

論文の内容の要旨

論文題目 Study on fuel cell cathode catalysts realizing high activity and high durability
(高活性・高耐久性を実現する燃料電池カソード触媒の研究)

氏名 干 鯛 将 一

本論文は、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード触媒表面 Pt と酸素との結合状態を放射光分光法で解析し、触媒活性向上および触媒劣化のメカニズムに関して述べられたものである。PEFC 触媒に適用される Pt 量を低減するために、高活性化と耐久性の向上が必要とされている。これまで多くなされてきた触媒 Pt の電子状態解析では、始状態の情報は得られるものの、酸素環境下における Pt と酸素の結合状態を解析することができないという問題があった。本論文では、共鳴非弾性 X 線散乱を PEFC 触媒に初めて適用し、酸素環境下における Pt-Co 合金触媒の表面 Pt と酸素との結合状態を調べ、電気化学的手法による触媒活性および耐久性の評価と、放射光分光法を活用した触媒構成元素の電子状態解析の結果と併せて Pt-Co 合金触媒の高活性化の起源と触媒耐久性について論じている。特に、触媒耐久性については、長期の発電を行った触媒の電子状態を解析することによって、発電時における触媒の耐久性を実証し、劣化メカニズムを検証している。

第 1 章では、本研究の背景について述べられている。PEFC システムは、環境負荷の少ない分散電源として開発が進められている。PEFC のカソード触媒に適用される Pt 量を低減するために、高活性化および耐久性の向上が必要とされている。Pt と遷移金属との合金触媒は、Pt ナノ粒子触媒よりも高い活性を有することが報告されている。中でも Pt-Co 合金触媒は最も高い活性を示しているため、本研究においては Pt-Co 合金触媒の活性メカニズムに着目した。触媒活性には、Pt の占有帯の電子状態密度が関与していることが予想されている。これまでの研究では、始状態の電子状態密度と触媒活性の関係が議論されてきた。しかし、酸素還元反応の活性への影響を知るためには、酸素存在下での測定が不可欠である。

第 2 章では、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS)、光電子分光、X 線吸収分光などの放射光分光法による電子状態解析および回転電極測定、小型セルによる電位サイクル試験な

どの電気化学測定の実験原理および実験方法について述べられている。実験は SPring-8 アンジュレータビームライン BL11XU、BL14B2、BL27SU において行った。RIXS 法は、元素選択的であり、*photon in photon out* であるためにガス中でも測定可能であるという特長を有する。この特長を活かして、酸素存在下（大気中）において Pt 5*d* 軌道の電子状態を観察した方法について述べられている。

第 3 章では、RIXS 法によって測定した Pt と酸素との結合状態と触媒活性の関係に関して述べられている。水素還元した後、大気中で RIXS 測定することにより、Pt と酸素との間に形成される結合・反結合状態のエネルギー差を求めることが可能となった。Pt ナノ粒子触媒と比べると、Pt-Co 合金触媒の結合・反結合エネルギー差は 1 eV 小さいことがわかった。すなわち、Pt-Co 合金触媒と酸素の結合は、比較的弱い結合であることが明らかになった。回転電極測定で求めた比活性と、結合・反結合エネルギー差の間には相関があり、結合・反結合エネルギー差が小さい方が高い活性を示した。酸素還元反応は、酸素吸着、電子供与、生成物脱離のプロセスに分けることができる。今回の実験結果より、Pt-Co 合金触媒においては生成物 (OH⁻) の結合が弱いために、脱離を促進することにより反応面積を維持することが可能となり、触媒活性が向上するメカニズムが明らかになった。また、今回の RIXS 測定の結果に X 線吸収分光で求めた非占有帯の準位とを併せることで、酸素との結合に関与する準位が特定された。Pt-Co 合金触媒ではフェルミ準位に近い準位にある電子が酸素と結合しており、電子供与過程においても高活性である可能性が示唆されている。更に、*operando* 測定として電位制御可能な試験装置の開発について述べられている。小型セルを用い、対極に水素を封入し標準水素電極とし、サンプルであるカソード触媒層の電位を制御可能にした。開回路電位状態で測定したところ、結合・反結合エネルギー差が 1 eV 低い結果が得られた。すなわち、PEFC の発電状態においては、酸素の結合が弱い状態にある可能性が示唆されている。

