

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 5月21日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760150

研究課題名（和文） 光ファイバ型CRDレーザ分光による燃料電池多孔質電極内水分の高感度測定と輸送制御

研究課題名（英文） High-sensitive measurement and transport control of water in porous electrode of fuel cell using fiber-optic cavity ring-down laser spectroscopy

研究代表者

西田 耕介（NISHIDA KOSUKE）

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：00397043

研究成果の概要（和文）：

本研究では、光ファイバを用いたキャビティ・リングダウン（CRD）分光法を応用することにより、燃料電池内の微量な水蒸気を高感度かつ高時間分解能で定量測定できる独自の「光ファイバ型 CRD レーザ分光計測システム」の開発を行った。さらに、本計測システムを用いて、発電状態の固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソード内で生成される水蒸気ガスの in-line モニタリングを試みた。その結果、出力電流密度の上昇に伴って、カソード排ガス中の水蒸気濃度も増大していくのが確認できた。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the laser spectroscopy system for high time-resolution and high-sensitive quantitative measurement of water vapor in fuel cell was developed using fiber-optic cavity ring-down (CRD) spectroscopy. Furthermore, the concentration of water vapor generated in an operating polymer electrolyte fuel cell (PEFC) was monitored in line with this loop-type CRD spectroscopy system. It was found that the water vapor concentration in the cathode exhaust gas increases with an increase in current density.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱工学、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

高出力密度、低温作動の特長を有する固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC）は、次世代の自動車用動力源等

として実用化が期待されているが、高性能化に向けて解決すべき技術的課題は未だ多い。中でも、カソード側での生成水が多孔質状のガス拡散層の内部で凝縮を起し、反応に必

要な酸素の供給を阻害するという「フラッピング現象」は極めて深刻な問題である。この問題を解決するためには、PEFC セル内における水分輸送現象の基本的理解が重要であり、そのための計測評価手法の確立は必要不可欠である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、光ファイバを用いたキャビティ・リングダウン (Cavity Ring-Down, CRD) 分光法を応用することにより、燃料電池セル内の微量な水蒸気を高感度かつ高時間分解能で定量測定できる独自の「光ファイバ型 CRD レーザ分光計測システム」を開発することを目的とした。CRD 分光法とは、レーザ吸収分光法の 1 種であり、1988 年 O'Keefe らによって初めて実証された比較的新しい計測技術である。2 枚のミラーを対向させた光学キャビティを構築し、一方から入射したレーザ光がミラー間を往復することで実効光路長が長尺化され、微量サンプルの吸収分光分析の測定感度を飛躍的に向上させる手法である。本研究では、ファイバループ型 CRD 分光法を利用することにより、発電モード PEFC のカソード側で生成される水蒸気ガスの in-line モニタリングを試みたので報告する。

3. 研究の方法

(1) キャビティ・リングダウン (CRD) 分光法の測定原理

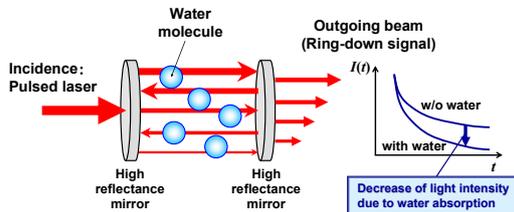


図 1 CRD 分光法の原理

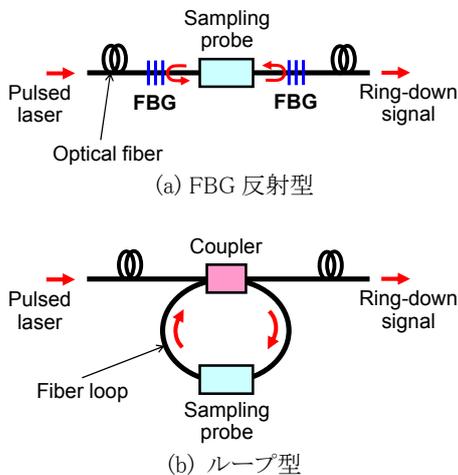


図 2 CRD 分光の光学系

キャビティ・リングダウン (CRD) 分光法は、図 1 に示されるように、光ファイバプローブの内部に 2 枚の高反射率ミラーで構成された光学キャビティを構築し、そのキャビティ内に吸収波長のパルスレーザ光を入射させ、出射光強度の時間減衰 (リングダウン波形) が、キャビティ内の測定対象物による光の吸収と相関があることを利用して、測定物の成分量 (濃度) を定量化する手法である。測定物による光吸収は、Lambert-Beer の法則に基づく。キャビティ内に入射したパルス光はミラー間を往復し実効光路長が数 m~km まで長尺化されるため、測定物が微量でも高感度な吸収分光分析が可能になる。CRD 分光のリングダウン波形は、理論的に式(1)により表される。

