

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05827

研究課題名(和文) 光ファイバ型レーザ分光と計算の融合による実作動燃料電池の界面物質輸送の解明と制御

研究課題名(英文) Clarification and control of interfacial mass transport in operational fuel cells by the combination of fiber-optic laser spectroscopy and simulation

研究代表者

西田 耕介 (Nishida, Kosuke)

京都工芸繊維大学・機械工学系・准教授

研究者番号：00397043

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では初めに、光ファイバを用いた波長可変半導体レーザ吸収分光法(TDLAS法)を応用することにより、燃料電池ガス流路内の反応ガス濃度を高速・高感度で測定可能な「光ファイバプロープ式レーザガス分析システム」を開発し、発電モードPEFCのカソード流路内の水分濃度を直接モニタリングできるようにした。さらに、多孔質構造を考慮したガス拡散電極内の物質輸送数値シミュレーションを援用することにより、カソード側電極/電解質界面における液水挙動や酸素拡散現象の解明を試みた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the laser gas analyzer with a fiber-optic probe was firstly developed based on tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) to measure reactive gas concentrations in flow channels of fuel cells at high speed and high sensitivity, and was applied to the direct monitoring of water concentration in the cathode channel of a working PEFC. Furthermore, the numerical simulation model for analyzing mass transport in gas diffusion electrodes was established by taking into account porous structure, and the liquid water behavior and oxygen diffusion at the cathode electrode/electrolyte interface of a PEFC were elucidated.

研究分野：熱工学

キーワード：熱工学 燃料電池 レーザ計測

### 1. 研究開始当初の背景

高出力密度、低温作動等の特長を有する固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は、近年、自動車用動力源や定置型分散電源として実用化の進展が目覚ましく、現状レベルを超える高効率化と高耐久化が実現できれば、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素の排出は削減され、低炭素社会の推進に貢献できる。しかしながら、PEFC の性能向上に向けて解決すべき技術的課題は未だ多く、電解質膜内での水不足によりイオン伝導性が悪化する「ドライアウト現象」や、多孔質状のガス拡散電極内で凝縮水が滞留し酸素の供給が阻害される「フラグディング現象」は著しい出力低下を引き起こす。これらの問題はいずれも多孔質電極と電解質膜との界面に位置する触媒層 (反応場) での水分及び酸素輸送が律速になっており、電池性能の改善を図るには、電極/電解質界面における物質輸送メカニズムを包括的に解明していく必要がある。

### 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて本研究では、「①光ファイバ型レーザ吸収分光計測」と「②多孔質電極内物質輸送シミュレーション」との融合により、実作動状態 PEFC のガス流路～電極/電解質界面における物質輸送現象 (水分・酸素) を統合的に明らかにすることを目的とした。まず初めに、光ファイバを用いた波長可変半導体レーザ吸収分光法 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS 法) を応用することにより、燃料電池ガス流路内の反応ガス中の成分濃度を高速・高感度で測定可能な「光ファイバプローブ式レーザガス分析システム」を開発し、発電モード PEFC のカソード流路内の水分濃度を直接モニタリングできるようにした。さらに、多孔質構造を考慮したガス拡散電極内の水分・酸素輸送数値シミュレーションを援用することにより、カソード電極/電解質界面における液水挙動や酸素拡散現象の解明を試みた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 波長可変半導体レーザ吸収分光法 (TDLAS 法) の測定原理

波長可変半導体レーザ吸収分光法 (TDLAS 法) とは、測定対象ガスの吸収スペクトルに一致した波長光を発振する半導体レーザを用いて、透過光の吸収度を測定しガスの成分濃度を同定する手法である。ガスによる光吸収は以下の Lambert-Beer の法則に従う。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)(1 - \alpha(\lambda)L) \quad (1)$$

