

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	青木 潤珠
論文題目	Studies on Electronic and Local Structure of Pt based Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells （固体高分子形燃料電池白金系カソード触媒における電子・局所構造に関する研究）		
(論文内容の要旨)			
地球規模の環境問題やエネルギー問題の観点から、固体高分子形燃料電池（PEFC）を搭載した燃料電池自動車、家庭用コージェネレーションなどの本格実用化が期待されている。PEFC については現在、電極材料として、ナノ粒子が担体カーボン上に分散された白金担持（Pt/C）カーボン触媒が用いられているが、白金の埋蔵量が少ないことや価格の問題から、本格普及には白金使用量の低減が望まれている。特に過電圧の大きなカソードにおいて、高い活性を有する触媒設計指針の確立が急務である。このような高性能触媒設計の確立にはカソードでの酸素還元反応機構の理解が重要であり、そのためには燃料電池作動条件下における白金の構造情報を得ることが必要である。 このような背景の下、本論文では、シンクロトロン放射光による X 線吸収分光法を用いたその場測定手法を開発し、燃料電池作動条件下での白金の電子・局所構造の測定を試みた。さらに、得られた構造情報から、酸素還元反応活性の支配因子を明らかにしている。 第 1 章では、酸素還元反応活性に対する白金の粒子サイズ効果および特異吸着の影響を明らかにしている。粒径の異なる 3 種類の Pt/C 触媒に対し、酸素還元反応活性については酸素還元対流ボルタンメトリー、CO 酸化活性評価については CO ストリッピングボルタンメトリーを用いて評価している。酸素還元反応活性評価の結果、粒径減少に伴い活性が低下することを示した。このサイズ効果の理解のために、その場 X 線吸収法により白金の電子・局所構造から検討し、白金の電子・局所構造は、その粒径および電位に依存することを明示した。この構造の違いが酸素還元反応活性に影響を与え、粒子サイズ効果を発現させていることを示している。 第 2 章では、白金の電子・局所構造解析に基づいた Pt/C 触媒の劣化機構の解明を試みている。PEFC の実用化にはカソード触媒の長期作動に耐えうる耐久性が求められており、劣化機構を解明することで高耐久性を有する触媒設計指針の確立が急務である。特に、酸素還元反応進行時に白金表面に形成される白金酸化物の構造の粒子サイズ依存性に着目し、白金の劣化は白金の酸化物を介して進行し、粒径による白金酸化物の構造の違いが劣化速度に影響を与えていることを示している。 第 3 章では、これまで明らかにされていない白金コアシェル触媒における白金の電子構造をその場 X 線吸収分光法を用いて測定している。コアシェル触媒は白金以外のコア粒子の表面にのみ白金シェル原子が存在する構造を有しており、白金の利用度を大幅に向上			

させることができる。この章では化学的に安定な金をコア金属としたコアシェル触媒に着目している。コアシェル触媒の合成には、白金をコア金属表面に単層形成可能な銅のアンダーポテンシャル析出の現象を利用して、まず銅単原子層をコア粒子上に形成し、その後、銅原子を白金原子と置換することにより合成している。この合成法を繰り返すことで白金積層数を制御したコアシェル触媒を合成し、これらの触媒の酸素還元反応活性と耐久性を求めている。酸素還元反応活性を測定した結果、コアシェル触媒は白金触媒と比較して増加することを明らかにしている。その場 X 線吸収分光法を用いて得られた白金の電子構造と酸素還元活性の相関について検討し、コアシェル中での白金の電子構造は白金バルクの電子構造とは異なり 5d 電子空孔数が増加すること、その電子構造変化が酸素還元反応活性の向上につながったことを示している。

第 4 章ではパラジウムをコア金属としたコアシェル触媒の酸素還元反応活性と電子・局所構造との相関を検討している。パラジウムをコアとしたコアシェル触媒においても金と同様に、銅のアンダーポテンシャル析出を利用して合成し、これらの触媒の酸素還元反応活性を測定した結果、コアシェル触媒の白金の酸素還元反応活性は白金触媒と比較して増加すること、白金の積層数の増加に伴い、活性は低下し、白金バルクの値に近づくことを明らかにしている。酸素還元反応活性とその場 X 線吸収分光法を用いて得られた白金の電子・局所構造との相関について検討した結果、白金シェルの局所構造パラメータにおける白金－白金結合距離がコア金属のパラジウムの圧縮歪みを受けて短くなることを見出している。この結合距離の減少が、白金の d バンドセンターの低下につながり、酸素還元反応活性の向上につながったことを示している。

第 5 章では、酸素還元反応における白金系コアシェル触媒のコア金属種による影響についての総合的理解を得ることを目的とし、その場 X 線吸収分光法を用いて求めた白金の電子・局所構造と酸素還元反応活性との相関を検討している。白金の電子構造はコア金属種に依存することが示されたが、酸素還元反応活性との直接的な相関は見出されなかった。一方で、局所構造解析より求めた白金－白金間距離が酸素還元活性と相関しており、高い酸素還元活性を示す最適な結合距離があることを明らかにしている。これは、結合距離の変化により、d バンドセンター位置が変化し、最適な白金－酸素結合エネルギーがあることを示している。d バンドセンター位置はコア金属と白金シェルのリガンド効果や圧縮（引張り）歪み応力の効果を受けて変化すると考えられていたが、今回、白金系コアシェル触媒にその場 X 線吸収分光法を適用したことで、リガンド効果よりも圧縮（引張り）歪み応力に基づいた白金－白金結合距離変化が支配的であることが明らかとなった。これはこれまで明らかではなかった実触媒系での酸素還元反応を理解する上で極めて重要な知見であり、高性能触媒開発に向けた設計指針となる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、PEFC の本格実用化に向けて、高い酸素還元反応活性、高耐久性を有する白金系カソード触媒の設計指針の確立を目的としている。この目的のために、実触媒系において現象の本質の理解ができていない粒子サイズ効果や、いまだ十分に理解されていない白金系コアシェル触媒の表面構造とコア金属種の酸素還元反応機構への影響について、放射光を用いたその場測定手法を開発し、燃料電池作動条件下での白金の電子・局所構造の情報を測定することで、それらの解明を行っている。

