

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

固体高分子形燃料電池のアノードに起因する電池劣化に関する研究

申請者

中森 洋二

最終学歴

平成 28 年 3 月  
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程  
研究指導認定退学

学識確認

平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員  
(主査)

京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 萩原 理加

調査委員

京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 佐川 尚

調査委員

京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 野平 俊之

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	中森 洋二
論文題目	固体高分子形燃料電池のアノードに起因する電池劣化に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、固体高分子形燃料電池(PEFC)のアノードに起因する電池劣化に関する研究をまとめたもので、8章から構成されている。</p> <p>第1章は緒論であり、PEFCの構成や劣化要因について解説している。また、本研究の背景と目的を述べている。</p> <p>第2章は実験方法を記載しており、特に本研究で定められたCO耐性評価手法やアノード劣化加速試験方法が記載されている。</p> <p>第3章では、CO及び酸素がアノードのCO耐性低下に与える影響について評価している。CO及び酸素がアノードに存在する条件では、アノードが劣化してCO耐性が低下することが観測された。CO濃度が高いほどCO耐性低下度が顕著となり、またアイオノマー分解に起因する、PEFCセルからのフッ化物イオン排出量が増加することが観測された。一方で、酸素が存在しない条件では、COが存在してもアノード劣化は観測されなかった。以上から、カソードから高分子電解質膜を介して透過した酸素や、COを除去するためにアノードに供給された微量酸素が、アノードで酸素還元反応を生じることでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を生成し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によってアイオノマーが劣化することでCO耐性が低下することが見出された。</p> <p>第4章では、アノードにCOと酸素が存在する条件で、電流密度を変えたときのCO耐性の低下について評価している。また、ガス供給方法を変化した時のアイオノマー及び高分子電解質膜劣化について検討している。電流密度が低いほどCO耐性の低下が顕著となった。また電流密度が400 mA cm<sup>-2</sup>では、アノード触媒上でのCOの吸着と脱離が繰り返し生じることでセル電圧の振動が観測され、このときCO耐性低下度は、開回路時や200 mA cm<sup>-2</sup>で発電した時のCO耐性低下度と比較して小さかった。COストリッピングボルタモグラムから、アノード電位が低いほどCO吸着量が多いことが観測された。電流密度が小さいほどアノード電位が低くなり、その結果アノード触媒上のCO吸着量が多くなることによってH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量が増加し、アイオノマー劣化が顕著となることでCO耐性が低下していることが見出された。400 mA cm<sup>-2</sup>の発電時にCO耐性低下が比較的抑制された原因としては、アノード触媒上でCOが吸着している時間が短いため、触媒の有効反応面積は比較的維持されており、その結果H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量は還元されることで少なくなったことが示唆された。また、第3章で示した、CO濃度が高いほどCO耐性低下度が大きくなることについても、CO濃度が高いほど触媒上のCO吸着量が多くなることがCOストリッピングボルタモグラムから確認できた。また、COの有無と酸素の供給方法を変えることによって、アイオノマーや高分子電解質膜の劣化が異なることが示唆された。</p>			

第5章では、ガス流量やガス組成が電流分布とセル電圧に与える影響を評価している。カソードに供給する空気の流量を変化させることで電流分布が変化し、それによってアノード電位が上昇することが観測された。アノード及びカソードは、電流分布が変化することによって、互いの電位に影響を与えることが示された。アノードにCOを供給した試験では、COがアノードガス上流から順番に吸着していくことが電流分布の変化から観測された。また、CO吸着によってアノード電位が貴にシフトするだけでなく、電流分布の変化によってカソード電位が卑にシフトし、その結果セル電圧が低下することがわかった。

