

氏 名	朴 究 坤
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3961 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on the Performance Enhancement of Polymer Electrolyte Fuel Cells (固体高分子形燃料電池の性能向上に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 江 口 浩 一 教 授 小 久 見 善 八 教 授 前 一 廣

論 文 内 容 の 要 旨

燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できることから、高効率かつ低環境負荷の電気化学デバイスとして注目されている。特に、固体高分子形燃料電池（PEFC）は自動車用やポータブル用電源としての研究開発が精力的に行われているが、設計指針に乏しい面もありシステムとしての完成度を高めることが要求されている。本論文は、PEFC 発電システムの高性能化を目標として、小型水素製造装置の開発指針、PEFC における電極触媒と電極の設計指針、および電極反応による生成水と電池性能の相関関係を明らかにしたものであり、3 部から成っている。得られた主な成果は次の通りである。

第1部第1章は、マイクロチャンネルを刻んだ金属板を用いた小型改質器の試作について述べられている。メタノールの水蒸気改質器と気化器をひとつのユニットに統合（70 mm×40 mm×30 mm）し、水蒸気/炭素比、作動温度、燃料供給速度の影響を明らかにした。開発した燃料製造装置は15 We の出力を達成するのに十分な水素を製造することが可能であった。

第1部第2章は、燃料気化器、熱交換器、触媒燃焼器、水蒸気改質を搭載したステンレス板を積層することにより、2 種類のマイクロチャンネル式水素製造ユニットを作製し、性能の検討を行っている。水蒸気改質用に市販の Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒、触媒燃焼用にインシピエント・ウェットネス法で作製した Pt/Al₂O₃ 触媒を用いている。2 種類の装置特性を比較し、マイクロチャンネルのパターン、触媒の塗布方法、マイクロチャンネルの接着方法などの作製工程が反応器の性能に大きく影響することを明らかにした。また、最適化した運転条件下において、59 Wt の出力が得られたことを報告している。

第1部第3章は、改質ガス中に含まれる CO 濃度を10 ppm 以下に制御するために開発したマイクロチャンネル式選択酸化反応器について述べられている。水素リッチ改質ガス中の1% CO を完全除去することが可能であり、130～200℃ において1 ppm 以下に制御可能であることを示した。しかし、180℃ では CH₄ が生成し、CO 選択率が50%まで低下することから、作動条件の最適化が必要であることが示されている。

第2部第1章は、電極触媒担体として化学処理を施した種々の活性炭を用い、直接メタノール形燃料電池（DMFC）の特性を解析している。活性炭は化学処理により表面積と多孔性が変化するため、担持される貴金属の形態を容易に制御することが可能である。種々の Pt-Ru 電極触媒（Pt-Ru/AC）を用いた DMFC セルの性能を比較し、最適な金属サイズ、活性種の距離を明らかにした。最適な Pt の粒子径は1.68 nm であり、金属粒子間距離は2.59 nm であった。

第2部第2章は、固体高分子形燃料電池用のアノード担体に Ketjenblack を用い、活性金属サイズおよび金属間距離の電池性能への影響について検討している。電流—電位特性と触媒形態の相関に基づき、活性種のサイズは2.0～2.8 nm、金属種間の距離は5.0～13.5 nm が触媒調製の最適な基準となることを明らかにした。

第2部第3章は、電極触媒の本質的な設計パラメータを得る目的で、活性な金属種のサイズと粒子間距離について電極性能の観点から検討している。その結果、活性金属種のサイズが金属間距離よりも重要であることを明らかにした。

第3部第1章は、固体高分子形燃料電池のガス拡散層内における水の挙動について検討している。系統的に水の輸送現象

を理解するために、ガス拡散層を gas diffusion medium (GDM) と micro-layer (ML) の2つの部分に分けている。本章では PTFE 量の異なる GDM について様々な単セル運転条件下で調査し、触媒から GDM への水移動の駆動力は毛管力であることを示している。また、GDM 内における水を排出させる駆動力はせん断力または水の揮発であることを示唆している。これらの結果から、膜厚が薄く、かつ大きな細孔径を有する GDM 層が適切であることを提案している。

第3部第2章は、カーボンナノ材料を PEFC のガス拡散層に適用し、その特性について述べている。カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーを市販のカーボンブラックと混ぜ合わせガス拡散層を形成し、比較を行っている。その結果、カーボンナノファイバーを含むガス拡散層が、水管理能を維持したままガス透過性と電気伝導性を同時に増大させるのに適しており、電池性能の向上に寄与す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に水素を供給するための小型改質器の開発、固体高分子形燃料電池における電極触媒および電極構造の設計指針、ならびに電極反応により生じる水の影響など電池性能への支配因子について明らかにしており、得られた成果の概要は以下のとおりである。

- (1) マイクロチャンネル式メタノール改質装置を作製する場合、触媒の固定化と各反応器のユニット化が大きな問題となる。金属反応器基材へのアルミナプレコーティングにより固体触媒を安定かつ効果的にコーティングでき、また brazing により複数の触媒反応器を組み合わせた、反応ユニットとして一式を接合することにも成功した。
- (2) 蒸発器、触媒燃焼器、水蒸気改質器、一酸化炭素除去器などの反応器に対して、温度、水蒸気／炭素比、空間速度などの運転条件の最適化について検討を行い、結合された改質器ユニット全体を安定に運転するための機器構成を明らかにした。
- (3) 燃料電池の電極触媒について既存の方法より簡便な触媒調製法を示した。さらに様々な表面形態を有する炭素担体を用いた電極を固体高分子形燃料電池の性能の面から評価し、電極触媒および電極構造の設計パラメータを明らかにした。その結果、活性な金属種のサイズが性能向上への重要な要素であることを見出した。
- (4) 固体高分子形燃料電池の運転時に生成した水がセル全体の性能に及ぼす影響について検討し、水の移動における主要な駆動力を明らかにした。これらの結果に基づき、炭素ナノ材料を用いたガス拡散層を設計し、ガス透過性と電子伝導性の増大によるセル性能の向上に成功した。

本論文は、固体高分子形燃料電池における燃料供給の方法、触媒及び電極作製、そして電極における水の影響について詳細な検討から明らかにし、燃料電池の性能向上を図るための重要な指針を与えたものであり、学術上、実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19年2月7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。