

Title	燃料電池及びリチウム 空気電池用高効率酸素還元反応触媒としての新たな炭素ナノ構造体の設計
Author(s)	Badam, Rajashekar
Citation	
Issue Date	2016-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13809">http://hdl.handle.net/10119/13809</a>
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	BADAM RAJASHEKAR		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 410 号		
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日		
論文題目	Novel Carbon Based Nano-Architectures As Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalyst for Fuel Cells and Li-Air Battery		
論文審査委員	主査	松見 紀佳	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		海老谷 幸喜	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		谷池 俊明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		長尾 祐樹	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		宮内 雅浩	東京工業大学 教授

### 論文の内容の要旨

The importance of Oxygen Reduction Reaction (ORR) as a principle reaction in various electrochemical applications have been well understood over the years. Fuel cells and Li-air battery working on the basis of ORR, which project a high energy density, prolonged durability with low emission of global warming gases have gained greater significance among plethora of electrochemical energy devices. Electrocatalyst plays an important role in realization of both these devices by enhancing the sluggish kinetics of ORR. The two interconnected materials forming the ORR catalyst are the porous & conducting carbon support and the active metal nanoparticles as ORR centres. A careful and strategic optimization in their designing of the substrate for enhanced activity, increased durability, simple preparation method for immediate commercialization and reduction of overall cost. In this view, the present work details the importance of substrate modification in enhancing above attributes of the catalytic activity of Pt/carbon based catalysts by tuning a) surface area of carbon based support b) ability to support the catalyst c) pore size d) charge transfer resistance and e) the ability to anchor Pt nanoparticles.

The chapters in this thesis, include strategies to tune one, more or all of the above mentioned intrinsic properties of the catalyst with very simple, facile and in some cases green processes which can possibly see the light of commercialization.

Chapter 2 deals with a novel single-pot method to exfoliate and functionalize acetylene black. The deliberate functionalization was found to enhance the intrinsic oxygen reduction efficiency along with the nucleation and growth of platinum nano-particles on the surface. The prepared material was well characterized to understand the morphology, elemental composition and electrocatalytic behaviour. The resulting material showed enormously high oxygen reduction reactivity compared to its commercial counterparts. The mass activity evaluated from the rotating disc electrode (RDE) techniques was found to be higher than the target set by the department of energy (DOE), USA. The material also showed very

encouraging results when employed as cathode material for PEMFC and Li air batteries.

Electrocatalytic materials for oxygen reduction reaction, currently dominated by platinum/carbon catalyst is marred by drawbacks such as, use of copious amount of Pt and use of “non-green” sacrificial reducing agent (SRA) during the synthesis. A single stroke remedy for these two problems has been achieved through an *in-situ* aqueous photoreduction void of even trace amounts of SRA with an enhanced activity. Reduction of  $\text{PtCl}_6^{2-}$  salt to Pt nano particles on carbon substrate was achieved solely using solar spectrum as the source of energy and  $\text{TiO}_2$  as photocatalyst. In chapter 3, it was demonstrated that this new procedure of photoreduction, decorates Pt over different types of conducting carbon allotropes with the distribution and the particle size primarily depending on the conductivity of these allotrope. The Pt/C/ $\text{TiO}_2$  composite unveiled an ORR activity on par with the most efficient Pt based electrocatalyst prepared through the conventional sacrificial reducing agent aided preparation methods.

The development of novel substrates possessing high durability, strong anchoring to catalytic metal nanoparticle and low charge transfer resistance that can replace conventional carbon is of great importance. In order to improve the durability and reduce the cost of various energy devices, new methodologies are necessary. In this regard, chapter 4 highlights the preparation of a macroporous hybrid material containing a foam like polythiophene electropolymerized on to TNT. The prepared hybrid material showed very low charge transfer resistance and was further modified with novel and green photo-generated Pt nanoparticles. The material exhibited very strong metal substrate interaction which makes it highly durable during the ORR. This chapter proposes a novel macroporous organic/inorganic hybrid material as a candidate material that has a great probability to replace the conventional carbon substrates for ORR catalysts.

**Keywords:** Carbon Nano-Architectures, Metal Nanoparticles, Oxygen Reduction reaction, Photo-Reduction, Fuel Cell, Li-Air Battery.

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、燃料電池やリチウム—空気電池において律速段階となっている酸素還元反応の電気化学触媒として優れたカソード材料を開発することを目的とし、剥離アセチレンブラックや二酸化チタンナノチューブなどのナノ材料を活用して幾つかの角度から 1)酸素還元反応特性、2)安定性、3)経済性に優れた材料開発を目指した。

一般にグラファイトからグラフェンオキシドを効果的に製造する手法として酸処理と超音波処理を段階的に行うプロセスが広く知られているが、本研究では出発物質にアセチレンブラックを用いることにより酸処理と超音波処理を同時に行うワンポット法でグラフェンオキシドを製造できることを見出した。加えて、本手法で作製されたグラフェンオキシドは酸素原子を 8 atm%含有し、官能基密度がとりわけ高いことが分かった。また、エチレングリコールを用いた化学的還元法で白金ナノ粒子を担持させたところ、得られた材料は市販材料系と比較しても高い

酸素還元反応性と耐久性を示した。また、本材料が示した **Mass Activity** の値は米国エネルギー省が 2020 年までの開発目標として掲げた値を上回った。更に同材料を用いて燃料電池、リチウム-空気電池のデバイスの構築と発電・充電試験が行われたが、いずれも優れたパフォーマンスを示すことが分かった。

次に、二酸化チタンナノチューブ/炭素材料コンポジット上に、犠牲試薬を用いない光還元法で白金ナノ粒子を担持させることを試みたところ、ソーラーシミュレータによる光照射の結果、目的の材料を得ることに成功した。興味深いことには、これらの材料系においては白金ナノ粒子は炭素材料の伝導性に従った分布を示し、カーボンナノチューブのような伝導度の高い炭素材料を有する系では径の小さな白金ナノ粒子が二酸化チタンから離れた位置まで分布するなどの知見が得られた。本系においては、多くの系において非常に少量の白金の担持量において市販品に匹敵、もしくはそれ以上の酸素還元反応の **Mass Activity** を示すことが分かった。また、特にマトリックスに二酸化チタンナノチューブを含む系においては白金ナノ粒子-基盤間の相互作用が強く、結果として系が高い電気化学的安定性を示すことが明らかとなった。

以上、本論文は、酸素還元反応性カソード材料の新たな設計コンセプトを与えるものであり、とりわけ学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。