$I_0(\lambda)$  は入射光強度、 $I(\lambda)$  は透過光強度、

$\alpha(\lambda)$  は吸収係数、 $L$  は光路長である。本研究では、レーザへの注入電流を制御し、共鳴周波数を挟むようにレーザの発信波長を三角波状 (掃引周波数: 10 Hz) に繰り返し掃引させることによって、水分の吸収スペクトルを検出する。

燃料電池ガス流路のような狭小領域でレーザ分光計測を行う場合は、十分な測定光路長が確保できず検出感度が悪化したり、光の反射・干渉によるノイズ (フリッジノイズ) が大きく出現したりするため、測定ガスの成分濃度を精度良く定量化することは容易ではない。測定精度の改善を図るための対策として、本研究では、高感度なレーザ吸収分光法である「波長変調分光法 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS 法)」を採用する。WMS 法とは、測定レーザ光の波長を高周波数で変調させ、検出信号から位相敏感検波により高調波信号を抽出する手法であり、微弱な光吸収でも共存する他ガスの影響を受けることなく、ミリ秒オーダーの時間分解能で高感度なガスセンシングが可能である。

#### (2) 燃料電池内水分測定のための「光ファイバプローブ式レーザガス分析システム」の開発

燃料電池内の反応ガス中の水分濃度を高速・高感度かつ *in-situ* で分析する手法として、高感度なレーザ吸収分光法である TDLAS 法を応用した「光ファイバプローブ式レーザガス分析システム」の開発を進めてきた。本研究では先ず、図 1 に示されるように、実際の燃料電池を模擬した模擬流路セル内の水分濃度測定を試みた。模擬流路セルには、1 本のストレート型狭小流路 (流路幅: 1.5 mm、深さ: 1.5 mm、全長: 30 mm) が設けられており、流路内には TDLAS 測定のための送受一体型光ファイバプローブ (詳細は後述) が挿入されている。DFB 型半導体レーザ (NTT エレクトロニクス製、出力: 10 mW、波長: 1392 nm) から発振された水蒸気に吸収のある三角波変調光 (変調周波数: 10 kHz) は、送受一体型プローブの投光用ファイバを経由して模擬セルのガス流路

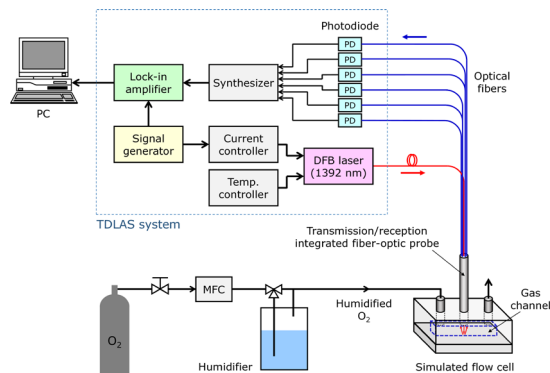
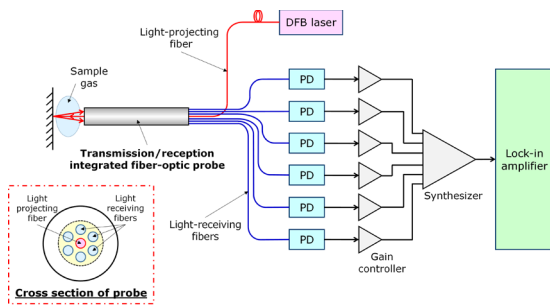
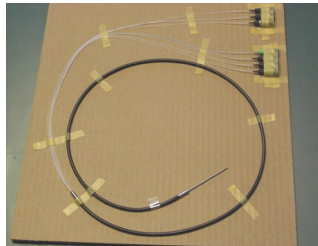


図 1 光ファイバプローブ式レーザガス分析システム (TDLAS 方式)



