

学位論文題名

Interface design of Pt-CeO_x and non-precious metal-CeO_x cathodes for polymer electrolyte fuel cell(高分子電解質形燃料電池用Pt-CeO_x及び非貴金属-CeO_xカソード界面の設計)

学位論文内容の要旨

エネルギー・地球環境問題を解決する方法として、自立型発電を可能とする燃料電池が期待されている。なかでも、高分子電解質形燃料電池は、家庭用のクリーンな発電装置として注目されている。しかし、酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) が起こるカソード側の過電圧損失 (カソードロス) が大きいために、電池電圧と電池出力が低く、加えて、電極触媒として高価な白金 (Pt) を利用しているため、普及が遅れている。そこで、安価で、燃料電池作動下で安定であり、且つ ORR 活性の高い電極触媒の開発が望まれている。現在、Pt-遷移金属合金電極触媒や、非 Pt 電極触媒として 4、5 族遷移金属酸化物等の研究が行われている。しかしながら、Pt 表面におけるカソードロスの低減には有効ではない。又、カソードロスの要因である、ORR 中の Pt 表面の酸化を防ぎ、ORR の律速段階を容易に進行させることで、本来の Pt 表面がもつ ORR 活性を発現させるための電極触媒界面設計は行われていない。そこで本研究では、Pt に、助触媒としてセリウム酸化物 (CeO_x) を加えた Pt-CeO_x/CarbonBlack(CB) 電極触媒を作製し、Pt 表面の酸化抑制と、単位面積当たりの ORR 活性向上の検討をするとともに、Pt と CeO_x 間のヘテロ界面の役割や構造を明らかにし、その知見を基に、非 Pt 電極である W-CeO_x 電極触媒の作製と、その ORR 活性の検討をすることで、新規 Pt フリー電極触媒の提案を目的とした。

第一章では、このような本研究の背景と目的を記述し、第二章では、実験方法を記述した。

第三章では、Pt(20wt %)-CeO_x(19wt %)/CB(61wt %) 電極触媒を作製し、その電気化学的前処理の影響と、ORR 活性を検討した。前処理は、0.5M 硫酸水溶液中で電位 (0-1.5(V vs. RHE)) を 30 サイクル走引した。その間、CeO_x の 97 % (18.5wt %) が硫酸水溶液中に溶出し、3 % (0.5wt %) の CeO_x しか残存しないことが分かった。前処理後の Pt-CeO_x/CB を透過型電子顕微鏡により観察したところ、溶出せずに残った CeO_x は、Fluorite(F)-type と C-type rare earth (C-type) 構造からなり、その残存 CeO_x は部分的に Pt 粒子表面を覆っていることも分かった。この Pt-CeO_x/CB の電気化学測定 (Cyclic voltammetry(CV)) 結果より、市販の Pt/C の Pt 粒子表面に比べ、Pt-CeO_x/CB 中の Pt 粒子表面の酸化が抑制され、且つ市販の Pt/C よりも高い ORR 活性を示すことが分かった。X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) により、前処理後の Pt-CeO_x/CB の Pt4f と Ce3d 軌道スペクトルを分析したところ、主要な表面化学種としてイオン化した Pt(Pt²⁺-O-α (α: Pt²⁺ 又は Vo⁻), Pt²⁺) と Ce³⁺ が検出された。以上の結果より、Pt 表面に形成された Pt-CeO_x ヘテロ界面は、イオン化した Pt と Ce³⁺ を主構成要素とし、Pt 表面の酸化抑制と、高い ORR 活性発現に寄与すると考察した。しかし、1000 サイクルの電位走引試験において、ORR 活性が低下した。

