

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	In-situ計測と数値解析によるPEFCの輸送現象と制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	藤井義喜
Author(English)	Yoshinobu Fujii
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7953号, 授与年月日:2010年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平井 秀一郎,津島 将司
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7953号, Conferred date:2010/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner;
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 21 年度 学位論文

In-situ 計測と数値解析による
PEFC の輸送現象と制御に関する研究

指導教員 津島 将司 准教授

平井 秀一郎 教授

東京工業大学大学院理工学研究科

機械制御システム専攻

藤井 義喜

目次

第 1 章 序論	1
1-1 はじめに	2
1-2 研究背景	3
1-2-1 固体高分子形燃料電池 (PEFC)	3
1-2-2 直接メタノール型燃料電池 (DMFC)	4
1-3 従来の研究	6
1-3-1 PEFC 内水分輸送制御に関する研究	6
1-3-2 DMFC 内物質輸送制御に関する研究	7
1-4 研究目的	9
参考文献	11
第 2 章 波長可変型半導体レーザ吸収分光法による PEFC 流路内水蒸気濃度分布の非接触計測	13
2-1 研究目的	14
2-2 実験手法	14
2-2-1 TDLAS システムの計測原理	14
2-2-2 実験装置	15
2-2-3 実験条件	16
2-3 結果と考察	16
2-3-1 TDLAS システムの校正	16
2-3-2 流路方向水蒸気濃度分布計測	17
2-3-3 流路方向発電分布解析モデル	19
2-4 結論	23
参考文献	35
第 3 章 PEFC 流路内水蒸気濃度分布の非接触計測に基づく 対向流と微細孔層が極間水輸送に及ぼす影響の解明	36
3-1 研究目的	37
3-2 実験手法	37
3-2-1 実験装置	37
3-2-2 実験条件	37
3-3 結果と考察	38
3-3-1 微細孔層が極間水分輸送に及ぼす影響	38
3-3-2 並向流と対向流の比較	39

3-3-3	微細孔層と対向流を組み合わせた効果	41
3-4	結論	44
	参考文献	54
第 4 章	核ラベリング磁気共鳴画像法を用いた PEFC 電解質膜含水に微細孔層が及ぼす影響解明	55
4-1	研究目的	56
4-2	実験手法	56
4-2-1	MRI 計測の原理	56
4-2-2	核ラベリング MRI 計測原理	58
4-2-3	実験装置	58
4-2-4	実験条件	59
4-3	結果と考察	59
4-3-1	核ラベリング MRI 計測結果の補正	59
4-3-2	微細孔層が電解質膜内含水分布に及ぼす影響	62
4-3-3	微細孔層が電解質膜含水パスに及ぼす影響	63
4-4	結論	66
	参考文献	74
第 5 章	直接メタノール型燃料電池 (DMFC) 内 物質輸送解析モデルに基づく制御層導入効果の検討	75
5-1	研究目的	76
5-2	解析手法	76
5-2-1	物質輸送運動量解析	76
5-2-2	メタノール・水輸送解析	79
5-2-3	飽和度	80
5-2-4	解析条件	81
	5-2-4-1 PEM 内輸送定数・物性値	81
	5-2-4-2 GDL, CL 内輸送定数・物性値	82
	5-2-4-3 メタノール拡散係数	82
	5-2-4-4 その他の定数と条件	82
5-3	結果と考察	83
5-3-1	解析モデルの妥当性の検証	83
5-3-2	供給メタノール水溶液濃度の影響	84
5-3-3	透過抑制層挿入による効果	86
5-3-4	微細孔層挿入による効果	87

5-4 結論	89
参考文献	101
第 6 章 結論	102
謝辭	105
付録	107

第 1 章

序論

1-1 はじめに

近年、地球温暖化問題の深刻化を背景とし、二酸化炭素の排出量削減へ向けた動きが強まっている。政治的な動きとしては、2009年9月に鳩山由紀夫首相が国連総会において、日本が温室効果ガスを「1990年比で2020年までに25%削減することを目指す」と表明し、麻生前政権が示した「05年比15%削減」（90年比8%削減）より大幅に踏み込んだ目標を掲げた。世界的にも、2009年12月に開かれた国連気候変動枠組み条約第15回締約国会議（COP15）において、産業革命前からの気温上昇をセ氏2度以内に抑えることなどが盛り込まれたコペンハーゲン協定を留意するとした決議が採択され、国際的に協力していくことを目指した動きが進んでいる。

地球温暖化の原因の一つとされる大気中二酸化炭素の増加は、人間による化石燃料の使用が主要因であると、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第4次評価報告書で報告されており、長期的には脱化石燃料社会の実現を目指す必要がある。しかし、現在は化石燃料への依存度が高く、短中期的には、化石燃料の使用を前提としつつ、二酸化炭素の大気中への排出量削減を進めていくことが必要不可欠である。そのため、産業界においては、自動車業界では、ハイブリッド自動車や電気自動車といった環境対応型の自動車の開発が進んでおり、ガス業界などでは、家庭用燃料電池の開発を、電機業界では太陽光発電システムの開発を進めるなど、業種を問わず二酸化炭素排出量削減へ向けた取り組みが積極化している。また、二酸化炭素排出量削減を進めても、化石燃料を使用する限り二酸化炭素は排出されるため、火力発電所などの大規模排出源から排出される二酸化炭素については、二酸化炭素の回収・貯留（CCS: Carbon capture and storage）によって地下深くに貯留する技術の研究・開発が行われている。

このような動きの中、燃料電池は化石燃料由来の燃料を用いて高効率な発電が可能であり、さらに脱化石燃料社会においても対応できるエネルギーシステムであるため、短中期的さらには長期的にも地球温暖化対策に貢献できることが期待されているエネルギーシステムであり、本研究では、この燃料電池に着目し、その実用化へ向けた課題に対して取り組んだ。

1-2 研究背景

1-2-1 固体高分子形燃料電池(PEFC)

自動車や家庭定置用といった小型分散型電源として水素供給型の固体高分子形燃料電池 (PEFC) が注目されている. Fig.1-2-1 に PEFC の基本的な構造を示す. 固体高分子電解質膜 (PEM: Polymer Electrolyte Membrane) を触媒層 (CL: Catalyst Layer), ガス拡散層 (GDL: Gas Diffusion Layer), 流路 (Ch: Channel) で挟み込む構造となっており, 燃料極 (Anode: アノード) 側流路に水素を, 空気極 (Cathode: カソード) 側流路に空気 (酸素) を供給することで, 各触媒上で Eq.1-1 および Eq.1-2 の反応が生じ, 全体としては Eq.1-3 の反応が生じることで電気を取り出す.



アノードで Eq.1-1 によって生成した水素イオン (プロトン) は PEM 内をカソード側へ移動し, 電子は外部回路をカソード側へ移動する中で仕事をする. カソード側へ移動した水素イオンと電子が Eq.1-2 に従って酸素と反応し水を生成し, PEFC 全体で見ると, Eq.1-3 のような反応となる. この PEFC の理論発電効率は 83% (@25°C) と非常に高く¹, 燃料である水素の生成効率まで考慮した総合効率を考えても, 水素の生成効率はガソリンの生成効率に比べて低いものの, 総合効率ではガソリン車と比較して高い効率が期待されている².

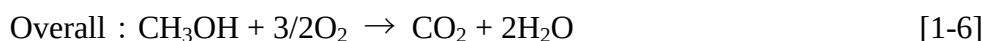
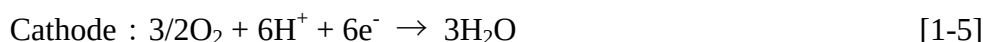
PEFC の電池電圧は, 活性化過電圧, 濃度過電圧, 抵抗過電圧によって低下する¹. この中で, 抵抗過電圧による電圧低下の要因としては, 電解質膜内のプロトン伝導度が低下が挙げられる³. このプロトン伝導度は膜内含水量に強く依存しているため⁴, 電解質膜内含水量を向上させることが PEFC の発電性能の向上へ向けて必要不可欠である. 電解質膜内含水量は, 外部環境の水蒸気濃度と密接な関係があるため⁵, 水素および空気 (酸素) ガスを加湿器を通して加湿した上で両極側流路に供給することで, 電解質膜の乾燥を防ぐことができる⁶. しかし, 加湿器を用いるということは, 熱エネルギーを投入することになるため, 総合的な発電効率を低下させる要因となる⁷. また, 自動車や家庭定置用といった用途に用いられることから, 出来るだけ小型化することが望まれるため, 加湿器についても小型化もしくは無くすことが望ましい^{7,8}. つまり, 低加湿さら

には無加湿運転を行うことが求められる。しかしながら、供給ガスの相対湿度を低下させていくと膜抵抗が増大し、抵抗過電圧が増大するため、低加湿運転下において電解質膜の含水を保持し、PEM 内プロトン伝導性を確保することが PEFC 実用化へ向けた一つの課題として挙げられている。

1-2-2 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

携帯電話やノートパソコンをはじめとする携帯電子機器の消費電力の増大を背景とし、固体高分子形燃料電池の一種である直接メタノール型燃料電池 (DMFC) が次世代の携帯電子機器用電源として注目されている^{9,10}。携帯電子機器用電源に求められる条件として、小型で高出力密度発電が可能であること、一回の充電 (燃料充填) で長時間の電力供給が可能であることなどが挙げられ、より少ない燃料でより多くのエネルギーを作り出すことが必要不可欠である。DMFC の燃料として用いられるメタノールの理論エネルギー密度は $6100\text{Wh/kg}(@25^\circ\text{C})$ ¹¹ であり、リチウムイオン(理論エネルギー密度 360Wh/kg)¹² 電池やその次世代型として期待されているリチウムイオンポリマー(理論エネルギー密度 600Wh/kg)¹³ 電池と比べても非常に大きく、DMFC の携帯電子機器用電源としての実用化への期待は非常に高いといえる。さらにメタノールはバイオマスから生産することが可能であるため、二酸化炭素排出量削減としても期待される¹⁴。

DMFC の基本的な構造は、Fig.1-2-1 に示した PEFC の構造と同じであり、固体高分子電解質膜 (PEM: Polymer Electrolyte Membrane) を触媒層 (CL: Catalyst Layer), ガス拡散層 (GDL: Gas Diffusion Layer), 流路 (Ch: Channel) で挟み込む構造となっており、水素供給型の PEFC と同様である。燃料極 (Anode: アノード) 側に燃料となるメタノール水溶液を、空気極 (Cathode: カソード) 側流路に空気を供給することで、各触媒上で下記の反応が生じエネルギーを取り出す^{10,15}。



アノードで Eq.1-4 によって生成した水素イオン (プロトン) は PEM 内をカソード側へ移動し、電子は外部回路をカソード側へ移動する中で仕事をする。カソード側へ移動した水素イオンと電子が Eq.1-5 に従って酸素と反応し水を生成

し、DMFC 全体で見ると、Eq.1-6 のような反応となる。

Eq.1-4 から分かるように、アノードではメタノールと水がモル比で1対1の割合で反応していることから、供給メタノール水溶液濃度をこの割合まで高濃度化することで燃料タンクの小型化を図ることが出来る。さらに、アノードでは水を消費する一方で、Eq.1-5 に示すようにカソードでは水が生成することから、カソードで生成した水をアノードへ輸送し Eq.1-4 の反応に用いることが出来れば、供給メタノール水溶液の更なる高濃度化が可能となり、より一層の燃料タンクの小型化を図ることが出来る¹⁵。

しかし、実際に供給メタノール水溶液濃度を増大させていくと、アノード触媒上で Eq.1-4 の反応を起こさずに、PEM 内をアノード側からカソード側へ移動（クロスオーバー）したメタノールがカソード触媒上で Eq.1-6 の反応により酸素と直接反応する量が増大し、燃料利用率や発電性能の低下を引き起こすことが知られている^{15,16}。また、水分についても、プロトンに随伴していく電気浸透現象やクロスオーバーメタノールに随伴していくメタノール随伴現象によってアノード側からカソード側へ輸送されるため¹⁵、アノードにおいて Eq.3 の反応が進行するのに必要な水が不足してしまう¹⁷。

このような問題を背景とし、高濃度メタノール水溶液供給下において十分な発電性能を得るために、メタノールクロスオーバー量を抑制し、カソード側からアノード側への水分輸送を促進させることが課題となっている。

1-3 従来の研究

1-3-1 PEFC 内水分輸送制御に関する研究

1-2-1 で挙げた水素供給型 PEFC の低加湿（無加湿）運転における膜内含水量の向上という課題に対して、Buchi と Srinivasan は⁷、供給ガス流方向を対向流にすることで、流路入口付近において供給ガスを内部加湿させる作用が生まれる可能性について報告しており、Ge と Yi は³、数値解析によって、対向流を採用することで、低加湿運転下における発電性能が向上することを明らかにするとともに、その要因が、流路入口付近における供給ガスの内部加湿作用によって水蒸気濃度が増加し、膜含水量が増加した結果、流路入口付近における発電性能が向上したことにあると考察している。また、Um と Wang も、数値解析に基づいて、対向流における流路内水蒸気の内部循環作用によって電解質膜含水量が増加すると報告している¹⁸。実験的には、Ge ら¹⁹が低加湿条件下で対向流とすることで発電性能が向上することを示し、Spendelow ら²⁰は中性子線を用いて、片側流路を高加湿、片側流路を低加湿の条件で対向流とした場合に、並向流に比べ、流路内液水量が増加し、その分布が平坦化することを明らかにしている。このように、対向流条件下において、発電性能が向上することが明らかになっており、その要因として流路間水分輸送現象が変化し流路内水分分布が変化することが考えられているが、実際に対向流が水分輸送にどのような影響を与えるかは十分には明らかになっていない。これは、対向流の効果として流路入口付近において流路内水蒸気濃度を増加させることが考えられているものの、流路内の水分分布を実験的に計測することが容易ではないためと考えられる。実際に流路内水分分布計測を行った例としては、Mench ら²¹が行ったガスクロマトグラフを用いて流路内ガスをサンプリングする手法や、Basu ら²²による半導体レーザ吸収分光法を用いた手法、Nishikawa ら²³による露点計測を用いた手法などがあるが、対向流が水分輸送に対して及ぼす影響についての説明は進んでいない。

また、対向流だけでなく、微細孔層（MPL: Microporous Layer）と呼ばれるカーボン粒子と PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）および水を練り合わせたものをガス拡散層に塗布し乾燥させたガス拡散層に比べて空隙径の小さい部材を、ガス拡散層と触媒層の間に配置することによる水分輸送制御に関する研究も進んでいる。Weber と Newman は²⁴、カソード側に MPL を挿入することによって発電性能が向上することを実験的に明らかにした上で、数値解析に基づき、MPL によってカソード側触媒層内の液水圧が上昇し、電解質膜内への

水分輸送が強化されることを明らかにした。Malevich ら²⁵は、両極側に MPL を挿入することで発電性能が向上し、インピーダンス計測によって膜抵抗が低減していることを明らかにしている。また Park ら²⁶は MPL 内に含まれるポリテトラフルオロエチレン (PTFE: Polytetrafluoroethylene) の含有量の変化に伴う発電性能の変化を調べ、MPL には液水の排出抵抗としての働きがあると報告している。Karan ら²⁷は、MPL の挿入によって発電性能が向上することを実験的に明らかにし、流路出口から排出される水分を計測することによって流路間水分輸送への影響を調べた結果、MPL は流路間水分輸送に対してはあまり影響を及ぼさないと報告した。

このように MPL によって発電性能が向上することが多く報告されているが、多くの研究は高加湿運転を対象としており、水分輸送への影響についても十分には明らかになっていない。

1-3-2 DMFC 内物質輸送制御に関する研究

1-2-2 で挙げた課題に対して、Scott と Taama²⁸は、カソード側供給酸素圧力を増加させることにより、メタノールクロスオーバーによるカソード触媒被毒が抑制され、発電性能が向上することを実験的に明らかにした。Jung ら⁹は、電解質膜厚を厚くするほどメタノールクロスオーバー量が減少することを実験的に明らかにしている。Shaffer と Wang²⁹はアノード側の触媒層とガス拡散層の間に疎水性の微細孔層 (MPL: Microporous Layer) を挿入することによってメタノールクロスオーバー量および水クロスオーバー量を低減できることを数値解析によって示した。一方、Xu ら³⁰はカソード側に疎水性 MPL を挿入し、MPL 内の PTFE 量、カーボン量およびカソード側ガス拡散層内 PTFE 含有量をパラメータとしたときの水クロスオーバー量の変化を実験的に明らかにしている。また、当研究室においても、寺岡ら³¹がカソード側供給空気流量の増加に伴ってメタノールクロスオーバー量、水クロスオーバー量が増加することを実験的に明らかにするとともに、水・メタノールの膜内輸送機構として電気浸透ではなく、濃度拡散が支配的であることを明らかにし、細谷ら³²は供給メタノール水溶液濃度の増加にともなって、膜内メタノールクロスオーバー、水クロスオーバーがともに増加することを明らかにし、その抑制へ向けて、透過抑制層 (PSL) をアノード側に挿入することが効果的であることを示した。

このように、DMFC 内メタノールクロスオーバーおよび水クロスオーバーの抑制へ向けた研究が多くされており、制御手法についても明らかになりつつあるが、

最適な制御手法を確立していくためには、実験的アプローチと数値解析的アプローチを組み合わせることが必須であり、その点の研究はまだ十分にはなされていない。

1-4 研究目的

1-3-1 で述べたように、水素供給型 PEFC の低加湿運転下における膜含水量の向上に対して、対向流および MPL による水分輸送制御手法が有用である可能性が示されているものの、その効果について十分には明らかになっていないことを背景とし、本研究では、まず第 2 章において低加湿運転下における波長可変型半導体レーザ吸収分光法を用いた流路内水蒸気濃度分布計測を行うことで、低加湿運転下における PEFC 内の水分状態および水分輸送の把握を行うことを、第 3 章においては対向流と MPL が低加湿運転下において水分輸送に与える影響を解明することをそれぞれ目的とした。さらに第 4 章では、第 3 章で得られた知見を基に、核ラベリング MRI 計測を用いた電解質膜内含水量分布計測を通して、MPL が膜含水へ及ぼす影響、さらには、加湿水と発電生成水による膜含水への寄与を分離可視化することで、MPL がそれぞれの水要素による膜含水に対してどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。なお、本論文においては、以後、固体高分子形燃料電池 (PEFC) と記した場合は水素供給型の PEFC を指すこととする。

また、1-3-2 で述べたように、DMFC 内メタノールクロスオーバーおよび水クロスオーバーの抑制へ向けて、実験的に効果的な制御手法が示されつつあるものの、最適な制御手法を構築していくためには数値解析による解明が求められていることを背景として、第 5 章において、DMFC 内物質輸送モデルを構築した上で、アノード側に透過抑制層 (PSL) を挿入することによる効果、また、第 3 章および第 4 章において水素供給型の PEFC 内水分輸送に影響を与えることが明らかになった MPL を挿入することによる効果を解析し、DMFC 内物質輸送制御へ向けた指針を得ることを目的とした。

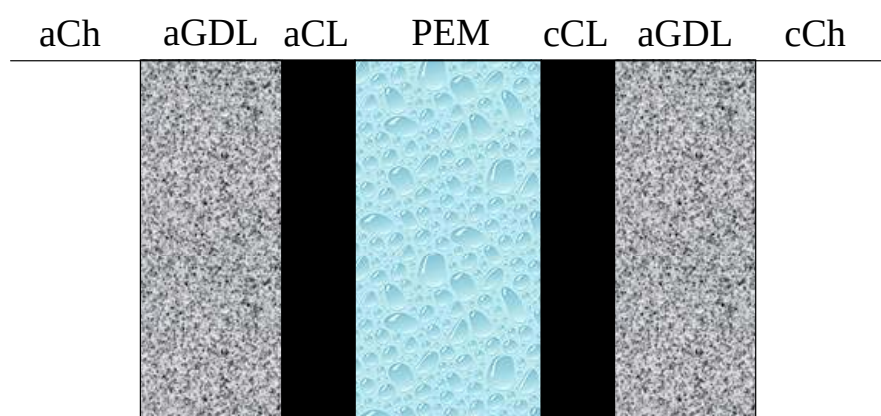


Figure 1-2-1. Configuration of PEFC&DMFC

参考文献

1. 田村 英雄, 電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて, 株式会社エヌ・ティー・エス (2003).
2. 中村 憲彦, 富士通テン技報, **20**, 2 (2002) 3-7.
3. S. H. Ge, B. L. Yi, *J. Power Sources*, **124** (2003) 1-11.
4. T. A. Zawodzinski, Jr, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, **140**, 4 (1983) 1041-1047.
5. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical society*, **138**, 8 (1991) 2334-2342.
6. Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi and H. Zhang, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 6361-6366.
7. F. N. Buchi and S. Srinivasan, *J. Electrochemical Society*, **144**, 8 (1997) 2767-2772.
8. Q. Dong, M. M. Mench, S. Cleghorn and U. Beuscher, *J. Electrochemical Society*, **152**, 11 (2005) A2114-A2122.
9. D. H. Jung, C. H. Lee, C. S. Kim and D. R. Shin, *J. Power Sources*, **71** (1998) 169-173.
10. B. Gurau and E. S. Smotkin, *J. Power Sources*, **112** (2002) 339-352.
11. J. G. Liu, T. S. Zhao, R. Chen and C. W. Wong, *Electrochemistry Communications*, **7** (2005) 288-294.
12. 小久見 善八, リチウム二次電池, オーム社, (2009), 8.
13. R. Dillon, S. Srivasan, A. S. Arico and V. Antonucci, *J. Power Sources*, **127** (2004) 112-126.
14. S. K. Kamarudin, F. Achmad and W. R. W. Daud, *International J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 6902-6916.
15. R. Jiang and D. Chu, *J. Electrochemical Society*, **155**, 8 (2008) B798-B803.
16. J. Han and H. Liu, *J. Power Sources*, **164** (2007) 166-173.
17. C. Xu and T. S. Zhao, *J. Power Sources*, **168** (2007) 143-153.
18. S. Um and C. Y. Wang, *J. Power Sources*, **156** (2006) 211-223.
19. S. H. Ge, X. G. Li and I. M. Hsing, *J. Electrochemical Society*, **151**, 9 (2004) B523-B528.
20. J. S. Spendelow, R. Mukundan, J. R. Davey, T. Rockward, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif and R. L. Borup, *ECS Transactions*, **16**, 2 (2008)

- 1345-1355.
21. M. M. Mench, Q. L. Dong and C. Y. Wang, *J. Power Sources*, **124** (2003) 90-98.
 22. S. Basu, M. W. Renfro and B. M. Cetegen, *J. Power Sources*, **162** (2006) 286-293.
 23. H. Nishikawa, R. Kurihara, S. Sukemori, T. Sugawara, H. Kobayasi, S. Abe, T. Aoki, Y. Ogami and A. Matsunaga, *J. Power Sources*, **155** (2006) 213-218.
 24. A. Z. Weber and J. Newman, *J. Electrochemical Society*, **152**, 4 (2005) A677-A688.
 25. D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah and K. Karan, *J. Electrochemical Society*, **156**, 2 (2009) B216-B224.
 26. S. Park, J. W. Lee and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **177** (2008) 457-463.
 27. K. Karan, H. Atiyeh, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah and B. Peppley, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**, 2 (2007) B34-B38.
 28. K. Scott and W. Taama, *J. Applied electrochemistry*, **28** (1998) 289-297.
 29. C. E. Shaffer and C. Y. Wang, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 5761-5769.
 30. C. Xu, T. S. Zhao and Y. L. He, *J. Power Sources*, **171** (2007) 268-274.
 31. 寺岡 恒, 津島 将司, 平井 秀一郎, 神原 啓則, 後藤 泰芳, 佐藤 誠治, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, III (2006) 635-636.
 32. 細谷 友磨, 2008 年度東京工業大学大学院修士論文 (2009).

第 2 章

波長可変型半導体レーザ吸収分光法 による PEFC 流路内水蒸気濃度分布 の非接触計測

2-1 研究目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）低加湿運転の実現へ向け、水分管理が重要な課題の一つとして挙げられている¹⁻³。PEFC 低加湿運転下においては、流路入口から出口にかけて発電生成水の流路への排水によって、流路内水蒸気濃度が大きく変化することが予想される。それに伴って、周囲の水分量に応じて変動する電解質膜内含水量⁴も流路に沿って大きく変化する結果、発電分布についても大きく変化すると考えられる。つまり、PEFC 低加湿運転下における発電性能向上へ向けた水分管理技術を確立していくためには、PEFC 流路内水蒸気濃度を計測することが必要不可欠ということになる。そこで本研究では、PEFC 低加湿運転下における流路内水蒸気濃度分布を波長可変型半導体レーザー吸収分光法（TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy）と呼ばれる手法⁵⁻⁶を用いて非接触・リアルタイムで計測し、低加湿運転下における PEFC 内水分状態に関する知見を得ることを目的とする。

2-2 実験手法

2-2-1 TDLAS システムの計測原理

Fig.2-2-1 に本実験における TDLAS 装置を用いたガス濃度の計測原理を示す。一般的な TDLAS システムは透過光を測定し、Eq.2-1 に示す Lambert Beer の法則

$$I = I_0 \times \exp(-\alpha \times L) \quad [2-1]$$

I: 透過光強度
I₀: 入射光強度
α: 吸収係数[cm⁻¹]
L: 光路長[cm]

に基づき濃度を測定するが、PEFC 流路内の測定においては、レーザー照射方向にガス拡散層があるために透過光を測定することができない。そこで、本実験で用いる TDLAS 装置は Fig.2-2-2 に示すように、受光素子を半導体レーザー内に組み込み、ガス拡散層における乱反射光（散乱光）を検出することで対象ガスの濃度計測を行う。具体的には、光学センサーヘッド内から照射されるレーザー光が流路内の水蒸気によって吸収され、流路の底（ガス拡散層）で乱反射した光の一部が再びセンサーヘッド内へ入射し、受光素子へ集光される。しかし、ガス拡散層における乱反射光強度は非常に微弱であるため、高感度な検出が求め

られる．さらに，計測箇所によって反射率が変動し，それに伴って入射光強度に対する受光効率が変動してしまうため，この変動の影響を抑える必要がある．これら 2 つの課題を解決するため，本 TDLAS システムでは波長変調分光法（WMS: Wavelength Modulation Spectroscopy）と呼ばれる手法を用いている．この手法は，半導体レーザへの注入電流を一定周波数 f で変動させることによって発振波長を周波数 f で変動させながら計測を行うものである（Fig 2-2-3）．ここで，波長変調の中心波長を水蒸気の吸収スペクトルのピーク波長に合わせることで，変調周波数の 2 倍高調波（周波数 $2f$ ）の信号が水蒸気による光の吸収に比例した信号となる（Fig 2-2-4）．この時，周波数 f の信号は受光効率の変化によって変動する一方，周波数 $2f$ の信号は受光効率と水蒸気濃度の変化によって変動する．したがって，周波数 f と $2f$ の信号をロックイン検波することによって高感度に検出し， $2f$ 信号を $1f$ 信号で割ることによって $2f$ 信号から受光効率の影響を除去し，水蒸気濃度による吸収量の変動を高感度に計測することが可能となっている．なお，この手法の詳細については付録 A-1 に記す．

2-2-2 実験装置

Fig.2-2-5 に実験装置の概略図を示す．本実験では，解析の単純化のために，直線単流路燃料電池セル(流路長 60mm、流路幅 3mm、流路深さ 5mm、発電面積 6cm^2)を構築した．流路上面については Fig. 2-2-2 に示すように、ガラスカバーで覆うことでレーザ光が流路内部に透過することを可能とした．また本 TDLAS 装置では 1392.53nm 付近のレーザ光を用いているため，ガラスカバーにはこの波長に対する反射防止コーティングを施した．膜電極接合体(MEA)は白金触媒 ($1.0\text{mg}/\text{cm}^2$)付カーボンペーパー(厚さ 200 μm 、Electrochem 社製)と厚さ 50 μm のナフイオン膜(Du Pont 社製)を 120°C, 1.50kN で 15 分間ホットプレスすることで製作した．

供給ガスは無加湿の水素及び酸素ガスを用い，流量計によって流量を制御した上で，PEFC へ供給し，電流は電源負荷装置(PLZ152WA, Kikusui)，セル温度は温度調節器によって制御した．

また本 TDLAS システムは，100,000Hz で計測が可能で，平均化したデータを 0.1 秒毎に出力し，レーザ発振部から流路上面のガラスカバーまでの水蒸気を排除するために窒素ガスによるパージを行っている．なお，TDLAS 装置で 1392.53nm のレーザ波長を選択したのは，室温発振が可能な波長域であり，吸収線強度が大きく，温度感度が小さいという条件を考慮したためである．

2-2-3 実験条件

流路内水蒸気濃度分布の計測は、水素・酸素流量 10mL/min、電流密度 0.05, 0.10, 0.15A/cm²、セル温度 60 度の発電条件で、流路入り口から 5mm、15mm、25mm、35mm、45mm、および 55mm の地点での濃度を測定した。

2-3 結果と考察

2-3-1 TDLAS システムの校正

Fig.2-3-1 に波長 1392.53nm 近傍の 353K における H₂O 濃度と吸収係数 α の関係を示す。吸収係数 α は対象ガスによる光の吸収量を表す係数であり、下記の Eq.2-2 により計算される⁷。なお吸収線強度などの諸定数は HITRAN2004 データベースより入手した^{8,9}。

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_l \frac{1}{\alpha_{Dl}(T)} S_l(p, T) \text{Voigt}(|v - v_l|/\alpha_{Dl}(T), \alpha_{Ll}(p, T)/\alpha_{Ll}(T)) N \quad [2-2]$$

- l : 吸収線種
- α_{Dl} : ドップラー幅 [cm⁻¹]
- α_{Ll} : ローレンツ幅 [cm⁻¹]
- S_l : 吸収線強度 [cm⁻¹/mol・cm⁻²]
- Voigt() : フォイクト(Voigt)関数
- v_l : 吸収線 l の中心波数 [cm⁻¹]
- N : ガス濃度 [mol/cm³]

Fig.2-3-1 から、H₂O 濃度の増加に伴って吸収係数も増加しているが、両者の関係は非線形であることが分かる。ここで、TDLAS システムによって計測されるのは付録 A-1 で記すように吸収係数の値であり、その値から水蒸気濃度を算出するためには Eq.2-2 に基づいて解析する必要がある。しかし、その関係（吸収係数と H₂O 濃度の関係）が非線形であるため、すべての吸収係数の値について Eq.2-2 を用いて水蒸気濃度を算出することは複雑な解析を必要とする。そこで本研究では、Eq.2-2 に基づいて吸収係数と H₂O 濃度の関係を数点解析し、それらの点を結んだ近似式を用いて吸収係数から水蒸気濃度への換算を行うこととする。Fig.2-3-2 に波長 1392.53nm、温度 353K における、H₂O 濃度と吸収係数の関係を示す。黒線は、HITRAN2004 データベースに基づいた解析解を 4 次関

数で近似した線であり，Fig.2-3-3 は，その近似線と，環境試験器によって温度・湿度を一定に保った水蒸気濃度が既知の環境下において，H₂O-TDLAS による測定をした際の吸収係数と水蒸気濃度の関係をプロットしたものである．この結果から，近似線と実験値が良好に一致しており，この近似線を用いることで本 TDLAS システムによって正確な流路内水蒸気濃度の計測が可能である．なお，この近似式は Eq.2-3 であり，以後の実験結果は Eq.2-3 によって算出した水蒸気濃度を示す．

$$y = 31085 x^4 - 5738.4 x^3 + 834.96 x^2 + 77.267 x \quad [2-3]$$

x: TDLAS システムで計測される吸収係数[cm⁻¹]

y: 水蒸気濃度[%]

2-3-2 流路方向水蒸気濃度分布計測

Fig.2-3-4, 2-3-5 に電流密度 0.05A/cm² の発電条件下における酸素極(カソード)側・水素極(アノード)側それぞれの流路方向水蒸気濃度分布計測結果を示す．これらの図は，どちらも供給ガスの流れは左側から右側への向きとなっている．この結果から，アノード側流路内水蒸気濃度とカソード側流路内水蒸気濃度がほぼ同程度であることがわかる．本実験では水素および酸素ガスを無加湿で供給しているためアノード側流路に存在する水蒸気は，カソード触媒層内で発電反応によって生成した水が電解質膜 (PEM) を通りアノード側へ輸送されたものである．電解質膜 (PEM) 内水分輸送現象には，拡散現象，電気浸透現象，圧力駆動現象が挙げられるが¹⁰，本実験条件は 0.05A/cm² という低電流密度であるためアノードからカソードへと向かう電気浸透現象は弱く，さらに低電流密度，低加湿条件下であるため，カソード触媒層内での液水圧が小さく，圧力駆動力も小さいと考えられる．そのため，カソードからアノードに向かう拡散現象が支配的な要因となって生成水がアノード側流路へと輸送されたと考えられる．次に，流路方向の水蒸気濃度増加量に着目すると，カソード側流路，アノード側流路ともに流路入口側（図左側）に比べ流路出口側（図右側）において水蒸気濃度増加量が大きいことが分かる．各区間の水蒸気濃度の増加量はその区間の発電生成水量すなわち発電量に対応しており，流路入口側に比べて流路出口側で水蒸気濃度増加量が大きいということは，発電分布が流路方向に大きく偏っていることを示している．そこで，Fig.2-3-4, Fig.2-3-5 の結果を用い，各区間における水蒸気濃度増加量から計算した各区間の発電量を Fig.2-3-6 に示す．結果から，確かに流路出口付近において発電が盛んで，流路入口付近の領域はあまり発電に寄与していないことが分かる．この原因として電解質膜内のプロ

トン伝導度に影響を与える膜内含水量¹¹が流路方向に大きく異なっていることが考えられる。Fig.2-3-1, Fig.2-3-2 の縦軸に示した水蒸気量を相対湿度に換算すると、流路入口から出口にかけて 0% から 40% 程度まで変化している。膜含水量は多孔体内に液水が存在しなければ、厳密には電解質膜(PEM)/触媒層(CL)界面における相対湿度によって決まるが、ここでは簡単のため、TDLAS により計測した流路内水蒸気濃度（相対湿度）が PEM/CL 界面における相対湿度に等しいと仮定して Springer らの提案する等温吸着曲線⁴を用いて算出した流路方向の膜含水量分布を Fig.2-3-7 に示す。結果から明らかなように膜含水量が流路方向に分布が大きく偏っており、その分布の傾向が発電量分布と同じ傾向を示していることから、膜含水量分布が発電量分布に影響を及ぼしていることが示唆される。この点については次項（2-3-3）でより詳しく検討を行う。

次に、電流密度 $0.10\text{A}/\text{cm}^2$ におけるカソード側流路、アノード側流路内水蒸気濃度分布の計測結果を Fig.2-3-8, Fig.2-3-9 に示す。この場合にも電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ の場合と同様の傾向が見られ、発電生成水が拡散によってアノード側へ輸送され、アノード側流路の水蒸気濃度がカソード側流路の水蒸気濃度と同程度であること、流路入口側に比べ出口側において流路内水蒸気濃度増加量が大きい、すなわち発電量が大きく、流路方向に発電分布に偏りがあることが分かる。

最後に、Fig.2-3-10, Fig.2-3-11 に電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ におけるカソード側流路、アノード側流路内水蒸気濃度分布の計測結果を示す。なお赤線は、流路内飽和水蒸気量を示している。まず、カソード側流路内水蒸気濃度分布に着目すると、流路出口付近において、ほぼ飽和水蒸気量に達していることが分かる。この条件下においては、Fig.2-3-12 に示すように、カソード側流路出口付近のガス拡散層上に液滴の発生が確認されており、流路内水蒸気量が飽和水蒸気量に達した結果、水蒸気として流路に排水することが出来なくなった水が液水として流路内へ排水されている。一方、アノード側流路内水蒸気濃度分布に着目すると、電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$, $0.10\text{A}/\text{cm}^2$ の場合と同様に、流路入口付近に比べ流路出口付近において水蒸気濃度増加量が大きくなっている。これは、流路出口付近で発電が盛んであることを示しており、流路出口付近でカソード側では液水が発生しているものの、流路方向に大きく膜含水量分布が生じていることが支配的な要因となって、流路出口付近において発電が盛んに行われていると考えられる。そこで、本実験を行うにあたり計測した電流-電圧 (I-V) 特性を Fig.2-3-13 に示す。この結果から、電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で急激に電圧が降下していることが分かる。これは、流路出口付近において液水が発生し、酸素ガスの供給が阻

害されていることが影響していると考えられる。しかし、その分を流路入口付近で多く発電をさせようとしても流路入口付近では電解質膜が乾燥しておりプロトン伝導性が低く発電性能が悪い。結果として、流路出口付近における発電量が大きくなり、酸素ガスの供給阻害の影響がセル電圧に反映されているものと考えられる。また、電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ の時には、カソード側流路とアノード側流路の水蒸気量がほぼ同程度であったのに対し、電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ ではカソード側流路出口付近で飽和水蒸気量に達している一方、アノード流路出口付近で飽和水蒸気量に達しておらず、両極側流路間の水蒸気濃度差が広がっていることが分かる。これは、電流密度の増加によって電気浸透によってアノード側からカソード側へ輸送される水分量が増加した影響が大きいと考えられる。

以上の結果から、無加湿運転下において、カソード触媒層での発電生成水が両極側の流路へほぼ均等に輸送されていることが分かる。カソード触媒層からカソード流路への輸送経路にはガス拡散層が、アノード流路への輸送経路には電解質膜、アノード触媒層、ガス拡散層が存在し、アノード流路への輸送経路のほうが、より多くの輸送抵抗となる部材が多く存在することから、アノード側流路へカソード側流路と同程度の発電生成水が輸送されているという結果は、低加湿運転下において多くの発電生成水を膜内へ取り込みたいという観点からは良い特性を示しているといえる。しかしながら、電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ の時には両極間の水蒸気濃度差が広がっていることが分かり、高電流密度化を考えると、カソードからアノードへの水輸送を強化する方策が必要となるといえる。

2-3-3 流路方向発電分布解析モデル

2-3-2 において、流路方向水蒸気濃度増加量から算出される発電分布が流路方向電解質膜内含水量分布の影響を受けている可能性が示唆された。そこで本項では、計測した流路方向水蒸気濃度分布から流路方向膜含水量分布を計算した上で発電分布を解析するモデルを構築し、水蒸気濃度増加量から算出した発電分布との比較を行うことで膜含水量分布と発電分布の関係を明らかにすることを目指す。

まず、PEFC 発電時の電圧降下の原因となる過電圧には、第 1 章でも述べたように、抵抗過電圧、反応過電圧、濃度過電圧があるが、本実験では低電流密度発電のため、反応に必要なガスは十分に触媒層まで行き届いていると考え、濃度過電圧については無視すると、抵抗過電圧 ΔV_{ohm} と反応過電圧 ΔV_{act} を用いて起電力 E_{cell} は Eq.2-4 のように表される¹⁰。

$$E_{\text{cell}} = E_r - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{act}} \quad [2-4]$$

Eq.2-4 中の標準起電力 E_r は Nernst 式 (Eq.2-5) で定義される¹².

$$E_r = - \Delta G^0 / n F \quad [2-5]$$

ここで、 ΔG^0 は全電池反応のギブス標準自由エネルギー変化、 n は反応電子数 (=2)、 F はファラデー定数である。なお、この標準起電力については、温度依存性があり、本モデルでは、その温度 $t[^\circ\text{C}]$ を考慮した近似式 (Eq.2-6) を用いる¹².

$$E_r = 1.19119 - 2.4590 \times 10^{-4} \times t - 2.5688 \times 10^{-8} \times t^2 \quad [2-6]$$

次に抵抗過電圧については、膜抵抗とその他の抵抗（部材の接触抵抗等）に分けられるが、本モデルにおいては膜抵抗 $R[\Omega]$ のみを考慮する。そして電流量を I とすると、抵抗過電圧は次式 (Eq.2-7) で表される。

$$\Delta V_{\text{ohm}} = R \times I \quad [2-7]$$

膜抵抗は、電解質膜含水量 $\lambda [\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3]$ に依存しており、 λ は Springer らが提案した Eq.2-8 より求める¹.

