

京都大学	博士（工学）	氏名	片山 祐
論文題目	Towards the realization of anion-exchange membrane fuel cell technology: potential of hydrogen-carrier utilization (アニオン交換膜形燃料電池の実用化にむけて：水素キャリアの燃料利用による展開)		
(論文内容の要旨)			
再生可能エネルギーの利用にむけた取り組みが本格化する中、水素キャリア分子の次世代クリーンエネルギーとしての利用が期待されている。特に、分子に貯蔵した化学エネルギーを電気エネルギーへと高い効率で変換できる燃料電池は、システム全体の高効率化を図る上で重要である。本論文では、次世代の燃料電池として、塩基性条件下での作動が可能なアニオン交換膜形燃料電池に着目した。水素キャリアとしては安全面やコストの面から次世代燃料として有望視されるアンモニア、2-プロパノールに着目した。本論文では、基礎的な電気化学測定や、より実際の応用に近い燃料電池評価試験での触媒活性評価に加えて、in situ 赤外分光法を用いることにより、電極反応機構の解明と新たな触媒設計指針の提案を行った。 第 1, 2 章では、反応活性種の供給促進を指向した 2 つの異なる表面修飾 Pt 触媒についてそのアンモニア酸化活性を評価した。第 1 章では、添加材料として SnO₂ を、複数の異なる方法で Pt へと修飾した触媒にてアンモニア酸化活性を評価した。その結果、Pt-SnO₂ 間の接触状態がその活性に影響することが明らかとなった。これは Pt/SnO₂ 界面での反応促進を示唆するものであると考えられる。実際、最も高活性であった Pt-SnO₂ 間の接触が良好な触媒において、反応の活性化エネルギーが 10 kJ mol⁻¹ 以上低下していることも明らかとなった。さらに、SnO₂ 添加 Pt 触媒を燃料極触媒としたアニオン交換膜形燃料電池の電池性能を評価したところ、従来の Pt 電極より優れた性能を示すことも確認された。 第 2 章では、種々の希土類酸化物（CeO₂, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃）を Pt 触媒の添加物として用い、塩基性条件下でのアンモニア酸化反応活性について検討を行った。反応活性の序列は、添加した希土類酸化物の OH 親和性におおむね依存した結果となり、CeO₂ 修飾 Pt 触媒にて最も優れた活性が得られた。これは、Pt 上への活性 OH 種の供給が促進されたことに起因すると考えられる。 第 3 章では、反応の律速段階である N-N 結合生成の促進を狙い、第 2 章で特異な挙動を示していた Y₂O₃ 添加触媒に着目し赤外分光法を用いた検討を行った。N-N 結合生成反応は触媒反応であることが先行研究より明らかになっているが、検討の結果、この N-N 結合生成反応が Y₂O₃ によって促進される可能性が示唆された。実際、N-N 結合生成反応に活性を持たない Pd を用いて同様の測定を行った場合に、Y₂O₃ 添加 Pd でのみ N-N 結合生成反応が進行していることが確認された。これは N-N 結合生成反応の出発物と考えられる NH₂ 吸着種が Y₂O₃ 存在下で適度に安定化されることに起因すると考えられる。 第 4 章では、水素キャリアとして 2-プロパノールに着目し、in situ 赤外分光法を用いることで未だ未解明な Pt, Pd 上での酸化反応機構の解明を試みた。その結果、これまで 2-プロパノールの酸化生成物であると考えられていた炭酸イオンの生成は確認できず、一方でアセトンの生成が確認された。また、初期活性が高い Pt 電極上では、生成したアセトンが OH 種との触媒的な反応を経てエノラート吸着種へと変換されることも明らか			