第四章では、第三章で述べた Pt-CeO_x/CB の電気化学的前処理条件の最適化を行うことで、ORR 活性と Pt-CeO_x 界面の耐久性向上の検討を行うことを目的とした。その結果、前処理条件 0-1V (vs. RHE) 時に最も ORR 活性が高くなることを明らかにした。また、最適前処理条件時には、ターフェル線の傾きが -73mV.decade⁻¹ となり、通常、Pt 電極触媒が示す -60mV.decade⁻¹ よりも傾きが急になり、且つ -0.03mA.cm⁻² におけるターフェル線と y 軸 (電位) の交点が、高電位側に上がることが分かった。この結果から ORR において Pt-CeO_x/CB の電極触媒活性が向上したことが分かった。加えて、1000 サイクルの電位走引試験において、Pt-CeO_x ヘテロ界面の耐久性が向上したことが分かった。この Pt-CeO_x/CB を XPS により分析したところ、第三章で示したイオン化した Pt 量が多いことから、Pt-CeO_x/CB の作製過程において、Pt が CeO_x に固溶することで、Pt²⁺ と Ce³⁺ により構成されるショットキー型欠陥クラスター (Pt_{Ce}²⁺ -2V_O⁻ -2Ce_{Ce}³⁺, Pt_{Ce}²⁺ -V_O⁻) が生成し、こ

のクラスターを主構成要素とした界面が形成されたと考察した。この考えをより具体的に目的で、欠陥構造シミュレーションを行い、界面構造の推定を行ったところ、ヘテロ界面内の F-type 構造中に上記クラスターからなる C-type 類似構造が存在する可能性があることが示唆された。このクラスターの会合により、ヘテロ界面で Ce^{3+} と Ce^{4+} が安定に存在することにより、電荷移動が容易になり、Pt と CeO_x の相互作用促進、Pt 表面の酸化抑制がなされたものと考察した。

第五章では、第四章で行った欠陥構造シミュレーション結果の妥当性を検討する為に、Pt- CeO_x 薄膜電極を作製し、電子顕微鏡を用いてその断面観察を行うことで Pt- CeO_x ヘテロ界面の分析を行った。0.5wt % Nb をドープした $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板に、パルスレーザーディポジション法により CeO_2 のエピタキシャル膜を成長させ、その上に Pt を担持して Pt- CeO_x 薄膜電極を作製した。この薄膜電極に電気化学的前処理を施した結果、第三章で示した Pt- CeO_x/CB と同様に、Pt 粒子表面の酸化抑制を確認した。前処理後の薄膜電極の断面観察を行った結果、ヘテロ界面内の F-type 構造中に、第四章で示したクラスターの生成と会合に起因する C-type 類似構造の存在を確認した。

第六章では、Pt- CeO_x 界面の知見を基に、非 Pt 電極を提案することを目的として、W- CeO_x 電極触媒の作製と、その ORR 活性の検討を行った。作製した W- CeO_x は、0.5M 硫酸水溶液中での CV 測定で、酸化電流と還元電流を示したことから、通常の電極反応を示すことが分かった。また、0.1M 水酸化カリウム水溶液中で、ORR 活性の検討を行ったところ、W- $\text{CeO}_x/\text{Carbon Nano Tube (CNT)}$ 上では、W、CNT 電極よりも高い ORR 活性を示す事を見出した。加えて、W- CeO_x ヘテロ界面においても、第 4 章と同様の欠陥構造シミュレーションを用いて、ヘテロ界面構造の検討を行ったところ、 W^{6+} 、 Ce^{4+} 、 O^{2-} からなるフレンケル型欠陥クラスターが C-type 類似構造を CeO_x 中に形成することで、電荷移動を容易にしたと考察した。以上の結果より、活性金属- CeO_x ヘテロ界面を作製することで、電荷移動の促進、金属表面の酸化抑制がなされ、W 金属が本来もつ ORR 活性を発現させることができることを明らかにした。

第七章には、第三、四、五、六章の結果より、金属 (Pt、W) と CeO_x 間のヘテロ界面を設計することにより、金属本来の電極触媒活性の発現を可能にすると結論した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	村越	敬
副査	客員教授	魚崎	浩平
副査	客員教授	森	利之
副査	准教授	竹口	竜弥
副査	客員准教授	野口	秀典

学位論文題名

Interface design of Pt-CeO_x and non-precious metal-CeO_x cathodes for polymer electrolyte fuel cell

(高分子電解質形燃料電池用Pt-CeO_x及び非貴金属-CeO_xカソード界面の設計)

近年、環境エネルギー問題が深刻化するなか、原子力発電への依存度の低減と、環境低負荷で高効率な発電方法の検討が強く求められている。こうした背景のなか、水の電気分解の逆反応を利用して、高いエネルギー変換効率で、空気と水素から電気を生みだすことができる高分子形燃料電池の研究開発に注目が集まっている。