(a) 系統図



(b) 外観写真

図 2 送受一体型光ファイバプローブ

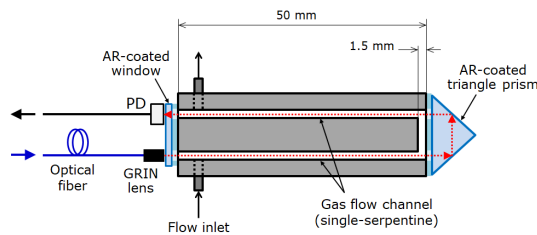


図 3 模擬流路セル内に構築した長光路光学系

内に照射される。流路底面で拡散反射した光は、送受一体型プローブの受光用ファイバ（6本）で受光され、その後フォトダイオード（PD）で電流値に変換し合成される。合成された出力信号はロックインアンプ（NF 回路製 LI5640）に送られ、位相敏感検波により第 2 高調波（2f）および第 4 高調波（4f）スペクトル信号が検出されるようになっている。送受一体型プローブから発せられたレーザー光はガス流路の深さ方向に照射されるため、測定光路長は 3 mm である。模擬セルのガス流路には加湿酸素（全圧：1 atm、温度：70℃、流量：200 mL/min）が供給されており、また、DFB レーザのマウント部および受光器の信号合成基板部は大気中水分の影響を除去するため窒素パージがなされている。

図 2 に、本研究で開発した「送受一体型光ファイバプローブ」の系統図ならびに外観写真を示す。本プローブ（プローブ径：1.5 mm）は、1 本の投光用シングルモードファイバと 6 本の受光用マルチモードファイバ（投光用ファイバの周囲に配置）を同軸上に一体化させた構造である。投光用ファイバから測定部位に向けてレーザー光を照射し、壁面等で拡散反射した光を 6 本の受光用ファイバで受光・

合成することによって、高精度な水分の吸収スペクトルを得ることができる。燃料電池ガス流路のような狭小流路内でレーザー分光計測を行う場合、流路壁面での光反射により出力信号中にフリンジノイズ（干渉ノイズ）が含まれてしまう懸念があるが、複数の出力信号を合成することによって位相の異なるノイズ同士は打ち消され、信号の S/N 比を大幅に改善することが可能となる。

### (3) 酸素濃度測定のためのファイバ光学系の構築

酸素の光吸収は水分と比べて 2 桁程度弱いため、TDLAS 法に基づき酸素濃度測定を行う際には水分の場合と比べて 100 倍の光路長を確保する必要がある。そこで本研究では、燃料電池内の酸素濃度測定を実現させるため、図 3 に示すように、模擬流路セル内に長光路光学系を設計・製作した。模擬セル内に設けた流路形状は、2 列のサーペンタイン（蛇行）流路（流路幅：1.5 mm、深さ：1.5 mm、全長：100 mm）である。この光学系では、模擬セルの側面部に投光用光ファイバを配置し、GRIN レンズ等のコリメータを用いることにより片側の狭小流路（流路長：50 mm）に対して平行にレーザー光を入射させる。さらに、サーペンタイン流路の折り返し部に直角プリズムを設けることでレーザー光を 180° 曲げ、反射光が隣接流路（流路長：50 mm）を通過してフォトダイオードで受光されるように設計されている。流路内への供給ガスについては、酸素ガスと窒素ガスを混合させることにより酸素濃度をコントロールし、合計流量が 100 mL/min 一定に保たれるよう各ガスの流量を調整している。

### (4) 多孔質電極内物質輸送数値シミュレーションの概要

さらに本研究では、PEFC のカソード側ガス拡散層（Gas Diffusion Layer, GDL）内における気液二相流動を非定常・2次元で予測可能な数値シミュレーションモデルを構築し、電極/電解質界面での液水分布や酸素濃度分布を解析的に明らかにする。図 4 に解析対象を示す。PEFC カソード側断面において対象となる領域は、全幅 1 mm のセパレータ流路、半幅の Land 部、GDL 及び触媒層で構成されている。二相流シミュレーションを行う計算領域は、カソード側 GDL 内部のみであり、2次元問題として取り扱う。なお、GDL は等方的な多孔質構造であると仮定し、計算領域である GDL を多数の正方形格子に分割して、各空間格子内の物理量は均一とする。また、触媒層は厚みを考慮せず、電極/電解質界面として取り扱う。