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad [2-8]$$

Eq.2-8 中の相対湿度 a については、厳密には電解質膜/触媒層界面における水蒸気濃度により決まるが、本モデルにおいては、TDLAS により計測された流路内水蒸気濃度を a として代用する。こうして求めた λ と温度 $T[\text{K}]$ より Springer らの提案している Eq.2-9 よりプロトン伝導度 $\sigma [\text{S}/\text{cm}]$ を求める¹.

$$\sigma = 0.005139 \lambda - 0.00326 \times \exp[1268(1/303 - 1/(273+T))] \quad [2-9]$$

そして、この σ から膜厚 $L[\text{cm}]$ と膜面積 $A[\text{cm}^2]$ を用い、Eq.2-10 より膜抵抗 R を求める。

$$R = L / (\sigma A) \quad [2-10]$$

最後に反応過電圧については、Tafel の式 (Eq.2-11) で表される¹⁰.

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{act}} &= a + b \log(i) \\ a &= -2.3(RT/\alpha F)\log(i_0), b = 2.3(RT/\alpha F)\end{aligned}\quad [2-11]$$

ここで、 R は気体定数、 T はセル温度[K]、 F はファラデー定数、 i_0 は交換電流密度、 i は電流密度、 α は輸送係数である。交換電流密度および輸送係数については文献値を用い、それぞれ $i_0=1.5\times 10^{-4}[\text{mA}/\text{cm}^2]$ ¹³、 $\alpha=1.0[-]$ ¹⁰ とした。また、電流密度 i については外部電流 $i_{\text{ext}}[\text{mA}/\text{cm}^2]$ と水素クロスオーバーによって生じる内部電流 $i_{\text{loss}}[\text{mA}/\text{cm}^2]$ の和で表現され、本モデルでは、理論起電力と実験値の開回路電圧との差が内部電流によって生じているとして、 i_{loss} と開回路電圧 $E_{\text{ocv}}[\text{V}]$ との間に次の関係 (Eq.2-12) が成り立つとした。

$$E_{\text{OCV}} = E_r - RT/\alpha F \times \ln(i_{\text{loss}}/i_0) \quad [2-12]$$

Eq.2-12 の E_{OCV} に実験値を代入することで i_{loss} を求めることが出来る。

以上の過電圧について、流路方向に 10mm 毎に 6 区間に区切った領域ごとで計算し、各領域の電位が等しくなるよう平衡計算をすることで、各領域に流れる電流値の解析を行う。

まず Fig.2-3-14 に、解析モデルによって解析された I-V 特性と、Fig.2-3-13 で示した I-V 特性の実験値を比較したものを示す。電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ および $0.10\text{A}/\text{cm}^2$ においては、実験値と解析値がよく一致していることが分かる。また電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ においては実験値と値がずれているが、これは 2-3-2 で述べたように、流路出口付近において液水の発生による酸素阻害が起きているものの、本モデルではその影響を考慮していないためである。このように、実験値と解析値がよく一致していることから本解析モデルは妥当であるといえる。

そこで Fig.2-3-15, Fig.2-3-16 に電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.10\text{A}/\text{cm}^2$ における解析結果と水蒸気濃度増加量から算出した発電分布を重ねたものを示す。ここで、解析結果については、流路入口から 5~55mm まで 10mm 毎に TDLAS を用いて計測した結果を基に解析しているため、流路入口から 0~10, 10~20, 20~30, 30~40, 40~50, 50~60mm の各区間における電流密度を表示している一方、実験値については、2 点間の水蒸気濃度差から電流量を算出しているため、流路入口から

5~15, 15~25, 25~35, 35~45, 45~55mm の各区間における電流密度を示している。これより、解析結果と実験値の傾向がよく一致していることから分かる。膜含水量を考慮した本モデルを用いた解析結果が実験値と傾向がよく一致したことから、流路方向膜含水量分布が流路方向発電分布に強い影響を及ぼしているといえる。つまり流路方向の水蒸気濃度分布が流路方向の発電分布に影響を与えていると考えることが出来る。このように流路方向に発電分布が大きくなることは、発電性能や劣化の観点から望ましい状態ではなく、流路方向の膜含水量分布を均一化させることは重要な課題であるといえる。

次に、Fig.2-3-17 に電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ における解析結果と TDLAS により計測した水蒸気濃度増加量から算出した発電分布を示す。この条件では、2-3-2 で述べたようにカソード流路出口付近で水滴が発生しているため、水蒸気濃度差から算出した発電量は流路出口付近で低下している。各区間の電流量を合計した値も実際の電流量より小さい。しかし、Fig.2-3-11 で示したようにアノード側流路出口付近での水蒸気濃度増加量は大きく、流路出口付近での実際の発電量は大きいと考えられる。そこで解析結果を見ると、実際に流路出口付近で発電量が大きくなっている様子が分かる。これは、カソード側流路における水蒸気濃度が飽和水蒸気量近くに達しているため、膜含水量も高くなっているためであり、実際の発電分布も解析結果に近い状態となっていることが予想される。

以上の結果から、無加湿運転下において流路内水蒸気濃度が流路入口から出口にかけて増加し、その結果、膜含水量も流路方向に分布が付き、それに影響される形で発電分布も流路方向に生じることが示された。特に流路入口付近において発電量が小さいことから、流路入口付近における膜含水量を向上させることが無加湿（低加湿）運転における課題といえる。

2-4 結論

波長可変型半導体レーザ吸収分光法（TDLAS）を用いた PEFC 流路内水蒸気濃度分布の非接触計測を目指すため、TDLAS 出力値から水蒸気濃度を算出する変換式を理論的に得、実験値との整合性も確認した上で、無加湿運転下における PEFC 流路内水蒸気濃度分布計測を行い以下の知見を得た。

1. 無加湿運転下においては、カソード触媒層における発電生成水がアノード流路とカソード流路にほぼ同程度排水されているが、電流密度の増加に伴い電気浸透の影響が強くなり、アノード流路への排出が減少していくことが明らかにになった。
2. 流路入口から出口にかけて流路内水蒸気濃度が上昇しており、特に流路出口付近においてはその増加量が大きく、流路出口付近において発電が盛んで流路入口付近ではあまり発電が生じていないことが明らかになった。
3. 電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ の条件下においてはカソード流路出口付近に水滴が観察され、TDLAS による計測結果からもカソード流路出口付近において飽和水蒸気量に達しており、水滴が発生しうる条件であることが示された。

TDLAS による計測結果を用いる、反応過電圧と膜抵抗過電圧を考慮した発電分布解析モデルを構築し解析した結果以下の知見を得た。

1. TDLAS 計測による水蒸気濃度増加量から算出した発電分布と計測された水蒸気濃度から膜含水量を考慮した解析モデルを用いて解析した発電分布の傾向が良く一致し、流路出口付近に発電が偏り要因が膜含水量の分布にあることが示された。
2. 水滴が発生し、TDLAS 計測による水蒸気濃度増加量からは妥当な発電分布を算出することが出来なかった電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ 条件下においても流路内水蒸気濃度を用いて解析モデルを用いて発電分布を解析した結果、他の条件と同じように流路出口付近に発電が偏っている様子が解析された。

以上の結果から、無加湿運転下においては流路出口付近に発電が偏り、その要因が膜含水量であることが明らかになったことから、無加湿（低加湿）運転下における発電性能の向上のためには、流路入口付近における膜含水量の向上が必要であるといえる。また、高電流密度化を考えたとき、電気浸透の影響が大きくなるため、カソードからアノードへの水輸送を強化することが課題といえる。

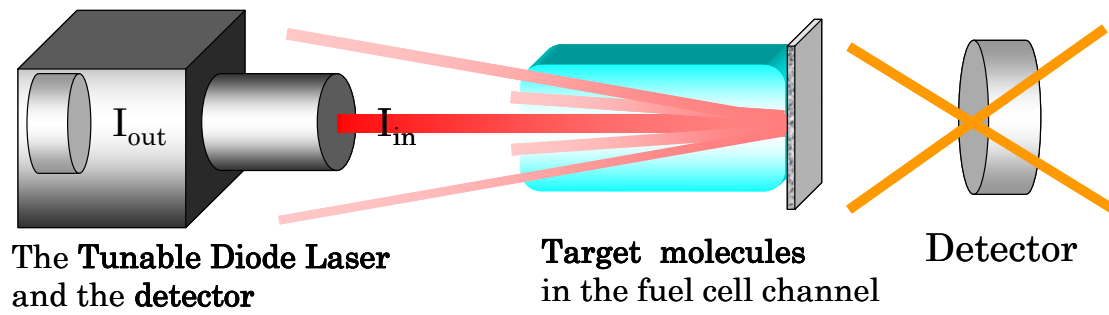


Figure 2-2-1. Measurement principle of TDLAS

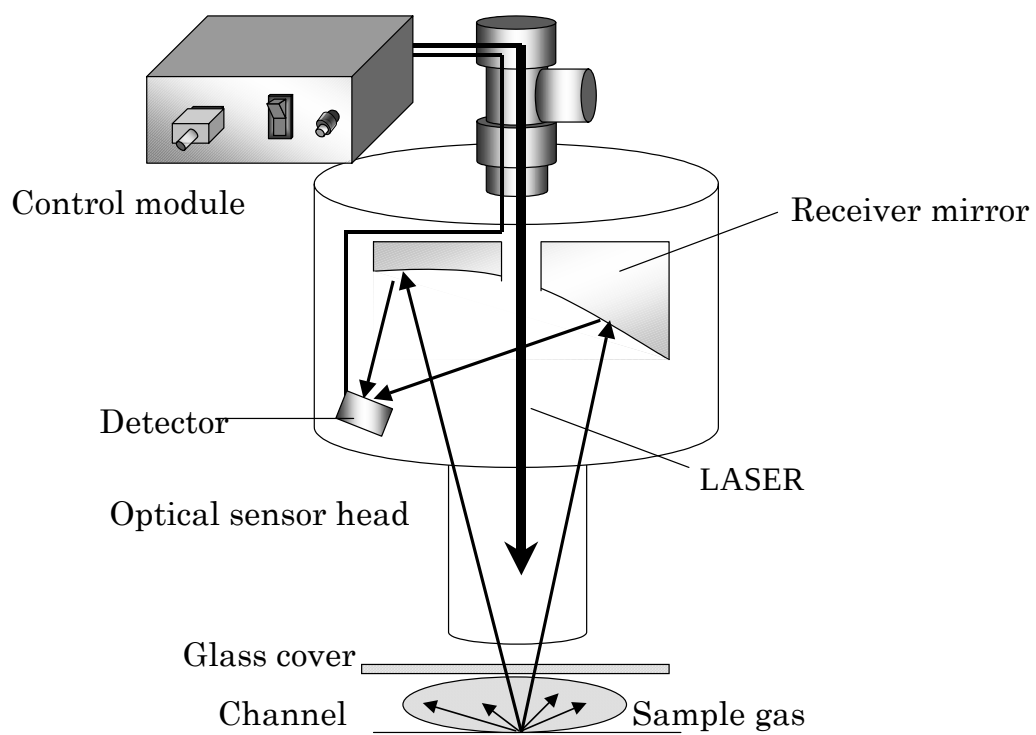


Figure 2-2-2. Measurement principle of TDLAS in this study

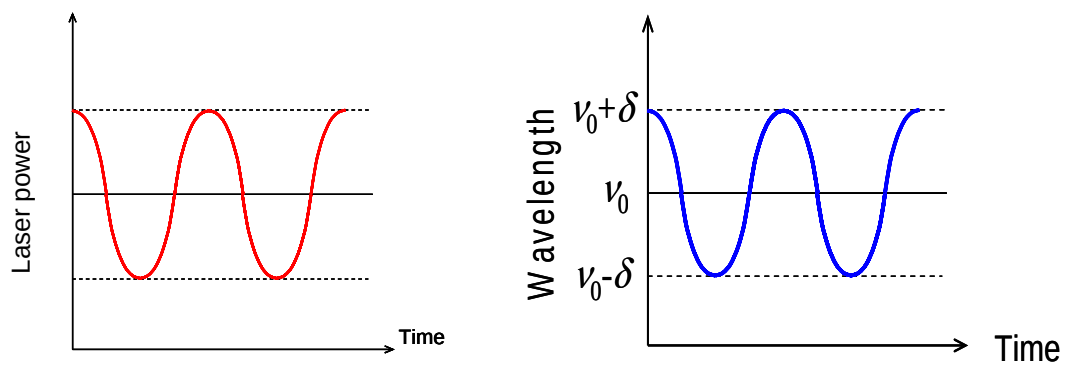


Figure 2-2-3. 1f signal

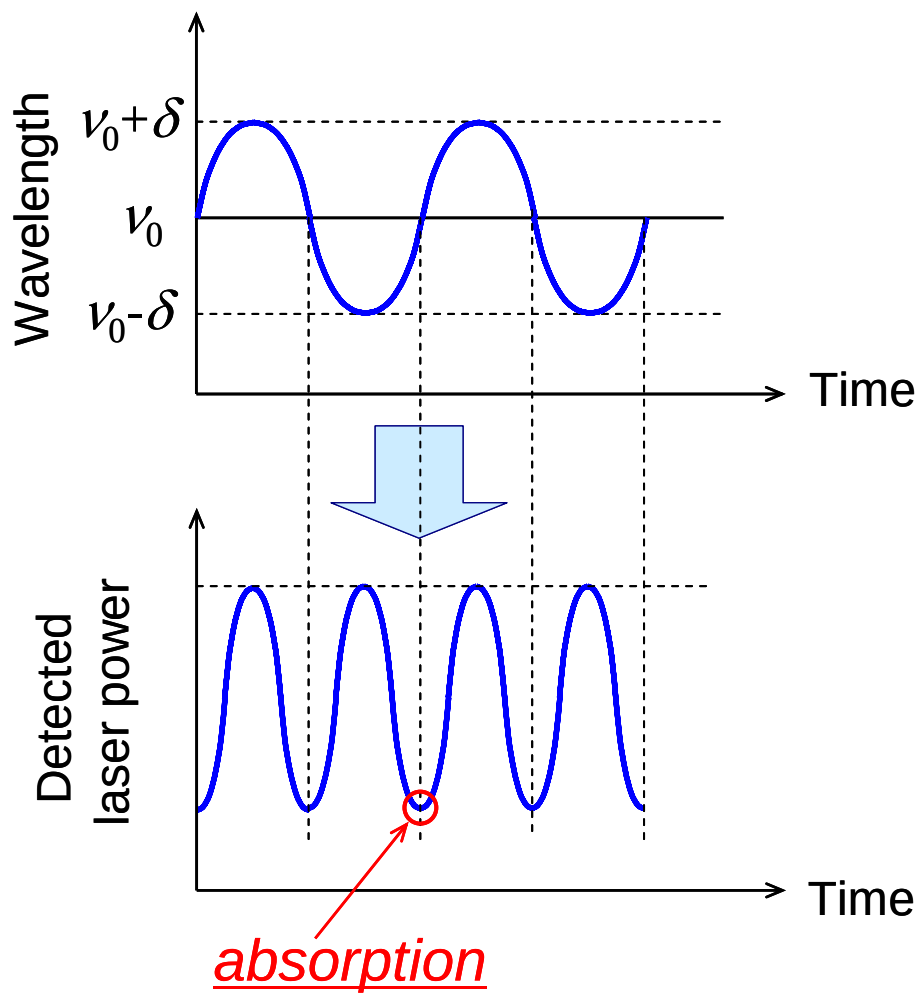


Figure 2-2-4. 2f signal

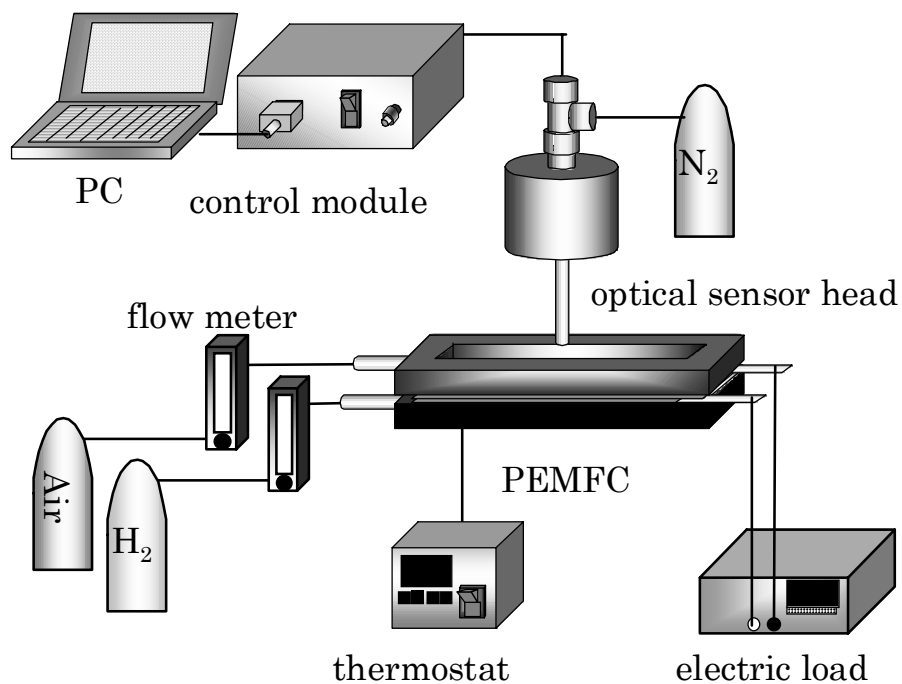


Figure 2-2-5. A schematic of an experimental setup

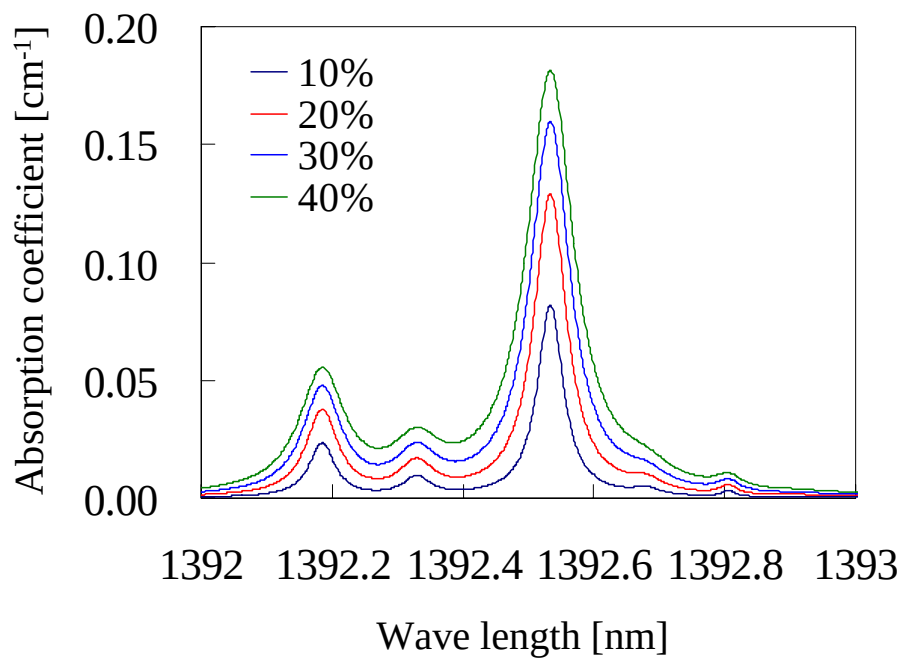


Figure 2-3-1. Variation of absorption coefficient by change of H₂O mole fraction near 1392nm

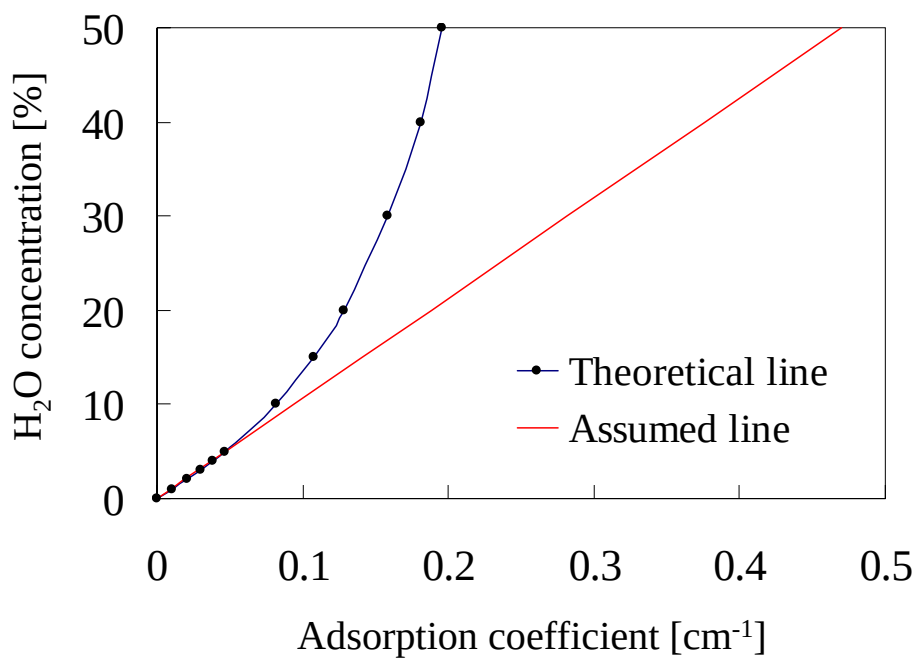


Figure 2-3-2. Comparison between theoretical line based on HITRAN and linear approximation line

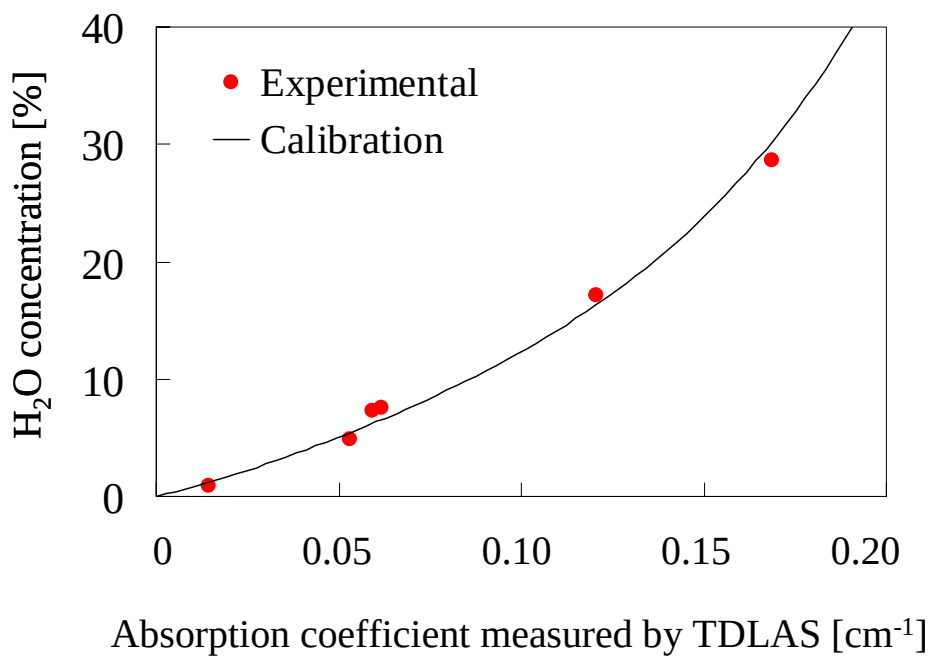


Figure 2-3-3. Comparison between calibration curve for TDLAS measurement and experimental results by TDLAS.

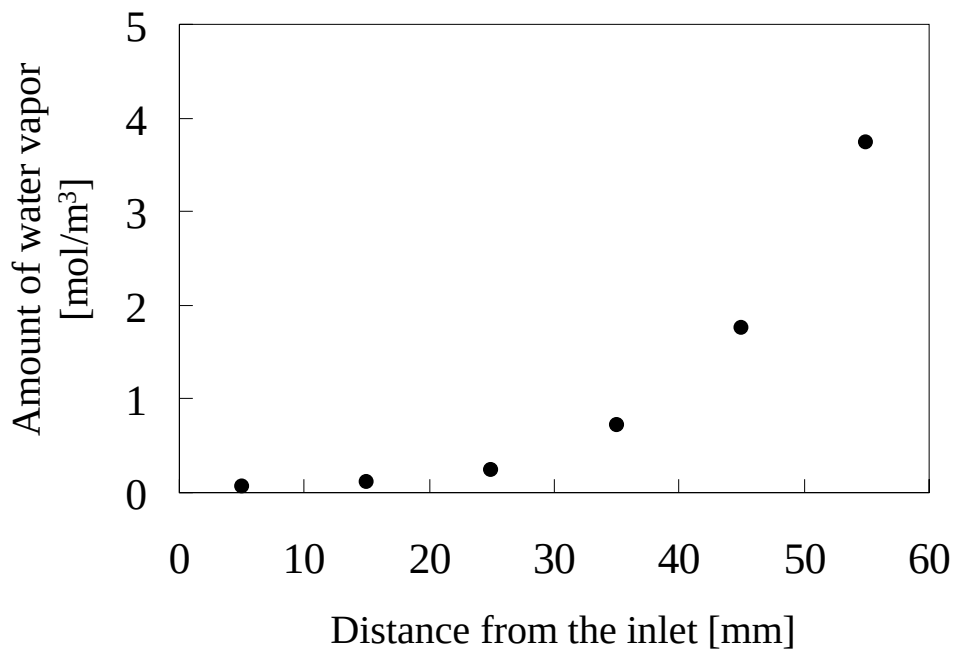


Figure 2-3-4. Variation of amount of water vapor along the cathode channel at the set of $0.05\text{A}/\text{cm}^2$

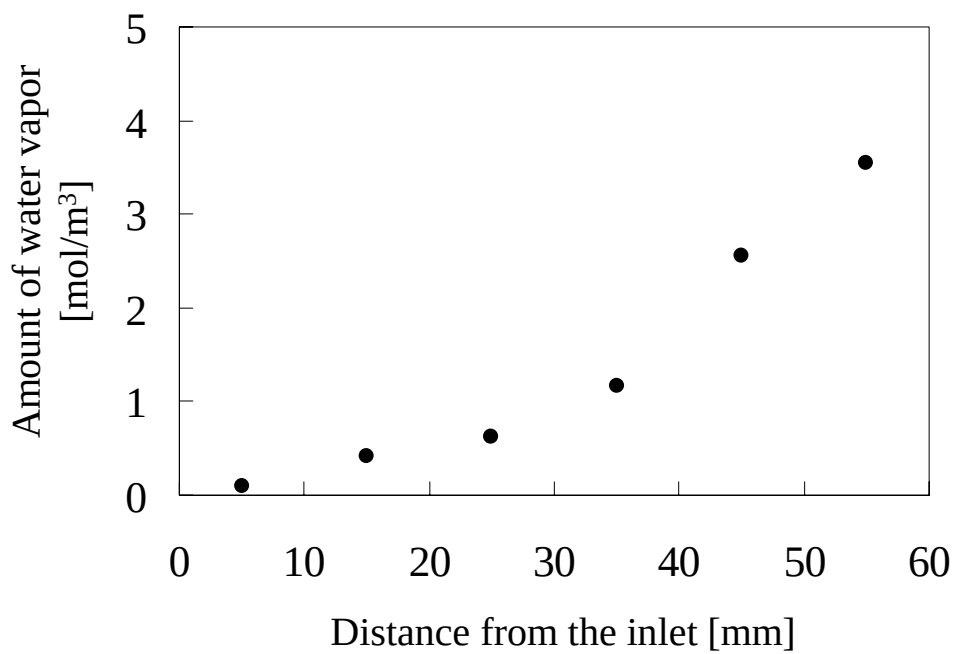


Figure 2-3-5. Variation of amount of water vapor along the anode channel at the set of $0.05\text{A}/\text{cm}^2$

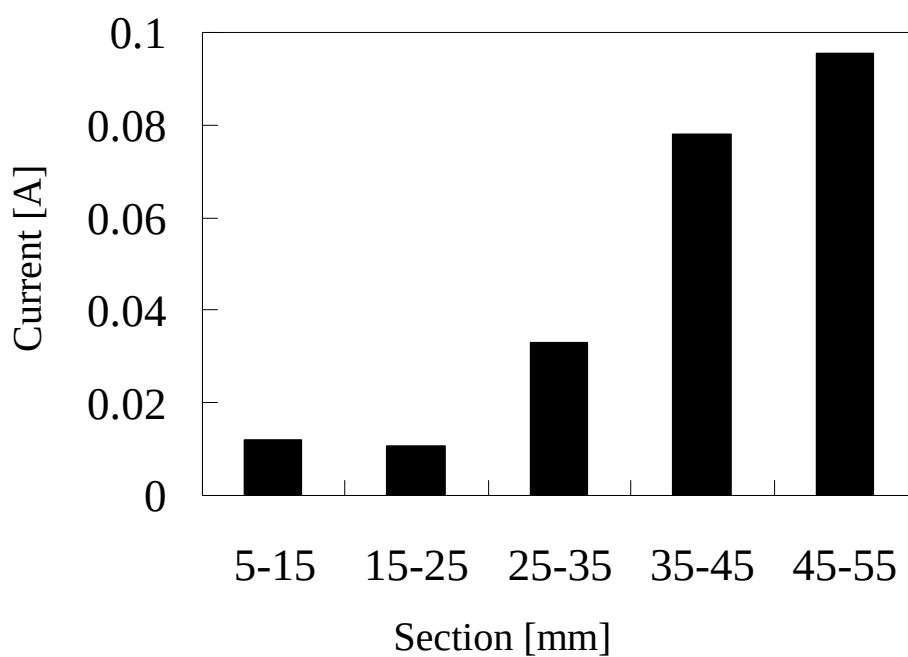


Figure 2-3-6. Current distribution along the channel at a set of $0.05\text{A}/\text{cm}^2$

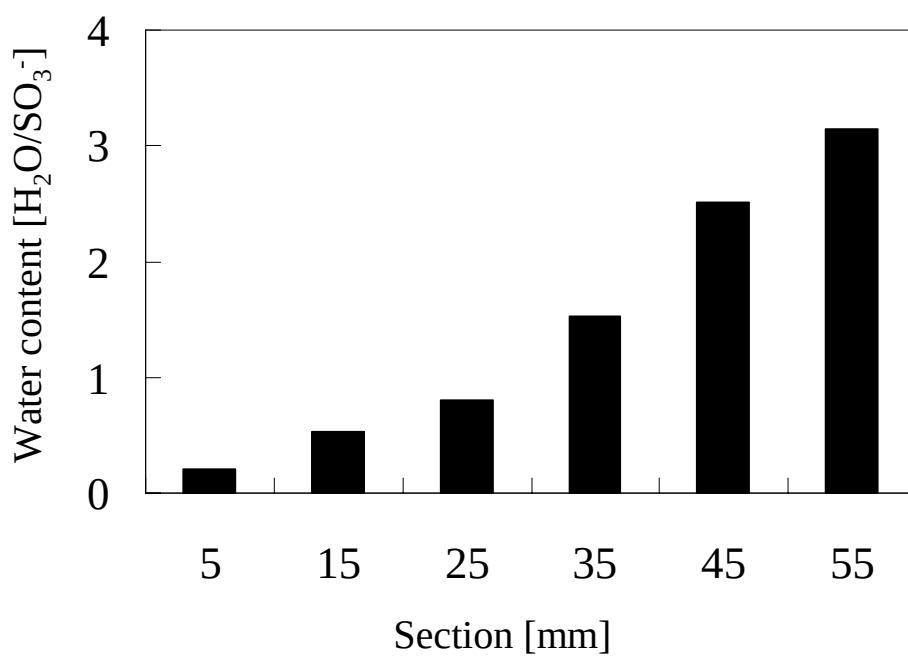


Figure 2-3-7. Distribution of water content in the membrane along the channel at a set of $0.05\text{A}/\text{cm}^2$

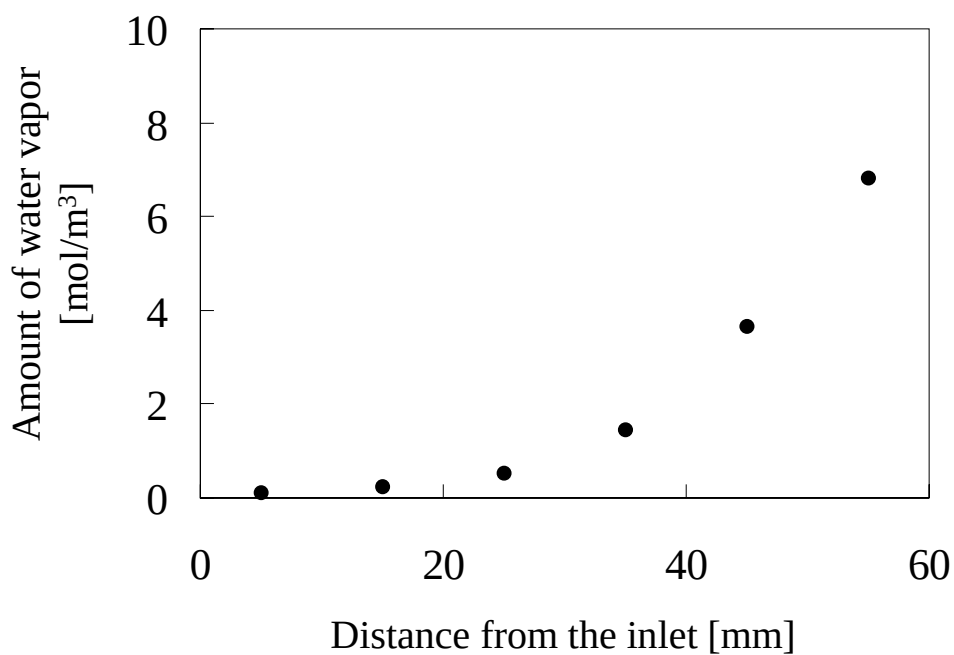


Figure 2-3-8. Variation of amount of water vapor along the cathode channel at the set of $0.10\text{A}/\text{cm}^2$