序章では、主に PEFC についてのこれまでの研究をまとめている。特に、PEFC のカソード触媒について実用化の観点からそれらの課題を解決するにあたり検討されている方策について、酸素還元反応機構に焦点を当てて具体的に述べている。PEFC の酸素還元反応機構についてはナノ粒子化、コアシェル化、結晶面の影響など明らかではないことが多い。それらが引き起こす現象の理解には実際の燃料電池作動条件下における白金の構造を直接観察することが必要であることを示している。

第 1 章では酸素還元反応活性に対する白金の粒子サイズ効果および特異吸着の影響を考察した。白金の粒子径の減少に伴い、酸素還元反応活性、CO 酸化活性ともに低下し、酸素還元反応活性に対する白金の粒子サイズ効果を確認している。その場 X 線吸収分光法から燃料電池作動条件下における白金の電子・局所構造解析を行った結果、白金の粒子径の減少に伴い、白金の 5d 電子空孔数が増加し、白金－白金間の結合距離が減少することを見出している。酸素還元活性は粒子径減少により低下していたことから、その原因が上記の白金の電子・局所構造の変化によるものであることを明らかにした。この結果は、PEFC における白金触媒の粒径を決定する際に重要な知見であり、実用的観点からの意義が大きい。

第 2 章では白金の電子・局所構造解析に基づいた Pt/C 触媒の劣化機構の解明を試みている。電位サイクル試験により燃料電池カソードでの白金の劣化を模擬した結果、粒径が小さくなるほど白金の劣化が進行し、白金粒子の粗大化が生じることがわかった。その場 X 線吸収分光法により白金酸化物の構造は粒径に依存し、粒径が小さくなるほど白金高次酸化物の形成がよりネガティブな電位で生じることを示した。これらの知見から、触媒の劣化機構が表面に形成された白金高次酸化物を経由して溶解し、再析出するオストワルド成長を経て進行することを明らかにした。この結果は、白金触媒の劣化機構を明らかにしたものであり、高耐久性触媒設計の指針を与えるものである。

第 3 章と第 4 章では、それぞれ、金およびパラジウムをコア金属として白金積層数を制御した白金系コアシェル触媒を合成し、酸素還元反応活性の支配因子を明らかにしている。金コア触媒の酸素還元反応活性は標準的な Pt/C 触媒より高く、白金が単層のとき最も高い値となった。これは、積層数の増加に伴い 5d 軌道空孔数が減少したためであり、酸素還元反

応活性と白金シェルの電子構造の相関があることを示した。パラジウムをコア金属としたコアシェル触媒においては、酸素還元反応活性は金をコア金属としたときよりもさらに活性は向上し、質量活性では標準的な Pt/C 触媒よりも 10 倍程度高い活性を示している。白金の積層数依存性については、積層数の増大に伴い酸素還元反応活性は減少し、白金バルクの値に近づくことがわかり、その場 X 線吸収分光法により得られた白金シェルの電子・局所構造と併せて考慮すると、白金の積層数の増大にしたがって白金バルクの構造に近づき酸素還元反応活性が低下することを示している。

第 5 章では酸素還元反応における白金系コアシェル触媒のコア金属種による影響について、その場 X 線吸収分光法を用いて検討している。金、パラジウム、ルテニウムをそれぞれコア金属としたコアシェル触媒の酸素還元反応活性を評価し、金、パラジウムをコア金属としたコアシェル触媒は標準的な Pt/C 触媒に比べて酸素還元反応活性が向上し、特にパラジウムの場合が最も活性が高いことを示した。一方でルテニウムのコアシェル触媒は Pt/C 触媒よりも酸素還元活性が低かった。このようなコア金属種による酸素還元反応活性への影響をその場 X 線吸収分光法による白金シェルの電子・局所構造解析から検討している。白金の電子構造を示す 5d 軌道空孔数はコア金属種に依存し、パラジウムのコアシェル触媒が最も大きな値を示したが、すべての金属種に対して 5d 軌道空孔数と酸素還元反応活性をプロットすると、直接的な相関は見出されなかった。一方、白金－白金結合距離を求め、結合距離と酸素還元反応活性をプロットすると、相関が見出された。白金－白金結合距離が変化することにより、白金の d バンドセンター位置がシフトし、高い酸素還元活性を示す最適な結合距離が存在することを示している。この結果は、PEFC カソード白金触媒の構造設計に対する極めて大きな指針を与えるものであると評価できる。

これまでの PEFC カソードにおける酸素還元反応機構に関する評価は電気化学測定と計算化学的手法がほとんどで、実験的に白金の表面構造を求めた例はない。本研究はその場 X 線吸収分光法を用いた表面の白金の電子・局所構造解析の実験的評価からその理解を行い、統一的な見解を得ることが困難であった酸素還元反応における粒径、白金シェル積層数、コア種の影響を定量的に明らかにしたはじめての結果である。したがって、本学位申請論文は、今後の低炭素社会のキーデバイスである PEFC の実用化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・技術のあり方を探求する関連環境学物質相關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、平成 23 年 1 月 5 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。

Web での即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降