

京都大学	博士 (工 学)	氏名	竹内 仙光
論文題目	Studies on Oxidative Degradation of Carbon Support of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (固体高分子形燃料電池における電極触媒カーボン担体の酸化劣化に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、固体高分子形燃料電池の特性に重要な役割を果たす電極触媒の担体であるカーボンの劣化挙動について、第一部では電極反応をモデル化することにより、その劣化要因についての研究成果を、第二部では燃料電池を作動させた条件下での白金/カーボン電極触媒の劣化に関する研究成果をまとめたもので、序論および4章で構成されている。</p> <p>序論では、水素社会に向けた固体高分子形燃料電池の位置づけを示し、その性能を決める電極触媒担体のカーボンの重要性を概説している。さらに、カーボンの劣化挙動についての研究報告を俯瞰することにより、劣化要因を調べるためには、電極反応のモデル化が重要であり、これにより、劣化機構を迅速に検討できることを示し、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、燃料電池に用いる膜電極接合体 (MEA) が白金触媒を担持するカーボン酸化に与える影響を明確にするために、燃料電池の発電反応、反応に伴う酸素、水素などの物質移動・電荷移動に加えて、空気極上でのカーボン酸化反応、燃料極上での酸素還元反応を新規に取り込んだ電極反応のモデルを構築している。これにより、燃料極において局所的に水素が不足し、酸素が空気極から膜を透過し燃料極に混入するため、燃料極の一部で酸素還元が起こり、水素欠損部位の電解質膜内の電位が低下し、空気極側の電位差が大きくなることによりカーボン酸化反応が進行することを明らかにしている。さらに、電解質電位、燃料極の酸素還元反応、空気極のカーボン酸化反応に影響を及ぼす要因を構築したモデルにより調べた結果、空気極の白金/カーボン触媒の耐酸化性を向上させることだけでなく、燃料極の白金/カーボン上での酸素還元反応速度を低下させること、電解質膜の酸素透過量の低減、電解質の膜厚を増加させることなどが、部分水素欠損時の空気極のカーボン酸化の抑制に有効であることを明確にしている。これに加えて、部分水素欠損は燃料電池が作動しているときだけではなく、起動時、停止時に生じることもあるが、これを抑制するためには、電圧の制御が有効であることを示している。</p> <p>第2章では、燃料電池運転時のカーボン酸化反応について、モデルにより解析を行っている。燃料電池が作動しているとき、反応速度は低い空気極の白金/カーボン触媒のカーボン酸化が進行することが燃料電池セルの実験結果により得られており、さらに、水素/窒素環境下より、通常の燃料電池発電環境下ではカーボンがより酸化されることが認められている。そこで、この要因を明確にするために、モデルを構築し、解析を行っている。材料評価で用いられる燃料極に水素を流し、空気極には窒素のみを流したセルを想定したモデルでは、電解質膜を移動するプロトンは空気極におけるカーボン酸化反応に律速され、プロトンの流れる向きは空気極から燃料極となる。一方、発電状態の水素/空気を想定したモデルでは発電の酸素還元反応に伴う燃料極から空気極のプロトン移動により、空気極での電解質電位が低下することに伴い、空気極のカーボン酸化過電圧も増加することを示した。これにより、発電に伴いカーボン酸化が増加する要因を明らかにしている。さらに、酸化を抑制する手段についても明確にしている。</p> <p>第3章では、白金触媒の酸化状態がどのようにカーボン酸化に影響を与えるかについて調べて</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	竹内 仙光
<p>いる。燃料電池の運転に伴う動的な電位変化によりカーボン酸化反応が影響を受ける。この要因を解明するために、空気極の白金/カーボン触媒上での電位変化に伴う白金の電気化学反応とカーボン酸化反応の解析を行っている。白金のサイクリックボルタモグラムでは、電位が増加するに従い、水素吸脱着領域、二重層領域、水酸化物形成領域、酸化物形成領域が形成される。一方、カーボンは標準水素電極（S.H.E.）に対して、0.5 V 近傍でキノン/ヒドロキノンの酸化還元反応を示す。白金触媒により、0.6 V (vs. S.H.E.) 以下でカーボン酸化が促進されるのは、白金水酸化物とヒドロキノン間での相互作用によりものであることを明らかにしている。また、0.8 V (vs. S.H.E.) でカーボン酸化が生じるのは、白金水酸化物とキノン間での相互作用に起因することも明確にしている。これにより、燃料電池作動時でのカーボン酸化反応機構を明確にしている。</p> <p>第4章では、カーボン酸化が進行したときの白金触媒の活性について検討している。その結果、カーボン酸化が進行したときには、白金触媒上で2電子還元反応が進行しやすくなり、燃料電池の劣化の要因となる過酸化水素が多く生成されることを明確にしている。また、過酸化水素生成を抑制するためのMEAの設計指針も示している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固体高分子形燃料電池の性能に重要な役割を果たす電極触媒担体であるカーボンの劣化挙動についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 燃料電池に用いる膜電極接合体 (MEA) が白金触媒を担持するカーボン酸化に与える影響を明確にするために、燃料電池の発電反応、反応に伴う酸素、水素などの物質移動・電荷移動に加えて、空気極上でのカーボン酸化反応、燃料極上での酸素還元反応を新規に取り込んだ電極反応のモデルを構築した。これにより、燃料極において局所的に水素が不足し、酸素が空気極から膜を透過し燃料極に混入するため、燃料極の一部において酸素還元が生じ、水素欠損部位の電解質膜内の電位が低下し、空気極側の電位差が大きくなることによりカーボン酸化反応が進行することを明らかにした。

2. 燃料電池の発電条件をモデル化し、これにより通常発電条件下においても、空気極における酸素還元反応に伴うプロトン移動により空気極での電解質電位が低下し、カーボン酸化が進行することを明確にした。

3. 燃料電池の運転に伴う動的な電位変化によるカーボン酸化反応について調べた。空気極上で電位変化に伴う白金の電気化学反応とカーボンの電気化学反応をモデル化し、カーボン酸化反応の解析を行った結果、低い電位でのカーボン酸化は白金水酸化物とヒドロキノン間での相互作用に起因することを明らかにした。

4. カーボン酸化が進行したときの白金触媒の活性について検討した。その結果、カーボン酸化が進行したときには、白金触媒上で2電子還元反応が進行しやすくなり、燃料電池の劣化要因となる過酸化水素が多く生成されることを明確にした。また、過酸化水素生成を抑制するためのMEAの設計指針も示した。

以上、本論文では、固体高分子形燃料電池で用いられる触媒担持カーボンの劣化機構について電極反応をモデル化することにより明らかにし、さらに、燃料電池の性能劣化を抑制する設計指針を示したもので、新規な学術的知見をともなっている。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29年4月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。