

(論文内容の要旨)

本論文は、固体高分子形ダイレクト燃料電池の発電性能を支配する有機燃料の電気化学的酸化反応に着目し、新燃料と電極触媒の探索、触媒活性と反応選択性、反応媒体の影響、電極構造や電極作製法に関する研究成果をまとめたもので、序章および4部8章で構成されている。

序章では、固体高分子形燃料電池の作動原理と固体高分子電解質膜の性質、電極の作製方法と三相界面構造について概説している。また、水素以外の燃料を電極上で直接酸化させて発電するダイレクト燃料電池について、その特徴と、可能性のある燃料について電極反応と熱力学的特性をまとめている。代表的なダイレクト燃料であるダイレクトメタノール燃料電池を例に挙げ、ダイレクト燃料電池の問題点と克服すべき課題として、アノード過電圧が大きく高活性なアノード触媒、特に高価な白金系触媒が必要であること、電極構造の設計が困難であること、燃料のクロスオーバーがカソード電位と燃料利用率の低下を引き起こすことなどについて概説している。さらに、これらの課題と本論文における研究との関係について言及している。

第1部では、ダイレクト燃料電池に使用する燃料と電極触媒の探索のため、電解質溶液中における燃料化合物の電気化学的酸化反応を迅速に評価する手法を提案すると共に、微分電気化学質量分析法による酸化生成物のその場分析を行っている。第1章および第2章で構成されている。

第1章では、同一の電解液中で8本の電極特性を一度に評価できる迅速評価法を提案し、酸性電解質溶液中において、8電極(Pt, Ru, PtRu, Rh, Ir, Pd, Au, グラッシーカーボン)上での種々の燃料化合物の酸化特性を系統的に評価した。また、同様の燃料と電極触媒の組み合わせで実際にダイレクト燃料電池を作製し、それらの性能評価を行った。その結果、提案した迅速評価法が燃料電池性能を予測する上で適切な方法であり、ギ酸、アスコルビン酸、次亜リン酸、リン酸、亜硫酸などの燃料が白金系以外の電極触媒上で酸化可能であることを見い出している。

第2章では、C2燃料の例としてエタノールを取り上げ、白金ルテニウム上での電気化学的酸化反応について触媒活性と共に反応経路の面から評価を行った。電気化学測定セルと質量分析システムとを組み合わせた微分電気化学質量分析法により、電極上に生成した揮発性生成物のその場分析を行い、エタノールから二酸化炭素への完全酸化に適した白金ルテニウムの組成比を見い出している。

第2部では、新燃料としてL-アスコルビン酸を使用したダイレクト燃料電池を考案し、電極触媒、生成物、クロスオーバー現象、電極構造の点から発電特性を評価しており、第3章および第4章で構成されている。

第3章では、ビタミンCとして知られる身近で安全なアスコルビン酸に注目し、アスコルビン酸を燃料とした新しいダイレクト燃料電池について、発電特性を調べている。主反応はアスコルビン酸からデヒドロアスコルビン酸への二電子酸化反応であり、燃料・生成物共に安全な燃料電池であること、アノード触媒の種類によらず発電可能であること、アスコルビン酸のクロスオーバーがメタノールに比べて非常に小さいなどの特性を明らかにしている。

第4章では、カーボン電極上でのアスコルビン酸の酸化反応について検討している。アスコルビン酸の酸化電流がカーボン電極の電気化学的活性表面積に依存し、高比表面積のカーボンプラックをアノードとすることにより、高性能なアスコルビン酸燃料電池性能が作製できることを見出している。

第3部では、酸性電解液中に比べてアルカリ電解液中において、電極反応の過電圧低減が期待できることから、従来のカチオン交換膜に代わり、アニオン交換膜を電解質に用いたダイレクト燃料電池について検討している。エタノールおよびグルコースを燃料とした場合を例に挙げ、その可能性について、それぞれ第5章および第6章にまとめている。

第5章では、アニオン交換膜形エタノール燃料電池について発電特性を検討したところ、従来のカチオン交換膜形に比べ、アノードでのエタノール酸化、カソードでの酸素還元反応の両反応の過電圧が低減し、発電性能が大幅に向上することを見い出している。また、主反応はエタノールから酢酸への4電子酸化反応であり、クロスオーバーの影響が小さいことなどの特性を明らかにしている。

第6章では、アニオン交換膜形グルコース燃料電池について発電特性を検討している。従来研究として報告例の多い、酵素反応を利用したバイオ燃料電池、または従来のカチオン交換膜形に比べて発電性能が約10倍以上となること、主反応はグルコースからグルコン酸への2電子酸化反応であること、クロスオーバーの影響が小さいことなどの特性を明らかにしている。

第4部では、ダイレクト燃料電池における燃料極の電極構造と作製方法について検討している。電解質膜内に金属錯体を吸着後、化学還元により膜表面に金属層を形成させるプロセスによる電極作製を検討し、第7章および第8章にまとめている。

第7章では、陽イオン性金属錯体のイオン交換吸着と化学還元による金属電極層の電解質膜表面への析出方法について検討している。その結果、膜中における金属錯体の拡散速度、還元剤の浸透速度が重要な因子であることを見いだすと共に、電解質膜表面への金電極の析出に成功している。

第8章では、白金錯体とルテニウム錯体のイオン交換吸着と化学還元により、白金ルテニウム合金層を電解質膜表面に析出させる方法を検討している。メタノールへの溶出が懸念されるイオノマーを使用せず、任意の組成の白金ルテニウム合金層を電解質膜表面に析出させることができ、ダイレクトメタノール燃料電池のアノードに使用できることを見出している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固体高分子形ダイレクト燃料電池の発電性能を支配する有機燃料の電気化学的酸化反応に着目し、新燃料と電極触媒の探索、触媒活性と反応選択性、反応媒体の影響、電極構造や電極作製法に関する研究成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. ダイレクト燃料電池に使用する燃料と電極触媒の探索のため、電解質溶液中における燃料化合物の電気化学的酸化反応を迅速に評価する手法を提案した。
2. 1の評価法により、白金系以外の電極触媒上でも酸化可能な燃料を見出した。
3. エタノールの電気化学的酸化反応に関し、微分電気化学質量分析法による生成物のその場分析を行い、エタノールから二酸化炭素への完全酸化に適した白金ルテニウムの組成比を見出した。
4. アスכולビン酸を燃料とした新しいダイレクト燃料電池に関し、主反応はアスכולビン酸からデヒドロアスכולビン酸への二電子酸化反応であり、燃料・生成物共に安全な燃料電池であること、アノードには貴金属触媒が不必要でカーボン電極が使用可能であること、アスכולビン酸のクロスオーバーがメタノールに比べて非常に小さいなどの特性を明らかにした。
5. 従来のカチオン交換膜に代わり、アニオン交換膜を電解質とした燃料電池の可能性を見出した。エタノールおよびグルコースを燃料とした場合を例に、発電性能の大幅な向上とそれぞれの燃料電池特性を明らかにした。
6. 陽イオン性金属錯体のイオン交換吸着と化学還元による金属電極層の電解質膜表面への析出方法について検討し、膜中における金属錯体の拡散速度、還元剤の浸透速度が重要な因子であることを見出した。
7. 6の方法により、ダイレクトメタノール燃料電池のアノードとして利用可能な、白金ルテニウム合金層を電解質膜表面に析出できることを見出した。

以上、本論文は、固体高分子型ダイレクト燃料電池の燃料・触媒電極・電解質に関する課題の克服のための新しい知見を得ており、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21年1月27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。