

## 第1章 PEFC内部の反応分布

### 第1節 PEFCの反応分布の実験による可視化

はじめに

1. 発電中におけるGDL上の酸素分圧可視化
2. 発電中におけるGDL上の生成水可視化
3. 発電中における生成水と酸素分圧との同時可視化

#### 3.1 サーペンタイン流路

#### 3.2 直線流路

おわりに

### 第2節 PEFC反応分布シミュレーション技術

1. 部材構成と特徴
2. 反応分布シミュレーションの有効性
3. 数値解析モデル

#### 3.1 起電力モデル

#### 3.2 多孔質内熱・物質輸送モデル

#### 3.3 流路内物質輸送モデル

#### 3.4 熱伝導モデル

### 4. モデル検証と解析事例の紹介

#### 4.1 数値計算モデルの基本検証

#### 4.2 実機サイズセルの解析事例

##### 4.2.1 解析条件

##### 4.2.2 解析結果

#### 4.3 セル100枚積層スタックの解析事例

##### 4.3.1 解析条件

##### 4.3.2 解析結果

### 5. まとめ

## 第2章 電極触媒の反応機構、劣化機構

### 第1節 X線を用いたカソード触媒層の可視化

はじめに

1. X線イメージング法
2. Ex situ X線ラミノグラフィ XAFS測定
3. In situ X線ラミノグラフィ XAFS測定

### 第2節 XAFS解析によるコアシェル触媒の

電子・局所構造解析と活性支配因子および劣化機構の解明

はじめに

1. X線吸収分光法の概要
2. 酸素還元活性と電子構造の関係
3. コアシェル触媒のEXAFS解析手法の確立
4. 異なるPdコア上PtシェルのEXAFS解析
5. コアシェル触媒の劣化機構解析
6. まとめ

### 第3節 電子顕微鏡による電極触媒層の微細構造解析と

劣化のその場観察

はじめに

1. 電極触媒層の微細構造解析
    - 1.1 TEM像観察による微細形態解析
    - 1.2 制限視野電子回折像観察による結晶構造解析
  2. 電極触媒の構造と組成の解析の手順
  3. 二次電子像観察機能の活用
  4. ETEMを用いた電極触媒層劣化過程のその場観察
- おわりに

### 第4節 回転電極法およびEQCM法を用いた

電極の劣化・溶解挙動解析

はじめに

### 1. RDE法による燃料電池触媒の劣化・溶解挙動解析

#### 1.1 RDE法

#### 1.2 基本構成と測定原理

#### 1.3 実験方法

#### 1.4 Pt/C触媒上での酸素還元反応の解析と耐久性の評価

##### 1.4.1 活性化と電気化学表面積測定

##### 1.4.2 ORR活性評価法

##### 1.4.3 耐久性試験

### 2. EQCM法による燃料電池触媒の劣化・溶解挙動解析

#### 2.1 EQCM法

#### 2.2 EQCM法の原理および測定システム

#### 2.3 EQCM法を用いたPtの溶解挙動の解析

おわりに

### 第5節 数値解析による担体のキャラクタリゼーションとその堆積構造の再現による模擬触媒層構造の数値化

はじめに

1. PEFCのPt利用率の向上
  2. 触媒担体(カーボンブラック)のキャラクタリゼーション
  3. 模擬触媒層の構造数値化
  4. PEFCカソード触媒層内の反応輸送シミュレーション
  5. 模擬触媒層の構造数値化の高精度化に向けた課題
- おわりに

### 第6節 触媒層アイオノマー薄膜の構造解析

緒言

1. 電極/溶液界面におけるNafionの吸脱着過程
  2. Nafion被覆Pt電極における振動分光計測
  3. 界面敏感な二次非線形分光法
  4. Nafion/Pt界面におけるVSFGスペクトル計測
    - 4.1 Nafion/Pt界面の調製とキャラクタリゼーション
    - 4.2 Nafion/Pt界面におけるATR-IRスペクトルの膜厚依存性
    - 4.3 Nafion/Pt界面におけるVSFGスペクトルの膜厚依存性
    - 4.4 Nafion/Pt界面における振動スペクトルの比較に基づく薄膜内の分子配向
- まとめと今後の展望

## 第3章 触媒層の物質輸送特性・構造形成シミュレーション

### 第1節 PEFC触媒層・MPL・GDLの酸素輸送・

電子伝導特性解析

はじめに

1. PEFCの高電流密度化と物質輸送特性の向上
  2. PEFC実多孔質体の直接観察と構造再構築技術
  3. 物質輸送特性解析とモデル多孔質体
    - 4.1 GDLの輸送特性評価
    - 4.2 MPLの輸送特性評価
    - 4.3 触媒層の輸送特性評価
- おわりに