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

$I(t)$, I_0 は、時刻 t , $t=0$ におけるミラー外部に漏れ出す出射光強度、 τ はリングダウンタイム (減衰時間) であり、 $t=\tau$ で光強度は $1/e$ まで減衰する。リングダウンタイム τ は、キャビティ長さ L , 光速 c , ミラー反射率 R を用いて、

$$\tau = L/(c(1-R)) \quad (2)$$

と表される。この τ は、2 枚のミラーの反射率によって大きく異なる。ミラーの反射率が低い場合は、パルス光の往復回数が減少するため、減衰時間は短くなり、実質的な光路長を長尺化することができなくなる。一方、反射率が高い場合、減衰時間及び実効光路長はともに長くなるが、出射光強度が弱くなり S/N 比は低下する。従って、測定対象物に最適なミラーの反射率の選択も測定の重要な要素といえる。

また、光ファイバを用いた CRD 分光法の光制御には、様々な手法が提案されており、特定波長のみ反射することが可能なファイバラッググレーティング (FBG) を採用した「FBG 反射型」(図 2(a)を参照) や、光方向性結合器 (光カプラ) を用いてファイバをループ状に接続した「ループ型」(図 2(b)を参照) 等がある。本研究では後者のループ型を採用する。

(2) 実験装置及び手法

本研究で開発した「光ファイバループ型 CRD レーザ分光計測システム」の系統図を図 3 に示す。本計測システムでは、光学キャビティとしてカプラ (分配比: 90:10) を用いた光ファイバループ (ループ長: 200 m) を構築し、そのファイバループ内に水蒸気測定用サンプリングプローブ (光路長: 25 mm) を配置している。また、光源部となる半導体レーザ (InGaAsP ファブリペロー型レーザダイオード) から発振させた水蒸気に吸収のある高速パルス光 (波長: 1.392 μm , パルス幅: 500 ns,

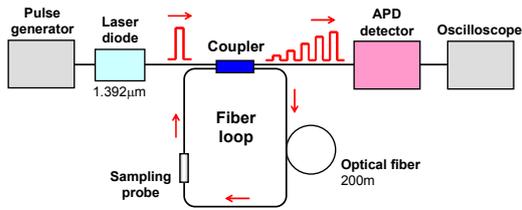


図3 光ファイバループ型CRD レーザ分光計測システム

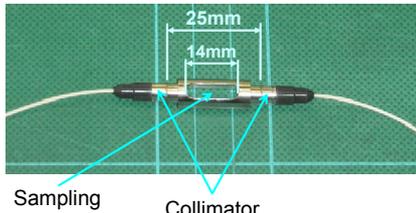


図4 サンプルングプローブ

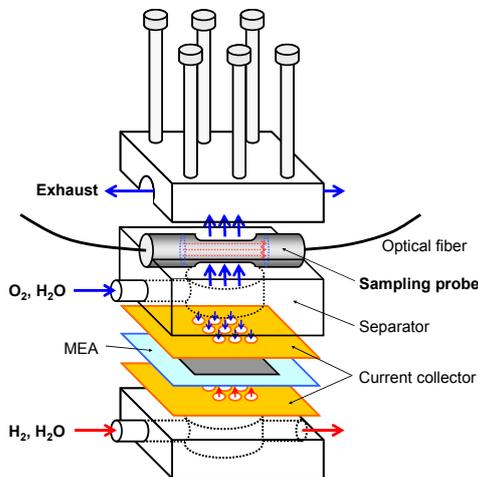


図5 実験用燃料電池セルの構造

レーザ周期：300 μ s) を光ファイバケーブルを経由してファイバループ内に入射させ、複数回周回した光のリングダウン波形を受光器 (InGaAs APD センサー) で検出することによって、プローブ内に採取した水蒸気ガス濃度を定量測定できるようにしている。CRD 分光用サンプルングプローブの写真を図4に示す。プローブには、4 mm \times 14 mm の貫通穴が設けられており、測定対象である水蒸気がプローブ内部に採取される。測定光路長は25 mm である。プローブの両端にはコリメーターが配置されており、ファイバからの出射光をコリメートし、プローブ穴部からの光漏れ損失の低減を図っている。

本研究では、ループ型 CRD 分光法を利用して、発電モード PEFC のカソード内で生成される水蒸気ガスの in-line モニタリングを行う。実験で用いた燃料電池セルの模式図を図5に示す。膜電極接合体 (MEA) の両側を SUS 製集電板で挟み、その外側をポリプロピレン

