

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360429

研究課題名（和文）近赤外レーザーシート光を用いた燃料電池中の二次元水分分布計測

研究課題名（英文）Two-Dimensional Imaging of Water in a Fuel Cell using a Near-Infrared Laser Sheet

研究代表者

北川 邦行 (KITAGAWA KUNIYUKI)

名古屋大学・エコトピア化学研究所・教授

研究者番号：00093021

研究成果の概要（和文）：固体高分子形燃料電池の不透明な電極に挟まれた高分子電解質膜内における二次元水分分布を可視化するために、波長 1470 nm の近赤外レーザーシート光を用いて、面内、及び面外膜厚方向の計測を行った。

研究成果の概要（英文）：In-plane and out-of-plane two-dimensional distributions of water in a polymer electrolyte membrane sandwiched between two opaque electrodes in a polymer electrolyte fuel cell were measured using a near-infrared laser sheet having a wavelength of 1470 nm.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：エネルギー学

キーワード：近赤外レーザー・近赤外分光・固体高分子形燃料電池・ナフィオン・水分分布・可視化

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、固体高分子形燃料電池（PEFC）において、不透明な電極に挟まれた高分子電解質膜の水分状態を計測し、システムチックに管理する技術が求められていた。その先行技術として、中性子イメージング法、核磁気共鳴イメージング法、顕微ラマン分光法、といった高額な分析システムを用いたものがあつた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、安価な近赤外レーザーと近赤外検出器を用い、PEFCの不透明な電極に挟まれた電解質膜内における二次元水分

分布を計測する技術を確立することである。

3. 研究の方法

図1に、本研究で用いた電解質膜であるNafionの含水量依存近赤外スペクトルを示す。5200 cm⁻¹と6800 cm⁻¹付近に、それぞれ水分子のν₂+ν₃モードに帰属される結合音とν₁+ν₃モードに帰属される倍音による近赤外吸収ピークが観察され、Nafionの脱水和と共にそれらの強度は小さくなり、乾燥状態においては明確な近赤外吸収ピークがみられないスペクトルが得られた。このことにより、水の近赤外吸収バンド強度を電解質膜中の水分量マーカーとして用いることができる

ことを確認した．本研究では，吸光係数が小さい $\nu_1 + \nu_3$ モードに着目し，この領域に発振波長を持つ，波長 1470 nm の近赤外レーザーを用いて可視化を試みた．

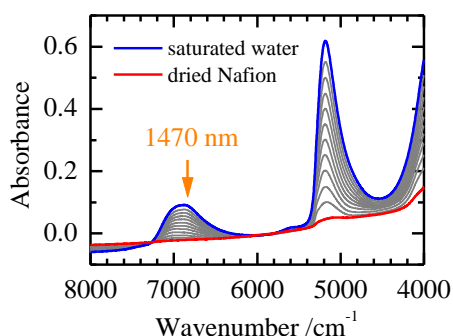


図1. Nafion の含水量依存近赤外スペクトル.

図2に，本研究で開発した計測装置の概略図を示す．コリメートした近赤外レーザー光は，光学系によりレーザーシート光とし，PEFCの電極間に挟まれた電解質膜のエッジ部分に照射した．電解質膜内を透過した近赤外レーザーシート光は，256チャンネルを有するInGaAsフォトダイオードアレイで一次元光強度分布として検出した．この実験結果をもとに，電解質膜の面内，及び面外膜厚方向の水分分布を解析した．

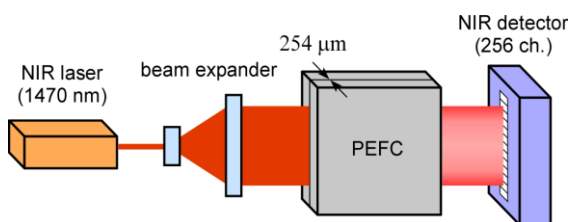


図2. 本研究で開発した計測装置の概略図.

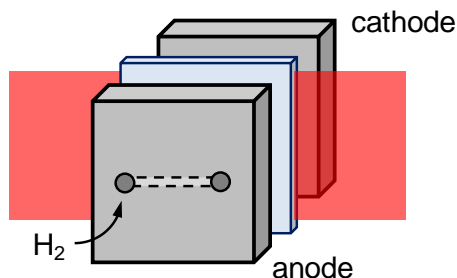


図3. 本研究で用いたPEFCの流路.

