

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 野 中 寛

本研究は、「高温水中における有機化合物の電極酸化反応に関する研究」と題し、序章、第1章―第7章、および終章からなる。高温高圧環境下で電気化学測定が可能な三電極セルを製作し、高温水中における各種有機化合物の白金上での電極酸化特性を測定し、有機化合物の電極酸化過程において電極上に生じるCO吸着種の高温水中における電極酸化特性、吸着特性に注目して検討を行ったものである。対象とする有機化合物としては、燃料電池の燃料として関心の高いメタノールを主に選び、さらにバイオマス燃料への展開を念頭としてギ酸、グルコース等を対象としている。

序章では、研究背景として、メタノール燃料電池の開発の歴史、メタノール燃料電池の種類、高温メタノール水溶液を供給する燃料電池の利点ならびに高温における有機物の電極酸化特性測定の必要性について述べ、本研究の目的および構成を示している。

第1章では、有機化合物、特にメタノールの電極酸化反応の機構およびその温度依存性に関する既往の研究を総括している。また反応機構の考察に当たってCOの吸着種と酸化活性種の重要性について言及している。

第2章では、高温水中における白金上での電気化学測定を実現する電気化学測定セルについて説明し、特に高温高圧水で使用できる参照電極に必要な要件を述べ、本研究では圧力平衡型の銀/塩化銀外部照合電極を採用したこと、またその標準水素電極電位との変換について詳しく記している。さらに、各種測定に必要なpHの実測・推算を行っている。

第3章では、有機化合物の電極酸化過程で分光学的にも主吸着種と認められているCO吸着種について、0.5 V vs. RHE（可逆水素電極電位）以下の低電位における分極特性のCO圧依存性を示している。常温と比較して大きな電流が得られたものの、燃料電池稼動には不十分で、100℃以上の有機物高温水溶液供給の際でも、水を低電位で解離してOH種を生成する白金-ルテニウム触媒を用いることが必要であることを示唆している。

第4章では、高温水中におけるCO吸着種の吸着量を2種類の電気化学的手法により実験的に検討し、第3章で推定した反応機構により予想される吸着量とほぼ一致する値を得ている。高温水中では、気相中、低温の水中と比べて、吸

着種の被覆率は小さく、いわゆる電極被毒の問題は軽減されることを見出し、この減少を吸着エネルギーの観点から考察している。

第5章では、70℃から250℃までの高温水中においてメタノールの電極酸化特性を実測し、見かけの活性化エネルギーを算出し、OH種が反応種となっていると考えられる0.5V以上でのメタノールの電極酸化反応は、1m（質量モル濃度）でも吸着律速となることを見出している。さらに既往の研究における知見を踏まえて、電極にルテニウムを混ざることにより、低電位において、1m以上の高濃度の有機化合物水溶液の迅速な電極酸化が可能であることを示唆している。

第6章ではギ酸、エタノール、酢酸、グルコースについて分極特性の測定を行っている。ギ酸の酸化はメタノールより低電位から進行し、エタノールはメタノールとほぼ同様の特性が得られるが、酢酸、グルコースについては酸化電流が小さいという結果を得ている。

第7章では、高温水中において分解が進行するグルコースについて詳細に検討を行い、200℃で電流値の減少することを確認し、これがグルコースの分解に伴う電極被毒物質の生成とフルクトースへの転化に起因すると推定している。

終章では研究の総括と今後の展望を述べている。

以上要するに、本論文は、200℃程度の高温有機化合物水溶液供給の燃料電池の実現のために必要な、高温水中における白金上での有機化合物の電極酸化特性について検討したものである。高温水中におけるCO吸着種の酸化特性、吸着特性、メタノールの酸化特性を測定し、得られた特性に基づいて、1m以上の高濃度の有機化合物を直接電極酸化できる可能性を示している。また、有機化合物としてはメタノール、エタノール、ギ酸が燃料として利用可能であるのに対し、分解が進んでしまうグルコース等は燃料としての利用が難しいことなどを明らかにした。かくして有機化合物の燃料電池燃料としての直接利用に対し幅広い知見を提供しており、工学的な価値が高く、化学システム工学への寄与は極めて大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。