第 4 章では、Pt-Co 合金触媒の耐久性について検証した結果について述べられている。触媒の劣化を加速するために、小型セルに電位サイクルを 10,000 サイクル印加した。触媒の劣化に伴う Pt の化学状態の変化を、電位サイクル前後の Pt 4*f* 軌道の軟 X 線光電子分光測定によって捉えた。Pt ナノ粒子触媒においては、初期に Pt(OH)₂ が多く存在するものの、電位サイクル後には減少している様子を捉えた。一方、Pt-Co 合金触媒では、メタリックな Pt が主成分であり、電位サイクルによって変化していない。触媒の耐久性と Pt の化学状態組成との関係を見ると、初期に Pt(OH)₂ が多い触媒ほど劣化が進行することがわかった。更に、電位サイクル後には Pt(OH)₂ は減少することから、触媒表面の Pt が酸化されると Pt(OH)₂ が形成され、電位サイクルによって Pt の溶出を引き起こすことがわかった。更に、Pt の酸化は保持電位によって決まり、高電位では PtO および PtO₂ といった酸化物となり、劣化を加速することが明らかになった。酸素結合・反結合エネルギー差が大きい触媒は、酸素との結合が強く、酸化傾向が強いこ

とを意味する。従って、表面の酸化が進行し、耐久性に劣る触媒仕様であることが明らかになった。また、これらの触媒には酸素吸着成分も観察されているが、触媒劣化との関係は見られなかった。酸素濃度を変えた電位サイクル試験において、劣化速度に差が見られなかったことから、吸着成分は Pt 溶出には関与しないことが明らかになった。

第 5 章では、PEFC スタックに適用して 6700 時間の発電を行った Pt-Co 合金触媒の電子状態解析について述べられている。6700 時間の発電による電池性能低下のうち、触媒活性の低下に起因する分極増加は 50%以上を占めた。X 線吸収分光によって Co の電子状態を解析したところ、10%の Co^{3+} 成分の増加が確認された。すなわち、発電によって 10%の Co が酸化されていることが明らかになった。また、検出深さの異なる検出法を組み合わせることで解析した結果、これらの Co 酸化物はカソード触媒層と電解質膜との界面付近に存在していることも明らかになった。入射エネルギーの異なる光電子分光によって Pt-Co 合金触媒の Co の電子状態を測定した結果、Pt-Co 合金触媒の表面には Pt が主成分である Pt スキン層が存在し、Co はコアの部分に合金として存在していることが確認できた。PEFC 発電によって、第 4 章で明らかにした Pt 溶出が生じた結果、コア部分の Co も触媒粒子外に溶出し、酸化物として検出されたことを示唆している。Pt ナノ粒子触媒の劣化に関する既報によると、発電時に溶出した Pt の一部は、触媒粒子上に再析出されずに電解質膜に向かって移動することが示されている。発電によって Pt スキン層から Pt が溶出し、再析出によって Pt スキン層が修復されない場合に、コアの Pt-Co 合金から Co が溶出していることがわかった。このとき、合金効果による触媒活性の向上効果が減少し、触媒活性の低下につながったことが考えられる。

第 6 章では、本論文のまとめ及び今後の展開が述べられている。

以上のように、本論文は、共鳴非弾性 X 線散乱法を用いることで、酸素の存在下における Pt-Co 合金触媒の Pt の電子状態を解析し、Pt-Co 合金触媒の高活性化および耐久性向上のメカニズムを実験的に示したものである。本研究で得られた知見は、今後 PEFC カソード触媒の更なる活性向上および耐久性の向上に対して、重要な指針を与えるものと考えられる。