

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 風間 寿弥
学位 博士 (工学)
学位記番号 新大院博 (工) 第 416 号
学位授与の日付 平成 26 年 9 月 22 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
博士論文名 溶存水素ガス/溶存酸素ガスの白金界面における素反応機構の研究

論文審査委員 主査 教授・原田 修治
副査 教授・山内 健
副査 教授・武田 直也
副査 教授・坪井 望
副査 准教授・椎名 亮輔

博士論文の要旨

本論文は、燃料電池などに使用される白金の代替材料の開発などに必要となる金属-ガス系電極界面の素反応機構についての研究である。研究遂行のため、電極反応に影響を与える水素や酸素等の活性ガスの除去可能な測定セルを構築した。再現性のある溶存ガス制御型 $H_2|H^+electrolyte|Pt$ セルに、微量に溶存するガス量の定量的な測定を行なった。次いで、白金電極界面反応の素過程をセルの EMF (起電力) 値を溶存ガスの濃度特性量の測定を調べ、熱統計学的に考察することで、白金界面における素反応機構について論じた。

学位申請論文は、以下の 5 章から構成されている。

第一章では本研究の動機と目的ならびに研究の意義を述べ、次いで、研究に必要な基礎的事項である金属-ガス間の吸着現象についての理論的な背景を示した。さらに、表面観察手法について概観し、本研究での測定法である電気化学的測定法について述べた。この測定法の金属水素系への応用は、申請者の研究室で開発されてきたものであるが、外部電源を用いないことから、金属-ガス界面での吸着現象を物理的に解析する上で優位性があることを他の電気化学法との対比の中で示した。

第二章では実験方法について述べた。研究室で考案し作製された 1 セル構造の溶存ガス制御型セルでは、標準水素電極から漏洩する微量な溶存水素ガスが測定の再現性を阻害することを突き止め、標準水素電極と試料極を分離した 2 セル構造の溶存ガス制御型 $H_2|H^+electrolyte|Pt$ セルを製作した。このことにより、標準水素電極から漏洩する溶存水素ガスの影響を排除することができ、再現性の高い清浄な実験環境が確立できることを示した。

第三章では実験結果について纏めた。2 セル構造の溶存ガス制御型 $H_2|H^+electrolyte|Pt$ セルを用いることで、電解液中に溶存する微量な水素ガス量ならびに酸素ガス量の定量的な評価法に取り組んだ。EMF 測定法は、外部電源を用いないことから実験系を孤立系として扱える特徴を有するこのことから、EMF 測定の温度依存性による評価法を検討したが、静的な測定手法である EMF 法では、溶存水素/酸素のガス濃度比に関する知見は得られるが、

溶存量の絶対値は求められないことを EMF の測定原理から示し、溶存量の定量的な評価には、EMF 法とは異なる動的な測定手法が必要であると結論した。本研究では、外部電源を用いたサイクリックボルタンメトリーによる電流測定法を提案した。また、微量な電流値を高分解能で測定するため、電解液を攪拌する工夫を行った。測定で得られた $V-I$ 曲線をガス流量比の制御により、溶存ガス量の濃度依存を調べた。測定結果から、電流値と溶存量に対する近似式を求め、その近似式から電解液中に残留する希薄な溶存水素ガス量と溶存酸素ガス量の評価を行った。この近似式を、電解液を攪拌しない条件下で知られている Randles-Sevcik 式と比較し、比例関係が得られたことから、溶液を攪拌することの効果を示した。溶存酸素ガス量に関しては、純水中という条件は付くが、市販の溶存ガス酸素計を用いて評価できる。このことから、対比実験により、微量な溶存酸素ガス量の評価法を確立した。次に、燃料電池の反応の場となる白金電極界面における素反応機構の知見を得るために、 $H_2|H^+|Pt^*[*溶存ガス]$ セルに対する EMF 測定の溶存水素ガスならびに溶存酸素ガス濃度の依存性を調べた。

第四章では実験結果の解析を行った。すなわち、 $H_2|H^+|Pt^*$ セルの EMF 値—溶存ガス濃度特性を熱統計学的に解析した。その結果、白金電極界面上の溶存水素または酸素の挙動は、ランダム吸着モデルにより、定性的に説明できることを示した。しかしながら、極希薄な溶存ガスの濃度領域においては、セルの EMF 値と溶存量の測定結果の関係はランダム吸着モデルと一致しないことを見いだした。この不一致は、溶存水素ガスが希薄に残留する溶存酸素ガスを消費する電極反応、つまりは燃料電池のクロスオーバー効果により希薄な溶存ガス濃度領域での EMF 値の挙動が説明できることを論じた。

第五章は本研究で明らかになったことをまとめた。すなわち、2 セル構造の溶存ガス制御型セルにより、再現性の高い清浄なガス環境の測定系が構築できことを述べた。次に、電解液中に微量に溶存する水素ガスならびに酸素ガスの定量的な測定法として、サイクリックボルタンメトリー法が応用できることを示した。溶存水素ガス/溶存酸素ガスの白金界面における素反応機構を調べる方法として、外部電源を使用しない EMF 法を適応した。測定結果は、基本的にはランダム吸着モデルにより説明できるが、希薄な溶存ガス領域においては、相互に溶存するガスが互いに影響することを明らかにした。この研究成果は、金属—溶存ガス系界面における素反応機構の解明などの基礎物性研究への貢献や、代替材料の開発などの技術的発展に寄与できることを述べた。

審査結果の要旨

本研究は、水素エネルギー利用システムの構築に関心を持ち、特に、白金電極界面での水素および酸素の反応の素過程に関して学位申請論文として纏めたものである。また、申請者が在職していた企業における EMF 型水素センサーの製品化の向上に繋がる研究成果となった。特に、電解液内部や金属界面における水素や酸素などの反応性ガス濃度の制御が可能な溶存ガス制御型のセルを開発し、 $H_2|H^+$ 電解質|Ptセルの起電力発生機構に対して新しい知見をもたらした。以上の結果を総合的に纏め検討を行うことで、この実験方法が、金属界面における溶存水素や酸素ガスの素反応機構の知見を得る測定方法の開発となることから、基礎的分野への貢献だけでなく、高性能な燃料電池の電極材料の開発やガスセンサの開発を含め、応用面への展望に繋がるものである。

本研究は、水素エネルギー利用に係わる材料の界面物性に対し新しい知見と応用を付与する内容であることから、博士（工学）の博士論文として十分な内容と価値を有していると判断した。