

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

目次

第1章	緒言	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	水素製造技術	5
1.1.2	水素の貯蔵・輸送技術	6
1.1.3	水素利用技術	7
1.2	混相流物質輸送現象	8
1.3	DFAFC・PEMWEの概要	10
1.3.1	DFAFC・PEMWEの構成材料	10
1.3.1.1.	電解質膜 (PEM: Polymer Electrolyte Membrane)	10
1.3.1.2.	触媒層 (CL: Catalyst Layer)	11
1.3.1.3.	多孔質輸送層 (PTL: Porous Transport Layer)	11
1.3.1.4.	集電板 (Separator)	12
1.3.2	DFAFCの発電原理	12
1.3.3	DFAFCの理論起電力	14
1.3.4	DFAFCの過電圧	14
1.3.4.1.	活性化過電圧 (Activation losses)	15
1.3.4.2.	抵抗過電圧 (Ohmic losses)	16
1.3.4.3.	濃度過電圧 (Concentration losses)	16
1.3.5	PEMWEの電解原理	17
1.3.6	PEMWEの理論電解電圧	19
1.3.7	PEMWEの過電圧	19
1.4	先行研究	20
1.4.1	DFAFC	20
1.4.2	PEMWE	21
1.5	研究目的	22
1.5.1	DFAFCにおける拡散層構造が気泡分布に与える影響調査	22
1.5.2	PEMWEにおけるアノード触媒電極近傍の溶存酸素分布の存在調査	23
第2章	実験装置および実験手法	24
2.1	DFAFCの発電特性測定・生成二酸化炭素気泡分布可視化	24
2.1.1	膜／電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) 作成	24
2.1.2	セル構成	27
2.1.3	発電特性測定	29

2.1.4	二酸化炭素気泡分布可視化.....	30
2.2	PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動観察.....	32
2.2.1	セル構成.....	32
2.2.2	気泡の観察及び気泡半径の測定.....	35
2.2.2.1.	焼結チタン PTL を用いた浮上気泡の観察.....	36
2.2.2.2.	ガラス板を用いた静止気泡の観察.....	36
	第 2 章のまとめ.....	38
第 3 章	DFAFC の発電特性と生成二酸化炭素気泡分布.....	39
3.1	PTL 構造が発電特性に与える影響.....	39
3.2	PTL 構造が二酸化炭素気泡分布に与える影響.....	43
3.3	PTL 構造がボイド率分布に与える影響.....	49
3.4	第 3 章のまとめ.....	51
第 4 章	PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動.....	52
4.1	浮上気泡の成長.....	52
4.2	静止気泡の成長.....	56
4.2.1	印加電圧変化を伴う気泡の成長速度変化.....	57
4.2.2	水流の有無による気泡の成長速度比較.....	58
4.3	実機との比較.....	61
4.4	第 4 章のまとめ.....	62
第 5 章	結言.....	63
参考文献	66
研究業績	70
謝辞	71

目次

Fig. 1.1 Changes of primary energy configuration [2].	3
Fig. 1.2 Combining Renewable Energy and Hydrogen [5].	3
Fig. 1.3 Carbon Neutrality Society [6].	4
Fig. 1.4 Position of this study in hydrogen energy devices.	9
Fig. 1.5 Structure of Nafion [24].	10
Fig. 1.6 Cell structure and principle of DFAFC.	13
Fig. 1.7 <i>i</i> - <i>V</i> characteristics and overpotential.	15
Fig. 1.8 Cell structure and principle of PEMWE.	18
Fig. 2.1 Comparison of pore diameter distribution [66].	25
Fig. 2.2 SEM images of the two types of porous transport layer used in this study.	26
Fig. 2.3 Schematic diagram of the direct formic acid fuel cell.	28
Fig. 2.4 Principle of X-ray computed tomography.	31
Fig. 2.5 Cell for observation of bubbles behavior near the anode catalyst.	34
Fig. 2.6 Correlation of enlarged schematic diagram and shooting field of view.	35
Fig. 2.7 Line electrode of gold-sputtered glass plate.	37
Fig. 3.1 Effect of the porous transport layer structure on the power-generation characteristics.	41
Fig. 3.2 Effect of the porous transport layer structure on a cross over mechanism.	42
Fig. 3.3 Current density change during high current density operation.	44
Fig. 3.4 CO ₂ bubble distribution for the carbon-paper PTL. The CO ₂ bubbles are represented by the irregular white patches in the images.	45
Fig. 3.5 CO ₂ bubble distribution for the carbon-cloth PTL. The CO ₂ bubbles are represented by the irregular white patches in the images.	46
Fig. 3.6 Overlaid image of the bubble distribution on an image of carbon-cloth fibers. The bubbles are shown in yellow and fibers in white.	47
Fig. 3.7 Void-fraction distribution showing the bubble emission pass.	48
Fig. 3.8 Effect of the porous transport layer structure on the void-fraction distribution.	50
Fig. 4.1 Image sequence of ascending bubble behavior. The dashed red circles in each image are contours of bubbles.	54
Fig. 4.2 Growth of ascending bubbles during electrolysis at 100 mA/cm ² without water flow. The solid lines are linear regression lines obtained using the least-squares	

method.	55
Fig. 4.3 Image of stationary bubbles at the side surface of the glass plate.	56
Fig. 4.4 Image of growth of a stationary bubble. The dashed red circles in each image are contours of bubbles.....	56
Fig. 4.5 Bubbles radius change with applied voltage change during electrolysis without water flow. “z” of legend represents the distance from the anode CL surface.	57
Fig. 4.6 Bubble radius change during electrolysis at 1.5 V. “z” of legend represents the distance from the anode CL surface.	59
Fig. 4.7 The effect of distance from the anode CL surface and water flow to bubbles growth speed change during electrolysis at 1.5 V.....	60
Fig. 4.8 Estimated dissolved oxygen concentration distribution.....	61

表目次

Table 2.1 Properties of each type of porous transport layer (PTL).	25
Table 2.2 Experimental conditions.	29
Table 2.3 Working conditions for X-ray computed tomography image collection.	31
Table 2.4 Experimental conditions for the observation of stationary bubbles.	37
Table 4.1 Slopes and intercepts of linear regression lines.	55
Table 4.2 Average bubble growth speed during each applied voltage period.	58

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 mA/cm² 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。

Abstract

In this study, the proton exchange membrane water electrolyzer (PEMWE), which is expected to be a technology to produce hydrogen from renewable energy derived electricity with large power fluctuation, and the direct formic acid fuel cell (DFAFC), which is expected to be a technology to directly generate electricity from liquid hydrogen carrier, which is an efficient method to store and transport hydrogen, which is difficult in gas form. Both the PEMWE and the DFAFC have the gas-liquid two-phase flow of the supplied liquid and the gas generated by the electrochemical reaction in the anode porous media, and the gas-liquid two-phase flow is thought to cause a large mass transport loss. Therefore, I aimed to elucidate the multiphase mass transport phenomena in porous media to further elucidate the mechanism of electrochemical reactions and to further improve the reaction efficiency in these devices.

As for the DFAFC, visualization of the CO₂ bubble distribution in the DFAFC during power generation will be useful for developing technologies that lead to increased power output. However, although there are some previous studies on the distribution of gas and liquid in DFAFC, most of them focused on the distribution in the channel, and there is no report on the distribution in the porous transport layer (PTL) as far as I know. In this study, we measured the power generation characteristics of two types of anode PTLs, carbon paper and carbon cloth, and visualized the distribution of CO₂ bubbles in the anode PTLs of DFAFC during power generation using an X-ray computed tomography (CT) system to investigate the effect of CO₂ bubble distribution on power generation performance.

As for PEMWE, clarification of the oxygen transport mechanism in the anode will be useful in developing technology to reduce the anode mass transport loss. It is also desirable to reduce the amount of catalyst loading, which requires clarification of the oxygen transport mechanism in the region closer to the anode catalyst. However, to the best of my knowledge, there is no report on the experimental investigation of the oxygen transport mechanism near the anode catalyst in PEMWE. In this study, I hypothesized that oxygen exists in the water as dissolved oxygen at the anode, and that there may be a region of supersaturation of dissolved oxygen concentration. If a region of supersaturated dissolved oxygen concentration exists, the bubbles generated should be large even if they are not in contact with the anode catalyst layer (CL) surface. In this study, the formation of the dissolved oxygen supersaturation region and the presence of dissolved oxygen were investigated by observing the growth of bubbles near the anode catalyst in PEMWE using a high-speed camera and measuring the radius change of bubble not in contact with the anode CL surface.

This thesis consists of 5 chapters, and the contents of each chapter are as follows.

Chapter 1 describes the background of this study, an overview of DFAFC and PEMWE, previous studies, and the purpose of this study.

Chapter 2 describes the experimental setup for measuring the power generation characteristics and CO₂ bubble distribution of DFAFC and for observing the bubble behavior near the anode catalyst of PEMWE. The experimental methods for each experiment are also described.

In Chapter 3, the power generation characteristics of DFAFC with two different PTL structures were investigated, and it was shown that the maximum current density of the carbon cloth PTL was about 60 mA/cm² higher than that of the carbon paper PTL. In addition, the distribution of CO₂ bubbles generated at the anode of the DFAFC was observed using an X-ray CT system when the DFAFC was operated with different structures of carbon paper and carbon cloth PTL. The bubbles were distributed uniformly in the carbon paper PTL, while in the carbon cloth PTL, the bubbles were distributed only in the voids created by the weaving of the bundles. In the carbon paper PTL, the uniform distribution of bubbles inhibits the supply of formic acid and carbon dioxide emission, resulting in a decrease in power output. In the case of carbon cloth PTL, however, bubbles are not uniformly distributed and do not have a significant effect on the output because the voids provide a path for bubbles to move and remove. Therefore, it is supported that the difference in DFAFC power generation characteristics due to the difference in PTL structure is caused by CO₂ bubbles, and the improvement of bubble transport will improve the mass transport loss in the high current density range. This finding will be useful for the development of technology to improve the power output of DFAFC.

In Chapter 4, the bubble behavior in the vicinity of the anode catalyst of PEMWE was observed and the bubble radius was measured using titanium sintered PTL and gold-sputtered glass plate instead of PTL. The results showed that bubbles ascending after detachment from the anode CL surface grow when sintered titanium PTL was used. In the case of the gold-sputtered glass plate, the growth rate of bubbles that do not contact with the anode CL surface but remain stationary on the wall of the glass plate varied with the applied voltage, and the growth rate of bubbles varied with the distance from the anode CL surface. These results suggest the existence of dissolved oxygen and oxygen supersaturation regions in the vicinity of the anode catalyst. This suggests that the optimal porous structure should be different when only bubbles are considered and when dissolved oxygen is also considered. This finding will be useful for the design of porous structures that can improve the output of PEMWE.

Chapter 5 provides a summary of this study and future perspectives.

記号表

Nomenclature		
Symbol	Name	Unit
N	アボガドロ数	[-/mol]
F	ファラデー定数	[C/mol]
ΔG°	標準生成ギブスエネルギー	[kJ/mol]
E_{FC}°	理論起電力	[V]
V_{FCcell}	燃料電池セル電圧	[V]
η_{act}	活性化過電圧	[V]
η_{ohm}	抵抗過電圧	[V]
η_{con}	濃度過電圧	[V]
i	電流密度	[A/cm ²]
i_a	アノード電流密度	[A/cm ²]
i_c	カソード電流密度	[A/cm ²]
i_0	交換電流密度	[A/cm ²]
T	温度	[K]
α_a	アノード移動係数	[-]
α_c	カソード移動係数	[-]
I	電流	[A]
R	抵抗	[Ω]
E_{EC}°	理論電解電圧	[V]
V_{ECcell}	水電解装置セル電圧	[V]
Δp_L	ラプラス圧	[Pa]
γ	表面張力	[mN/m]
R	気泡半径	[m]
Δp_{wp}	水圧	[Pa]
ρ	密度	[kg/m ³]
g	重力加速度	[m/s ²]
Δh	水深	[m]

第1章 緒言

1.1 研究背景

日本における一次エネルギーの国内供給は図 1.1 に示すように、以前からそのほとんどが石油や石炭、天然ガスといった化石燃料に依存している。しかし、化石燃料は、燃焼した際に排出される温室効果ガスが地球温暖化の原因となるなど様々な問題点がある。気候変動に関する政府間パネル（IPCC：The Intergovernmental Panel on Climate Change）の第 6 次評価報告書[1]によると、人間の影響が地球温暖化を引き起こしてきたことに疑う余地がなく、地球温暖化の主な原因は、二酸化炭素を含む温室効果ガスである可能性が非常に高いとされている。また、1850 年から 1900 年の工業化以前と比較して、2020 年では約 1.1°C 気温が上昇しており、温室効果ガスの排出が非常に多いシナリオでは、今世紀末には約 4.4°C の気温上昇が予測されているほか、2300 年には世界平均海面水位が 1900 年と比較して 15 m 以上上昇する可能性があるとされている。また、地球温暖化がすでに熱波や豪雨、熱帯低気圧などの極端な希少の発生に影響を及ぼしていることが示され、今後の気温上昇により極端な高温や大雨、干ばつなどの発生頻度や強度も増加するとされている。さらなる地球温暖化による気温上昇を抑制するため、温室効果ガスの排出量削減および温室効果ガスの排出を全体としてゼロにするカーボンニュートラルの達成が課題となっているが、温室効果ガスの排出量は依然として高いままである[2]。

また、温室効果ガスを排出せずに発電可能であり、化石燃料に代わるエネルギー源として原子力が注目されており、その発電割合は 1970 年代以降年々増加していたが、2011 年 3 月の東日本大震災で発生した津波によって、東京電力福島第一原子力発電所で放射性物質が漏れる事故が発生したことにより、原子力の安全性や信頼性に対する懸念が増大してしまい、国内の原子力発電所は全て運転を停止してしまった。その後、再稼働した原子力発電所もいくつか存在するが、ほとんどの原子力発電所は現在も停止したままであり、その多くが廃炉予定となっている。その結果、図 1.1 に示すように 2012 年以降は化石燃料への依存度がさらに増大してしまっている[3]。

そこで、温室効果ガスを排出しない再生可能エネルギーの電力部門への最大限の導入が期待されている。風力や太陽光といった再生可能エネルギーを用いた発電が注目を集めており、日本では政府が補助金を出して支援をすることで積極的な普及に努め、さらに 2012 年以降は固定価格買取制度が導入された結果、図 1.1 に示すように 1990 年以降、再生可能エネルギーの割合は徐々に増加して

いる。しかし、再生可能エネルギーによる電力の大量導入には、様々な課題もある。例えば、風力や太陽光による発電は発電量が天候に影響されやすいという問題点から、火力発電や揚水発電などを利用した電力需給の調整が必要であり、すべての電力需要を再生エネルギーだけで賄うことは困難だと考えられている。また、火力発電は先述したように温室効果ガスを排出する点、揚水発電は温室効果ガスを排出しないものの発電効率や自然破壊など観点で課題がある。加えて、日本独特の地形も再生可能エネルギーを利用した発電を活かせないことに影響を与えている。というのも日本は国土の多くが山岳地帯であることに加え、国土面積のおよそ 7 割が森林であるため、風力や太陽光発電の為に利用できる土地は非常に少ない。

また、水素エネルギーの導入も期待されている。水素は貯蔵・輸送することが可能であり、水素を燃料として燃料電池に供給し続けることで、恒久的に発電することが可能である。さらに、水素を燃料とした場合、発電時には化学反応によって生じた水のみが排出されるため、温室効果ガスを排出しないといったメリットがある。しかし、現状では水素製造時に二酸化炭素を排出している点や気体の水素では体積エネルギー密度が低く、貯蔵・輸送の効率が悪い点など課題もまだ多い。したがって、水素を利用したエネルギーシステムの実現には、水素を製造する技術、貯蔵・輸送する技術、利用する技術のそれぞれの分野でさらなる発展が必要不可欠である[4]。

そこで、図 1.2 に示したように、再生可能エネルギーによって発電された電力の一部を水電解により水素エネルギーに変換するエネルギーシステムが期待されている。このエネルギーシステムでは、再生可能エネルギーによる電力の問題点である電力変動を、水素の貯蔵で対応し、また水素エネルギーに変換することで極地や海外で発電した電力を輸送することも可能である。さらに、水素製造時に二酸化炭素を排出しないゼロ・エミッションの水素製造が可能であり、図 1.3 に示すようなカーボンニュートラルな社会の実現のためには必須の技術であると考えられている[5], [6]。

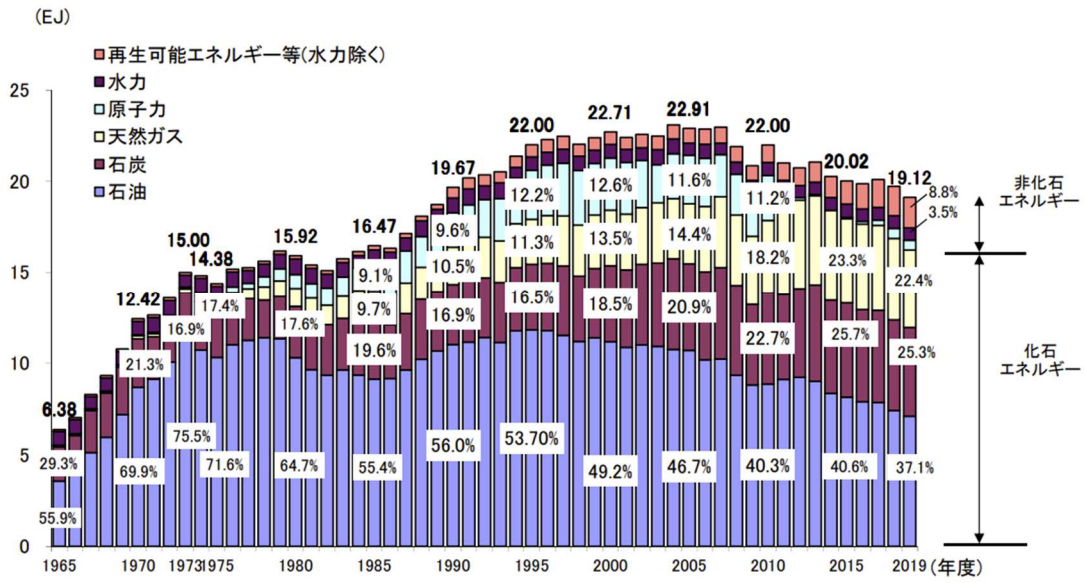


Fig. 1.1 Changes of primary energy configuration [2].

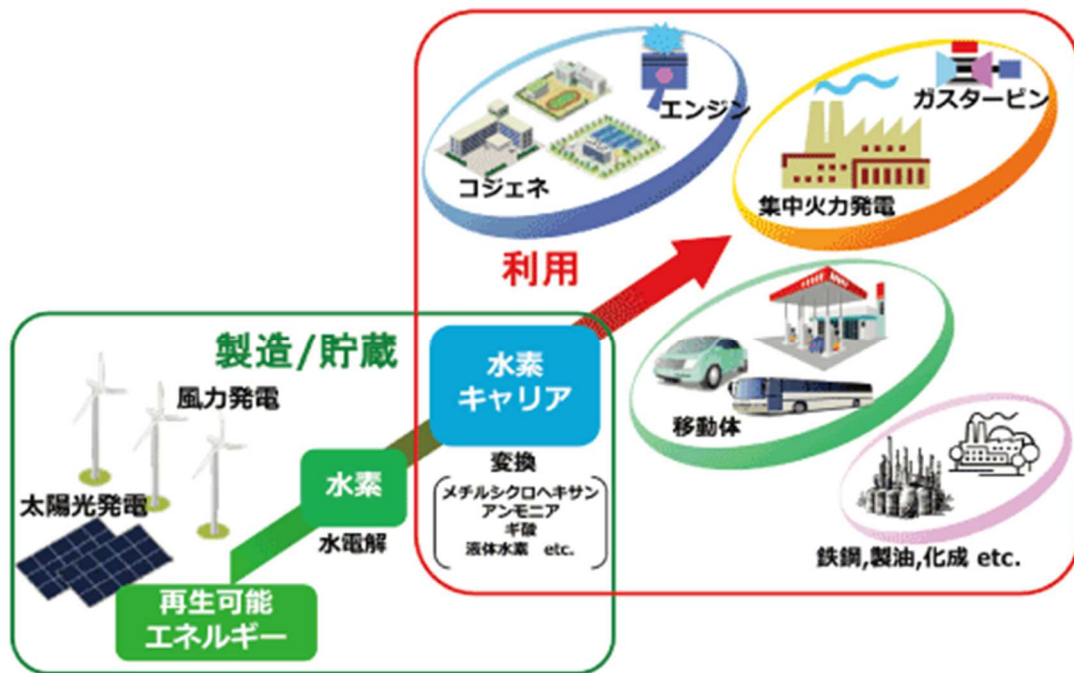


Fig. 1.2 Combining Renewable Energy and Hydrogen [5].

