

審査結果の要旨

論文題目「黒鉛セパレータを用いた固体高分子形燃料電池の実用性能向上に関する研究」

学位申請者 温君寧

本論文では、PEFCの普及のための問題の一つとして氷点下起動性能の問題、すなわち(1)PEFCの自己発熱方法ではGBPを用いたPEFCを -30°C で起動できないほか、過冷却水のランダムな凍結およびそれに由来するMEAの劣化が回避できない(2)冷却材加熱と供給ガス加熱といった補助的な起動方法を利用する際にエネルギー損失と時間ロスが大きいことに対する解決方法が提案されている。

GBPを用いたPEFCを -30°C の低温環境で起動するため交流水素ポンプ方法(以下AHP)、すなわち交流電圧を両極に一定の頻度で印加することで、 H_2 の酸化反応($\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)と還元反応($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2$)が両極で頻繁に起こり、それによってプロトンの往復運動が膜電極接合体内(以下MEA)で頻繁に起きる。PEFCはこのプロトンの往復運動に起因するオーミック抵抗から生じる発熱により昇温する。本論文では、以下のことについて明らかにした。

(1)本研究でAHP法を用い、GBPを用いたPEFC単セルを -30°C から 0°C の温度範囲で7.2分以内に起動させることに成功した。

(2)プロトン交換膜の初期含水量(以下 λ_{initial})、 H_2 の流量、および交流電圧の切替周波数(頻度)はAHP法による氷点下起動の昇温効果に影響を及ぼすことを明らかにした。高い λ_{initial} はオーミック抵抗(HFR)の低減と発熱率の増加に寄与する一方、MEA内の自由水の凍結問題を引き起こす恐れがあるため、臨界値以下に抑える必要がある。 H_2 濃度と λ のトレードオフ関係がAHP法による氷点下起動の成否を握る重要なポイントであることを実証し、高い H_2 濃度と少ない λ 損失が両立できる H_2 の供給方式、すなわち、断続供給方式を開発した。高い交流電圧の切替周波数(頻度)が電流密度と発熱率の向上に寄与することを明らかにしたことは学術的にも大きな成果であると判断される。

(3)本研究が提案するAHP法は、より少ないエネルギー消費量でより速い -30°C 起動が実現できるほか、過冷却水のランダムな凍結、およびそれに由来するMEAの劣化が回避できる。この方法をFCVsに導入する際に、スタックの改造がほぼ不要であり、ガスと電源の供給システムの調整のみで済むため、高い実用性が期待できる。

次に、触媒の電気化学面積(以下ECA)の評価について検討している。ECAおよびそれによって算出するPt利用率はPtが触媒層内においてどの程度の活性があれば電気化学的に有効利用できるかを示すパラメータであるため、Ptの有効利用の評価指標として一般的に用いられている。しかし、プロトン吸着電流積算法で評価されたECAの値がPtの平均粒径と数により計算で求めた触媒層内のPtの比表面積に比べて小さいという問題がある。そのほか、相対湿度100%でのECAはアイオノマー含有量に左右されないはずであるが、アイオノマー含有量が少ない場合はECAが小さくなるという疑問点も残されている。

これらの問題に対して、本論文ではプロトン吸着電流積算法で評価されたECAが小さい理由を検討することで、更なるPtの有効利用およびそれによる発電時の実用性能向上を実現させるための対策を提案している。

(1)プロトン吸着電流積算法で評価されたECAが小さい理由として、触媒層内の水の層で被覆されているPtがプロトン輸送律速を受けやすいことが原因で従来の掃引速度($20\text{mV/s} \sim 50\text{mV/s}$)

では評価が困難であると推定された。

(2) 水の層はプロトン輸送能力が限定的であるため、それによって被覆されている Pt は PEFC 発電時の大電流と高出力性能に寄与しにくいということを見出している。

(3) 更なる Pt の有効利用およびそれによる発電時の実用性能向上を実現させるためには、触媒層内の Pt 表面へのアイオノマー被覆が必要不可欠である。(1)～(3)で得られた成果は電気化学の分野において高く評価できる。

(4) 物質輸送律速の影響を受けるべきではない電気化学パラメータは ECA だけではなく、水素クロスオーバー電流 (以下 i_{cross})、電気二重層充電電流 ($i_{\text{dl charging}}$)、交換電流密度 (i_0) および酸素還元反応面積比活性 (ORR 活性) も受けることは本研究で明らかにしている。それらの電気化学特性の測定に用いられる掃引速度は乖離しているため、物質輸送律速を受けて精確評価されていない。本研究は従来法の測定誤差を定量評価しながら、電気化学パラメータ (i_{cross} 、ECA、 $i_{\text{dl charging}}$ 、 i_0 、ORR 活性) の測定における適正な掃引速度を示した。本研究の検討範囲において、掃引速度を 2mV/s まで低下させれば測定精度が従来の掃引速度より顕著に改善できることを示しており、これは産業へ応用する上で有益な知見であると判断される。

以上の結果、本論文は学術的にも産業面でも高い価値を有しており、学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。

したがって、申請者温君寧は東海大学博士 (工学) の学位を授与されるに値すると判断した。

論文審査委員

主査	博士 (工学)	岩森 暁	工学部教授	(総合理工学研究科 総合理工学専攻)
委員	博士 (工学)	森山 裕幸	工学部教授	(総合理工学研究科 総合理工学専攻)
委員	博士 (理学)	新屋敷 直木	工学部教授	(総合理工学研究科 総合理工学専攻)
委員	博士 (工学)	秋山 泰伸	工学部教授	(総合理工学研究科 総合理工学専攻)
委員	博士 (工学)	庄 善之	工学部教授	(総合理工学研究科 総合理工学専攻)
委員	博士 (理学)	吉永 昌史	工学部講師	(総合理工学研究科 総合理工学専攻)
委員	博士 (工学)	陳 之立	工学部教授	