

氏名	柿澤 優
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第56号
学位授与年月日	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Spatially and temporally resolved mass distribution in PEMFCs studied by <i>operando</i> analytical methods ( <i>Operando</i> 解析法を用いた PEMFC 内部の空間的・時間的酸素/水分布に関する研究)
論文審査委員 主査	教授 犬飼 潤治
委員	教授 内田 誠
委員	教授 柳 博
委員	教授 入江 寛
委員	教授 近藤 英一
委員	准教授 新森 英之
委員	株式会社日産アーク博士 松本 匡史

## 学位論文内容の要旨

第1章では、エネルギー問題とその解決策について、大きな枠組みを示した。従来の発電方法では、温室効果ガスである CO<sub>2</sub> 排出が避けられないため、水力、風力、太陽光、地熱などの再生可能エネルギー利用が強く推進されている。再生可能エネルギーの利用のためには、社会的なエネルギー貯蔵システムの構築も必要である。二次電池は広く使われているが、大規模かつ長期の電力貯蔵には適していない。電池の使用を補うために、燃料として水素は、ここ数十年にわたって注目を集めてきた。

プロトン交換膜型燃料電池（PEMFC）は、酸素と水素を供給することによって、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスである。PEMFC には、低温運転（50～100℃）、高エネルギー変換効率（40～60%）、汚染物質がほぼゼロ、構造が単純であるという利点があり、現在では自動車を中心とした車両や住宅で使用されている。PEMFC のより広い利用のためには、発電性能と耐久性の向上、コストの削減が必須である。

PEMFC の発電中、異常な現象が発生することがある。こうした現象は、触媒と担体の劣化につながり、PEMFC の発電および耐久性能を低下させる。これらの現象を理解したうえで解決するには、発電中の不均一な反応分布を理解する必要がある。そのために、発電中 PEMFC 内の化学的 ( $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  など) および物理的 (温度、電流密度、ガスフラックス、圧力など) 変数を明らかにする必要がある。変数取得のために、可視化を含むその場およびオペランド測定技術が開発されてきている。

本博士論文では、発電中の 3 つの現象を研究対象とした：1. 酸素欠乏、2. 電圧振動、3. セラミックサポートによる性能低下。酸素欠乏と電圧振動の解析のために、カソードでの酸素の分布が測定された。触媒担体として Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  を使用した場合の PEMFC の発電性能低下を解析するために、液体水が可視化された。

不可逆的な触媒性能低下の原因として、2000 年代から発電中の酸素欠乏が研究されてきた。第 2 章では、まず、3–10% の低酸素濃度 ( $\Phi(\text{O}_2)$ ) での電流–電圧 (IV) 曲線に見られる性能が、0.6V で急激に低下することを報告した。この現象を解析するために、発電中、カソードのガス拡散層表面の酸素分圧 ( $p(\text{O}_2)$ ) 分布を、非破壊の実時間/実空間可視化システムで直接画像化した。 $p(\text{O}_2)$  は流路長に沿って減少した。この減少傾向は  $\Phi(\text{O}_2) = 10$ 、5、および 3% において、酸素利用率 ( $U_{\text{O}_2}$ ) 0、30.5、および 60.9% では類似していたが、 $U_{\text{O}_2} \geq 91.4\%$  で異なり始め、 $\Phi(\text{O}_2)$  が低く  $U_{\text{O}_2}$  が高いと、出口付近の  $p(\text{O}_2)$  は、大きく減少した。非常に低い  $\Phi(\text{O}_2)$  と非常に高い  $U_{\text{O}_2}$  では、おそらくカソードでの局所的な低電圧による水素ガスの発生のために、ガス出口近くのガス拡散層表面で酸素分子が消費されたと考えられた。同じ電極表面上に水素と酸素の両方が存在すると、触媒金属と担体が劣化するのみならず、最悪の場合は爆発する可能性がある。本論文で報告された結果は、安定・安全なオペレーションと PEMFC 耐久性にとって重要である。