1.1.1 水素製造技術

主な水素製造方法としては、ソーダ産業や製鉄所での工業プロセスにおける副産物として生産される副生水素や石油や天然ガスなどの化石燃料を水蒸気と反応させ、発生したガスから水素を取り出す化石燃料改質が挙げられる。副生水素は副次的に生産されるため経済的であり、追加的な環境負荷がないといった利点があり、既に導入されているものも多い。しかし、副次的であるがゆえ、生産量を増やせない点や製鉄所では水素製造時に二酸化炭素が排出されるといった問題点がある。また、化石燃料改質は安定的かつ大規模に生産が可能であり、後述の水電解などと比較すると安価に水素を製造できるため、広く利用されている。しかし、化石燃料改質は化石燃料に依存した水素製造法である点や、水素製造時に二酸化炭素が排出されるといった問題点がある[4]。

さらに水を電気分解して水素を取り出す水電解も挙げられる。水電解としては、主に水酸化カリウム水溶液の強アルカリ溶液を使用するアルカリ水電解装置と純水を使用する固体高分子形水電解装置（PEMWE：Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer）、高温水蒸気を使用する固体酸化物形水蒸気電解装置が挙げられる。アルカリ水電解装置は、触媒材料において PEMWE のイリジウムよりも安価なニッケルを使用できるため水素製造コストが少ないという利点がある。対して PEMWE は、電解電流密度がアルカリ水電解装置よりも高いため装置を小型化でき、また純水を使用するため、強アルカリ溶液を使用するアルカリ水電解装置と比較して安全であるといった利点が挙げられる。固体酸化物形水蒸気電解装置は、高温水蒸気を使うため理論電解電圧が低く、高効率を期待できるが、高温への装置の耐久性に課題がある[7]-[8]。

1.1 で述べたように、再生可能エネルギー由来の電力を使用して、水素を製造することを考えると、再生可能エネルギー由来の電力は発電量が天候に影響されやすく、大きな電力変動を伴うため、電力変動に対する耐久性が懸念されている。固体酸化物形水蒸気電解装置は、高温運転であるため、運転開始時に装置の昇温に時間がかかり、頻繁な起動停止が困難である。また、アルカリ水電解装置では、負荷変動時にニッケル電極の劣化が起きやすい[9]。対して、PEMWE のイリジウム電極は負荷変動時に劣化が起りにくいいため、PEMWE は固体酸化物形水蒸気電解装置やアルカリ水電解装置と比較すると電力変動に強く、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解による水素製造に適している。

その他、バイオマスの熱分解や水の熱分解、人工光合成などがある。

1.1.2 水素の貯蔵・輸送技術

1.1 で述べたように、水素は気体の状態では体積エネルギー密度が低いため、効率的な貯蔵・輸送ができないという欠点があり、モバイル用途には大きな問題となっている。現在、燃料電池自動車へは 70 MPa の高圧状態で供給することで航続距離を高めているが、ガソリン車などと比較すると依然として航続距離は短い。また高圧化することによって、圧縮機や高圧タンクなどの設備コストが必要になるため燃料コストが高くなるだけでなく、さらには高圧ガス保安法の規制対象となり取り扱いが難しくなってしまうため、水素インフラ整備が進まないという問題点がある。また、ヨーロッパではパイプラインを使用した気体の水素輸送が実用化されているが、日本では莫大なインフラ投資が必要であるといった問題点がある[4]。

そこで、水素を液化して輸送する技術が注目されている。水素は $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ で液化し、 $1/800$ の体積になる。この超低温の液化水素を専用のタンクローリーなどを使用して運搬することで、より多くの水素を効率的に運搬することができ、また現在実証実験中の液化水素運搬船を利用することで海外からの輸入も可能になる。しかし、気化による損失が発生するため長期間の貯蔵に適さないという問題点がある。

さらに、図 1.2 に示したように水素を効率的に貯蔵・輸送するため担体（キャリア）と化学反応させ、水素化合物として貯蔵・輸送する水素キャリアの技術も注目されている。主な水素キャリアとしては、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素として、液体で貯蔵・輸送する有機ハイドライドやメタノール、ギ酸などの水素化合物が挙げられる[5]。

本研究で取り扱ったギ酸に関しては、水素貯蔵量が 4.3 wt%、 53 kg/m^3 であり、100 MPa の高圧水素と同等の体積水素密度を有している。ギ酸は主に酢酸の副生成物として生産されているほか、二酸化炭素の水素化[10]や電解還元[11]、人工光合成[12]、バイオマス[13]によるギ酸製造も研究されている。また、ギ酸の利用に関しては、イリジウム触媒を利用することで 100°C 以下で脱水素化を行う研究[10]や、ギ酸は燃料電池に直接投入し発電することが可能であり、発電の際に脱水素化プロセスが必要ないため、変換ロスや機器のコストを削減できるといった利点が挙げられる。しかし、脱水素化や発電プロセスにおいて二酸化炭素を排出してしまうという問題点もある。この問題に関しては、二酸化炭素を回収し、ギ酸製造時に使用するという提案や、バイオマスによるギ酸製造にすることで、カーボンニュートラルを実現できると考えられている[14],[15]。

1.1.3 水素利用技術

水素を利用する方法としては、主に水素を燃料として利用し発電する燃料電池が広く利用されている。数種類ある燃料電池の中でも、電解質に固体高分子膜を用いた固体高分子形燃料電池は、運転温度が約 70 °C と比較的低温であるため取り扱いが容易で、小型軽量化が可能である。また、電解質が固体で蒸発や散逸がないため、比較的劣化が遅く、振動に強いといったメリットがある。これらの特徴から、家庭用燃料電池エネファーム[16]や燃料電池自動車 MIRAI[17]などのように実用化されている。その他、固体酸化物形燃料電池も水素だけでなく一酸化炭素も発電燃料として使用できるため、エネファームとして実用化されている。また、リン酸形燃料電池や熔融炭酸塩形燃料電池なども実用化されている。しかし、一般的な固体高分子形燃料電池の燃料は気体の水素であるため、1.1.2 で述べたような水素キャリアを利用した場合、脱水素化反応が必要となり、脱水素化反応でのエネルギー損失やコストの増加も考慮しなければならない[4], [5], [14].

そこで、固体高分子形燃料電池の中でも、燃料に液体のメタノールやギ酸を直接用いる直接形燃料電池が注目されている。これらの液体燃料は、常温常圧で気体の水素と比較して高い体積エネルギー密度があり、またガソリンスタンドなどの既存のインフラを使いまわすことができる。直接形燃料電池の中でも、ギ酸を燃料とする直接ギ酸形燃料電池（DFAFC : Direct Formic Acid Fuel Cell）は、共に直接形燃料電池として研究が進められている直接メタノール形燃料電池と比較して、理論起電力が大きい、燃料クロスオーバーが少ないといった利点があり、直接メタノール形燃料電池の 6 倍の出力密度が報告されている。しかし、固体高分子形燃料電池の出力密度には達しておらず、さらなる高出力化が必要である。 [15], [18]-[22].

その他、燃料電池の燃料としてではなく、水素をガスタービンで燃焼させて発電したり、内燃機関で燃焼させて動力とすることも研究されている[23].

1.2 混相流物質輸送現象

1.1 で述べた，多くの電気化学デバイスにおいて，反応領域では気体と液体の混相流の物質輸送現象が生じている．例えば，一般的な固体高分子形燃料電池のように気体の水素を供給する燃料電池の場合，気体が供給されて，反応すると同時に液体が発生している．また，直接形燃料電池では，液体が供給されて，反応すると同時に気体が発生している．したがって，電気化学反応のメカニズムを理解し，反応効率を向上させるためには，まず混相流物質輸送現象を解明しなければならないと考えた．

一般的な固体高分子形燃料電池のように，気体中に液体が発生する気体供給系のシステムに関しては，多くの研究が行われているが，それと比較すると，直接形燃料電池のように，液体中に気体が発生する液体供給系のシステムに関しては，相対的に行われている研究が少ない．そこで，本研究では液体供給系のシステムに着目して研究を行った．

また，水素を利用するデバイスだけでなく，水素を製造するデバイスにも着目することで，混相流物質輸送現象に関して，水素エネルギーシステムにおいてより包括的な議論ができると考えた．そこで，本研究では水素利用デバイスとして DFAFC，水素製造デバイスとして PEMWE に着目して研究を行った．図 1.4 の赤枠に様々な水素エネルギー機器の中における，本研究の位置づけを示す．

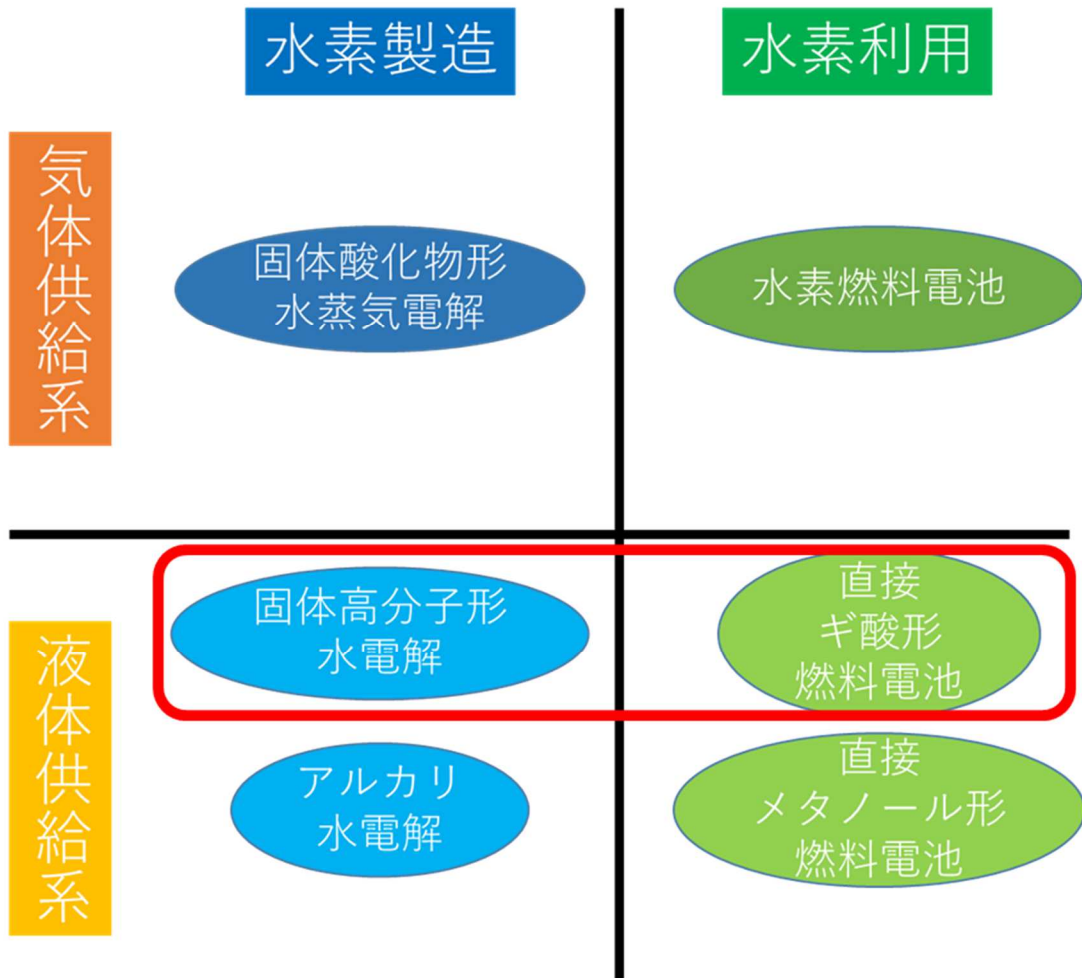


Fig. 1.4 Position of this study in hydrogen energy devices.

1.3 DFAFC・PEMWE の概要

1.3.1 DFAFC・PEMWE の構成材料

DFAFC と PEMWE は殆どの構造が同じであり，主に電解質膜，触媒層，ガス拡散層，集電板から構成される．以下に各構成部材の役割と性質を示す．

1.3.1.1.電解質膜（PEM：Polymer Electrolyte Membrane）

PEM は電解質として用いられる厚さ数 μm ～数百 μm 程度の高分子膜である．パーフルオロスルホン酸膜が主流で，デュポン社の Nafion が有名である．

図 1.5 に Nafion の構造を示す[24]．疎水性の炭素-フッ素からなるテフロン骨格と親水性のスルホン酸基を持つパーフルオロ側鎖から構成されるパーフルオロカーボン材料で，テトラフルオロエチレンとパーフルオロプロピルビニルエーテルの共重合体である．スルホン酸基が集まった領域をクラスターと呼び，クラスターに水が取り込まれるとクラスター及びパスが膨張しプロトンはこの中を通過する．膜のプロトン伝導度は水分量と密接に関わっており，良好なプロトン伝導性を保つには膜が適度に湿潤していることが求められる．

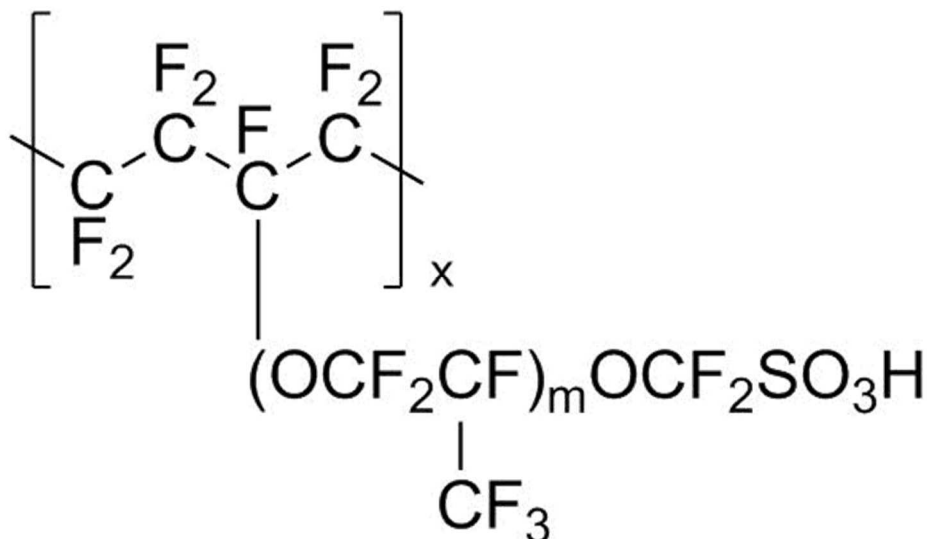


Fig. 1.5 Structure of Nafion [24].

1.3.1.2.触媒層 (CL : Catalyst Layer)

CLは反応物質を励起させて活性化状態にするために必要な活性化エネルギーを減少させ、化学反応を速く進めるための触媒が塗布されている層である。触媒の活性面積を広くするため、多孔質構造となっている場合が多い。触媒には高い活性が得られることから白金系材料が用いられることが多い。しかし、DFAFCのアノード触媒にはパラジウムが使用される。この理由としては、白金を用いた場合、ギ酸の反応メカニズムは直接二酸化炭素になる反応経路と一酸化炭素を経由して二酸化炭素になる反応経路の2つがあり、一酸化炭素が触媒表面に吸着することで触媒活性が低下する。しかし、パラジウムではギ酸が直接二酸化炭素になる反応経路のみ存在し、触媒活性が低下しないため、高い出力が得られる[21],[22]。また、PEMWEのアノード触媒には、耐久性や触媒活性の点からイリジウム系材料が使用される[7]。

1.3.1.3.多孔質輸送層 (PTL : Porous Transport Layer)

PTLは炭素繊維や金属メッシュなどによる厚さ数百 μm 程度の多孔質基材で、流路から供給された液体やガスを均一に拡散させ、触媒層と集電板の間で電子を受け渡すといった役割をもつ。また、カソードにおいて生成した水が液体となりPTL内に滞留した場合、ガスの拡散を妨げるフラッディング現象が起き、セル性能が低下するため、液水を流路に適切に排出する役割も担っている。加えて、DFAFCではアノードにおいて生成した二酸化炭素に関して、PEMWEではアノードにおいて生成した酸素に関しても、同様に流路に適切に排出する役割を持つ。これらの機能を果たすためにPTLはガス透過性、電子伝導性、撥水性等の特性に優れている必要があり、固体高分子形燃料電池において一般的にはカーボンペーパーやカーボクロスが用いられている。また、PEMWEのアノードPTLでは、固体高分子形燃料電池と比較して高電位となるため、高電位への耐久性がある白金メッキされた焼結チタンなどが使用される[7]。

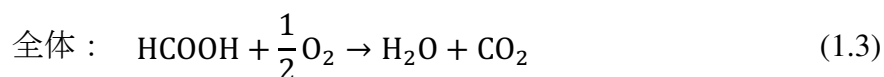
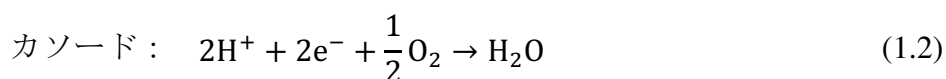
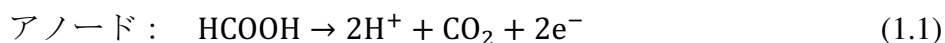
1.3.1.4.集電板 (Separator)

集電板は PTL を通過してきた電子を外部回路に受け渡しするといった役割を持つ。さらには、供給された液体やガスが周囲に漏れないようにする役割や供給された液体やガスをセル全体に供給するための流路としての役割の他、CL と PTL 間を密着させて接触抵抗を減らすための押さえ板としての役割を持つ場合もある。これらの機能を果たすため、電子伝導性や剛性が必要であり、一般的にはカーボンや金属が使用される。本研究では DFAFC に関しては X 線 CT を使用してセル内部で可視化するため、X 線透過率を考慮し、カーボン製の集電板を使用した。また、PEMWE では、高電位への耐久性のため、アノード集電板に白金メッキされたチタン板などが使用される[7]。

1.3.2 DFAFC の発電原理

DFAFC は、燃料であるギ酸と酸素の電気化学反応から電気エネルギーを取り出すものである。図 1.6 に DFAFC の概要を示す。アノードに供給されたギ酸は PTL を通過して CL に到達し、そこでプロトン (H^+) と二酸化炭素と電子に分かれる。電子は外部回路を通り電力として使用された後、カソードへ移動する。プロトンは PEM を通過してカソードへ移動して、カソードに供給された酸素と反応し、水を生成する。

アノード、カソードでは式(1.1), (1.2)の反応がそれぞれ起きており、全体では式(1.3)の反応が起きている。



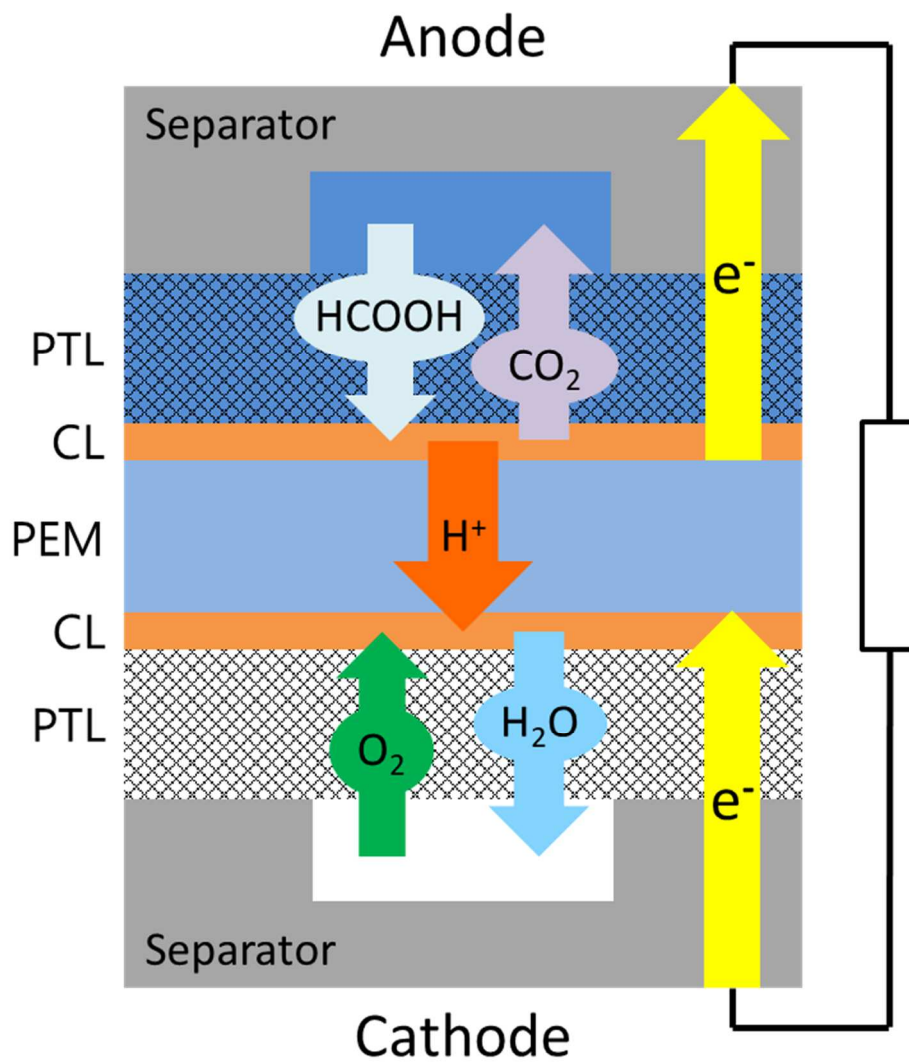


Fig. 1.6 Cell structure and principle of DFAFC.

1.3.3 DFAFC の理論起電力

DFAFC 内部で起きる電気化学反応は式(1.1)~(1.3)で表される. 式(1.1)より 1 mol のギ酸が反応したとき, 電子数を $2N$ (N はアボガドロ数), ファラデー定数を $F = 96485$ [c/mol] とすると電荷量は

$$2Ne^- = 2F \quad (1.4)$$

と表される. また, 発生する電気エネルギーは

$$\text{電気エネルギー [J]} = \text{電荷量 [C]} \times \text{電位差 [V]} \quad (1.5)$$

と表される. ここでシステムに損失が生じていないと仮定すると, この電気エネルギーは標準生成ギブズエネルギー ΔG° に等しい. 従って, 理論起電力 E_{FC}° を用いると

$$\Delta G^\circ = -2F \times E_{\text{FC}}^\circ \quad (1.6)$$

となる. これを変形すると

$$E_{\text{FC}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} \quad (1.7)$$

となる. ここに $\Delta G^\circ = -286.4$ [kJ/mol] とファラデー定数の値を代入すると

$$E_{\text{FC}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} = 1.48$$
 [V] (1.8)

が得られる[14].

