HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Electrochemical interface in fuel cell reactions [an abstract of entire text]
Author(s)	兒玉, 健作
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/60114
Type	doctoral thesis
File Information	Kensaku_Kodama_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名　　兒玉 健作

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）

固体高分子型燃料電池（PEFC）では電極触媒として貴金属である白金（Pt）が使用されており、その使用量低減がPEFC実用化の鍵となっている。触媒を最大限活用するためには、反応を阻害する酸化物やアニオンなどの白金上吸着物質の被覆率を可能な限り小さくする必要がある。本研究は、PEFCの燃料極あるいは空気極を模擬した単結晶モデル電極による実験から、燃料電池反応(水素酸化反応(HOR)、酸素還元反応(ORR)、メタノール酸化反応など)への種々の吸着物質の影響を解明し、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た。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た。それ以降は以下の構成からなる。

第三章では、PEFC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た。これまで、白金酸化物については正確な構造、および酸化物生成メカニズムについて、統一した説明がなされてこなかった。そこでまず、Pt(111)上の酸化物生成反応の速度論的性質を詳細に解析した。その結果、この反応速度が非常に大きな電位依存性（小さなTafel勾配；～20mV・decade^{-1}）を持つことを見出し、酸化物生成反応が、速い電子移動素過程と、それに続く遅い素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。つづいて、ORR反応中間体の特性を調べるため、PEFC空気極作動電位範囲（0.8-1.0V）におけるPt(111)上ORR反応次数を、今回新たに提案した高精度で系統的な手法を用いて実験的に求めた。解析の結果、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。これは、酸中では反応速度が増加しても反応中間体が電極表面に溜まらないこと、アルカリ中では反応速度の増加とともにそれが溜まることを示している。現時点で酸とアルカリとでのORRメカニズムの違いを解明するには至っていないが、少なくとも酸型のPEFCにおいては、ORR進行中に反応中間体の被覆率は変化しないため、ORR速度を議論する際、反応中間体以外の吸着物質（spectator-species）に注目すればよいことが分かった。

第四章では、アルカリ中Pt電極上メタノール酸化およびバルクCO酸化へのカチオン種の影響を調べた。従来、水系電解液の電位窓（0-1.5V(水素電極基準)）では、安定に水和するアルカリ（土類）金属カチオンはPt電極表面に共有結合的に吸着しないため、電極反応の阻害因子にはなり得ないと考えられてきた。しかし、本研究により、この

概念が誤りであり、これらの金属カチオンは、Pt電極上の水酸化物(OH(ads))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、spectator-speciesとして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た。近年、アイオノマ物性がPEFCの性能に大きく影響することが分かっている。そこでまず、新規アイオノマ開発に向けたベンチマークとして、現在主に用いられているパーフルオロスルホン酸ポリマ（PFSA、例えばNafion®）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 (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、高分子中のスルホン酸アニオンは被覆率0.07モノレイヤでPtに吸着し、PtのORR活性は70%低下すること、すなわちPt表面はその30%しか触媒として活用されていない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初めて成功し、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。この事実は、PEFCを低加湿で運転する際に重要な知見となる。さらに、アイオノマによる触媒被毒を抑制するアイテムとして、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)に注目した。解析の結果、NBC4で被覆したPt(111)電極は、Nafionで被覆したそれ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、今後のアイオノマ開発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、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。本章の最後では、現在取り組んでいる、表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)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た。電位スイープ中のSEIRAスペクトルにおいて、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バンドを1400cm^{-1}付近に見出し、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。したがって、本手法の活用により、Pt/アイオノマ界面の全容が解明されることが期待される。

第6章においては、全体のまとめと今後の展望について述べた。

以上から、白金電極上の種々の吸着物質の生成反応速度、被覆率、燃料電池反応に対する影響、新規アイオノマの設計指針など、今後のPEFC開発に役立つ知見が具体的に示された。