博 士（理 学） ファリダ ビンティ ソンスディン

学 位 論 文 題 名

Structural Change of Pt Electrode Surface Induced by Oxidation/Reduction Cycles

（電気化学的酸化/還元サイクルに伴うPt 電極の表面構造変化）

学位論文内容の要旨

燃料電池は水素やメタノールといった化学エネルギーを電気エネルギーに非常に高い効率で直接変換できるため、大きな注目を集めている。特に、固体高分子形燃料電池（PEMFC）は、家庭用コジェネレーションや自動車、モバイル機器用電源に有望とされ実用化は間近である。PEMFC の主要部品は、高分子電解質膜の両面に白金触媒、カーボン担体電極とパーフルオロスルホン酸系アイオノマー（PFSI）から成る触媒層を接着することで構築される、膜・電極一体構造（MEA）である。現在、早急な解決が待たれている重要な課題として、高コストな白金触媒の使用量低減と劣化の抑制が挙げられる。白金触媒の劣化は、PFSI との界面で起こる白金の表面酸化と溶解・再析出プロセスによる粒子径の増加（触媒活性表面の低下）が本質である。そこで本研究では、電解質水溶液（第三章）、高分子電解質膜（第四章）、およびアイオノマー水溶液（第五章）との界面における白金単結晶電極の電気化学特性について詳細に検討した。本論文のすべての実験において、高分子電解質膜およびアイオノマーとして最も広く利用されている Nafion を PFSI として用いている。

本論文は六章で構成されている。

第一章では、白金単結晶電極の構造および電気化学特性に関するこれまでの研究背景について総括した。

第二章では、本論文の実験で使用した、白金単結晶電極の作製法や種々の測定法などの実験方法について述べた。

第三章では、白金単結晶電極の電解質水溶液中における電気化学特性について、これまでに報告されている結果と比較しながら検討した。白金単結晶電極の表面構造は、水素およびアニオンの吸着・脱離領域では、いずれの電位においても変化しない。電位を

酸化膜形成領域まで走査し、酸化還元サイクルを繰り返すと、表面の不可逆なラフニングが起こり電気化学アクティブな表面積が増加した。特に、Pt(111)電極表面上では酸化還元サイクルにより(111)テラスを保ちつつ、(110)サブステップが形成することが明らかとなった。一方、(110)表面を出発点とし、硫酸水溶液中において酸化還元サイクルを行っても、表面構造の変化は観察されなかった。

第四章では、白金単結晶電極をナフィオンで被覆し、電解質水溶液に接触させることにより、白金／ナフィオン／電解質水溶液界面での電気化学挙動について調べた。ナフィオン被覆した白金電極では、表面白金原子へのナフィオン吸着により、裸の白金電極で見られる各面方位に対応する特徴的な水素吸着・脱離挙動は失われ、アニオンの吸着および酸化膜形成も阻害される。酸化膜の形成・還元サイクルを繰り返すと、ナフィオンは表面白金原子からはく離し、徐々に電気化学活性な表面が増加するため、水素吸着・脱離および酸化膜の形成・還元に対応する電流がしだいに増加する。この時点でもアニオンの吸着はまったく観察されない。これは、ナフィオン薄膜と白金電極の間にすき間が出来ても、ナフィオンの選択的なイオン透過性は保持されており、白金電極表面へのアニオンの侵入は防がれている。さらに酸化・還元サイクルを続けると、電解質水溶液／白金電極界面で見られたものと同様に、白金電極表面の不可逆な構造変化、すなわち（110)、(100）サブステップの形成が起こった。

第五章では、白金電極のナフィオン水溶液中における電気化学特性について検討した。ナフィオンは、フルオロカーボン主鎖とスルホン酸基末端の側鎖で構成された両親媒性分子であり、水に溶けて電解質として十分な伝導度を与える。ナフィオン水溶液との界面における白金電極の電気化学特性は、ナフィオンで被覆した白金電極のものと非常によく似ている。表面白金原子への Nafion の吸着のため、各面方位に対応した水素およびアニオンの吸着・脱離は見られない。この吸着ナフィオンは白金表面の酸化膜形成に伴い、表面から脱離し、酸化膜の還元により、時間とともに再吸着することが明らかとなった。

第六章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べた。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　魚　崎　浩　平
副　査　　教　授　　村　越　　敬
副　査　　教　授　　武　次　徹　也
副　査　　教　授　　鈴　木　孝　紀
副　査　　教　授　　嶋　津　克　明（大学院環境科学院）