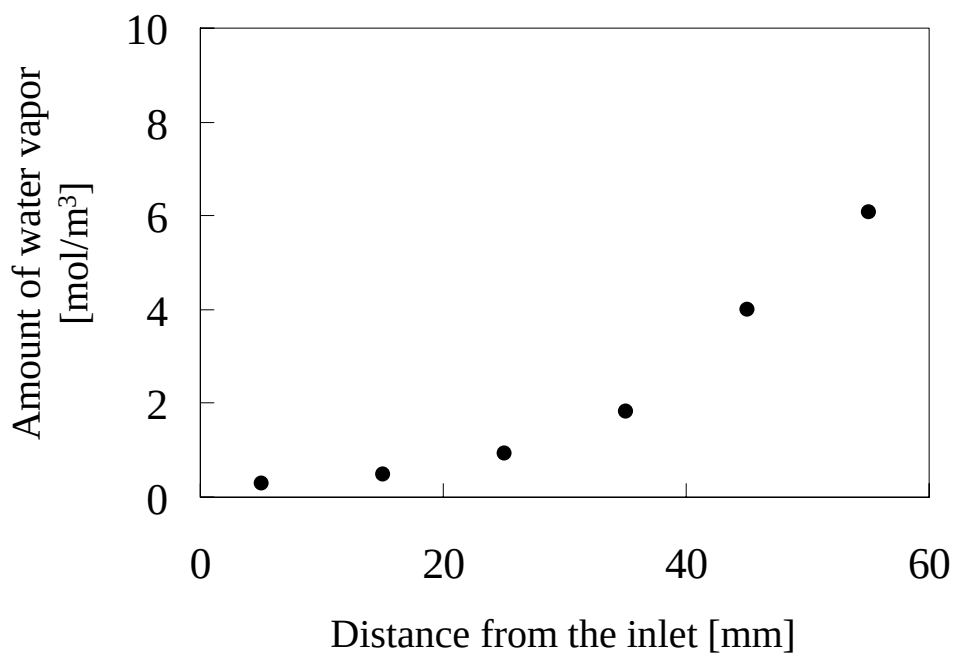


Figure 2-3-9. Variation of amount of water vapor along the anode channel at the set of $0.10\text{A}/\text{cm}^2$

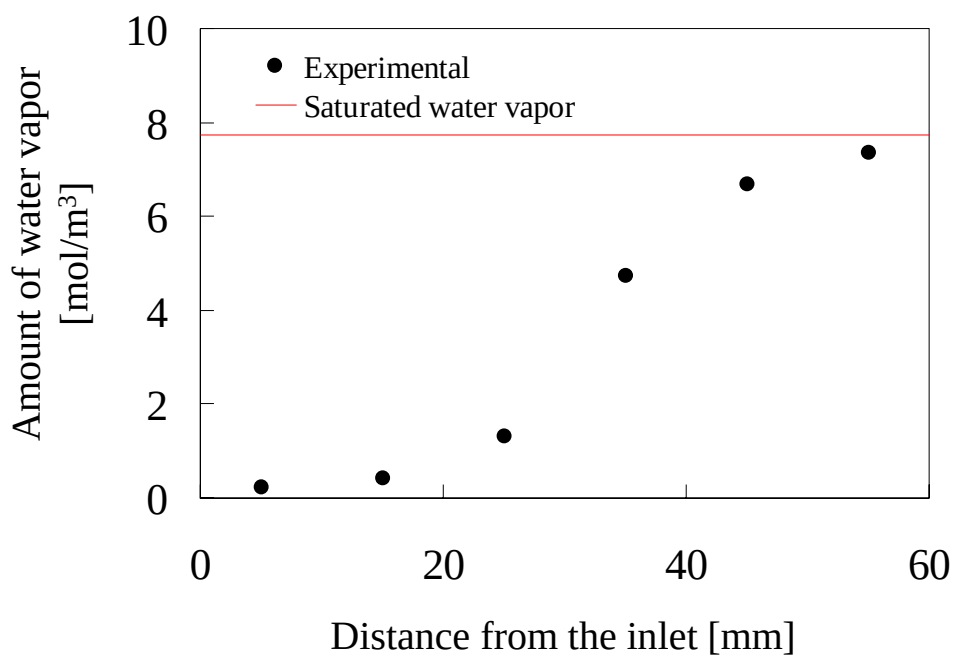


Figure 2-3-10. Variation of amount of water vapor along the cathode channel at the set of $0.15\text{A}/\text{cm}^2$

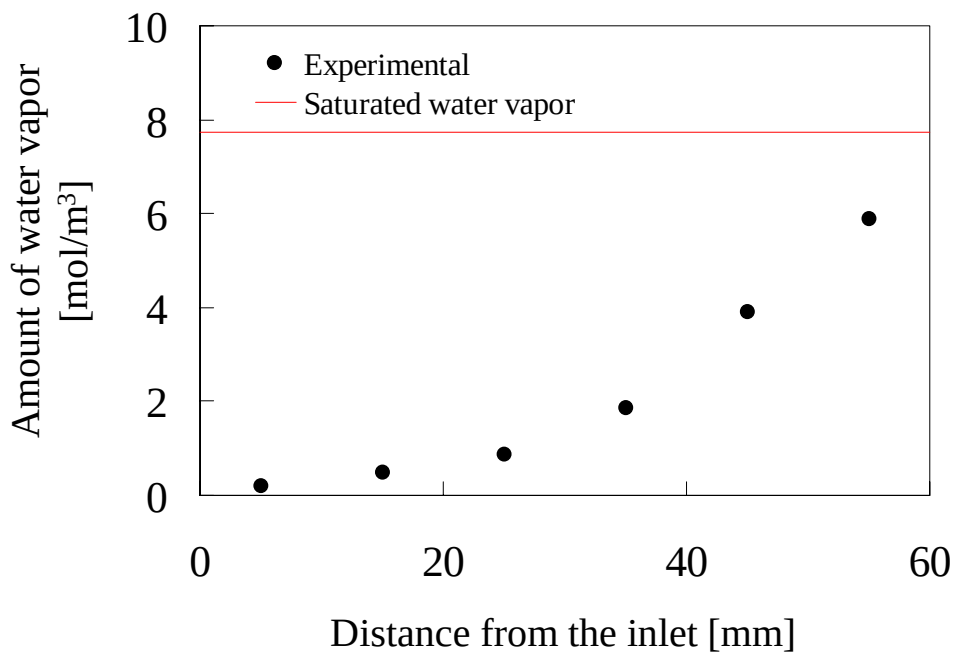


Figure 2-3-11. Variation of amount of water vapor along the anode channel at the set of $0.15\text{A}/\text{cm}^2$

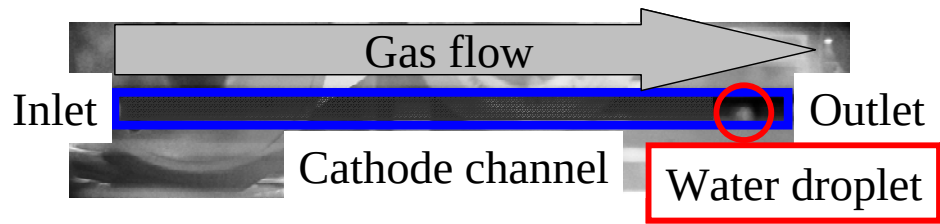


Figure 2-3-12. Generation of liquid water on the gas diffusion layer at the cathode

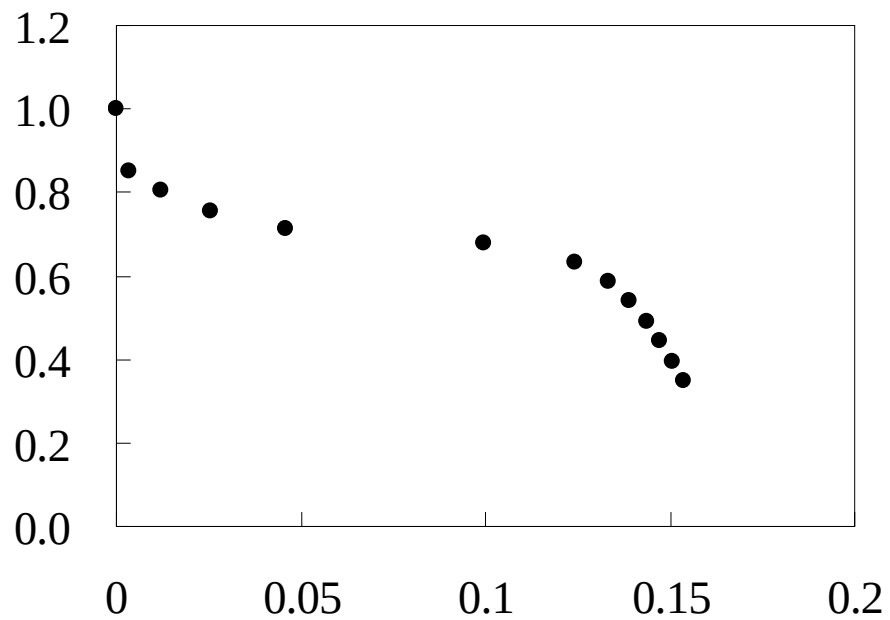


Figure 2-3-13. Polarization Characteristic in this experiment

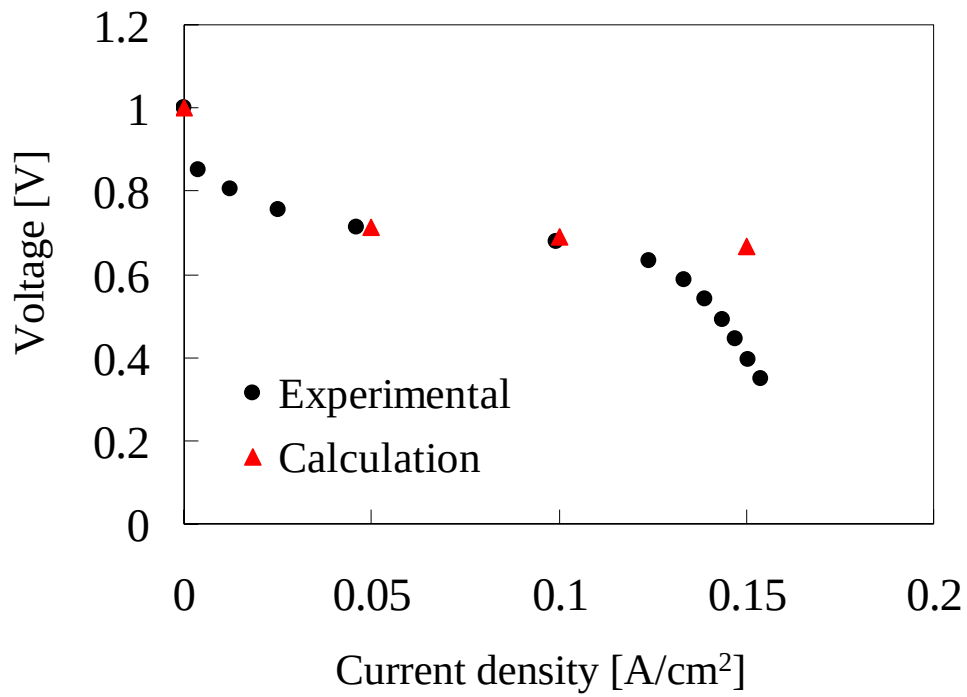


Figure 2-3-14. Comparison of polarization characteristic between experimental and numerical results

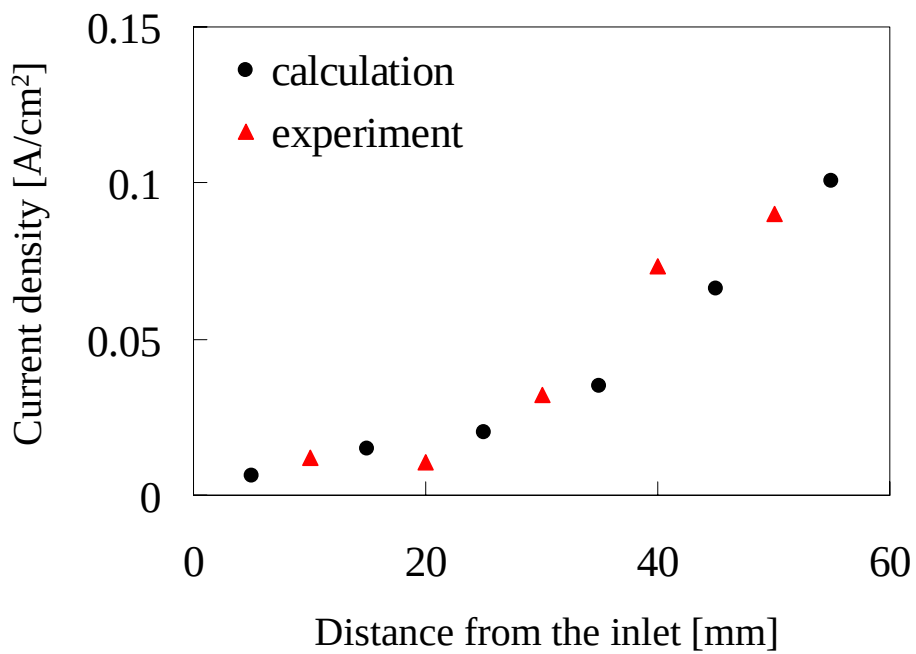


Figure 2-3-15. Distribution of current density along the channel based on calculation and experiment at the set of 0.05 A/cm²

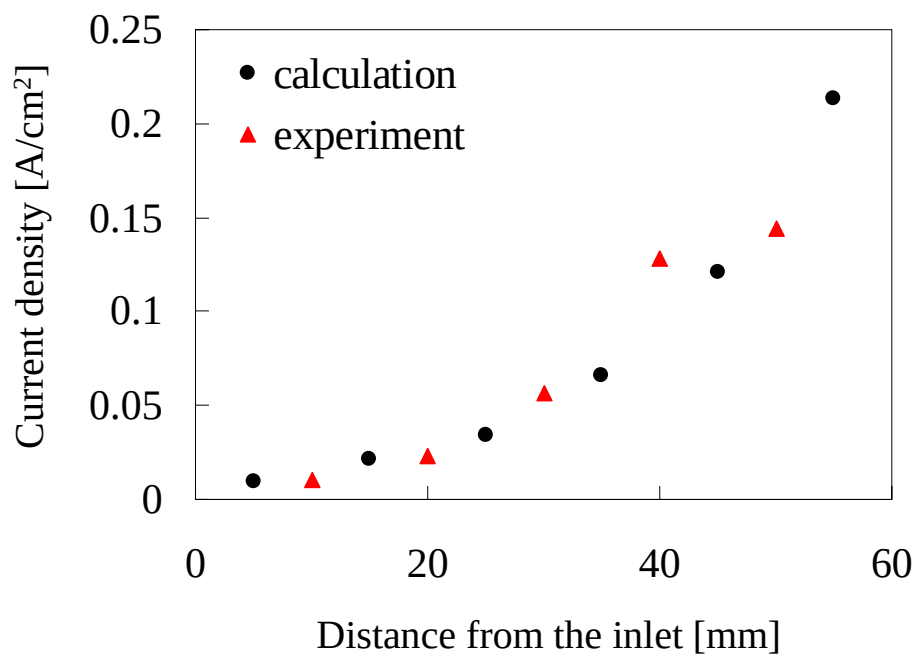


Figure 2-3-16. Distribution of current density along the channel based on calculation and experiment at the set of 0.10A/cm²

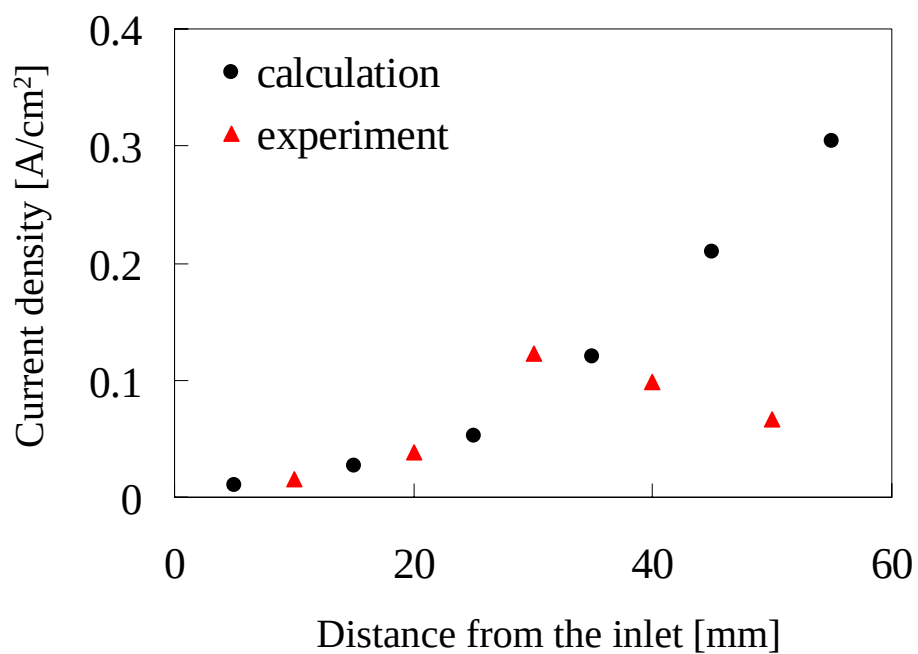


Figure 2-3-17. Distribution of current density along the channel based on calculation and experiment at the set of 0.15A/cm²

参考文献

1. S. Um and C. Y. Wang, *J. Power sources*, **156** (2006) 211-223
2. Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi and H. Zhang, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 6361-6366
3. Q. Dong, M. M. Mench, S. Cleghorn and U. Beuscher, *J. Electrochemical Society*, **152**, 11 (2005) A2114-A2122
4. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, **138**, 8 (1991) 2334-2342
5. M. B. Frish, R. T. Wainner, B. D. Green, J. Stafford-Evans, M. C. Laderer and M. G. Allen, *Proceedings of SPIE*, **5586** (2004) 76-82
6. T. Iseki, H. Tai and K. Kimura, *Meas. Sci. Technol.*, **11** (2000) 594-602
7. J. T. Houghton, *The Physics of Atmospheres*, Cambridge University Press (1977)
8. M. Kruglanski, M. D. Maziere, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **94** (2005) 117-125
9. L. S. Rothman and et al., *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **96** (2005) 139-204
10. F. Barbir, *PEM Fuel Cells – Theory and Practice*
11. T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, **140**, 4 (1993) 1041-1047
12. H. Tamura, 電子とイオンの機能化学シリーズ, **4**
13. A. Z. Weber and J. Newman, *J. Electrochemical Society*, **152**, 4 (2005) A677-A688

第 3 章

PEFC 流路内水蒸気濃度分布の
非接触計測に基づく対向流と微細孔層が
極間水輸送に及ぼす影響の解明

3-1 研究目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の実用化のために、低加湿運転下における発電性能向上へ向けた PEFC 内水分管理が重要な課題の一つとして挙げられている¹⁻³. 特に低加湿運転においては、第 2 章で明らかになったように流路入口から出口にかけて発電生成水の影響によって、流路内水蒸気濃度が大きく変化し、特に流路入口付近における発電量が相対的に小さいことが明らかになっている^{4,5}. 加えて、高加湿運転下に比べて絶対的に水分量が少なく、電解質膜が乾燥しやすくなるため、発電生成水をより多く PEM 内へ取り込む必要がある. そこで本研究では、水素と酸素ガスの流れ方向を逆（対向流）にすることによる流路内水蒸気濃度分布の変化および、カソード側に微細孔層（MPL）を挿入することによる水輸送現象の変化を第 2 章で用いた波長可変型半導体レーザ分光法（TDLAS）に基づく流路内水蒸気濃度分布計測を通して明らかにすることを目的とする.

3-2 実験手法

3-2-1 実験装置

Fig.3-2-1 に実験装置の概略図を示す. 本実験でも、第 2 章と同様の直線単流路燃料電池セル(流路長 50mm、流路幅 3mm、流路深さ 3mm、有効発電面積 3.5cm²)を用い、触媒層付電解質膜（CCM: Catalyst Coated Membrane）は、自作の白金触媒(0.1mg/cm²)と厚さ 50 μm のナフィオン膜(Du Pont 社製)を 120°C、0.16kN/cm² で 30 分間ホットプレスすることで製作した. 供給ガスは水素及び酸素ガスを用い、流量計によって流量を制御した上で、加湿器を通して PEFC 流路へ供給し、電流は電源負荷装置、セル温度は温度調節器によって制御した. また、流路内水蒸気濃度分布計測には第 2 章で用いた TDLAS 装置を用いた.

3-2-2 実験条件

流路内水蒸気濃度分布の計測は、水素・酸素流量 100mL/min, ガス相対湿度 20% (@80°C), 電流密度 0.3A/cm², 0.5, A/cm², セル温度 80 度の発電条件で、流路入口から 0mm から 50mm まで 5mm 毎に水蒸気濃度を計測した. また、ガス拡散層には、アノード側に MPL 無しのものを（SGL Carbon, GDL24BA）、カソード側には MPL 無し（SGL Carbon, GDL24BA）または有り（SGL Carbon, GDL 24BC）のものをを用いた.

3-3 結果と考察

3-3-1 微細孔層が極間水分輸送に及ぼす影響

本項では、低加湿運転下におけるカソードからアノードへの水分輸送の強化を目指すため、Fig. 3-3-1 に示すようにカソード側の触媒層（cCL）とガス拡散層（cGDL）の間に微細孔層（MPL）⁶⁻⁹と呼ばれるガス拡散層に比べ空隙径が小さい部材を挿入することによる極間水輸送現象への影響を明らかにすることを旨とする。

Fig.3-3-2 および Fig.3-3-3 にカソード側に MPL を挿入しない場合と挿入した場合における電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 条件下の両極流路方向水蒸気濃度分布の計測結果を、Fig.3-3-4 および Fig.3-3-5 に電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 条件下における同様の計測結果をそれぞれ示す。両者の結果を比較すると、MPL を挿入しない場合（Fig.3-3-2, Fig.3-3-4）に比べ、カソード側に MPL を挿入した場合（Fig.3-3-3, Fig.3-3-5）の方が両極間の水蒸気濃度差が小さくなっていることが分かる。これは、MPL によってカソードからアノードへの水輸送が促進されていることを示しており、カソード触媒層内における発電生成水がより多く電解質膜（PEM）内を通過しアノード側に輸送されていることが示唆される。その要因として、MPL によってカソード触媒層内水蒸気濃度が増加したことが考えられる。定常状態においては、カソード CL 内における発電生成水の全量がカソードもしくはアノード流路へと排出される。本実験においては MPL の有無によらず電流量が等しいため、発電生成水量も等しく、流路へ排出される水分量は等しくなっているはずである。ここで、GDL に比べて空隙率の小さい MPL 内においては GDL 内に比べて水蒸気の有効拡散係数が小さくなるため¹⁰、仮に、カソード CL 内における水蒸気濃度が MPL の有無によって変化しなかったとすると、MPL の影響でカソード側流路へ拡散によって輸送される水蒸気量が低下する一方でカソード CL からアノード側 GDL にかけての状態は変化しないことになるのでアノード側流路への水蒸気輸送量は変化しないことになる。その場合、全体としてカソード側流路およびアノード側流路へ排出される水蒸気量が低下することになり、発電生成水の一部がカソード CL 内にとどまってしまうことになる。本実験中において、出力電圧がほぼ一定であったことから、そのような現象は起きていないと考えられ、MPL によってカソード CL 内水蒸気濃度が上昇することで、MPL によってカソード側流路へ排水されにくくなった分を補う形で、アノード側流路へ、より多くの水蒸気が輸送されたと考えられる。この点に関するより詳しい考察は第 4 章にゆだねる。次に、流路方向水蒸気濃度分布に着目すると、MPL の有

無によらず流路入口から出口にかけて水蒸気濃度が増加していることが分かる。第 2 章において明らかになっているように、流路入口から出口にかけた水蒸気濃度の増加は、流路方向膜含水量分布に影響を与え、流路方向発電分布を生じさせる要因となる。また、電流密度による違いを見ると、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 条件下のほうが電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 条件下に比べ両極間の水蒸気濃度差が大きいことが分かるが、これは、電流密度の増加に伴ってアノード側からカソード側への電気浸透による水輸送量が増加したためと考えられる。

以上の結果から、カソード側のガス拡散層と触媒層の間に微細孔層（MPL）を挿入することにより、カソード側からアノード側への水輸送が促進されることが明らかになり、発電生成水がより多く電解質膜内へ取り込まれ含水量の増加につながる可能性が示唆された。MPL の水分輸送への影響については、Karan ら⁹が、あまり影響を及ぼさないという実験結果を示しているが、これは、Karan らの実験条件が高加湿条件下であり、流路内水蒸気濃度が飽和水蒸気量に近く、MPL の挿入による触媒層内の水蒸気濃度増加の効果が得られなかったためと考えられ、我々の実験結果は、低加湿運転下においては MPL が水分輸送へ影響を与えることを示している。また、第 2 章において課題として挙げられた高電流密度化した際の電気浸透によるアノードからカソードへの水輸送の増加の観点から考えると、MPL によってカソードからアノードへの水輸送が強化されることから、電気浸透の影響を相対的に弱めることが可能であり、MPL は有用であると考えられる。その一方で、流路入口から出口にかけての水蒸気濃度の増加については MPL の有無により大きな違いはなく、MPL の挿入によっても流路入口から出口にかけての膜含水量の変化は生じている可能性が示された。

3-3-2 並行流と対交流の比較

3-3-1 より、カソード側 MPL が水分輸送に与える効果としてカソードからアノードへの水輸送が促進されることが明らかになった一方で、流路入口から出口にかけての水蒸気濃度の増加については、MPL を挿入しても生じることが分かった。流路方向の水蒸気濃度変化は流路方向に発電分布を生じさせるため、出来るだけ水蒸気濃度を高い状態で、かつ、その分布を流路方向に平坦化することが望ましい。そこで本項では、Fig.3-3-6 のように水素および酸素ガスを同じ方向に流す並向流（co-flow mode）と、Fig.3-3-7 のように逆方向に流す対向流（counter-flow mode）における水蒸気濃度分布計測をそれぞれ行い、対向流の効果¹¹⁻¹³について検討する。

Fig.3-3-8 および Fig.3-3-9 に電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ および $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ における対向流条件下の流路内水蒸気濃度分布の計測結果を示す．この結果は図の左側がカソード側流路入口，右側がアノード側流路入口となっている．まず，両極側流路入口から 15mm 程度の区間の水蒸気濃度に着目すると，並向流条件下 (Fig.3-3-2, Fig.3-3-4) における同じ区間に比べ，水蒸気濃度の増加量が大きくなっていることが分かる．これは，対極側流路内の水蒸気濃度が高いことが要因である．たとえばカソード側流路入口付近（図左側）に着目すると並向流条件下に比べ，対極側すなわちアノード側流路の水蒸気濃度が高くなっている．その結果，カソード CL 内における発電生成水が濃度差に起因する拡散現象によってアノード側へ輸送される量が減り，その結果としてカソード側流路へ輸送される量が増えたと考えられる．アノード側流路入口付近（図右側）についても同様の理由でアノード側流路へ輸送される量が増えたと考えられる．実際に，水蒸気濃度計測結果から，各区間における水輸送係数 α を計算し，各電流密度において並向流と対向流で比較した結果を Fig.3-3-10 および Fig.3-3-11 に示す．水輸送係数 α は Eq.3-1 に示すように，PEM 中をアノードからカソードへ移動するプロトン 1mol あたりアノードからカソードへ輸送される水のモル数で表される．

$$\alpha = N_{\text{H}_2\text{O}} / N_{\text{H}^+} \quad [3-1]$$

$N_{\text{H}_2\text{O}}$: PEM 中のカソード方向への正味水流束 [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]

N_{H^+} : PEM 中のカソード方向へのプロトン流束 [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]

ここで水輸送係数が正の値の場合は PEM 内をアノード側からカソード側へ，負の値の場合には PEM 内をカソード側からアノード側へ水が輸送されていることを示し，その絶対値が大きいほどプロトン流束，すなわち発電生成水を基準として，多くの水が輸送されていることを示している．また，並向流条件における結果は図左側が流路入口，対向流条件における結果は図左側がカソード側流路入口，図右側がアノード側流路入口を示している．これより，たしかに対向流にすることで，カソード側流路入口付近においてはカソード側流路方向への水輸送が，アノード側流路入口付近においてはアノード側流路方向への水輸送が促進されていることが分かる．Buchi と Srinivasan は¹²，対向流にすることで，このような現象が生じることが期待できることを報告しているが，実験的に明らかにしておらず，本実験結果は，対向流によるこのような効果が実際に起きていることを実験的に明らかにしたといえる．加えて，この結果は，対向流にすることで流路入口付近の水蒸気濃度の向上が図れ，膜含水量も向上することが期待されることから，実際に計測された水蒸気濃度を PEM/CL 界面における水蒸気濃度と仮定した際の膜含水量分布を算出し，各電流密度 ($0.3\text{A}/\text{cm}^2$ ，

0.5A/cm²) 下において並向流と対向流で比較したものを Fig.3-3-12, Fig.3-3-13 に示す．並向流の結果は図左側が流路入口，対向流の結果は図左側がカソード側流路入口，図右側がアノード側流路入口となっている．この結果から，並向流の場合は入口から出口にかけて含水量が増加していくのに対し，対向流の場合は，流路中流付近をピークに両極側流路入口にかけて減少していく分布になっており，対向流にすることで流路入口付近の含水量が向上していることがみられる．そして，含水量分布の流路方向変化量を比べると，並向流に比べ対向流の方が含水量の変化量が小さく，含水量分布の平坦化が図れていることが分かる．Ge と Yi は¹¹，数値解析により対向流にすることにより，流路入口付近の発電性能が向上することを明らかにしており，その要因が流路入口付近における流路内水蒸気濃度が増加し，膜含水量が増加したためと報告している．我々の実験結果は彼らの数値解析の結果を支持するものといえる．

以上の結果から，対向流にすることで，流路入口付近における水蒸気濃度の増加を図ることが可能であり，その結果として，並向流に比べて膜含水量の流路方向分布が平坦化していることが示唆された．

3-3-3 微細孔層と対向流を組み合わせた効果

3-3-1 において，カソード側に挿入した微細孔層 (MPL) によってカソード側からアノード側への水分輸送が促進されること，また 3-3-2 において，対向流によって流路入口付近における水蒸気濃度の増加すなわち膜含水量の向上が図れることが明らかになった．そこで本項では微細孔層と対向流を組み合わせたときに水分輸送に与える影響について明らかにする．

Fig.3-3-14, および Fig.3-3-15 に，カソード側に微細孔層を挿入し，対向流とした場合の電流密度 0.3A/cm² および 0.5A/cm² における両極側流路内水蒸気濃度分布の計測結果を示す．まず，両極側流路入口から 15mm 程度の区間の水蒸気濃度に着目すると，3-3-2 で述べた MPL を挿入しない条件と同じように，並向流条件下 (Fig.3-3-3, Fig.3-3-5) における同じ区間に比べ，水蒸気濃度の増加量が大きくなっていることが分かる．また，両極側流路出口付近の水蒸気濃度に着目すると，いずれの電流密度条件下においてもカソード側流路出口付近の水蒸気濃度に比べアノード側流路出口付近の水蒸気濃度が高いことが分かる．MPL 有り・並向流の条件下 (Fig.3-3-3, Fig.3-3-5) においてはカソード側流路出口付近の水蒸気濃度がアノード側流路出口付近の水蒸気濃度より高いことから，対向流によってカソードからアノードへの水分輸送が強化されたといえる．し

かし、MPL 無し・並行流と MPL 無し・対向流における両極流路出口付近の水蒸気濃度を比べると大きな差は無いことから、MPL と対向流を組み合わせた場合に対向流によってカソード側からアノード側への水分輸送が促進されているといえる。これは、3-3-1 で明らかになった MPL によるカソード側からアノード側への水分輸送の促進作用が要因であると考えられる。3-3-2 で明らかになっているように、対向流にすることで、カソード側流路入口付近においてはカソード側流路への水分排出が、アノード側流路入口付近においてはアノード側流路への水分排出が並行流に比べそれぞれ促進される。この現象は同時に、カソード側流路入口付近においてはアノード側流路への水分排出量が、アノード側流路入口付近においてはカソード側流路への水分排出量がそれぞれ減少することを意味している。そして、それぞれの流路への水分排出量増加分と減少分が釣り合った結果、MPL が無い場合には並行流と対向流で流路出口付近の水蒸気濃度に大差が無かったと考えられる。次に MPL をカソード側に挿入した場合を考えると、対向流にすることで、カソード側流路入口付近においてカソード側流路への水分排出が促進されるが、カソード側に MPL あることで、この促進が抑制される。一方、アノード側流路入口付近においてはアノード側流路への水分排出が促進されるが、カソード側 MPL によってこの促進作用がさらに強化される。つまり、MPL によって対向流の効果のうちカソード側流路入口付近におけるカソード側流路への水分排出促進作用が抑制され、アノード側流路入口付近におけるアノード側流路への水分排出促進作用が強化された結果、対向流条件下においてアノード側流路出口付近の水蒸気濃度が上昇したと考えられる。そこでまず、MPL を挿入した場合の並行流および対向流における水輸送係数の流路方向分布を実験結果に基づいて算出したものを Fig.3-3-16 および Fig.3-3-17 に示す。並行流の結果は図左側が流路入口、対向流の結果は図左側がカソード側流路入口、図右側がアノード側流路入口である。これらの結果と、MPL を挿入しない場合の Fig.3-3-10 および Fig.3-3-11 とを比較すると、MPL を挿入しない場合は対向流にすることで中流付近（カソード側流路入口から 20~30mm）を境に、カソード側流路入口側（図左側）でカソード側流路方向への水輸送が、アノード側流路入口側（図右側）でアノード側流路方向への水輸送が促進されているのに対し、MPL を挿入した場合には、対向流にすることで、中流よりもカソード側流路入口側（カソード側流路入口から 10~20mm）を境にカソード側流路入口側（図左側）でカソード側流路方向への水輸送が、アノード側流路入口側（図右側）でアノード側流路方向への水輸送がそれぞれ促進されており、アノード側流路方向への水輸送が促進されている区間が長くなっていることが分かり、これが MPL によって対向流条件下においてアノード側流路内の水蒸気濃度が高くなった要因であると考えられる。

以上の結果から、MPL を挿入した上で対向流とすることで、MPL 無しで対向流とした場合と同様に、流路入口付近における水蒸気濃度の向上が図れ、流路方向の含水量分布が平坦化し発電分布も均一化できる可能性が示唆された。また、MPL の挿入によって対向流の効果のうちカソード側からアノード側への水輸送促進作用がさらに強化される一方、アノード側からカソード側への水輸送の促進作用が抑制される結果、セル全体として MPL を挿入し並向流とした場合に比べてカソード側からアノード側への水輸送がさらに促進されることが明らかになった。このことから、対向流によって、MPL のカソード側からアノード側への水輸送促進作用がさらに強化されるため、高電流密度運転下における電気浸透による水輸送の影響を相対的にさらに弱めることができると考えられ、低加湿運転下における水輸送の制御へ向けて、対向流と微細孔層を組み合わせることが有用であることが示された。

3-4 結論

波長可変型半導体レーザ吸収分光法（TDLAS）を用いた流路内水蒸気濃度分布計測を通して、低加湿運転下において対向流の採用とカソード側への微細孔層（MPL）の挿入が極間水輸送現象に与える影響について以下の知見を得た。

1. カソード側に微細孔層（MPL）を挿入することで、カソードからアノードへの水輸送が促進されることが明らかになった。
2. 対向流にすることで、流路入口付近における水蒸気濃度の上昇が図れることが明らかにされたとともに、その結果として流路方向膜含水量分布が平坦化できる可能性が示された。
3. カソード側に微細孔層（MPL）挿入した上で対向流にすることで、対向流の効果である、アノード側流路入口付近におけるアノード側流路方向への水輸送の促進作用が強化、カソード側流路入口付近におけるカソード側流路方向への水輸送の促進作用が抑制される結果、セル全体としてカソード側からアノード側への水輸送がさらに促進されることが明らかになった。

以上の結果から、MPL はカソード側からアノード側への水輸送を促進することができるため、発電生成水の膜への取り込みが促進され、膜含水の向上が図れることが期待されるとともに、高電流密度運転時における電気浸透によるアノード側からカソード側への水輸送の影響を相対的に弱め、アノード側のドライアウトを抑制することが可能であり、さらに対向流にすることで、その効果をさらに強化できるとともに、流路入口付近における膜含水量の向上を図れる可能性が示された。