本研究では，PEFCのガス供給流路近傍における水分分布を詳細に解析するために，図3に示すような一本流路によりガス供給を行うPEFCを作製し，これを用いて実験を行った．

4. 研究成果

図4に，厚さ 0.254 mm の電解質膜を用いたときの，面内，及び面外膜厚方向における水分分布の二次元可視化結果を示す．面内の水分分布においては，図中に点線で示したガス供給流路近傍でよく濡れていることが可視化された．一般にPEFCは，燃料の水素ガスを加湿することによって，アノード側の乾燥を防ぐが，加湿を行うと流路近傍で局在して濡れ，逆に加湿を行わないと，電池反応が起こる電極面全体にわたって濡れることが可視化結果からわかった．面外膜厚方向においては，図中奥のカソード側で局在的に濡れ，時間と共に拡散していく様子が可視化された．これはPEFCの反応機構と一致する結果である．このように，電解質膜面内の水分分布をPEFC運転中にその場計測した例はこれまでになく，本研究の新規性を示すことができた．

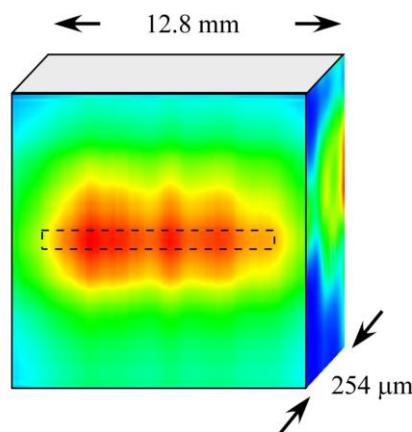


図4. 電解質膜中の面内，及び面外膜厚方向における二次元水分分布の計測結果.

図5に，本研究で開発した計測装置を用い，PEFC運転に伴う電解質膜中の水分量変化を実時間でその場計測した結果を示す．縦軸は重量法により較正した側鎖末端スルホン酸基当たりの水和数とした．燃料である水素を無加湿 (RH 0.0%) として供給した場合，電解質膜中の水分量の増加は緩慢であり，同時に測定したPEFCの開回路電圧の時間変化も同様な変化を示した (図省略)．これに対し，燃料の加湿量を増やすと，電解質膜中の水分量は増加し，同時に，無加湿運転よりも速くPEFCが立ち上がることが確認された．このデータを詳細に解析することで，燃料供給によるPEFCの出力増加と，電解質膜の含水による出力増加の時定数を，それぞれ分離して得ることに成功した．

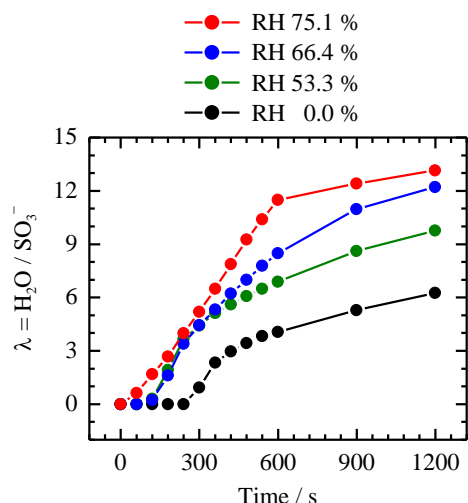


図4. PEFC 運転に伴う電解質膜含水量の時間変化.

以上のように、本研究により、PEFCを運転しながら電解質膜内の水分分布をその場計測できるシステムを開発し、これを用いてPEFCの特性に関する情報を得ることに成功した。

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) Two-Dimensional Imaging of Water Vapor by Near-Infrared Laser Absorption Spectroscopy, Shigeaki Morita, Eiji Hattori, Kuniyuki Kitagawa, *Applied Spectroscopy*, 62, 1216-1220, (2008). 査読有
- (2) Temperature-Dependent Structure Changes in Nafion Ionomer Studied by PCMW2D IR Correlation Spectroscopy, Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, *Journal of Molecular Structure*, 974, 56-59, (2010). 査読有
- (3) Near-Infrared Imaging of Water in a Polymer Electrolyte Membrane during a Fuel Cell Operation, Shigeaki Morita, Yuki Jojima, Yasushi Miyata, Kuniyuki Kitagawa,

Analytical Chemistry, 82, 9221-9224, (2010). 査読有

- (4) Hydration Structure of Trifluoromethanesulfonate Studied by Quantum Chemical Calculations, Dodik Kurniawan, Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, *Computational and Theoretical Chemistry*, 982, 30-33, (2012). 査読有

[学会発表] (計 21 件)

- (1) Detection of Water in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by NIR Laser Absorption Spectroscopy, Shigeaki Morita, Yuki Jojima, Kuniyuki Kitagawa, The First Asian Near-Infrared Symposium (ANS2008), Tsukuba, Japan, (2008.11.10-14).
- (2) 燃料電池の分光計測 [2] ナフィオンの温度依存赤外スペクトル, 森田成昭, 宮田康史, 北川邦行, 第 69 回分析化学討論会, 名古屋国際会議場 (愛知), (2008.5.15-16).
- (3) 燃料電池の分光計測 [3] 顕微ラマン分光法によるナフィオン中の水分分布計測, 野田和孝, 森田成昭, 宮田康史, 北川邦行, 第 69 回分析化学討論会, 名古屋国際会議場 (愛知), (2008.5.15-16).
- (4) 燃料電池の分光計測 [4] 赤外イメージングによるナフィオン中の水分分布計測, 森田成昭, 河本由佳, 宮田康史, 北川邦行, 第 69 回分析化学討論会, 名古屋国際会議場 (愛知), (2008.5.15-16).
- (5) 燃料電池の分光計測 [6] 含水ナフィオンの赤外分光, 森田成昭, 宮田康史, 尾崎幸洋, 北川邦行, 日本分析化学会第 57 年会, 福岡大学 (福岡), (2008.9.10-12).

