

氏名	滝本大裕
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲 第675号
学位授与の日付	平成29年3月20日
学位授与の要件	信州大学学位規程第5条第1項該当
学位論文題目	Application of inorganic nanosheets for platinum-based electrocatalysts towards polymer electrolyte membrane fuel cells (無機ナノシートを用いた高活性かつ高耐久な固体高分子形燃料電池電極触媒の開発)
論文審査委員	主査 教授 杉本 渉 教授 高橋伸英 准教授 福長 博 准教授 望月 大 教授 竹中 壮 (同志社大学) 教授 Marian Chatenet (Université de Savoie)

論文内容の要旨

自動車用や定置用の固体高分子形燃料電池のカソード触媒層には、粒子径が約 3 nm の Pt をカーボンに担持した電極触媒 (Pt/C) が多量に使用されている。広範な普及に向けては抜本的な Pt 使用量の削減が求められ、そのためには酸素還元反応活性を向上させる必要がある。合金やコアシェル化により活性は向上するものの、過酷な燃料電池の作動条件下では第二成分の溶出に伴う触媒劣化など耐久性に不安がある。アノードにおいては不純物耐性が課題であり、改質水素を燃料とする定置用の固体高分子形燃料電池では、燃料中に微量残存する触媒被毒種の CO に対する耐性が求められる。現在、CO 被毒耐性に優れる PtRu 合金ナノ粒子担持カーボン (PtRu/C) が使用されているが、合金から Ru が溶出しやすく耐久性が低い。これら触媒劣化に対しては、ある種の酸化物助触媒が有効であると報告されているが、助触媒は Pt と隣接している必要があり、これにより活性 Pt 表面積が低下する。そこで、このトレードオフを解消できる新たな概念に基づく高活性かつ高耐久な低白金触媒を開発する必要がある。

第一章では、固体高分子形燃料電池を取り巻く研究背景並びに低白金化に資する電極触媒の開発状況を概説し、低白金化触媒に向けた課題を抽出した。その上で、酸化物ナノシートを助触媒で利用する必要性及び金属ナノシート電極触媒を開発する意義を述べた。

第二章では、高活性ながら低耐久な微小 Pt ナノ粒子 (粒子径= 1.5 nm) 及び Pt₃Co ナノ粒子を対象に RuO₂ ナノシート (RuO₂(ns)) を助触媒として添加し、初期の酸素還元反応活性と負荷変動耐久に対する助触媒効果を論じた。RuO₂(ns)を添加した微小 Pt 及び Pt₃Co ナノ粒子の初期活性は、従来の酸化物助触媒で生じた初期活性の低下を招くことなく、耐久

性が向上した。これは、微小 Pt や Pt₃Co の粒子成長及び Co イオン溶出を RuO₂(ns)が抑制したことに起因すると結論づけた。

さらに、燃料電池の起動停止時に生じる最大 1.5 V vs. RHE でも安定な助触媒の開発を目指し、RuO₂(ns)よりも安定な IrO₂ ナノシート (IrO₂(ns)) の助触媒効果を論じた (第三章)。IrO₂(ns)を添加することで、粒子成長の抑制並びに脱落粒子を補足できたため高耐久化でき、高電位条件でも安定に助触媒効果を維持できる電極触媒を見出した。不安定なナノ粒子を高耐久化できる助触媒型の電極触媒としての酸化物ナノシートの有用性を示した。

第四章では、RuO₂(ns)及び金属 Ru ナノシート (Ru(ns)) を Pt/C 並びに PtRu/C へ添加し、CO 被毒耐性と耐久性に対する助触媒効果を論じた。第二章の研究を通じて、酸化物ナノシートの添加量を調整することで、電極触媒への物質拡散を制御できることを見出した。この現象をアノード触媒で利用すれば、CO の拡散を阻害して被毒速度を遅らせることができ、CO を含む H₂ (300 ppm CO/H₂) での被毒耐性を向上できると考えた。RuO₂(ns)助触媒は水素酸化反応活性を損なうことなく CO 被毒耐性を向上させた。さらに、Ru(ns)の添加でも CO 被毒耐性は向上し、RuO₂(ns)を添加した複合触媒よりも優れていた。ナノシート形態の助触媒が CO の拡散を阻害でき、かつ酸化物ナノシートの金属化によって Ru(ns)が CO 吸着サイトとして機能したためであると考察した。さらに、PtRu/C の耐久性は RuO₂(ns)及び Ru(ns)助触媒の添加で向上し、溶出した Ru イオンをナノシートが補足できたためであると考察した。本手法は、RuO₂(ns)及び Ru(ns)を添加することで、CO 被毒耐性と耐久性を向上できる助触媒型の電極触媒であることを明らかにした。高濃度の不純物が残存する燃料中での PtRu/C の被毒耐性と耐久性を向上できるナノシート助触媒を見出した。

第五章では、新規金属ナノシートである Ru コア@Pt シェルナノシート (Ru@Pt(ns)) を合成し、アノード及びカソード触媒としての金属ナノシートの優位性を論じた。Ru(ns)をコアに用いて置換析出法により Pt 原子層を堆積させ、Pt 原子層の厚みを制御した一連の Ru@Pt(ns)触媒を合成した。Ru@Pt(ns)の水素酸化反応活性は、Pt/C と PtRu/C より 2 倍高い、かつ CO 被毒耐性も優れていた。さらに、Ru@Pt(ns)では Pt シェルが Ru 溶出を抑制するため、高耐久であることを明らかにした。続いて、Ru@Pt(ns)の酸素還元反応活性を検討した結果、3 nm Pt ナノ粒子より 4 倍高いことを明らかにした。ナノシートが高比表面積であること及び電子状態の変化に起因すると考察した。さらに、Ru@Pt(ns)は活性表面積の減少を抑制できたため、3 nm Pt ナノ粒子より 2 倍高耐久であった。Ru@Pt(ns)を燃料電池のアノードとカソード触媒で使用すれば、現状の燃料電池用電極触媒で使用される Pt 量を 1/10 まで削減できる見込みがある。これらの成果より、コアシェルナノシートという新しい概念を立証した。第六章では以上の研究を総括し、第七章では将来展望を述べた。