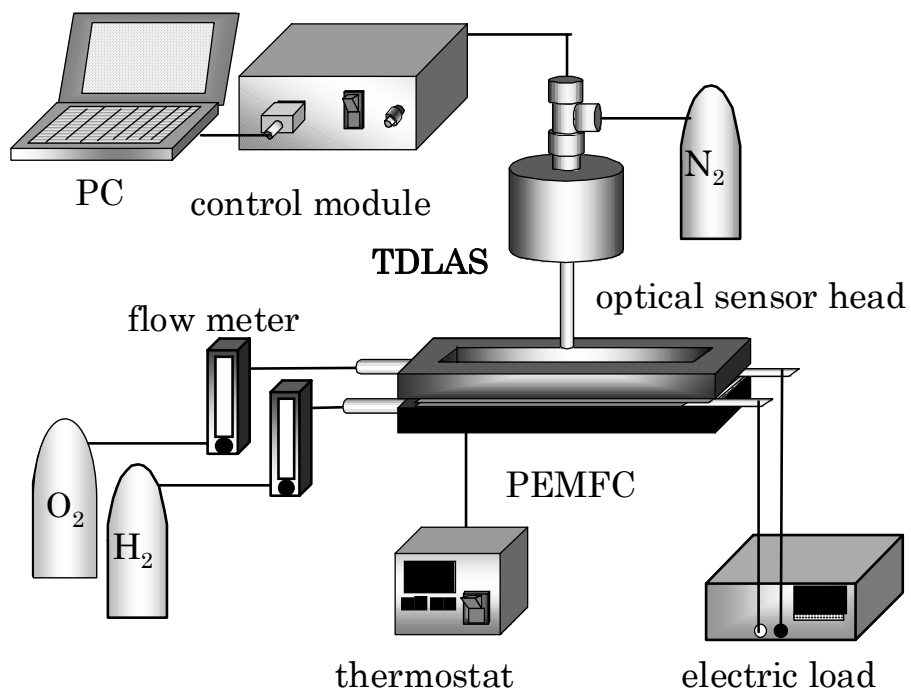


Figure 3-2-1. A schematic diagram of the experimental setup

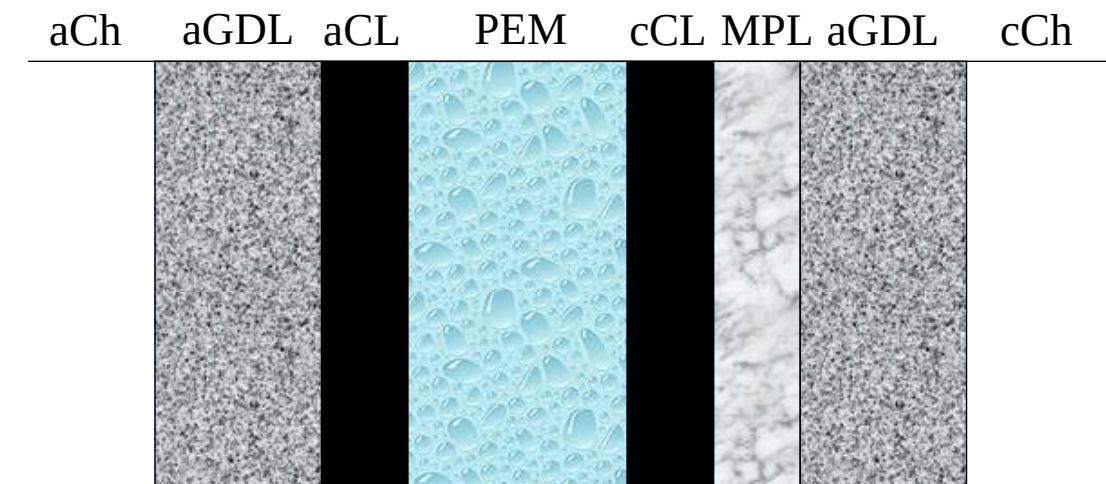


Figure 3-3-1. Configuration of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) with MPL

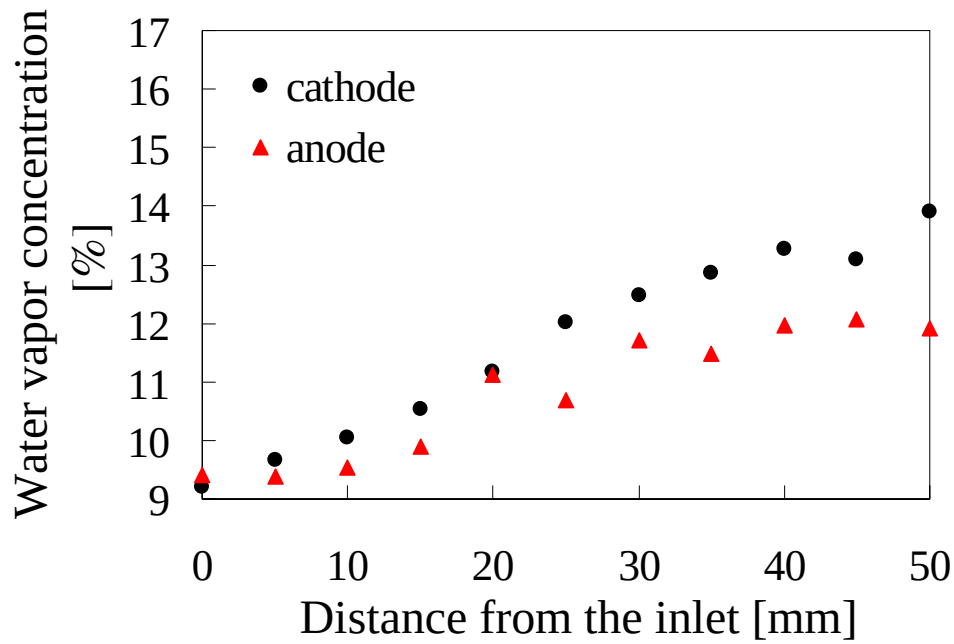


Figure 3-3-2. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC without the MPL under co flow mode at a set of 0.3 A/cm^2

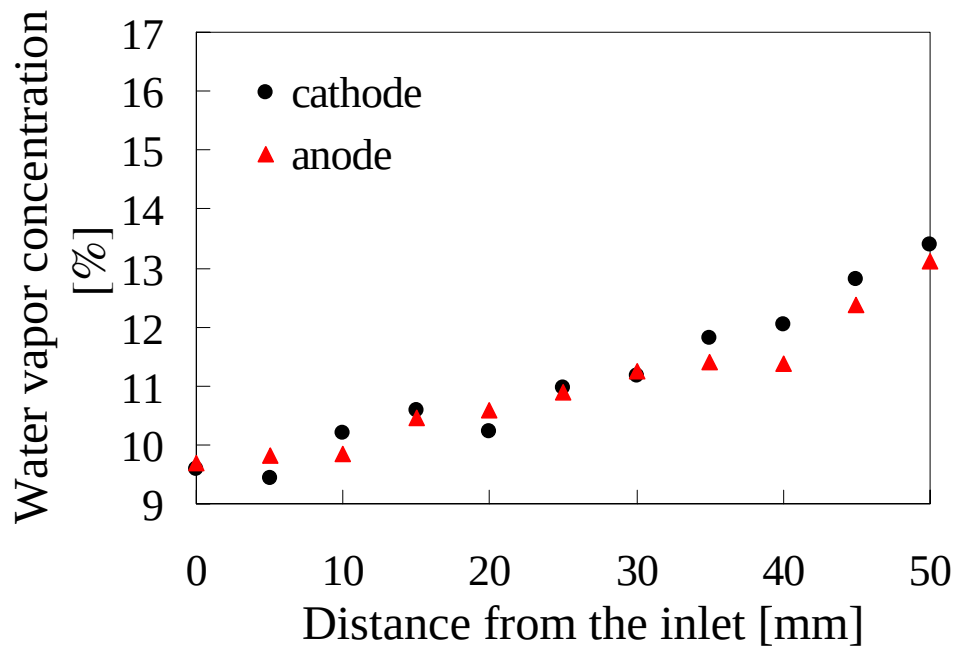


Figure 3-3-3. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC with the MPL under co flow mode at a set of 0.3 A/cm^2

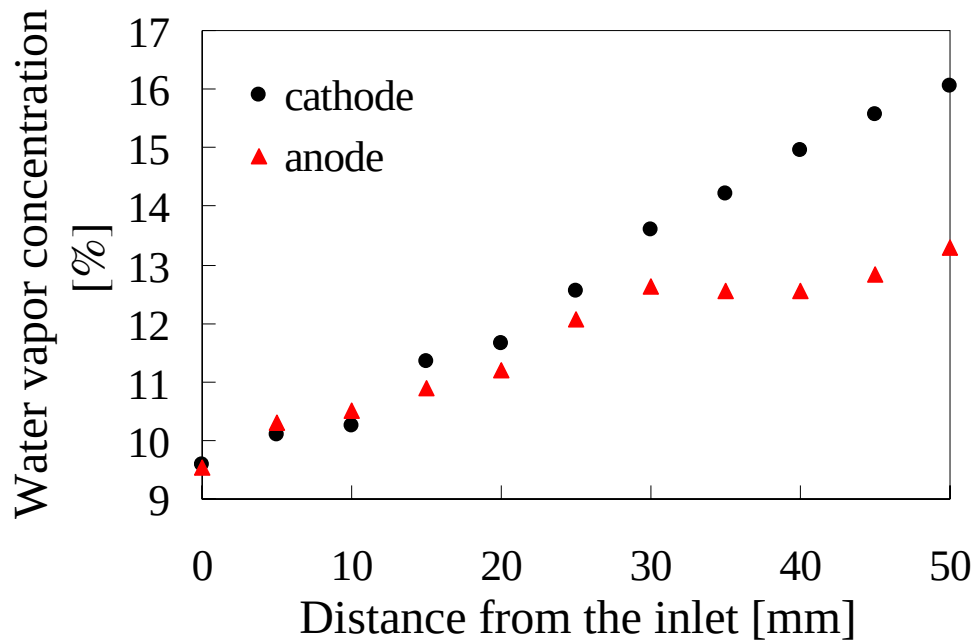


Figure 3-3-4. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC without the MPL under co flow mode at a set of $0.5\text{A}/\text{cm}^2$

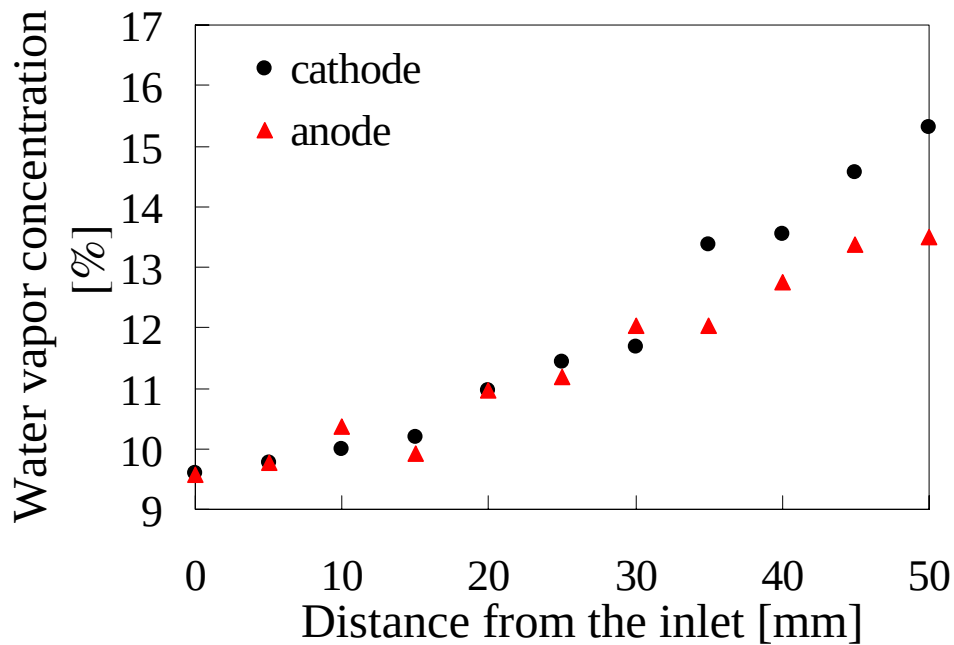


Figure 3-3-5. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC with the MPL under co flow mode at a set of $0.5\text{A}/\text{cm}^2$

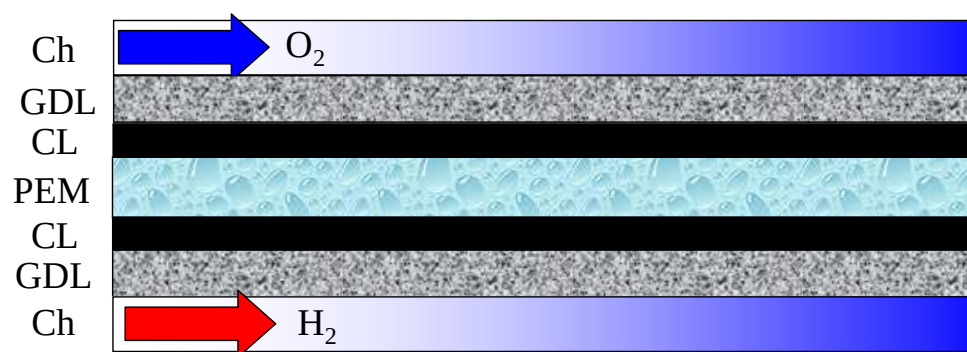


Figure 3-3-6. Co flow mode

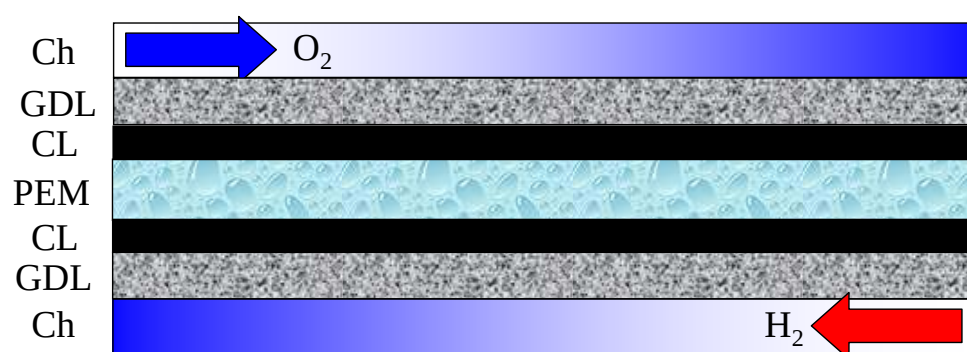


Figure 3-3-7. Counter flow mode

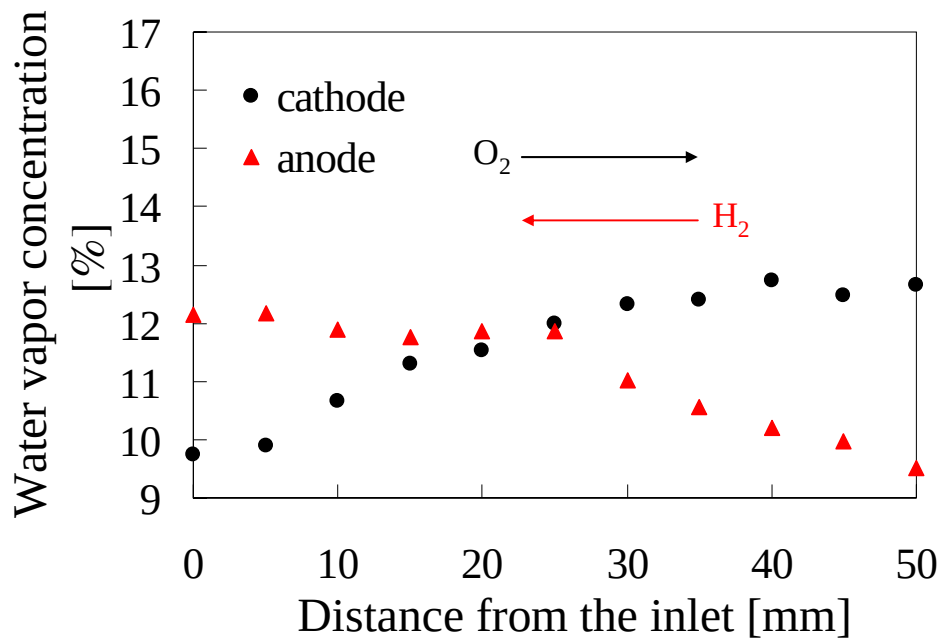


Figure 3-3-8. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC without the MPL under counter flow mode at a set of 0.3 A/cm²

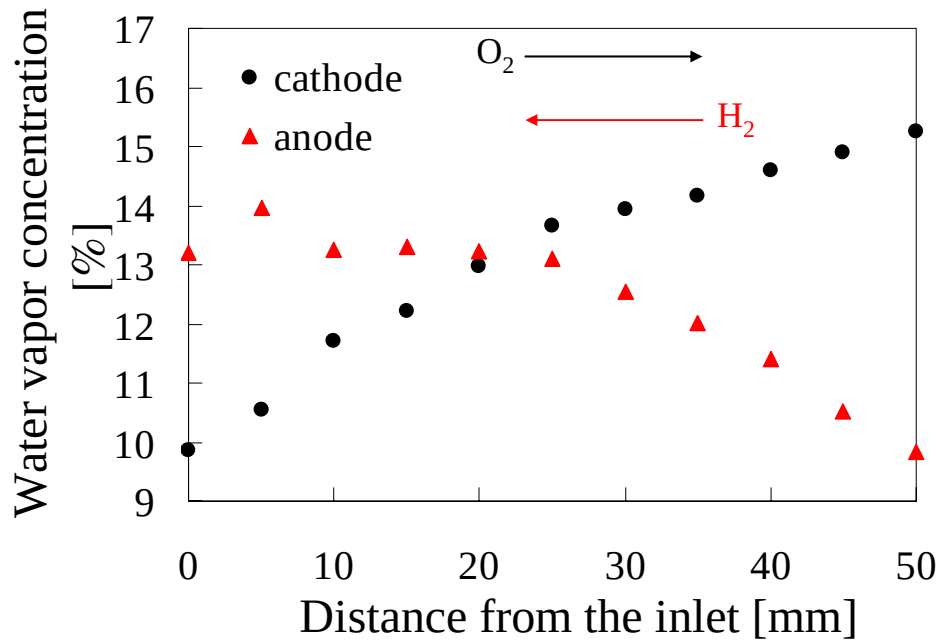


Figure 3-3-9. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC without the MPL under counter flow mode at a set of 0.5 A/cm²

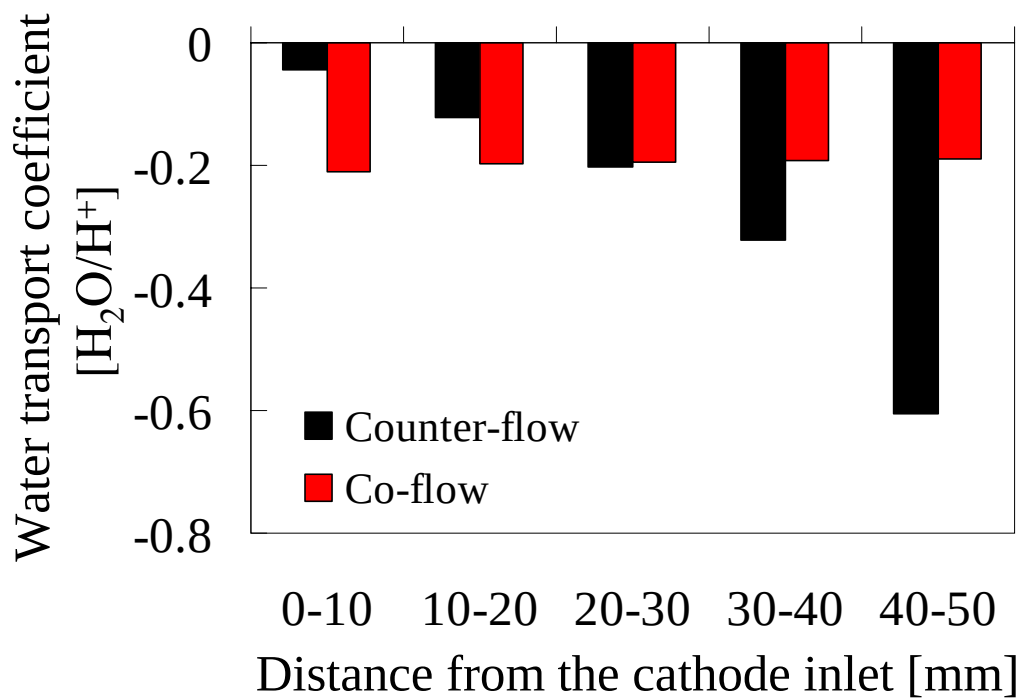


Figure 3-3-10. Distribution of water transport coefficient along the channel in the case of counter-flow and co-flow mode at the set of 0.3A/cm²

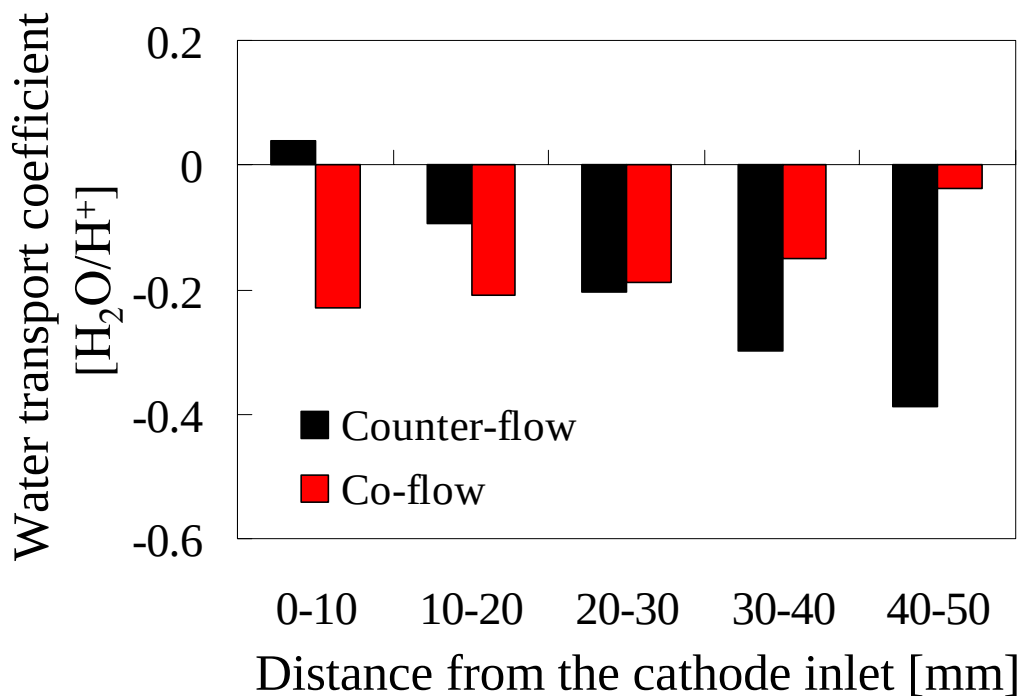


Figure 3-3-11. Distribution of water transport coefficient along the channel in the case of counter-flow and co-flow mode at the set of 0.5A/cm²

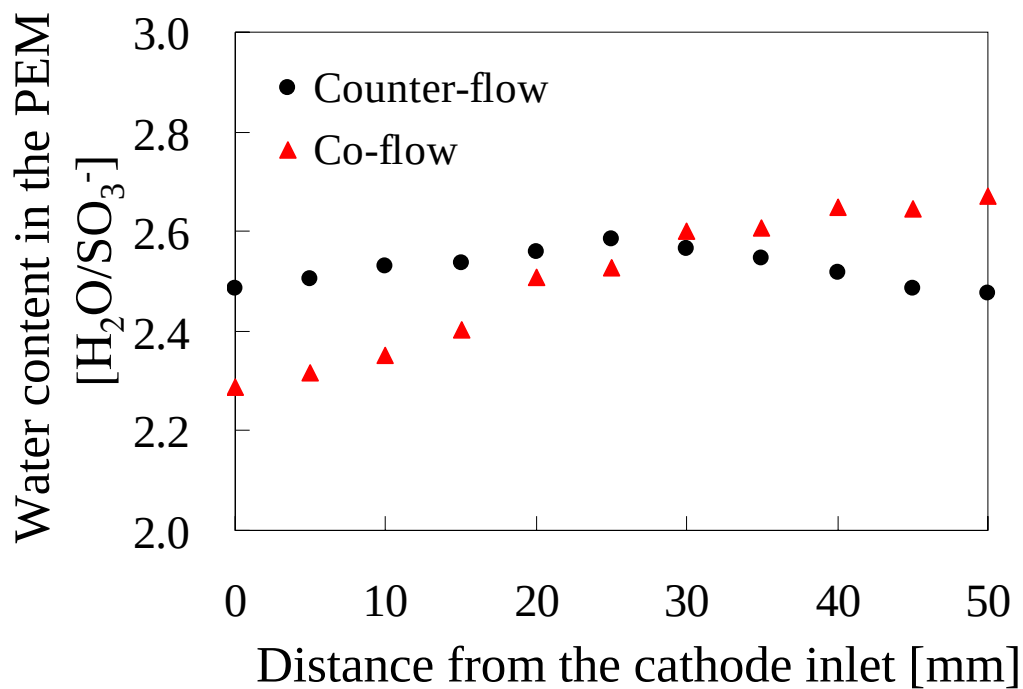


Figure 3-3-12. Distribution of water content in the PEM along the channel in the case of counter-flow and co-flow mode at the set of 0.3A/cm²

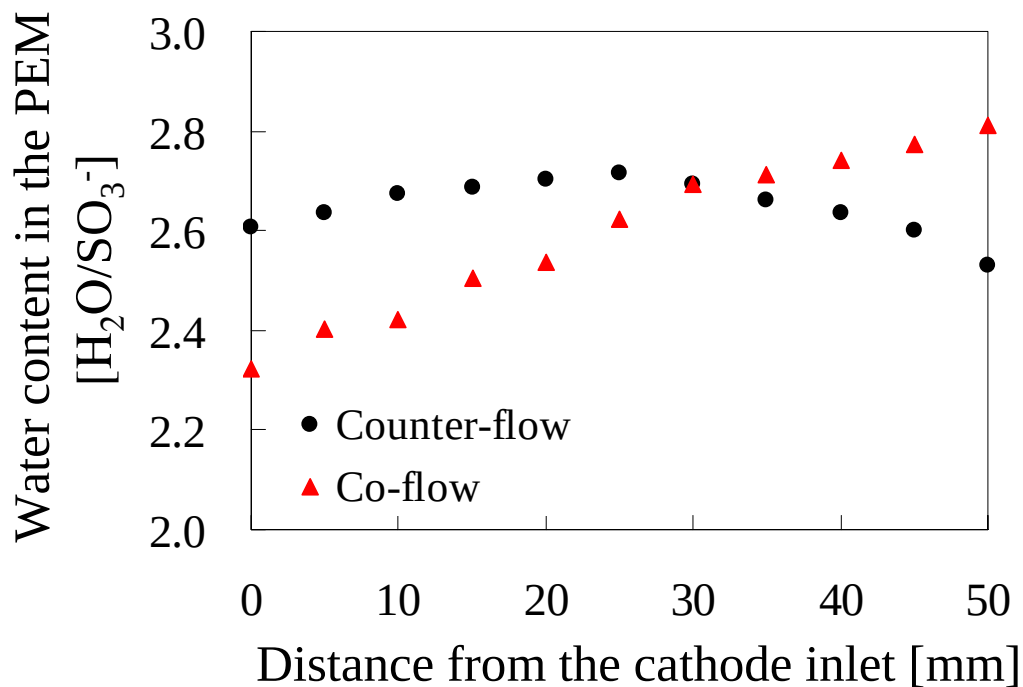


Figure 3-3-13. Distribution of water content in the PEM along the channel in the case of counter-flow and co-flow mode at the set of 0.5A/cm²

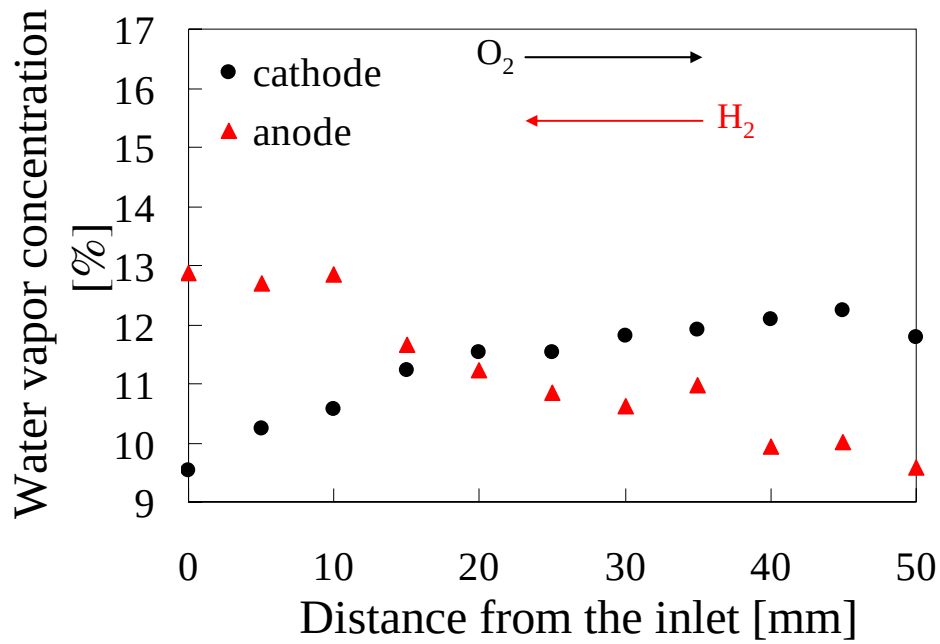


Figure 3-3-14. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC with the MPL under counter flow mode at a set of 0.3 A/cm²

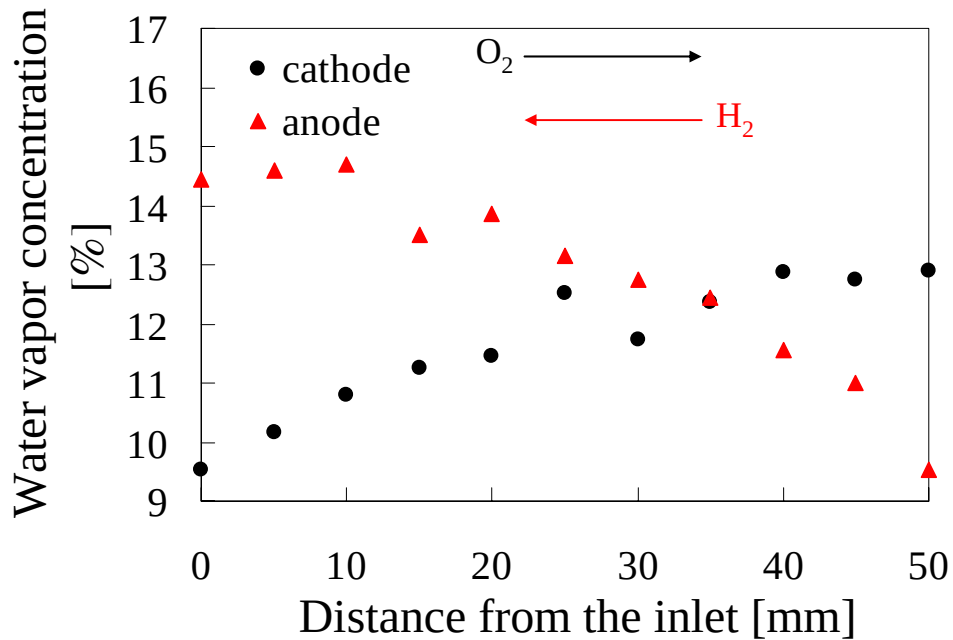


Figure 3-3-15. Variation of water vapor concentration in the cathode and the anode channel of the PEMFC with the MPL under counter flow mode at a set of 0.5 A/cm²

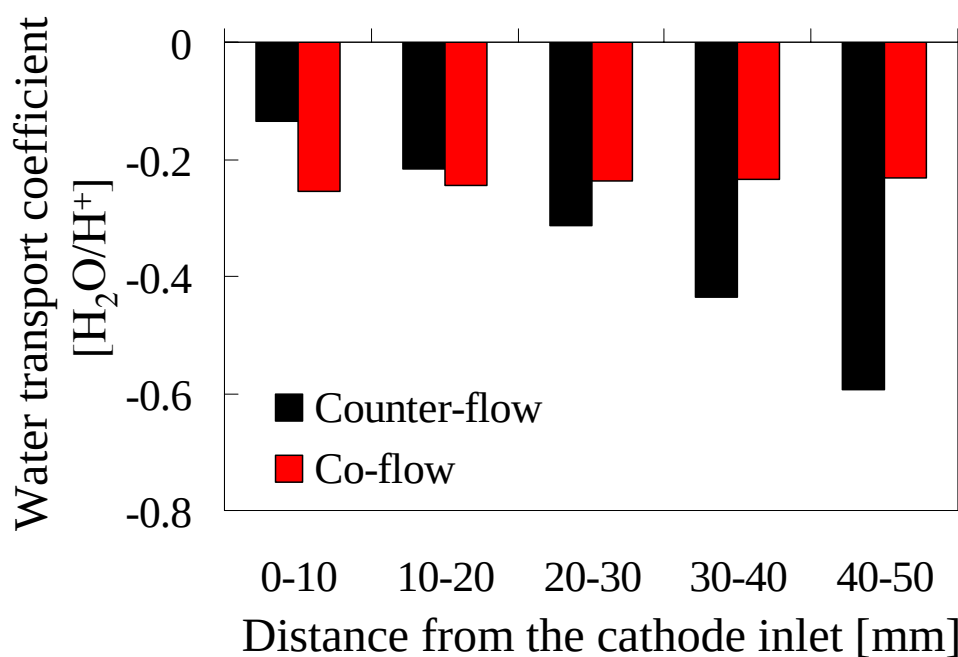


Figure 3-3-16. Distribution of water transport coefficient along the channel in the case of counter-flow and co-flow mode with MPL at the set of 0.3A/cm²

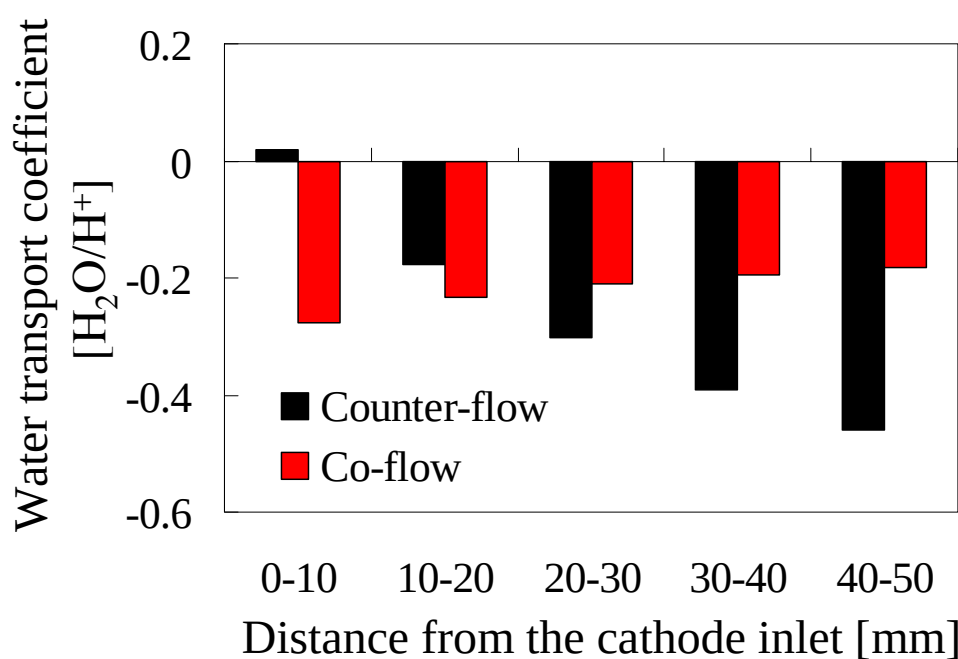


Figure 3-3-17. Distribution of water transport coefficient along the channel in the case of counter-flow and co-flow mode with MPL at the set of 0.5A/cm²

参考文献

1. S. Um and C. Y. Wang, *J. Power sources*, **156** (2006) 211-223.
2. Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi and H. Zhang, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 6361-6366.
3. Q. Dong, M. M. Mench, S. Cleghorn and U. Beuscher, *J. Electrochemical Society*, **152**, 11 (2005) A2114-A2122.
4. Y. Fujii, S. Tsushima and S. Hirai, *ECS Transactions*, **11**, 1 (2007) 451-459.
5. Y. Fujii, S. Tsushima and S. Hirai, *J. Thermal Science and Technology*, **3**, 1 (2008) 94-102.
6. A. Z. Weber and J. Newman, *J. Electrochemical Society*, **152**, 4 (2005) A677-A688.
7. D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah and K. Karan, *J. Electrochemical Society*, **156**, 2 (2009) B216-B224.
8. S. Park, J. W. Lee and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **177** (2008) 457-463.
9. K. Karan, H. Atiyeh, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah and B. Peppley, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**, 2 (2007) B34-B38.
10. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz, *FUEL CELL Fundamentals*.
11. S. H. Ge and B. L. Yi, *J. Power Sources*, **24** (2003) 1-11.
12. F. N. Buchi and S. Srinivasan, *J. Electrochemical Soc.*, **144**, 8 (1997) 2767-2772.
13. S. H. Ge, X. G. Li and I. M. Hsing, *J. Electrochemical Society*, **151**, 9 (2004) B523-B523.