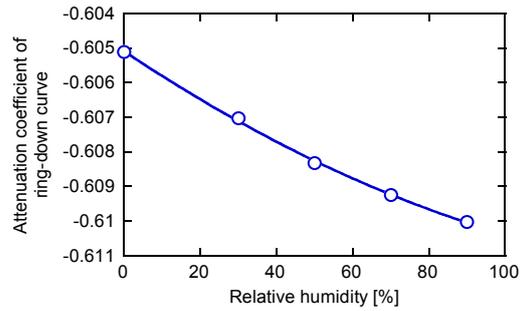


図6 校正曲線

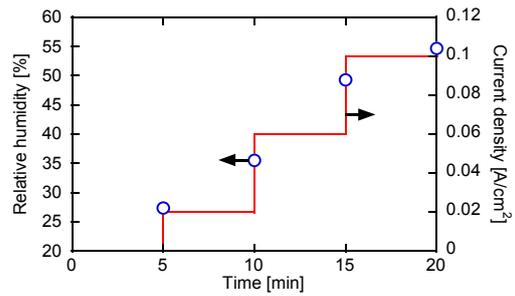


図7 サンプルングプローブ

製セパレータで締め付けた構造である。セパレータにはガス流路は設けられておらず、ガス流れ方向に分布を持たない1次元型の燃料電池セルである。カソード側セパレータの背面に CRD 分光用サンプルングプローブが装着されており、カソード排ガス中に含まれる水蒸気ガスの濃度がインラインで検出できるようになっている。

(3) 校正試験

燃料電池への供給ガスの加湿条件 (RH=0, 30, 50, 70, 90%) を制御し、CRD 分光計測システムの校正試験を実施した。校正試験の結果を図6に示す。なお、セル温度は80 $^{\circ}$ C、供給ガス流量は、アノード (水素)、カソード (酸素) とともに 33.8 mL/min である。グラフの縦軸は、CRD 分光システムで測定したリングダウン波形 $f = ae^{bt}$ の減衰係数 b 、横軸は供給ガスの設定湿度 (RH) である。CRD 分光測定は各湿度条件下で 100 回ずつ行い、係数 b はその平均値である。相対湿度の上昇とともに減衰係数の絶対値が増大しているのがわかる。

4. 研究成果

本研究で開発した CRD 分光計測システムにより、発電モードの PEFC を用いて、カソード排ガス中の水蒸気濃度 (RH) 計測を実施した。測定結果を図7に示す。PEFC の運転条件として、セル温度は80 $^{\circ}$ C、供給ガス (水素、酸素) の流量及び加湿条件は、アノード、カソードともに 33.8 mL/min、RH=30% に設定した。また、出力電流密度は 0~0.1 A/cm² ま

で5分間隔でステップ状に上昇させた。電流密度の上昇に伴って、カソード排ガス中の水蒸気濃度も増大していくのが確認された。

本研究では、光ファイバを用いたキャピタィ・リングダウン分光法を応用することにより、微量な水蒸気ガスの濃度を高速・高感度で測定できるレーザ分光計測システムを開発し、燃料電池内のガス濃度測定に有効であることを実証した。

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2件)

- ① K. Nishida, M. Ishii, S. Tsushima, and S. Hirai, Detection of water vapor in cathode gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell using water sensitive paper, J. Power Sources, 査読有, Vol.199, 2012, 155-160, DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.10.026
- ② K. Nishida, S. Tanaka, S. Tsushima, and S. Hirai, Image Measurement of Water Droplets in Cathode of PEFC Based on Background Subtraction Method, ECS Transactions, 査読有, Vol.41, No.1, 2011, 419-428, DOI:10.1149/1.3635576

[学会発表] (計4件)

- ① 谷口僚, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, PEFCカソード流路における壁面の濡れ性が液水輸送に及ぼす影響評価, 第52回電池討論会, (2011/10/17), 東京.
- ② 西田耕介, 平得永基, 津島将司, 平井秀一郎, 低加湿運転PEFC内の水分管理におけるMPLの有効性評価, 第52回電池討論会,

(2011/10/17), 東京.

- ③ 外池武司, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, PEFCカソード側におけるガス拡散層の構造設計と水分排出促進に関する研究, 第48回日本伝熱シンポジウム, (2011/6/1), 岡山.
- ④ 谷口僚, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, PEFCカソード流路の濡れ性が液水の排出挙動に及ぼす影響, 第48回日本伝熱シンポジウム, (2011/6/1), 岡山.

[その他]

ホームページ等

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

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・工学科学研究科・准教授

研究者番号：00397043

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：