

# Electrochemical Properties and Performance of Metal Oxide Added Anode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell

(固体高分子形燃料電池用の金属酸化物添加アノード触媒の  
電気化学特性と活性)

## 学位論文内容の要旨

持続可能な発展にむけた多くの取り組みの中で、エネルギーを有効に利用する手段の一つとして、分散型の家庭用定置型燃料電池コジェネレーションシステムが提案されている。本システムでは、燃料の都市ガスや灯油を改質することにより水素を製造するため、副生する CO を除去する必要がある。しかし、CO 耐性の高いアノード触媒を開発することができれば、CO を除去するプロセスを軽減でき、システムの効率化が可能になる。

このような目的で  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  などの金属酸化物がアノード触媒に添加され、CO 耐性が向上することが見出されている。本研究では、より高い CO 耐性のあるアノード触媒の開発を目的に、金属酸化物と貴金属触媒との相互作用が貴金属触媒粒子の分散性や性質にどのような影響を与えるかを明らかにし、また触媒反応を精緻に評価することにより、CO 耐性向上の機構解明を進めた。

第 1 章では、研究の背景および燃料電池の一般的特徴と既往の研究を概説し、本研究の目的と本論文の構成を説明した。

第 2 章では、Pt 代替アノード触媒として、 $\text{TiO}_2$ -修飾 Pd/C アノード触媒を調製し、単セル PEFC の電気化学活性を検討した。水素を燃料に用いた PEFC 発電において電気化学活性が  $\text{TiO}_2$  修飾で増加し、標準触媒である Pt/C と同等の活性を示し、 $0.2 \text{ A/cm}^2$  の電流密度で  $0.72 \text{ V}$  の電圧が得られた。 $500 \text{ ppm}$  CO が共存した水素を用いた場合、 $\text{TiO}_2$ -修飾 Pd/C アノード触媒は Pt/C 触媒よりはるかに高い CO 耐性を示した。 $\text{TiO}_2$  修飾 Pd 触媒では、 $\text{TiO}_2$  はアナターゼ相で存在し、 $\text{TiO}_2$  酸化物との相互作用により Pd の粒子成長が抑制され電気化学活性表面積 (ECSA) が増加し、Pt/C 触媒に比べて弱く CO を吸着する Pd/C 触媒の特性が維持されたため CO 耐性を発揮したと考察した。

第 3 章では、金属酸化物の作用による Pt 金属への影響を明らかにするために、 $\text{MoO}_x$ -修飾 Pt/C アノード触媒 ( $\text{Pt/MoO}_x/\text{C}$ ) を、前含浸法 (R)、後含浸法 (P)、化学還元法 (C) で合成した。すべての  $\text{Pt/MoO}_x/\text{C}$  で、酸化物  $\text{MoO}_x$  と金属 Pt が存在した。化学還元法で調製した  $\text{Pt/MoO}_x/\text{C}$ -(C) が最も小さな Pt 結晶子径と、最も高い ECSA を持った。CO-ストリッピング法により決定した電気化学 CO 酸化活性は Pt/C とほぼ同等であった。水素を燃料に用いたときの単セルの性能は、化学還元法 (C) > 後含浸法 (P) > 前含浸法 (R) の順であった。CO 共存下では、 $\text{Pt/MoO}_x/\text{C}$ -(P) が最も高い CO 耐性を示し、いずれの触媒でも  $\text{MoO}_x$  添加により Pt/C 触媒の CO 耐性が大幅に向上すること分かった。開回路条件で  $\text{Pt/MoO}_x/\text{C}$ -(P) アノード触媒を用いると、電気化学酸化ではなく  $\text{MoO}_x$  の表面酸素種が寄与する触媒反応 (シフト反応) により CO は 6% の転化率で  $\text{CO}_2$  に転化され、また電流密度を増加させると CO 転化率は上昇した。したがって、 $\text{Pt/MoO}_x/\text{C}$  の高い CO 耐性は電気化学 CO 酸化によるものではなく、水素酸化反応 (HOR) により生成した吸着質に被覆されていない活性点上でシフト反応が促進されたことによるものであると考察した。

第4章では、CO耐性が二元機能機構により説明される PtRu 触媒について、二元機能の効果を明らかにするために PtRu 合金化度の CO 耐性に与える影響を明らかにした。Ru から Pt へと逐次担持により合成した PtRu/C 触媒は、従来の同時担持法により合成した PtRu/C 触媒より高い CO 耐性を示した。逐次担持法では高い合金化度が達成され、これは  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  を加える前に、 $\text{Ru}^{3+}$  が部分的に  $\text{Ru}^{2+}$  に還元されるため、Pt と Ru が同時に還元されるためと考察した。合金化度を高めた PtRu/C 触媒では、CO の電気酸化反応の立ち上がり電位は 56 mV 負にシフトし、高い電気化学的 CO 酸化活性を示した。合金化度が高いほど二元機能機構が有効に機能することが分かった。

第5章では、PtRu 触媒の CO 耐性向上を目的に  $\text{SnO}_2$  で修飾した PtRu 触媒 (Pt:Ru:SnO<sub>2</sub> = 3:3:1) を調製した。従来の PtRu/C 触媒に比べて、同時担持 PtRuSnO<sub>2</sub>/C 触媒、逐次担持の PtRu/SnO<sub>2</sub>/C 触媒と SnO<sub>2</sub>/PtRu/C 触媒では、SnO<sub>2</sub> の修飾により PtRu 分散度は高くなった。電気化学メタノール酸化活性は、SnO<sub>2</sub>/PtRu/C 触媒 > PtRu/SnO<sub>2</sub>/C > PtRu/C > PtRuSnO<sub>2</sub>/C となった。SnO<sub>2</sub>/PtRu/C 触媒では、PtRu/C 触媒の活性点近くに SnO<sub>2</sub> が分散していると考えられ、SnO<sub>2</sub> の表面酸素種により PtRu/C 触媒の電気化学メタノール酸化活性が向上すると考察した。この結果は、In-situ の赤外スペクトルで、SnO<sub>2</sub>/PtRu/C 触媒が最も低電位から CO<sub>2</sub> 生成が見られることと一致した。