第 4 章

核ラベリング磁気共鳴画像法を用いた
PEFC 電解質膜含水に微細孔層が及ぼす
影響解明

4-1 研究目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の実用化のために、低加湿運転下における発電性能向上へ向けた PEFC 内水分管理が重要な課題の一つとして挙げられている¹⁻³。PEFC 内電解質膜は空気極側加湿水、燃料極側加湿水、発電生成水によって湿潤状態を保持することでプロトン伝導性を保っている。低加湿運転下においては、空気極および燃料極側加湿水量が減少するため、発電生成水の膜含水への寄与度を強化させることが必要不可欠となる。その一つの解決策として、酸素極側の触媒層とガス拡散層の間への微細孔層(MPL)の挿入が挙げられている⁴⁻⁶。波長可変型半導体レーザー吸収分光法を用いた PEFC 流路内水蒸気濃度計測を用いた我々の以前の研究によれば、微細孔層を挿入することによって酸素極側から水素極側への水分輸送が促進されることが明らかになっている⁷。しかしながら、発電性能を大きく左右する膜含水への影響、さらには発電生成水の膜含水への寄与度に対する効果については未だ十分には明らかになっていない。膜含水への発電生成水の寄与度を明らかにするためには、燃料極側加湿水、空気極側加湿水、発電生成水の膜含水への寄与を分離可視化することが求められる。そこで本研究では核ラベリング磁気共鳴画像法(NL-MRI)を用いて燃料極側加湿水、空気極側加湿水、発電生成水の膜含水への寄与を分離可視化し、MPL が膜含水へ及ぼす影響を解明することを目的とする。

4-2 実験手法

4-2-1 MRI 計測の原理

磁気共鳴イメージング (MRI: magnetic resonance imaging) とは核磁気共鳴 (NMR: nuclear magnetic resonance) を利用して、物体の空間的構造を計測する手法である。原子核は、自転運動に相当するスピン核運動量 $\vec{J}_0$ と磁気モーメント $\vec{\mu}_0$ をもっており、両者には

$$\vec{\mu}_0 = \gamma \vec{J}_0 \quad [4-1]$$

の関係がある。ここで γ は磁気回転比である。このような原子核に静磁場 $\vec{H}_0$ がかけられると、磁場の方向を向くスピンの方がわずかにエネルギーが低い。そのためスピンは磁場の方向を向く傾向を示し、巨視的な領域で平均すると、核スピン

の作る巨視的な磁気モーメント（核磁化） $\vec{M}_0$ が発生する。しかし、この核磁化の大きさは非常に小さいため、この核磁化を選択的にかつ高感度に計測するために生まれた手法が NMR である。

まず、核磁化 $\vec{M}_0$ が静磁場 $\vec{H}_0$ の下で静磁場の方向から傾けられたとする。そうすると核磁化には静磁場の方向に向けようとする力に起因するトルク $\vec{M}_0 \times \vec{H}_0$ が作用する。ここで、核磁化にはスピン核運動量が伴っているため、核磁化の運動、すなわち核運動量の時間変化は

$$\frac{d\vec{J}_0}{dt} = \vec{M}_0 \times \vec{H}_0 = \gamma \vec{J}_0 \times \vec{H}_0 \quad [4-2]$$

となる。この式からわかるように、核運動量 $\vec{J}_0$ の時間変化は常に $\vec{J}_0$ に垂直であ

り、 $\vec{J}_0$ が $\vec{H}_0$ の回りに Fig.4-2-1 に示すような歳差運動を行うことを示している。

この歳差運動の角周波数 ω をラーモア角周波数と呼び、核磁化の周りには、歳差運動に伴って振動する磁束が発生し、この運動を電磁誘導によって検出する信号が NMR 信号である。ここで、核磁化を静磁場から傾ける際には、Fig.4-2-2 に示すようなラーモア周波数 ω で振動する高周波磁場（RF パルス）を静磁場（z 軸方向）に垂直な平面（x-y 平面）にかけている。なお、ラーモア周波数で振動する磁場をかけなければならない理由については付録 A-2 に記す。また、このような高周波磁場を用いる理由は、高周波磁場が x-y 平面を角周波数 ω と $-\omega$ で回転する 2 つの回転磁場の合成と考えることができ、 ω で回転する成分は、核磁化と同じ方向に同じ周波数で回転するため、ラーモア周波数 ω で静磁場（z 軸）周りに回転する回転磁場と等価となり核磁化を傾けることが出来る一方で、 $-\omega$ で回転する成分は核磁化に対して相対的に 2ω の角周波数を持つため核磁化の運動にほとんど影響を及ぼさないためである⁸。

なお、本研究においては、プロトン（ ^1H ）からの NMR 信号を検出することで、PEFC 電解質膜内の水分量を計測する。

4-2-2 核ラベリング MRI 計測原理

本研究では、4-2-1 で説明した MRI 計測を応用した核ラベリング MRI 計測 (NL-MRI) 手法を用いる。この手法は、水素 (H) 核とその同位体である重水素 (D) 核の共鳴周波数が異なっているという特徴を用いる手法である。本研究で所有する ^1H -MRI システム (Varian, Inova300, 静磁場強度 7.05T, RF パルス周波数 約 300MHz) 下において水素(H)核のラーモア角周波数が約 300MHz と RF パルス周波数に一致しているのに対して、重水素 (D) 核のラーモア角周波数が約 46MHz と RF パルス周波数から大きく外れており、 ^1H -MRI システムにおいてその信号を検出することは出来ない⁸。実際に、軽水 (H_2O) と重水 (D_2O) を撮像すると Fig.4-2-3 に示すように軽水の信号は得られるが重水からの信号は得られない。このように同位体を用いることで、核をラベリングして計測する手法が核ラベリング MRI 計測である。

本章では、軽水 (H_2O) と重水 (D_2O) および軽水素 (H_2) と重水素 (D_2) を用いた核ラベリング MRI 計測手法を用いる。PEFC 電解質膜は、カソード側供給加湿水、アノード側供給加湿水、および発電生成水の 3 要素の水によって含水されているが、通常の MRI 計測ではすべての要素の水が同時に検出されるため、どの要素の水がどの程度膜含水へ寄与しているかを解明することは出来ない。そこで、核ラベリング MRI 計測を用いてそれぞれの要素水の膜含水への寄与の分離可視化を行う。たとえば、カソード側供給加湿水を H_2O 、アノード側供給加湿水を D_2O 、供給水素を D_2 とすると、アノード加湿水と供給水素由来の発電生成水 (D_2O) からの信号は得ることが出来ないため、MRI 計測によって得られる信号は Fig.4-2-4 に示すようにカソード側供給加湿水が膜含水へ及ぼす影響のみとなる。同様に、Fig.4-2-5 に示すようにアノード側供給加湿水を D_2O 、アノード側供給加湿水を H_2O 、供給水素を D_2 とすることでアノード側供給加湿水の膜含水への寄与を、Fig.4-2-6 に示すようにアノード側供給加湿水を D_2O 、カソード側供給加湿水を D_2O 、供給水素を H_2 とすることで発電生成水の膜含水への寄与をそれぞれ分離可視化できることが期待できる。

4-2-3 実験装置

Fig.4-2-7 に実験装置の概略図を示す。燃料電池セルについては、MRI 計測を可能とするために非磁性材料から構成されている。膜電極接合体(MEA)は自作の白金触媒インク ($0.5\text{mg}/\text{cm}^2$) と厚さ $250\text{ }\mu\text{m}$ のナフィオン膜 (Du Pont 社製) を 120°C 、 $200\text{N}/\text{cm}^2$ で 30 分間ホットプレスすることで作成した触媒層付電解質膜 (CCM:

Catalyst Coated Membrane) をカーボンペーパーで挟み込むことで構成されている。供給ガスは水素及び酸素ガスを用い、流量計によって流量を制御した後、相対湿度 30% で加湿した上で PEFC へ供給した。また電流は電源負荷装置 (PLZ152WA, Kikusui)、セル温度は温度調節器によって制御した。セル温度はガラスヒータによって制御されているが、ガラスヒータに流れる電流が MRI システム中の磁場に影響を及ぼすことを避けるため、RF パルスを照射し、プロトンからの信号を検出する間はガラスヒータに流れる電流を遮断している。なお、この電流遮断の時間は短時間であるため、この間にセル温度が低下することは無いことを確認している。

4-2-4 実験条件

本実験では、水素および酸素ガスを流量 200mL/min、相対湿度 30% で燃料電池セルへ供給し、セル温度は 80°C に設定した。電流密度は 0.15A/cm² としカーボンペーパーは MPL 無しのもの (SGL CARBON 24BA) MPL 有りのもの (SGL CARBON 24BC) を用意し、アノード側には MPL 無しのを、カソード側には MPL 有りもしくは無しのものを用い、両者の比較を行った。MR 画像取得に際しては、膜厚方向分解能 25 μm、繰り返し回数 8 回、スライス厚 10mm とした。

4-3 結果と考察

4-3-1 核ラベリング MRI 計測結果の補正

核ラベリング MRI 計測では、アノード側加湿水を H₂O、カソード側加湿水を D₂O、供給水素を D₂ とすることでアノード側加湿水の膜含水への寄与を、アノード側加湿水を D₂O、カソード側加湿水を D₂O、供給水素を H₂ とすることで供給水素すなわち発電生成水の膜含水への寄与を可視化できることが望ましい。しかし、実際には白金触媒上において、水素と重水中の重水素、もしくは重水素と軽水中の水素との間で同位体交換反応が生じることが知られており、本実験においても触媒として白金を用いていることから同位体交換反応が生じることが考えられる⁹⁻¹¹。そこで、まず開回路(OCV: Open Circuit Voltage)状態において核ラベリング MRI 計測を行った結果を Fig.4-3-1 に示す。この図は、0~250 μm の範囲が電解質膜に対応している。この結果を見ると、供給水素を H₂、アノード側加湿水およびカソード側加湿水を D₂O とした際の信号が大きいことが分かる。OCV においては、発電による水の生成がないため、同位体交換反応が進

行していないとすれば、供給水素由来の水として考えられるものは供給水素がカソード側へ PEM 内をクロスオーバーし、カソード触媒上で酸素と直接反応することによって生成する水である。しかし、本実験においては、1.0V 程度の十分な起電力が確認されており、クロスオーバー水素によって生じる水の量は極微量であり、この水によって、Fig.4-3-1 に示すような大きな信号が得られることはない。さらに、膜厚方向の信号強度分布に着目すると供給水素の影響がアノード側で高くカソード側で低くなっていることが分かり、供給水素由来の水がアノード側から流入しているといえる。以上の点から、OCV 状態において、供給水素由来の信号が大きく得られているということは、アノード触媒上において供給水素の水素原子とアノード側加湿水中の水素原子核との間で同位体交換反応が進行していることを示している。したがって、核ラベリング MRI 計測によって 3 種類の水（アノード側加湿水、カソード側加湿水、発電生成水）の PEM 含水への寄与を分離可視化するためには、同位体交換反応による水素原子核の交換割合を定量化する必要がある。そこで本項では、同位体交換反応による水素原子核の交換割合を定量化し、核ラベリング MRI 計測によって 3 種類の水の PEM 含水への寄与の分離可視化を可能とすることを目指す。

まず、実際に触媒上で同位体交換反応が進行していることを確認するため、ダイレクトガス質量分析装置を用いた PEFC 排気ガス成分計測を行った。アノード側流路に水素ガスと加湿水を、カソード側流路に乾燥した窒素ガスを流す条件で、アノード側に供給する水素ガスを H_2 と D_2 で切り替えた際のカソード側流路出口ガスの成分変化を計測した。なおアノード側加湿水は常に軽水 (H_2O) である。また、ガスリークなどの影響を抑え、精度の良い成分分析を可能とするため、MRI 計測用の燃料電池セルではなく、市販の単セル燃料電池 (Electrochem 社製、発電面積 $5cm^2$) を用い、ガス流量およびアノード側加湿条件は 4-2-4 で述べた条件と等しくした。得られた結果を Fig.4-3-2 に示す。この結果から、 H_2 ガスと D_2 ガスの切り替えによって $m/z=18$ および 20 に対応する信号が変化しているが (m/z は質量電荷比)、 $m/z=18$ および 20 の信号はそれぞれ H_2O (質量数 18)、 D_2O (質量数 20) に対応していることから、 H_2 ガス供給時にはカソード側から H_2O の排水が、 D_2 ガス供給時にはカソード側から D_2O の排水がそれぞれ多いことが分かる。本実験においては、カソード側に乾燥した窒素ガスを流しているため、カソード側から排水される水はアノード側から電解質膜を介して輸送されてきたものである。つまり、 D_2 ガス供給時にアノード触媒上で D_2 と加湿水の H_2O との間で同位体交換反応が起こり、加湿水の H_2O の一部が D_2O となり PEM 中をカソードへ輸送されたことを示しており、実際に PEFC 触媒上において同位体交換反応が生じていることが確認された。

そこで次に PEM 中を輸送されるアノード側加湿水のうち同位体交換反応によって H 核と D 核の交換が行われた加湿水の占める割合を計測するための実験を行った。実際に核ラベリング MRI 計測結果に対して同位体交換反応の影響を考慮し、補正を行うためには発電下における同位体交換反応の様子を捉える必要がある。しかし、実際の発電下においては発電生成水が発生するため、同位体交換反応のみの影響を捉えることは困難となってしまう。そこで発電状態を模擬した状態で同位体交換反応の様子を捉えることを目指した。発電下においてはアノード触媒上で次式の反応が進行する



そして、同位体交換反応も白金上に吸着した水素原子が関係している反応であるため、非発電状態と発電状態では白金上の吸着水素原子の動きが変わってくる可能性があり、同位体交換反応の進行にも影響を及ぼす可能性が懸念される。そこで、この状態を模擬するためプロトンポンプを用いた実験を行った。アノード側に加湿した重水素を、カソード側に乾燥窒素ガスを供給し、外部から電流を印加することでアノード触媒上において Eq.4-3 の反応を生じさせる。すると、Eq.4-3 で電離した水素（重水素）原子はカソード触媒上で水素（重水素）となり排気される。この方法によって、カソード側流路から排気される水は全てアノード側加湿水由来のものとなるため、ダイレクトガス質量分析装置を用いてその成分比を調べることで、アノード触媒上で生じた同位体交換の割合を算出することが出来る。Fig.4-3-3 にプロトンポンプを用いて印加する電流量を変化させたときの $m/z=18$ (H_2O に対応) および 20 (D_2O に対応) の出力信号値を示す。この出力信号値は濃度に対応している。この結果をみると、電流量の増加に伴ってどちらの信号強度も増加している、すなわち濃度が増加していることが分かる。これは電流量の増加に伴って PEM 中をアノードからカソードへ輸送されるプロトンの量が増え、電気浸透によってカソードへ輸送される水分量が増加したためである。次に、この結果から、両者 ($m/z=18, 20$) の信号強度比 ($(m/z=18)/(m/z=20)$) をプロットしたものを Fig.4-3-4 に示す。この図から、印加した電流量によらず、信号強度比はほぼ一定であることが分かる。この結果は、発電に伴って生じるアノード触媒上における Eq.4-3 の反応の状態に関わらず同位体交換反応による水素核の交換割合がほぼ一定であることを示していることから、非発電状態における交換割合を求めることで発電状態においてもその交換割合で同位体交換反応が進行することが分かる。そこで、非発電状態にあたる OCV 状態で核ラベリング計測を行った結果 (Fig.4-3-1) からその割合を求めると電解質膜内へ流入するアノード加湿水のうちおよそ 83%が

D₂O となり、D₂ 供給・H₂O 加湿の条件において同位体交換反応によって H₂O 加湿水が D₂O となる水素核交換割合はおよそ 83%と求まり補正が可能となった。逆に H₂ 供給・D₂O 加湿の条件における交換割合については、Fig.4-3-1 より 3 種類の水の影響の和が通常の MRI 計測の結果と一致することから、D₂ 供給・H₂O 加湿の条件においておよそ 83%の加湿水が同位体交換反応によって D₂O となり MRI で計測できなくなった分が H₂ 供給・D₂O 加湿条件下において計測されているといえる。つまり、D₂O 加湿水のうち 83%程度が同位体交換反応によって H₂O になっていることになる。以上の結果を核ラベリング MRI 計測結果に適用することで、電解質膜含水に寄与する 3 種類の水を分離可視化することが可能である。以後の結果については、この補正を加えた後の結果で示すこととする。

4-3-2 微細孔層が電解質膜内含水分布に及ぼす影響

本項では核ラベリング MRI 計測を行う前に通常の MRI 計測を行い、カソード側に挿入した微細孔層 (MPL) が電解質膜含水量および含水分布に与える影響を解明することを目指す。

Fig.4-3-5 に電流密度 0.15A/cm²における MPL の有無による膜厚方向の含水量分布の変化を示す。図左側がアノード、右側がカソードであり、0~250 μm の範囲が電解質膜に対応している。なお、MRI によって計測される膜内水分からの信号強度から膜内含水量への変換については、窒素ガスによる両側 20%加湿、30%加湿、40%加湿の条件において、MRI 用セルに取り付けてある参照水の信号強度と電解質膜内水分からの信号強度の比と、Springer ら¹²の等温吸着曲線から求められる含水量との関係から求める校正式を用いて変換している。この図より、MPL の挿入によって膜含水量が増加していること、および膜含水量分布が平坦化していることが分かる。

まず膜含水量が増加している点についてであるが、これは、MPL によってカソード触媒層内の水蒸気濃度が上昇した結果であると推測される。第 3 章において、カソード側の MPL によってカソード触媒層での発電生成水のカソード方向への排水が抑制されるため、その抑制分を補うかたちで、アノード側への水輸送が促進されることが示唆されたが、本実験結果はこの現象を支持するものである。つまり、カソード側の MPL によってカソード触媒層内の水蒸気濃度が上昇した結果、等温吸着曲線に従って、PEM カソード側界面の PEM 中含水量が増加し、それに伴って PEM 全体の含水量が増加したといえる。実際に

Fig.4-3-5 に示した膜内含水量分布より、カソード側界面における含水量から Springer ら¹² の等温吸着曲線を用いて外部環境の相対湿度を求めると、MPL を挿入しない場合は供給ガスの相対湿度とほぼ等しく 30%程度であるのに対し、MPL を挿入した場合には 40%程度となっており、MPL によって触媒層内の相対湿度が供給ガス相対湿度よりも高くなっていることが分かる。

次に、膜含水量分布が平坦化していることに関して考える。第 3 章の TDLAS による実験結果から、カソード側に MPL を挿入することによってカソード側からアノード側への水分輸送が促進されることが明らかになっており、今回の実験においても同様の現象が起きていると考えられる。ここで、本実験条件においては液水の発生がなく、カソード側からアノード側への水分輸送は拡散現象が支配的と考えられる。つまり、膜含水分布が平坦化していることから、濃度差が小さくなりつつ拡散輸送量が増大していることになり、そのためには、PEM 内有効拡散係数が大きくならなければならない。ここで、PEM 内の水の有効拡散係数は PEM 内含水量の増大に伴って大きくなることが知られており¹²⁻¹⁴、濃度差が小さくなりつつ拡散輸送量が大きくなる現象は十分に考えられる。このように拡散輸送量が大きくなった結果、電気浸透によるアノードからカソードへの水分輸送の影響が相対的に弱くなり、アノード側における電解質膜の乾燥が抑制されていることが分かる。

以上の考察をまとめると、カソード側 MPL によってカソード触媒層内水蒸気濃度が増加し PEM 内含水量が増加、カソード側流路への排水が抑制された分を補う形でより多くの水が PEM 内へ流入、PEM 内有効拡散係数は含水量の増加に伴って増大しているため、小さい濃度差で必要な量の水分輸送を達成できる。そのため、MPL の挿入によって膜含水量分布が平坦化したといえる。MPL の効果についてはインピーダンス計測によって内部抵抗が低減することを明らかにした例⁵などがあるが、MPL には水蒸気の流出抵抗としての働きのほか、接触抵抗を低減させるという働きもあるため⁶、接触抵抗の低減によって内部抵抗が低減したという可能性も否定できない。しかし、本研究より、MPL によって膜含水が向上することが明らかになったことから、MPL によって膜抵抗が低減し、発電性能が向上する可能性があることが示された。

4-3-3 微細孔層が電解質膜含水パスに及ぼす影響

4-3-2 よりカソード側 MPL によって膜含水量が増加することが明らかになったが、本項では、この膜含水量の増加がカソード側加湿水、アノード側加湿水、

発電生成水のうちの要素によって引き起こされたかを核ラベリング MRI 計測によって明らかにすることを目指す。

Fig.4-3-6 および Fig.4-3-7 に MPL を挿入しない場合とカソード側に挿入した場合の電流密度 $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ における核ラベリング MRI 計測結果を示す。なおこの結果は 4-3-1 で行った同位体交換反応による影響の補正を加えたものである。まず核ラベリング計測によって分離可視化されたそれぞれの膜含水への寄与の総和（橙色）と同条件で通常の MRI 計測によって計測された膜含水分布（黒色）がほぼ一致していることが分かる。 H_2O と D_2O は物性値が異なるため、電解質膜内における運動の様子が変わってくる可能性があるが、両者（黒色のプロットと橙色のプロット）がほぼ一致したということは、その運動の違いの影響がほとんどなく、核ラベリング MRI 計測によって 3 種の水の影響の分離可視化に成功し、通常の MRI 計測時のように全ての要素水が H_2O であるときの状態を再現できていることを示している。そこで次に 3 種類の水の膜含水への寄与に対して MPL が及ぼす影響について考えることにする。

まず、発電生成水についてみると、カソード側への MPL の挿入によって膜含水への寄与度が增大していることが分かる。これは、MPL によって発電生成水のカソード側流路への排水が抑制され、膜内への取り込みが促進されたためと考えられる。第 3 章における TDLAS を用いた流路内水蒸気濃度計測を通した結果からも MPL によってカソード側への排水が抑制されアノード側への排水が強化されていることが示されているが、この結果は 3 章で得られた結果を支持するものであり、PEM への取り込みが促進される水要素が発電生成水であることが新たに明らかになった。この要因は、4-3-2 で述べたように、MPL によってカソード触媒層内水蒸気濃度の上昇したためと考えられる。

次にアノード側加湿水に着目すると、MPL の挿入による膜含水への寄与は若干低下していることが分かる。アノード加湿水は電気浸透によって膜内を輸送されることが考えられるが、MPL によって発電生成水のアノードへの輸送が強化されているため、MPL があることによってアノード触媒層に存在する水蒸気のうち発電生成水の占める割合が増加しているものと考えられる。その結果、仮に同程度のアノード側水蒸気が膜含水に寄与しているとしても、アノード側加湿水の占める割合が減少することになるため、アノード加湿水の寄与が減少することとなる。しかし、MPL の有無による変化は小さく、MPL がアノード側加湿水の膜含水へ及ぼす影響はほとんどないといえる。

最後に、カソード側加湿水について着目すると、MPLの挿入によって膜含水への寄与が若干増加していることが分かる。MPLを挿入することによって拡散によるカソード側加湿水の電解質膜内への輸送は抑制される。にもかかわらずカソード加湿水の寄与が若干ではあるが増加傾向にある要因としては、発電生成水のカソード側流路への排出が抑制される結果、カソード側流路方向への移流の影響が小さくなったことが考えられる。しかし、MPLの有無による寄与の差は小さく、MPLがカソード側加湿水の膜含水へ及ぼす影響はほとんどないといえる。

4-4 結論

核ラベリング MRI 計測によって MPL が発電生成水，アノード加湿水，カソード加湿水のそれぞれの膜含水への寄与に与える影響を明らかにするために，核ラベリング MRI 計測に影響を及ぼすアノード触媒上での同位体交換反応の定量化を行い，計測結果の補正を可能とした上で以下の知見を得た．

1. カソード側 MPL によってカソード触媒層内の水蒸気濃度が上昇し，膜含水量が増加するとともに，含水分布が平坦化することが明らかになった．
2. カソード側 MPL によって発電生成水の膜含水への寄与が増大することが明らかになった．
3. カソード側 MPL によるアノード側加湿水の膜含水への寄与への影響はほとんど無いことが明らかになった
4. カソード側加湿水についても，MPL の有無によらず膜含水への寄与はほとんど変わらないことが明らかになった．

以上の知見より，カソード側 MPL が低加湿運転における発電生成水による膜含水の向上が図れることが示された．

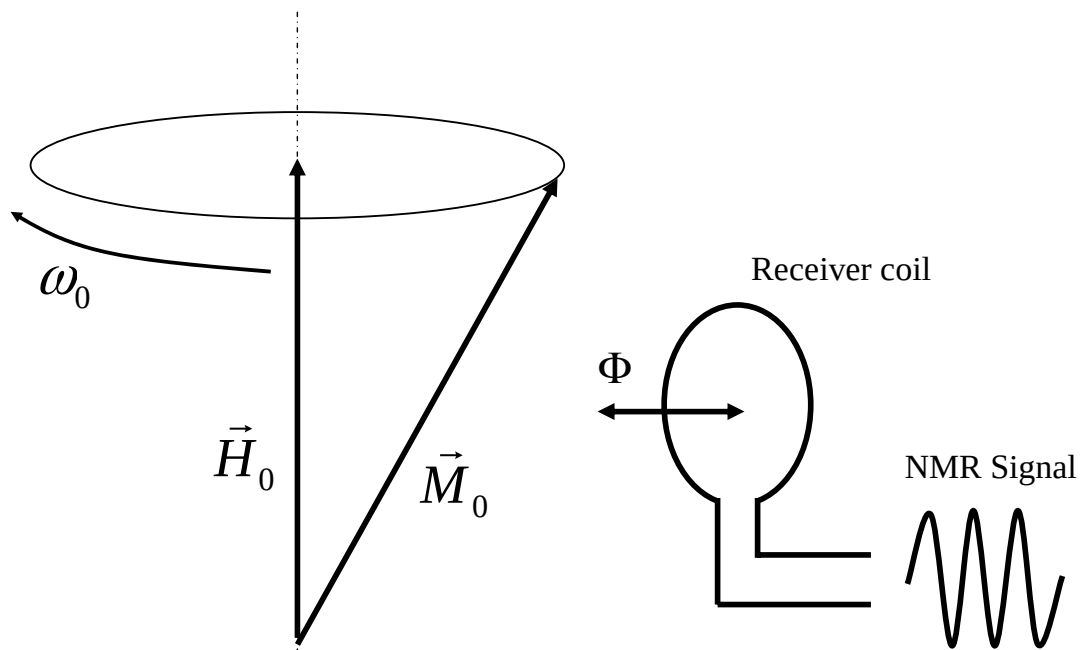


Figure 4-2-1. Larmor precession

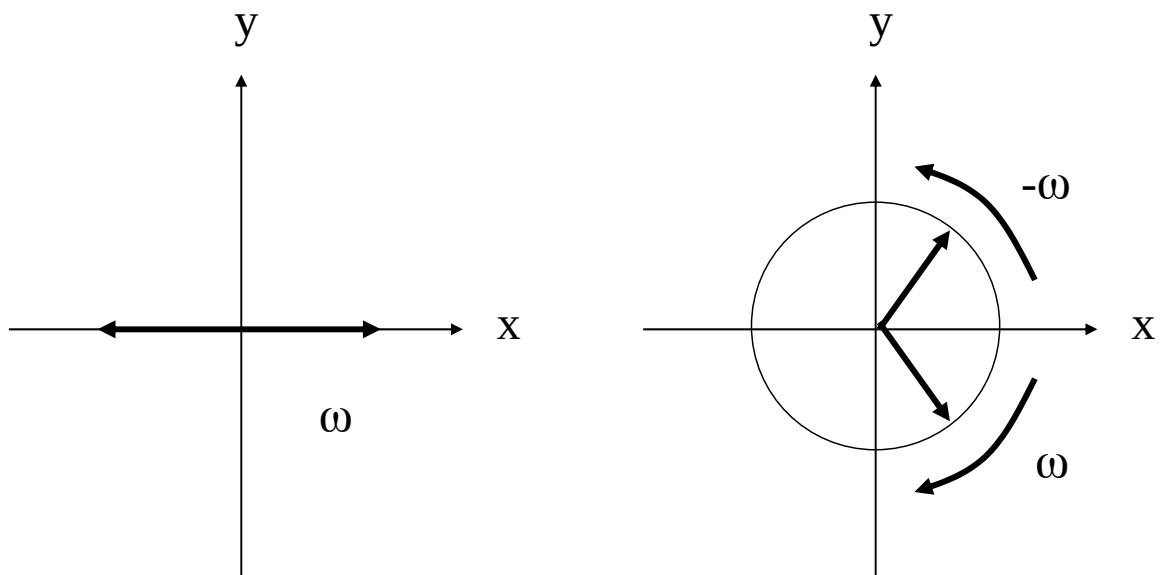


Figure 4-2-2. Radio frequency pulse

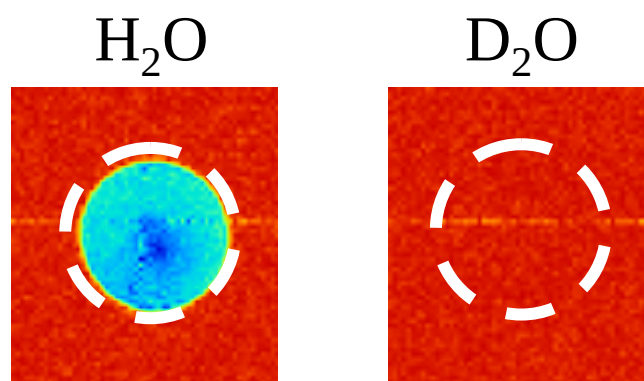


Figure 4-2-3. Signal of H₂O and D₂O by MRI system

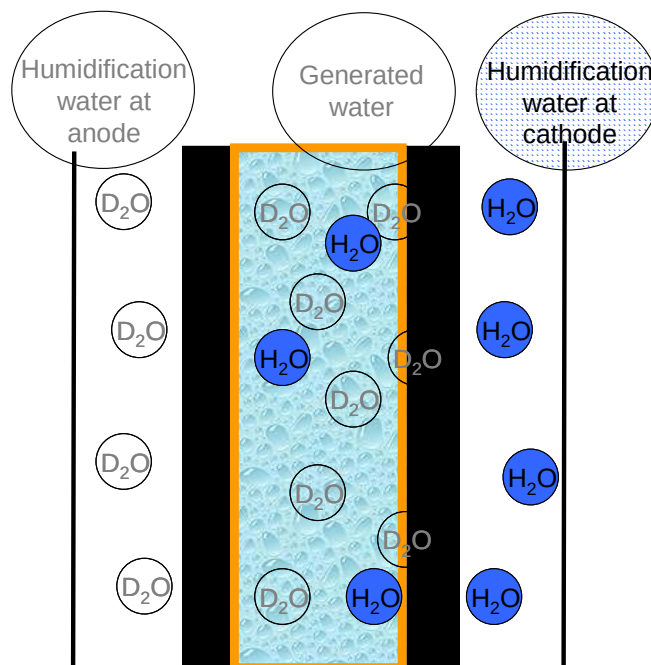


Figure 4-2-4. Measurement of effect of humidification water at cathode on membrane hydration by NL-MRI technique

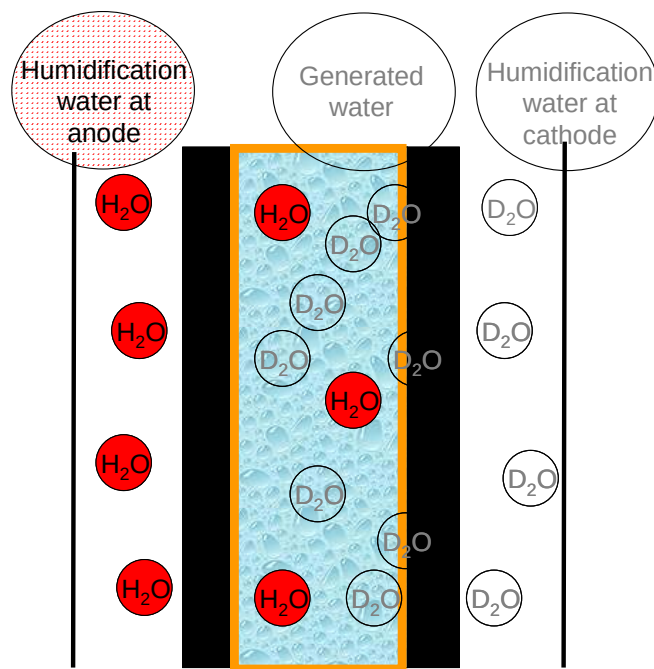


Figure 4-2-5. Measurement of effect of humidification water at anode on membrane hydration by NL-MRI technique

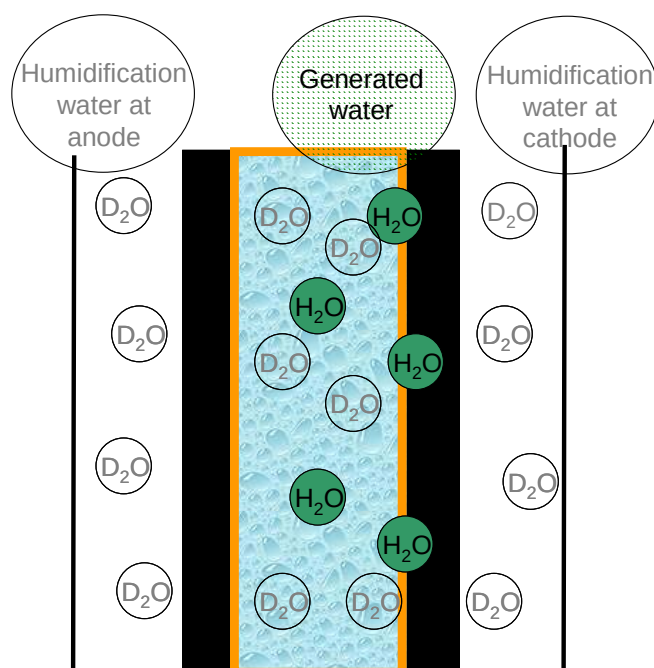


Figure 4-2-6. Measurement of effect of generated water on membrane hydration by NL-MRI technique

