

論文審査の結果の要旨

氏名 嶋田 五百里

本論文は、250 °C 近傍の中温域で作動する新規燃料電池システムにおけるアルコール燃料の直接利用について、電極反応特性の評価と高効率化に向けた指針の獲得を目的としている。中温域におけるアルコール電極酸化反応の電気化学測定と反応生成物分析の結果を基に詳細な速度論的解析を行うことで、電極反応機構と作動温度及び触媒物性との関係を理解するとともに、中温作動燃料電池におけるアルコール燃料の高効率な直接利用の可能性について検討している。

本論文は 6 章からなる。第 1 章は研究背景と目的について述べている。中温作動燃料電池の実現やアルコール燃料の直接利用による高効率なエネルギーシステムの構築の可能性と、現状の中温作動燃料電池及び直接アルコール形燃料電池が抱える課題について論じている。また、電極反応機構の理解と高効率化に向けた指針の獲得に向けて電極反応の詳細な速度論的解析が有効であることを説明し、本論文の研究方針を述べている。

第 2 章では実験方法を述べている。直流法及び交流インピーダンス法からなる電気化学測定と反応生成物の全分析を組み合わせた測定や電気化学測定・反応生成物同時分析を行うことで、電極電位と反応生成物の関係を把握することを目的としてその方法論を論じている。

第 3 章では電気化学測定と反応生成物分析の結果に基づいた電極反応の速度論的解析手法について述べている。素反応に立脚した電極反応モデルの作成方法を説明するとともに、反応パラメータの感度解析によって電極反応の律速段階の解明や改善すべき素反応の抽出が可能となることを論じ、電極反応の高効率化に向けた指針獲得の方法論を提案している。

第 4 章では、中温域における白金触媒上でのアルコール燃料の電極反応特性の評価と反応機構の理解を目指し、エタノール及びメタノールを対象として電気化学測定及び反応生成物分析の実験的検討を行うとともに、その結果に基づいて電極反応の速度論的解析を行っている。実験的検討の結果から中温域でエタノール及びメタノールの完全酸化反応が支配的に進行することが示されたが、特にエタノールに関しては低温域で作動する従来の燃料電池において完全酸化反応の進行が不可能であることを踏まえると、本研究の結果は燃料の有効利用の観点から意義深い。また、中温域ではアルコールの電気化学的酸化反応と並列して水素生成反応が進行するために活性化過電圧が減少することも示しており、燃料の有効利用と電圧効率の向上の両面から中温域でのアルコール燃料の高効率な直接利用の可能性を明らかにしている。さらに、電極反応の速度論的解析の結果から中温域でのアルコール電極酸化反応の律速過程が C₁ 吸着種の酸化であることを見

出すとともに、水の吸着・解裂反応の促進による律速段階促進の可能性を示し、電極反応の高効率化に向けた指針を論じている。

第 5 章では、第 4 章で得た知見に基づき、特にエタノールの電極酸化反応促進に向けた電極触媒の検討を行っている。水の吸着・解裂反応の促進を目指し、白金触媒にルテニウム及び金属酸化物を添加した電極触媒を作製してエタノール電極酸化反応特性を調べた結果、特にルテニウム添加触媒において、白金触媒上での反応における副生成物（メタン）の生成を抑制することに成功している。また、白金ルテニウム触媒上でのエタノール電極酸化反応の速度論的解析を行うことで反応機構に対するルテニウム添加効果を検討するとともに、作動温度及び触媒物性が電極反応機構に対して与える影響について議論している。さらに、白金代替触媒の開発を目指して触媒設計を行った結果、中温域でのエタノール電極酸化反応においてパラジウムとルテニウムからなる触媒が高い電極活性を示すことを見出し、中温域における非白金触媒の利用可能性を示している。

第 6 章では本研究の結言及び今後の展望を述べている。

総じて、本論文の研究内容は、従来と異なる温度域で作動する新規燃料電池の電極反応に対し、素反応に立脚した電極反応モデルを提案し電極反応を定量的に記述することで中温域におけるアルコール電極酸化反応の一般的な傾向を把握するとともに、速度論的解析に基づき抽出した電極反応の改善点を電極触媒材料設計に反映させることで更なる高効率化や非白金触媒の利用可能性を示しており、高効率な新規エネルギーシステムの構築に大きく貢献するものである。また、電気化学測定・反応生成物分析同時測定に代表される独自の実験装置を設計した点や、素反応に立脚した詳細な反応モデルを電荷移動過程を含む電極反応に応用して中温域での反応の特徴を明らかにした点等の新規性があり、博士論文としての質・量を十分に備えているものと評価する。

なお、本論文の第 4 章は高坂文彦、大友順一郎、大島義人、第 5 章は大友順一郎、大島義人との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び反応解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。