

# 主 論 文 要 旨

## Pt ナノ粒子の酸素還元活性と d バンドセンターとの相関 および新規薄層電極に関する研究

ふりがな とよだ えいしろう  
氏名 豊田 英司郎

固体高分子型燃料電池は次世代のエネルギー源として期待されている。普及のためにはコストの削減が不可欠であり、電極触媒に使用される白金 (Pt) の使用量を減らす必要がある。これを実現するために我々は、触媒活性と相関のある物性を把握し、それを用いて活性の高い触媒を予測、作製することを狙っている。

バルクの Pt 合金では、Pt の価電子帯 (5d) の重心位置 (d-band center) と酸素還元活性とに相関がみついている。しかし、実燃料電池で使われているような Pt 粒子の d-band center は調べられていない。そこで、アークプラズマガンを用いて粒径の異なる Pt 粒子を glassy carbon (GC) 基板上に作製し、その活性と電子状態とを測定した。活性評価には回転ディスク電極 (RDE) 法、電子状態解析には放射光を用いた光電子分光 (SR-PES) 法を用いた。活性が高い粒子 (大粒径) ほど、d-band center が Fermi level から離れるという相関がみられ、d-band center 理論と一致した。

次により高活性の触媒を目指してバルクと同性能を示す Pt 薄層を作製することとした。基板は、DFT 計算で Pt との親和性が高いと予測されたチタン・ホウ化物

(TiB<sub>2</sub>(0001)) とし、Pt を真空蒸着した。1 層の蒸着では活性が見られなかったが 4 層にすることでバルク Pt と同等の活性が見られた。しかし評価中に活性が低下し、その原因は表面に露出した基板の酸化と考えられた。Pt を基板表面に広げ基板の露出を抑えることを狙って蒸着後真空加熱したが、Pt は表面に広がらず、活性は逆に低下した。そこで表面を平滑化すると考えられている電気化学処理 (CO annealing) を 5 層もしくは 10 層 Pt を蒸着した Pt/TiB<sub>2</sub>(0001) に行ったところ、活性はバルク Pt 以上で初期の劣化は見られなくなった。電子顕微鏡観察から、基板は 3% 以上表面に露出していることがわかった。また、Pt 層は結晶化し、Ti と合金化していた。基板露出があるにもかかわらず劣化しなかった理由はわかっていないが、活性は Ti による Pt の合金効果と考えられた。

他の金属ホウ化物 (NbB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>) に対して同様の実験を行ったところ、TaB<sub>2</sub> 上の Pt の活性が特に高く、純 Pt の 2 倍以上を示すことがわかった。