

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560230

研究課題名(和文) 光ファイバ型高感度・低侵襲レーザー分光計測に基づく燃料電池の内部診断と輸送制御

研究課題名(英文) Internal diagnosis and transport control of fuel cell based on high-sensitive and minimally invasive laser spectroscopy technique

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光ファイバ型のキャビティ・リングダウン分光法(CRDS)を応用することにより、燃料電池ガス流路内の水蒸気濃度をin-lineでモニタリング可能なレーザー分光計測システムを開発することを目的とした。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、カソード電極内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 spectroscopy system for in-line monitoring of water vapor concentration in gas channel of fuel cell was developed based on fiber-optic cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. Furthermore, the numerical simulation model for analyzing water and oxygen transport in gas diffusion electrode was established by taking into account porous structure, and the liquid water behavior and oxygen diffusion inside a cathode electrode of PEFC were elucidated.

研究分野：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、低温作動等の特長を有する固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は、自動車用動力源や定置型分散電源として実用化が進められており、現状レベル以上の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大幅に削減され、グリーン・イノベーション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課題は未だ多く、中でも水分管理の問題は極めて重要とされている。特に、カソードで生成した過剰な水分が多孔質状のガス拡散電極やセパレータ流路内で凝縮・滞留し、反応に必要な酸素の供給を阻害する「フラッディング現象」や、低加湿運転時においてガス流路内の水分濃度が低下し、その結果、電解質膜が乾燥しイオン伝導度が低下する「ドライアウト現象」は、PEFCの急激な出力低下を引き起こす。これらの問題の解決を図るためには、PEFCセル内部で生じている物質移動現象 (水素・酸素・水) や反応メカニズムを包括的に解明していく必要があり、そのための電池内部の計測・診断技術の確立は産業界からも強く求められている。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究では、光ファイバ型のキャビティ・リングダウン分光法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) を応用することにより、燃料電池ガス流路内の水蒸気濃度を in-line でモニタリング可能なレーザ分光計測システムを開発することを目的とした。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、カソード電極内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) CRDS法の測定原理

キャビティ・リングダウン分光法 (CRDS) 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。本研究では、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

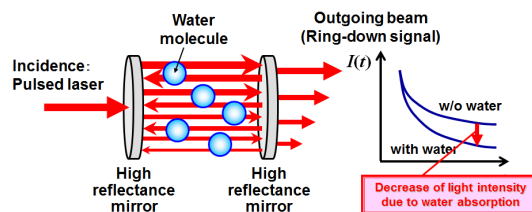


図1 CRDS法の測定原理

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。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数 m~km まで長尺化されるため、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ことができる。

測定物による光吸収は、Lambert-Beerの法則に基づいており、CRDS法のリングダウン波形は、理論的に式(1)により求められる。

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

$I(t)$ 、 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、

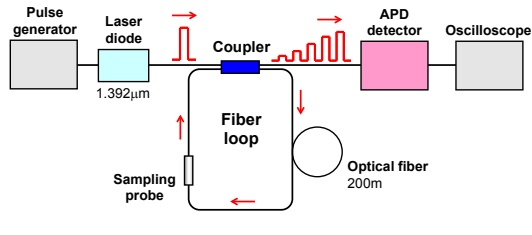
$$\tau = L/(c(1-R)) \quad (2)$$

と表される。 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なる。

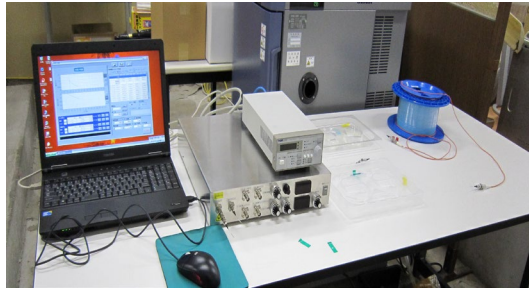
また、光ファイバを用いた CRDS 法の光制御には、様々な手法が提案されており、特定波長のみ反射することが可能なファイバブラッググレーティング (FBG) を採用した「FBG 反射型」や、光方向性結合器 (光カップラ) を用いてファイバをループ状に接続した「ループ型」等がある。本研究では後者のループ型を採用する。

(2) 「CRDSレーザ分光計測システム」の開発

本研究で開発した「光ファイバ型 CRDS レーザ分光計測システム」の系統図ならびに外観写真を図2に示す。本計測システムでは、光学キャビティとしてカップラ (分配比: 0.9:0.1) 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。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: 1.39 μm 、パルス幅: 500 ns、レーザ周期: 300 μs) 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) で検出することによって、プローブ内に採取した水蒸気濃度を定量測定できるようにしている。CRDS 測定用サンプリングプローブの写真を図3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



(a) 系統図



(b) 外観写真

図 2 光ファイバ型 CRDS レーザ分光計測システム

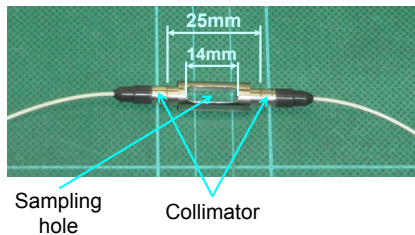


図 3 CRDS 測定用サンプリングプローブ

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。

(3) CRDS 法に基づく発電モード燃料電池内の水蒸気濃度測定

本研究では、光ファイバ型 CRDS 法を応用することにより、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。図 4 に燃料電池の発電試験装置を示す。恒温恒湿器内に燃料電池単セルを設置し、一定の温度環境下 (80°C) で発電試験を実施する。上記項目 (2) で製作した CRDS 測定用の光ファイバプローブを燃料電池セルの内側に直接埋め込むことによって、電池内部の微量な水蒸気ガスを直接モニタリングできるようになっている。