数値解析を行う際の、GDL 内の気相（水蒸気・酸素・窒素）の物質収支式は次式で与えられる。

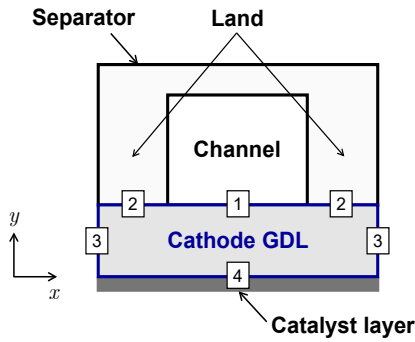


図4 解析対象

$$\frac{\partial [\varepsilon(1-s)Cx_i]}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = R_i \quad (2)$$

$\varepsilon$  は GDL 内空隙率、 $s$  は水分飽和率、 $C$  はモル密度 [mol/cm<sup>3</sup>]、 $x_i$  は  $i$  成分のモル分率、 $\mathbf{N}_i$  は  $i$  成分のモル流束 [mol/(cm<sup>2</sup> s)]、 $R_i$  は  $i$  成分の反応速度 [mol/(cm<sup>3</sup> s)] (水の蒸発・凝縮) である。式(2)における各成分のモル流束  $\mathbf{N}_i$  は、以下の多成分拡散を表す Stefan-Maxwell 式により求められる。

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{CD_{ij}^e} (x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i) \quad (3)$$

$D_{ij}^e$  は GDL 内の 2 成分系の有効拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s] である。また、液相 (凝縮水) の物質収支式は次式で与えられる。

$$\varepsilon \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q}_w = -\frac{M_w \cdot R_w}{\rho_w} \quad (4)$$

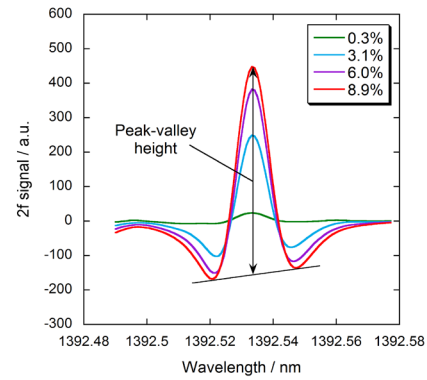
$\mathbf{q}_w$  は液水の移動速度 [cm/s] である。多孔質状のカソード GDL 内部における液水移動は、ダルシー則に従うものとする。

#### 4. 研究成果

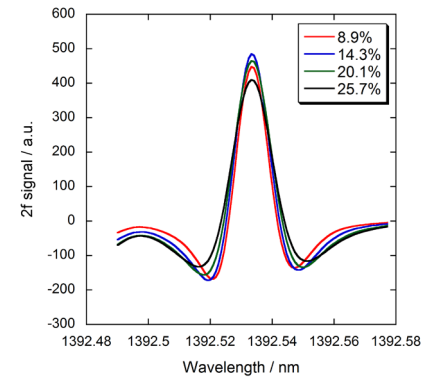
##### (1) 光ファイバプローブ式 TDLAS による模擬流路セル内の水分濃度測定

図1の計測システムを用いて、燃料電池模擬流路セル内の水分の吸収スペクトル (第2高調波 (2f) スペクトル) を測定した結果を図5に示す。グラフの縦軸は信号強度、横軸は波長である。模擬流路セルには、1本のストレート型狭小流路 (流路幅: 1.5 mm、深さ: 1.5 mm、全長: 30 mm) が設けられており、供給ガス (加湿酸素、温度: 70°C、流量: 200 mL/min) の水分濃度を 0.3~25.7 mol%まで変化させた。図からもわかるように、模擬セル内の水分の吸収スペクトルが明瞭に検出できていることが確認でき、TDLAS 法に基づく狭小流路内の水分測定に成功したといえる。また、複数の検出信号の合成によりフリンジノイズはほぼ除去できている。