燃料電池の性能は、固体電解質のIRロス、アノードロス、カソードロスにより、大きく低下するが、高分子形燃料電池の性能は、中でも、白金(Pt)カソードロスが大きいたことが問題となっている。

従来の研究では、Pt電極触媒担体として、各種導電性酸化物(例えば、NbO₅, SnO₂, In₂O₃など)が提案されてきたが、Ptカソードとこれら導電性酸化物の界面構造に関する研究は、きわめて少なく、白金電極の性能を高めるために必要な、Pt電極と酸化物の界面のあるべき姿(界面構造)に関する研究はなされておらず、未開拓分野であり、界面のあるべき構造を明確にし、その設計法を高度化することは、次世代燃料電池用省白金電極ならびに非白金電極材料の研究開発に必要不可欠であることから、今後の発展が大いに期待される分野である。

本学位論文では、こうした学術的背景をもとに、Ptと酸化セリウム(CeO₂)の界面を作製し、Pt-CeO_x電極の電極性能を向上させるうえで必要な、電極合成条件ならびに電気化学的前処理条件の最適化を行うとともに、PtとCeO_x間のヘテロ界面のキャラクタリゼーションを、軟X線源を用いた光電子分光(photoemission spectroscopy: XPS)法により電極最表面の表面組成を、硬X線源を用いたXPS法により電極最表面から約15nm程度の深さまでの化学組成を、電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)法を用いて電極界面内におけるPtとCeO_xの電子状態を精査することで、PtとCeO_x間のヘテロ界面を構成するPt、CeO_x及び酸素欠陥からなるクラスター構造を推定した。さらに、推定されたクラスター構造が会合することで、PtとCeO_x

間のヘテロ界面構造が、どのように構成されると考えることが妥当であるかを、General Utility Lattice Program (GULP) のシェルモデルを用いて、会合欠陥クラスターの結合エネルギーを算出し、推定した界面構造の妥当性を考察した。計算された会合欠陥クラスターの結合エネルギーの値から、 CeO_x のホタル石結晶構造内に、熱力学的に安定に共存可能な、Pt+2 価、Ce+3 価及び酸素欠陥からなるショットキー型会合欠陥クラスターを構成要素とする C 形希土類類似構造によりヘテロ界面が形成されていることが示唆された。本論文では、その考察の妥当性を確かめる目的で、粉末状の電極では、直接に観察することが難しい界面を明瞭に観察するべく、導電性単結晶基板上に、パルスレーザー堆積法により、 CeO_x 膜をエピタキシャル成長させ、その表面に Pt ナノ粒子を担持させた Pt-CeO_x 薄膜電極の作製を行い、その薄膜電極が、粉末状の電極と同様な電極反応を示すことを電気化学的に確認した。例えば、Pt と CeO_x ヘテロ界面構造を、高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)を用いて観察した。HR-TEM 観察像の高速フーリエ変換パターン及び、このパターンの逆高速フーリエ変換像から、ヘテロ界面はホタル石構造と C 型希土類構造が、不均一に共存することにより形成されており、このことが、界面内において多量の Pt+2 価、Ce+3 価、及び Ce+4 価を安定に存在させることを可能にし、電極特性測定時における界面の電荷移動を容易にしたという結論を見出した。

この知見は、Pt と導電性酸化物界面の電荷移動を促進し、電極性能を向上させるうえで、電極設計に求められる、あるべき界面の構造を、初めて明瞭に提案した結果として、学術的に価値ある結果であると認められる。さらに、本論文では、この Pt-CeO_x を用いて燃料電池発電試験を行い、発電試験においても、通常の Pt 電極を用いた場合に比して、カソードロス低減と発電性能の向上が可能になることを確認した。

加えて、Pt-CeO_x 界面の機能を、タングステンと CeO_x 間の界面に応用することで、フレンケル欠陥からなるヘテロ界面が生成し、その性能は、非白金電極として現在注目を集めている Co 添加窒素ドープグラフェンに相当する水準にまで向上することを確認した。以上の成果は、今後の燃料電池用省白金電極及び、非白金電極設計研究に、きわめて重要な指針を与えるものである。

よって本論文は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格が十分にあるものと認める。