1.3.4 DFAFC の過電圧

燃料電池において損失は過電圧と表現され, 主に活性化過電圧, 抵抗過電圧, 濃度過電圧の 3 種類に分類される. これらの和が過電圧となり, 実際のセル電圧は理論起電力から過電圧分を差し引いた値となり, その関係を式に示したのが下の(1.9)式である. ここで V_{FCcell} , η_{act} , η_{ohm} , η_{con} はそれぞれセル電圧, 活性化過電圧, 抵抗過電圧, 濃度過電圧である. また, 3 種類の過電圧の大きさと電流密度の大きさの関係を図示したものを図 1.7 に示す.

$$V_{\text{FCcell}} = E_{\text{FC}}^\circ - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{con}}) \quad (1.9)$$

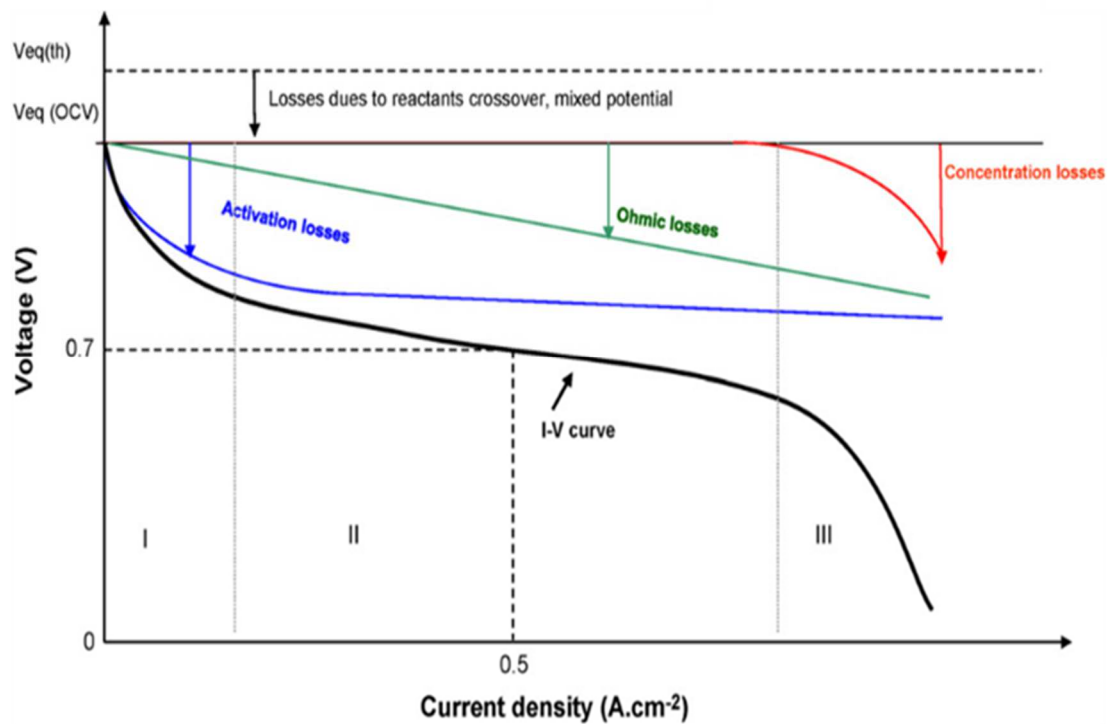


Fig. 1.7 i - V characteristics and overpotential.

1.3.4.1. 活性化過電圧 (Activation losses)

反応種の電極表面濃度と電解質内、もしくは拡散層内濃度が等しく電荷移動反応が律速の場合に、反応速度を増加させるためにエネルギーが必要になる。これを活性化エネルギーと呼ぶ。活性化エネルギーは起電力から賄われ、損失分となって出力電圧の降下を引き起こす。この損失は電極電位の平衡電位からのずれに相当し、活性化過電圧と呼ぶ。燃料電池の反応ではカソード側の酸素還元反応が律速となり、大きな過電圧となる。電流と過電圧の理論式はバトラーフォルマー式(式(1.10))で、過電圧が大きな電位域ではターフェル式(式(1.11))で表される。

$$i = i_a + i_c = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) \right\} \quad (1.10)$$

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln i - \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln i_0 \quad (1.11)$$

式(1.10), (1.11)における変数は以下の通りである.

i	電流密度 [A/cm ²]
i_a	アノード電流密度 [A/cm ²]
i_c	カソード電流密度 [A/cm ²]
i_0	交換電流密度 [A/cm ²]
η_{act}	活性化過電圧 [V]
T	温度 [K]
α_a	アノード移動係数 [-]
α_c	カソード移動係数 [-]

1.3.4.2. 抵抗過電圧 (Ohmic losses)

電解質内のイオン伝導種の輸送抵抗や, 外部回路や集電板中の電子の輸送抵抗による電圧降下を指し, オームの法則よりその大きさは以下の式(1.12)によって表せる. ここで I , R はそれぞれ電流, 抵抗である.

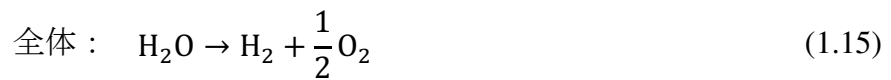
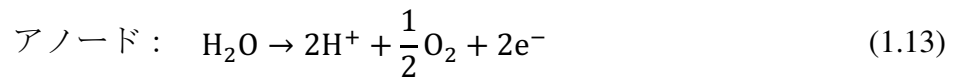
$$\eta_{ohm} = I \cdot R \quad (1.12)$$

1.3.4.3. 濃度過電圧 (Concentration losses)

DFAFC 内の反応によって生成する二酸化酸素や水分が増大すると, 電極周囲の反応関与物質の濃度変化が発生する. また, 生成する二酸化酸素や水分によって, CL・PTL 内の細孔や流路の閉塞が起こり, 反応物質の供給が阻害される. この際に起こる電圧低下のことを濃度過電圧という. 濃度過電圧は低電流密度運転ではほとんど生じないが, 生成する二酸化炭素や水の量が増える高電流密度運転においては著しく増加する. 本研究では, 濃度過電圧と生成した気泡による反応面積の減少をまとめて物質輸送損失と呼ぶ.

1.3.5 PEMWE の電解原理

PEMWE は、水に電圧を印加することによって、電気化学反応を発生させ、水素と酸素を取り出すものである。図 1.8 に PEMWE の概要を示す。アノードに供給された水は PTL を通過して CL に到達し、そこでプロトン (H^+) と酸素と電子に分かれる。電子は外部電源によって電位を与えられた後、カソードへ移動する。プロトンは PEM を通過してカソードへ移動して、水素を生成する。アノード、カソードでは式(1.13), (1.14)の反応がそれぞれ起きており、全体では式(1.15)の反応が起きている。



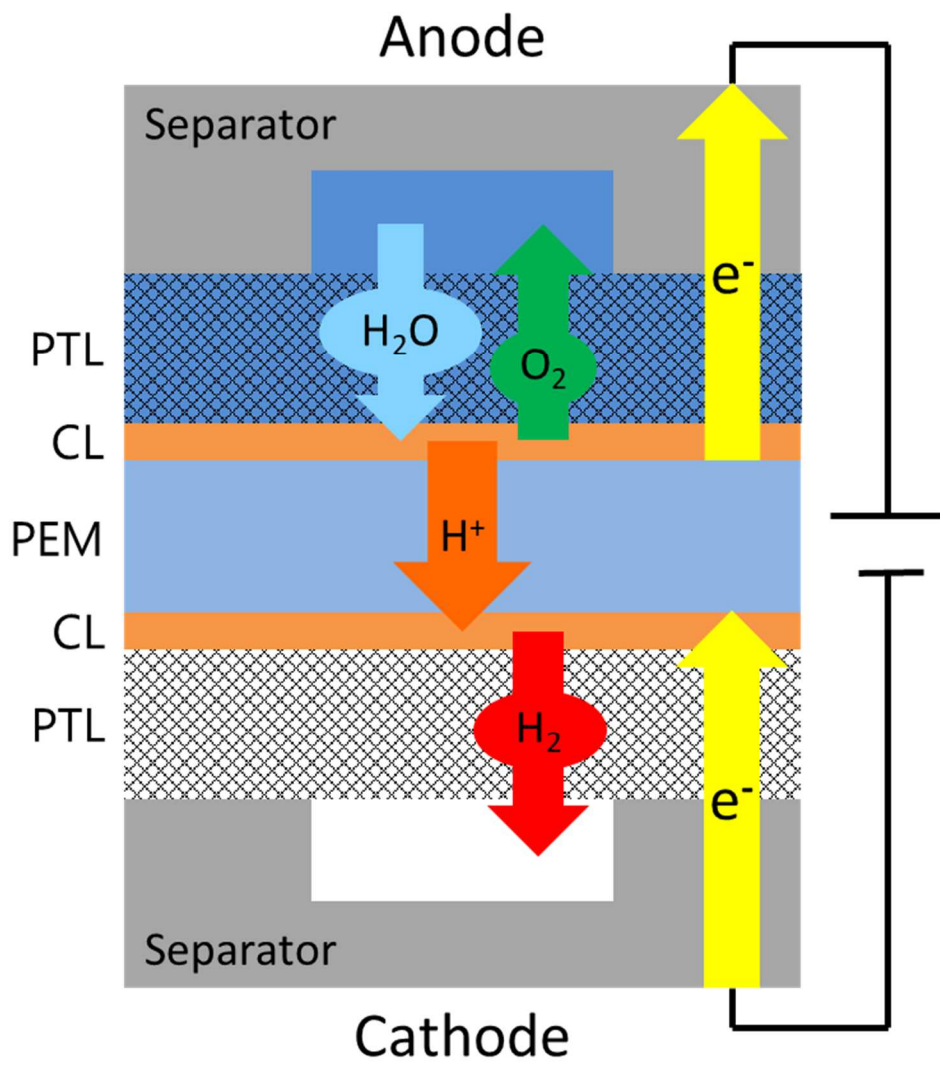


Fig. 1.8 Cell structure and principle of PEMWE.

1.3.6 PEMWE の理論電解電圧

PEMWE 内部で起きる電気化学反応は式(1.13)~(1.15)で表される. 式(1.13)より 1 mol の水が反応したとき, 電子数を $2N$ (N はアボガドロ数), ファラデー定数を F とすると電荷量は, DFAFC と同様に式(1.4)と表される. 式(1.7)において, 理論電解電圧 E_{EC}° は $\Delta G^{\circ} = 237.2[\text{kJ/mol}]$ とファラデー定数の値を代入すると

$$E_{EC}^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{2F} = 1.23[\text{V}] \quad (1.16)$$

が得られる.

1.3.7 PEMWE の過電圧

水電解においても損失は過電圧と表現され, 主に活性化過電圧, 抵抗過電圧, 濃度過電圧の 3 種類に分類される. これらの和が過電圧となり, 実際のセル電圧は理論電解電圧に過電圧分を加えた値となり, その関係を式に示したのが下の(1.17)式である. ここで V_{ECcell} , η_{act} , η_{ohm} , η_{con} はそれぞれセル電圧, 活性化過電圧, 抵抗過電圧, 濃度過電圧である.

$$V_{ECcell} = E_{EC}^{\circ} + (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{con}) \quad (1.17)$$

1.4 先行研究

1.4.1 DFAFC

DFAFC の実用化にはいくつかの課題があり、1 つ目は反応の中間生成物がアノード触媒表面に吸着することで被毒され、時間経過に伴いギ酸酸化活性が低下する点である[25]-[28]。被毒種の特定やメカニズムに関しては現在も様々な説が提案されており、今後さらなる高出力化に向けてアノード触媒の研究が進んでいくものと考えられる。2 つ目は燃料極の物質輸送の問題である。より高い出力を得るためには高電流密度運転が必要となり、電流密度の増加に伴い、二酸化炭素生成量も増加するため、二酸化炭素が触媒層や拡散層に滞留することによってギ酸の供給が妨げられると考えられる[22], [29]-[32]。

触媒被毒に関しては、Zhu ら[25]は、ギ酸濃度を変えて 0.5 V での発電量をモニターする短期耐久試験において、電流密度の変化を測定した。その結果、0.5 V での発電量は、ギ酸濃度が高いほど発電時間に対する電力低下が大きくなり、15 M のギ酸を用いた場合には、3.5 時間の発電で約 70%の電力低下が生じたと報告されている。触媒の被毒を回復させる方法はいくつか報告されている。Zhu ら[25]は、アノードに 1.2 V の電圧を数秒間印加することで、短期耐久試験後に良好な分極特性が得られたと報告している。Zhou ら[28]は、陽極に純水を 1 時間流すことで、短期耐久試験後の分極特性が完全に回復したと報告している。

二酸化炭素気泡の発生・滞留による物質輸送損失の増加については、DFAFC では電子 1 個あたりの二酸化炭素放出量が DMFC に比べて多く、高電流密度で運転することが多いため、二酸化炭素気泡のマネジメントが重要となる。しかし、DFAFC の二酸化炭素気泡のマネジメントに関する文献はほとんどない[29]-[32]。Saeed ら[32]は、二酸化炭素を効率的に除去するために、DFAFC 用の選択的なガス透過性アノード流路場を設計した。分極特性を見ると、発電性能が 10%向上していた。このように、DFAFC における気体と液体の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、PTL 内の分布に関する報告は自分が知る限りない。

他のエネルギーデバイスでは、直接メタノール形燃料電池の気液分布を調べた報告[33]-[39]がいくつかある。しかし、その多くは流路内の分布に着目したものであり、これらのエネルギーデバイスにおける液体の特性は DFAFC とは異なる。Hartnig ら[40]は、カーボンクロスを用いた PTL 内部の二酸化炭素気泡をシンクロトロン X 線ラジオグラフィで可視化し、クロスの屈曲部に二酸化炭素気泡が溜まっていることを示した。しかし、X 線ラジオグラフィは 2 次元の透過

画像しか撮影できないため、PTL 内の二酸化炭素気泡の 3 次元分布を捉えることはできなかった。いくつかの DMFC モデルが開発され、数値シミュレーションによる物質輸送の解析が行われている[41]-[44]。しかし、PTL 内の気液分布を明らかにするためには、実験的なアプローチも必要である。

1.4.2 PEMWE

PEMWE のさらなる実用化のためには、様々な課題があり、本研究ではその中でもアノードの物質輸送損失を低減させることに着目した。そのためには、酸素輸送のメカニズムを明らかにする必要がある。これまでの研究では、アノード PTL や流路を介した酸素輸送について検討されている。PEMWE の水電解時に磁場を印加したり[45]、アノード PTL の多孔度に勾配をつけたりして[46]、アノード電極表面の酸素気泡を除去しやすくし、電解性能を向上させる報告がある。さらに、酸素輸送メカニズムを解明するために、アノード流路内の気泡の光学的観察[47]、アノード PTL 内部の気泡の挙動を解明するため、マイクロピラーを用いた PTL の構造シミュレーション[48]-[49]、中性子線[50]-[52]や X 線[51]-[56]を用いたアノード PTL 内部の気泡の可視化などさまざまな方法がとられてきた。

一方、PEMWE の触媒担持量および製造コストの低減に重要であるにもかかわらず、アノード CL 内部および近傍の酸素輸送に関する報告はほとんどない[57]。触媒の担持量が減少すると、マイクロスケールの触媒表面積が減少するため、CL 近傍の物質輸送フラックスが増加することになる。そのため、アノード触媒近傍の酸素輸送メカニズムを理解し、アノード CL と PTL の多孔質構造を最適化することが重要であると考えられる。特にアノード CL 近傍では、気体酸素と溶存酸素の 2 つの輸送メカニズムが存在する。いくつかの先行研究では、溶存酸素を考慮して、PEMWE のアノード物質輸送が検討されている[58]-[59]。アルカリ水電解では、カソード触媒付近での気泡の成長が観察され、溶存水素の存在が報告されている[60]-[61]。一方、数値解析では溶存酸素が考慮されていない[62]-[63]。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解明した報告はない。

1.5 研究目的

電気化学反応のメカニズムを理解し、反応効率を向上させるためには、まず混相流物質輸送現象を解明しなければならないと考えた。

また、気体供給系のシステムに関しては、多くの研究が行われているが、それと比較すると液体供給系のシステムに関しては、相対的に行われている研究が少ない。特に CL や PTL に着目した研究は、自分が知る限りほとんどない。そこで、本研究では液体供給系のシステムの多孔質内混相流物質輸送現象に着目して研究を行った。

さらに、水素を利用するデバイスだけでなく、水素を製造するデバイスにも着目することで、混相流物質輸送現象に関して、水素エネルギーシステムにおいてより包括的な議論ができると考えた。そこで、本研究では水素利用デバイスとして DFAFC、水素製造デバイスとして PEMWE に着目して研究を行った。

1.5.1 DFAFC における拡散層構造が気泡分布に与える影響調査

1.4.1 で述べたように発電中の DFAFC 内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 における気体と液体の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、PTL 内の分布に関する報告は自分が知る限りない。幸いなことに、構造や構成部材が等しい固体高分子形燃料電池では、X 線 CT や中性子ラジオグラフィ、MRI などを用いて GDL 内部を含んだセル内液水分布を発電しながら可視化した研究が多数報告されており、本研究室でも X 線 CT を用いて研究が行われてきた。

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 内の二酸化炭素気泡分布を X 線 CT 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。

1.5.2 PEMWE におけるアノード触媒電極近傍の溶存酸素分布の存在調査

1.4.2 で述べたようにアノードの物質輸送損失を低減させる技術を開発するためには、気体酸素と液水輸送が一般的に考慮されている。しかし、もし溶存酸素による液相での酸素輸送を考慮すると、反応場において三相界面が必ずしも必要でなくなると考えられる。そのため、溶存酸素の存在は将来 PEMWE におけるアノード物質輸送を評価する際に重要なファクターであり、溶存酸素を考慮するかしないかによって最適な CL, PTL の構造設計目標が変わる可能性がある。自分が調べた限り、PEMWE において溶存酸素の存在を実験的に調べた報告はなく、溶存酸素濃度場が本当に存在するかどうかを調査することをこの研究の第一の目的とした。

溶存酸素濃度が過飽和の領域が存在すれば、アノード CL の表面に接触していても、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。

第2章 実験装置および実験手法

本章では、DFAFC の発電特性測定・生成二酸化炭素気泡分布可視化で使用した実験装置やその際の実験手法，および PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動観察で使用した実験装置やその際の実験手法について紹介する。

2.1 DFAFC の発電特性測定・生成二酸化炭素気泡分布可視化

2.1.1 膜／電極接合体 (MEA : Membrane Electrode Assembly) 作成

PEM としてデュポン株式会社製の Nafion NR212 を使用した。また、PTL には、カーボンペーパーとして東レ株式会社製燃料電池用電極基材 TGP-H-060、カーボクロスとして Etek 社製 Cloth A の構造が異なる 2 種類の多孔質体を使用して比較実験を行った。これらの PTL を用いた理由としては、共同研究者によって、これら 2 種類の PTL を用いた場合の発電特性が比較され、カーボクロスの方がより高い電流密度で運転可能であることが調査されていたが、その原因が直接的に確認されていなかったからである[30]。なお、両 PTL は撥水処理等を行わず、購入した状態のまま使用した。各 PTL の物性を表 2.1 に[30], [64]-[65]、空孔径分布を図 2.1 に示す[66]。また、図 2.2 に各 PTL の走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscopy) 画像を示す。本研究では、PTL に CL を塗布した多孔質輸送電極 (PTE : Porous Transport Electrode) を使用した。アノード触媒には石福金属興業株式会社製パラジウム担持量 30 wt% のカーボン担持パラジウムを、カソード触媒には田中貴金属工業株式会社製白金担持量 50 wt% のカーボン担持白金 TEC10E50E を使用した。両極 CL のアイオノマー担持量は 50 wt% であった。PEM と PTE をアズワン株式会社製小型熱プレス機 AH-2003 を使用して 140 °C、1 MPa で 3 分間ホットプレスし、MEA を作成した。反応面積は 1.0 cm × 1.0 cm であった。アノード、カソードともに同じ種類の PTL を使用した。カソード PTL の構造の違いによる影響を低減させるため、本研究ではカソードに乾燥純酸素を燃料利用率最大約 1% で供給した。

Table 2.1 Properties of each type of porous transport layer (PTL).