さらに本研究では、2f スペクトルと 4f ス



(a) 低水分濃度 (0.3~8.9 mol%)



(b) 高水分濃度 (8.9~25.7 mol%)

図5 燃料電池模擬流路セル内の水分吸収スペクトル (2f スペクトル) の測定結果

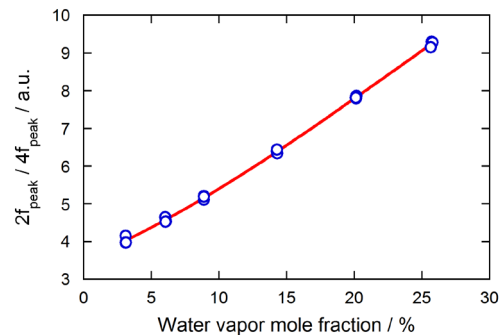


図6 水分濃度 (モル分率) と  $2f_{\text{peak}}/4f_{\text{peak}}$  値の関係

ペクトルの peak-valley 高さ (スペクトル波形におけるピークと谷底の高低差) の比 ( $2f_{\text{peak}}/4f_{\text{peak}}$  値) を算出することにより、水分濃度の定量化が可能であることを見出した。図6に、水分濃度 (モル分率) と  $2f_{\text{peak}}/4f_{\text{peak}}$  値の関係を図示する。これらの関係は3次の多項式近似で表現することができ、0.3~25.7 mol%の広い濃度範囲で校正式を適用することができる。この校正式を用いれば、 $\pm 0.5$  mol%以内の精度で水分濃度の定量測定が可能である。

##### (2) TDLAS 法に基づく模擬流路セル内の酸素濃度測定

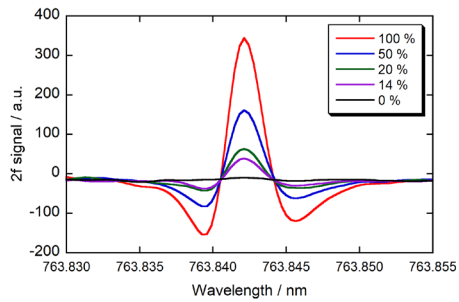


図 7 模擬流路セル内の酸素吸収スペクトル (2f スペクトル)