第6章では、研究を総括した。本研究において、金属酸化物の修飾により、金属-酸化物相互作用により貴金属が高分散し、金属酸化物の表面酸素種により CO 電気化学酸化活性が向上することを明らかにした。また、触媒反応を精緻に評価することにより、CO 耐性の向上が、従来の二元機能機構だけではなく、HOR により生成した吸着質に被覆されていない活性点上でシフト反応が促進される新しい CO 耐性発現の機構を明らかにし、金属酸化物の共存によるシフト反応活性の向上の重要性を指摘した。また、PtRu/C 触媒についても Pt 触媒場合と同様に、金属酸化物の表面酸素種により PtRu/C 触媒の電気化学酸化活性が向上することを明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

|    |     |    |    |
|----|-----|----|----|
| 主査 | 教授  | 上田 | 渉  |
| 副査 | 教授  | 向井 | 紳  |
| 副査 | 教授  | 幅崎 | 浩樹 |
| 副査 | 准教授 | 赤石 | 孝也 |
| 副査 | 准教授 | 竹口 | 竜弥 |

## 学位論文題名

# Electrochemical Properties and Performance of Metal Oxide Added Anode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell

(固体高分子形燃料電池用の金属酸化物添加アノード触媒の  
電気化学特性と活性)

持続可能な発展にむけた多くの取り組みの中で、エネルギーを有効に利用する手段の一つとして、分散型の家庭用定置型燃料電池コジェネレーションシステムが提案されている。本システムでは、燃料の都市ガスや灯油を改質することにより水素を製造するため、副生する CO を除去する必要がある。しかし、CO 耐性の高いアノード触媒を開発できれば、CO を除去するプロセスを軽減でき、システムの効率化が可能になる。本研究は、高い CO 耐性のあるアノード触媒の開発を目的に、金属酸化物と貴金属触媒との相互作用が貴金属触媒粒子の分散性や性質にどのような影響を与えるかを明らかにし、また電極触媒反応を精緻に評価することにより CO 耐性向上の機構解明を進めている。

第 1 章では、研究の背景および燃料電池の一般的特徴と既往の研究を概説し、本研究の目的と本論文の構成を説明している。

第 2 章では、Pt 代替アノード触媒として、TiO<sub>2</sub>-修飾 Pd/C アノード触媒を調製したところ、水素を燃料に用いた PEFC 発電において電気化学活性が TiO<sub>2</sub> 修飾で増加することを見出し、標準触媒である Pt/C と同等の活性を得、0.2 A/cm<sup>2</sup> の電流密度で 0.72 V の電圧を得ている。500 ppm CO が共存した水素を用いた場合、TiO<sub>2</sub>-修飾 Pd/C アノード触媒は Pt/C 触媒よりはるかに高い CO 耐性を示したことから、アナターゼ相の TiO<sub>2</sub> 酸化物との相互作用により Pd の電気化学活性表面積 (ECSA) が増加し、Pt/C 触媒に比べて弱く CO を吸着する Pd/C 触媒の特性が維持されたため CO 耐性を発揮したと考察している。

第 3 章では、金属酸化物の作用による Pt 金属への影響をさらに明らかにするために、MoO<sub>x</sub> 修飾 Pt/C アノード触媒を検討している。MoO<sub>x</sub> 修飾により Pt/C 触媒の CO 耐性が大幅に向上することを見出している。同時に、開回路条件では、電気化学酸化ではない MoO<sub>x</sub> の表面酸素種が寄与する触

媒反応（シフト反応）により CO は CO<sub>2</sub> に転化され、また閉回路条件では、電流密度を増加させるにつれて CO 転化率は上昇する新しい現象を見出している。これらの結果をもとに、Pt/MoO<sub>x</sub>/C の高い CO 耐性発現の要因をシフト反応の進行をとおして考察している。

第 4 章では、CO 耐性が二元機能触媒機構により説明される PtRu 触媒について、二元機能の効果を明らかにするために PtRu 合金化度の CO 耐性に与える影響を検討している。調製法を最適化することにより合金化度を高めた PtRu/C 触媒では、CO の電気酸化反応の立ち上がり電位は 56 mV 負にシフトし、高い電気化学的 CO 酸化活性が発現するとしている。合金化度が高いほど二元機能触媒機構が有効に機能すると結論している。

第 5 章では、PtRu 触媒の CO 耐性向上を目的に、SnO<sub>2</sub> で修飾した PtRu 触媒 (Pt:Ru:SnO<sub>2</sub> = 3:3:1) を調製したところ、従来の PtRu/C 触媒に比べて、SnO<sub>2</sub> の修飾により PtRu の分散度は高くなり、また電気化学メタノール酸化活性が向上することを見出している。PtRu/C 触媒の活性点近くに SnO<sub>2</sub> が分散していると考えられ、SnO<sub>2</sub> の表面酸素種により PtRu/C 触媒の電気化学メタノール酸化活性が向上すると考察している。

第 6 章では、研究を総括した。

これを要するに、著者は、金属－酸化物相互作用により貴金属が高分散し、金属酸化物の表面酸素種により CO 電気化学酸化活性が向上すること、また CO 耐性の向上には金属酸化物の共存によるシフト反応活性の向上が重要であることを指摘しており、電気化学触媒の構築において学術上、実用上貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。