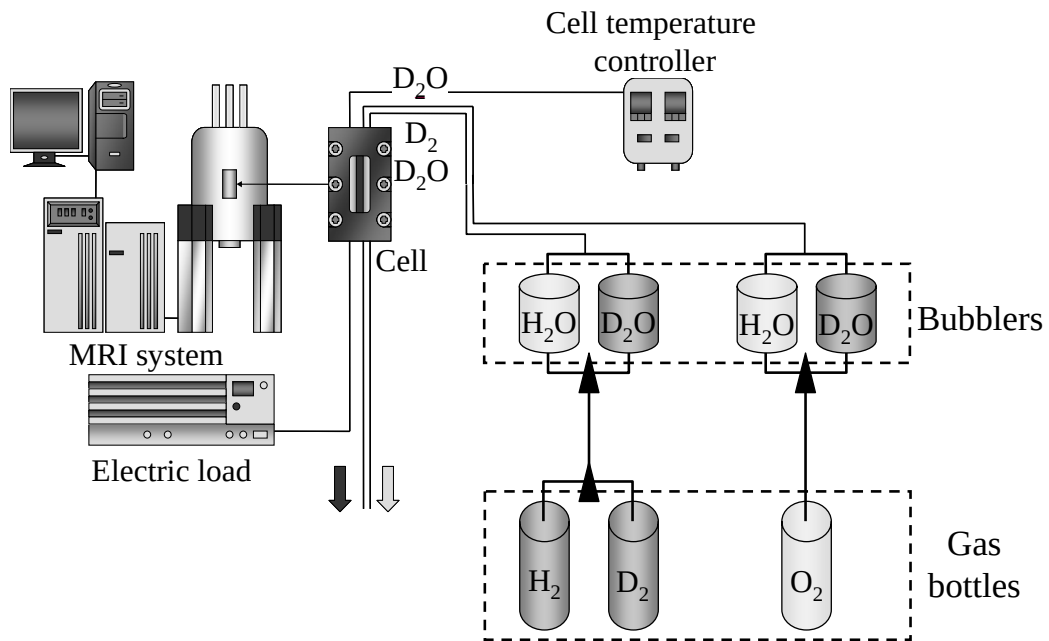


Figure 4-2-7. A schematic diagram of the experimental setup

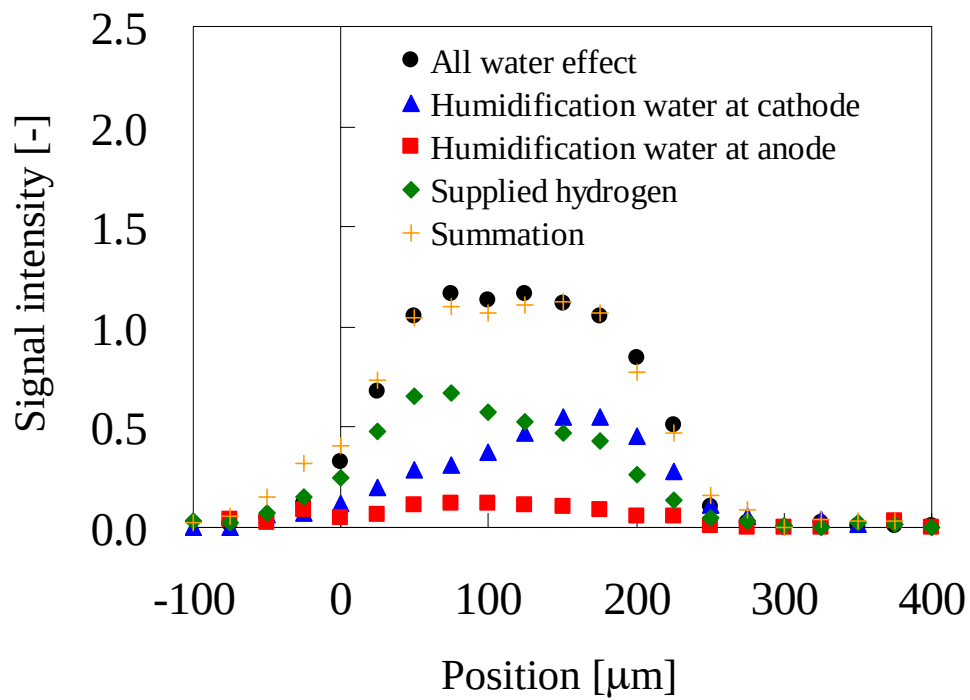


Figure 4-3-1. A measurement result by NL-MRI technique under OCV condition

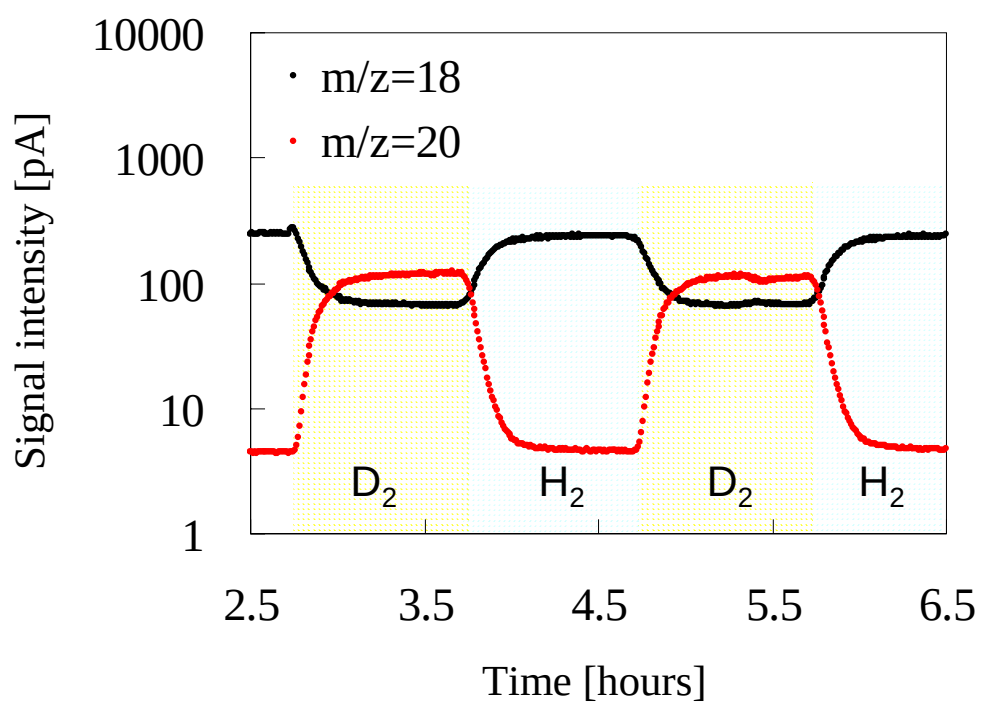


Figure 4-3-2. Isotope exchange reaction between D₂ and H₂O

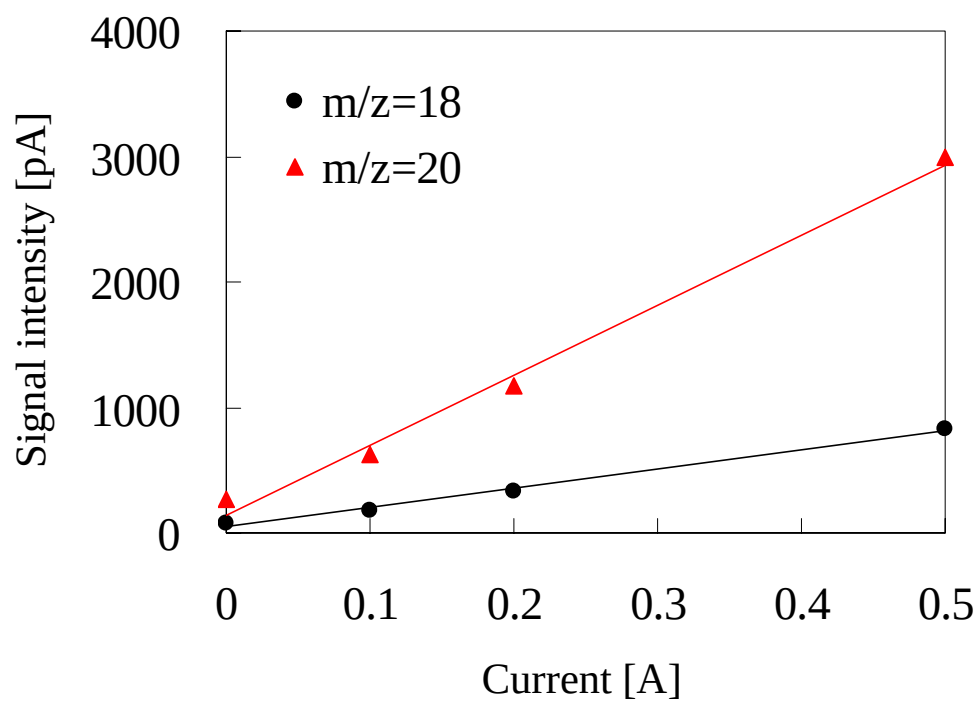


Figure 4-3-3. Variation of amount of water transport by electro-osmosis with increasing current

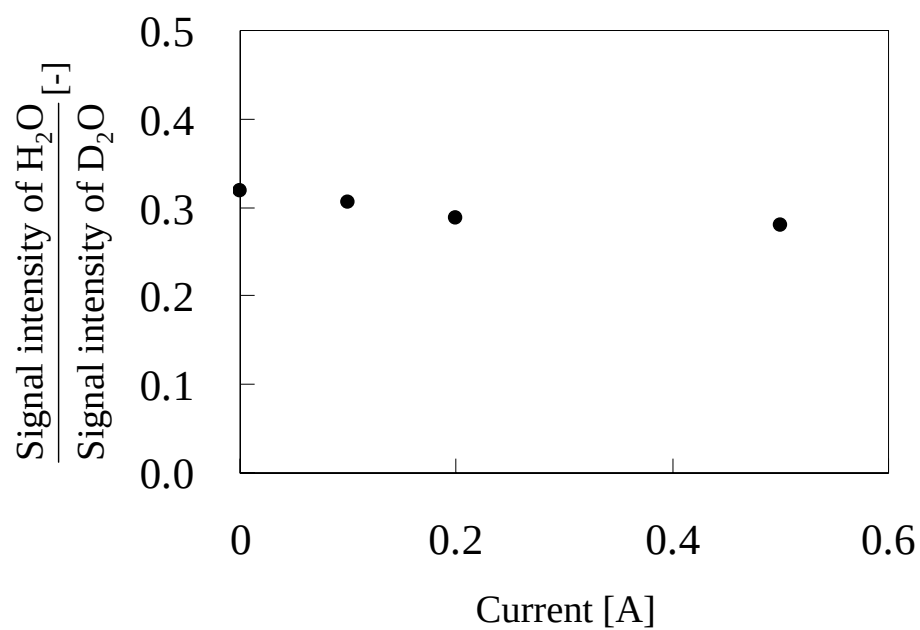


Figure 4-3-4. Ratio of signal intensity of H₂O to signal intensity of D₂O based on DGMS measurement

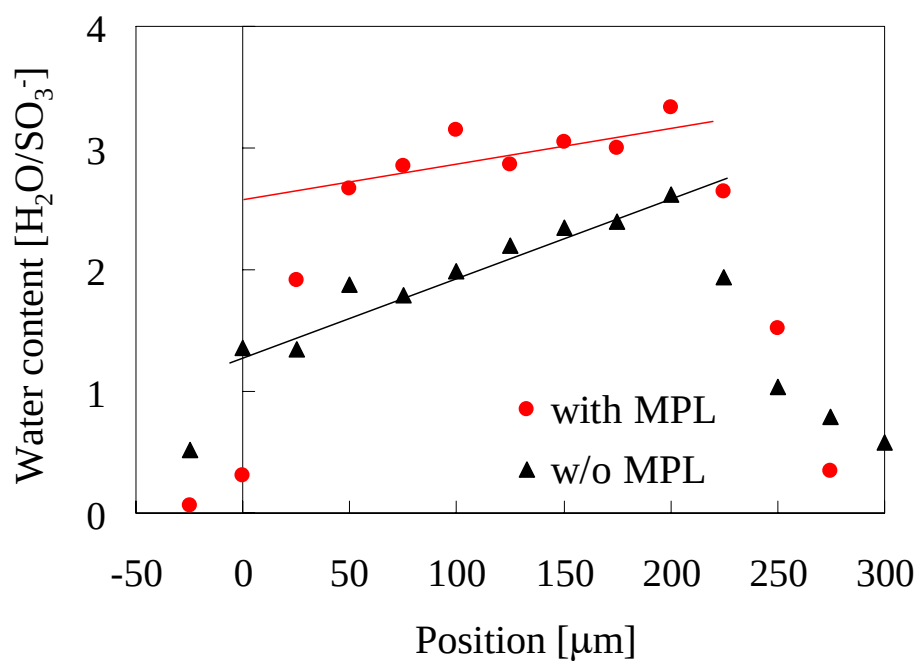


Figure 4-3-5. One dimension profile of water content in PEM in the case of having MPL and no MPL.

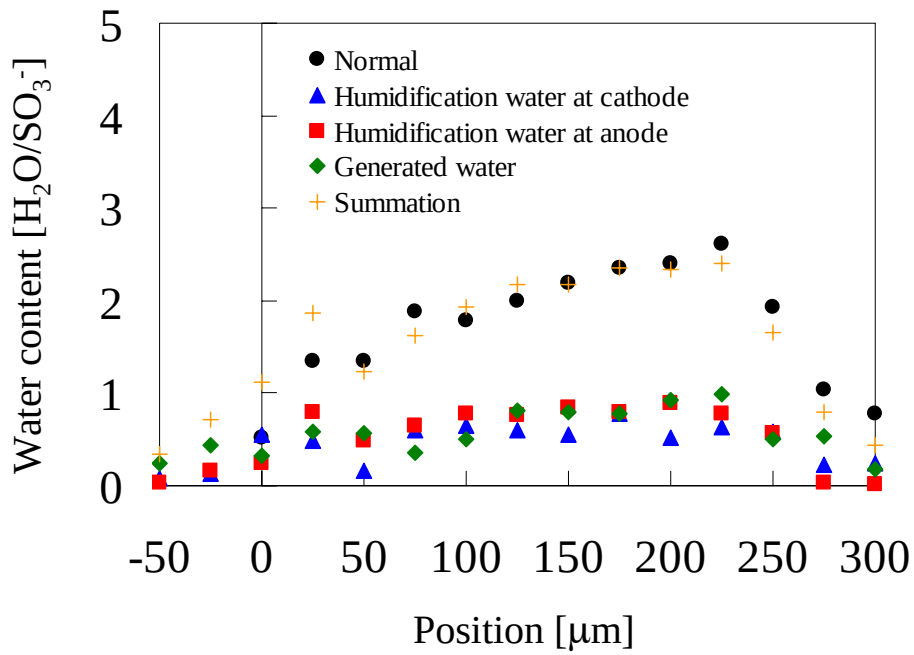


Figure 4-3-6. Effect of each water sources on membrane hydration in the case of having no MPL.

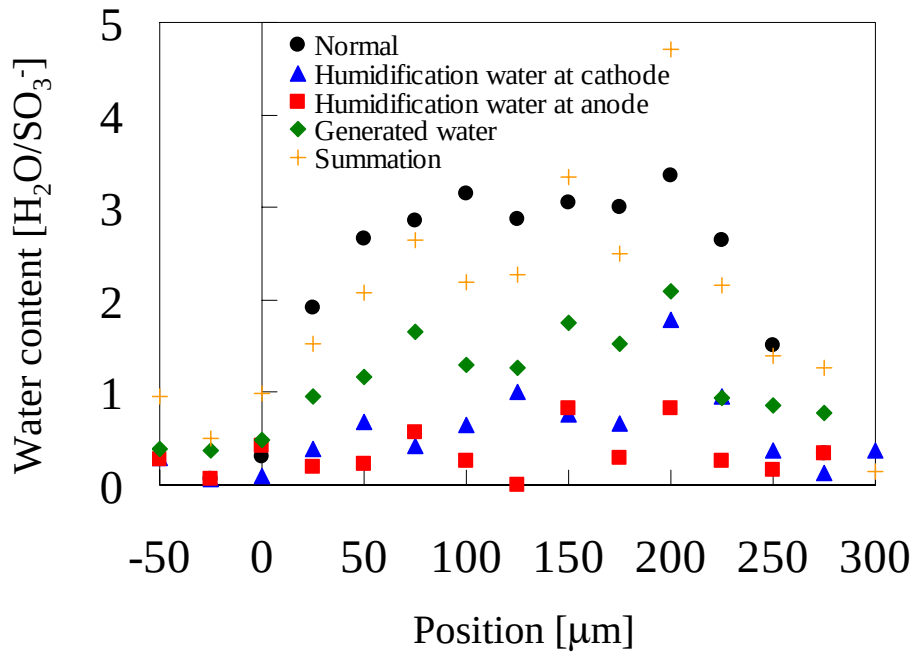


Figure 4-3-7. Effect of each water source on membrane hydration in the case of having MPL at cathode.

参考文献

1. S. Um and C. Y. Wang, *J. Power sources*, **156** (2006) 211-223.
2. Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi and H. Zhang, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 6361-6366.
3. Q. Dong, M. M. Mench, S. Cleghorn and U. Beuscher, *J. Electrochemical Society*, **152**, 11 (2005) A2114-A2122.
4. A. Z. Weber and J. Newman, *J. Electrochemical Society*, **152**, 4 (2005) A677-A688.
5. D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah and K. Karan, *J. Electrochemical Society*, **156**, 2 (2009) B216-B224.
6. S. Park, J. W. Lee and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **177** (2008) 457-463.
7. Y. Fujii, S. Tsushima, K. Fukuzato and S. Hirai, *ECS Transactions*, **16**, 2 (2008) 1635-1642.
8. 巨瀬 勝美, *NMR イメージング*, 共立出版 (2004).
9. N. H. Sagert and R. M. Pouteau, *Canadian Journal of Chemistry*, **49**, 21 (1971) 3411-3417.
10. N. H. Sagert and R. M. Pouteau, *Canadian Journal of Chemistry*, **50** (1972) 3686-3693.
11. K. W. Feindel, S. H. Bergens and R. E. Wasylshen, *J. Power Sources*, **173** (2007) 86-95.
12. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, **138**, 8 (1991) 2334-2342.
13. T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, **140**, 4 (1993) 1041-1047.
14. S. Motupally, A. J. Becker and J. W. Weidner, *J. Electrochemical Society*, **147**, 9 (2000) 3171-3177.

第 5 章

直接メタノール型燃料電池
(DMFC) 内物質輸送解析モデル
に基づく制御層導入効果の検討

5-1 研究目的

本研究では、携帯電子機器用電源としての実用化が期待される直接メタノール型燃料電池（DMFC）の課題とされる電解質膜（PEM）中メタノールクロスオーバーおよび水クロスオーバーの抑制，さらにはカソード触媒層中での発電生成水のアノード反応への有効利用へ向けた物質輸送現象の解明およびその制御を目指すため，DMFC 内メタノールおよび水輸送解析モデルを構築し，物質輸送制御層挿入がメタノール，水輸送へおよぼす影響に対する知見を得ることを目的とする．

5-2 解析手法

5-2-1 物質輸送運動量解析

メタノール・水輸送現象の解析へ向けて，まず始めにメタノール水溶液の輸送解析を行い，DMFC 内物質（メタノール+水）輸送運動量を計算するが，その輸送支配方程式について説明する．DMFC のモデルは，Fig.5-2-1 に示すように，流路（aCh, cCh），ガス拡散層（aGDL, cGDL），触媒層（aCL, cCL），電解質膜（PEM）から構成されている．

まず，PEM 内メタノール水溶液輸送方程式については，拡散，電気浸透，メタノール随伴，圧力駆動を考慮し^{1,2}，PEM/触媒層(CL)界面における蒸発・凝縮および液相流出入を加えた Eq.5-1 に示す式であらわし，陽解法を用いて解析を行う．ここで，右辺第 4 項および第 5 項に飽和度の関数が導入されているのは，PEM/CL 界面における液水の接触面積を近似的に表現するためである．なお液相輸送方程式，気相輸送方程式中においても同様の表現を用いている．また，PEM/CL 界面における蒸発・凝縮量については，Springer ら³の Nafion 膜の等温吸着曲線から計算する．

次に，GDL, CL 内メタノール水溶液輸送方程式については，液相と気相の輸送を考慮し，液相については，圧力駆動，蒸発凝縮，CL における水分生成消滅，流路界面および PEM 界面における液相流出入を考慮し，気相については拡散，蒸発凝縮，流路界面および PEM 界面における蒸発凝縮を考慮することでそれぞれ Eq.5-2, Eq.5-3 のように表し，液相輸送についてはニュートンラプソン法を，気相については陰解法を用いることで解析を行う．

PEM 中の基礎方程式

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varepsilon c_M}{\partial t} = & D(\lambda) \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} & [\text{拡散}] \\
 & - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ n_d(\lambda) \frac{i}{F} M_{H_2O} \right\} & [\text{電気浸透}] \\
 & - \frac{\partial}{\partial x} \{ n_{d, meth}(\lambda) J_{meth} M_{H_2O} \} & [\text{メタノール随伴}] \\
 & + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ c_M \frac{k_0 k_{rl}}{\mu} \frac{\partial p_M}{\partial x} \right\} & [\text{圧力駆動}] \\
 & - \frac{\partial}{\partial x} h_v (1 - s_{CL}) (c_M^{eq} - c_M) & [\text{界面の蒸発・凝縮}] \\
 & - \frac{\partial}{\partial x} h_L (s_{CL} P_L - P_M) & [\text{界面の液相流出入}]
 \end{aligned}
 \tag{5-1}$$

記号

- ε : PEM 空隙率 [-]
- c_M : PEM 中液水濃度 [g/cm³·pore]
- t : 時間 [sec]
- x : 電解質膜厚方向の距離 [cm]
- D : PEM 中液水拡散係数 [cm²/sec]
- λ : PEM 中含水量 [H₂O/SO₃]
- n_d : 電気浸透係数 [H₂O/H⁺]
- i : 電流密度 [A/cm²]
- F : ファラデー定数 [C/mol]
- M_{H_2O} : 水のモル質量 [g/mol]
- $n_{d, meth}$: メタノール随伴係数 [H₂O/CH₃OH]
- J_{meth} : メタノール流束 [mol/cm² · sec]
- k_0 : PEM の絶対透過係数 [cm²]
- k_{rl} : 相対透過係数 [-]
- μ : 水の粘性係数 [Pa · sec]
- p : PEM 内液水圧力 [Pa]
- h_v : PEM/CL 界面における物質伝達係数 [cm/sec]
- s_{CL} : PEM/CL 界面における触媒層内液水飽和度 [-]
- c_M^{eq} : 蒸気平衡時の PEM 内液水濃度 [g/cm³·pore]
- h_L : PEM/CL 界面における液水の物質伝達係数 [g/(sec · Pa · cm³)]

液相の基礎方程式

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varepsilon c_L}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left\{ c_L \frac{k_0 k_{rl}}{\mu} \frac{\partial p_L}{\partial x} \right\} & [\text{圧力駆動}] \\
 & - h_{\text{evap}} \left\{ -4(s-0.5)^2 + 1 \right\} \varepsilon (c_{\text{sat}} - c_v) & [\text{蒸発・凝縮}] \\
 & + \frac{\partial}{\partial x} h_L (s_{CL} P_L - P_M) & [\text{CL/PEM 界面の液相流出入}] \\
 & + \frac{i}{z_{H_2O} F} M_{H_2O} & [\text{CL における発電反応による} \\
 & & \text{水の生成・消費}] \\
 & + \frac{i}{z_{CH_3OH} F} M_{CH_3OH} & [\text{CL における発電反応による} \\
 & & \text{メタノールの生成・消費}] \\
 & - \frac{\partial}{\partial x} h_{\text{exhaust}} s (P_L - P_{ch}) & [\text{ch 界面における液相流出入}] \\
 & + q_{\text{cross}} & [\text{クロスオーバーメタノールによる} \\
 & & \text{カソード CL 上での} \\
 & & \text{物質生成・消滅}]
 \end{aligned}
 \tag{5-2}$$

記号

ε :	多孔質空隙率 [-]
c_L :	多孔質中液水濃度 [g/cm ³ ·pore]
x :	多孔質極間方向の距離 [cm]
k_0 :	多孔質内の絶対透過係数 [cm ²]
p_L :	多孔質内液水圧力 [Pa]
h_{evap} :	蒸発速度定数 [1/sec]
s :	多孔質内液水飽和度 [-]
c_{sat} :	多孔質内飽和水蒸気量 [g/cm ³ ·pore]
c_v :	多孔質内水蒸気量 [g/cm ³ ·pore]
z_{H_2O} :	水の生成・消費に関するイオン価数
z_{CH_3OH} :	メタノールの消費に関するイオン価数
M_{CH_3OH} :	メタノールのモル質量 [g/mol]
h_{exhaust} :	Ch 界面における液水の物質伝達係数 [g/(sec · Pa · cm ³)]
P_{ch} :	流路内液水圧力 [Pa]

気相の基礎方程式

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varepsilon c_v}{\partial t} = & D \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} & [\text{拡散}] \\
 & - h_{\text{evap}} \left\{ -4(s-0.5)^2 + 1 \right\} \varepsilon (c_{\text{sat}} - c_v) & [\text{蒸発・凝縮}] \\
 & - \frac{\partial}{\partial x} h_v (1-s_{\text{CL}}) (c_M^{\text{eq}} - c_M) & [\text{CL/PEM 界面の流出入}]
 \end{aligned} \tag{5-3}$$

記号

D^{eff} : 水蒸気拡散係数, cm^2/sec

なお、以上の方程式内の拡散係数等の各定数に関し、厳密にはメタノール水溶液として、メタノール濃度を考慮した形で設定する必要があるが、本論文では、簡単のため特に指定がない限り、水の物性値で代表させて解析を行っている。物性値の厳密な設定については今後の課題としたい。また、Eq.5-2 中第 7 項のクロスオーバーメタノールによるカソード CL 上における物質生成・消滅については、5-3-2 で述べるように本研究においては発電反応によるメタノールの消費とクロスオーバーメタノールによるカソード CL 中におけるメタノールの消費の割合が 1:1~1:9 の範囲であるが、本研究目的の一つとして、カソード CL 中における発電生成水のアノードへの輸送促進を図ることを掲げていることから、クロスオーバーメタノールのカソード CL 中での反応による生成水の影響を小さめに見積もり、1:3 の割合で両者の反応が生じると仮定して Eq.5-2 中第 7 項を計算した。

5-2-2 メタノール・水輸送解析

次に、2-2-1 で説明した解析プログラムによって解析された物質輸送量を用いて、メタノールと水の輸送を分離する解析手法について示す。

まず、メタノール輸送については Eq.5-4 に示す移流拡散方程式を用いて解析する。

$$\frac{\partial c_{meth}}{\partial t} + \frac{\partial(uc_{meth})}{\partial x} = D_{meth} \frac{\partial^2 c_{meth}}{\partial x^2} + q_c \quad [5-4]$$

記号

c_{meth} 多孔質中メタノール水溶液濃度 [g/cm³-sol]

u DMFC 内水流速 [cm/sec]

D_{meth} 液水中のメタノール拡散係数 [cm²/sec]

q_c CL における消滅項

ここで、アノード側に供給されたメタノールのうち、PEM 中を通過しカソードへ到達した分については、カソード触媒層内で消滅させ、アノード側流路からアノード触媒層にかけては気体成分が少ないため、メタノールの気体成分については考慮しないモデルとなっている。そして、Eq.5-4 を用いて解析されたメタノールの運動量を、Eq.5-1, 5-2, 5-3 を用いて求めた物質運動量から差し引き、その残りの運動量を液水の運動量とする。その水の運動量から求めた DMFC 内液水流速を Eq.5-4 における新たな液水流速とし、再び Eq.5-4 によって解析するという収束計算を行い、メタノールと液水の輸送を分離する。

5-2-3 飽和度

Eq.5-1, 5-2, 5-3 において多孔体内の物質輸送を扱う際、多孔体空隙中の液水飽和度 s を毛管圧と多孔体の構造特性（細孔径分布、接触角）から計算する。まず毛管圧の式を以下に示す。

$$P_c = P_L - P_g \quad [5-5]$$

毛管圧 P_c は、液体圧力 P_L と気体圧力 P_g の差として定義されるが、燃料電池内では気体圧力はほぼ一定のため、毛管圧は液体圧力の関数となる。この毛管圧と、その毛管圧を持った液体が入り込む細孔の臨界半径 r_c の関係式は以下のようにあらわされる⁴。

$$r_c = -\frac{2\gamma \cos \theta}{P_c} \quad [5-6]$$

γ は液体の表面張力、 θ は接触角である。

また，多孔質の構造特性である細孔径分布は，Eq.5-7 に示すような対数正規分布によりフィッティングされる．

$$V(r) = \sum_k f_{r,k} \left\{ \frac{1}{r s_k \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln r - \ln r_{0,k}}{s_k \sqrt{2}} \right)^2 \right] \right\} \quad [5-7]$$

$V(r)$ は正規化された半径 r の細孔が作る体積であり． $r_{0,k}$ と s_k は特徴細孔径，分布の偏差を表す．また， $f_{r,k}$ は k 成分（親水成分/疎水成分）が占める体積分率である．

以上 2 式を用い，Eq.5-6 から，ある毛管圧のときの液体が満たされる細孔の臨界半径を求め，Eq.5-7 において，その臨界半径まで積分し，液体の満たされる体積を求めることで，飽和度を計算することが出来る．

5-2-4 解析条件

5-2-4-1 PEM 内輸送定数・物性値

本計算において PEM 内拡散係数，電気浸透係数，メタノール随伴係数は膜内含水量に依存するものとし，拡散係数 $D(\lambda)$ は⁵，

$$D(\lambda) = \frac{2}{22} \lambda \cdot D_0 \quad (D_0 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ [cm}^2/\text{sec]}) \quad [5-8]$$

電気浸透係数 $n_d(\lambda)$ は

$$n_d(\lambda) = \frac{2.6}{22} \lambda \quad [5-9]$$

とし^{6,7}，メタノール随伴係数については，本研究室で過去に行った研究結果と⁸，本モデルによる解析結果を参考に

$$n_{d, \text{meth}}(\lambda) = \frac{1}{110} \lambda \quad [5-10]$$

と設定した．

また，電解質膜界面における水蒸気の蒸発・凝縮による流出入にかかわる物質伝達係数（ヘンリー定数）は， $1.0 \times 10^{-4} \text{ [cm/s]}$ を用い⁹，液相の流出入にかかわる物質伝達係数は本研究室で過去に行った研究成果⁸と本モデルによる解析結

果を比較し $1.5 \times 10^{-5} [\text{g}/(\text{sec} \cdot \text{Pa} \cdot \text{cm}^3)]$ と設定した.

圧力駆動項で用いる粘性係数には 30°C における水の粘性係数として $7.97 \times 10^{-4} [\text{Pa} \cdot \text{sec}]$ を用い¹⁰, 絶対透過係数は $1.8 \times 10^{-14} [\text{cm}^2]$ ⁴, 相対透過係数は液水飽和度 S_L の関数として以下の式 (Eq.5-11) で表す¹¹.

$$k_{rl} = S_L^3 \quad [5-11]$$

なお, Eq.5-11 の関係式は, 液相・気相輸送方程式においても用いる.

5-2-4-2 GDL, CL 内輸送定数・物性値

GDL および CL 中の絶対透過係数は, それぞれ $1.0 \times 10^{-10} [\text{cm}^2]$ と¹², $3.6 \times 10^{-12} [\text{cm}^2]$ に設定し¹, 水蒸気有効拡散係数 D^{eff} については以下の式で表した,

$$D^{eff} = D_0 (\varepsilon (1 - S_L))^{1.5} \quad (D_0 = 34.50 \times 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{sec}]) \quad [5-12]$$

5-2-4-3 メタノール拡散係数

メタノールの拡散係数は, 多孔質中の空隙率 ε と飽和度 s を考慮し,

$$D_{meth} = D_{0,meth} \cdot \varepsilon^{1.5} s^{1.5} \quad [5-13]$$

で表し, $D_{0,meth}$ は 30°C における液水中のメタノール拡散係数の値を

$$D_{0,meth} = 10^{-5.4163 - 000.778/T} \cdot 10^4 \quad [5-14]$$

より求めた¹³.

5-2-4-4 その他の定数と条件

その他の輸送方程式に関わる定数を Table.5-1 に示す. また, 解析は, 電流密度 $200 \text{mA}/\text{cm}^2$, カソード側流路供給ガス相対湿度 60% の条件で実行した.

5-3 結果と考察

5-3-1 解析モデルの妥当性の検証

本項では、5-2 の記述に基づいて構築した解析モデルの妥当性について検討を行う。

Fig.5-3-1 に、5-2-1 で述べた物質運動量解析モデルによって解析された、各グリッドへの物質（メタノール水溶液および水蒸気）流入流束分布を示す。この分布は各グリッドのアノード側から流入するメタノール、液水、水蒸気の流束の和を示したものであり、図の左側がアノード、右側がカソードである。アノード側流路に供給されたメタノール、液水および水蒸気が、アノード側ガス拡散層（aGDL）へ流入・通過し、アノード触媒層（aCL）内で発電反応によってメタノール・水が消費され物質流束が減少、電解質膜（PEM）を通過した後、カソード触媒層（cCL）内で水が生成するために流束が増加し、カソード側ガス拡散層（cGDL）を通過し、カソード側流路へ排水されていく様子を表現できていることが分かる。Fig.5-3-1 を見て分かるように、物質（メタノール、液水、水蒸気）流束の連続性が保たれており、触媒層以外では流束が一定、すなわち物質の生成消滅が起きていないことから、物質（メタノール、液水、水蒸気）輸送を表現するために妥当な物質運動量解析モデルが構築されたといえる。

同様に、5-2-2 で述べたメタノール・水輸送解析モデルによって解析されたメタノール流束および水（液水、水蒸気）流束の結果を Fig.5-3-2 および Fig.5-3-3 にそれぞれ示す。メタノール流束（Fig. 5-3-2）については、アノード側ガス拡散層（aGDL）を通過しアノード触媒層（aCL）内で発電反応によって消費、消費されなかったメタノールが電解質膜（PEM）内を通過（メタノールクロスオーバー）した後、カソード触媒層（cCL）内で酸素との直接反応のために消費される様子が表現できている。同じく水流束（Fig.5-3-3）についても、アノード側ガス拡散層（aGDL）を通過し、アノード触媒層（aCL）内で発電反応によって消費され、電解質膜（PEM）内を通過（水クロスオーバー）した後、カソード触媒層（cCL）内で生成し、カソード側ガス拡散層（cGDL）を通りカソード側流路へ排水されていく様子が表現できている。このように、メタノール流束、水流束ともに連続性が保たれており、触媒層以外では流束が一定、すなわち物質の生成消滅が起きていないことから、水輸送およびメタノール輸送を表現するために妥当な水・メタノール輸送解析モデルが構築されたといえる。

以上述べてきたように、DMFC 内物質（メタノール、水）輸送解析を行うための解析モデルの構築に成功した。

5-3-2 供給メタノール水溶液濃度の影響

5-3-1 でその妥当性が確認された解析モデルを用い、本項では供給メタノール水溶液濃度が電解質膜（PEM）内メタノールクロスオーバーおよび水クロスオーバー現象に与える影響について調べていく。Fig.5-3-4 および Fig.5-3-5 にアノード側流路に供給するメタノール水溶液濃度を 3, 6, 9, 12mol/L と変化させた場合の PEM 内メタノールクロスオーバー量および水クロスオーバー量の解析結果をそれぞれ示す。なお、メタノールクロスオーバー量および水クロスオーバー量については、各供給メタノール水溶液濃度に対して得られる Fig.5-3-2 および Fig. 5-3-3 と同様のメタノールおよび水流束の解析結果の中の PEM 内における流束で定義している。ここで、正の値はアノード側からカソード側への輸送が生じていることを示している。また赤のプロットは昨年度当研究室にて行ったメタノールおよび水クロスオーバー量計測の実験結果⁸であり、本解析モデルによって実験結果を良く表現できていることが分かる。

まず、メタノールクロスオーバー量（Fig.5-3-4）についてみると、供給メタノール水溶液濃度の増加に応じて増加していることから、供給メタノール水溶液濃度がメタノールクロスオーバー量に対して強い影響を及ぼしていることが分かる。また、一昨年度に当研究室にて行った実験によると¹⁴、供給メタノール水溶液濃度を 3mol/L とした場合に、DMFC 内で消費されるメタノール量のおよそ 50%程度が、発電反応によってではなく、PEM 中クロスオーバーによってカソードへ輸送されたメタノールがカソード触媒層内において酸素と直接反応することによって消費されている。そこで、Fig.5-3-6 に本解析モデルによって算出した、DMFC 内で消費されるメタノール量に対するカソード側で消費されるメタノール量の割合を示す。この結果から、供給メタノール水溶液濃度 3mol/L とした条件ではおよそ 50%であり、実験結果と良く一致していることが分かるとともに、供給メタノール水溶液濃度の増加に伴ってその割合が増加し、メタノール水溶液濃度 12mol/L で供給した際には 90%近いメタノールが発電に寄与しない形で消費されていることが分かり、高濃度メタノール水溶液供給時に燃料利用率が大幅に低下していることが伺われる。このように、燃料利用率に対しても大きな影響を及ぼすメタノールクロスオーバーを抑制するためには、DMFC 内メタノール輸送現象を把握することが必要不可欠であることから、本解析モデルを用いて輸送現象の把握を行う。本解析モデルにおいては、DMFC 内メタノール輸送現

象として、液水の流れに従う移流現象およびメタノール濃度差に起因する拡散現象を考慮しているので、それぞれの影響を分離した結果を Fig.5-3-7 に示す。この図は、各供給メタノール水溶液濃度の条件下において、PEM 内を移流によって輸送されるメタノール流束と拡散によって輸送されるメタノール流束を分離して示したものであり、PEM 内の各分割格子における値を平均化して表示している。なお、正の値はアノード側からカソード側へのメタノール流束をあらわしている。この結果から、いずれの供給メタノール水溶液濃度においても、拡散による輸送が支配的であり、供給メタノール水溶液濃度の増加に対する拡散輸送量の増加量も大きいことが分かる。つまり、メタノールクロスオーバを抑制するためには、PEM 内メタノール拡散現象を抑制させることが重要であると言える。

次に水クロスオーバ (Fig.5-3-5) についてであるが、水クロスオーバについても、供給メタノール水溶液濃度の増加に伴って増加していることが分かる。本モデルにおける PEM 内水輸送機構としては、拡散輸送、電気浸透輸送、圧力駆動、メタノール随伴輸送を考慮しているので、Fig.5-3-7 と同様に、それぞれの輸送現象の影響を分離した結果を Fig.5-3-8 に示す。この図の正の値はアノード側からカソード側への水流束を、負の値はカソード側からアノード側への水流束をあらわしている。この結果から、供給メタノール水溶液濃度の増加、すなわちメタノールクロスオーバ量の増加に伴ってメタノール随伴現象の影響が顕著に増大していることが明らかであり、供給メタノール水溶液濃度の増加に伴って水クロスオーバ量が増加する主要因はメタノールクロスオーバ量の増大であるといえる。その一方でカソード側からアノード側への拡散輸送量が供給メタノール水溶液濃度の増加に伴って増大しているが、この要因としては、アノード側からカソード側へのメタノール随伴水量の増加によって PEM 内の水分濃度勾配が大きくなったことと、供給メタノール水溶液濃度の増加に伴って、供給水溶液中の水分濃度が減少し、アノード側の水分濃度が減少することによって、カソード側との水分濃度差が大きくなったことの 2 点が考えられる。そこで、メタノール随伴輸送を考慮せずに供給メタノール濃度を 12mol/L としたときの拡散輸送量を解析し、メタノール随伴輸送を考慮した場合の解析結果との比較をしたグラフを Fig.5-3-9 に示す。この比較より、メタノール随伴を考慮しないことで拡散輸送が大幅に減少していることが分かる。つまり、供給メタノール水溶液濃度の増加によってカソードへの水の拡散輸送が増加した主要因はメタノール随伴水量の増加による PEM 内水分濃度勾配の増加であると考えられる。しかしながら、メタノール随伴の影響が無い供給メタノール濃度 3mol/L の場合と比べると、メタノール随伴の考慮の有無ほどの差異はないものの、供給

メタノール水溶液濃度の増加によってアノードへの拡散量が増えており、水溶液中の水分濃度が減少したことによるカソード・アノード間水分濃度差の増大による影響も見て取れる。つまり、メタノールクロスオーバを抑制しつつ供給メタノール水溶液濃度の増加を図ることが出来れば、それに伴うアノード水分濃度の低下によってカソード側からアノード側への拡散輸送量の増大が期待される。

