

博士論文

水素エネルギー機器における  
多孔質内混相流物質輸送現象  
Multiphase mass transport in porous media  
for hydrogen energy devices

横浜国立大学大学院  
理工学府

渡邊 孝之介  
Konosuke Watanabe

2022年3月

## 概要

本研究では、電力変動が大きい自然エネルギー由来の電力から水素を製造する技術として期待されている固体高分子形水電解装置 (PEMWE) と、気体のままでは困難な水素の貯蔵・輸送において、効率的な方法と考えられている液体の水素キャリアを燃料として直接発電可能な技術として期待されている直接ギ酸形燃料電池 (DFAFC) に着目した。両者の共通点としては、アノード多孔質部材内において供給された液体と電気化学反応によって生じた気体の気液混相流物質輸送となっている点および気液混相流物質輸送の影響で大きな物質輸送損失が引き起こされていると考えられている点が挙げられる。そこで、これらのデバイスにおける電気化学反応メカニズムのさらなる解明、および反応効率のさらなる向上を目標として、多孔質内混相流物質輸送現象を解明することを目的とした。

DFAFC に関しては、発電中の DFAFC 内における二酸化炭素気泡分布を可視化することは、出力向上に繋がる技術の開発に役立つと考えられる。しかし、DFAFC における気液分布を調べた先行研究はあるが、その多くは流路内の分布に着目したものであり、多孔質輸送層 (PTL) 内の分布に関する報告は自分が知る限りない。そこで本研究では、カーボンペーパーとカーボンクロスの 2 種類のアノード PTL を用いた発電特性を測定し、発電中の DFAFC のアノード PTL 内二酸化炭素気泡分布を X 線コンピュータ断層撮影 (CT) 装置を用いて可視化することで、二酸化炭素気泡分布が発電性能に及ぼす影響を調べた。

PEMWE に関しては、アノードの酸素輸送メカニズムを明らかにすることは、アノードの物質輸送損失を低減させる技術の開発に役立つと考えられる。また、触媒の担持量を減らすことも望まれており、その際にはアノード触媒により近い領域の酸素輸送メカニズムを明らかにしなければならない。しかし、自分が知る限りでは、PEMWE におけるアノード触媒近傍の酸素輸送メカニズムを実験的に調査した報告はない。本研究では、アノードにおいて酸素は溶存酸素として水中に存在しており、溶存酸素濃度過飽和の領域が存在するのではないかと仮定した。溶存酸素濃度が過飽和の領域が存在すれば、アノード触媒層 (CL) の表面に接触していなくても、発生した気泡が大きくなるはずである。そこで本研究では、ハイスピードカメラを用いて PEMWE のアノード触媒近傍での気泡の成長を観察し、アノード CL 表面に接触しない気泡の成長を測定することで、溶存酸素過飽和領域の形成と溶存酸素の存在を調べた。

本論文は全 5 章から構成され、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景、DFAFC や PEMWE の概要、先行研究、および本

研究の目的を述べている。

第2章では、DFAFCの発電特性と生成二酸化炭素気泡分布を測定するための実験装置や、PEMWEのアノード触媒近傍における気泡挙動を観察するための実験装置について述べている。さらに、それぞれの実験における実験手法についても述べている。

第3章では、構造が異なる2種類 PTL を用いた DFAFC の発電特性を調べ、最高電流密度に関して、カーボンクロス PTL の方がカーボンペーパー PTL よりも約  $60 \text{ mA/cm}^2$  高かったことを示している。また、それぞれの PTL で DFAFC を運転させた際に、アノードで発生した二酸化炭素気泡分布を X 線 CT 装置を用いて観察している。その結果、カーボンペーパー PTL では、気泡が一様に分布するのに対し、カーボンクロス PTL では気泡がバンドルの織り込みなどによって生じた空隙にのみ分布していることを示している。以上のことから、カーボンペーパー PTL では、気泡が一様に分布することによって、ギ酸の供給や二酸化炭素排出が阻害され、出力が低下するが、カーボンクロス PTL では、存在する空隙によって気泡の輸送・排出経路が確保されるため、気泡が一様に分布せず、出力に大きな影響を与えないと考えられる。したがって、PTL 構造の違いによる DFAFC 発電特性の違いが二酸化炭素気泡に起因していることが裏付けられ、気泡輸送の改善により高電流密度域の物質輸送損失が改善すると考えられる。この知見は、DFAFC の出力向上に繋がる技術の開発に役立つと考えられる。

第4章では、焼結チタン PTL と PTL の代用としての金スパッタガラス板の2つを使用して、PEMWEのアノード触媒近傍における気泡挙動を観察し、気泡半径の変化を測定している。その結果、焼結チタン PTL を使用した場合、アノード CL 表面から離脱後浮上している気泡が成長していることを示している。また、金スパッタガラス板を使用した場合、アノード CL 表面に接触せず、ガラス板の壁面に付着して静止している気泡の成長速度が印加電圧によって変化すること、アノード CL 表面からの距離に応じて、気泡の成長速度が変化していることを示している。以上のことから、アノード触媒近傍に溶存酸素と酸素過飽和領域が存在していると考えられる。また、このことから気泡だけを考慮している場合と溶存酸素も考慮している場合とでは最適な多孔質構造が異なるはずであると考えられる。この知見は、PEMWE の出力向上に繋がる多孔質構造の設計に役立つと考えられる。

第5章では、本研究の総括と今後の展望を述べている。