学位論文題名

Structural Change of Pt Electrode Surface Induced by Oxidation/Reduction Cycles

（電気化学的酸化/還元サイクルに伴うPt 電極の表面構造変化）

燃料電池は水素やメタノールといった化学エネルギーを電気エネルギーに非常に高い効率で直接変換できるため、大きな注目を集めている。特に、固体高分子形燃料電池（PEMFC）は、家庭用コジェネレーションや自動車、モバイル機器用電源に有望とされ実用化は間近である。PEMFC の主要部品は、高分子電解質膜の両面に白金触媒、カーボン担体電極とパーフルオロスルホン酸系アイオノマー（PFSI）から成る触媒層を接着することで構築される、膜・電極一体構造（MEA）である。現在、早急な解決が待たれている重要な課題として、高コストな白金触媒の使用量低減と劣化の抑制が挙げられる。白金触媒の劣化は、PFSI との界面で起こる白金の表面酸化と溶解・再析出プロセスによる粒子径の増加（触媒活性表面の低下）が本質である。そこで申請者は、電解質水溶液（第三章）、高分子電解質膜（第四章）、およびアイオノマー水溶液（第五章）との界面における白金単結晶電極の電気化学特性について詳細に検討している。

本論文は六章で構成されている。

第一章では、白金単結晶電極の構造および電気化学特性に関するこれまでの研究背景について総括している。

第二章では、本論文の実験で使用した、白金単結晶電極の作製法や種々の測定法などの実験方法について述べている。

第三章では、白金単結晶電極の電解質水溶液中における電気化学特性について、これまでに報告されている結果と比較しながら検討しており、白金単結晶電極の表面構造は、水素およびアニオンの吸着・脱離領域では、いずれの電位においても変化しないが、電位を酸化膜形成領域まで走査し、酸化還元サイクルを繰り返すと、表面の不可逆なラフニングが起こり電気化学アクティブな表面積が増加することを示している。特に、Pt(111)電極表面上では酸化還元サイクルにより(111)テラスを保ちつつ、(110)サブステップが形成するのに対し、(110)表面を出発点とし、硫酸

水溶液中において酸化還元サイクルを行っても、表面構造の変化はおこらないという結果は非常に重要である。

第四章では、白金単結晶電極を代表的PFSIであるナフィオンで被覆、電解質水溶液に接触させることにより、白金／ナフィオン／電解質水溶液界面での電気化学挙動について調べている。ナフィオン被覆した白金電極では、表面白金原子へのナフィオン吸着により、裸の白金電極で見られる各面方位に対応する特徴的な水素吸着・脱離挙動は失われ、アニオンの吸着および酸化膜形成も阻害されること、酸化膜の形成・還元サイクルを繰り返すと、ナフィオンは表面白金原子からはく離し、徐々に電気化学活性な表面が増加し、水素吸着・脱離および酸化膜の形成・還元に対応する電流がしだいに増加するが、この時点でもアニオンの吸着はまったく観察されないことを見いだしている。これは、ナフィオン薄膜と白金電極の間にすき間が出来ても、ナフィオンの選択的なイオン透過性は保持されており、白金電極表面へのアニオンの侵入は防がれることを示している。しかし、さらに酸化・還元サイクルを続けると、電解質水溶液／白金電極界面で見られたものと同様に、白金電極表面の不可逆な構造変化、すなわち（110)、(100）サブステップの形成が起こることを明らかにしている。

第五章では、ナフィオンはフルオロカーボン主鎖とスルホン酸基末端の側鎖で構成された両親媒性分子であり、水に溶けて電解質として十分な伝導度を与えることを生かして、白金電極のナフィオン水溶液中における電気化学特性について検討している。ナフィオン水溶液中での白金電極の電気化学特性は、ナフィオンで被覆した白金電極のものと非常によく似ており、表面白金原子へのナフィオンの吸着のため、各面方位に対応した水素およびアニオンの吸着・脱離は見られないこと、またこの吸着ナフィオンは白金表面の酸化膜形成に伴い、表面から脱離し、酸化膜の還元により、時間とともに再吸着することを明らかにしている。この結果はナフィオン被覆電極の挙動を理解する上で、非常に重要である。

第六章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上本研究は白金単結晶電極の電解質水溶液、高分子電解質膜、およびアイオノマー水溶液との界面における電気化学特性という物理化学的にもまた材料化学的にも重要な課題について詳細に調べ、白金酸化物の形成が表面構造変化の鍵であり、ナフィオンの存在により酸化物形成は抑制されるが、いったん酸化物が形成されるとナフィオンの脱離が起こり、表面構造変化が起こるという新知見を得たものであり、その貢献は大なるものがある。関連原著論文は１編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと判定した。