

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 徐 貞 淑 (ソ ジョンスク)

本論文は「Group IV or V Metal Oxide Nanoparticle Catalysts for Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells」(和文：PEFC の酸素還元のための IV、V 族金属酸化物ナノ粒子触媒)と題し、近年普及が進む固体高分子形燃料電池の白金カソード触媒を代替する性能を持つ IV、V 族金属酸化物からなる触媒の合成法や特性を研究した結果をまとめたものである。 TaO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x などのナノ粒子をカーボンブラック導電性担体上に非水系電解液から析出させる方法を開発し、これらの電極触媒は酸性溶液中で顕著な酸素還元反応活性と耐久性を持つことが見出されたことをまとめたものである。本論文は英文で書かれ、6つの章から構成されている。

第 1 章では、固体高分子形燃料電池の原理を紹介し、カソードにおける酸素還元反応の基礎的な電気化学的性質が述べられている。また、用いた電気化学測定の方法が説明されている。現在提案されている酸素還元反応の反応素過程が説明されていて、副生成物である過酸化水素生成の生成機構も記されている。さらに、カソードの非貴金属化の現状を述べ、各種の候補材料の特徴について論じている。

第 2 章では、 TaO_x ナノ粒子を、カーボンブラックが塗布された基板上に、塩化タンタルのエタノール溶液に支持電解質を加えた電析浴から析出させ、高い酸素還元活性を持つカソード触媒が得られることについて述べている。電析後の各種雰囲気下での熱処理による活性の変化について詳細に調べた結果が述べられている。触媒の顕微鏡観察、光電子分光分析などを行い、これらの処理の影響の原因が議論されている。熱処理は TaO_x ナノ粒子表面の不純物として存在する有機物の除去に有効であることが結論されている。

第 3 章では、電析の条件を変化させ TaO_x ナノ粒子の粒径を 1~13.5 nm まで数段階で制御する方法を見出したことについて述べている。粒径が 1 nm 程度の TaO_x ナノ粒子の酸素還元反応活性は著しく高く、粒径が大きくなるに従い活性が低くなることを明らかにしている。これらの粒径による活性の変化から、 TaO_x ナノ粒子の触媒活性や電子伝導性についての考察を行っている。粒径が大きくなるに従い、酸素還元電流が小さくなるのみならず、開始電位も大きく低下することから、ナノ粒子化による表面積の増大だけでなく、活性点の発現や、粒子の導電性の発現などの効果が重要であると結論している。また、用いるカーボンブラックの種類を検討や、高担持率を得るための手法についても検討した

結果がまとめられている。

第4章では、 TaO_x だけではなく、 NbO_x と ZrO_x についても同様な電析法によりカソード触媒が調製できることを見出し、 TaO_x と同等な性能を得たことについて述べている。 Ta は貴金属ではないものの希少性が高く白金代替材料として問題があるが、 Nb や Zr は比較的豊富に存在する材料であることから、 NbO_x と ZrO_x ナノ粒子触媒の開発には意義が大きい。各種の電析条件や、電析後の処理条件を変化させ、電子顕微鏡観察や光電子分光分析から、これらIV、V族金属化合物を用い活性の高い触媒を得るための方法が総合的に議論されている。また、 TaO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 触媒の酸素還元反応に対するターフェルスロープから、反応電子数などの反応機構に関する議論を行ない、これらの触媒間に反応機構の差異があることを見出している。

第5章では、これまでの章で用いていたカーボンブラックインクを塗布した基板ではなく、比較的多量の粉末のカーボンブラック上に TaO_x ナノ粒子を電析する方法を見出したことについて述べられている。前章までの触媒調製法は薄い基板の上に TaO_x ナノ粒子を電析によって担持したものであり、実用的な量の粉末触媒を得ることはできなかった。電析セルの工夫により粉末のカーボンブラックに TaO_x ナノ粒子を電析することを可能としたことが述べられている。カーボンブラックインクを塗布した基板と異なり、イオノマーを含まない触媒を得られることから、高温での熱処理が可能となり、更なる活性向上が得られたことが示されている。さらに、イオノマーを含まない表面には高い担持率で TaO_x ナノ粒子を析出させられることを示している。また、得られた触媒粉末は回転リングディスク電極法による過酸化水素発生に対する選択率の検討も行われ、白金系触媒と同様な高い主反応選択性があることを見出している。また回転電極法によるレビッチ式に基づいた解析から、反応電子数に対する議論も行われている。

第6章は、本論文を総括し、非白金カソード触媒の今後の展望を述べている。

以上のとおり、本論文は TaO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x ナノ粒子触媒を非水系電解液によって電析法で調製するという、これまでに全く前例のない新規な電極触媒調製法を編み出し、非白金カソード触媒として顕著な活性があることを見出した研究をまとめたものである。また、導電性の乏しい酸化物からなる電極触媒の開発に指針を与えるものであり、燃料電池技術に対する寄与は大きい。燃料電池技術は、燃料電池の導入に伴って社会的に必須になる科学技術であり、重要性は十分に高いと考えられる。本論文は最新のエネルギーデバイスである燃料電池に関するものであり、触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

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。