

# Study on Flow Synthesis Process for Core-Shell Nanoparticle Catalysts

橋口, 雄太

<https://hdl.handle.net/2324/6787409>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :



氏 名 : 橋口 雄太

論文名 : Study on Flow Synthesis Process for Core-Shell Nanoparticle Catalysts  
(コアシェル型ナノ粒子触媒のフロー合成法に関する研究)

区 分 : 甲

## 論文内容の要旨

クリーンな電源システムとして注目されている固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及拡大には、カソード触媒として用いられている Pt の使用量低減が必須である。その解決策としてコアシェル触媒が注目されており、特に Pd をコア金属として用いた Pd コア-Pt シェル(Pd@Pt)触媒を用いることで、Pt 触媒と比較して、酸素還元反応 (ORR) における Pt 重量当たりの活性が向上することが報告されている。しかし、銅-アンダーポテンシャル析出 (Cu-UPD) 法等の既存のコアシェル触媒合成法は、工程が複雑、かつバッチ式であるため生産性が低いという課題があることから、量産に適した合成法の確立が求められている。近年、フロー合成は、連続生産が可能で生産性の高いプロセスとして注目されている。そこで本研究では、高い生産性および高度な触媒構造制御を両立したコアシェル型触媒の合成法確立を目的として、Pd@Pt 触媒のフロー合成法について検討を行った。

まず、フローリアクターを用いて各種プロセス条件を検討した結果、Pd 前駆体として  $K_2PdCl_4$ 、Pt 前駆体として  $H_2PtCl_6$ 、還元剤として  $NaBH_4$  を用いることで、平均粒子径 3.5 nm の Pd@Pt ナノ粒子が合成できることを見出した。さらに、担体への担持工程を改良することで、ORR 活性を阻害する高分子保護剤を用いない Pd@Pt/C の合成に成功した。得られたフロー合成 Pd@Pt/C 触媒は、市販の Pt/C の約 1.8 倍の重量活性を示すものの、Cu-UPD 法で合成したコアシェル触媒に比べて低活性であった。X 線吸収微細構造解析 (XAFS) の結果から、低活性の原因は Pt シェル構造の不均一さに起因することが明らかになったことから、次に、Pt シェル構造の精密制御方法を検討した。新たに、コアシェル触媒調製用ハイスループットフロー合成装置を開発し、金属前駆体や反応剤、添加剤の種類、接触効率、滞留時間などのプロセス条件を迅速に評価した。その結果、Pt 用還元剤として 2-MePy $\cdot$ BH $_3$  を用いることで、均一な 1 原子層の Pt シェルを有する Pd@Pt $_{1ML}$ /C の合成に成功した。得られた Pd@Pt $_{1ML}$ /C 触媒は XAFS および透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光 (TEM-EDS) 分析、電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析の結果、単一粒子だけでなく、平均構造としても 1ML の Pt シェルを有することが確認された。Pd@Pt $_{1ML}$ /C の ORR 活性は市販の Pt/C の約 3 倍の重量活性を示した。これは Cu-UPD 法で合成したコアシェル触媒に匹敵する ORR 活性であることから、本フロー法は Cu-UPD 法の代替となり得るコアシェル触媒の合成法であることが示された。また、コアシェル型触媒の ORR 活性発現因子の解明を目指し、Pd@Pt モデル表面実験および密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。その結果、コアシェル化により Pd からの Pt への電荷移動 (Pt $\delta^-$ ) が生じ、ORR の律速段階の活性化エネルギーを低くしていることが示唆された。

さらに、フロー合成 Pd@Pt 触媒のさらなる有用性検証のため、有機合成反応への応用検討を行った。その結果、多置換ピリミジンの 3 成分ワンポット合成において、Pd@Pt 触媒が Pt 触媒よりも高い活性を示すことがわかり、コアシェル触媒の応用展開の可能性を確認した。