

# 論文審査の結果の要旨

氏名 石黒 志

本論文は、in situ 時間分解 XAFS 法を用いた燃料電池カソード触媒の構造速度論解析と、空間分解 $\mu$ -XAFS 法を用いた触媒粒子一粒の触媒金属種の局所配位構造解析を通じて、不均一系固体触媒の構造速度論やマイクロ空間構造情報の解明を行ったものである。

本論文は全4章からなっており、第1章では序論として不均一系触媒とその反応系の構造解析における現状と課題、その問題点を探索する手段として時間分解・空間分解 XAFS 法を用いた触媒構造解析の有用性が述べられており、本論文の意義を示している。

第2章はin situ 時間分解 XAFS 法による固体高分子形燃料電池カソード触媒の構造速度論について述べられており、Pt<sub>3</sub>Co/C と Pt/C カソード触媒の構造速度論と実用(低)触媒担持量の膜電極接合体 (MEA) における Pt/C カソード触媒の構造速度論という2つの研究テーマが論じられている。前者では、in situ 時間分解 XAFS スペクトルの解析により、燃料電池性能の向上が報告されている Pt<sub>3</sub>Co/C カソード触媒が Co との合金化により、電圧サイクル過程における表面 Pt 構造変化速度が一般的な Pt/C よりも向上することを見出している。またその中でも特に、触媒ナノ粒子の表面 Pt が酸化した状態から還元する過程での Pt-O 結合解裂、Pt-Pt 結合再形成、Pt の還元の構造変化速度が速くなることが、Pt<sub>3</sub>Co/C の耐久性向上の一因となっていることを明らかにしている。後者では、同様な解析を実際の燃料電池の使用条件に近い Pt/C カソード触媒が低塗布量の MEA で成功させ、その結果、低触媒塗布量の MEA では触媒塗布量の多い MEA よりも電圧サイクル過程における Pt 構造変化速度は増大するが、そのメカニズムは類似していることを見出した。また、触媒ナノ粒子の表面 Pt が酸化した状態から還元する過程において触媒塗布量に関わらず、Pt-Pt 結合の再形成が Pt-O 結合の解裂に対して大きく遅れて進行するということを明らかにし、これが Pt/C 触媒の劣化溶出の一因になることを示唆している。

第3章は空間分解 $\mu$ -XAFS 法による Ni 担持セラミック - ジルコニア固溶体触媒粒子一粒のマイクロ構造解析について論じられている。メタンと水から水素を作り出すメタンスチームリフォーミング反応において優れた触媒特性を示す NiO<sub>x</sub>/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 触媒について、X 線マイクロビームを用いた空間分解 $\mu$ -XAFS 法を用いて、触媒活性 Ni 種の電子状態及び局所配位構造解析に成功し、触媒活性を示す NiO<sub>x</sub>/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と不活性な NiO<sub>x</sub>/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 粒子に対して、Ni K

端  $\mu$ -XAFS スペクトルから Ni の電子構造及び局所配位構造を触媒粒子一粒のミクロな構造レベルで初めて明らかにしている。

第4章は本論文の結論と、本研究の今後の触媒化学における展開が論じられている。以上、本論文の研究内容は in situ 時間分解 XAFS 法を用いた燃料電池カソード触媒の構造速度論と空間分解 $\mu$ -XAFS 法を用いた触媒粒子一粒のミクロ構造解析を取り扱い、今後の触媒設計指針となる構造情報を示唆するとともに、これらの時間分解・空間分解 XAFS 法を用いた構造解析の手法の発展が今後の触媒化学へ及ぼし得る展開を示しているとの判断が審査委員全員の賛同により認められた。

なお、本研究は、共同研究者である才田隆広、永松伸一、長澤兼作、山本孝、関澤央輝、新田清文、寺田靖子、宇留賀朋哉、横山利彦、岩澤康裕、唯美津木、大越慎一の協力と助言にて行われたが、本論文に記された実験の立案と実施は論文提出者の主導のもとに行われ、データの解析および考察も論文提出者のものであり、その寄与は十分であると判断される。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。