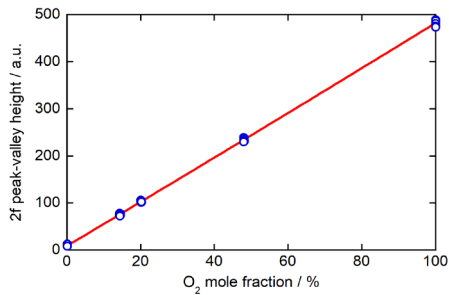


図 8 酸素モル分率と 2f スペクトルの peak-valley 高さの関係

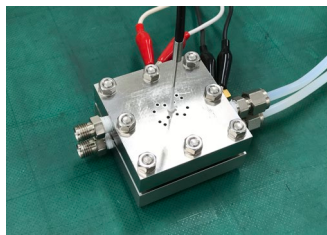


図 9 PEFC セルの外観写真

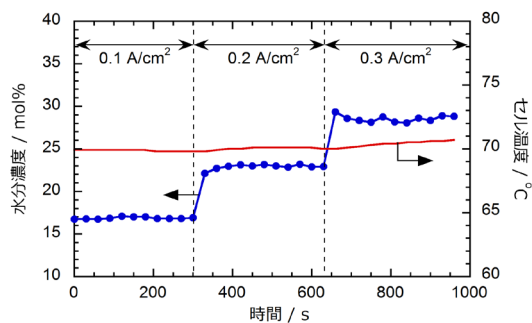
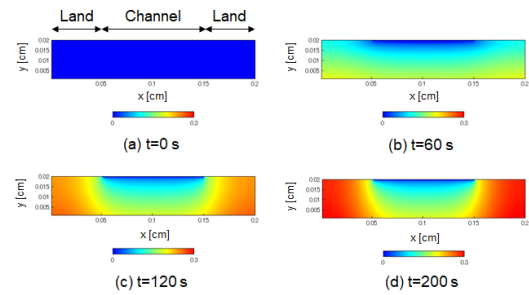
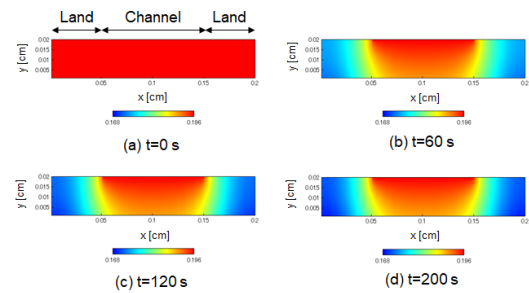


図 10 カソード流路内の水分濃度測定 (電流密度: 0.1~0.3 A/cm<sup>2</sup>)

図 3 の燃料電池模擬流路セルを用いて、酸素の吸収スペクトル (第 2 高調波 (2f) スペクトル) を測定した結果を図 7 に示す。グラフの縦軸は信号強度、横軸は波長であり、供給ガス (窒素・酸素混合ガス) の酸素濃度は 0~100 mol% まで変化させた。狭小流路内でも酸素の 2f スペクトル波形は明瞭に観測できており、酸素濃度の増加とともに 2f スペクトル



(a) 水分飽和率分布



(b) 酸素濃度分布

図 11 カソード側 GDL 内の液水分布及び酸素濃度分布の数値解析結果 (t=0~200 s)

ルの peak-valley 高さが高くなることが確認できる。また図 8 において、酸素モル分率と 2f 信号の peak-valley 高さとの相関関係について 1 次あるいは 2 次関数の校正曲線を作成し、校正曲線に対する測定データのばらつきから酸素濃度計測の際の測定精度を算出した。その結果、 $\pm 1.2 \text{ mol\%}$  以内の精度で酸素濃度の定量測定が可能であることが示され、この長光路光学系は実際の燃料電池内の酸素濃度計測にも十分適用し得ると判断できる。

### (3) 発電モード PEFC のカソード流路内の水分濃度測定

図 9 に示される実際の PEFC セルを用いて、カソード流路内の水分濃度測定を行った結果を図 10 に示す。電池本体の電極面積は  $5.0 \text{ cm}^2$  であり、作動温度は  $70^\circ\text{C}$ 、供給ガスの加湿条件は 30%RH である。また、測定用プローブはカソード側のサーペンタイン流路 (全長: 240 mm) の最下流地点に挿入されている。出力電流密度を 0.1 から 0.3 A/cm<sup>2</sup> までステップ状に変化させると、カソード側での電極反応によって生成される水分量が増加するため、ガス流路内の水分濃度も上昇していく様子が確認できている。

### (4) PEFC カソード電極内の水分・酸素濃度分布の数値シミュレーション結果

多孔質電極内の物質輸送シミュレーションモデルを用いることにより、PEFC カソード側 GDL 内の液水分布ならびに酸素濃度分布を定量的に解析した。数値解析結果を図 11 に示す。(a) は水分飽和率分布、(b) は酸素濃度

