

氏 名	丸 山 純
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1797 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Fundamental Studies on Electrochemical Reactions at Modified Electrodes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells (固体高分子電解質型燃料電池の高分子修飾電極における電気化学反応に関する基礎研究) (主査)
論文調査委員	教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 岡 崎 敏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体高分子電解質型燃料電池におけるガス拡散電極中の物質移動、電極触媒と高分子電解質の界面における電気化学反応に関する研究成果をまとめたもので、緒言および総括と本論5章から構成されている。

緒言および総括では、固体高分子電解質型燃料電池の原理と特徴および各部の材料とその電気化学特性について解説するとともに、本研究の意義と目的、および本論文の結果の概要を述べている。

第1章では、固体高分子電解質であるNafionで被覆したメニスカス電極を用いガス拡散電極中の反応場である三相界面をモデル化し、電極の基体として撥水性の高配向性熱分解黒鉛を、また含水率により撥水性が変化するNafionの性質を利用することによりメニスカスの形態の制御を可能にした上でガス拡散電極中の物質移動を解析している。Nafion膜を被覆したメニスカス電極においてNafion膜はスーパーメニスカスとして機能し水素の物質移動を促進しており、ガス拡散電極の微細構造の最適化のためには触媒粒子を被覆する電解質膜の膜厚をできる限り均一にかつ薄くする必要があることを明らかにしている。

第2章では、Nafionを被覆した回転白金電極を用いて水素酸化反応を調べ、電荷移動過程に及ぼすNafionの影響の解析を、逆反応の影響が大きい水素酸化反応に対応した理論式を新たに導くことにより行っている。Nafion被覆白金電極では非被覆電極に比べて電極表面における反応速度を反映する反応電流 I_k が増大することを見い出している。また、 I_k はNafion膜中の水素濃度の高さから予想される値と異なることを見い出し、これがNafionの特異な微視的構造に起因していることを明らかにしている。

第3章では、Nafionを被覆した金電極における酸素還元反応を反応機構の詳細な解析に有効な回転リングディスク電極を用いて調べ、反応機構に及ぼすNafionの影響をディスク部分に被覆した高分子膜中の物質移動を考慮した新たな理論式により解析している。反応電流、Tafel勾配、4電子還元と2電子還元の割合、中間体 H_2O_2 の還元速度定数などの速度論的パラメーターは酸性水溶液中とほぼ同じであり、Nafion膜を被覆した場合でも酸素還元反応は酸性水溶液中と同じ反応機構で進行することを明らかにしている。

第4章では、Nafionの疎水性フルオロカーボン骨格領域と電極で構成される界面をフッ素系有機分子 $CF_3CF_2CH_2OH$ を金電極表面に吸着させて形成される疎水場によりモデル化し、その疎水場が酸性水溶液中における酸素還元反応の反応機構に及ぼす影響を回転リングディスク電極を用いて調べている。吸着分子層中の高い酸素溶解度による反応促進効果と $CF_3CF_2CH_2OH$ の吸着による電極表面の活性点の減少による抑制効果の相反する因子の存在を見い出し、酸素還元反応促進のためには、フッ素系有機分子 $CF_3CF_2CH_2OH$ の被覆率、すなわち電極上に占める疎水場の密度を最適化する必要があることを明らかにしている。また反応活性点の減少は同時に中間体 H_2O_2 の還元速度定数を減少させ、 H_2O_2 の生成を促進させることを見い出し、フッ素

系有機分子の吸着が反応選択性にも影響を及ぼすことを明らかにしている。

第5章では、第4章で得られた知見に基づき、さまざまな分子構造を有するフッ素系アルコールを電極上に吸着させ、フッ素系有機分子の構造の違いによる吸着量、吸着状態の変化が酸素還元反応に及ぼす影響について調べている。反応の促進効果はフッ素系疎水基部分が枝分かれしている場合には現われずに直鎖状の場合に現われること、また炭素数3の直鎖アルコールの場合にその効果が最大となることを明らかにしている。酸素還元反応は、電極上の疎水場の被覆率、吸着状態、疎水性の程度に大きく影響を受けることを見出し、固体高分子電解質型燃料電池のがス拡散電極中に添加する固体高分子電解質膜によって作られる疎水場を設計する際に、これらの因子を考慮する重要性を明確にしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体高分子電解質型燃料電池におけるガス拡散電極中の物質移動、電極触媒と高分子電解質の界面における電気化学反応について研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. ガス拡散電極中の反応場を、固体高分子膜を被覆したメニスカス電極によりモデル化し、固体高分子膜が反応ガスの物質移動を促進する効果を有することを見出し、反応場における物質移動を明らかにした。
2. 白金触媒上における水素酸化反応を回転ディスク電極法と新たに誘導した理論式を用いて解析し、固体高分子膜の修飾による電極表面における反応速度の増加、その増加と固体高分子膜の微視的構造との関連性を明らかにした。
3. 酸素還元反応に及ぼす固体高分子膜修飾の影響を、新たに理論式を導くことにより回転リングディスク電極法を用いた解析を可能にした上で、酸素還元反応の速度論的パラメーターは未修飾の場合とほぼ等しく、酸性水溶液中と同じ反応機構で進行することを明らかにした。
4. 固体高分子電解質中の疎水性領域を、フッ素系有機分子を電極に吸着させることによってモデル化し、酸素還元反応促進のための疎水場密度最適化の必要性を明らかにした。また、疎水場による反応選択性の変化を見出し、さらにフッ素系有機分子の構造の違いによる電極上での吸着状態、疎水性の程度が酸素還元反応に大きく影響を与えることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、固体高分子電解質型燃料電池におけるガス拡散電極中の反応ガスの物質移動と電極反応速度に及ぼす固体電解質膜の影響について基礎的知見を与えるもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年1月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。