京都大学	博士（工学）	氏名	片山 祐
となった。Pt 上では時間とともに大幅な触媒活性低下を観察したが、これはエノラート吸着種が電極被毒種となるためであると考えられる。OH 種の吸着量を制御することによって、Pt 上でのエノラート吸着種生成を抑制できれば、2-プロパノールの燃料適応性の大幅な向上が期待されることが明らかとなった。 第 5 章では、塩基性条件下での反応において重要な反応種となりうる OH 種に着目した検討を行った。ここでは、第 2 章にて OH 親和性に優れていることが明らかとなった CeO₂ 修飾電極に着目した。CeO₂ 修飾 Pt 電極に対して in situ 赤外分光測定を行ったところ、CeO₂ 上に存在する OH 種、さらに Pt 上に吸脱着する OH 種の 2 つの OH 種に由来する吸収が確認された。ここで、CeO₂ 修飾 Pt 電極と CeO₂ 未修飾の Pt 電極との結果を比較したところ、CeO₂ 修飾によって、Pt 上への OH 吸着が促進されていることが明らかとなった。さらに詳細を検討した結果、Pt 上に修飾した CeO₂ 上の OH 基が、電解質中の OH イオンや水と相互作用することによって、電極近傍の OH イオン存在量が増加していることが示唆された。そこで、これらの CeO₂ 修飾 Pt 電極上で OH 種が反応活性種として機能すると報告されているアンモニア、エタノール、メタノール、CO 酸化反応酸化反応を行ったところ、いずれの場合も有意な活性向上を確認した。これらの結果から、酸化物表面上に存在する OH 基は溶液中の OH イオン、水との水素結合を介して相互作用し、電極上で進行する電気化学反応活性に影響を与えることが明らかとなった。 第 6 章では、実用化を考慮し、空気極に純酸素ではなく大気を、燃料極にアンモニア分解によって得られた水素を供給するアニオン交換膜形燃料電池システムを想定した検討を行った。予想通り、空気極燃料への二酸化炭素の混入、また燃料極燃料へのアンモニアの混入はどちらもセル性能を低下させる要因となることが明らかとなった。in situ 赤外分光測定により、二酸化炭素存在下では Pt 触媒表面上に触媒毒となる CO 関連種が生成することが明らかとなり、これが性能低下の主因であると考えられた。興味深いことに、微量のアンモニアと二酸化炭素が共存する場合には、アンモニアと二酸化炭素（系中では炭酸水素イオン）との化学反応が進行するために、Pt 触媒表面上への CO 関連種の生成が抑制されることが明らかとなった。実際、空気極に大気を、燃料極にアンモニア分解によって得られた水素（アンモニアを微量に含む水素）を供給したアニオン交換膜形燃料電池においては、空気極に純酸素を供給した場合と遜色ない性能が得られることを確認した。二酸化炭素による性能低下は、アニオン交換膜形燃料電池の大きな課題であるが、アンモニア分解反応によって生じた微量のアンモニアを含む水素を燃料として利用することで、これらの課題を解決できることが明らかとなった。 以上、本論文では、水素キャリアの燃料としての利用を指向したアニオン交換膜形燃料電池の開発を行った。種々の電気化学測定に加えて、in situ 赤外分光測定を用いることにより、金属触媒上での反応機構や添加物や担体がもたらす促進効果および各触媒の活性挙動を明らかにした。本論文で見出した触媒材料や知見は、今回研究対象としたアンモニア酸化反応をはじめとする反応のみならず、塩基性条件下での様々な電気化学反応への応用が期待され、今後の触媒開発の発展に寄与するものであると考えられる。			

氏 名

片山 祐

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、水素キャリアとして主としてアンモニアについて、アニオン交換膜形燃料電池に対する利用について検討し、電極触媒設計指針の提案と高活性新規触媒の開発を行った。得られた成果の概要は以下のとおりである。

(1) SnO_2 修飾 Pt 触媒において、触媒調製手法がアンモニア酸化活性に与える影響を評価した。修飾触媒においては反応活性化エネルギーが低下し、その程度は Pt- SnO_2 間の接触状態に強く依存したことから、Pt- SnO_2 界面での相互作用が触媒活性へ影響すると提案した。

(2) Pt 触媒において、希土類酸化物添加によるアンモニア酸化活性への影響を評価した。活性向上の効果は各添加物の OH 親和性に依存することを明らかにした。これは希土類酸化物添加により、反応活性サイトである Pt 上へ反応活性 OH 種の供給が促進されたことに起因する。

(3) アンモニア酸化活性向上の効果が大きい Y_2O_3 修飾 Pt 触媒において、その効果及び機構を検討した。 Y_2O_3 修飾によって、アンモニア酸化反応の律速段階である触媒的 N-N 結合生成反応が促進されることが明らかとなり、これは N-N 結合生成反応の出発物と考えられる NH_2 吸着種の、 Y_2O_3 による安定化に起因すると考察した。

(4) Pt、Pd 触媒における、2-プロパノール酸化反応機構を解析した。Pt、Pd 触媒ともに、2-プロパノール酸化生成物としてアセトンが確認された。Pt 触媒表面では、生成したアセトンがエノラート吸着種へと変換されており、Pt 電極における活性低下の一因であることを明らかにした。

(5) CeO_2 修飾 Pt 触媒における、OH 吸着機構を解析した。 CeO_2 修飾により Pt 上への OH 吸着が促進されることによって、関連反応活性の向上が明らかになった。これは、 CeO_2 表面上の OH 基と OH イオン、水との水素結合を介した相互作用により、電極近傍の OH イオン存在量が増加することに起因する。

(6) アニオン交換膜形燃料電池へのアンモニア間接供給を想定したシステムを検討した。残留アンモニア、大気中の二酸化炭素の混入がセル性能低下を招いた。一方、 $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ 共存下では性能低下は抑制された。これはアンモニアと二酸化炭素との間の化学反応により、触媒毒となる CO 関連種の生成が抑制されたことによる。

以上、本論文は、水素キャリアを燃料とするアニオン交換膜形燃料電池のための新規触媒材料開発に関する重要な指針を与えるものであり、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 29 年 8 月 10 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。