以上の考察から、メタノールクロスオーバを抑制するためには、PEM 内拡散輸送を制御することが重要であること、また、水クロスオーバを抑制し、カソードからアノードへの水輸送を実現するためには、メタノールクロスオーバを抑制しつつ、高濃度メタノールを供給しカソード・アノード間水分濃度差を大きくすることで拡散現象を促進させることが必要であるといえる。

5-3-3 透過抑制層挿入による効果

5-3-2 より、メタノールクロスオーバを抑制するために PEM 内拡散輸送を制御する必要があること、水クロスオーバを抑制し、カソード側からアノード側への水輸送を実現するために、メタノールクロスオーバを抑制しつつ、両極間水分濃度差を大きくすることが必要であることが示された。そこで本項では、Fig.5-3-10 に示すように、アノード側 GDL と流路の間に透過抑制層（PSL：Permeation Suppression Layer）を挿入することによる効果を検討する。これは、PSL が供給メタノール水溶液のアノード側 GDL への流入に対する輸送抵抗として働くことで、メタノール水溶液流入流束が低下する結果、PEM 内へのメタノール流入流束（メタノールクロスオーバ量）も低減されると同時に、それに伴ってメタノール随伴水量も減少し、水クロスオーバが抑制されることが期待される。実際に以前の実験から⁸、PSL としてシリコンシートを挿入することにより、供給メタノール水溶液濃度が 24mol/L という高濃度の条件下においてメタノールクロスオーバ量を供給メタノール水溶液濃度 5mol/L（PSL 無し）で供給した際と同程度まで抑制することが可能で、水についてもカソード側からアノード側へ拡散していくことが明らかにされており、本項では PSL の効果について数値解析的に検討することを目指す。なお、設定した PSL の物性値は Table.5-2 に示す通りである。

Fig. 5-3-11 および Fig.5-3-12 に供給メタノール水溶液濃度 12mol/L, 24mol/L の条件下で、アノード側 GDL と流路の間に PSL を挿入した場合のメタノールクロスオーバ量および水クロスオーバ量の解析結果をそれぞれ示す。また、Fig.5-3-4

および Fig.5-3-5 で示した PSL を挿入しない場合のメタノールクロスオーバー量、水クロスオーバー量についても重ねて表示してある。

まずメタノールクロスオーバ (Fig.5-3-11) について見てみると、PSL を挿入することによって、供給メタノール水溶液濃度 12mol/L の条件において、PSL 無しで供給メタノール水溶液濃度 1~2mol/L 程度、24mol/L の条件において、PSL 無しで供給メタノール水溶液濃度 4~5mol/L 程度おけるメタノールクロスオーバー量にまで抑制できている様子が分かる。また、DMFC 内におけるメタノール全消費量に対するカソード触媒層における消費量の割合はメタノール水溶液濃度 12mol/L の条件においておよそ 46%, 24mol/L の条件においておよそ 70%と、PSL 無しの場合 (Fig. 5-3-6) に比べその割合が抑制され燃料利用率が向上していることが分かる。水クロスオーバー量 (Fig.5-3-12) についても、PSL を挿入することによって大幅に抑制できていることが示され、さらに供給メタノール水溶液濃度 24mol/L の場合には負の値を示しており、カソード側からアノード側への水輸送が生じていることが分かる。これは、カソードで生成した水が、アノードにおいて消費される水として有効に使うことが可能であることを示している。このように PSL 挿入に伴うメタノールクロスオーバの抑制および水クロスオーバの抑制、カソードからアノードへの水拡散輸送量の増大の様子が本モデルによる数値解析によって明らかにされた。しかし、透過抑制層は、供給メタノール水溶液の流入を抑制するため、水クロスオーバを抑制すると同時に、膜内含水量を低下させることが懸念される。そこで、Fig.5-3-13 に、供給メタノール水溶液濃度 12mol/L の条件における PSL の有無による膜内含水量の比較を示す。この比較から、PSL を挿入することによって膜内含水量が低下していることがわかる。膜内含水量の低下はプロトン伝導度の低下を招くため¹⁶、発電性能の低下につながる懸念されることから、最適な PSL の設計に際しては、メタノールクロスオーバ抑制による発電性能の向上と膜含水量低下による発電性能の低下の兼ね合いを考える必要があると考えられる。

5-3-4 微細孔層挿入による効果

5-3-3 より、透過抑制層が供給メタノール水溶液の GDL への流入抵抗として働くことでメタノールクロスオーバを抑制し、さらにはカソード側からアノード側への水の拡散輸送を生じさせることが明らかになる一方、膜含水量の低下によって発電性能が低下する可能性も示唆された。透過抑制層はアノード側で供給メタノール水溶液の流入を抑制させることによる物質輸送制御を図るものであったが、本項ではカソード側で生成する水のアノード側への輸送をカソー

ド側から積極的に制御するために Fig.5-3-14 に示すようにカソード側に微細孔層 (MPL) を導入することを考え、その効果について検討を行う。なお、設定した PSL の物性値は Table.5-3 に示す通りである。

Fig.5-3-15 および Fig.5-3-16 に供給メタノール水溶液濃度を 12mol/L, 24mol/L とし、アノード側 GDL と流路の間に PSL を、カソード側 GDL と CL の間に MPL を挿入した条件で解析したメタノールクロスオーバー量および水クロスオーバー量を示す。この結果から、MPL の挿入によって、カソードからアノードへの水輸送が PSL 挿入のみの場合に比べ、さらに促進されており、生成水をアノード側での反応に使用され得る水分輸送状態となったといえる。一方で、メタノールクロスオーバーは MPL を挿入することによって増加している。これは、MPL によって生成水の PEM への取り込みが促進された結果、膜内含水量すなわち膜内水飽和度が上昇し、飽和度の関数である PEM 内メタノールの有効拡散係数が大きくなり拡散輸送量が増加したためと考えられる。実際に MPL の有無による膜内含水量の比較を行った解析結果を Fig.5-3-17 に示す。この比較から、MPL によって膜内含水量が増加していることが分かり、メタノールの有効拡散係数についても大きくなっているといえる。この結果は、5-3-3 で明らかになった PSL による膜内含水量の低下を改善する手段としても MPL が有効であることを示している。しかしながら、MPL によってメタノールクロスオーバー量が増加するという影響もあるため、MPL の最適設計へ向けては、膜内含水量の増加による発電性能の向上とメタノールクロスオーバー量の増加による発電性能の低下の兼ね合いを考える必要がある。

5-4 結論

DMFC 内メタノール・水輸送を解析するモデルを構築し，過去の実験データと解析結果を比較した結果，十分に実験結果を表現できるモデルであることを確認した上で以下の知見を得た．

1. PEM 内メタノールクロスオーバー量，水クロスオーバー量はともに供給メタノール水溶液濃度に強く依存し，メタノールクロスオーバーの駆動力は拡散輸送が，水クロスオーバーの駆動力はメタノール随伴輸送が支配的であることが明らかになり，メタノールおよび水クロスオーバーの抑制へ向けてはメタノールの拡散輸送の制御が重要であることが示唆された．

2. 1 で得られた知見を基に，アノード側に透過抑制層（PSL）を挿入することによるクロスオーバー抑制効果を解析した結果，PSL によってメタノールクロスオーバー，水クロスオーバーがともに大きく抑制でき， 24mol/L のメタノール水溶液を供給した際には，カソードからアノードへの水輸送が生じていることが確認された．しかしその一方で，水流入流束の抑制によって膜含水量の低下を引き起こすことについても明らかになった．

3. PSL によって生じたカソードからアノードへの水輸送のさらなる促進，および膜含水量の低下に対する対策として，カソード側に微細孔層（MPL）を挿入することを提案し，その効果を検討した結果，カソード側からアノード側への水輸送が促進され，膜含水量も増加することを示した．その一方で膜含水量の増加に伴ってメタノール有効拡散係数が大きくなることによってメタノールクロスオーバー量が増加することも明らかになった．

