

氏 名	きぬもと たろう 衣 本 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2666 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Fundamental Studies on Durability and Performance Improvement of Polymer Electrolyte Fuel Cells (固体高分子形燃料電池の耐久性と性能向上に関する基礎研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 江 口 浩 一 教 授 田 中 功

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体高分子形燃料電池の実用化に向けて、その耐久性と性能向上のための指針を明らかにしたものである。固体高分子形燃料電池の課題として特に重要な「耐久性」、「高性能化によるコスト低減」の二項目に対し、前者を第1部で、後者を第2部で取り上げ、序論および2部5章で構成されている。

序論では、固体高分子形燃料電池の概説およびその実用化に向けた課題について述べると共に、本論文の意義と目的を述べている。

第1部では、固体高分子形燃料電池の構成材料の安定性に関する課題を取り上げ、起電反応以外の電池内で進行する痕跡的あるいは極緩慢な反応を考慮し、それらの反応が電池構成材料の劣化に及ぼす影響を明らかにしている。

第1章では、燃料電池発電中に極微量副成する過酸化水素が、電極触媒に与える影響を明らかにするために、過酸化水素に対するモデル電極の安定性を調べている。そして、ある一定濃度以上の過酸化水素存在下においてモデル電極が劣化することを明らかにしている。電極触媒である白金上で過酸化水素が分解される際、触媒を担持する炭素材料が腐食されることが劣化の原因であることを見出している。

第2章では、過酸化水素に対する電解質膜の安定性を調べている。高濃度の過酸化水素存在下において、電解質膜が徐々に分解することを明らかにしている。また、過酸化水素に加えて不純物として鉄イオンが存在すると、電解質膜の分解反応が加速されることを見出し、この分解反応を FTIR, NMR 法を用いて詳細に検討している。そして、電解質膜の分解は、主鎖、側鎖とも同程度の速度で分解されることを見出している。

第3章では、固体高分子形燃料電池の構成上、避けることが難しい電解質膜を介した供給ガスのクロスオーバーによる劣化に及ぼす影響を取り上げている。長時間の開回路保持が電解質膜を分解劣化させることを見出している。電解質膜の分解は供給ガスの酸素分圧に依存することから、カソード側からクロスオーバーした酸素がアノード側で過酸化水素へと還元され、第2章で示した反応にしたがって電解質膜が分解されることを明らかにしている。

第2部では、固体高分子形燃料電池の性能向上に向けて、高性能電極の開発に対する研究成果をまとめている。

第4章では、部分的に電解質溶液に浸漬した電極を用いて燃料電池の反応が起こる三相界面をモデル化している。電気化学測定と光学顕微鏡観察の結果から、通常のメニスカスの上部に形成される電解質薄膜で被覆された領域が、ガス電極の活性反応領域となることを明らかにしている。その反応領域内での電流分布について検討し、反応領域を制限する主要因子が薄く形成された電解質膜中のイオン導電の抵抗であることを見出している。

第5章では、形状が制御された単結晶の白金ナノ粒子触媒をコロイド溶液法で作製し、その電気化学特性について調べている。共存させる保護剤の濃度、重合度が生成する白金ナノ粒子の形状と粒径に大きな影響を与えることを明らかにしている。さらに、作製された単結晶白金ナノ粒子を用いた電気化学測定の結果から、過酸化水素生成量を白金粒子の結晶面を制御することによって低減できることを明らかにしている。

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耐久性と性能向上に関する研究について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. 固体高分子形燃料電池の構成材料の安定性に関する課題を取り上げ、起電反応以外の電池内で進行する痕跡的あるいは極緩慢な反応を考慮し、それらの反応が電池構成材料の劣化に及ぼす影響を明らかにした。極微量に副成する過酸化水素が触媒を担持する炭素材料を劣化させること、さらに、過酸化水素の生成に加えて不純物として鉄イオンが存在すると電解質膜の分解反応を促進することを見出した。また、固体高分子形燃料電池の構成上避けることが難しい電解質膜を介した供給ガスのクロスオーバーによる劣化に及ぼす影響を取り上げ、カソード側からクロスオーバーした酸素がアノード側で過酸化水素へと還元され、これが電解質膜の分解を引き起こすことを見出した。

2. 部分的に電解質溶液に浸漬した電極を用いて燃料電池の反応が起こる三相界面をモデル化し、通常のメニスカス部分の上部に薄く形成された電解質膜が活性部位となるが、その反応領域を制限する主要因子はイオン導電の抵抗に帰せられることを見出した。

3. 固体高分子形燃料電池の電極触媒のモデルとして、形状が制御された単結晶の白金ナノ粒子触媒を作製し、電極で副成する過酸化水素の生成量を触媒白金の結晶面を制御することによって低減できることを明らかにした。

以上、本論文は固体高分子形燃料電池の本格的実用化のための指針を与えるものとして、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18年2月22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。