

氏 名	たなか よしのり 田 中 喜 典
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2578 号
学位授与の日付	平 成 17 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Dissolution and Characteristics of Hydrogen Bubble Generated by Water Electrolysis (水電解により生成する気泡の溶解と特性に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 栗 倉 泰 弘

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体高分子膜水電解（SPE 水電解）において電極－膜複合体内で生成する水素が多孔性電極を通過して水中に放出されるときに生成される水素気泡に注目して、気泡同士の合一と気泡から溶液への水素溶解、これらに対する電流密度・通水速度・電解質濃度等の影響（第1部）、平板電極を用いた水電解で生成する水素が電極表面で過飽和溶解状態となり、核生成によって発生した後に電極より離脱する水素ナノバブルの特性（第2部）について、電気化学的測定を中心に研究した成果をまとめたもので、序論および2部5章で構成されている。

序論では研究の背景と本研究の意義と位置づけを述べている。

第1章では、パーフルオロスルホン酸カチオン交換膜 Nafion N-117 の両面に直接白金をメッキして電極を作製し、これを隔膜とする二室セルを構成した。両室に超純水を通水しながら、電極に直流電流を印加して水を電解し、電解槽出口で水を採取して溶存水素計によりその水素濃度を測定した。電流密度が小さくなるにつれて、溶解水素量／発生水素量の比が大きくなった。また、流路幅を変えることによってメッキ電極表面の水の流速を変化させたところ、流速が大きいとこの比が大きくなることが明らかになった。電流密度が高い場合、電極近辺の水素気泡の気泡密度が高くなり、気泡同士が合体して気泡径が大きくなり、溶解水素の比率は小さくなる。また、流速が高い場合には水素気泡の合体成長が抑制されるので水素濃度が上昇することを見出している。

第2章では、SPE 水電解時の Pt メッキ電極上の電流密度分布の水素溶解度に対する影響を調べるために給電体形状を変化させた。食塩電解における電極内電位分布に起因する電流分布に関する式を SPE 水電解に適用し、電極表面における電流分布を計算した。ブスバーの間隔によって電極内電位分布が変化し、SPE 電極上における水電解の反応速度分布が生じる。ブスバー間隔を変えて電流分布を変化させた実験結果と計算結果を比較した。その結果、通水速度が大きい条件下では、電位分布が均一になると水素の溶解速度が上昇した。電極から放出された気泡の密度の均一性が気泡同士の合体に影響し、均一電流分布になると気泡同士の合体確率が減少して水素溶解量が多くなることを明らかにしている。

第3章では、水素溶解量に対する電解質の影響を調べた。NaCl 他を電解質とする水溶液を SPE 電解槽に通水しながら電解した。水素溶解比が高い低電流密度では電解質濃度の差は顕著ではないが、高電流密度下では電解質濃度が高くなると水素溶解比が高くなった。これは、濃度が高くなると電解質中の成分の気泡表面過剰量が増大して気泡を安定化させ、ナノ気泡の濃度を上げるとともに寿命を長くして水素の溶解をし易くすることによることを見出している。

第4章では、SPE 水電解における水素溶解量と水素過飽和の関係を明らかにするために、白金平板電極と Nafion 隔膜を用いて二室通水式電解槽を構成し、NaCl をはじめとする塩を溶解した希薄水溶液を通水して定電流電解をした。電解槽出口の電解液を採取してその水素含有量を測定した。採取した電解液中の水素濃度を透過膜式の水素ガスメーターを用いて水素濃度を測定した。この水素濃度を溶解水素濃度とする。さらに、採取した電解液を窒素置換した5倍量の純水で直ちに置換し、水素メーターで水素濃度を測定した。この濃度を総水素濃度とする。総水素濃度にはナノバブルとして電解液中に存

在する水素も検出される。二つの濃度の値の差から、ナノバブルとして溶解する水素量を求めた。これを気泡水素濃度とする。総水素濃度は溶液の pH に対して依存性を示し、pH=2 の酸性では高く、pH=12 のアルカリ性では低くなった。また、気泡水素濃度にはアニオンとカチオンの影響が認められ、ハロゲン化アルカリ水溶液の場合には、 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 、 $\text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+$ の順でナノバブル水素の割合が増加することを見出している。

第5章では、ダブルポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー法によって、Pt 線電極近傍の水素の過飽和溶解現象を調べた。電極電位を水素の発生電位 (E_1) に 0.1s 保持して電極界面に水素を蓄積させた後、水素の酸化電位 (E_2) にステップさせた。 E_1 の電位を卑にすると電極近傍の水素濃度が増大する。この方法で測定される水素は全水素濃度であり、ナノバブル水素も含む。ナノバブルと過飽和溶解水素とは平衡にあり、水素発生電位が卑になると過飽和度が高くなることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体高分子膜水電解 (SPE 水電解) において電極-膜複合体内で生成する水素が多孔性電極から水中に放出されるときに生成される水素気泡に注目して、気泡同士の合一と気泡から溶液への水素溶解、これらに対する電流密度・通水速度・電解質濃度等の影響を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. SPE 水電解による発生水素気泡からの溶解に関し、その電流密度の低下や水の流速の増大が溶解効率の上昇に影響を与えることを明らかにした。
2. 給電体形状を変化させることにより SPE 電極上の電流密度の均一化が達成できることを予測し、それに基づいて電流密度分布と水素溶解効率の関係を明らかにした。
3. 添加電解質の種類と濃度が水素溶存量に与える影響を検討し、電解質が水素ナノ気泡の合一性に影響を与え、これが全水素溶存量に影響を与えることを明らかにした。
4. ガス発生電極における気泡生成とガス溶解度について平板電極を用いて基礎的に検討し、水素ガス発生電極で過飽和状態が出現することを見出した。また、溶存水素ガスをナノ水素バブルとしての溶存量と溶解水素分子濃度を独立に評価した。さらに、電解質が全水素溶存量に及ぼす影響はそのナノ気泡溶存に及ぼす影響に帰せられることを明らかにした。

以上、本論文は、水の電気分解で生成する水素の溶解に注目し、水素の電解水への溶存をナノ気泡としての溶存と水素分子としての溶解とに分離して議論してガス発生電極に関する基礎的知見を与えており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年8月30日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。