相に比べてPtCo規則合金相はCo成分の溶解を抑制するとともに、窒素含有炭素薄膜層で被覆により白金酸化が抑制されることで、オストワルド熟成を阻害して耐久性が向上したと考えられる。

第6章では、マイクロポーラスカーボン担体中に担持した3d遷移金属 (Fe、Co、Ni、Cu) と白金の合金触媒の活性と劣化特性について、*operando* XAFS解析を行った。マイクロポーラスカーボン担体は、粒子の凝集を防ぐカーボン担体として機能すると考えられている。上記のPtM規則触媒の中で、Cuを導入した触媒は、格子定数が小さく白金-白金結合長が短いためにより高い性能向上効果を示した。

第7章では、白金およびPtCo合金触媒をカソード触媒として用い、80°C、105°C、120°Cの異なる温度でMEAの性能を調べた。120°C、20%RHの場合の電気化学挙動解析により、酸化物形成ピークの電位が80°Cの場合より0.1V卑にシフトしたことからPtの酸化が高温で促進されることを示した。一方、*operando* XAFSの結果では、温度が高くなると白金酸化物形成がより低電位で進行することを示しており、電気化学測定の結果と一致する。さらに詳細な局所構造解析の結果、高温では酸素がPt内部に潜り込んだ構造であるβ-PtO<sub>2</sub>が多く形成されることをはじめて明らかにした。一方、Coにより合金化すると、β-PtO<sub>2</sub>の生成は抑制され、PtCo触媒の高温動作の可能性が示された。

第8章では、本研究で得られた知見と結論をまとめ、今後のPEFCカソードの研究に関しての将来展望を概説している。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

昨今の地球で起きている様々な環境問題の深刻化より、脱炭素社会の実現に向け世界中で様々な取り組みが行われている。温室効果ガスの排出量のおよそ30%は移動体からの排出であるため、ガソリン車やディーゼル車などの内燃機関を用いる移動体の使用の削減が喫緊の課題である。PEFCを用いた燃料電池自動車の場合、電気自動車に比べて長距離用の大型・商用モビリティ(Heavy Duty Vehicle : HDV)において航続距離と燃料充填の観点で有利である。しかし、PEFCのカソードでのORRの反応が遅いこと、高価な白金の大量使用が必要であることが問題であった。

第1章では研究背景をまとめ、現在のPEFCカソードの開発状況についてまとめている。

第2章では、白金触媒表面に含窒素炭素被膜を形成させることにより、白金の電子構造を制御するとともに、パーフルオロスルホン酸アイオノマー中のスルホ基の特異吸着による活性サイトの減少を抑制している。厚さ1.5 nmの含窒素炭素被膜触媒は、市販のPt/Cと比較して、優れたORR活性と同等の酸素拡散性を示した。X線光電子分光法(XPS)およびCOストリッピング測定で白金の電子状態の変化が観測されるとともに、CO置換法によってアイオノマー中のスルホ基の特異吸着が抑制されていることを明らかにした。前者はORR活性の向上の、後者は反応サイト増加の原因である。この結果は、白金の電子構造の制御とアイオノマーの特異吸着の抑制を同時に達成できる新たな手法として高く評価できる。

第3章では、低白金系合金触媒の安定性について検討を行っている。*operando*高エネルギー分解能蛍光XAFSを用いて燃料電池作動条件での電子状態と構造変化を分析した。その結果、Coの導入は主に歪み効果から触媒の活性を向上させるが、過剰なCoの導入はPtの酸化を促進し、触媒の劣化を促進することがわかった。表面に白金層を形成させた低白金系合金触媒は、Ptの酸化に対して高い耐性を示し、安定性と活性の両方を向上させた。この発見は、PEFCにおける性能向上のために最適なCo含有量を有する表面に白金層を形成させた低白金系合金触媒を設計することの重要性を示すものである。

第4章では、表面に安定なPtリッチシェル構造を形成した後の、内部の規則相が表面構造にどのような影響を与えるかを明らかにしている。PDF解析とHR-STEM解析により、酸処理後のPtCo触媒は、表面から順に、空孔を含む白金相、空孔を含まない白金相、無秩序PtCo合金相、PtCo規則合金相の4つの相から構成され、これらの相の格子定数は、規則度と相関関係があることがわかった。また、PtCo触媒は規則度が高いほど高い性能を示し、活性が4倍向上することが示唆された。この結果は、酸処理後の金属間化合物触媒構造の完全性に関する新たな視点を提供するとともに、PEFC

用途の触媒性能を向上させるために、ひずみと配位子の効果を戦略的に操作する方法についての理解を深めるものである。

第5章では、含窒素炭素被膜が白金系触媒の耐久性能に与える影響を評価している。含窒素炭素被膜で被覆された小粒径（約5 nm）のPtCo規則合金が、市販のPt/Cと比較して白金質量活性が約5倍向上することを明らかにした。さらに、ADTにおいても、市販のPt/Cと比較して、寿命の向上と高いCo保持率を示した。この性能の向上は、規則構造をとることにより圧縮された格子と、表面の含窒素炭素被膜からの相互作用効果によって最適化された白金の電子状態に起因する。これらの結果は、高耐久性触媒実現のための触媒設計指針を与えるものである。

第6章では、メソポーラスカーボン担体とし、アンモニア雰囲気中で熱処理することにより、秩序化したPtM規則合金 (M=Fe, Co, Ni, Cu)を合成した。メソポーラスカーボンの細孔は熱処理中の粒子成長を抑制し、粒径の増大が起こらなかった。電気化学特性評価と*operando* XAFS結果とを比較した結果、ORR比活性とPt-Pt結合距離との間に強い関係があることを明らかにした。

第7章では、HDVの運転条件での触媒の挙動を初めて明らかにした。HDVの場合、加速運転時や登坂時に運転温度が120°Cに達するとされており、高温条件におけるPEFCの材料特性を明らかにすることが求められている。これまで120°Cにおける反応時の触媒構造と電気化学特性の関係は明らかにされていないため、120°C運転時に対応する*operando* XAFSを確立している。*operando* XAFS解析を適用して、温度によるPt-O種の生成を詳細に分析した結果、温度が高いほど、白金の酸化が進行していることを明らかにした。また、温度が高いほど酸素が白金内部に侵入した $\beta$ -PtO<sub>2</sub>の生成が増加することから、Pt/Cの不安定性が増加することが示唆された。

本論文の研究成果は、社会的要請を満たすための燃料電池自動車の電源として期待されるPEFCの実用化に向けて大きく貢献するものである。本研究で開発したカソード材料は、ORR比活性と耐久性の両面から従来の触媒の性能を遙かに凌いでいる。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降