

審査の結果の要旨

氏名 干 鯛 将 一

本論文は、固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソード触媒表面 Pt と酸素との結合状態を放射光分光法で解析し、触媒活性向上および触媒劣化のメカニズムに関して述べられたものである。PEFC 触媒に適用される Pt 量を低減するために、高活性化と耐久性の向上が必要とされている。これまで多くなされてきた触媒 Pt の電子状態解析では、始状態の情報は得られるものの、酸素環境下における Pt と酸素の結合状態を解析することができないという問題があった。本論文では、共鳴非弾性 X 線散乱を PEFC 触媒に初めて適用し、酸素環境下における Pt-Co 合金触媒の表面 Pt と酸素との結合状態を調べ、電気化学的手法による触媒活性および耐久性の評価と、放射光分光法を活用した触媒構成元素の電子状態解析の結果と併せて Pt-Co 合金触媒の高活性化の起源と触媒耐久性について論じている。

第 1 章では、本研究の背景について述べられている。PEFC システムは、環境負荷の少ない分散電源として開発が進められている。PEFC のカソード触媒に適用される Pt 量を低減するために、高活性化および耐久性の向上が必要とされている。触媒活性には、Pt の占有帯の電子状態密度が関与していることが予想されている。これまでの研究では、始状態の電子状態密度と触媒活性の関係が議論されてきた。しかし、酸素還元反応の活性への影響を知るためには、酸素存在下での測定が不可欠である。

第 2 章では、実験方法について述べている。

第 3 章では、共鳴非弾性 X 線散乱（RIXS）法によって測定した Pt と酸素との結合状態と触媒活性の関係に関して述べられている。RIXS 法は、元素選択的であり、ガス中でも測定可能な手法であることから、酸素存在下における Pt の電子状態を測定するために適用した。水素還元した後に、大気中で RIXS 測定することにより、Pt と酸素との間に形成される結合・反結合状態のエネルギー差を求めることが可能となった。Pt ナノ粒子触媒と比べると、Pt-Co 合金触媒の結合・反結合エネルギー差は 1 eV 小さいことがわかった。すなわち、Pt-Co 合金触媒と酸素の結合は、比較的弱い結合であることが明らかになった。酸素還元反応は、酸素吸着、電子供与、生成物脱離のプロセスに分けることができるが、今回の実験結果より、Pt-Co 合金触媒においては生成物（OH⁻）の脱離を

促進することにより反応面積を維持することが可能となり、触媒活性が向上することが示唆された。

第4章では、Pt-Co合金触媒の耐久性について検証した結果について述べられている。触媒の劣化を加速するために、小型セルに電位サイクルを10,000サイクル印加し、電位サイクル前後のPtの電子状態を軟X線光電子分光法によって捉えた。触媒の耐久性とPtの化学状態組成との関係を見ると、初期にPt(OH)₂が多い触媒仕様ほど劣化が進行することがわかった。更に、電位サイクル後にはPt(OH)₂は減少することが確認された。すなわち、触媒表面のPtが酸化されるとPt(OH)₂が形成され、電位サイクルによってPtの溶出を引き起こすことがわかった。更に、Ptの酸化は保持電位によって決まり、高電位ではPtOおよびPtO₂といった酸化物となり、劣化を加速することが明らかになった。酸素結合・反結合エネルギー差が大きい触媒は、酸素との結合が強く、酸化傾向が強いことを意味する。従って、表面の酸化が進行し、耐久性に劣る触媒仕様であることが明らかになった。

第5章では、PEFCスタックに適用して6700時間の発電を行ったPt-Co合金触媒の電子状態解析について述べられている。6700時間の発電による電池性能低下のうち、触媒活性の低下に起因する分極増加は50%以上を占めた。X線吸収分光によってCoの電子状態を解析したところ、10%のCo³⁺成分の増加が確認された。Co酸化物はカソード触媒層と電解質膜との界面付近に存在していることも明らかになった。PEFC発電によって、第4章で明らかにしたPt溶出が生じた結果、コア部分のCoも触媒粒子外に溶出し、酸化物として検出されたことを示唆している。Coが溶出すると、合金効果による触媒活性の向上効果が減少し、触媒活性の低下につながったことが考えられる。

第6章では、本論文のまとめ及び今後の展開が述べられている。

以上のように、本論文は、共鳴非弾性X線散乱法を用いることで、酸素の存在下におけるPt-Co合金触媒のPtの電子状態を解析し、Pt-Co合金触媒の高活性化および耐久性向上のメカニズムを実験的に示したものである。本研究で得られた知見は、今後PEFCカソード触媒の更なる活性向上および耐久性の向上に対して、重要な指針を与えるものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。