

氏名	小林 亜貴
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第83号
学位授与年月日	令和4年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Research on the Effect of Cathode Catalyst Structure on Performance and Durability in Polymer Electrolyte Fuel Cells (固体高分子型燃料電池におけるカソード触媒の構造が性能および耐久性に与える影響に関する研究)
論文審査委員	主査 教授 内田 誠 教授 柿沼 克良 教授 犬飼 純 教授 飯山 明裕 教授 大山 拓次 教授 柳 博

学位論文内容の要旨

本論文は、カーボンニュートラルを実現する次世代エネルギーとして注目を集めている固体高分子型燃料電池(PEFC)において、カソード触媒の触媒構造が電池性能と耐久性に与える影響に焦点を当て、コスト削減と耐久性の向上につながる触媒構造の解明を目的とした研究である。本論文は4つの章で構成されており、各章の内容は次の通りである。

第1章はこの論文の概要であり、この研究の背景と目的について説明している。燃料電池はH₂とO₂を電気化学的に反応させ発電時にCO₂を排出しない環境にやさしい発電装置である。また、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換できるため発電効率が高いことも特徴である。燃料電池の中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、作動温度が低く、起動時間が短いため、家庭や自動車で広く使用されることが期待されている。PEFCにおける触媒は白金(Pt)粒子がカーボンブラック(CB)担体上に分散し、その周りにプロトン伝導を担うアイオノマが被覆している。Ptを多く使用するため、コストがかかり、普及の妨げになっている。近年は、比表面積が大きく、細孔を多く有する高比

表面積 CB 担体を用いた触媒の開発が盛んに行われている。この触媒は、顕微鏡などでは直接観察することができない非常に複雑な微細構造を有しており、さらに、触媒層中では水、ガス、 H^+ 、 e^- の輸送が複雑に絡み合った現象が起こっている。そのため、触媒構造と電池性能、耐久性との関係は未解明な部分も多く、メカニズムは完全には理解されていない。本研究では、触媒構造が電池性能と耐久性に与える影響に焦点を当て、コスト削減と耐久性の向上につながる触媒構造の解明を目指した。

第 2 章では 4 種類の CB 担体を用いて、CB 担体とそれらを用いて作製した触媒の構造、さらにアイオノマの被覆状態を分析し、電池性能との関係を調べた。さらに、実際の負荷運転サイクルを想定した条件での耐久性を調査した。N₂ 吸着測定、STEM 観察、および電気化学測定の結果から、表面積が大きく、細孔径が大きい ECP600JD 担体を使用した触媒は、多くのアイオノマが触媒細孔内に入り込むことができるため、電気化学反応に利用できる Pt が多くなり、電池性能が高くなることを示した。また、同触媒は、耐久性試験後の Pt 粒子の粗大化とカソード触媒層の Pt 濃度の低下を抑制し、高いセル性能を維持した。これは、Pt 粒子間の距離が長いことと、Pt 粒子が触媒細孔内に留まりやすい構造に起因すると考えられる。これらの結果をもとに、触媒の細孔構造、アイオノマの被覆状態と電池性能および耐久性との関係性を示し、CB 担体の設計指針を提案した。

第 3 章では、触媒中の Pt 粒子に焦点を当て、ECP600JD 担体を用いた Pt 担持率の異なる触媒において Pt 粒子の分布状態と密度の違いが、電池性能と耐久性に及ぼす影響を調べた。低加速度 TEM の観察と N₂ 吸着測定の結果から、触媒細孔外 Pt 粒子が多い触媒の場合アイオノマは触媒細孔外 Pt の表面を厚く覆っているためアイオノマ中の酸素の拡散性が低下し、電池性能が低下することを示した。また、耐久性については、起動停止と定電流負荷を組み合わせたプロトコルを用いて検討した。低担持率の触媒では、触媒層が厚くなり起動停止時にカソード触媒層が空気や H₂ に置換されるまでに時間がかかるため、CB 担体が激しく酸化（腐食）、その結果 Pt 粒子が CB 担体から脱離しセル性能が低下することを示した。一方、高担持率の触媒では、空気または H₂ の置換に必要な時間が短いため、腐食による Pt 粒子の CB 担体からの脱離は少なくなるが、Pt 粒子間の距離が短いため Pt 粒子は粗大化し、電気化学有効表面積（ECSA）が減少する。また、高分子電解質膜への Pt が溶出することにより、セルの性能が低下することを示した。以上の結果より、高性能で高耐久な触媒を実現するためには、Pt 粒子の分布状態及び、Pt の密度の最適化が重要であることを提案した。

第 4 章では、上記の成果を整理すると共に、高性能、高耐久な触媒層設計の指針を提案した。また、触媒開発の今後の展望についても記載している。

論文審査結果の要旨

本論文は、固体高分子形燃料電池（PEFCs）の膜電極接合体(MEA)の構造に着目し、カソード触媒の触媒構造が電池性能と耐久性に与える影響に焦点を当て、コスト削減と耐久性の向上につながる触媒構造の解明を目的とした研究である。

第1章では、この研究の背景と目的について説明している。PEFCの概要と位置づけを明確に示し、その性能と耐久性に大きな影響を示すカソード触媒層の概要と研究開発の現状と課題をまとめ、本研究の位置づけと目指すところを明確に説明した。十分な知識を有していることを確認した。

第2章では、4種類のCB担体を用いて、CB担体とそれらを用いて作製した触媒の構造、さらにアイオノマの被覆状態を分析し、電池性能との関係を述べている。さらに、実際の負荷運転サイクルを想定した条件での耐久性を調査した。触媒の細孔構造、アイオノマの被覆状態と電池性能および耐久性との関係性を示し、CB担体の設計指針を提案した。これは今後の膜設計に対し非常に重要な意味を持ち、意義深い成果であると考えられる。

第3章では、触媒中のPt粒子に焦点を当て、ECP600JD担体を用いたPt担持率の異なる触媒においてPt粒子の分布状態と密度の違いが、電池性能と耐久性に及ぼす影響を調べた。触媒細孔外Pt粒子が多い触媒の場合アイオノマは触媒細孔外Ptの表面を厚く覆っているためアイオノマ中の酸素の拡散性が低下し、電池性能が低下することを示した。また、耐久性については、起動停止と定電流負荷を組み合わせたプロトコルを用いて検討した。低担持率の触媒では、Pt粒子がCB担体から脱離しセル性能が低下することを示した。高担持率の触媒では、Pt粒子間の距離が短いためPt粒子は粗大化し、高分子電解質膜へのPtが溶出することにより、セルの性能が低下することを示した。以上の結果より、高性能で高耐久な触媒を実現するためには、Pt粒子の分布状態及び、Ptの密度の最適化が重要であることを提案した。これらの成果はカソード触媒層の高比表面積CBの設計指針を確立したとしておおいに評価できる。

第4章では、上記の成果を整理すると共に、高性能、高耐久な触媒層設計の指針を提案した。また、触媒開発の今後の展望についても記載しており、今後の研究発展に非常に寄与するものと考えられる。

以上の内容は著名な国際学会誌ACS Applied Energy Materialsへ2報、掲載され、審査委員より高い評価を得て、両論文のコンセプト図が、掲載号のFront Cover ArtとSupplementary cover Artに選出された。また、2021年240回米国電気化学会で口頭発表

を行い、さらに 2021 年、88 回電気化学大会において学生発表賞を受賞している。

このことが示すようにこの研究は、PEFC の高性能・高耐久化に寄与するものである。
以上により博士論文審査委員全員の合意において、本論文は博士（工学）の学位論文として適格と認め、合格と判断した。