### 第2節 アイオノマー被覆白金の酸素透過シミュレーション

はじめに

1. 計算手法
2. 結果および考察
  - 2.1 アイオノマーの密度分布
  - 2.2 アイオノマーの酸素透過性能の含水率依存性
  - 2.3 バルクPFSA膜とアイオノマーの酸素透過性能の相違

おわりに

### 第3節 固体高分子形燃料電池の電極触媒層の形成過程シミュレーション

緒言

#### 1. 計算方法

- 1.1 溶媒蒸発モデル
- 1.2 流体粒子ダイナミクス法
- 1.3 二相系格子ボルツマン法
- 1.4 計算の条件設定

#### 2. 計算結果と考察

- 2.1 溶媒粘性の影響
- 2.2 溶媒表面張力の影響
- 2.3 溶媒蒸発速度の影響
- 2.4 コロイド乾燥と土壌排水の類似

結言

## 第4章 ガス拡散層・MPLの物質輸送特性

### 第1節 MPL付きガス拡散層の細孔径、親水・撥水性、並びに空気・水蒸気透過性がPEFC性能に及ぼす影響

はじめに

1. MPL付き拡散層の細孔径、接触角、空気透過性、並びに水蒸気透過性の評価
2. 撥水MPL付き拡散層の耐ドライアップ性と耐フラッディング性
3. 親水・撥水複合MPL付き拡散層による耐ドライアップ性と耐フラッディング性の向上
  - 3.1 撥水MPLと二層MPL付き拡散層のPEFC性能の比較
  - 3.2 二層MPL付き拡散層のPTFE量がPEFC性能に及ぼす影響
  - 3.3 三層MPL付き拡散層がPEFC性能に及ぼす影響

### 第2節 モンテカルロ直接法による実形状データに基づく酸素拡散抵抗解析

はじめに

1. 解析手法
  - 1.1 モンテカルロ直接法による気体輸送解析
  - 1.2 実材料の形状データ取得とポリゴンデータ作成
  - 1.3 計算系および評価法
2. 結果と考察
  - 2.1 密度分布
  - 2.2 拡散抵抗
  - 2.3 空隙率依存性
  - 2.4 輸送機構に関する考察
3. 触媒層の解析への展開と課題

おわりに

### 第3節 X線CTによるGDLの含水状態と酸素拡散特性の同時計測

はじめに

1. 実験手法
  - 1.1 GDL内部の酸素透過量測定手法
  - 1.2 GDL試料について
  - 1.3 SPring-8でのイメージングの概要
2. SPring-8での可視化解析例
  - 2.1 BL20B2ビームラインでの可視化解析例
  - 2.2 BL20XUビームラインでの可視化解析例
3. X線CTによる可視化と酸素拡散特性の同時計測
  - 3.1 GDL多孔質体内部の含水状態の変化と酸素透過量の関係

### 3.2 GDL多孔質体の有効拡散係数と含水状態の関係

### 3.3 ハイブリッドGDL撥水処理部の撥水材含有量の影響 おわりに

## 第5章 水挙動・水分布

### 第1節 発電状態PEFC内の液水挙動評価技術

はじめに

1. カソード電極内の液水挙動の光学的可視化法
    - 1.1 可視化計測装置
    - 1.2 可視化セルの設計
    - 1.3 GDL表面から湧出する液滴の挙動観察と画像解析
  2. マイクロポーラス層(MPL)の付加がフラッディング抑制に及ぼす効果
  3. GDLの貫通構造がフラッディング抑制に及ぼす効果
  4. 断面可視化手法によるガス流路内の液滴挙動観察
    - 4.1 断面可視化計測装置
    - 4.2 断面可視化セルの設計
    - 4.3 カソード流路壁面への液滴付着挙動の観察
- おわりに

### 第2節 中性子ラジオグラフィによる発電時のPEFC内水輸送現象の可視化と計測

はじめに

1. 中性子ラジオグラフィの原理
  2. 画像処理手法と計測システム
    - 2.1 画像処理手法
    - 2.2 空間分解能と計測時間
  3. PEFC内水分布の計測例
    - 3.1 面方向水分布計測
    - 3.2 膜厚方向の水分布計測
    - 3.3 PEFCスタックにおける三次元可視化
- おわりに