PTL	TGP-H-060 (Carbon paper)	Cloth A (Carbon cloth)
Thickness (Without catalyst layer)	190 μm	360 μm
Porosity (Uncompressed)	78%	80%
Contact angle (Cassie mode)	130°–140°	130°–140°
Catalyst loading	Anode: 2.0 mg/cm^2 Cathode: 2.0 mg/cm^2	Anode: 1.9 mg/cm^2 Cathode: 2.9 mg/cm^2

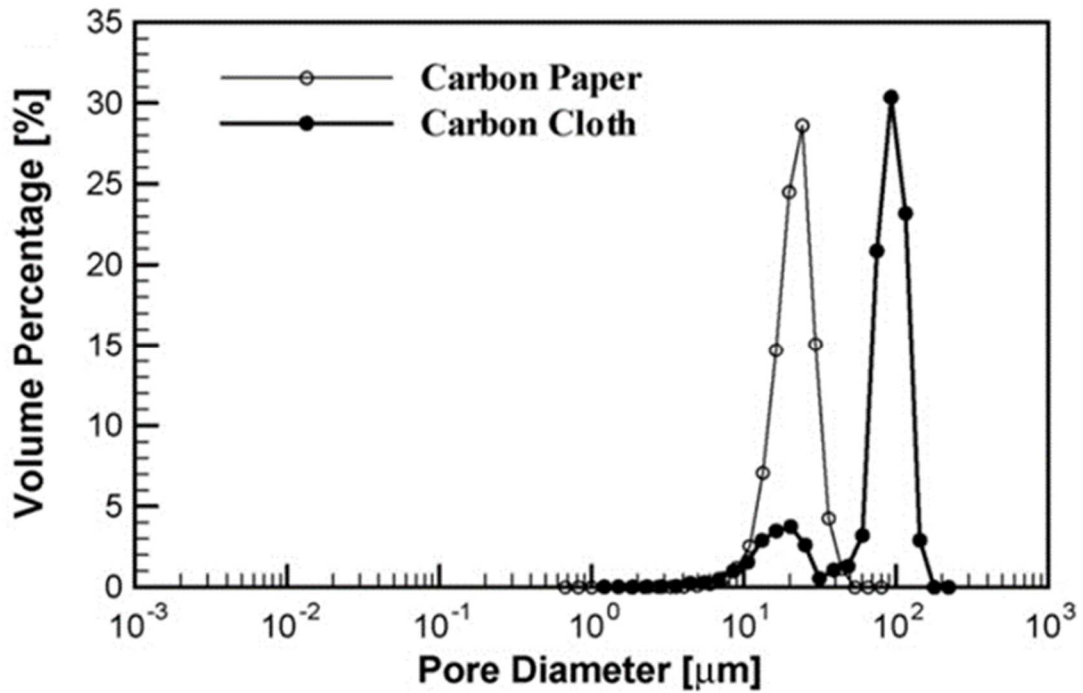
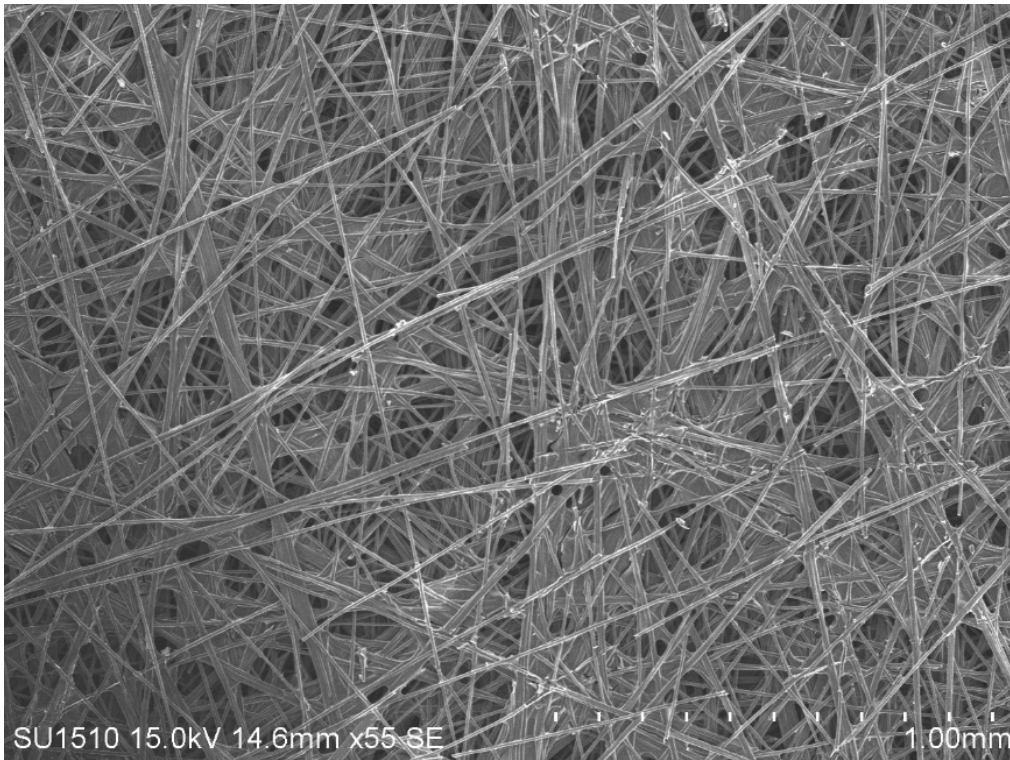
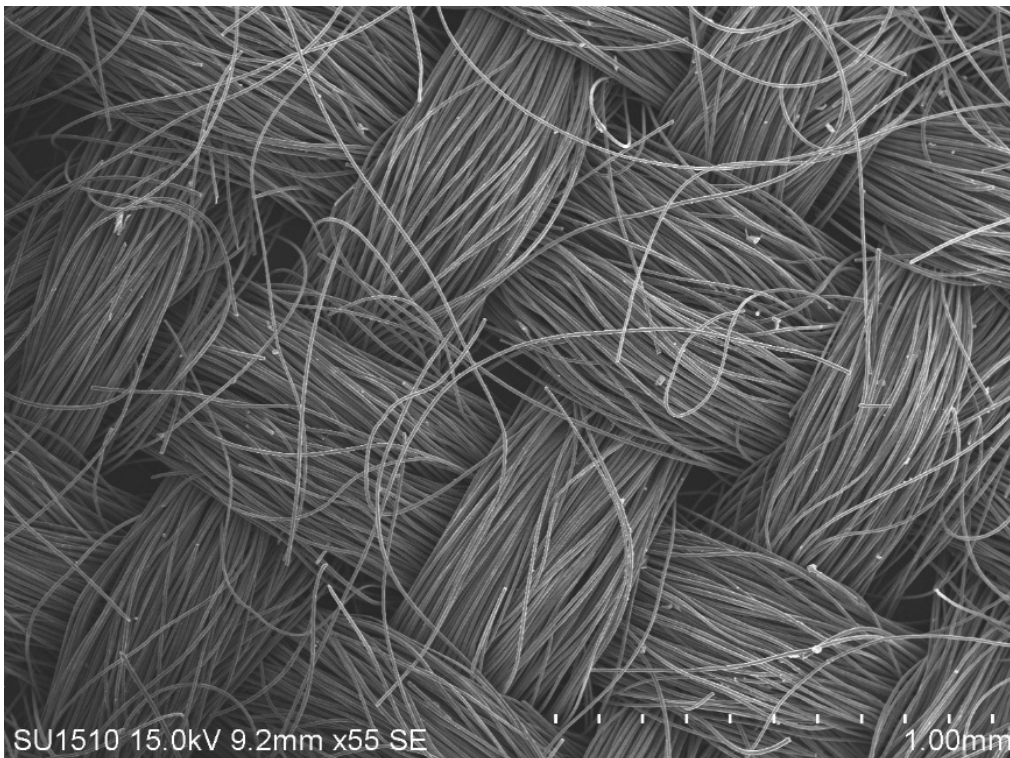


Fig. 2.1 Comparison of pore diameter distribution [66].



(a) Carbon paper (TGP-H-060, Toray)



(b) Carbon cloth (Cloth A, Etek)

Fig. 2.2 SEM images of the two types of porous transport layer used in this study.

2.1.2 セル構成

図 2.3 に本研究でを使用した DFAFC の概略図を示す。DFAFC 内部を X 線コンピュータ断層撮影 (CT: Computed Tomography) で可視化するために流路とエンドプレートの材料には X 線透過性が良い東海カーボン株式会社製ファインカーボン G347B を使用した。流路は幅 1 mm, 深さ 1 mm, リブ幅 1 mm の並行流路構造とした。PTE の周囲に設置し, ギ酸や酸素がセル外に漏れないためのガスケットには, 硬質ゴムシートを使用した。硬質ゴムシートは圧縮荷重がかかっても厚さが変わらないものであり, 硬質ゴムシートの厚さにより PTL にかかる圧力を規定した。富士フィルム株式会社製圧力測定フィルムプレスケール LLLW を使用して, PTL にかかる圧力が 0.3 MPa になるような厚さのガスケットを使用した。圧縮後のカーボンペーパー PTL の厚さは 190 μm , カーボクロス PTL の厚さは 220 μm であった。圧縮後の構造は CT で観察した結果, 図 2.2 に示した非圧縮時の構造と大きく変わらなかった。CL の圧縮後の厚さを 10 μm とすると, 圧縮後の空隙率はカーボンペーパー PTL で約 76%, カーボクロス PTL で約 63%となる。

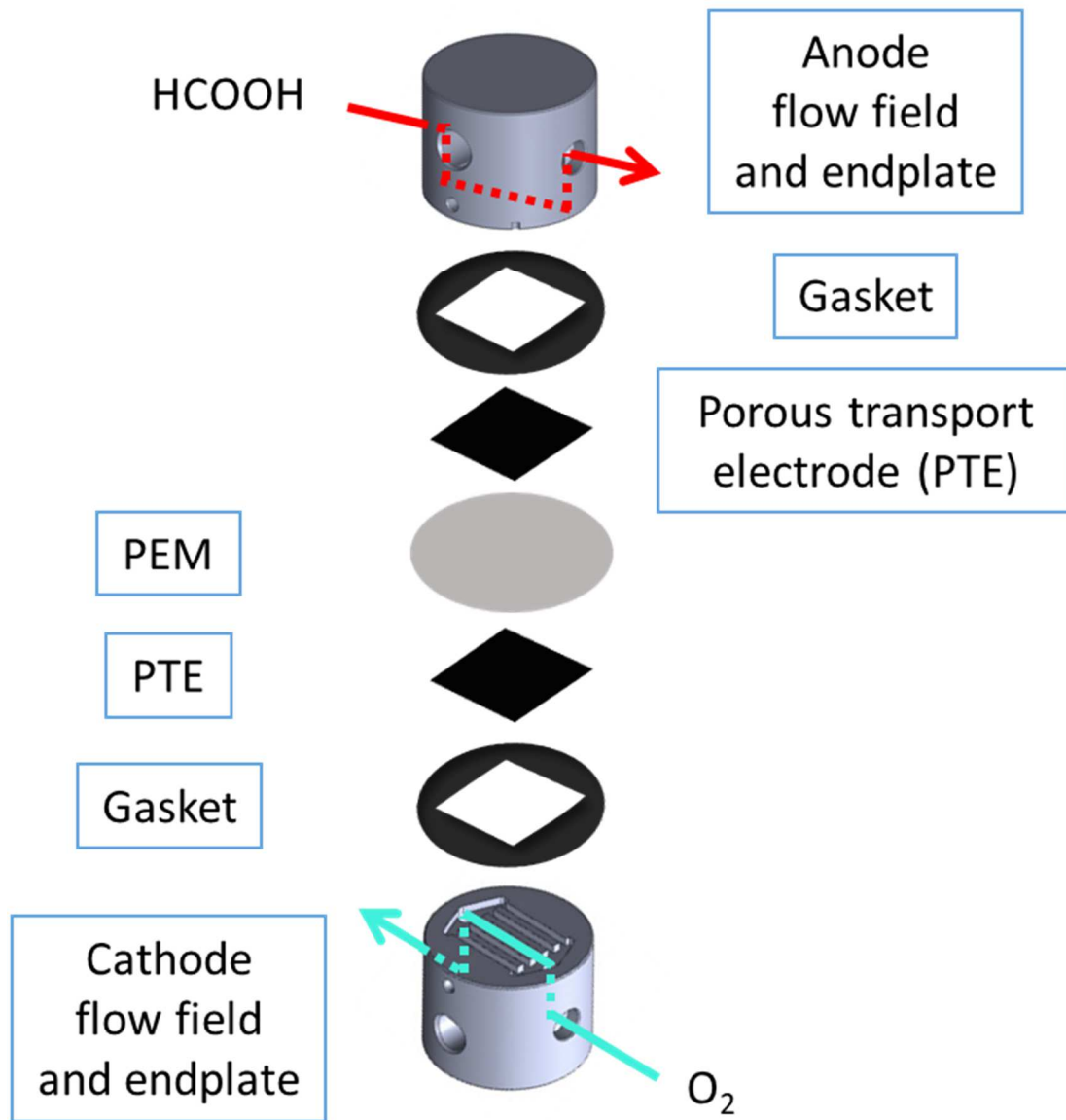


Fig. 2.3 Schematic diagram of the direct formic acid fuel cell.

2.1.3 発電特性測定

アノードに供給するギ酸は富士フィルム和光純薬工業株式会社製 90 wt%のギ酸 067-00496 を純水で希釈して使用した。ギ酸は Masterflex 社製送液ポンプ 7553-70 を使用してタンクからセルに供給し、反応せずに余ったギ酸はタンクに戻し再循環させた。タンクの容量はギ酸の濃度を維持するのに十分な大きさで、実験後のギ酸濃度の減少はわずか 0.3 wt% だった。生成した二酸化炭素はギ酸と一緒にタンクに送られ、タンク内で気体と液体に分離された後、大気中に放出された。カソードに供給する乾燥酸素の流量は株式会社堀場エステック製マスフローコントローラ SEC-N100 を使用して調整した。ギ酸と酸素の運転圧力は大気圧出会った。本研究で用いた実験条件を表 2.2 に示す。

発電中の電圧・電流は菊水電子工業株式会社製直流電子負荷装置 PLZ164WA を使用して制御し、横河電機株式会社製データアクイジションユニット MX100 を使用して 1.0 秒のサンプリング周期で測定した。

測定前に、慣らし運転として 0.4 V で 1 時間発電させ、日置電機株式会社製ケミカルインピーダンスアナライザ IM3590 を用いて高周波抵抗 (HFR : High-Frequency Resistance) を測定した。その後、経時的な触媒被毒による発電性能の低下を回復させるために、Zhou らが報告[28]しているように、セル電圧が 0.1 V 以下になるまで純水をアノードに供給した。この手順を以下回復プロセスと称する。開回路電圧 (OCV : Open Circuit Voltage) から 0 V まで -5 mV/sec の掃引速度で電圧掃引を行い、発電特性を測定した。発電特性と掃引速度の間に依存性があると思われるので、今回の実験では同じ掃引速度で 2 種類の PTL の測定を行った。

Table 2.2 Experimental conditions.

Cell temperature		20°C (Room temperature)
Formic acid	Concentration	30 wt% (6.5 mol/L)
	Flow rate	45 mL/min
Oxygen	Relative humidity	0%
	Flow rate	100 mL/min

2.1.4 二酸化炭素気泡分布可視化

図 2.4 に X 線 CT の原理を示す。本研究では、発電中の DFAFC の内部を可視化するためにヤマト科学株式会社製三次元計測 X 線 CT 装置 TDM1000H-II (2K) を使用した。表 2.3 に可視化条件を示す。

発電特性測定に続いて、回復プロセスを行った後、高電流密度運転として 0.05 V で発電しながら可視化を行った。可視化中の電流密度変化も測定した。触媒被毒により発電性能が経時的に低下するため、電流密度制御では高電流密度運転を維持できないため、微小電圧での電圧制御で発電した。続いて、再び回復プロセスを行い、低電流密度運転として 10 mA/cm^2 で発電しながら可視化を行った。本実験では、気泡が多いおよび少ない条件の比較として、高電流および低電流密度運転を行っているため、高電流密度運転中の電流密度が定常に達していなくても低電流密度運転と電流密度に差が生じることが重要であると考えている。

ここで、 10 mA/cm^2 で 18 分間発電した場合の二酸化炭素の理論生成量は約 1.3 cm^3 であるのに対して、PTL の空隙の体積は約 0.015 cm^3 であり、理論生成量は空隙の体積の約 100 倍であるため、二酸化炭素気泡は PTL 内で定常に達していると考えられる。

得られた画像は画像処理ソフトウェア ImageJ[67]を用いて処理された。ノイズを減らすために $\sigma = 2$ のガウシアンフィルタを画像に適用した。また、PTL の炭素繊維とギ酸の X 線吸収係数がほぼ等しいので、気泡分布は二値化処理によって画像から抽出した。カソードの流路空隙部とリブ部の X 線吸収係数の差を利用して二値化の閾値を決定した。

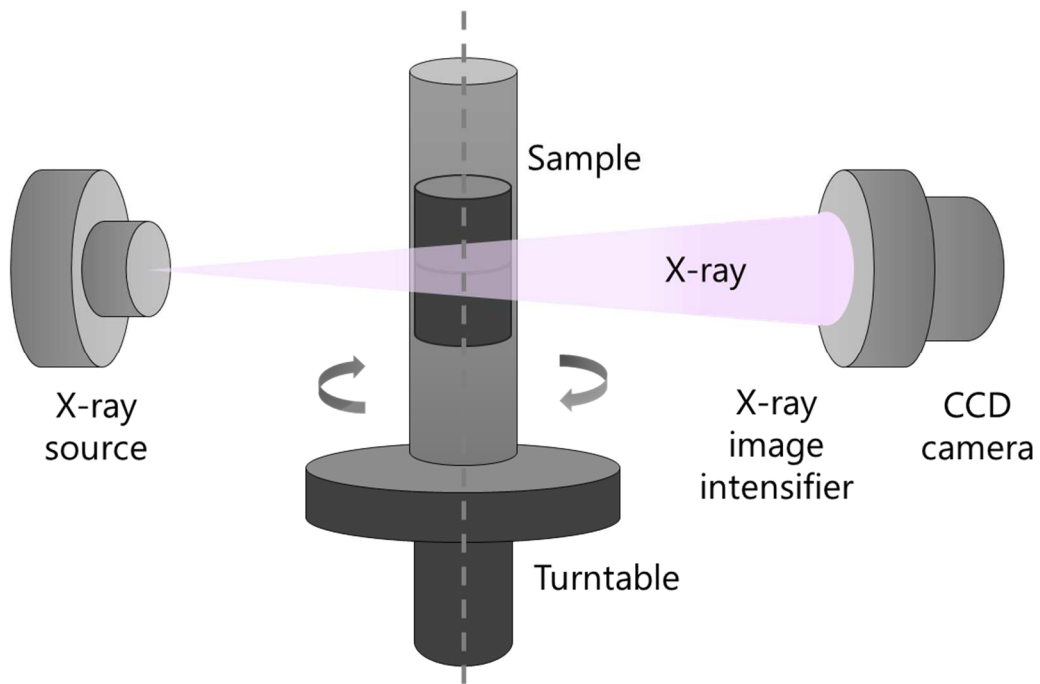


Fig. 2.4 Principle of X-ray computed tomography.

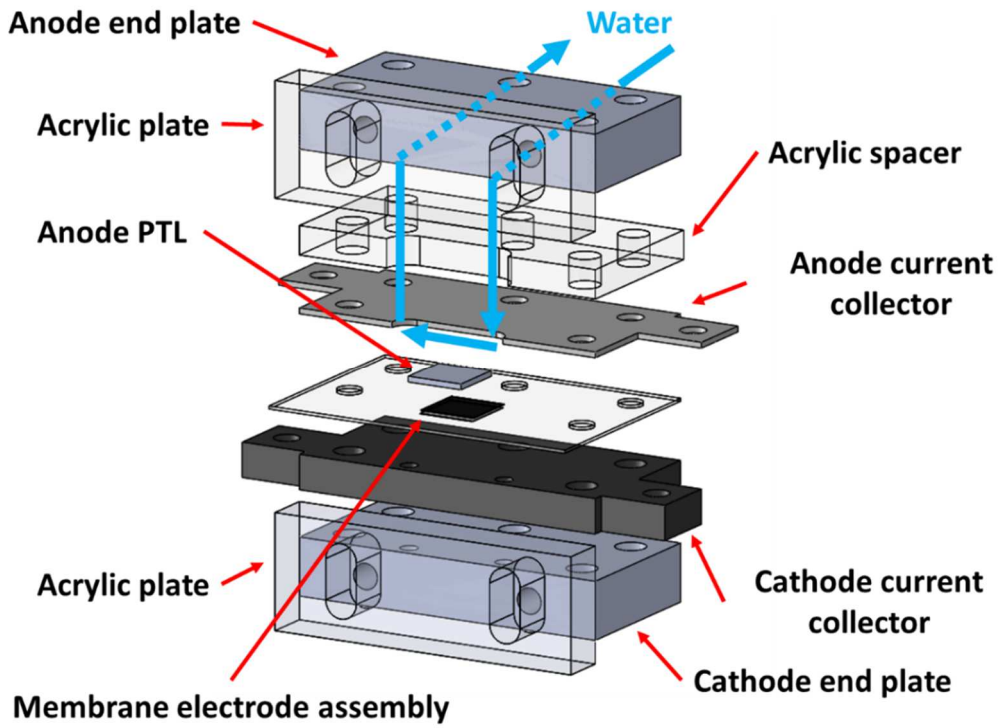
Table 2.3 Working conditions for X-ray computed tomography image collection.