第6章では、アノード触媒であるPt-Ru/C触媒上でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量について、触媒中のRu含有量の影響を評価している。Pt/C触媒及びPtRu<sub>x</sub>/C(x=0.3, 0.5)触媒は、0.1 V vs. SHE以下でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成率の増加が観測された。これは、0.1 V以下で水素が触媒に吸着するため、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が還元され難くなり、その結果H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が増加している。一方で、PtRu<sub>x</sub>/C(x=1.0, 1.5, 2.0)触媒については、いずれの電位でもH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成率はほとんど変化しないことが観測された。これは0.1 V以下でもH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がRu上で還元されるためであることが見出された。Pt/C触媒及びPtRu<sub>x</sub>/C(x=0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)触媒をPEFCセルのアノードに適用してOCV試験を実施したところ、Ru量が多い触媒を適用したセルからは、フッ化物イオン排出量が少ないことがわかった。以上の結果から、PtRu<sub>x</sub>/C触媒はRu含有量が $x \geq 1$ であれば、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量は少なく高分子電解質膜劣化を抑制することができることがわかった。一般にPtRu<sub>x</sub>/C触媒はCO耐性が高いことから、都市ガスやLPガスを改質して燃料として使用するエネファームのアノード触媒として使用されるが、本結果から、純水素を燃料とする燃料電池システムにおいても、アノード触媒としてPtRu<sub>x</sub>/C触媒を使用することで、高分子電解質膜劣化を抑制し、PEFCを高耐久化とすることが示された。

第7章では、カソードにおける水素発生について評価している。カソード電位が極端に低下して0.1 Vより低くなると、アノードからカソードへの水素ポンプが発生することが観測された。カソードの白金酸化物を還元する電池回復操作を実施する際は、カソード電位を低くすればするほど、その後の電池電圧の回復量が多い報告もあるが、カソード電位を0.1 Vを下回らないように制御することが、水素の有効活用の上で重要であることがわかった。

第8章では結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固体高分子形燃料電池(PEFC)のアノードに起因する電池劣化について研究した結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. PEFC のアノード劣化要因とそのメカニズムを検討した。高分子電解質膜を介してカソードからアノードに透過した酸素や、CO を除去するために直接アノードに供給した微量酸素が、アノードで酸素還元反応を生じることで副生成物である  $\text{H}_2\text{O}_2$  を生成し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  によってアイオノマーが劣化することで CO 耐性が低下することを見出した。また、アノードガス中の CO 濃度や電流密度によって触媒に吸着する CO 量が増加し、CO 吸着量が多いほど  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量が増加し、アイオノマー劣化が加速して CO 耐性が低下することを明らかにした。

2. ガス流量やガス組成が電流分布とセル電圧に与える影響を評価した。アノード及びカソードは、一方の電極のガス組成分布や触媒被毒によりセル面内の電流分布が変化して、互いの電位に影響を与えることがわかった。アノードに CO を供給した試験では、CO がアノードガス上流から順番に触媒に吸着していくことが電流分布の変化から観測された。また、CO 吸着によってアノード電位が貴にシフトするだけでなく、電流分布の変化によってカソード電位が卑にシフトし、セル電圧が低下することがわかった。

3. アノード触媒である Pt-Ru/C 触媒上での  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量について、触媒中の Ru 含有量の影響を評価した。Pt/C 触媒及び  $\text{PtRu}_x/\text{C}$  ( $x = 0.3, 0.5$ ) 触媒は、0.1 V vs. SHE 以下で  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成率が増加したが、 $\text{PtRu}_x/\text{C}$  ( $x = 1.0, 1.5, 2.0$ ) 触媒については、いずれの電位でも  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成率はほとんど変化しないことが明らかになった。これは、0.1 V 以下において、Pt では水素吸着によって  $\text{H}_2\text{O}_2$  還元が抑制されるが、Ru では水素吸着力が弱いいため、Ru 量が多い触媒では  $\text{H}_2\text{O}_2$  還元が抑制されないためであることを見出した。また、これら触媒を PEFC セルのアノードに適用して評価したところ、 $\text{PtRu}_x/\text{C}$  触媒は Ru 含有量が多いほど、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量は少なく高分子電解質膜劣化を抑制することがわかった。一般に  $\text{PtRu}_x/\text{C}$  触媒は CO 耐性が高いことから、炭化水素系ガスを燃料とするエネファームで使用されるが、純水素を燃料とする燃料電池システムにおいても、 $\text{PtRu}_x/\text{C}$  ( $x \geq 1.0$ ) 触媒を使用により高分子電解質膜劣化を抑制し、高耐久化が可能であることを見出した。

以上要するに本論文は、PEFC のアノード起因の電池劣化を研究したものであり、得られた知見は PEFC の高耐久化に対して寄与するものであると考えられる。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 1 月 23 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日以降