

氏名	坂本友和
学位の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	乙理第65号(文部科学省への報告番号乙第377号)
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位授与年月日	2017年2月15日
学位論文題目	<b>水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池自動車用ヒドラジン酸化触媒の開発</b>
論文審査委員	(主査) 教授 水木 純一郎 (副査) 教授 田中 裕久 教授 橋本 秀樹 山崎 眞一(産業技術総合研究所)

水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池では非貴金属触媒を利用できることや、燃料の貯蔵、運搬、充填に特別なインフラ整備が不要であることなどから、次世代のパワーデバイスとして低炭素社会の実現に貢献し得る技術として期待されている。一方で、その実用化のためには燃料電池の出力、耐久性に加え排出ガスの問題など、解決すべき問題がある。本研究では水加ヒドラジンを液体燃料として活用する、アニオン形燃料電池用ヒドラジン酸化触媒の活性と耐久性の両立、さらには選択性の向上を目指した触媒設計について、実験及び理論の両面から解決のための方策が示されている。

本研究において、ヒドラジン酸化触媒の開発にはコンビナトリアルケミストリーを活用した迅速探索手法を構築すると同時に、SPring-8の放射光による in-situ XAFS 解析や、第一原理計算による電子論に基づく理論的考察により研究を加速している。また難易度が高く最大の課題であった膜電極接合体(MEA)の耐久劣化の要因を明らかにするため、著者自ら発電中の燃料電池セル内の物質輸送を軟X線ラジオグラフィーにより可視化する手法を確立し、燃料透過現象とセル性能低下との関係を科学的考察に基づき明らかにした。さらには劣化要因の解明にとどまらず、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立する革新的な燃料電池を提案し、次世代パワーデバイス技術の可能性を示したことは、産業応用していくために非常に重要なブレークスルーをもたらすものとして評価される。

## 論文内容の要旨

論文は、全九章で構成されている。第一章序論において、温室効果ガスである二酸化炭素の削減という地球環境問題に対して自動車産業で果たすべき課題について解説し、その解決技術としての燃料電池車への期待、特に広範囲での普及のために液体燃料である水加ヒドラジンの可能性を提示すると同時に、人体や環境に与えるリスクについても論じている。さらにヒドラジン酸化触媒とアニオン形燃料電池の技術課題を明確にし、本研究の目的と研究方針を明確に示している。

第二章では、触媒探索を迅速に実施できるコンビナトリアルケミストリーを構築し、多元系Ni触媒の探索を広く進めている。活性マッピングを習得することで金属Ni系触媒の特性について、傾向を大きく捕らえて研究の方向性を確認している。

第三章では、ヒドラジン酸化反応メカニズムを理解するため、X線吸収微細構造(XAFS; X-ray

absorption fine structure) を用いて、ヒドラジン酸化反応状態における触媒の電子状態と局所構造をその場観察できる手法を構築した。

第四章では、構築したその場 XAFS 手法と第一原理計算を用いて Ni 酸化物触媒表面でのヒドラジン酸化反応メカニズムを解析し、素反応を提案している。

第五章では、反応メカニズム解析で得られた知見より、Ni 酸化物触媒の活性、耐久性、選択性を向上できる電子論に基づいた触媒設計を検討した。第二章から第五章まではヒドラジン酸化触媒の材料研究を主とするものである。

第六章では、燃料電池発電において触媒の利用率を向上し、発電特性を向上するために著者自らが開発した、燃料電池発電状態におけるセル内部の物質輸送現象のその場可視化手法について述べている。特にアノード側における電池内部のミクロ領域における物質輸送の動的可視化を実施している。

第七章では、特に電解質膜の劣化を引き起こしているカソード側の反応の可視化を展開し、発電状態における燃料電池内部の状態を観察して、発電性能の低下要因と可視化像との相関を確認した上で、発電特性の問題点を“見える化”した。第六章から第七章において、研究対象とするヒドラジン燃料電池の最大の技術課題である MEA 劣化を、可視化技術を駆使して要因を明らかにしている。

第八章では、触媒開発の総括とアニオン形燃料電池の問題点について総括し、第九章では、見える化技術で明らかにした問題点に対して、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立するための対策案を検討し、革新的なアニオン形燃料電池の材料、部品の設計指針を提案して、既存のアニオン形燃料電池からの技術的進歩を明確にして、水素社会に貢献し得る燃料電池システムを提案し、技術の可能性に対する今後の展望を論じている。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池用ヒドラジン酸化触媒の活性と耐久性の両立、さらには選択性の向上を目指した触媒設計について議論している。触媒材料の開発において、著者は最適な触媒組成を見出すために適切な実験条件を設定して実験を遂行しており、計画的に課題解決する優れた能力をもっていると判定できる。

また、軟 X 線ラジオグラフィーを応用したその場可視化観察技術を確立し、水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の課題を整理している。さらに著者は触媒材料の構造・物性研究に必要な手法に幅広く習熟しており、第 1 原理計算や放射光 in-situ XAFS、透過型電子顕微鏡などを駆使し、複数の手法で得られた結果を組み合わせる科学的討論を重ねている。このことは、複眼的な視点でデータに批判的検討を加えて考察していく高い能力を示している。

また、現象論だけに終わるのではなく、ていねいに理論的考察をしていることは、著者が現象の背後にある物理的原理に対する深い洞察力を有することを示している。さらには問題解明に留まらず、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立するための解決方策を明示しており、今後の展開が期待される。研究に対する姿勢、実験手法、考察、新技術の提案など全ての面において、著者が極めて優れた資質を有することが確認された。

本論文の内容は、4 本の J. Power Sources、2 本の J. ElectroChem Sci. の他、Electrochimica Acta、Catalysis Today など10本の主著者論文として公表されている。それ以外に邦文の査読付き論文 7 本、総説 4 篇、著書 1 本を公表している。また、著者は本論文の内容を国際学会などで筆頭著者として15回報告している。さらに文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム平成27年度利用 6 大成果賞など 3 つの賞を受賞している。審査委員は、本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が論文内容と用いた技

法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても優れた能力を持つことを確認することができた。また、10本の主著者論文の内、8本は英文で書かれており、国際的な研究環境において英語で情報発信していく能力を有すると判断した。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと審査した。