



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Electrochemical interface in fuel cell reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	兒玉, 健作
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第6967号
Issue Date	2015-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/60113
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kensaku_Kodama_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 兒玉 健作

審査委員	主査	特任教授	大澤 雅俊
	副査	教 授	八木 一三
	副査	准教授	叶 深
	副査	教 授	星 永宏（千葉大学大学院工学研究科）

学 位 論 文 題 名

Electrochemical interface in fuel cell reactions

（燃料電池反応中の電気化学界面）

固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）は、環境ならびにエネルギー問題を解決する手段の一つとして期待されている。ただし、電極触媒として使用される白金の使用量低減が実用化の鍵となっている。PEFCにおける触媒と電解質（アイオノマ）との界面には、反応を阻害する酸化物やアニオンなどの吸着物質が存在するので、触媒の活性を向上させる一つの方向性として、これら吸着物質の被覆率を最小限にすることが考えられる。本研究は、PEFCの燃料極あるいは空気極を模擬したモデル電極による実験から、種々の吸着物質の吸着特性ならびに燃料電池反応への影響を解明し、さらに触媒活性を向上させるための指針を示すことを目的としている。学位論文においては、第一章で序論を述べ、第二章で実験・解析手法の説明を行っている。それ以降は以下の構成となっている。

第三章では、空気極において最も基本的な反応阻害因子である白金酸化物に注目し、モデル表面であるPt(111)上の酸化物生成速度および酸素還元反応（ORR）の反応次数の電位依存性を実験的に求めた。その結果、酸化物反応速度が、非常に大きな電位依存性を持つことを見出し、これまで提案されてきた内部酸化モデルに代わり、酸化物生成反応が、速い電子移動素過程と、それに続く遅い過程との組み合わせから成るというメカニズムを提案した。さらに、ORR反応次数は酸においては1、アルカリにおいては0.5-0.9であることが分かった。アルカリ中での反応次数が1以下という結果は今回初めて得られたものであり、反応速度の増加とともに反応中間体が表面に蓄積されることを意味しており、現在当該分野における中心課題であるORR反応中間体検出に向けた重要な基礎データとなる。

第四章では、アルカリ中Pt電極上メタノールおよびCO酸化へのカチオン種の影響を調べている。従来、水系の電解液における電位窓では、アルカリ（土類）金属カチオンは強く水和しているため、電極反応に影響を与えないと考えられてきた。これに対し、本研究では、この概念が誤りであり、Pt電極上の吸着水酸化物を介した非共有結合性相互作用により電極近傍に水和クラスタを形成し、上記反応に影響を与えることが見出された。これは従来の電気二重層モデルに新たな概念を加える重要な発見である。

第五章では、PEFC開発に向けた実践的な系として、Pt/アイオノマ界面を扱っている。具体的には、現在アイオノマとして主に用いられているパーフルオロスルホン酸ポリマ（PFSA）

について、スルホン酸アニオンのPtへの吸着量およびそのORRへの影響を、Pt単結晶(111)電極を用いて定量的に評価した。この定量評価は、電極表面をアイオノマで均一に被覆する方法を確立したことで可能となっている。その結果、NafionでPt電極を被覆した場合、Nafion中のスルホン酸アニオンの被覆率が0.07モノレイヤで、ORR活性を70%低下させることを明らかにした。つづいて、PEFC実作動条件に近い環境でのPt/アイオノマ界面を解析するため、Pt単結晶用固体電気化学セルを開発した。これにより、Pt(111)単結晶の明確なサイクリックボルタモグラムを固体セルで測定することに世界で初めて成功し、さらに、スルホン酸アニオンのPtへの吸着性が、アイオノマの乾燥とともに増加することを見出した。以上から明らかになったアイオノマによる触媒被毒の抑制に向け、PFSAとアニオン構造の異なる、2官能型パーフルオロスルホンイミド酸アイオノマ(NBC4)の触媒被毒性を評価した。その結果、NBC4で被覆したPt(111)電極は、Nafionよりアニオン被毒が少なく、ORR活性が50%高いことが分かった。これは、スルホンイミドのように嵩高い酸基構造にすることで、アイオノマの触媒被毒を低減できる可能性を示しており、新規アイオノマの分子構造設計に役立つ知見である。ただしNBC4被覆電極のORR活性は、未被覆電極のそれより60%程度活性が低く、このアイオノマが依然としてPt触媒を被毒していることも明らかになっている。逆に言うと、今後のアイオノマの改良により、残り60%の分、触媒の活性を向上させる余地がある。論文の最後では、現在取り組んでいる、表面増強赤外吸収分光法を用いたPt/アイオノマ界面の解析について、これまで得られている結果を紹介している。Ptに吸着したスルホン酸アニオンに由来すると思われる吸収バンドを見出し、またNafionのパーフルオロ骨格部分（主鎖・側鎖）や水分子の動きに由来するスペクトルの電位依存性を確認することができた。

以上の研究により得られた結果は、燃料電池の効率を高める、あるいは高価なPt触媒の試料量を低減するための技術革新の基礎となるものであり、最終的には、エネルギー資源の枯渇ならびにエネルギー消費による環境汚染などの環境科学的問題の解決につながるものと期待される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、研究者として誠実かつ熱心であり、また別途行った学科試験の結果などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。