分布の時系列変化 ( $t=0\sim 200$  s) である。解析条件について、セル温度は  $45^{\circ}\text{C}$ 、圧力は  $1$  atm、カソード供給空気の相対湿度は  $70\% \text{RH}$ 、平均電流密度は  $0.2 \text{ A/cm}^2$  である。図 11(a)の結果からわかるように、発電開始後、電極/電解質界面部分である触媒層から水分飽和率が徐々に上昇するのがわかる。また、セパレータの流路下及び Land 下における飽和率分布を比較すると、流路下よりも Land 下のほうが水分飽和率は高くなっており、これは、セパレータの Land 下では水蒸気濃度が高く、水分の凝縮が著しく生じるためである。また、図 11(b)に示されているように、時間経過とともに、Land 下部の触媒層近傍から酸素濃度が減少していく様子が確認でき、Land 下での水蒸気濃度の上昇や水分飽和率の過剰な増加により酸素の拡散が困難になっていることがわかる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) K. Nishida, R. Nakauchi, Y. Maeda, T. Umekawa, and M. Kawasaki, Measurement of Water Vapor Concentration in Narrow Channel of PEFC Using Fiber-Optic Sensor Based on Laser Absorption Spectroscopy, ECS Transactions, 査読有, Vol.80, No.8, 2017, pp.527-534  
DOI:10.1149/08008.0527ecst

(2) K. Nishida, Y. Kono, M. Sato, and D. Mizuguchi, Acceleration of Liquid Water Removal from Cathode Electrode of PEFC By Combination of Channel Hydrophilization and Diffusion Medium Perforation, ECS Transactions, 査読有, Vol.75, No.14, 2016, pp.227-236  
DOI:10.1149/07514.0227ecst

(3) K. Nishida, Y. Kono, T. Nakamura, and R. Giga, Effect of Hydrophilic Treatment of Cathode Channel on Liquid Water Transport through Gas Diffusion Layer and Performance of PEFC, ECS Transactions, 査読有, Vol.69, No.17, 2015, pp.1121-1131  
DOI:10.1149/06917.1121ecst

(4) K. Tanaka, G. Okuhata, T. Nakamura, and K. Nishida, Impact of Microstructure of Cathode MPL on Interface Water Transport and Power Generation Characteristics of PEFC, ECS Transactions, 査読有, Vol.68, No.3, 2015, pp.77-87  
DOI:10.1149/06803.0077ecst

[学会発表] (計 6 件)

(1) R. Nakauchi, Y. Maeda, K. Nishida, T. Umekawa, and M. Kawasaki, Measurement of Water Vapor Concentration in Narrow Channel of PEFC Based on Laser Absorption Spectroscopy

with Fiber-Optic Probe, The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2017.

(2) K. Nishida, R. Nakauchi, Y. Maeda, T. Umekawa, and M. Kawasaki, Fiber-Optic Laser Absorption Spectroscopy Techniques for Measuring Water and Oxygen Transports in PEM Fuel Cells, 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2017.

(3) 中内峻河, 前田雄也, 西田耕介, 梅川豊文, 川崎昌博, 光ファイバプローブを用いた PEFC 狭小流路内水分のレーザ吸収分光測定, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, 2017 年.

(4) 中内峻河, 前田雄也, 西田耕介, 梅川豊文, 川崎昌博, 燃料電池内ガス濃度測定に向けた光ファイバを用いたレーザ吸収分光計測技術の開発, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016, 2016.

(5) 西田耕介, 前田雄也, 梅川豊文, 川崎昌博, 光ファイバレーザ吸収分光法による燃料電池狭小流路内のガス濃度測定に関する基礎研究, 第 53 回日本伝熱シンポジウム, 2017.

(6) 西田耕介, 前田雄也, 細谷卓人, 梅川豊文, 川崎昌博, 光ファイバ型レーザ分光法に基づく燃料電池流路内の酸素濃度測定に関する基礎研究, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2015, 2015.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 吸収分光測定用の光吸収測定装置およびこれを用いた吸収分光測定システム

発明者: 西田耕介, 梅川豊文, 川崎昌博, 本田真一

権利者: 京都工芸繊維大学, (株) プラムテック, 神栄テクノロジー(株), 川崎昌博

種類: 特許

番号: PCT/JP2017/16670

出願年月日: 平成 29 年 4 月 27 日

国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.tee.kit.ac.jp>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

西田 耕介 (NISHIDA, Kosuke)

京都工芸繊維大学・機械工学系・准教授

研究者番号: 00397043