Tube voltage	30 kV
Tube current	200 μ A
Number of views	1800/180°
Average number of flames	5
Exposure time	100 msec
Whole scan time	18 min
Boxel size	2.7 μ m

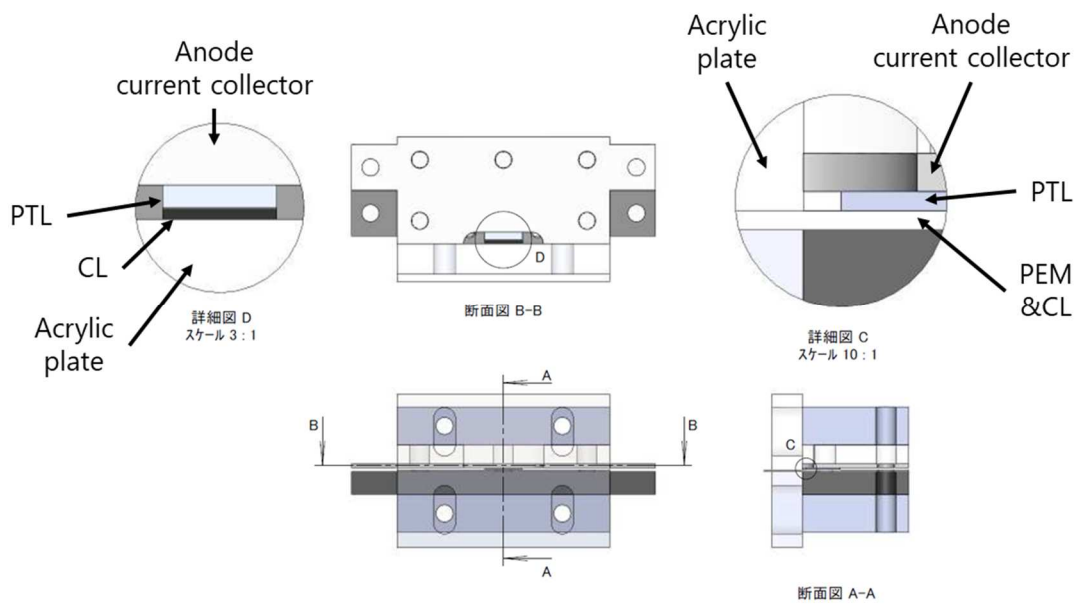
2.2 PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動観察

2.2.1 セル構成

図 2.5 に本研究で使用した PEMWE 可視化用セルの概略図および図面, 実際の写真を示す. 気泡を観察するため, 透明アクリル板がセルの側面に設置されている. PEM として Chemours 社製 Nafion-115 を, アノード触媒とカソード触媒として田中貴金属株式会社製酸化イリジウム ELC-0110 とカーボン担持白金 TEC10E50E をそれぞれ使用した. MEA の作成方法は, 長澤らの論文[68]を参考にした. アノード PTL には Bekaert 社製厚さ 500 μm の白金メッキ焼結チタン板を使用し, アノード PTL の代わりに厚さ 1000 μm の金をスパッタリングしたガラス板を用いて静止した酸素気泡を観察することも行った. 白金メッキ焼結チタン板の空孔径スケールは μm スケールである[69]. カソード PTL には東レ株式会社製カーボンペーパー TGP-H-060 を使用した. アノード集電板には白金メッキを施したチタン板を, カソード集電板には炭素板を用いた. アノードとカソードのエンドプレートはステンレス製である.



(a) Schematic diagram.



(b) Drawing



(c) Real view.

Fig. 2.5 Cell for observation of bubbles behavior near the anode catalyst.

2.2.2 気泡の観察及び気泡半径の測定

気泡の観察には、株式会社フォトロン製ハイスピードカメラ FASTCAM Mini AX100, 中一光学社製物体側テレセントリックレンズ APO 85 mm F2.8 SUPER MACRO 1-5X, 株式会社ニコン製エクステンションリング PK-12, PK13, ハヤシレピック株式会社製 LED 照明装置 LA-HDF108AA, LGC1-8L1000 を 2 台使用した。撮影視野を図 2.6 に示す。PTL 外側面の気泡を観察した。得られた画像の空間分解能は $2.9 \mu\text{m}$ であった。ELGA 社製超純水装置 PURELAB flex 3 から取り出した超純水を、株式会社タクミナ製ポンプ Q-100-VE-P-S を用いて、脱気を行わずにアノードに供給した。実機においても脱気が行われているという報告はなく、供給する水の溶存酸素に関しては実機と大きな違いはないと考えられる。また、PEMWE ではフィルター処理・イオン交換等を施した水を供給することが想定されているので、水中のゴミなどについても本実験と実機では大きな違いはないと考えられる。水温は室温 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) であった。電源には Bio-Logic 社製電気化学測定装置 SP-240 を使用した。

5 つの異なる気泡に関して水平方向と鉛直方向の 2 方向で気泡の大きさを調べた結果、2 つの測定値の差は測定した気泡の大きさに対して約 2%未満であった。よって気泡の輪郭は円であると考えられるため、気泡の半径を、ソフトウェア Click Measure[70]を用いて、気泡の輪郭上の任意の 3 点を指定し、円を特定して、その円の半径を測定した。

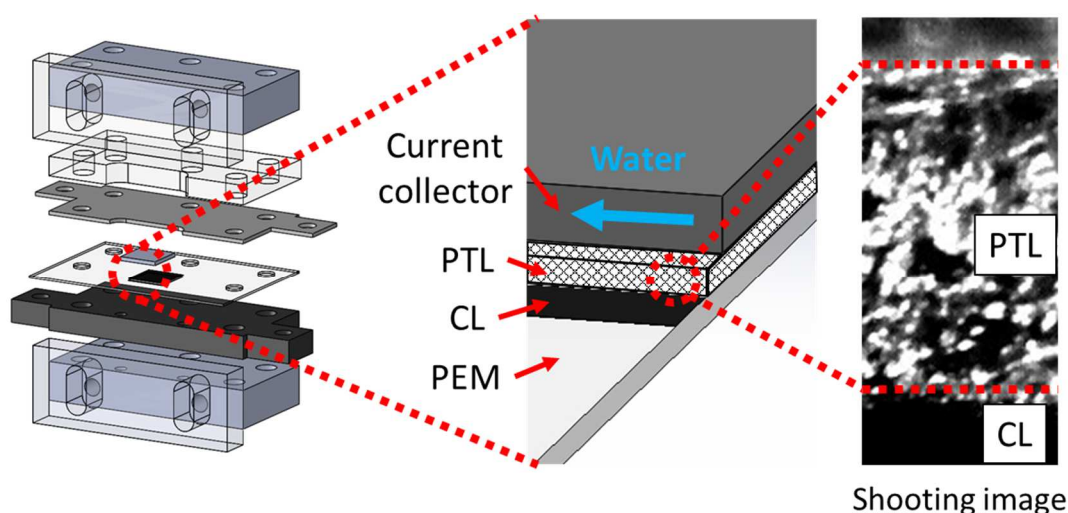


Fig. 2.6 Correlation of enlarged schematic diagram and shooting field of view.

2.2.2.1.焼結チタン PTL を用いた浮上気泡の観察

まず、焼結チタン PTL を用いて、アノード CL 表面に接触しない浮上気泡の観察を行った。100 mA/cm² で水電解を行いながら観察した。セルを加熱せず、室温 (25±2°C) で行った。セルに超純水を供給した後、気泡の移動を抑えるため、ポンプを停止し、静水中のセルを観察した。撮影フレームレートは 1000 fps とした。

2.2.2.2.ガラス板を用いた静止気泡の観察

浮上気泡の観察では、背景の焼結チタン PTL の照明反射により気泡の輪郭が判別しづらい。また、浮上中の気泡については、気泡の浮上時間が非常に短い。そのため、実験条件による影響を観察することは非常に困難である。一方、静止した気泡の成長に対する実験条件の影響は容易に観察することができる。アノード CL の表面に接触していない静止気泡の成長を測定するために、アノード PTL の代わりに、上面と側面のみに金スパッタリングを施したガラス板を使用して、ガラス板の側面に付着した気泡を観察した。この実験では、図 2.7 に示すようにガラス板の側面とアノード CL が接触する接線 (図中赤線部) を反応領域とした。線電極では反応面積を正確に定義できないため、電圧制御で水電解を行った。セルを加熱せず、室温 (25±2°C) で 1.5 V の電圧で水電解を行いながら観察した。アノード CL からの距離が約 600 μm 以上離れた領域で多くの気泡がガラス板側面に付着したため、CL からの距離が約 600 μm 以上離れた領域での気泡成長を観察した。印加電圧や超純水の流量などの条件を変えて行い、その実験条件を表 2.4 に示した。撮影フレームレートは 60 fps とした。また、流量 35 ml/min での利用率は 3.2×10⁻⁸%だった。

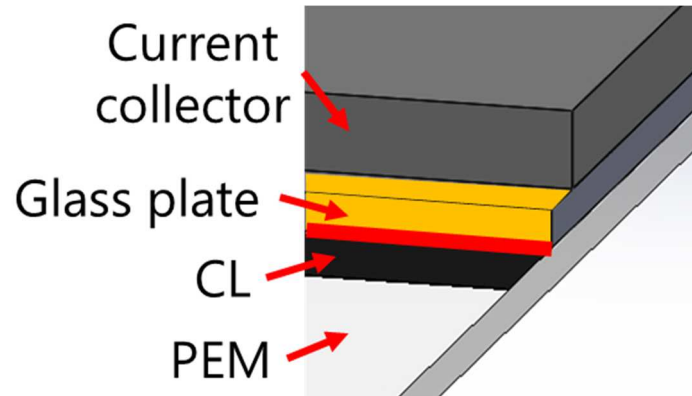


Fig. 2.7 Line electrode of gold-sputtered glass plate.

Table 2.4 Experimental conditions for the observation of stationary bubbles.

Condition No.	Time (s)	Voltage (V)	Water flow rate (ml/min)
1	5–60, 120–180	1.5	0
2	5–180	1.5	0
3	5–180	1.5	35 (Flow speed : 20 mm/s)

第 2 章のまとめ

本章では 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気泡挙動を観察するための実験装置について述べた.

DFAFC の生成二酸化炭素気泡分布測定には X 線 CT 装置を用いた. また, PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動観察には観察用に自作したセルとハイスピードカメラを用いた.

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た.

第3章 DFAFC の発電特性と生成二酸化炭素気泡分布

本章では DFAFC の発電特性に関して、第 2 章で示した構造が異なる 2 種類の PTL を使用して測定した発電特性を比較した。また、2 種類の PTL 間で生じた発電特性の差が、物質輸送現象に起因するものであると予想し、セル内部の物質輸送現象を調査するため、X 線 CT 装置を使用して、生成二酸化炭素気泡分布を可視化した。得られた気泡分布から、セル内部の物質輸送現象について考察を行ったので報告する。

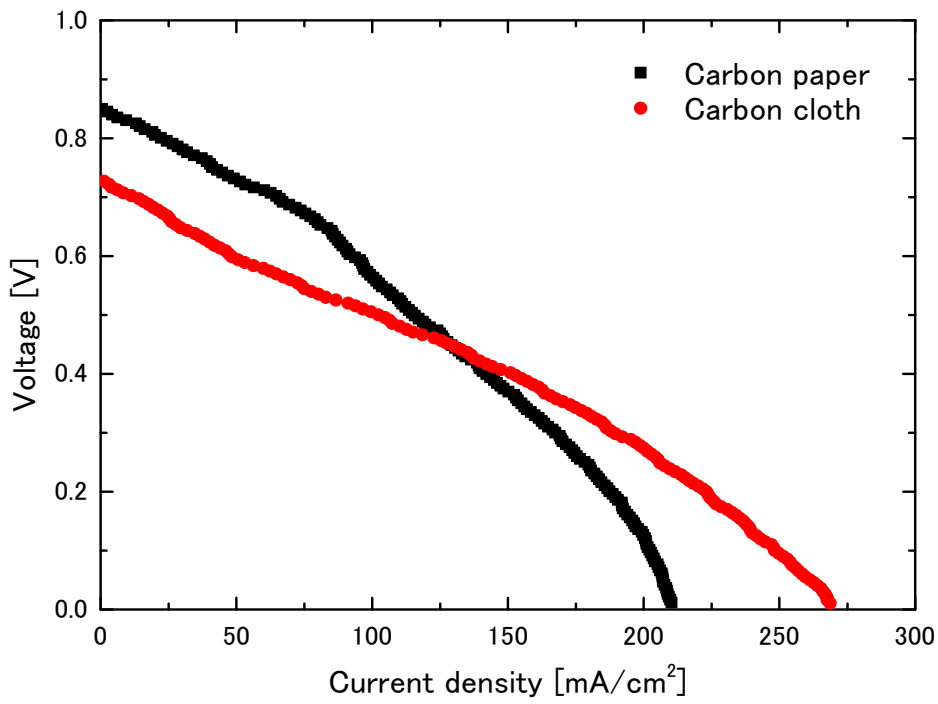
3.1 PTL 構造が発電特性に与える影響

慣らし運転中に測定した HFR はカーボンペーパーで $190 \text{ m}\Omega$ 、カーボンクロスで $208 \text{ m}\Omega$ であった。この結果から、カーボンクロスはカーボンペーパーより抵抗過電圧が大きいと考えられる。

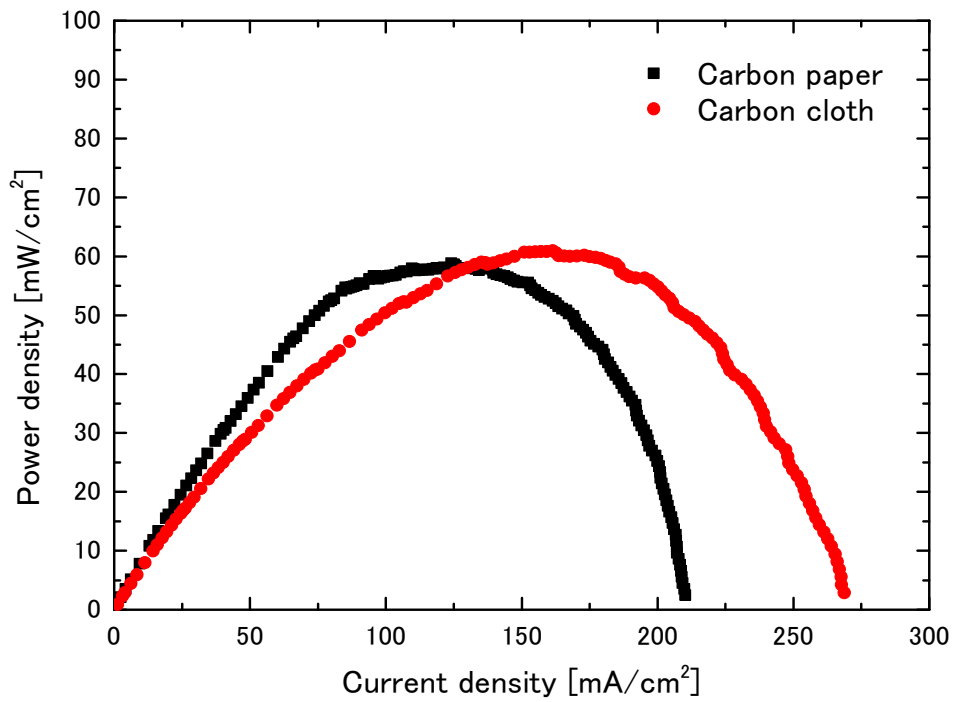
図 3.1 は、2 種類の PTL の i - V 特性、 i - p 特性を示している。カーボンクロスはカーボンペーパーよりも OCV が約 0.1 V 低いにもかかわらず、最高電流密度は約 60 mA/cm^2 高く、また最高電力密度は約 5 mW/cm^2 高い。OCV の差は図 3.2 に示したようなカーボンペーパーとカーボンクロス間のクロスオーバーメカニズムの違いが原因だと考えられる。カーボンペーパーでは PTL と PEM の界面全体に CL が塗布されているが、カーボンクロスでは炭素繊維バンドル間に CL が塗布されていない部分が生じる。よって、アノードで PEM に直接接触するギ酸の割合が多くなり、クロスオーバー量が増加したことにより、OCV が低下したと考えられる。実際に、カーボンクロスの場合に OCV においてクロスオーバー流束が増加したという報告がある[30]。

カーボンペーパーの場合、約 150 mA/cm^2 以上の電流密度領域で物質輸送損失によるものと考えられる急な電圧降下が発生したが、カーボンクロスの場合、急な電圧降下が発生しなかった。カソードには乾燥純酸素が燃料利用率最大約 1% で供給されているので、カソードで生成する水は液体として生成せず、カソードでの物質輸送損失はアノードに比べて十分小さいと考えられる。したがって、本研究では、物質輸送損失による急な電圧降下の発生は、アノード PTL 内の二酸化炭素気泡によるものと考えられる。また、2.1.2 で述べたように、圧縮後の空隙率はカーボンペーパー PTL で約 76%、カーボンクロス PTL で約 63%となり、

カーボクロスは空隙率が小さいにも関わらず，物質輸送損失が発生しにくいという結果となった．そこで，アノード PTL 内の二酸化炭素気泡の影響を調査するため，可視化を行った．

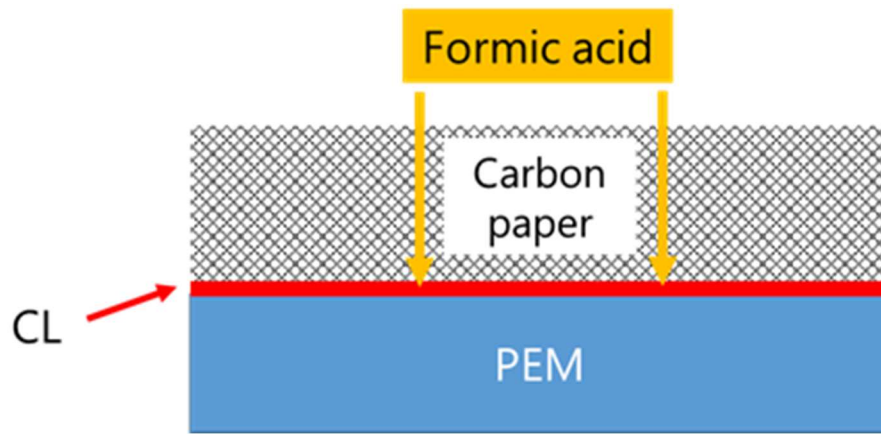


(a) i - V characteristics

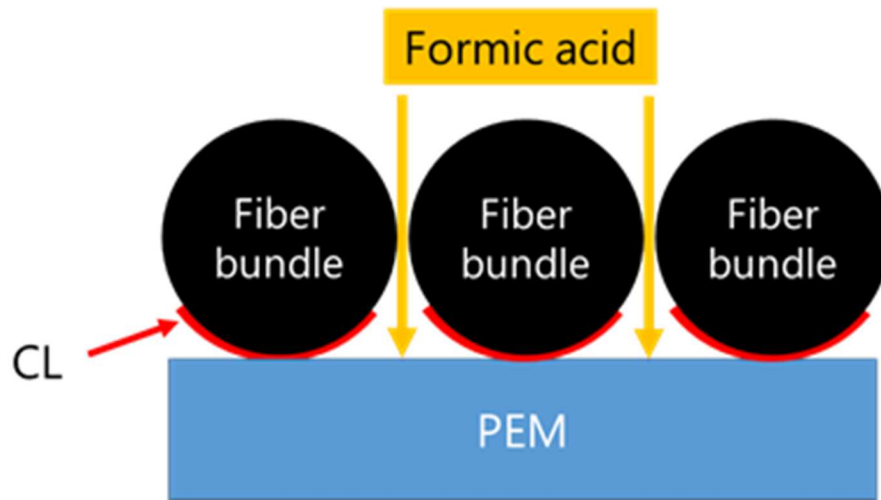


(b) i - p characteristics

Fig. 3.1 Effect of the porous transport layer structure on the power-generation characteristics.



(a) Carbon-paper PTL



(b) Carbon-cloth PTL

Fig. 3.2 Effect of the porous transport layer structure on a cross over mechanism.

