

学位論文の審査結果の要旨

燃料電池の普及が進むなか、本格普及に向けては一層の白金触媒の使用量削減が求められている。そのためには、活性が高く、耐久性に優れた触媒が必要であり、世界中で研究開発競争が激化している。本論文はナノシートを基軸に燃料電池に関連した高性能電極触媒を合成し、反応に対する構造と物性との相関を見出し、その成果をまとめたものである。まず、活性は高いものの耐久性に課題が残る微小粒径 Pt (直径 1.5 nm) や PtCo 合金ナノ粒子を炭素に担持した実用触媒を対象に、RuO₂ ナノシートを助触媒として酸素還元反応に対する性能向上を図っている。続いて、この概念を拡張し、さらに過酷な条件に耐えうる IrO₂ ナノシート助触媒を合成し、起動停止条件での触媒劣化の抑制に成功している。さらに、触媒被毒種である一酸化炭素が存在する条件での水素酸化反応活性と耐久性に RuO₂ や Ru ナノシート助触媒が効果的であることを見出している。助触媒を用いた複合触媒以外にも新規構造のコアシェルナノシート触媒の合成に成功し、酸素還元反応と CO 共存下での水素酸化反応に対して大幅な性能向上を達成している。以下に本論文の内容を各章ごとに概説する。

第一章では、固体高分子形燃料電池の電極触媒に関する現状と課題をまとめ、本研究の意義とコンセプトを明示している。

第二章では、耐久性は低いものの初期の活性が高い小粒 (直径 1.5 nm) Pt と PtCo 合金ナノ粒子を対象に、RuO₂ ナノシートを助触媒として用いることで初期活性を維持したまま耐久性を向上させることに成功している。とりわけ、商用触媒である PtCo/C は、高電位・高温環境下での耐久性が課題であったが、RuO₂ ナノシートを助触媒として添加することで、この課題を初期の活性を損なうことなく克服した。さらに、高耐久化メカニズムについて各種分析結果をもとに、高温・高電位作動条件でのプロモーター Co の脱合金化あるいは触媒からの流出を抑制していることを解明した。これら成果は学術的および工学的な価値が高く、現在実機で使用されている燃料電池電極触媒を高機能化させる手法として重要な触媒設計指針を与えている。

第三章では、新規 IrO₂ ナノシートを合成し、それを助触媒として Pt/C の高電位耐久性の改善ならびに高活性な酸素発生電極触媒としての特性を検討している。燃料電池の起動停止時には 1.5 V vs RHE まで電位が上昇する。現状の実機ではこの電位に達さないように、運転モードなどのシステム設計で回避しているが、材料面で解決することでシステムの簡素化が望まれている。しかしながら、実用 PtCo は高電位耐性が悪く、またこの電位では RuO₂ ナノシートも溶解してしまうために十分でない。これに対し、高電位でも安定な IrO₂ ナノシート助触媒を開発し、起動停止耐久性を向上させることに成功している。また、酸素発生反応活性も IrO₂ ナノ粒子よりも高く、ナノシートのエッジが活性点である可能性が高いことも示している。これら成果は実用燃料電池ならびに水電解セルの高機能化に寄与すると期待でき、ナノシートの電極触媒応用に新たな展開を開拓する先駆的でオリジナルな研究といえる。

第四章では、RuO₂ および金属 Ru ナノシートをアノード助触媒として用いることで CO 被毒耐性と耐久性の向上に成功している。定置型の家庭用燃料電池は都市ガスなどを改質した水素を燃料として用いるが、微量の CO が不純物として除去し切れずに残る。CO は Pt を被毒し、水素酸化反応活性を低下させてしまう。Ru と合金化させた PtRu 合金を用いることで CO を酸化除去できるようになるが、実用触媒である PtRu は Pt よりも耐久性が低い。この課題に対し、RuO₂ および金属 Ru ナノシートを PtRu/C の助触媒として用いることで、CO の吸着を抑制でき、CO を含む H₂ 中での水素酸化活性が向上すること、さらには耐久性も向上することを見出している。高濃度の CO に対する耐性を高めることができた新触媒の開発により、前段プロセスである改質水素製造が簡略化できることを意味し、システムとして低価格化が期待でき、この成果は工学的な価値が認められる。

第五章では、世界初となるコアシェル型ナノシートの合成に成功し、酸素還元反応活性ならびに CO を含む改質水素の水素酸化反応活性も標準的な Pt 系触媒に対して数倍の高活性化と高耐久化に成功している。本触媒をカソードとアノードの両極に用いることで全体として 1/10 の Pt 使用量削減に見通しがつき、燃料電池の本格普及に向けた最大の課題をクリアできた点は高く評価できる。新構造の触媒の提案に限らず、高活性化の機構についても電子的相互作用と二元機能機構の両面から考察し、さらに高耐久化についてもナノ粒子と比較した場合の露出表面状態の違いを議論しており、その成果は学術的な意義も高い。これまでにない新しい触媒構造のコンセプトを提案し、標準触媒を凌駕する世界最先端レベルの性能と高性能化の要因を物性構造相関から論じた本成果により、電極触媒設計の新しい指針を与える本成果は極めて貴重であると認められる。

第六章では、本研究の成果をまとめている。

第七章では、本研究による現状での到達点ならびに残課題と解決手段をまとめている。

本学位論文の内容は、計 6 報の国際的な英文学術誌に掲載されている。以上を要するに本論文は、燃料電池用電極触媒の低白金化に寄与する高活性かつ高耐久な新触媒を提案し、かつ構造物性相関に関して貴重な成果を得ており、博士（工学）の論文として価値あるものと認められる。

公表主要論文名

- 1) Daisuke Takimoto, Christophe Chauvin, Wataru Sugimoto “Improving ORR activity and durability of 1.5 nm Pt by addition of ruthenium oxide nanosheets” *Electrochem. Commun.*, **33**, 123-126 (2013).
- 2) Daisuke Takimoto, Tomohiro Ohnishi, Wataru Sugimoto “Suppression of CO Adsorption on PtRu/C and Pt/C with RuO₂ Nanosheets” *ECS Electrochem. Lett.*, **4**(5), F35-F37 (2015).
- 3) Daisuke Takimoto, Christophe Chauvin, Wataru Sugimoto “RuO₂ nanosheet modified Pt₃Co/C cathode: Mitigating activity loss at high temperature and high potential conditions” *J. Electrochem. Soc.*, **163**(2), F11-F15 (2016).
- 4) Daisuke Takimoto, Tomohiro Ohnishi, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Wataru Sugimoto “Suppression of CO adsorption on PtRu/C catalysts modified with metallic ruthenium nanosheets” *J. Electrochem. Soc.*, **163**(5), F367-F371 (2016).
- 5) Daisuke Takimoto, Tomohiro Ohnishi, Jeerapat Nutariya, Zhongrong Shen, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Arnaud Demortière, Adrien Boulineau, Wataru Sugimoto “Ru-Core@Pt-Shell Nanosheet for Fuel Cell Electrocatalysts with High Activity and Durability” *J. Catal.*, **345**, 207-215 (2017).
- 6) Daisuke Takimoto, Katsutoshi Fukuda, Shu Miyasaka, Takanobu Ishida, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Wataru Shimizu, Wataru Sugimoto “Synthesis and oxygen electrocatalysis of iridium oxide nanosheets” *Electrocatalysis*, **8**, 144-150 (2017).