以上のように，DMFC 内メタノール・水クロスオーバーに及ぼす PSL および MPL の影響を数値解析的に明らかにした．

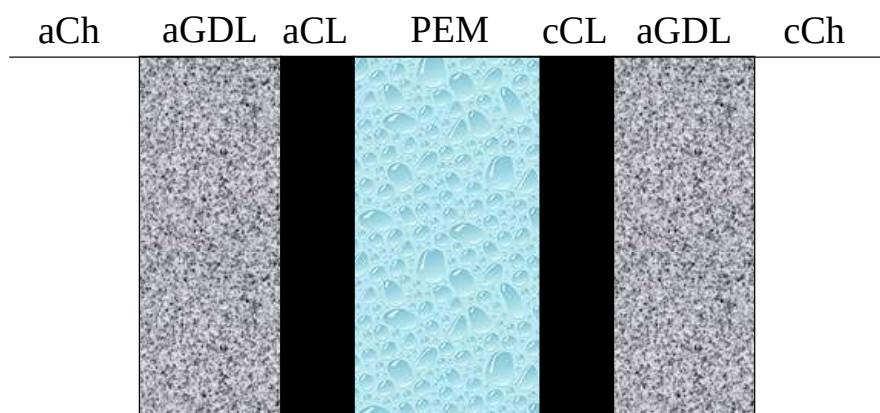


Figure 5-2-1. Configuration of direct methanol fuel cell (DMFC) model

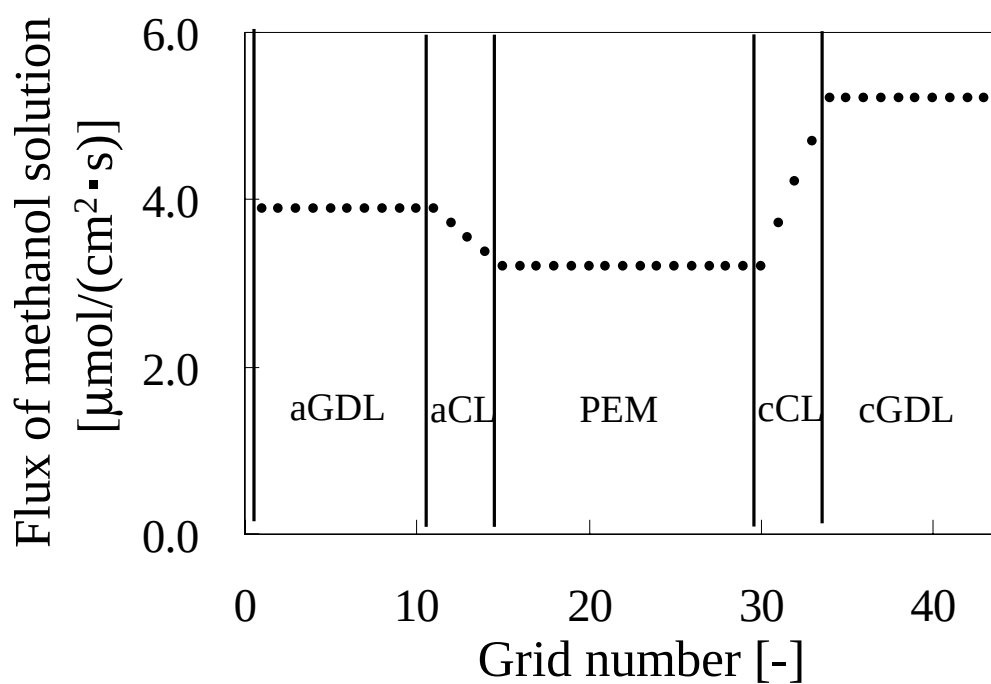


Figure 5-3-1. Distribution of flux of methanol solution

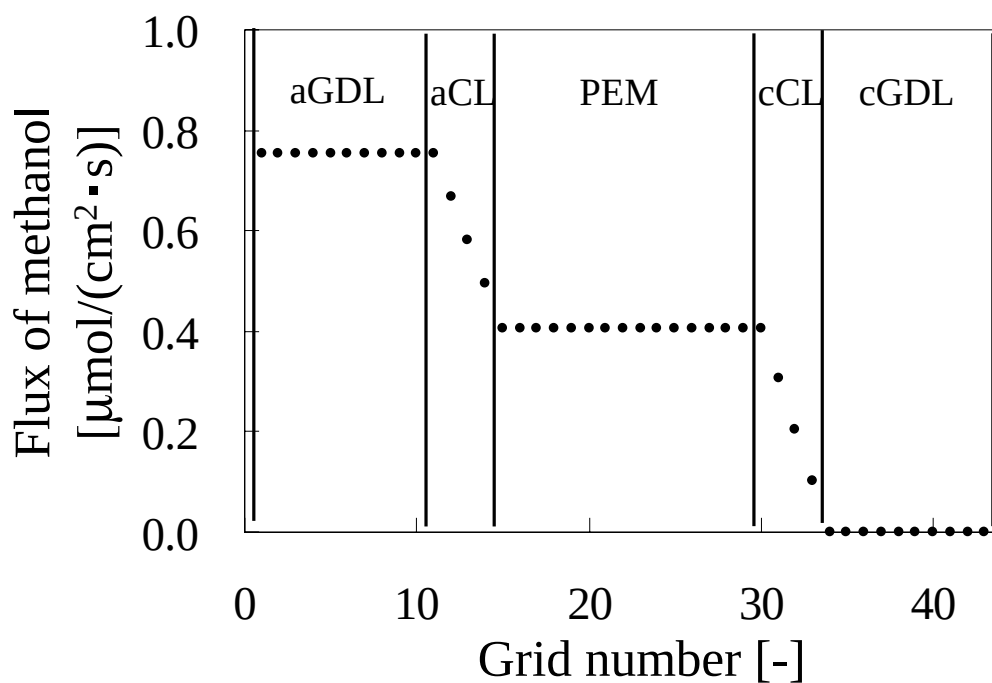


Figure 5-3-2. Distribution of flux of methanol

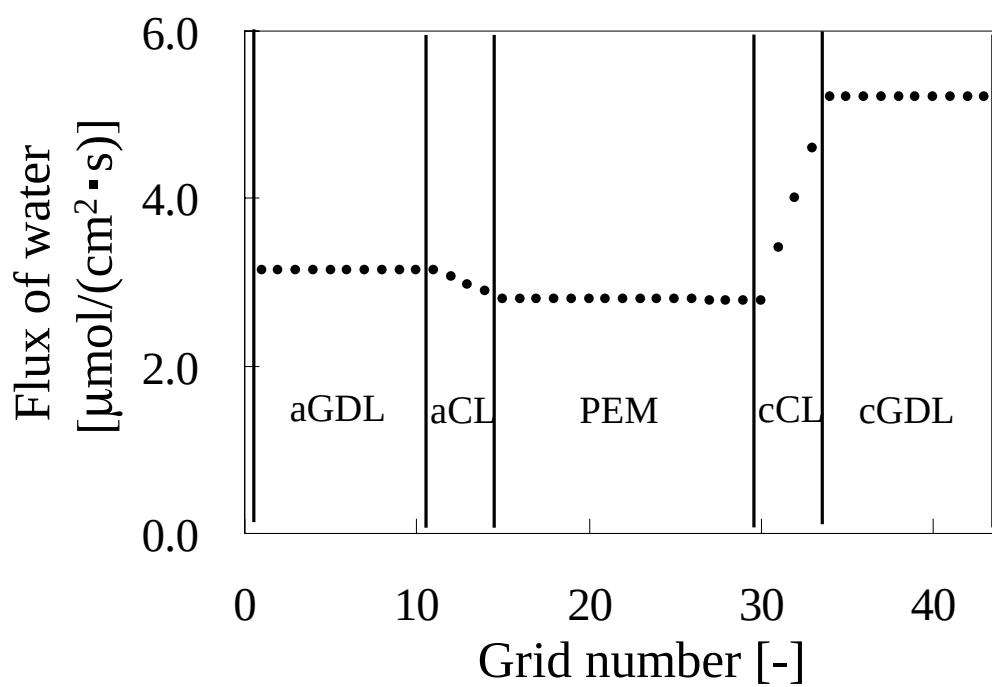


Figure 5-3-3. Distribution of flux of water

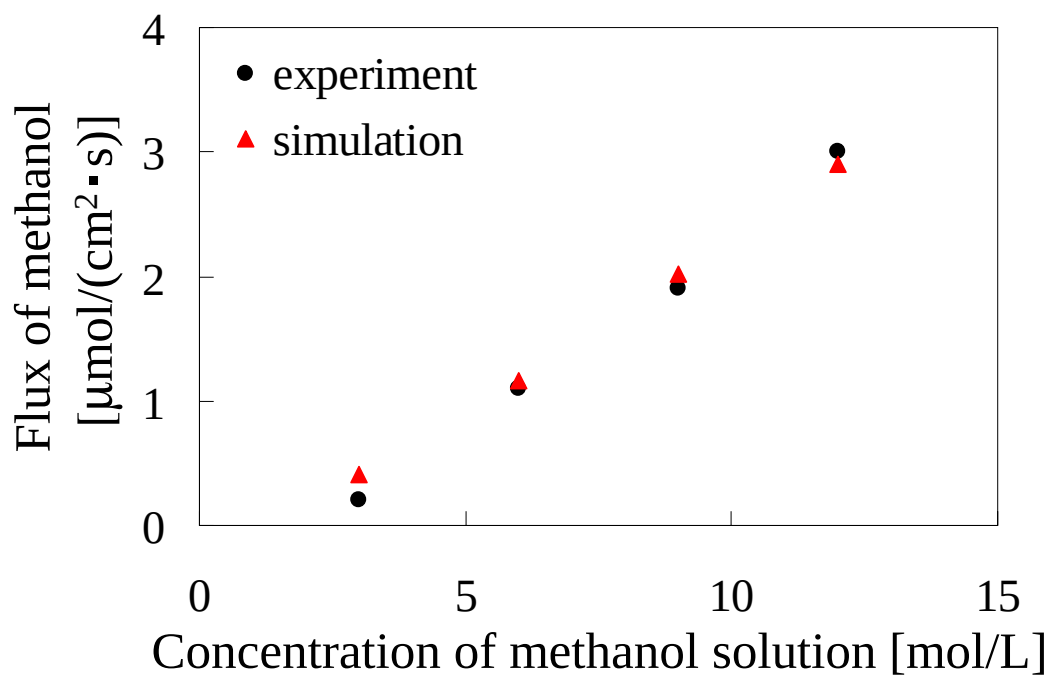


Figure 5-3-4. Flux of methanol crossover

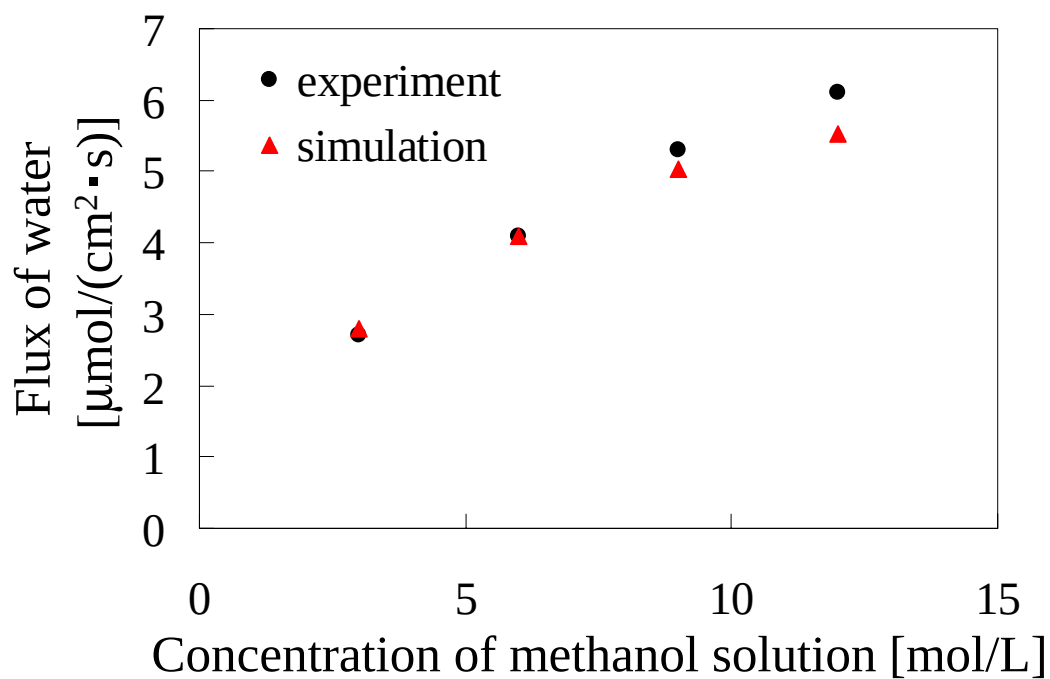


Figure 5-3-5. Flux of water crossover

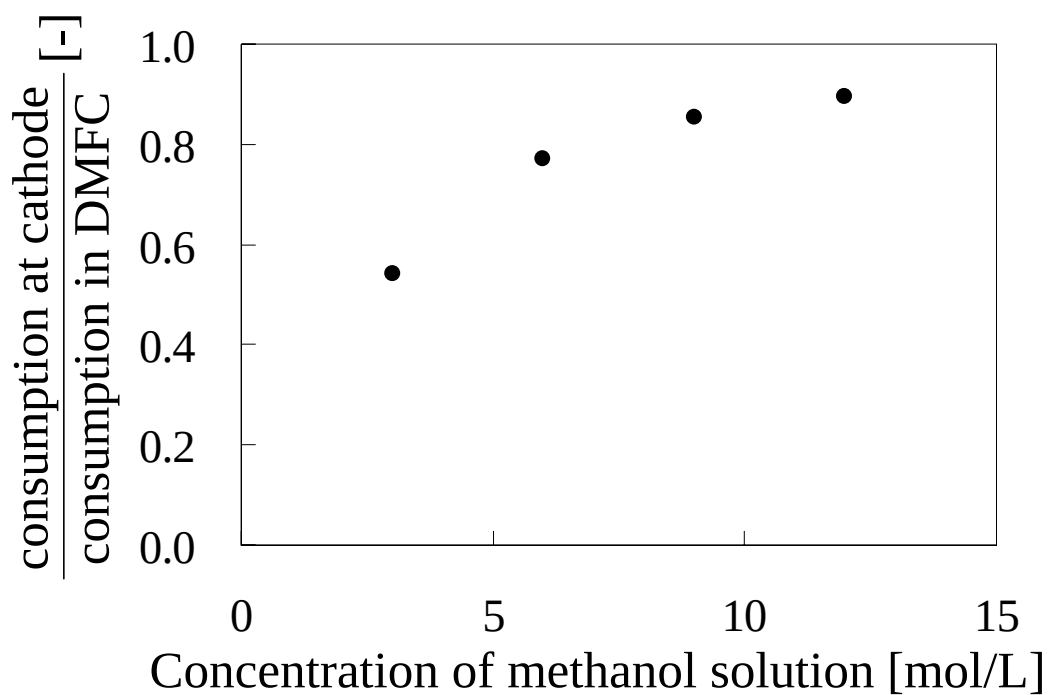


Figure 5-3-6. Ratio of consumption at the cathode to consumption in DMFC

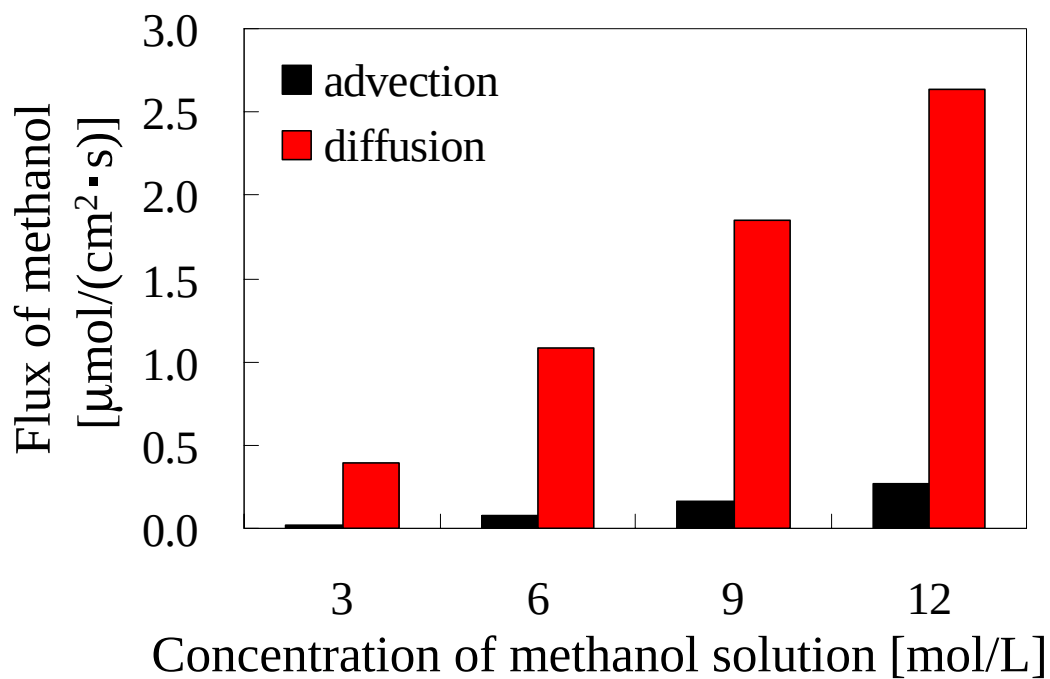


Figure 5-3-7. Driving force of methanol crossover

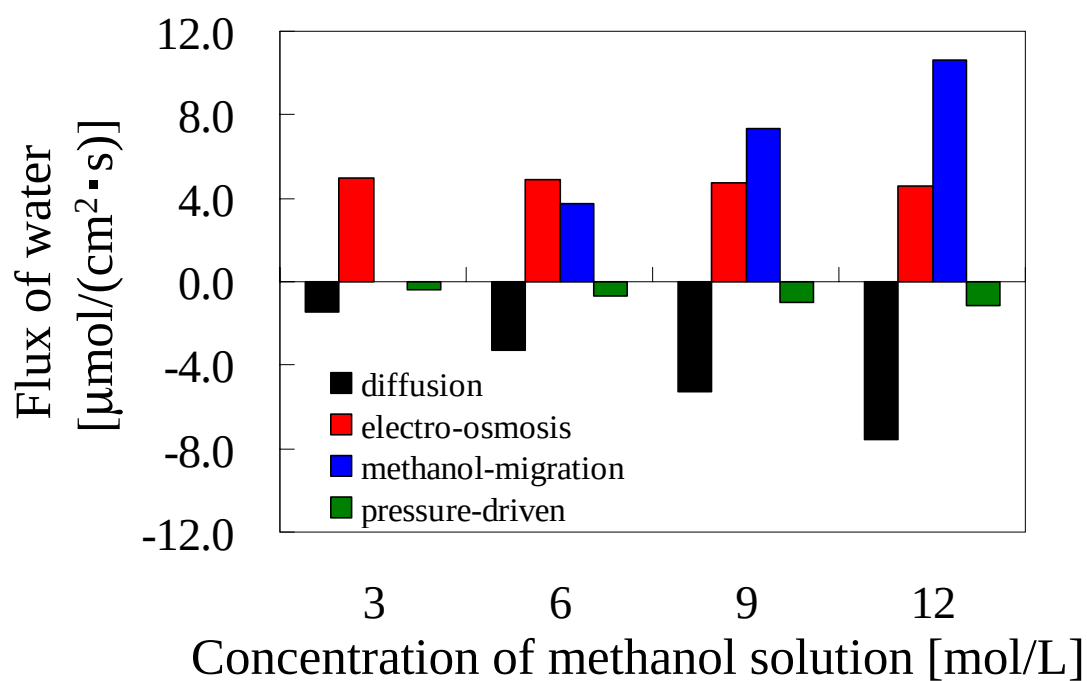


Figure 5-3-8. Driving force of water crossover

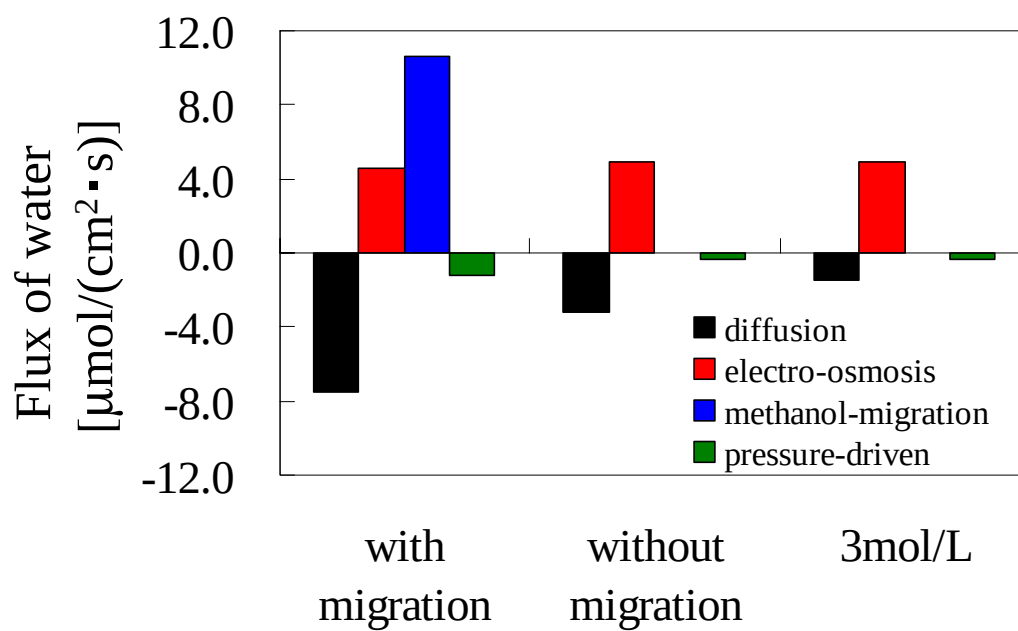


Figure 5-3-9. Effect of methanol-migration on water crossover

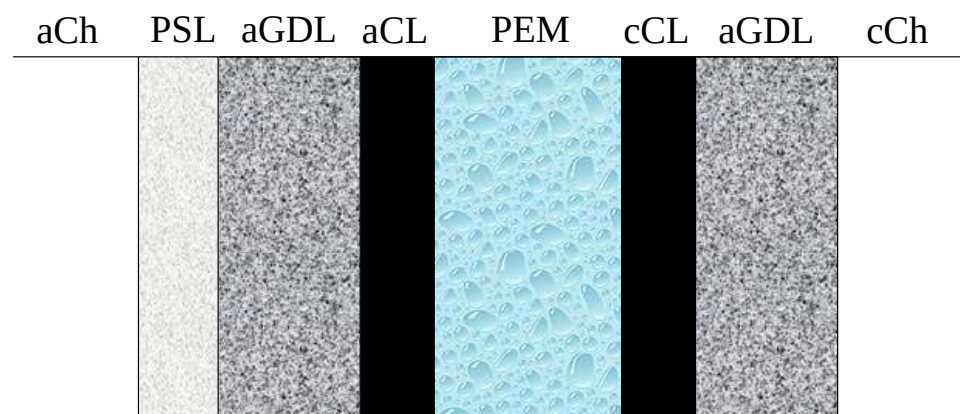


Figure 5-3-10. Configuration of DMFC with PSL at the anode

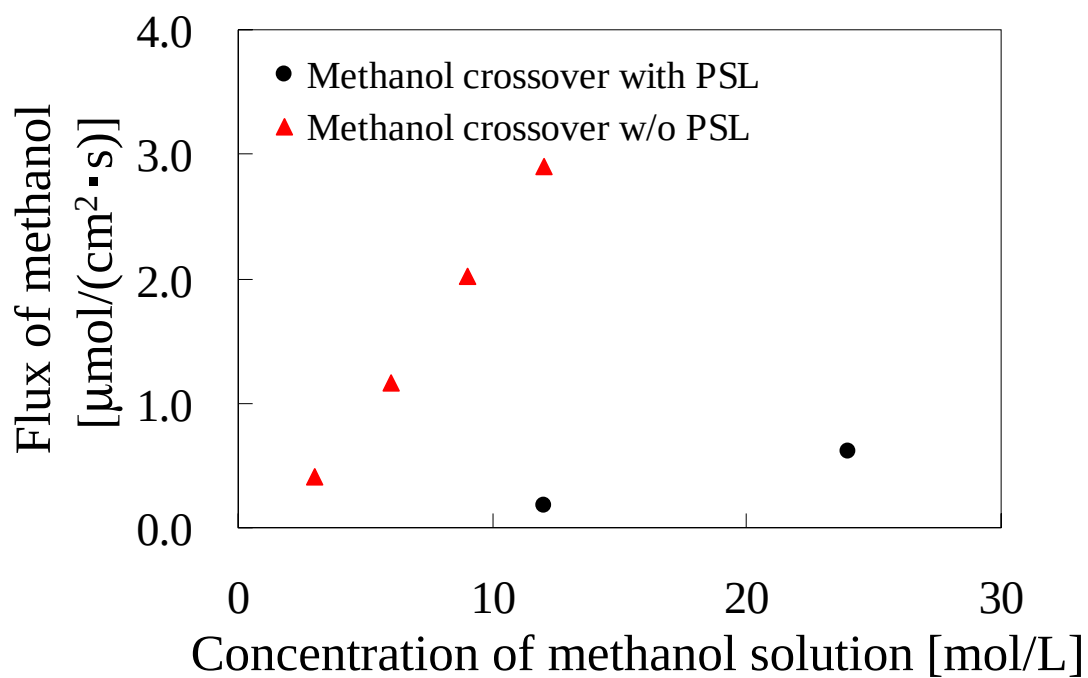


Figure 5-3-11. Effect of PSL on methanol crossover

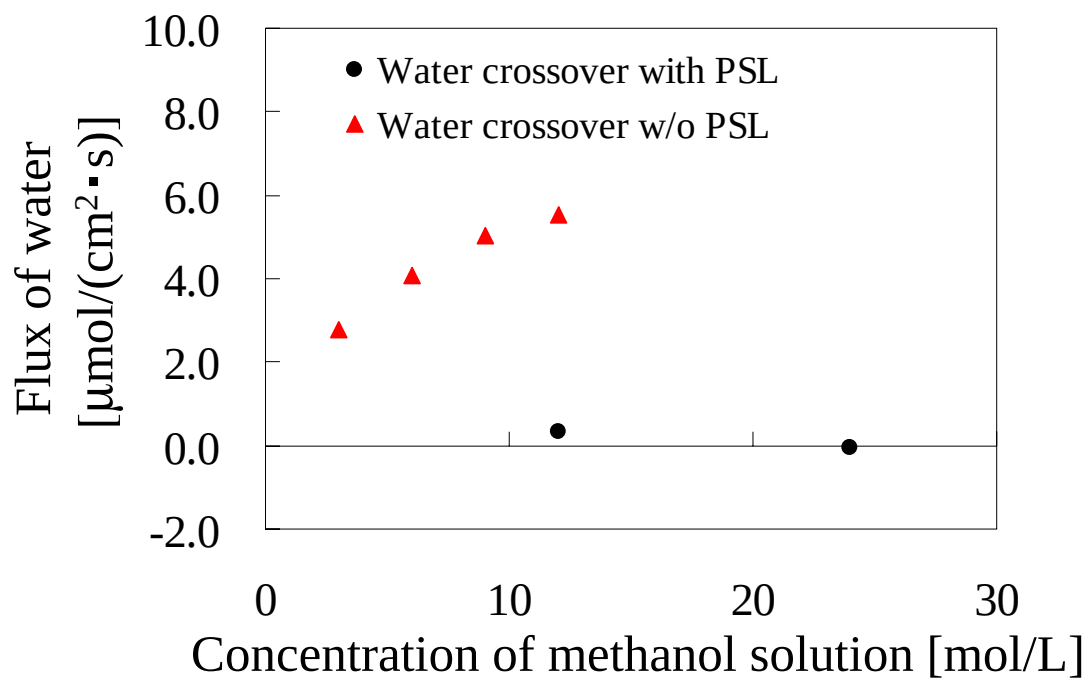


Figure 5-3-12. Effect of PSL on water crossover

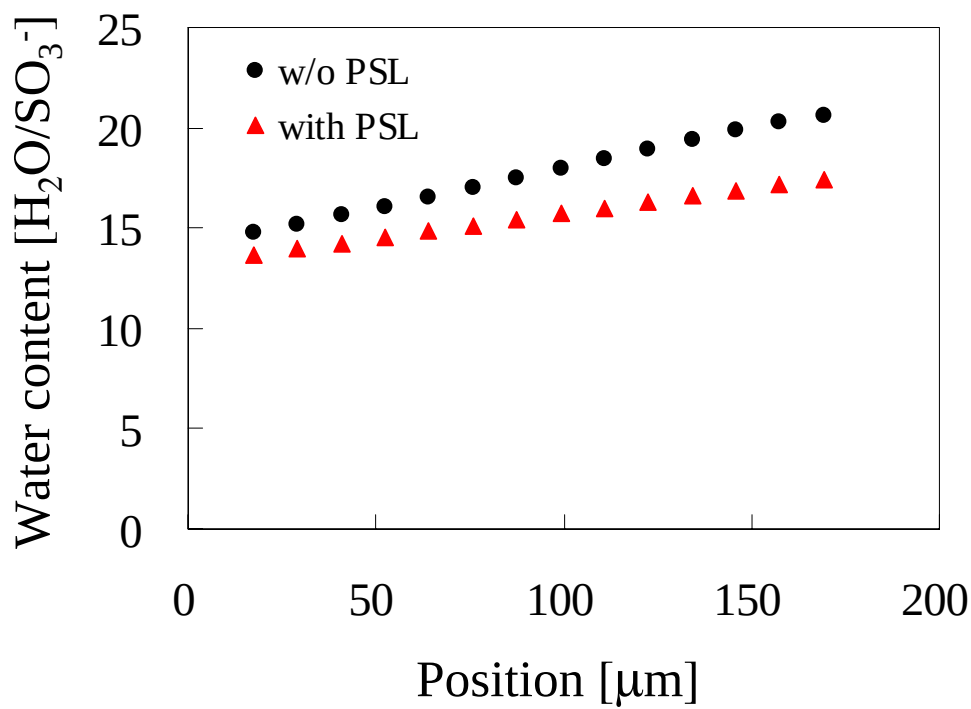


Figure 5-3-13. Decrease of water content in the PEM by the PSL

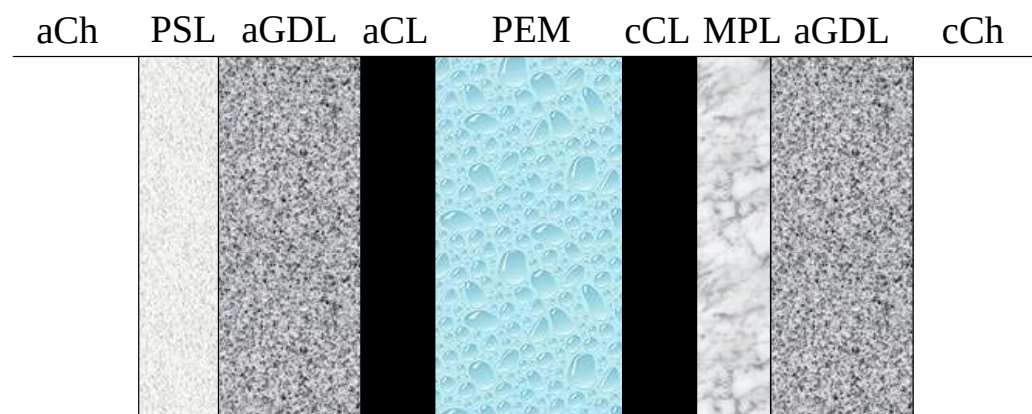


Figure 5-3-14. Configuration of DMFC with MPL at the cathode

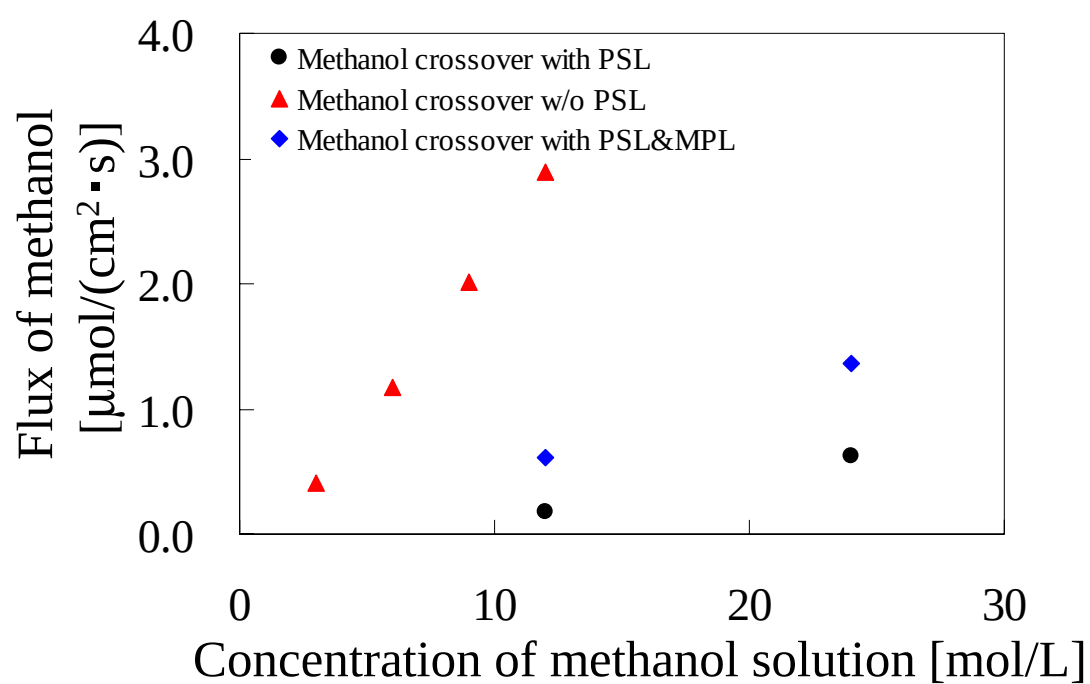


Figure 5-3-15. Effect of microporous layer on methanol crossover

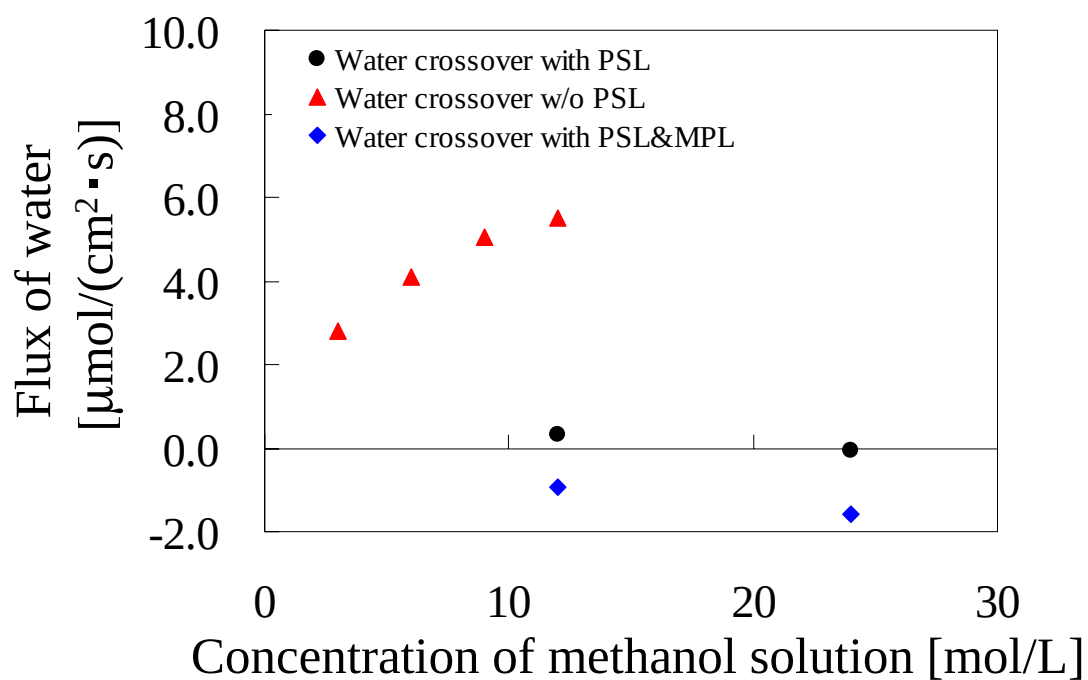


Figure 5-3-16. Effect of microporous layer on water cross over

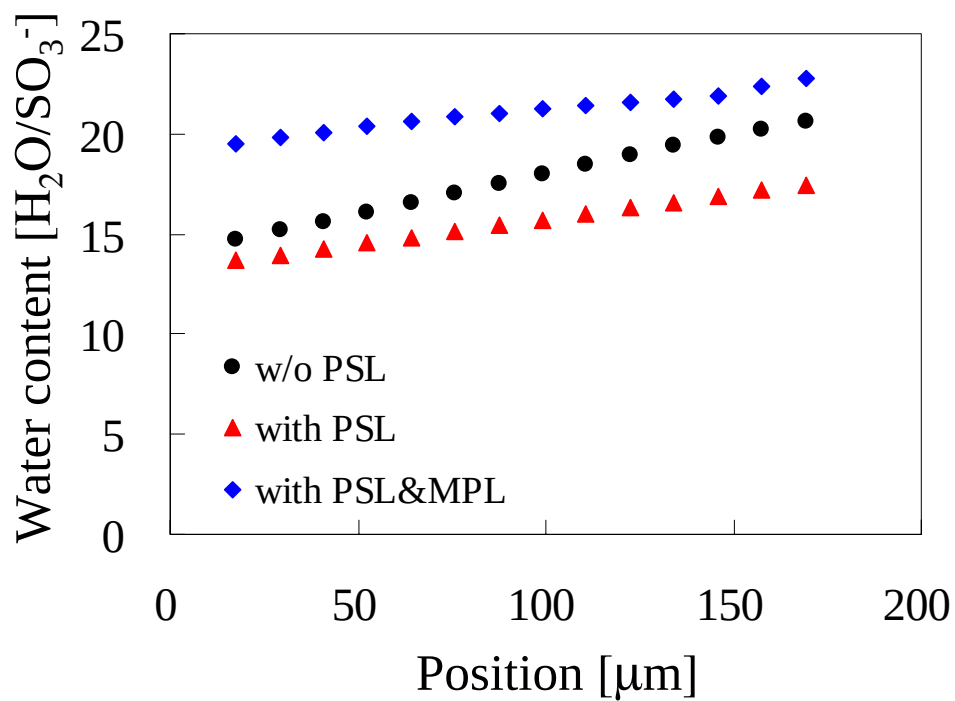


Figure 5-3-17. Increase of water content in the PEM by MPL at the cathode

Table 5-1 List of constants			
Symbol	Explanation	value	Unit
h_{ev}	Evaporation constant	100	$1/(s \cdot cm^3)$
Ro	PEM density	2.02	g/cm^3
EW	Equivalent weight of the PEM	1100	$g/equiv$
h_1, h_7	Thickness of GDL	250	μm
h_2, h_4	Thickness of CL	20	μm
h_3	Thickness of PEM	175	μm
n_1, n_7	Number of nodes in GDL	10	
n_2, n_4	Number of nodes in CL	4	
n_3	Number of nodes in PEM	15	
ep_1, ep_7	porosity of GDL ¹⁵	0.8	
ep_2, ep_4	porosity of CL ¹²	0.4	
ep_3	porosity of PEM	1.0	
$psdr_1, psdr_7$	Characteristic pore radius of GDL ⁴	6.0×10^{-6}	cm
$psdr_2, psdr_4$	Characteristic pore radius of CL ⁴	0.2×10^{-6}	cm
$psds_1, psds_7$	Characteristic pore spread of GDL ⁴	0.5	cm
$psds_2, psds_4$	Characteristic pore spread of CL ⁴	1.2	cm
fhi_1, fhi_7	fraction of hydrophilic pore of GDL ⁴	0.6	
fhi_2, fhi_4	fraction of hydrophilic pore of CL	0.6	
$th1hi, th7hi$	hydrophilic contact angle of GDL ⁴	45	°
$th1ho, th7ho$	hydrophobic contact angle of GDL ⁴	110	°
$th2hi, th4hi$	hydrophilic contact angle of CL ⁴	80	°
$th2ho, th4ho$	hydrophobic contact angle of CL ⁴	100	°
th_3	contact angle of PEM ⁴	90.02	°
z_{H_2O}	Valence of ion on reaction in anode CL	6	
	in cathode CL	2	
z_{CH_3OH}	Valence of ion on reaction in anode CL	6	
	in cathode CL	-	

Table 5-2 List of constants of PSL			
Symbol	Explanation	value	Unit
h6	Thickness of PSL	50	μm
n6	Number of nodes in PSL	5	
ep6	porosity of PSL	0.4	
perm6	Permeability of PSL	5.0×10^{-13}	cm^2
psdr6	Characteristic pore radius of PSL	0.6×10^{-6}	cm
psds6	Characteristic pore spread of PSL	0.5	cm
fhi6	fraction of hydrophilic pore of PSL	0.6	
th6hi	hydrophilic contact angle of PSL	45	$^\circ$
th6ho	hydrophobic contact angle of PSL	110	$^\circ$

Table 5-3 List of constants of MPL ⁴			
Symbol	Explanation	value	Unit
h5	Thickness of MPL	20	μm
n5	Number of nodes in MPL	4	
ep5	porosity of MPL	0.24	
perm5	Permeability of MPL	1.6×10^{-15}	cm^2
psdr5	Characteristic pore radius of MPL	2.0×10^{-6}	cm
psds5	Characteristic pore spread of MPL	0.5	cm
fhi5	fraction of hydrophilic pore of MPL	0.2	
th5hi	hydrophilic contact angle of MPL	45	$^\circ$
th5ho	hydrophobic contact angle of MPL	110	$^\circ$

参考文献

1. C. E. Shaffer and C. Y. Wang, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 5761-5769
2. R. Jiang and D. Chu, *J. Electrochemical Soc.*, **155**, 8 (2008) B798-B803
3. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Soc.*, **138**, 8 (1991) 2334-2342
4. A. Z. Weber and J. Newman, *J. Electrochemical Soc.*, **152**, 4 (2005) A677-A688
5. T. Okada, G. Xie and M. Meeg, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 2141-2155
6. T. Okada, G. Xie and Y. Tanabe, *J. Electroanalytical Chem.*, **413** (1996) 49-65
7. G. Xie and T. Okada, *J. Electrochemical Soc.*, **142**, 9 (1995) 3057-3061
8. 細谷 友磨, 東京工業大学大学院修士論文, (2009)
9. 寺西 一浩, 東京工業大学大学院博士論文, (2006)
10. 国立天文台, 理科年表, 丸善株式会社 (1996)
11. M. Kaviani, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, **Second Edition**, Springer
12. C. Ziegler, H. M. Yu and J. O. Schumacher, *J. Electrochemical Society*, **152**, 8 (2005) A1555-A1567
13. Z. H. Wang and C. Y. Wang, *J. Electrochemical society*, **150**, 4 (2003) A508-A519
14. 寺岡 恒, 東京工業大学大学院修士論文, (2007)
15. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*
16. T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Soc.*, **140**, 4 (1993) 1041-1047

第 6 章

結論

本論文では、In-situ 計測と数値解析を用い、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の物質輸送現象とその制御に関する研究を行い以下の知見を得た。

第 2 章では、波長可変型半導体レーザ吸収分光法 (TDLAS) を用いた水素供給型 PEFC の流路内水蒸気濃度分布の非接触計測技術を確立し、無加湿運転下における流路内水蒸気濃度分布の計測を行った。その結果、無加湿運転下においては、流路入口から出口にかけて大きく水蒸気濃度が増加し、電流密度を増加させることで発電生成水量が増加する結果、流路出口付近で飽和水蒸気量にまで達し水滴が発生することが明らかになった。そして、発電分布についても、流路入口付近に比べて出口付近で発電が盛んであることが示され、解析モデルによる解析の結果、その要因が流路内水蒸気濃度にあることが示唆された。つまり、無加湿運転下における発電性能の向上へ向けて、流路入口付近の流路内水蒸気濃度を上昇させる必要があることが示された。また、低電流密度発電時には発電生成水がカソード側流路とアノード側流路に同程度排水されているものの、電流密度を増加させるにしたがって、アノード側流路へ排水される割合が減少する傾向が見られ、高電流密度運転時のアノード側電解質膜の乾燥を防ぐためには発電生成水のアノード側への輸送を促進する必要があることも示された。

第 3 章では、無加湿 (低加湿) 運転下における発電性能の向上へ向けて第 2 章で明らかになった課題の解決について取り組んだ。第 2 章と同じく TDLAS を用いた PEFC 流路内水蒸気濃度分布の非接触計測に基づき、流路入口付近における水蒸気濃度の上昇へ向けた対向流の効果と、カソード側からアノード側への水分輸送の促進へ向けた微細孔層 (MPL) 挿入の効果についてそれぞれ検討を行った。その結果、対向流にすることによって、流路入口付近における水蒸気濃度の増加を図ることが可能であること、および MPL の挿入によってカソード側からアノード側への水輸送が促進されることが明らかになった。

第 4 章では、カソード側に微細孔層 (MPL) を挿入することによりカソード側からアノード側への水分輸送が促進されることを明らかにした第 3 章の結果について、そのメカニズムの解明を MRI 計測によって試みた結果、カソード側への MPL の挿入によってカソード触媒層内の水蒸気濃度が上昇した結果アノード側への水分輸送が促進されていることが示された。また、MPL によって、電解質膜を湿潤させるアノード側加湿水、カソード側加湿水、発電生成水のうち、どの要素の水の膜内への輸送が促進され、膜の湿潤へどのように影響を与えるかを解明するため、核ラベリング MRI 計測を用いた 3 種類の水の膜含水へ

の寄与の分離可視化技術を構築した。計測の結果、カソード側 MPL によって発電生成水の膜含水への寄与度が増大していることを明らかにした。この結果は、低加湿運転（無加湿運転）下における発電性能の向上へ向け、カソード側への MPL の挿入が有用であることを示している。

第 5 章では、PEFC の 1 種である直接メタノール型燃料電池（DMFC）のメタノールクロスオーバーおよび水クロスオーバーの制御へ向け、メタノール・水輸送解析モデルを構築し解析を行った。まず、解析結果と過去の実験結果の比較を行い、その傾向が良く一致していることからモデルの妥当性を確認した上で、メタノールクロスオーバーは拡散による輸送が支配的であり、供給メタノール水溶液濃度に強く依存すること、水クロスオーバー量はメタノール随伴による輸送が支配的でありメタノールクロスオーバー量に強く依存することが明らかになり、メタノールクロスオーバーの抑制が重要であることが示された。そこで、燃料極側に透過抑制層（PSL）を挿入することによるメタノールクロスオーバー量抑制に対する効果を解析した結果、PSL 挿入によりメタノールクロスオーバー、水クロスオーバーともに大幅に抑制が可能で、高濃度メタノール水溶液供給時には水がカソード側からアノード側へ輸送され、発電生成水をアノードにおける反応に用いることが出来る可能性が示唆された。しかしその一方で、供給メタノール水溶液の流入抑制により膜含水量の低下が見られたので、第 4 章で明らかになったカソード側への微細孔層挿入による膜含水量向上の可能性について解析したところ、水のカソードからアノードへの拡散輸送が促進され膜含水量が向上することが示された。しかし含水量の増加によってメタノールの有効拡散係数が大きくなり、メタノールクロスオーバー量が増加することも確認され、PSL および MPL の最適設計の必要性が示された。

謝辞

平井秀一郎教授には、研究を進めるにあたり、常に情熱をもって、ご教授を賜り、研究を行う楽しさ、様々な分野の研究に興味をもつことの重要性を教えてくださいました。また研究の話をするときの真剣なまなざしと、研究から離れた場面で見せる笑顔から、気持ちの切替をしっかりと行うことの大切さを学びました。感謝申し上げます。

津島将司准教授には、常に的確なご指摘をいただき、また研究指針など数多くのアドバイスを頂き、有意義な研究生活を送ることが出来ました。どんなに忙しいときでも相談をさせていただこうと思うときにはいつも時間を割いてくださり、学生のことを大切にいただいていることを強く感じました。感謝申し上げます。

また、修士1年までではありましたが、末包哲也助教授（現在徳島大学教授）にはゼミなどを通し的確なアドバイスを頂き、また研究分野以外の分野においても数多くの知識を教えてくださいました。感謝申し上げます。

隣の研究室の花村克悟教授には、ゼミを通して異なる視点からの研究に対するアドバイスを頂き、学生室での花村研究室の飲み会にはいつもお誘いをしていただきありがとうございました。感謝申し上げます。

植村助教は、一番年齢の近い教員として、学生室に席を構えていたこともあり、研究のみならず日常的な話も多くさせていただき有意義な研究室生活を送ることが出来ました。感謝申し上げます。

秘書の湯澤利恵さんには、ほとんどの事務手続きなどをしていただきありがとうございます。飲み会などでもたくさんのお話をさせていただき楽しい研究室生活を送ることが出来ました。感謝申し上げます。

また、博士一貫コースの派遣プロジェクトにおいてインターンシップを受入れてくださった柿本誠三様をはじめシャープ株式会社の皆様に感謝申し上げます。

同期の博士課程として3年間、隣の席で研究生活を送ってきた沈宰暎さんに

感謝申し上げます。研究に行き詰ったときも励ましあいながら乗り越えることが出来ました。また、後輩との関係を大切にし、後輩から慕われる存在となった沈さんの姿には学ぶべきところが多くありました。感謝申し上げます。

博士課程の学生として研究室生活を送った、笹部崇君、田渕雄一郎さん、平島大輔君、**Karin Preechar** さんに感謝申し上げます。

また、修士課程時代に同期として研究室生活を送った、小高敏和君、吉田瑞穂、武田直輝君、古川直人君、花村研究室の矢野慎一君に感謝申し上げます。

現在は社会人として働いている、鶴本真介君、池田明史君、細谷友磨君、中村一生君、瀧田晋平君、谷口祐司君、崔立岩君に感謝申し上げます。

社会人としては同期となる修士 2 年の金子佳亮君、鹿野太志君、花村研究室の佐藤翔君、浅野雅夫君に感謝申し上げます。

修士 1 年で博士課程へ進学する鈴木崇弘君、また、片岡亮人君、伊藤礼君、北山大介君、坪田晶博君、永井邦雄君、花村研究室の増田耕平君に感謝申し上げます。

学部 4 年の、岡村俊男君、竹之内啓佑君、西頭和希君、野田豊人君、深堀大地君、花村研究室の黒田圭佑君、前澤彩さんに感謝申し上げます。

最後に日常生活を支えてくれた家族、そして天国から見守ってくれた父に感謝申し上げます。

付録

A-1 波長変調分光法

第2章および第3章で用いた TDLAS（波長可変型半導体レーザ吸収分光法）システムでは，入射光強度に対する，透過光（本研究では散乱光）強度の減衰量からランベルト・ベールの法則に基づいてガス濃度を算出する．したがって透過光強度が対象ガスによる吸収以外の要因によっても減衰している場合は正確なガス濃度が算出できなくなってしまう．本研究ではこの問題を解決するために波長変調分光法と呼ばれる手法を用いている．

まず，対象ガスによる吸収以外の要因による光の減衰を受光効率 β を用いて表現すると，ランベルト・ベールの法則に基づいて，検出光強度は Eq.1-1 で表される．

$$I = \beta I_0 \exp(-\alpha L) \quad [1-1]$$

I: 検出光強度

I_0 : 入射光強度

α : 吸収係数

L: 光路長

β : 受光効率

ここで，本研究では， αL は 10^{-1} 程度のオーダーであるため，Eq.1-1 をマクローリン展開し，2 次以上の項を無視すると Eq.1-2 のように近似することができる

$$I = \beta I_0 \exp(-\alpha L) \cong \beta I_0 (1 - \alpha L) \quad [1-2]$$

ここで，レーザ発振波長を振幅 Δv ，振動数 f をもつ余弦波で変調させると波長は Eq.1-3 によって表され，この振動の中心波長 v_0 を吸収スペクトルのピークに合わせると，吸収係数 α はローレンツ関数で近似した場合，半地幅 γ を用いて Eq.1-4 で表され，さらに Eq.1-4 をフーリエ級数展開することで Eq.1-5 が得られる¹．

$$v(t) = v_0 + \Delta v \cos 2\pi f t \quad [1-3]$$

$$\alpha(v) = \frac{\alpha(v_0)\gamma^2}{(v-v_0)^2 + \gamma^2} = \alpha(v_0) \frac{\gamma^2}{(\Delta v)^2 \cos^2(2\pi ft) + \gamma^2} \quad [1-4]$$

$$\alpha(v) = \alpha(v_0) [k_0 - k_2 \cos(2\pi \times 2 ft) + k_4 \cos(2\pi \times 4 ft) - \dots] \quad [1-5]$$

さらに、Eq.1-4 をフーリエ級数展開すると、直流成分の項 k_0 および振動数 $2f$ の項 k_2 は Eq.1-6, Eq.1-7 のようになる¹。

$$\alpha(v_0)k_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \alpha(v) dv \quad [1-6]$$

$$k_2 = \frac{2(2 + x^2 - 2\sqrt{1+x^2})}{x^2 \sqrt{1+x^2}}, \quad x = \frac{\Delta v}{\gamma} \quad [1-7]$$

ここで、レーザ発振波長を変調する場合、半導体レーザでは注入電流を変調させるため、レーザ光強度についても Eq.1-8 で示すように振動数 f で振動する。

$$I_0(t) = i_0 + i \cos 2\pi ft \quad [1-8]$$

ゆえに、Eq.1-2 は Eq.1-9 のように表わされる。

$$I \equiv \beta I_0 (1 - \alpha L) = \beta i_0 + \beta i \cos 2\pi ft - \beta i_0 \alpha L - \beta i \alpha L \cos 2\pi ft \quad [1-9]$$

右辺第1項は直流成分、第2項は $1f$ 信号、第3項は $2nf$ 信号($n=0,1,2 \dots$)、第4項は $(2n+1)f$ 信号($n=0,1,2 \dots$)となる。ここで $1f$ 信号と $2f$ 信号を抽出すると Eq.1-10, Eq.1-11 となる。

$$\begin{aligned} I_{1f} &= \beta i \cos 2\pi ft - \beta i \alpha(v_0) k_0 L \cos 2\pi ft + \beta i \alpha(v_0) k_2 L \cos(2\pi ft) \\ &= \beta i (1 + \alpha(v_0) k_2 L) \cos(2\pi ft) + \beta i (\alpha(v_0) k_0 L) \cos(2\pi ft + \pi) \end{aligned} \quad [1-10]$$

$$I_{2f} = \beta i_0 \alpha(v_0) k_2 L \cos(2\pi \times 2 ft) \quad [1-11]$$

ここで、ロックインアンプによって Eq.1-10 の右辺第1項の位相に合わせて抽出すると、その振幅 P_{1f} は Eq.1-12 となり、 $2f$ 信号を抽出すると、その振幅 P_{2f} は Eq.1-13 となる。

$$P_{1f} = \beta i(1 + \alpha(v_0)k_2L) \quad [1-12]$$

$$P_{2f} = \beta i_0 \alpha(v_0)k_2L \quad [1-13]$$

さらに, Eq.1-13 と Eq.1-12 の比をとると Eq.2-14 となり, k_2 の $\alpha(v_0)k_2L$ は 10^{-2} オーダーであることから, Eq.1-14 は Eq.1-15 で近似される.

$$\frac{P_{2f}}{P_{1f}} = \frac{\beta i_0 \alpha(v_0)k_2L}{\beta i(1 + \alpha(v_0)k_2L)} = \frac{i_0 \alpha(v_0)k_2L}{i(1 + \alpha(v_0)k_2L)} \quad [1-14]$$

$$\frac{P_{2f}}{P_{1f}} \cong \frac{i_0 \alpha(v_0)k_2L}{i} \quad [1-15]$$

このように 1f 信号と 2f 信号の振幅の比をとることで受光効率 β の影響が除去され, 吸収係数 α の値を求めることが出来, その吸収係数 α から論文中に記載した変換式を用いてガス濃度を求めることが出来る.

参考文献

1. T. Iseki, H. Tai and K. Kimura, Meas. Sci. Technol., **11** (2000) 594-602

A-2 MRI 計測においてラーモア角周波数に

一致した磁場を印加する理由

原子核は、自転運動に相当するスピン角運動量 $\vec{J}$ と磁気モーメント $\vec{\mu}$ を持っており、両者は原子核に固有な量、磁気回転比 γ を用いると Eq.2-1 で示す関係がある。

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad [2-1]$$

このような原子核に静磁場 H_0 をかけると、原子核のエネルギー準位は原子核に固有なスピン量子数 I を用いると、 $2I+1$ 個のレベルに分裂する。この時のエネルギーレベル E は Eq.2-2 で表される。

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad [2-2]$$

$\hbar$: プランク定数

Eq.2-2 に従って分裂したエネルギーレベルの間は、電磁波のエネルギー $\hbar\omega$ を吸収または放出することで遷移することができる。このことを式で表すと Eq.2-3 のようになる。

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 = \hbar\omega \quad [2-3]$$

Eq.2-3 より、エネルギーの吸収・放出が生じる際の電磁波の周波数 ω は Eq.2-4 を満たすことが分かる。

$$\omega = \gamma H_0 \quad [2-4]$$

ここで、MRI によってプロトンなどからの信号を得る際には、静磁場によって巨視的にみると時間的に安定となっている磁気モーメントに対し、外部から磁場を印加することで時間的に安定な状態を乱すことをしている。具体的には、静磁場によって巨視的にみた正味磁気モーメントは静磁場と平行な方向を向いているが、その向きを磁場の印加によって傾けることをしている。安定な状態

を乱すためには，原子核が外部からエネルギーを吸収する必要がある．そしてエネルギーを吸収するために照射する電磁波は Eq.2-4 の条件，すなわちラーモア角周波数の磁場を照射しなければならない．

参考文献

1. 巨瀬 勝美 著，NMR イメージング，共立出版

A-3 ダイレクトガス質量分析装置

第 4 章において、PEFC アノード触媒上における同位体交換反応を解明するために、ダイレクトガス質量分析装置を用いたが、この装置の計測原理について簡単にまとめる。本研究で用いたダイレクトガス質量分析装置（四重極型質量分析装置，Bruker AXS 社，MS9610）は、排ガス中微量化学種の多成分（質量電荷比 $m/e = 1 \sim 410$ ）同時計測が可能な装置である。システムの概略図を Fig. A-1 に示す。計測原理は以下のようになる。

1. 質量分析装置内に取り込まれたガス（PEFC からの排ガス）は装置内の熱せられたフィラメントから放出される熱電子と衝突することでイオン化される。
2. イオン化された分子は Fig. A-2 に示すような四重極電極内（相対向する電極が結線されている）に送られる。
3. 四重極電極には $\pm(U+V\cos\omega t)$ となる直流電圧 U と交流電圧 V が重ねあわされた電圧が印加されており、特定の電圧（ U , V ）および周波数（ ω ）においては特定の質量電荷比（ m/e ）を有するイオンのみが電極内を通過することが出来る。その他のイオンは電極外部へはじき出される。つまり、電圧 U , V 、および周波数 ω を変化させることにより異なる質量電荷比を持つイオンを分離することが可能となる。
4. 電極を通過したイオンは 2 次電子倍增管においてイオン電流が増幅された後イオン量が電流値として検出される。

ここで、4 にあるように四重極質量分析装置の出力値は電流値であるため、濃度を求めるためには、出力電流値と濃度の校正を行うことが必要である。

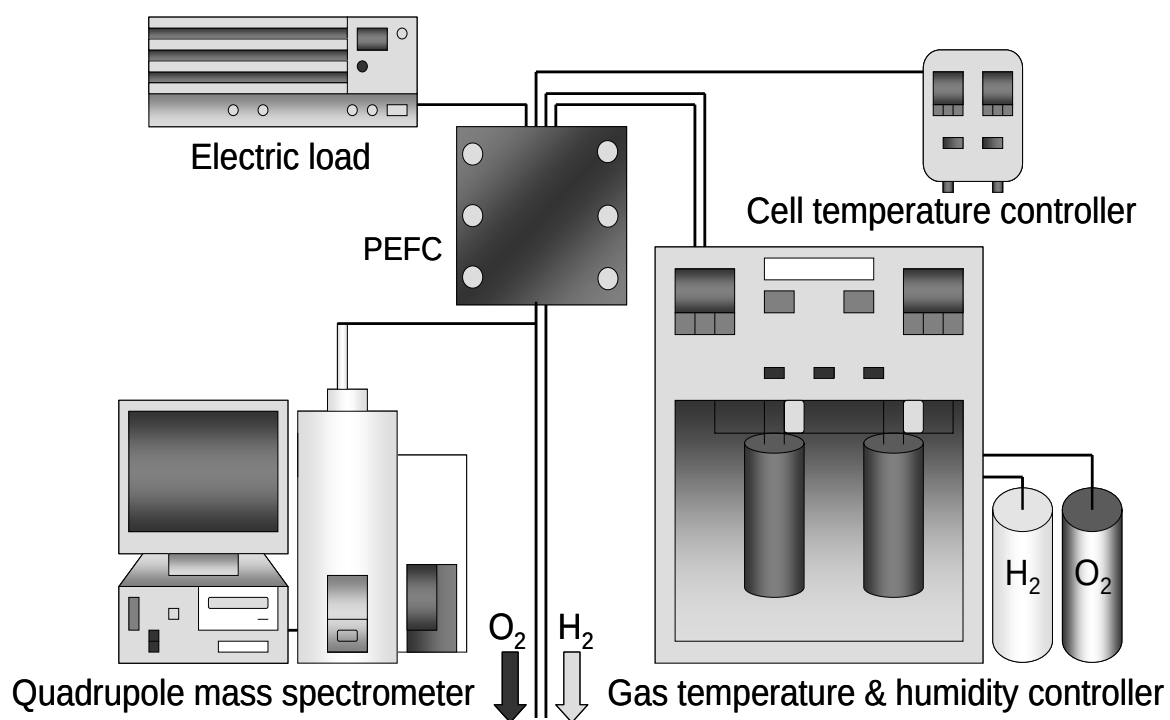


Figure A-1. A schematic diagram of direct gas mass spectroscopy system

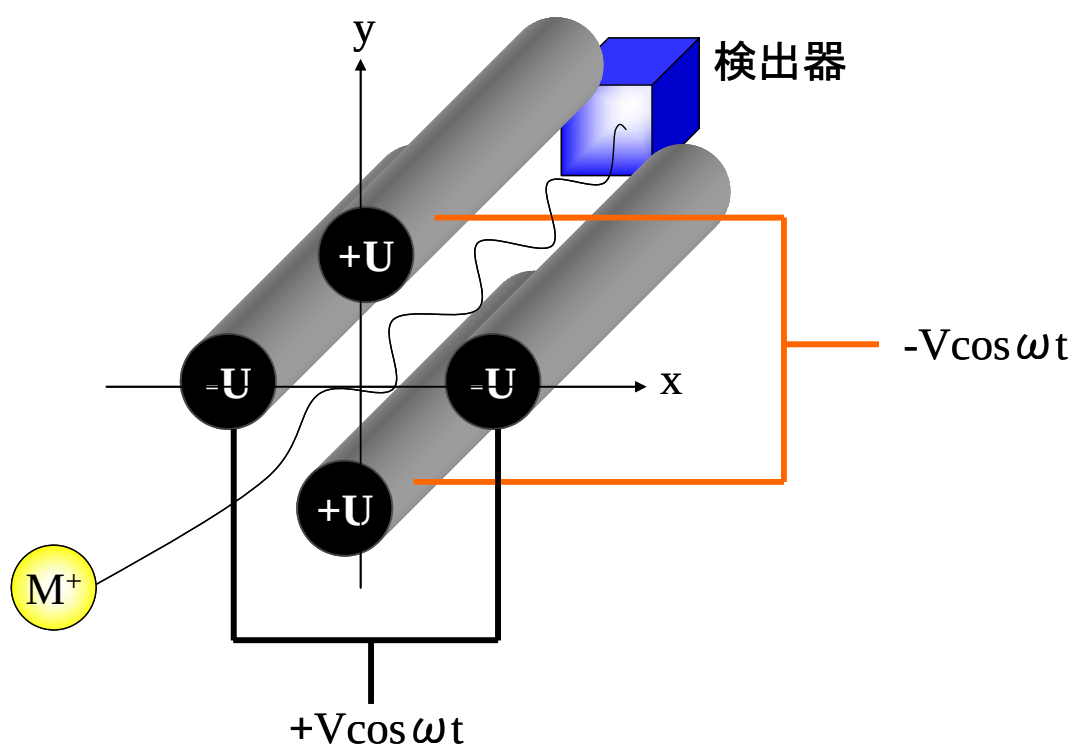


Figure A-2. A schematic of the quadrupole electrode

A-4 触媒層の有無による電解質膜水流入パスの変化

第4章において、アノード触媒における水素-水間の水素原子の同位体交換反応の定量化を行った結果、電解質膜内へ流入する加湿水中の水素原子のうち8割程度が供給水素ガスとの間で同位体交換反応が起きていることが明らかになった。この結果は、触媒層の有無によって加湿水の電解質膜内への流入パスが変化している可能性を示唆している。

触媒が無い場合、加湿水は直接電解質膜内へ流入する。その一方で、今回の結果は、触媒が有る場合に、加湿水が触媒上で同位体交換反応した上で電解質膜内へ流入している量が非常に多いことを示している。つまり、触媒が有る場合には触媒を介して流入する水分量が非常に多いことになる。このように、触媒が無い場合には加湿水が直接膜内へ流入するのに対し、触媒があることで触媒を介して膜内へ流入する加湿水量が多いということは、触媒層の有無によって電解質膜内への流入パスが変化していることが伺われる。加えて、触媒を介した流入が多いということは、触媒を介して膜内へ流入する方が流入しやすい、すなわち流入抵抗が少ないことを示しており、電解質膜・触媒層界面の界面抵抗を考えていく上で、この流入パスの変化を考慮する必要があることを示唆している。この点については今後の研究の発展に期待したい。