

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	大八木 晋輔 (おおやぎ しんすけ)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	乙 第 518 号
○授与年月日	2013 年 9 月 13 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 2 項 学位規則第 4 条第 2 項
○学位論文の題名	固体高分子形燃料電池電極触媒層の溶解・凝集劣化現象に関する研究
○審査委員	(主査) 中田 俊隆 (立命館大学理工学部教授) 難波 秀利 (立命館大学理工学部教授) 城戸 義明 (立命館大学理工学部特別任用教授)

<論文の内容の要旨>

本論文の目的は、固体高分子形燃料電池(PEFC)が実際に運転される条件下において、①その電極触媒層がどのように劣化するかを定量的に把握すること、②そのメカニズムを解明すること、そしてその結果として③PEFC の耐久性向上・低コスト化につながる可能性を提案することにある。その概要は以下の通りである。

第 1 章では、PEFC が実用化される上で必要とされる条件を列挙すると同時に、現状で抱える課題を示し、触媒の劣化がその大きな原因となっていることを紹介している。また、第 2 章では、これを踏まえて着目すべき課題は何であることを明確化し、そのために使用する実験的手法の原理と評価方法が示されている。

第 3 章では、PEFC の実際の運転条件下において湿度並びに O_2 の存在が、カーボン担持 Pt 触媒(Pt/C)の劣化現象にどのような影響を及ぼすのか検証している。

第 4 章には、これまで測定することが困難であった PEFC からの触媒金属の溶解量を定量的に測定するための新たな方法の開発とその手法の検証結果が示されている。さらに、この手法を Pt/C を用いた PEFC に適応し、その性能劣化のメカニズムについて考察が行われている。

第 5 章では 3、4 章で用いた方法論を Pt-Co カーボン担持合金系触媒(Pt-Co/C)に応用することで、その実使用条件における性能を評価している。さらに、Pt/C 系との違いをナノスケールの構造観察から議論し、その劣化メカニズムを議論している。第 6 章では、これらを総括し、本研究の技術的意義ならびに物理的意義が述べられている。

<論文審査の結果の要旨>

本論文は、以下の点において評価できる。

1. PEFC を実用条件下において運転する際の、湿度と O_2 分圧の Pt/C 触媒の劣化に及ぼす影響を検証した。その結果、湿度が高いほど Pt 微粒子が凝集・肥大化しやすく、過飽和条件でさらにこれらが加速されることが明らかとなった。また、 O_2 分圧の影響を検証した結果、酸素還元反応そのものよりも、反応により生成される水が Pt 凝集を促進する主要原因となっていることを明らかにした。
2. PEFC を構成する電池セルからの触媒金属の溶解量を定量測定する手法を新たに開発し、Pt/C 触媒の劣化メカニズムを明確化した。この手法を用いて Pt/C 触媒を用いた燃料電池セルからの Pt 溶解量を測定したところ、①電位変動試験時の低電位の設定値が低い方が Pt 溶解量が少ないこと、②溶解した Pt の大部分(約 90%)が再析出することが明らかとなった。これらの事実は Pt 凝集劣化現象の主要因が Pt の溶解とその再析出にあり、再析出の比率は低電位、すなわち高負荷で運転した時の条件に大きく影響されることを示している。
3. 次世代の合金系触媒として期待される Pt-Co/C について上記と同様の測定を行い、合金触媒の性能に関する検証を行った。その結果、実運転条件においても Pt-Co/C は Pt/C よりも活性が高く、さらに耐久性が高いことが示された。さらに TEM による構造解析、Pt、Co 溶解量測定から、これらの高特性の原因が、電位変動初期に Pt-Co 微粒子が Pt 殻・Pt-Co 核からなるコアシェル構造に変化するためであるというモデルを提案した。この手法ならびにモデルは他の合金触媒の開発はもとよりにおいても、他の分野にも応用可能である。

本論文の審査に関して、2013 年 8 月 1 日 (木) 13 時 00 分～14 時 30 分ウエストウイング 7 階数物系会議室 2 において公聴会を開催し、学位申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者大八木晋輔に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、触媒微粒子のサイズ効果、Pt-Co コアシェルモデルの妥当性などについて質問がなされたが、いずれの質問に対しても学位申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本学学位規程第 24 条に基づき、学位申請者に対して学力確認のために専門科目 科目(固体物理、構造解析法、電気化学) および外国語(英語)の試験を行った。試験結果を主査、副査で検討した結果、本学大学院博士課程後期課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。

以上の諸点を総合し、本学学位規程第 18 条第 2 項に基づき、学位申請者に対し、「博士(理学 立命館大学)」の学位を授与することが適当であると判断する。