### 第3節 軟X線による発電時PEFC内液水分布とMEA構造の可視化

はじめに

1. 軟X線イメージングシステム
2. 軟X線イメージングによるPEFC液水in situ可視化
3. 軟X線可視化によるPEFC内液水分布とセル性能
4. 軟X線傾斜CT計測によるMEA三次元構造可視化
5. まとめ

### 第4節 コンタクトポロシメトリ法による触媒層のぬれ性解析

はじめに

1. コンタクトポロシメトリ法の特徴
2. 評価が可能な・得意な対象物・条件、精度
3. 濡れ性について
4. 試料調整・前処理・測定手順
5. カーボンブラックの濡れ性解析例(触媒)
6. PEFC用電極触媒層の濡れ性解析例(触媒層)

### 第5節 顕微ラマン分光法による電解質膜中の含水量分布の解析

はじめに

1. 燃料電池性能に対する水分布の影響
2. 顕微ラマン分光測定システム
  - 2.1 顕微ラマン分光測定の光学系およびセル
  - 2.2 燃料電池の発電特性
3. 燃料電池内の電解質膜のラマン分光測定
  - 3.1 加湿した電解質膜のラマンスペクトル
  - 3.2 顕微ラマン分光測定に用いる光源の影響
  - 3.3 加湿過程における電解質膜中の含水量の計測

3.4 発電時における電解質膜の含水量分布の計測  
おわりに

## 第6節 CARS分光法を使った

固体高分子電解質膜中の水分量分析

はじめに

1. CARS 測定法とマルチプレックス CARS 測定法の原理
  2. 測定系
  3. 測定結果・解析
- まとめ  
今後の課題・展望

## 第7節 Cryo-SEMによる凝縮水挙動解析

はじめに

1. Cryo-SEMによる観察の特徴
  2. 実験装置および観察対象サンプルの作成法
  3. 氷点下起動時の触媒層内氷形成挙動の観察
  4. 凝縮水分布の凍結固定化観察
  5. MPL近傍の凝縮水挙動解析
- おわりに

## 第8節 小型NMRコイルを用いた

PEFCのPEM内含水量のNMR計測

はじめに

1. NMRの原理
    - 1.1 正味の磁化ベクトル
    - 1.2 正味の磁化ベクトルの励起とNMR信号
    - 1.3 T1、T2緩和時定数によるNMR信号の減衰
    - 1.4 NMR信号の観測例
    - 1.5 スピンエコー法でのNMR信号
    - 1.6 スピンエコー法でのNMR信号強度の記述式
  2. NMR計測装置
    - 2.1 NMR計測装置の基本構成
    - 2.2 RFプローブ
    - 2.3 磁石内に入れられる材料
  3. NMR信号から含水量の換算法
  4. 発電時のPEM内含水量の計測事例
    - 4.1 小型NMRコイルを挿入した燃料電池
    - 4.2 PEM内含水量の計測結果
  5. NMRによる電流計測
    - 5.1 電流計測の原理
    - 5.2 燃料電池と発電条件
    - 5.3 発電電流分布の結果
  6. 今後の課題・展望
- おわりに

## 第6章 電解質膜のプロトン・水輸送、劣化

### 第1節 分子動力学法を用いた高分子電解質膜ナノ構造内におけるプロトン・水分子輸送特性の解析

はじめに

1. 計算手法
    - 1.1 Empirical Valence Bond(EVB)ポテンシャル
    - 1.2 高分子電解質膜のシミュレーション
  2. 結果および考察
    - 2.1 水クラスター解析
    - 2.2 プロトンおよび水分子の輸送特性
- おわりに

### 第2節 AFMによる炭化水素系電解質膜表面のプロトン導電特性解析

はじめに

1. 固体高分子膜中におけるプロトンの輸送
  2. 電流検出原子間力顕微鏡を用いたイオン伝導パス測定システム
  3. プロトン交換膜表面上のプロトン伝導パスの測定
    - 3.1 電解質膜によるプロトン伝導パス分布の比較
    - 3.2 温度・湿度による表面プロトン伝導パス分布の変化
    - 3.3 電解質膜の前処理がプロトン伝導パス分布に与える影響
- おわりに

### 第3節 PEFC用電解質膜の物理的劣化特性評価

1. 小型引張試験片を用いた引張試験
2. 微小硬度計を用いた機械的特性評価
  - 2.1 電解質膜(MEA)断面における硬度評価
  - 2.2 電解質膜表面におけるクリープ特性評価
3. 穿孔試験機を用いた劣化度評価
  - 3.1 穿孔試験機
  - 3.2 劣化度評価事例
4. まとめ