第 3 章では、定電流発電下で燃料電池の電圧が周期的に発振する、新しい振動現象を報告した。カソードの入口と出口の間の差圧は、振動中は 0 kPa であり、以前に報告された液体水による流路詰まりと同期したセル電圧の変動とは、大きく異なった。この振動の振幅と周期は、それぞれ約 20 mV と 2 秒で、以前に報告されていた振動よりも小さく、短かった。空気の流速が増加するにつれて、周期と振幅は減少した。電流密度が増加すると、周期は長くなった後に減少し、振幅は単調に減少した。この現象を解明するために、複数の光学プローブを使用して  $p(\text{O}_2)$  測定のためのオペランドシステムを開発した。このシステムを用い、電圧の振動に同期して、 $p(\text{O}_2)$  も振動することが観察された。 $p(\text{O}_2)$  振動の振幅は、出口近くのリブの下で最大であった。振動中、生成された水は触媒層に蓄積され、それに応じて酸素の輸送と還元反応を阻害するメカニズムが提案された。発振現象は、将来の高

電流密度下での PEMFC 作動において、より顕著になる可能性がある。この論文で提案されたメカニズムは、触媒層およびガス拡散層の水管理、および PEMFC 作動の最適化に応用可能と考えられる。

第 1 章で説明したように、PEMFC スタックのコストを削減には、触媒の耐久性を向上が必須である。一般的に使用される炭素に担持された白金合金触媒は、低 pH、高湿度、および高電位の操作条件下で分解する。劣化反応の 1 つは、カーボン担体の酸化腐食であり、触媒寿命を短くする。炭素担体の腐食は、さらに担体上の白金粒子の凝集および/または担体からの脱落を加速し、それにより、有効な白金含有量を減少させる。炭素腐食を解決するために、Nb-SnO<sub>2</sub>に担持された Pt 触媒 (Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>) を合成した。第 4 章では、カソードに Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> を使用したセルの IV 特性は、カーボンブラックに担持された Pt 触媒 (Pt/CB) を使用した場合よりも低いことを報告した。この理由を理解するために、Pt/CB および Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> を用いた発電中の PEMFC 内の水の分布が、中性子線によって可視化された。Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> を使用した場合、PEMFC 内の液体水の量が Pt/CB を用いた場合よりも多いことが分かった。これは、Nb-SnO<sub>2</sub> 担体の表面がカーボンブラックよりも親水性であるためであると考えられる。したがって、セラミクス担体を用いた場合には、炭素担体とは別の水管理が必要である。温度、圧力、相対湿度などの発電条件、およびセルの構成も、新しい担体を使用する触媒に合わせて最適化する必要がある。

第 5 章では、研究のまとめを行った。PEMFC の発電性能と耐久性を向上させるためには、発電中の不明確な異常現象のメカニズムを解明し、そのような状態を排除する必要がある。分析のために、それらの現象を分析ために設計されたオペランドシステムを開発した。その解析のためには、それぞれ適切な PEMFC が新たに設計した。サイズと構造は実セルを意識し、実セルによる発電のパフォーマンスを維持することを大きな方針とした。このようにして、発電中の 3 つの異常な現象を検討した。

物質輸送現象の operando 計測により、PEMFC 内部の様々な現象のメカニズムを解析でき、PEMFC の高性能化に向けた提案ができる。本研究で、焦点を当てた 3 つの現象ならびに本研究を通じた包括的な提案をまとめた。

本研究の研究戦略は、1. 現象論的把握、2. 分析システムの開発、3. オペランド測定、4. 現象のモデル化、の 4 つのステップで構成された。PEMFC のより広範囲な活用のためには、新しい材料と新しいセルの開発が本質的に重要である。それに加え、発電中のオペランド分析は極めて重要であり、この重要さは増していくと考えられる。