- (6) 燃料電池の分光計測 [7] 近赤外・中赤外分光法によるアプローチ, 森田成昭, 北川邦行, 第 27 回分析化学中部夏期セミナー, 四季彩館 (岐阜), (2008.9.18-19).
- (7) 燃料電池の分光計測 [8] ラマン分光法によるアプローチ, 野田和孝, 森田成昭, 北川邦行, 第 27 回分析化学中部夏期セミナー, 四季彩館 (岐阜), (2008.9.18-19).
- (8) 高分子材料における近赤外分光計測と解析, 森田成昭, 日本分光学会近赤外分光部会シンポジウム, 名古屋大学 (愛知), (2009.1.30).
- (9) 近赤外レーザーを用いたエネルギー変換システムの水分分析, 森田成昭, 第 25 回近赤外フォーラム, 名古屋 (愛知), (2009.5.13-15).
- (10) PCMW2D Correlation Analysis of Temperature-Dependent IR Spectra of a Nafion Membrane, Shigeaki Morita, 5th International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2DCOS-5), Wroclaw, Poland, (2009.8.5-7).
- (11) 赤外・ラマン分光法による燃料電池の分析技術, 森田成昭, サーマフィッシュャーサイエンティフィックユーザーズフォーラム 2009, 千里ライフサイエンスセンター (大阪), (2009.6.16).
- (12) In Situ Measurements of Water Distribution in a PEFC Membrane by NIR Laser Spectrometry, Noriyuki Mizutani, Shigeaki Morita, Yasushi Miyata, Kuniyuki Kitagawa, R'09 Twin World Congress, Nagoya, Japan, (2009.9.14-16).
- (13) Hydration Structure of a Nafion Membrane Investigated by ATR-IR Spectroscopy, Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, Yukihiro Ozaki, 5th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-5), Melbourne, Australia, (2009.7.12-17).
- (14) Monitoring of Reactions in a PEFC with D₂ by Near Infrared Laser Absorption Spectrometry, Noriyuki Mizutani, Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, The 15th International Symposium on Advanced Technology and Applications (ATA) 2009, Masan, Korea, (2009.11.1-3).
- (15) 燃料電池の分光分析 [10] 近赤外レーザー分光法を用いた固体高分子形燃料電池中のその場水分分布計測, 水谷徳幸, 森田成昭, 宮田康史, 北川邦行, 第 70 回分析化学討論会, 和歌山大学 (和歌山), (2009.5.16-17).
- (16) 燃料電池の分光計測 [11] ラマン分光法によるその場水分計測, 森田成昭, 野田和孝, 宮田康史, 北川邦行, 第 70 回分析化学討論会, 和歌山大学 (和歌山), (2009.5.16-17).
- (17) Hydration Structure of a Nafion Ionomer Studied by Infrared and Raman Spectroscopy, Shigeaki Morita, 18th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS18), Zadar, Croatia, (2010.9.19-22).
- (18) Hydration Structure of a Nafion Membrane in a Polymer Electrolyte Fuel Cell, Shigeaki Morita, Yasushi Miyata, Kuniyuki Kitagawa, 8th Annual International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC) 2010, Nashville, TN, USA, (2010.7.25-28).

(19) Water Transfer and Structure in Nafion Membrane Studied by ATR-IR Spectroscopy, Hayato Arai, Shigeaki Morita, Yasushi Miyata, Kuniyuki Kitagawa, The 16th International Symposium on Advanced Techniques and Applications (ATA) 2010, Masan, Korea, (2010.11.1-3).

(20) 燃料電池の分光計測 [14] 近赤外レーザーを用いた燃料電池電解質膜の水分可視化, 森田成昭, 城島悠樹, 宮田康史, 北川邦行, 第47回日本伝熱シンポジウム, 札幌コンベンションセンター (北海道), (2010.5.26-28).

(21) Hydration Structure of Trifluoromethanesulfonate Studied by Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation, Dodik Kurniawan, Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, 平成22年度日本分光学会年次講演会, 京都大学 (京都), (2010.11.18-20).

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ran.nagoya-u.ac.jp/energy/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 邦行 (KITAGAWA KUNIYUKI)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
研究者番号：00093021

(2) 研究分担者

森田 成昭 (MORITA SHIGEAKI)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・助教
研究者番号：20388739

(3) 連携研究者

宮田 康史 (MIYATA YASUSHI)
名古屋市工業研究所
研究者番号：