3.2 PTL 構造が二酸化炭素気泡分布に与える影響

可視化時に 0.05 V で発電しているときの電流密度は、図 3.3 に示すようにカーボンペーパー PTL で約 275 mA/cm² から約 105 mA/cm²、カーボンクロス PTL で約 350 mA/cm² から約 130 mA/cm² に変化した。図 3.4 と図 3.5 は、各アノード PTL で低電流密度と高電流密度について、二酸化炭素気泡の 3 次元分布を示しており、PTL を見下ろすような視点から見た、奥行方向に立体的な画像である。二酸化炭素気泡は画像の白い部分に分布している。気泡分布として示している部分は、気泡が長時間存在している場所であり、気泡が滞留している箇所だけではなく、気泡の輸送経路も示している。流路に接した部分よりもリブに接した部分に多くの気泡が存在している。リブに接した部分に存在する気泡は、一度流路に接した部分へ移動する必要がある。そのため、排出されるまでの二酸化炭素気泡の移動距離が長くなり、輸送抵抗も大きくなっていると考えられる。

カーボンペーパー PTL では、低電流密度運転時よりも高電流密度運転時の方がより多くの二酸化炭素気泡が観察された。低電流密度運転時にはリブに接した部分の約 22% にしか二酸化炭素気泡が存在せず、流路に接した部分にはほとんど二酸化炭素が見られなかったのに対し、高電流密度運転時にはリブに接した部分の約 51% に二酸化炭素気泡が見られ、流路に接した部分にも広く存在していた。3.1 で測定されたカーボンペーパー PTL の出力低下は、アノードで生成した二酸化炭素気泡が一様に分布したことにより、ギ酸の供給が阻害されたことが原因である可能性が高いと考えられる。

PTL にカーボンクロスを使用した場合、低電流密度運転時と高電流密度運転時の気泡分布に大きな違いは見られず、気泡分布が一部に集中して分布していることが確認できる。この集中部分を調べるために、高電流密度運転時の気泡分布をカーボンクロスの繊維画像に重ねて図 3.6 に示す。気泡は黄色、繊維は白色で示している。また、流路方向に平行な断面において、規格化された平均ボイド率分布を図 3.7 に示す。図 3.5 を見ると、二酸化炭素気泡はカーボンクロスのバンドルの交点や織り込みによって生じた空隙に集中して分布していることがわかる。また、図 3.7 から、流路に垂直な方向にも気泡が輸送されていることが確認できる。つまり、カーボンクロス PTL ではバンドルの間に自然に経路が形成されており、リブに接した部分から流路に接した部分へと二酸化炭素気泡が排出されやすくなっている。自然に形成された経路に沿って効率的に気泡が排出され、一様に分布しないため、物質輸送による出力低下が起こらなかったと考えられる。

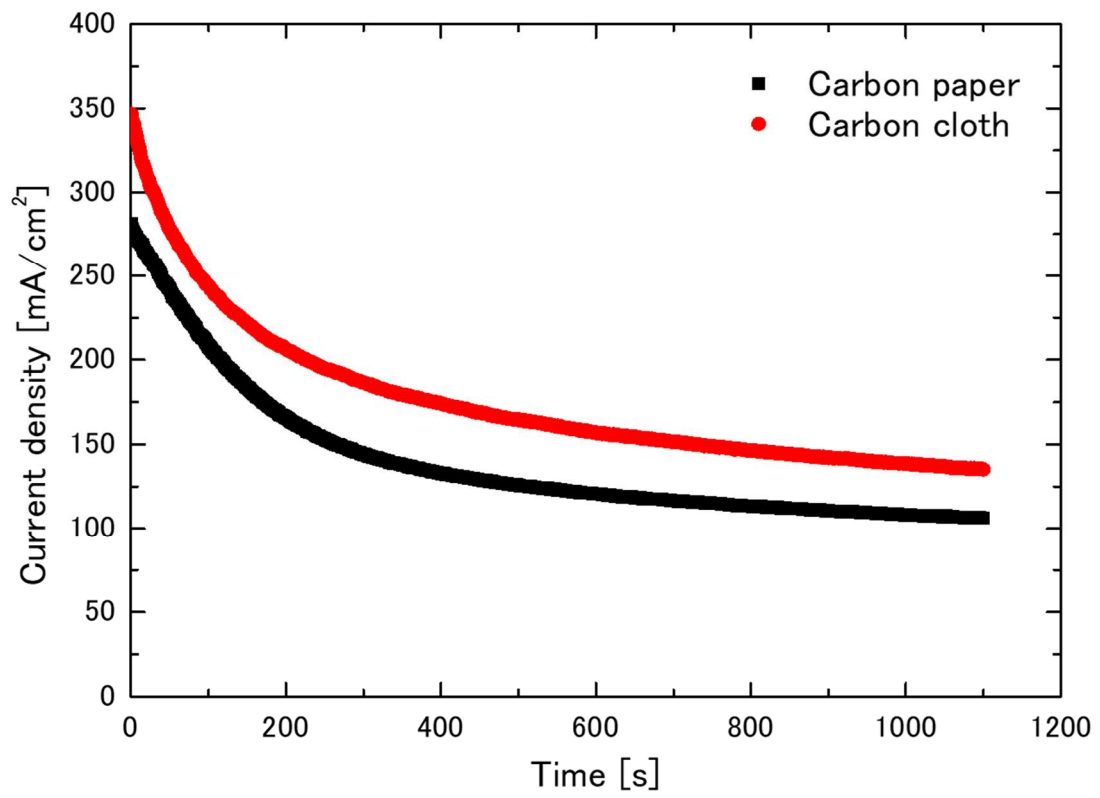
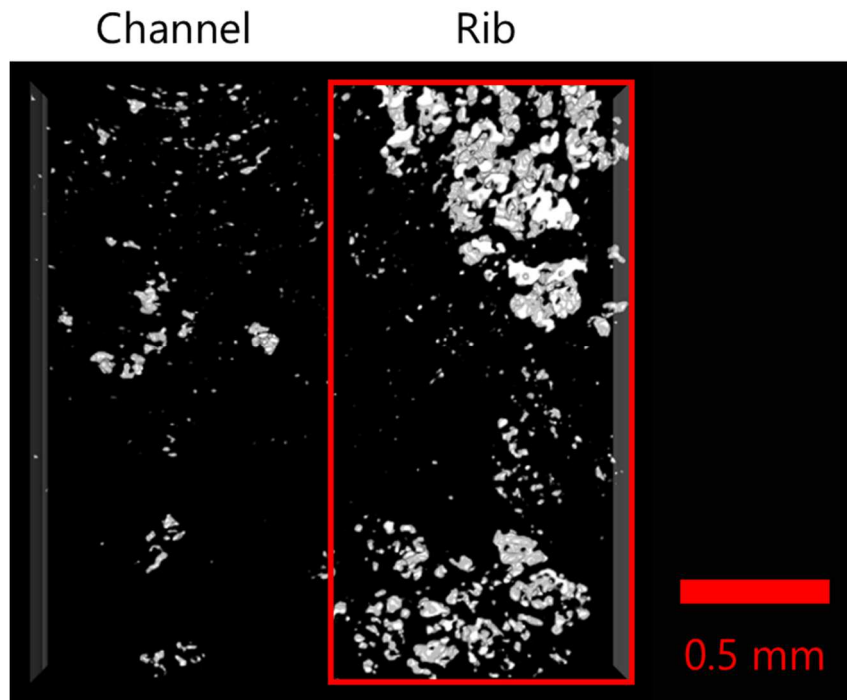
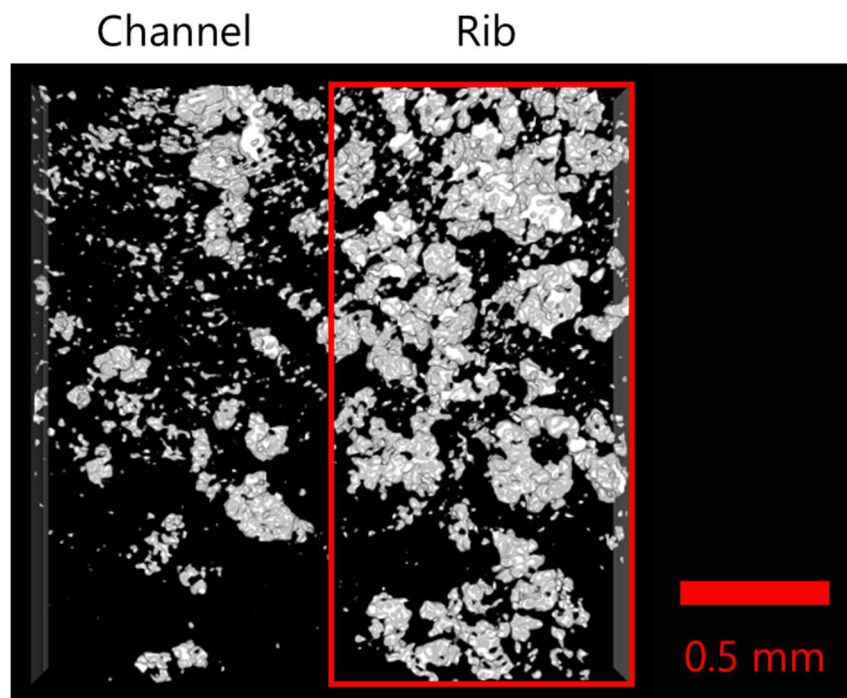


Fig. 3.3 Current density change during high current density operation.



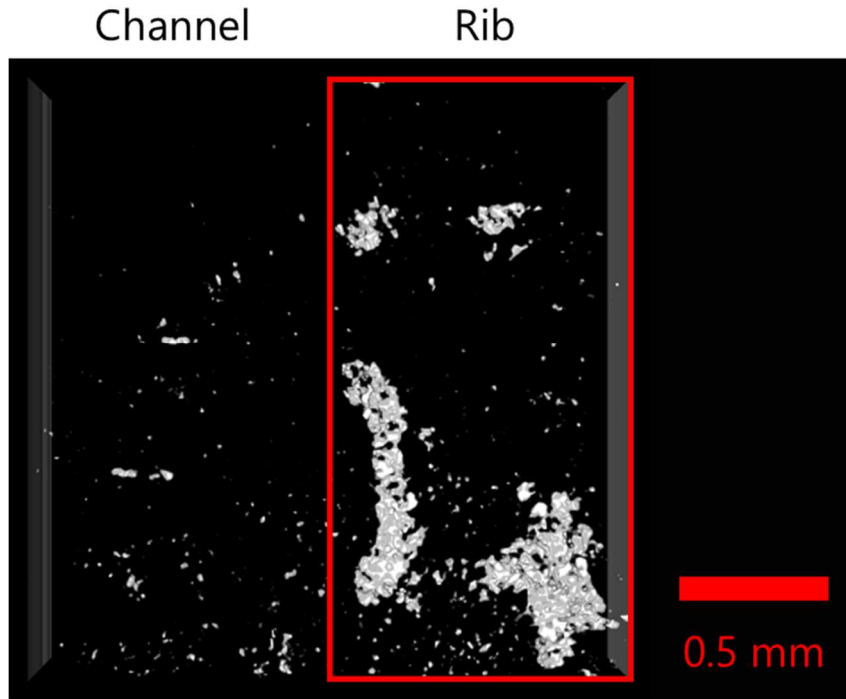
(a) 10 mA/cm^2



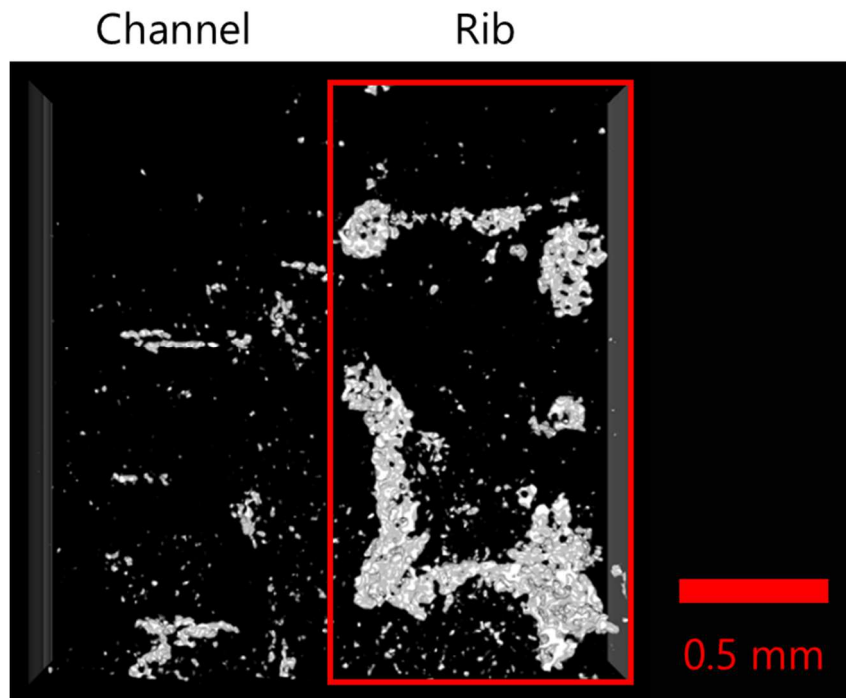
(b) About $275 \text{ mA/cm}^2 \rightarrow$ about 100 mA/cm^2

Fig. 3.4 CO₂ bubble distribution for the carbon-paper PTL.

The CO₂ bubbles are represented by the irregular white patches in the images.



(a) 10 mA/cm^2



(b) About $350 \text{ mA/cm}^2 \rightarrow$ about 130 mA/cm^2

Fig. 3.5 CO_2 bubble distribution for the carbon-cloth PTL.

The CO_2 bubbles are represented by the irregular white patches in the images.

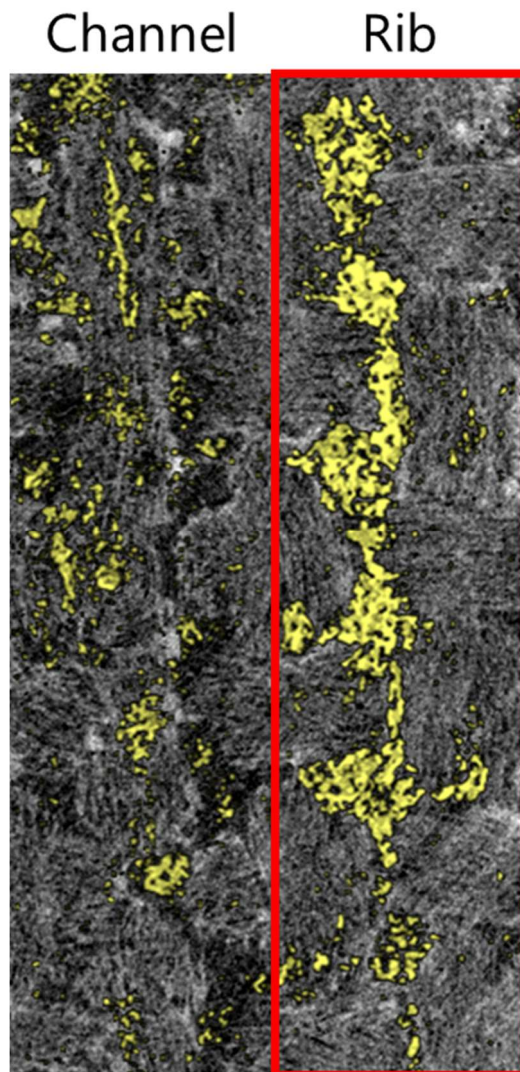


Fig. 3.6 Overlaid image of the bubble distribution on an image of carbon-cloth fibers.
The bubbles are shown in yellow and fibers in white.

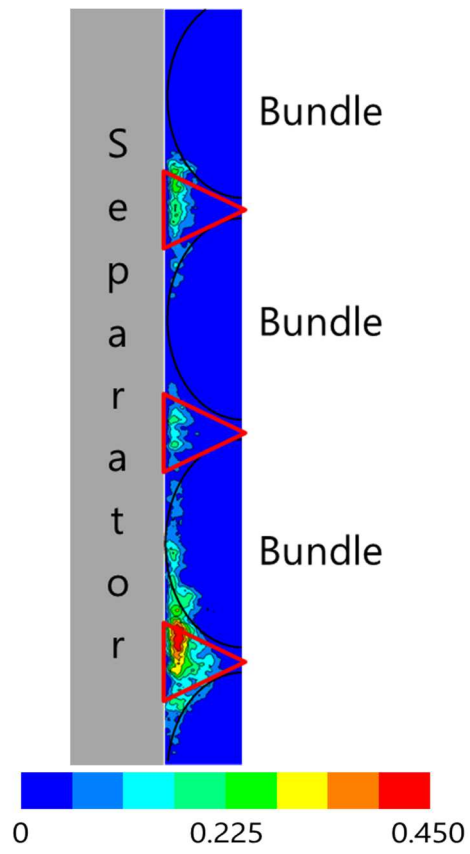


Fig. 3.7 Void-fraction distribution showing the bubble emission pass.

3.3 PTL 構造がボイド率分布に与える影響

二酸化炭素気泡分布を定量的に評価するため、各 PTL の流路方向に垂直な断面において、規格化された平均ボイド率分布を図 3.8 に示す。

3.2 と同様に、リブに接した部分には流路に接した部分よりも多くの空隙が存在することが確認できる。また、カーボンペーパー PTL では、低電流密度運転時よりも高電流密度運転時の方がより多くの空隙が存在し、高電流密度運転時にはリブに接した部分と流路に接した部分の両方に空隙が確認された。カーボンクロス PTL の場合は、低電流密度運転時と高電流密度運転時のボイド率分布の差が小さく、気泡が一部に集中して分布していることがわかる。

カーボンペーパー PTL の場合、高電流密度運転時にリブに接した部分の全体に二酸化炭素気泡が観察された。低電流密度運転時は、リブに接した部分の中央部に二酸化炭素気泡が層状に存在し、リブと流路の境界部に接した部分では二酸化炭素気泡が発生しなかった。カーボンペーパーの空隙は分散されているので、二酸化炭素気泡も分散されていた。また、低電流密度運転時には流路に接した部分の下に二酸化炭素気泡が観察されないことから、リブと流路の境界部に接した部分で発生した二酸化炭素気泡は流路に接した部分に移動して排出されていると考えられる。

カーボンクロスの場合、低電流密度運転と高電流密度運転の両方で、図 3.8(c) と図 3.8(d) に示すように、カーボンファイバーのバンドルを織ってできた三角形の形状に二酸化炭素気泡が集中して分布していた。これは、カーボンクロスのファイバーバンドル間に存在する空隙が CL 側からセパレーター側への気泡輸送経路を形成し、この経路が低い物質輸送損失をもたらすことを示す。

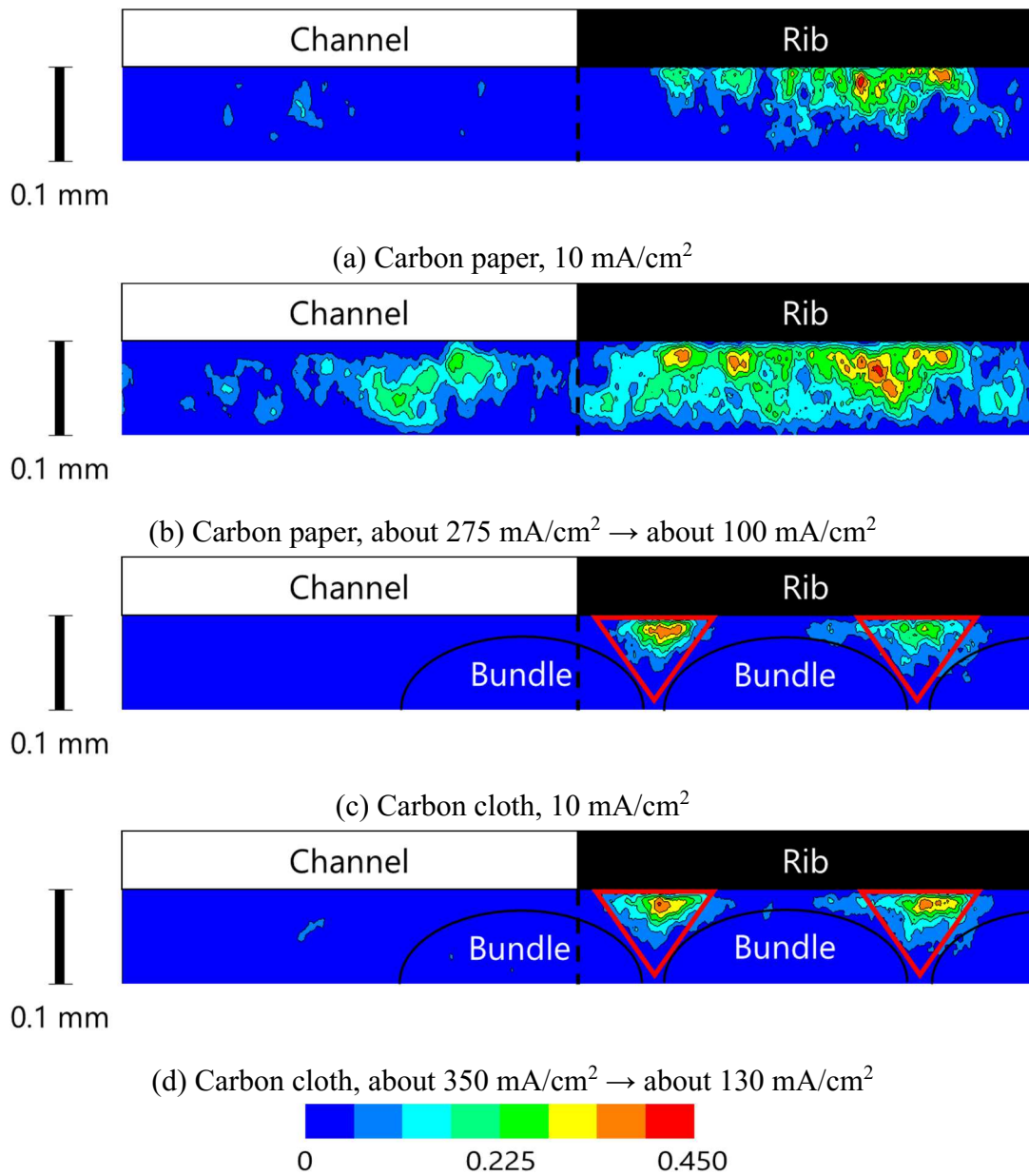


Fig. 3.8 Effect of the porous transport layer structure on the void-fraction distribution.

