

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 リンジーラジャラス ナッタポン
(NUTTAPOL LIMJEERAJARUS)

本論文は、「A Polymer Electrolyte Fuel Cell Modeling Considering Microscopic Phenomena and Catalyst Activity (ミクロな現象及び触媒活性を考慮した固体高分子形燃料電池モデル)」と題し、気相系の固体高分子形燃料電池(PEFC)において、白金(Pt)触媒上のミクロな酸素種被覆現象及び電極層のマクロな細孔構造を考慮することにより、より正確かつ定量的に、PEFC性能を表現・予測するモデルを構築することを目指した研究であり、全6章より構成されている。

第1章は緒言であり、研究の背景と目的が述べられている。近年、固体高分子形燃料電池(PEFC)の開発において、実験的アプローチと比べて時間的・経済的コストが小さく、様々な条件に適用することのできるモデルアプローチへの期待が高まっていること、しかしながら、従来のPEFCモデル開発においては、主にPEFCの拡散層やガスフローチャンネル、電解質膜中における熱や水などの輸送に焦点が置かれており、触媒層内における詳細な電気化学反応に注目したモデルは提案されていないことを述べている。このため、触媒層内のミクロなレベルの反応、具体的にはPt触媒上への酸素種の吸着被覆現象を考慮に入れることにより、PEFC性能からのフィッティングパラメータを使用することなく、反応律速領域における性能を過大に評価することもない新たな数理モデルを構築することを、本論文の目的とすることを述べている。

第2章では、マクロな見地からイオン移動など物質移動律速となる構造を特定する実験の方法と結果について述べている。すなわち触媒層内部での触媒担体となっている数十ナノメートルのカーボン間の空間(1次細孔)とカーボン凝集体が形成する凝集体間の空間(2次細孔)のどちらで物質移動律速が生じているかを調べた結果、2次細孔と比較して電気化学的に有効に利用される触媒が存在する1次細孔の拡散距離が極めて短く、1次細孔内における拡散が2次細孔内の拡散に対して無視できることを明らかにしたことを述べている。さらにこの結果から、PEFCの触媒層内のマクロなモデルとして採用した円筒形2次細孔モデル(cylindrical secondary pore-based model)が十分に有効であることを明らかにしている。

第3章では、燃料電池におけるPt/C触媒の酸素還元反応活性に関して考察している。実際の気相系PEFCにおいて、ミクロなPtの酸素種被覆現象がセル性能及びTafel式の傾きに与える影響に関してシステム的な検討を行っており、Ptの酸素種被覆現象は、高電位領域における活性化過電圧と深く関係し、この領域におけるセル性能の急激な低下

を引き起こしていることを明らかにしている。さらには、この酸素種による被毒効果を、第2章で有効性を明らかにした円筒形2次細孔モデルに導入するために、Pt上のPtの酸素種被覆量をストリッピングボルタンメトリー法により測定し、これを電位の関数である被覆率パラメータとしてモデル化できることを明らかにしている。実際に、この被覆率パラメータを円筒形2次細孔モデルのTafel式の中に導入することで、反応に支配される高電位領域における活性化過電圧の変化を表現し、本領域におけるPEFC性能を精度良く表現できるモデル構築のための基盤を明らかにしている。

第4章では、第3章において得られた酸素被覆種の知見を適用することにより、実際の気相系PEFCにおいてPt粒子サイズがPt/C触媒の酸素還元反応活性に与える影響を解析することができることを明らかにしている。この結果、2~8nmのPt粒子サイズにおいて、酸素被覆種量の電位及び相対湿度に対する依存性はほとんど差がなく、液相中と同様に気相中においても、Pt/C触媒の酸素還元反応活性はPt粒子サイズに依らず常に一定であることが結論づけられ、本論文のモデルは様々なPt粒子サイズのPEFCの反応性を予測することが可能であることを明らかにしている。

第5章では、第3章で明らかにしたマイクロレベルでのモデル、及び第2章で明らかにしたマクロレベルでのモデルを結合することにより、本研究の目標である新たなPEFCモデルの構築について述べている。具体的には、第3章で提案したマイクロな被覆酸素種による被毒の効果を考慮に入れた修正Tafel式を、第2章で提案したマクロな円筒形2次細孔モデルと組み合わせることにより、提案したモデルは全ての電位領域においてPEFCセル性能を正確に予測することが可能となることを明らかにしている。すなわち従来のモデルで問題であった電位の過大評価やフィッティングパラメータの使用などの問題点が解決され、触媒層の2次細孔構造と電気化学的に利用される白金表面積さえ分かれば、PEFCセル性能を表現でき、さらには、本モデルを用いて被毒効果の重要性をデモンストレーションし、将来高電位領域において高性能なPEFC運転を達成するための指針を明らかにしている。

第6章では、以上の結果を総括するとともに、PEFCの潜在的な性能を発揮させるために必要な開発指針、これにおけるモデリングの有効性と今後の展望について述べている。

以上要するに、本論文は気相系PEFCにおいてマイクロな酸素種被覆現象及びマクロな細孔構造評価を結合することによって、PEFCセル性能を正確・定量的に表現するモデルを構築できることを明らかにするとともに、将来PEFCの達成しうる性能を予見し、そのためのPEFCの研究指針を示すことにも明らかにした点で、燃料電池工学、及び化学システム工学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

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。