## 論文審査結果の要旨

博士論文の第1章から第5章までの説明が行われた。その後、下記に示すような、質疑応答が行われた。

- ・本論文の題目の再検討が求められた。「メカニズム解析」とあるが、どのようなメカニズムの解析なのか、学位論文の内容を際立たせるような題名へ再検討することが提案された。そこで、本研究を、メカニズム解析の視点だけでなく、PEMFCの物質輸送の空間的/時間的分布に関する論文としてとらえなおすことを検討し、修正した。

- ・白金ポルフィリンの発光の減少・発光過程について、メカニズムを質問された。それに対し、相対湿度に対する発光強度の変化はなく、温度に対しては1℃に対して約0.5%程度の変化しか存在しないことを述べた。さらにマトリクス材の酸素透過性についても説明した。加えて、レーザーに対する強度変化とその対策も説明した。さらに、ヤコブスキーダイアグラムでの白金ポルフィリンの発光・消光課程の説明を、博士論文に加えた。

- ・酸素欠乏状態において、出口付近の酸素分圧の低い領域でのクロスオーバーする水素の影響について質問された。これに対して、クロスオーバーする水素はLSVの結果から考えて、カソードでの非常に大きな酸素消費を説明できないことを説明した。さらに、酸素のアノードへのクロスオーバーは水素よりも小さく、酸素がアノードにクロスオーバーするメカニズムでも説明できないため、カソードでの水素生成反応が化学的に酸素を消費していると説明した。本件について、博士論文に説明を加えた。

- ・ガス拡散層内の数値シミュレーションの境界条件について、説明を求められた。これに対して、ガス拡散層の3次元像がX線CTを用いて得られたものであることは述べたが、ガス拡散係数については、答えることができなかった。そこで、博士論文中に説明を加えた。

- ・電圧振動に、酸素消費が関与していることに疑問はないとしながら、そこに水の蒸発過程が関与するモデルについて、説明を求められた。それに対して、燃料電池内部の酸素分圧は、全圧、 $N_2$ 、 $H_2O$ の各分圧で決まること、触媒層に蓄積した水が蒸発し、水蒸気分圧が変動すれば、全圧が変化しない条件の下で、酸素分圧も変動すると説明した。これらについて、博士論文中に説明を加えた。

- ・温度の振動現象への関与について、質問がなされたが、これに対しては、触媒層の温度も周期的に変化すると考えられることを述べた。

- ・博士論文全体を通して水管理によるPEMFCの性能向上を論じているが、水管理を有効に行うためには、どのようなアプローチが必要かを問われた。それに対して、オペレーションによる触媒層の気孔率やバインダーの被覆状態の制御といった、材料からのアプロー

チが有効であろうことを説明した。

- ・振動現象についての数学的解釈と振動した理由についての考察を加えることが求められた。そこで、van der Pol の方程式に関して、論文中に記載した。加えて、この振動現象におけるエネルギー収支についての考察を加えた。

- ・液体水のイメージングに、X 線ではなく中性子線を用いた理由が問われた。X 線と比較すると中性子線の方が金属に対する透過能力が高く、また水素原子に対する散乱断面積が大きいため、水分分布の可視化により適することを述べた。

- ・触媒層における水のイメージングを行っているわけではないため、酸化物担体と炭素担体の差の議論を行うデータの吟味をすることが求められた。そこで、適切に議論が行われるようデータの説明を吟味し、学位論文を修正した。

- ・博士論文のまとめとして、PEMFC 性能向上に関する提案を加えることが求められた。そこで、焦点を当てた 3 つの現象（酸素欠乏、電圧振動、触媒担体による水分分布）ならびに本研究を通しての包括的な提案を追記した。

改訂した博士論文は、審査員に再提出され、審査員全員の了承を受けた。

博士論文の内容の一部は、2 報の学術論文として、受理されている。国内外における学会発表も多く、国際学会での受賞もしている。

以上を持って、本博士論文は、博士（工学）の学位を与えるにふさわしいと判断された。