

(論文内容の要旨)

本論文は、固体高分子形燃料電池(PEFC)の触媒担体として用いられる炭素材料について、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)をモデル物質に用いて、その腐食挙動に関する研究をまとめたもので、序論および6章で構成されている。

序論では、PEFCの研究開発状況を概観して、PEFCに用いられる炭素材料に関する課題をあげ、炭素材料の酸化劣化に関する先行研究を概説するとともに本研究の背景と位置づけを述べている。

第一章では、高配向性熱分解黒鉛の酸化に及ぼす電位の影響を調べた。硫酸水溶液中で異なる電位で保持した後に電位走査法によって表面酸化物の生成を調べるとともに、走査型電子顕微鏡(SEM)と原子間力顕微鏡(AFM)によってHOPG表面を観察した。また、X線光電子分光法(XPS)によって表面含酸素官能基の生成量を求めるとともに、HOPGの接触角を測定した。その結果、1.0 Vで15時間保持するとHOPGの表面酸化が進行してキノーン・ハイドロキノンの酸化還元系に帰属される酸化還元電流が現れ、その量は保持時間の経過とともに増大した。一方、0.65 V保持では酸化はほとんど進行しない。さらに、電位保持によって表面層の機械的強度が弱くなり、AFMプローブの走査によってその表面層が除去され、除去層の厚さから表面酸化層の厚さを見積もった。その結果、電位保持開始後15時間の間に反応が速く進行し、その後は反応速度が低下することを見出した。また、XPS測定と接触角測定から、表面含酸素官能基の量と表面親水化の間に良い相関があることを見出した。

第二章では、HOPG表面の電気化学的酸化によって生成する表面含酸素官能基をXPSと化学分析によって詳細に調べた。その結果、保持電位が1.0 V以上になるとラクトン環が生成することを見出した。

第三章ではPEFCの負荷変動が炭素酸化に及ぼす影響を調べるために、電位パルスを印加してHOPGの酸化挙動を検討した。電位パルス印加するとHOPG表面の酸化が定電位印加の場合に比べて速くなることを見出した。また、電位パルスの上限を一定とし、下限電位を変化させると、含酸素官能基の導入が変化する。電位パルス印加によって電気二重層容量が増大し、表面が粗化することをAFM観察によっても確認した。これらの結果に基づき、HOPG表面の安定面である基底面(basal面)の酸化が電位パルス印加という電位変動によって促進されることを明らかにした。

第四章では、電位走査によって HOPG に印加する電位を変化させた場合の炭素の酸化について検討している。0.8 V を越えて電位走査するとキノン-ハイドロキノンの酸化還元電流の増加が見られ、含酸素官能基が増加して表面酸化が進行することを見出した。電位走査上限電位が高くなると表面酸化が促進される。また、電位走査速度が速い方が表面酸化速度が速くなることを見出した。上限電位 1.0 V 以上で電位走査すると HOPG 表面にピットが生成する。これらの結果から、basal 面にも不均一があり、活性の高いところから酸化が進行して、部分的に気体生成物として失われてピットが生成することを明らかにした。

第五章では HOPG の酸化に対する過酸化水素と金属イオンの影響を調べた。過酸化水素存在下で 0.6V 以上で保持するとキノン-ハイドロキノンに帰属される酸化還元電流が増大し、炭素表面が酸化されて含酸素官能基が表面に生成することを明らかにした。また、二重層容量の増大も見られ、表面粗化が進行した。この過酸化水素存在下で Fe^{2+} イオンを添加すると表面酸化が促進されるが、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} イオンは影響しない。これらの結果から、過酸化水素の分解により生成するヒドロキシルラジカルが HOPG 表面を酸化し、 Fe^{2+} イオンが存在するとヒドロキシルラジカルの生成速度が増大し、これが HOPG 表面の酸化を促進することを明らかにした。

第六章ではグラファイトの表面欠陥が酸化反応活性に及ぼす影響を調べた。結晶性の異なる HOPG を試料電極として電位走査を繰り返して酸化し、酸化活性の差をキノン-ハイドロキノン酸化還元電流の大きさから評価した。粒界が多くて結晶粒径の小さい HOPG が酸化されやすく、HOPG 表面の粒界や step edge などの欠陥が酸化反応の開始点となることを明らかにした。

(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)の材料として用いられる炭素材料について、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)をモデル物質に用いた腐食挙動に関する研究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. HOPG を定電位保持すると、酸化が進行して表面に含酸素官能基が導入され、それとともに疎水性の減少が見られる。また、高電位保持によってラクトン環が生成する。
2. PEFC の負荷変動を電位変動で模擬し、HOPG 電極に対して電位パルス、並びに、電位走査を印加して表面酸化挙動を検討した。その結果、電位パルス、電位走査によって HOPG 表面の酸化が定電位印加に比べて顕著になることを見出した。また、電位変動の上限、下限電位が共に影響することを明らかにした。
3. 炭素の酸化に対する過酸化水素と金属イオンの影響を調べ、過酸化水素存在下で炭素表面が酸化されて含酸素官能基が表面に生成し、また、過酸化水素に Fe^{2+} イオンが共存すると炭素の酸化が著しく促進されることを見出した。
4. 炭素酸化に対する表面欠陥の影響を調べるために、グレードの異なる HOPG を用いて酸化挙動を調べた。その結果、表面欠陥の多い HOPG が酸化されやすいことを見出した。

本論文は PEFC の触媒担体として用いられる炭素の腐食挙動を明らかにしてその劣化機構を示している。これらの研究結果は、PEFC に関して学術上、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 20 年 8 月 27 日、論文内容とそれに関した事項について試問を行った結果、合格と認めた。