3.4 第 3 章のまとめ

本章では構造の異なる 2 種類の PTL を用いた DFAFC の発電特性を調べた。最高電流密度は、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 mA/cm² 高かった。

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 を用いて観察した。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が確認された。

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 PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動

本章では PEMWE のアノード触媒近傍における気泡挙動に関して、第 2 章で示した焼結チタン PTL と PTL の代わりに金をスパッタリングしたガラス板の 2 つを使用して観察し、気泡半径の変化を測定した。得られた気泡半径の変化から、酸素輸送メカニズムを考察し、さらに最適なアノード触媒層の設計について提案を行ったので報告する。

4.1 浮上気泡の成長

気泡はアノード CL と PTL の界面で発生した。気泡は、発生後にアノード CL 表面で合体するもの、アノード CL 表面から剥離して浮上するもの、アノード PTL の側面に付着するもの、アノード PTL の側面で合体するものなど、さまざまな挙動が観察された。気泡の離脱径の違いは、表面張力と浮力のバランスによると考えられるが、静電場とゼータ電位の影響なども考えられるため、詳しく分かっていない。図 4.1 は、アノード CL 表面から離脱後、浮上し続ける気泡の挙動を示している。気泡の浮上速度は、アノード CL 表面からの距離に関わらずほぼ一定で約 4 mm/s であった。100 mA/cm² で電解したときの電圧は約 1.5 V であった。この値は長澤らの論文[68]と同等である。

気泡の体積を表面積で割ったときに残る変数である、気泡の半径を用いて評価した。いくつかの気泡について、浮上中の気泡の半径とアノード CL 表面からの距離との関係を図 4.2 に示す。気泡は、単一の実験において発生した順に、2-1, 2-2, 2-3 とした。実線は、最小二乗法による比例近似直線である。比例近似直線の傾きと切片を表 4.1 に示す。

3 つの気泡とも、アノード CL 表面から離れた後も、気泡の半径は増加したように思われる。しかし、気泡の後ろに位置する PTL からの照明の反射によって、気泡の輪郭が識別しづらく、測定結果に大きな誤差が含まれていると考えられる。そこで、CL からの距離が近い 3 つのプロットと距離が遠い 3 つのプロットの平均値で、有意水準 5% の片側検定の t 検定を行ったところ、p 値は 0.013 となり 0.05 より小さいので、気泡は成長したと考えられる。気泡の初期半径は異なるが、アノード CL 表面からの距離に対する気泡の半径の変化率はほぼ一定であった。気泡の浮上速度もアノード CL 表面からの距離によらずほぼ一定であることから、気泡の成長速度もほぼ一定であると考えられる。

レンズの光軸が気泡の浮上方向に対して垂直であり、本研究で使用したレン

ズはテレセントリックな性能を持っているため、気泡の幾何学的な位置や深さによる影響は小さい。

また、気泡のラプラス圧は式 (4.1) に示すヤングラプラス方程式から算出できる。

$$\Delta p_L = \frac{2\gamma}{R} \quad (4.1)$$

ここで、 Δp_L はラプラス圧[Pa]、 γ は表面張力[mN/m]、 R は気泡半径[m]である。今回の実験では、室温の水の表面張力は約 72.0 mN/m、気泡半径は最小約 40 μm 、最大約 50 μm であるため、気泡半径変化によるラプラス圧差は約 0.7 kPa となる。一方、水深変化による水圧差は式 (4.2) から算出できる。

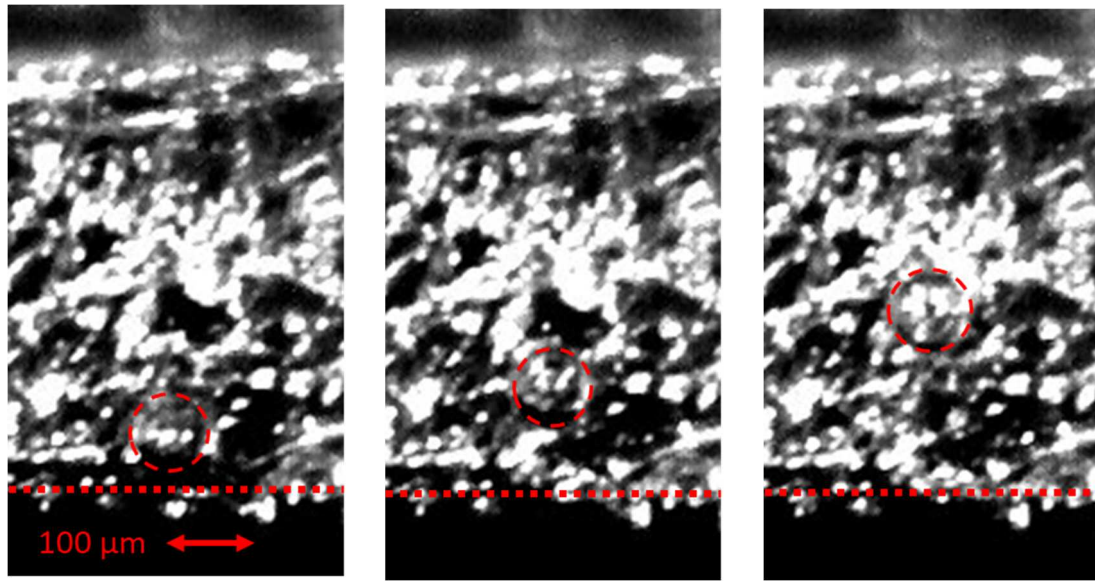
$$\Delta p_{wp} = \rho g \Delta h \quad (4.2)$$

ここで、 Δp_{wp} は水圧差[Pa]、 ρ は水の密度[kg/m³]、 g は重力加速度[m/s²]、 Δh は水深差[m]である。今回の実験では、水深差は最大で 500 μm であるため、水圧差は最大で約 0.5 Pa であり、水圧差はラプラス圧差よりもはるかに小さいため、水深変化による影響は小さい。

さらに気泡の観察は、セルを加熱せずに室温で行い、供給される水の温度も室温であったため、温度変化は内部発熱にのみ影響すると考えられる。単位面積あたりの内部発熱量は流れた電流 100 mA と与えた電圧 1.5 V から熱平衡電圧 1.48 V を引いた電圧 0.2 V から求めて $2.0 \times 10^{-3} \text{ W}$ であり、水に関して熱伝導方程式を解くと温度上昇は 1°C 未満となる。温度が上昇した場合、表面張力は減少するが、ヤングラプラス式から気泡は縮小する。したがって、温度変化による影響は小さい。

以上の点から、気泡の成長は酸素過飽和領域に依存すると考えられる。

気泡の成長速度は、アノード CL 表面からの距離が 500 μm までの範囲では大きく変化しなかった。この結果は、アルカリ水電解時に線電極付近で気泡の成長が速くなる結果[60]-[61]とは異なった。今回の実験では、平面電極を使用しており、2次元的な濃度分布とより広い酸素過飽和領域が発生していると考えられる。



0 ms

20 ms

40 ms

Fig. 4.1 Image sequence of ascending bubble behavior.

The dashed red circles in each image are contours of bubbles.

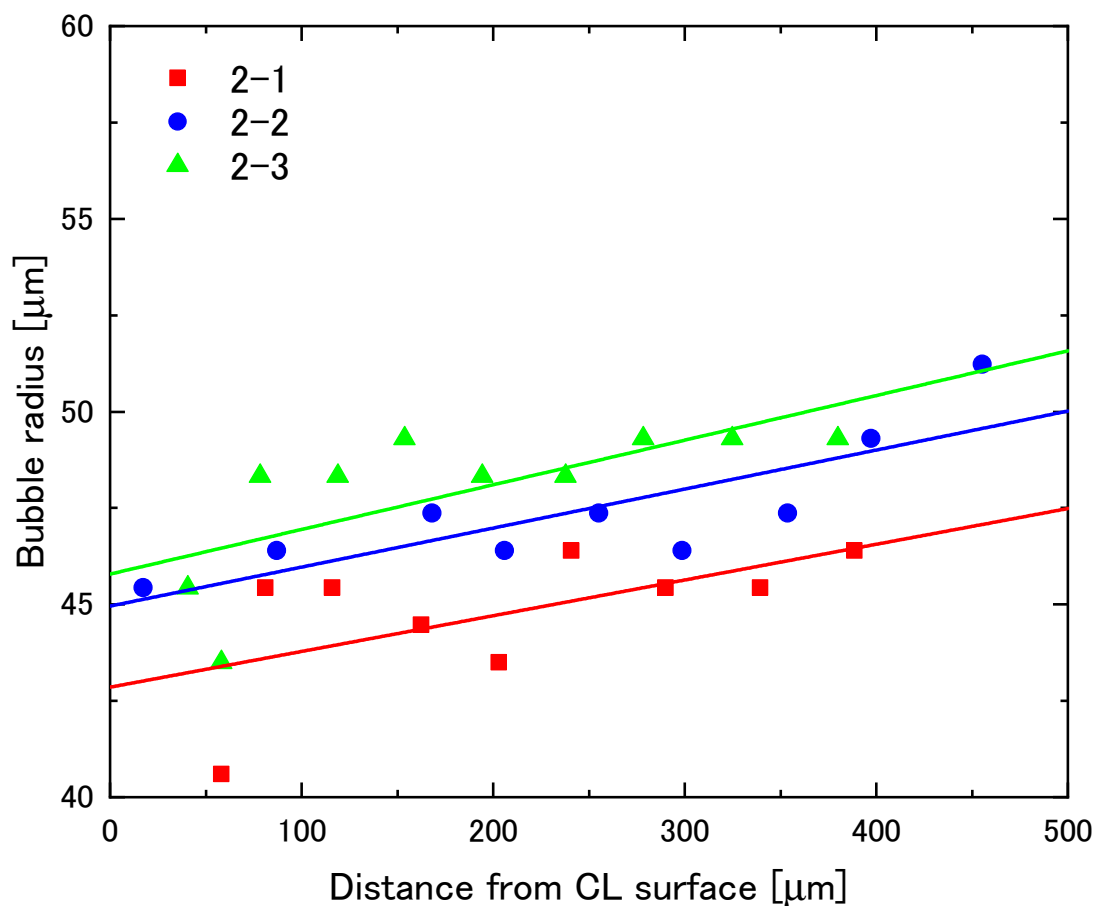


Fig. 4.2 Growth of ascending bubbles during electrolysis at 100 mA/cm² without water flow. The solid lines are linear regression lines obtained using the least-squares method.

Table 4.1 Slopes and intercepts of linear regression lines.

Bubble	Slope	Intercept
2-1	0.00927	42.854
2-2	0.01012	44.957
2-3	0.01158	45.788

4.2 静止気泡の成長

4.1 では、浮上気泡の成長と酸素過飽和領域の存在を確認したが、運転条件による浮上気泡の飽和濃度場の検討は困難であった。そこで本節では、異なる運転条件で壁面に付着した静止気泡の体積変化を観察することで、過飽和濃度場に対する運転条件の影響を検討した。

気泡はアノード CL と PTL の界面で発生し、図 4.3 に示すように、そのほとんどがアノード CL 表面を離れた後、ガラス板の側面に付着した。図 4.4 は、ガラス板の側面に付着した気泡の成長を示している。1.5 V で電解したときの電流は約 0.2 mA であった。反応領域を幅 20 μm 、長さ 1 cm と仮定すると、電流密度は約 100 mA/cm^2 となり、この値は長澤らの論文[68]と同等である。

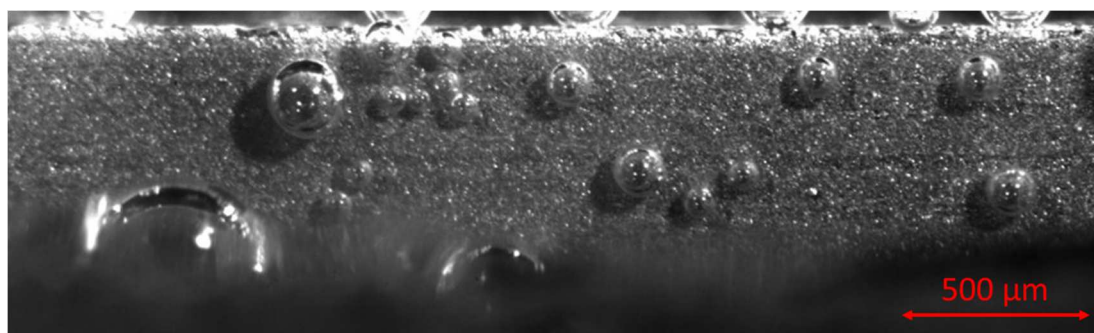


Fig. 4.3 Image of stationary bubbles at the side surface of the glass plate.

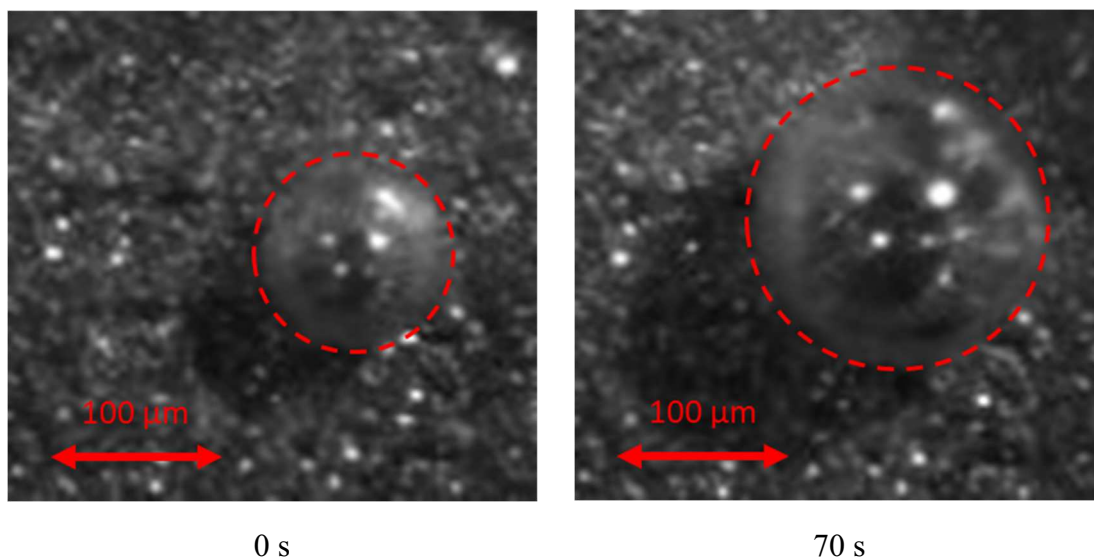


Fig. 4.4 Image of growth of a stationary bubble.

The dashed red circles in each image are contours of bubbles.

4.2.1 印加電圧変化を伴う気泡の成長速度変化

気泡半径の時間変化を図 4.5 に示す。単一の実験においてアノード CL 表面からの距離が $531\ \mu\text{m}$ と $619\ \mu\text{m}$ の気泡を、それぞれ 5-1 と 5-2 とした。各印加電圧期間における平均気泡成長速度を表 4.2 に示す。

図 4.5 では、印加電圧が $1.5\ \text{V}$ の 5 秒から 60 秒の間に、すべての気泡が時間とともに成長した。電圧の印加を 60 秒で停止すると、気泡の成長は 1 秒のオーダーで直ちに停止した。120 秒後に電圧の印加を再開すると、気泡の成長は 1 秒のオーダーですぐに再開した。また、表 4.2 では、電圧を印加しない 60 秒から 120 秒の間に気泡の成長速度が低下している。このことから、気泡の成長速度は水電解のみに起因すると考えられる。

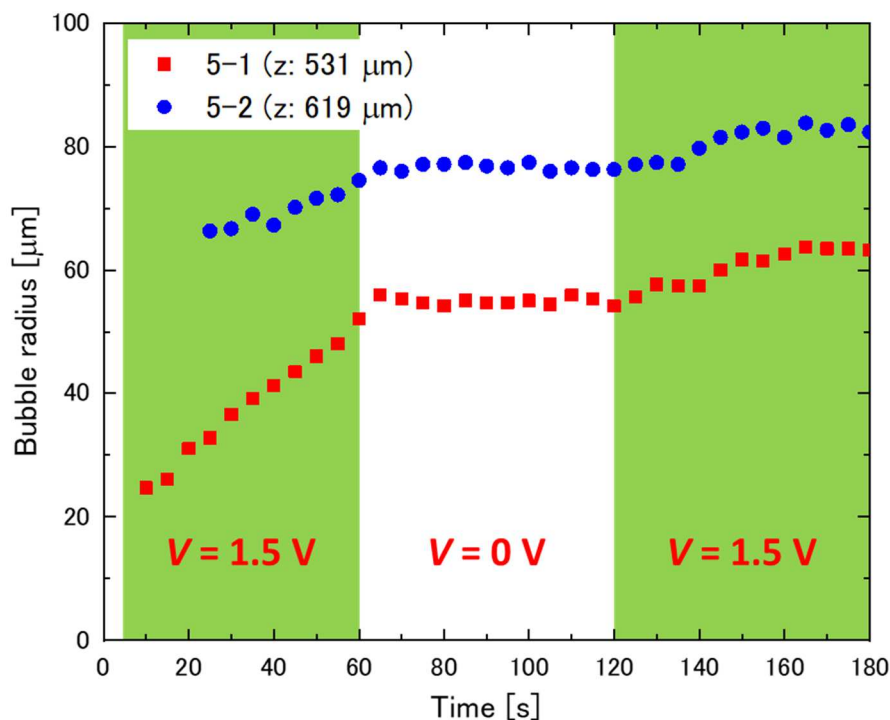


Fig. 4.5 Bubbles radius change with applied voltage change during electrolysis without water flow. “z” of legend represents the distance from the anode CL surface.

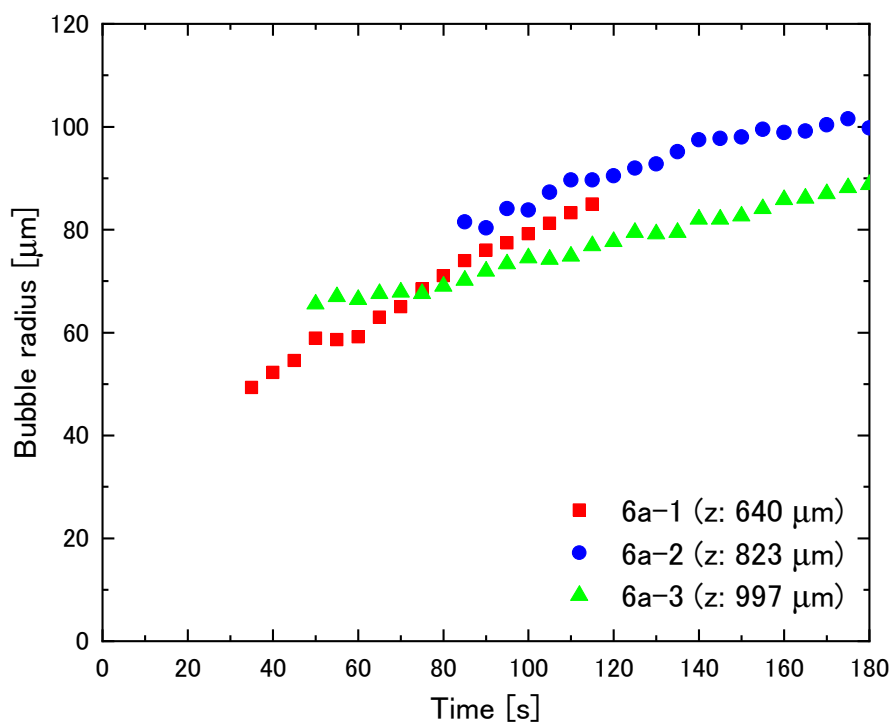
Table 4.2 Average bubble growth speed during each applied voltage period.

Bubble	Average bubble growth speed		
	5–60 s $V=1.5$ V	60–120 s $V=0$ V	120–180 s $V=1.5$ V
5-1	0.551 $\mu\text{m/s}$	-0.032 $\mu\text{m/s}$	0.150 $\mu\text{m/s}$
5-2	0.232 $\mu\text{m/s}$	-0.005 $\mu\text{m/s}$	0.102 $\mu\text{m/s}$

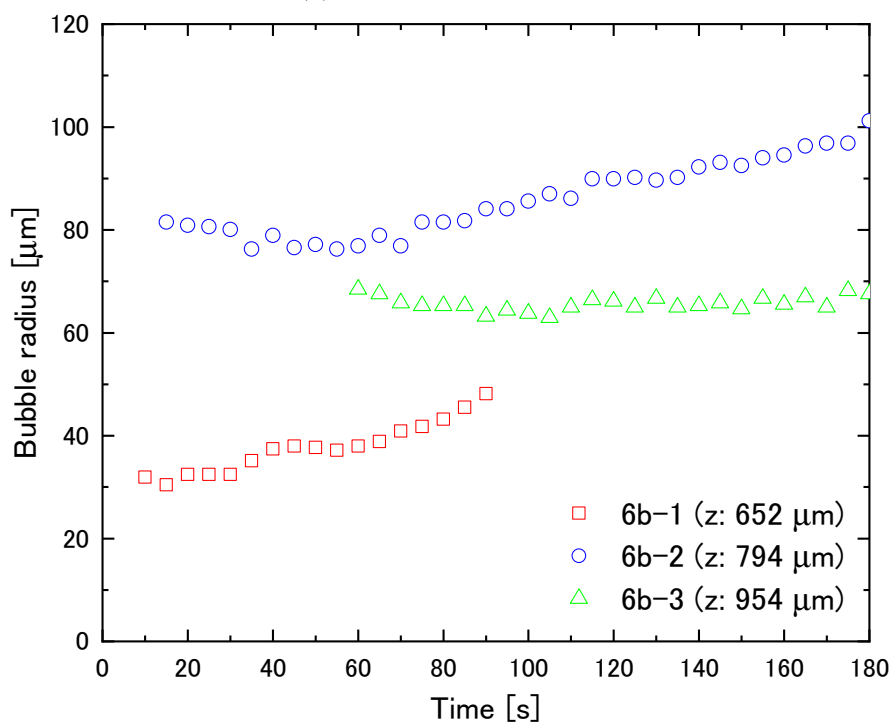
4.2.2 水流の有無による気泡の成長速度比較

気泡半径の時間変化を図 4.6 に、水流の有無と CL からの距離による気泡半径の成長速度変化を図 4.7 に示す. 図 4.6(a)と(b)では、それぞれ水の流れていない状態とある状態で水電解を行った. 水の流れていない単一の実験においてアノード CL 表面からの距離が 640 μm , 823 μm , 997 μm の気泡をそれぞれ 6a-1, 6a-2, 6a-3 とし、水の流れている単一の実験においてアノード CL 表面からの距離が 652 μm , 794 μm , 954 μm の気泡をそれぞれ 6b-1, 6b-2, 6b-3 とした. 気泡の成長を追うためには、長時間定位置で静止し続けている気泡を選択する必要がある、その点を考慮して半径が異なる気泡も選択した.

