

学 位 論 文 の 要 旨

氏 名 井上 秀男 印

論文題目：燃料電池用触媒における白金とカーボン担体との相互作用に関する研究
...(Interactions between platinum and carbon supports in fuel cell catalysts)...

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、水素と酸素から、水のみを排出して発電できる発電装置である。PEFCにおいてカソード極における酸素還元反応 (ORR) は遅く、そのため多くの白金が使用されている。このことは定置用燃料電池や燃料電池自動車の実用化は阻んでおり、カソード極の白金使用量の低減は普及に向けて大きな課題となっている。本論文では、白金触媒の構造、活性、耐久性とカーボン担体の特性との関係を明らかにすることを目的とした。本研究で得られた知見は高性能白金触媒の開発に資すると考えられ、広範な PEFC の普及に貢献する。本論文は 5 章からなり、本研究の背景と目的 (第 1 章)、本研究に適した白金錯体の選定 (第 2 章)、白金触媒の ORR 面積比活性に対するカーボンの熱処理温度の影響 (第 3 章)、ORR 活性の変化を理解するための白金触媒とカーボン担体との相互作用の詳細な解析 (第 4 章) そして本研究の結論と今後の課題 (第 5 章) から構成される。

第 1 章ではゼロエミッション社会の構築に向けて水素の重要性を示唆する背景について述べた。PEFCはこのためのキーデバイスであるが、その実用化が遅れている。ORR 反応が遅いためカソード極では多くの白金が使用されており、白金使用量の低減は非常の重要な課題となっている。本研究では白金の ORR 面積比活性を金属と担体の相互作用によって向上させることを検討した。本論文の目的は、異なる温度で熱処理したカーボン担体とその上に担持した白金の触媒特性を理解することである。

白金担持方法検討結果を第 2 章で述べた。白金原料候補として 4 種類の白金錯体を選択した。本論文では、カーボン担体に対する吸着特性から濡れ性から、最適な白金錯体として吸着量が最も多かった $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、工業化を考慮して溶媒としてエタノールの組み合わせを選択した。

カーボン担体 (ケッチェンブラック EC300J) の熱処理温度が ORR 活性に与える影響の検討を第 3 章で実施した。熱処理温度が異なるカーボン担体に 40 wt%の白金を担持した触媒の ORR 面積比活性は、カーボンの熱処理温度が 1500°Cで最大となった。ORR 面積比活性とサイクリックボルタモグラムで得られた 0.12 V vs. RHE の水素吸着波とは良

い相関関係があることが分かった。

第4章では1500°Cで熱処理したカーボン担体に担持した白金の ORR 活性向上のメカニズムとその耐久性を明らかにすることを実施した。ORR 活性とカーボンの表面との関係を観察するために白金担持率は 20 wt% に低減した。白金担持率を減らしても、1500°C 熱処理したカーボン担体用いた白金触媒は、より高い ORR 面積比活性を示した。STEM-HAADF による形態観察から 1500°C で熱処理したカーボン担体上に原子状に分散された白金が存在することが分かり、このような白金は未熱処理カーボン上には非常に少なかった。未熱処理と 1500°C で熱処理したカーボン担体に対して複数の異なるキャラクタリゼーションを実施した。昇温脱離 (TPD) の結果から、熱処理によって含酸素官能基の脱離と炭素六角網面の成長という 2 つの異なるメカニズムによって形成された欠陥があることが示唆され、この欠陥が原子状の白金を形成したと推定した。1500°C で熱処理したカーボンに担持した白金触媒は、電位サイクル試験の結果、優れた耐久性を有していることが明らかとなった。

第5章では本研究の総括と今後の課題について述べた。

学 位 論 文 の 要 旨

氏 名 井上 秀男 印

論文題目：燃料電池用触媒における白金とカーボン担体との相互作用に関する研究
...(Interactions between platinum and carbon supports in fuel cell catalysts)...

A polymer fuel cell (PEFC) is a type of fuel cells that generate electricity from hydrogen and oxygen by emitting only water. In the current PEFC, the reaction rate of the oxygen reduction reaction (ORR) which is the cathode electrode reaction is low, and a large amount of platinum is required as a catalyst to compensate for the slow rate. Since the practical applications of PEFC such as stationary power supply and fuel cell vehicles are impeded by this drawback, reducing the amount of platinum catalyst used in the cathode electrode has become a major problem of the practical applications. This thesis aims to understand the relationship between the structures, activities, durability of the platinum catalysts and the properties of the carbon supports. The knowledge obtained through this study should provide ideas to improve the performance of the platinum catalyst, which would lead to the spread of PEFC. The thesis consists of five chapters including the background and the objectives of the study (Chapter 1), the selection of the suitable platinum complex for this study (Chapter 2), the influences of the heat-treatment temperature of carbon supports on the ORR activities of the platinum catalysts supported thereon (Chapter 3), the detailed studies on the interactions between the platinum catalysts and the carbon supports to understand the essentials of the variations of the ORR activity (Chapter 4) and finally the conclusion and the prospects obtained through this study (Chapter 5).

The background of this study is given in Chapter 1, which suggested the importance of hydrogen to achieve the zero-emission society. There, PEFC is a key device for that purpose; however, it is still behind the schedule due to some practical issues. The requirement of a large amount of platinum in the cathode is the major issue due to the slow kinetics of ORR, and the reduction of the amount of platinum is critically important. The main idea of this thesis is to enhance the specific ORR activity of platinum through metal-support interactions. The objective of the thesis is to understand the influences of the carbon supports heat-treated at different temperatures on the catalytic properties of the platinum catalysts loaded thereon.

The results of the studies on the catalyst loading techniques are described in Chapter 2. Four types of platinum complexes were selected and their reduction as the candidates for platinum

loading. The adsorption study and the wettability test selected $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ as the most suitable complex, because it enabled the largest platinum loading. By taking account of the industrial feasibility, the combination of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ and ethanol solvent was concluded to be employed in this thesis.

The influences of the heat-treatment of the carbon support (Ketjen black EC300J) on the ORR activity were studied in Chapter 3. The ORR activities of the 40 % platinum catalysts supported on the carbons varied depending on the heat-treatment temperature; the highest specific ORR activity was attained when 1500°C-heat-treated carbon was used as the support. A good correlation was obtained between the specific ORR activity and the development of the hydrogen adsorption peak at 0.12 V vs. RHE in the cyclic voltammograms.

In Chapter 4, the efforts to understand the essence of the ORR enhancement observed for the platinum catalyst loaded on the 1500°C heat-treated carbon support and to evaluate the durability of the catalyst. The platinum loading was reduced to 20 wt% in order to observe the interactions between the ORR activity and the carbon surface. Even for the catalysts with reduced platinum loading showed higher specific ORR activity when the 1500°C heat-treated carbon support was used. Detailed morphological observation with STEM-HAADF images of the platinum catalysts loaded on the 1500°C heat-treated carbon support revealed the presence of atomically dispersed platinum particles on it; the population of such species was very low for the platinum catalysts loaded on the untreated carbon support. Different types of characterization techniques were applied to differentiate the ORR activities between the untreated and the 1500°C heat-treated carbon supports. The characterization using temperature-programmed desorption (TPD) technique implied the presence of defects in the graphitic planes, which was transiently produced by the two opposite effects, i.e. the desorption of oxygen surface functionality and the growth of the graphitic layer, should be responsible for the formation of the atomically dispersed platinum particles. An excellent durability of the platinum catalysts loaded on the 1500°C heat-treated carbon support was also confirmed by the potential cycling test.

The summary of the study and the prospects through this study are given in Chapter 5.