図 4.6(a)の水の流れていない場合は、アノード CL 表面からの距離に関わらず、3つの気泡全てが成長していた. しかし、図 4.6(b)の水の流れている場合は、アノード CL 表面から最も遠い気泡である 6b-3 は成長しなかった. 図 4.7 から、いずれの気泡もアノード CL 表面からの距離が離れるにつれて成長速度が低下している. これは、アノード CL 表面からの距離に応じて、溶存酸素濃度が低下していることを反映していると考えられる. さらに、平均気泡成長速度は水の流れている場合、水の流れていない場合よりも全体的に小さくなった. これは、水流による溶存酸素濃度分布の低下を反映していると考えられる. このことから、気泡の成長速度は溶存酸素濃度分布に起因していると考えられる. 今回の実験では水の利用率はごくわずかであり、流量が多かったにもかかわらず、気泡の成長速度に対する影響は限定的だった. また、気泡の浮上速度は 4 mm/s 程度であるのに対して、流路内の水の平均流速は 20 mm/s 程度であり、これは気泡の浮上による周囲液体の攪拌だけが起こるスケールではないと考えられる.



(a) Without water flow.



(b) With water flow.

Fig. 4.6 Bubble radius change during electrolysis at 1.5 V.
 “z” of legend represents the distance from the anode CL surface.

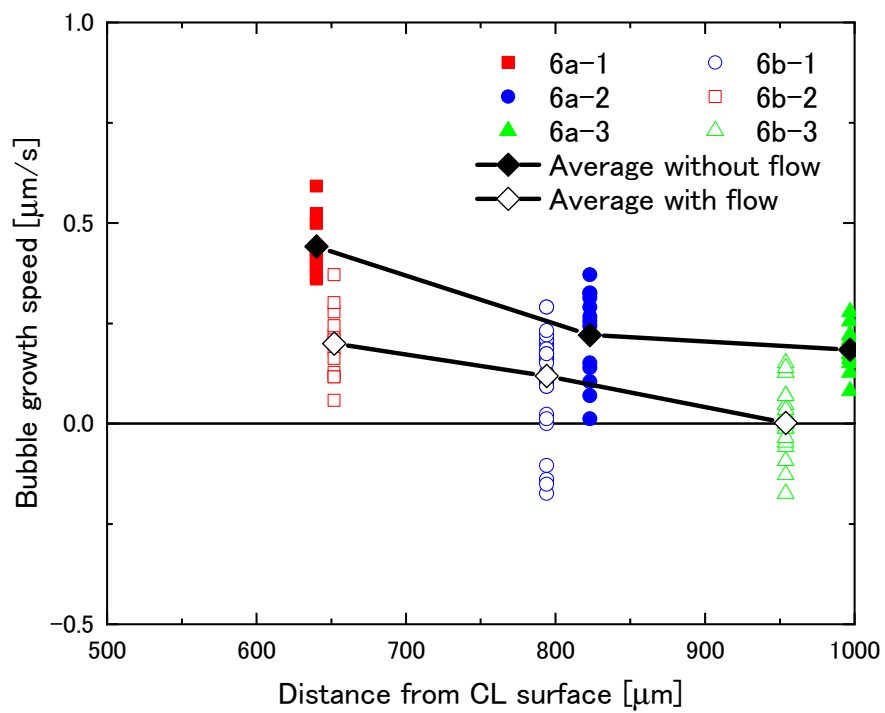


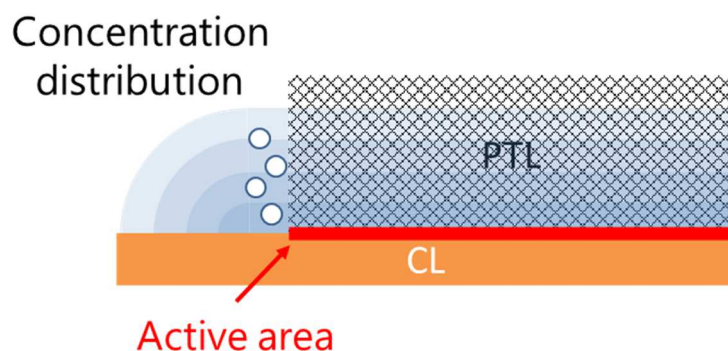
Fig. 4.7 The effect of distance from the anode CL surface and water flow to bubbles growth speed change during electrolysis at 1.5 V.

4.3 実機との比較

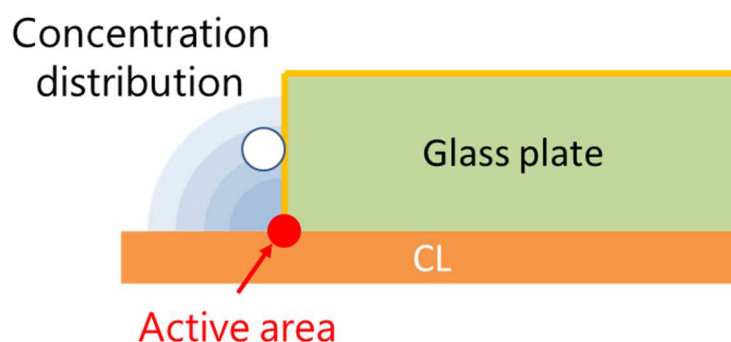
本章で観察した浮上気泡と静止気泡のそれぞれの成長に関して、PEMWE 実機の場合との違いを考察する。

浮上気泡に関しては、図 4.8(a)に示されるように、本実験ではバルク液体中の気泡輸送を観察しているが、実機では PTL 内部を気泡が通過するので、必ずしも一致しないと考えられる。しかし、実機と同じ CL・PTL を使用しており、PTL の空隙径と気泡径のスケールが等しいので、PTL 内部にも近いスケールの過飽和層が存在することが予想できる。

静止気泡に関しては、図 4.8(b)に示されるように、本実験では線電極からの 1 次元濃度分布になっていると考えられる。それに対して、実機であれば PTL 内の濃度分布は面電極からの 2 次元濃度分布になると予想されるため、実機と定量的には一致しないと考えられる。



(a) Ascending bubble.



(b) Stationary bubble.

Fig. 4.8 Estimated dissolved oxygen concentration distribution.

4.4 第4章のまとめ

本章では焼結チタン 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た。

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が確認された。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することが確認された。

以上のことから、アノード触媒近傍に溶存酸素過飽和領域・溶存酸素濃度分布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えている場合と溶存酸素も考え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。この知見は PEMWE 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5章 結言

本研究では、PEMWE と 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、及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本研究の目的とした。

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、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。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、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 を用いて DFAFC の発電特性を測定し、発電中の DFAFC のアノード PTL 内二酸化炭素気泡分布を X 線 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。また、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 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、各章は次のようにまとめられる。

第 1 章

本研究の背景として、化石燃料の代替として再生可能エネルギーと水素エネルギーを組み合わせたエネルギーシステムが期待されていることを示し、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 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 DFAFC に着目したことを示した。

第 2 章

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の気泡挙動を観察するための実験装置について述べた。DFAFC の生成二酸化炭素気泡分布の測定には X 線 CT 装置を用いた。また、PEMWE のアノード触媒近傍気泡挙動の観察には観察用に自作したセルとハイスピードカメラを用いた。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た。

第 3 章

構造が異なる 2 種類の PTL を用いた際の 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 mA/cm² 高かったことを示した。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 を用いて観察した。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た。

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

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、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た。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た。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た。

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。

以上の知見から、液体供給系の水素エネルギー機器において、PTL に関してはカーボクロスのような空隙径分布にばらつきがある部材を使用することで、気泡の排出が促進され物質輸送損失の低減が見込まれる。また、PTL 部に溶存酸素過飽和領域が存在していることは、より酸素発生部に近い CL 部ではより高濃度な過飽和領域が存在していることを示すので、CL の多孔質構造設計にも一定の示唆を与えることができると考えられる。

参考文献

- [1] IPCC: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (2021).
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁, 令和 2 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2021), (2021).
- [3] 原子力規制委員会, 原子力発電所の現在の運転状況 (2021/11/25 アクセス), https://www.nsr.go.jp/jimusho/untan_jokyo.html
- [4] 国立研究開発法人 新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO), NEDO 水素エネルギー白書, (2015).
- [5] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所, 水素キャリアチーム (2021/11/27 アクセス), <https://www.aist.go.jp/fukushima/ja/unit/HyCaT.html>
- [6] 経済産業省, カーボンニュートラルの産業イメージ (2022/1/28 アクセス) <https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012-4.pdf>
- [7] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 4901 (2013).
- [8] T. L. Doan, H. E. Lee, S. S. H. Shah, M. Kim, CH. Kim, HS. Cho, and T. Kim, *Int. J. Energy Res.*, **45**, 14207 (2021).
- [9] A. A. Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal, and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **89**, 186 (2021).
- [10] 尾西尚弥, 姫田雄一郎, 水素エネルギーシステム, **45**, 196 (2020).
- [11] J. T. Feaster, C. Shi, E. R. Cave, T. Hatsukade, D. N. Abram, K. P. Kuhl, C. Hahn, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, *ACS Catal.*, **7**, 2822 (2017).
- [12] T. Arai, S. Sato, and T. Morikawa, *Energy & Environ. Sci.*, **8**, 1998 (2015).
- [13] K. Ohkubo and K. Hirose, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2126 (2018).
- [14] 姫田雄一郎, 水素エネルギーシステム, **45**, 192 (2020).
- [15] 株式会社ジェイテクト, 環境循環性に優れたギ酸を用いた新燃料電池の開発 (2011/11/25 アクセス), <https://www.jtekt.co.jp/news/211109.html>
- [16] 東京ガス, エネファーム (2021/11/25 アクセス), <https://home.tokyo-gas.co.jp/living/enefarm/index.html>
- [17] トヨタ自動車, MIRAI (2021/11/25 アクセス), <https://toyota.jp/mirai/>
- [18] B. C. Ong, S. K. Kamarudin, and S. Basri, *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 10142 (2017).
- [19] G. L. Soloveichik, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 1399 (2014)

- [20] N. M. Aslam, M. S. Masdar, S. K. Kamarudin, and W. R. W. Daud, *APCBEE Procedia*, **3**, 33 (2012).
- [21] S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, and R. I. Masel, *Fuel Cells*, **4**, 337 (2004).
- [22] 辻口拓也, 水素エネルギーシステム, **45**, 221 (2020).
- [23] トヨタ自動車, トヨタ、モータースポーツを通じた「水素エンジン」技術開発に挑戦 (2021/11/25 アクセス),
https://global.toyota.jp/newsroom/corporate/35209944.html?_ga=2.131362057.748366580.1638081438-472365851.1636981180
- [24] 富士フイルム和光純薬株式会社, Chemours 社製 ナフイオン™シリーズ (2021/11/25 アクセス),
<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/category/01407.html>
- [25] Y. Zhu, Z. Khan, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **139**, 15 (2005).
- [26] Y. Pan, R. Zhang, and S. L. Blair, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B23 (2009).
- [27] W. L. Law, A. M. Platt, P. D. C. Wimalaratne, and S. L. Blair, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B553 (2009).
- [28] Y. Zhou, J. Liu, J. Ye, Z. Zou, J. Ye, J. Gu, T. Yu, and A. Yang, *Electrochim. Acta*, **55**, 5024 (2010).
- [29] T. Tsujiguchi, F. Matsuoka, Y. Hokari, Y. Osaka, and A. Kodama, *Electrochim. Acta*, **197**, 32 (2016).
- [30] N. Yamazaki, F. Matsuoka, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, and A. Kodama, *FCDIC Fuel Cell Symp. Proc.*, **24**, 239 (2017). (in Japanese)
- [31] R. Chenitz and J. P. Dodelet, *ECS Trans.*, **16**, 647 (2008).
- [32] S. Saeed, A. Pistono, J. Cisco, C. S. Burke, J. T. Clement, M. Mench, and C. Rice, *Fuel Cells*, **17**, 48 (2017).
- [33] Q. Liao, X. Zhu, X. Zheng, and Y. Ding, *J. Power Sources*, **171**, 644 (2007).
- [34] A. Calabriso, D. Borello, L. Cedola, L. D. Zotto, and S. G. Santori, *Energy Procedia*, **75**, 1996 (2015).
- [35] W. Yuan, A. Wang, G. Ye, B. Pan, K. Tang, and H. Chen, *Appl. Energy*, **188**, 431 (2017).
- [36] J. Liang, Y. Luo, S. Zheng, and D. Wang, *J. Power Sources*, **351**, 86 (2017).
- [37] A. Calabriso, D. Borello, G. P. Romano, L. Cedola, L. D. Zotto, and S. G. Santori, *Appl. Energy*, **185**, 1245 (2017).

- [38] G. Beckman and W.P. Acker, WO2002045196A2, (2002).
- [39] M.S. Defilippis, WO2003077342A2, (2003).
- [40] C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, P. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, and J. Banhart, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1559 (2009).
- [41] J. Sun, G. Zhang, T. Guo, K. Jiao, and X. Huang, *Appl. Therm. Eng.*, **132**, 140 (2018).
- [42] S. L. Ee and E. Birgersson, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1224 (2011).
- [43] C. Xu, Y. L. He, T. S. Zhao, R. Chen, and Q. Ye, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1358 (2006).
- [44] S. Jung, Y. Leng, and C. Y. Wang, *Electrochim. Acta*, **134**, 35 (2014).
- [45] M. F. Kaya, N. Demir, N. V. Rees, and A. El-kharouf, *Appl. Energy*, **264**, 114721 (2020).
- [46] J. K. Lee, CH. Lee, K. F. Fahy, P. J. Kim, J. M. LaManna, E. Baltic, D. L. Jacobson, D. S. Hussey, S. Stiber, A. S. Gago, K. A. Friedrich, and A. Bazylak, *Energy Convers. Manag.*, **226**, 113545 (2020).
- [47] Y. Li, Z. Kang, J. Mo, G. Yang, S. Yu, D. A. Talley, B. Han, and F.-Y. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 11223 (2018).
- [48] F. Arbabi, H. Montazeri, R. Abouatallah, R. Wang, and A. Bazylak, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F3062 (2016).
- [49] F. Arbabi, A. Kalantarian, R. Abouatallah, R. Wang, J. Wallace, and A. Bazylak, *ECS Trans.*, **58**, 907 (2013).
- [50] J. K. Lee, CH. Lee, K. F. Fahy, B. Zhao, J. M. LaManna, E. Baltic, D. L. Jacobson, D. S. Hussey, and A. Bazylak, *Cell Rep. Phys. Sci.*, **1**, 100147 (2020).
- [51] J. K. Lee, CH. Lee, K. F. Fahy, P. J. Kim, K. Krause, J. M. LaManna, E. Baltic, D. L. Jacobson, D. S. Hussey, and A. Bazylak, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 9676 (2020).
- [52] M. Maier, J. Dodwell, R. Ziesche, C. Tan, T. Heenan, J. Majasan, N. Kardjilov, H. Markötter, I. Manke, L. Castanheira, G. Hinds, P.R. Shearing, and D.J.L. Brett, *J. Power Sources*, **455**, 227968 (2020).
- [53] P. J. Kim, CH. Lee, J. K. Lee, K. F. Fahy, and A. Bazylak, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 124522 (2020).
- [54] P. Satjaritanun, M. O'Brien, D. Kulkarni, S. Shimpalee, C. Capuano, K. E. Ayers, N. Danilovic, D. Y. Parkinson, and I. V. Zenyuk, *iScience*, **23**, 101783 (2020).
- [55] E. Leonard, A. D. Shum, S. Normile, D. C. Sabarirajan, D. G. Yared, X. Xiao, and I. V. Zenyuk, *Electrochim. Acta*, **276**, 424 (2018).

- [56] E. Leonard, A. D. Shum, N. Danilovic, C. Capuano, K. E. Ayers, L. M. Pant, A. Z. Weber, X. Xiao, D. Y. Parkinson, and I. V. Zenyuk, *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 921 (2020).
- [57] M. Bernt, C. Schramm, J. Schröter, C. Gebauer, J. Byrknes, C. Eickes, and H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 084513 (2021).
- [58] M. Bernt and H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F3179 (2016).
- [59] M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller, and D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F3197 (2016).
- [60] K. Ando, Y. Uchimoto, and T. Nakajima, *Chem. Commun.*, **56**, 14483 (2020).
- [61] K. Ando, Y. Uchimoto, and T. Nakajima, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 20952 (2021).
- [62] A. Nouri-Khorasani, E. T. Ojong, T. Smolinka, and D. P. Wilkinson, *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 28665 (2017).
- [63] F. Arbabi, H. Montazeri, R. Abouatallah, R. Wang, and A. Bazylak, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F3062 (2016).
- [64] 東レ株式会社, 燃料電池用電極基材 物性表 (2020/7/20 アクセス),
https://www.torayca.com/lineup/composites/com_009_01.html
- [65] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis, and L. M. Behra, *J. Power Sources*, **162**, 228 (2006).
- [66] G. Luo, Y. Ji, C. Y. Wang, and P. K. Sinha, *Electrochim. Acta*, **55**, 5332 (2010).
- [67] NIH, Image J (2020/7/20 アクセス),
<https://imagej.nih.gov/ij/>
- [68] K. Nagasawa, T. Ishida, H. Kashiwagi, Y. Sano, and S. Mitsushima, *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 36619 (2021).
- [69] Bekaert, Porous transport layers for electrochemical production of hydrogen and green molecules (2022/1/28 アクセス),
<https://www.bekaert.com/en/product-catalog/metal-fibers/engineered-solutions/porous-transport-layers-for-electrochemical-production-of-hydrogen-and-green-molecules>
- [70] ONOCHI-LAB, 画像寸法測定ツール「Click Measure」(2021/11/25 アクセス),
https://onochi-lab.com/sdm_downloads/sdm_downloads-867/

研究業績

査読付き公表論文

1. Konosuke Watanabe, Takuto Araki, Takuya Tsujiguchi, and Gen Inoue, Influence of the Diffusion Media Structure for the Bubble Distribution in Direct Formic Acid Fuel Cells, Journal of The Electrochemical Society, Volume 167, Number13, 134502.

参考業績

査読付き公表論文

1. Konosuke Watanabe, Koshi Hamada, and Takuto Araki, Visualization technique for time-variant hydrogen concentration distribution in porous materials using hydrogen storage alloy thin film, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 43, Issue 27, pp. 12377-12385.

国際会議原稿

1. Konosuke Watanabe, Kohei Wakuda, Kodai Wani, and Takuto Araki, Visualization of oxygen bubble behavior depending on porous material in PEM water electrolysis cell, International Conference on Power Engineering-2021, ICOPE-2021-0266.
2. Konosuke Watanabe, Kohei Wakuda, Kodai Wani, Takuto Araki, Kensaku Nagasawa, and Shigenori Mitsushima, Observation of Oxygen Bubble Growth Near Anode Catalyst Electrode in PEM Water Electrolyzer, ECS Meeting Abstracts, MA2021-02 1230.
3. Konosuke Watanabe, Takuto Araki, Kensaku Nagasawa, Yoshiyuki Kuroda, and Shigenori Mitsushima, Separation of Polarizations Using Shifted Electrode Arrangement in Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, ECS Meeting Abstracts, MA2020-02 2484.
4. Konosuke Watanabe, Takuto Araki, Gen Inoue, Ryota Mochizuki, and Takuya Tsujiguchi, The Effect of CO₂ Bubble Distribution on Power Generation Performance of a Direct Formic Acid Fuel Cell, ECS Transactions, Volume 92, Number 8, 335.
5. Konosuke Watanabe, Takuto Araki, Gen Inoue, Ryota Mochizuki, and Takuya Tsujiguchi, The Effect of CO₂ Bubble Distribution on Power Generation Performance of a Direct Formic Acid Fuel Cell, ECS Meeting Abstracts, MA2019-02 1458.
6. Konosuke Watanabe, Koshi Hamada, and Takuto Araki, HYDROGEN CONCENTRATION DISTRIBUTION VISUALIZATION OF GDL DURING PEFC START-UP, GRAND RENEWABLE ENERGY 2018 Proceedings, O-Hf-1-4.

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，多大なご指導・ご鞭撻を賜りました，本学 荒木拓人教授に深く感謝し，心より御礼申し上げます。

加えて，本研究および本論文に関しまして，予備審査・本審査において有益なご質問，ご提言を頂きました，本学 松本裕昭教授，松井純教授，百武徹教授，光島重徳教授に心から感謝申し上げます。

直接ギ酸形燃料電池の研究に関しまして，実験装置やデータの提供，助言を頂きました，九州大学 井上元准教授，金沢大学 辻口拓也准教授，望月亮太さん，本学 黒田義之准教授，東京大学 長藤圭介准教授，富澤森生さんに心から感謝申し上げます。

また，固体高分子形水電解の研究に関しまして，実験装置やデータの提供，助言を頂きました，本学 光島重徳教授，黒田義之准教授，長澤兼作准教授に心から感謝申し上げます。

実験装置の作成や実験，データ整理など多くの協力を頂きました，荒木研究室 11 期生 重政海都さん，中山武志さん，13 期生 和仁亨太さん，14 期生 和久田康平さん，15 期生 諏訪秀樹さんに深く感謝いたします。

お忙しい中，実験装置の作成やデータ整理にあたり，協力し，相談に乗っていただき，また有意義な研究室生活を支えていただいた荒木研究室の諸先輩方，同期・後輩の方々に厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は JSPS 科研費「多孔質内多成分系混相流の流動様式の解明とエネルギー機器への応用」，JST さきがけネットワーク「モルフォロジー効果の極限解明と高効率電気化学反応界面の創成」，NEDO「アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化」から支援を受けて行われました。ここに記して感謝申し上げます。

最後に，研究生活に理解を持ち，協力し支えてくれた家族に心より感謝します。

令和4年3月
渡邊 孝之介