また、本実験で用いた燃料電池セルの模式図ならびに外観写真を図 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製セパレータで

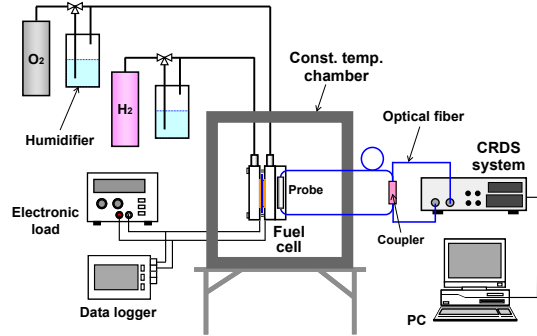
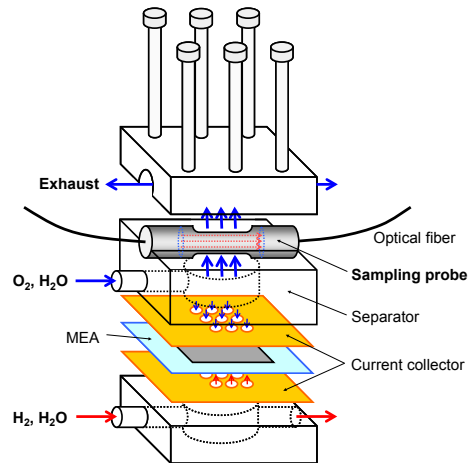
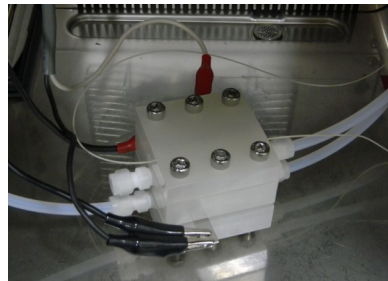


図 4 燃料電池発電試験装置



(a) 模式図



(b) 外観写真

図 5 実験用燃料電池セル

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 CRDS 測定用サンプリ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。

(4) 多孔質電極内物質輸送数値シミュレーションの概要と解析手法

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

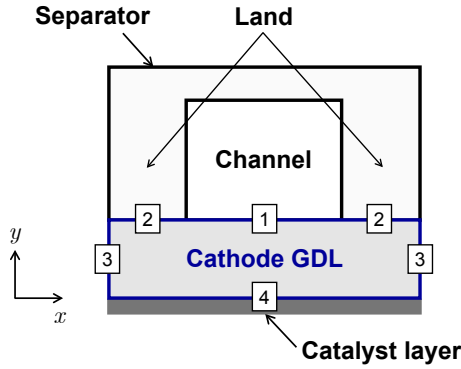


図6 解析対象

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、多孔質電極内の液水分布（水分飽和率分布）や酸素濃度分布を解析的に明らかにする。図6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1mm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を多数の正方格子に分割して、各空間格子内の物理量は均一とする。

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。

$$\frac{\partial [\varepsilon(1-s)Cx_i]}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = R_i \quad (3)$$

ε はGDL内空隙率、 s は水分飽和率、 C はモル密度 [mol/cm³]、 x_i は*i*成分のモル分率、 \mathbf{N}_i は*i*成分のモル流束 [mol/(cm² s)]、 R_i は*i*成分の反応速度 [mol/(cm³ s)]（水の蒸発・凝縮）である。式(3)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。

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{CD_{ij}^e} (x_i N_j - x_j N_i) \quad (4)$$

D_{ij}^e はGDL内の2成分系の有効拡散係数 [cm²/s]であり、空隙率 ε 、水分飽和率 s を用いて式(5)で与えられる。

$$D_{ij}^e = D_{ij} [\varepsilon(1-s)]^{1.5} \quad (5)$$

また、液相（凝縮水）の物質収支式は次式で与えられる。

$$\varepsilon \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q}_w = -\frac{M_w \cdot R_w}{\rho_w} \quad (6)$$

\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し、 \mathbf{q}_w は式(7)によ

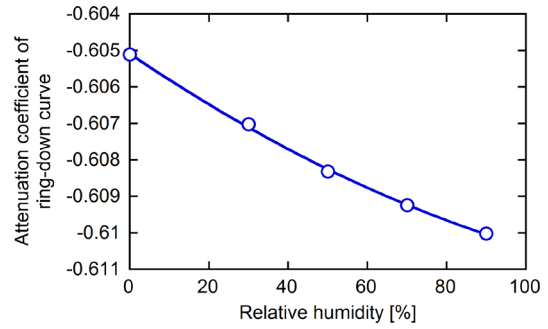


図7 CRDS計測システムの校正試験結果

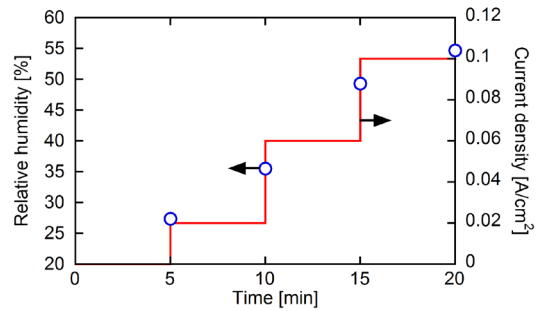


図8 PEFCカソード内水蒸気濃度の測定結果

り求める。

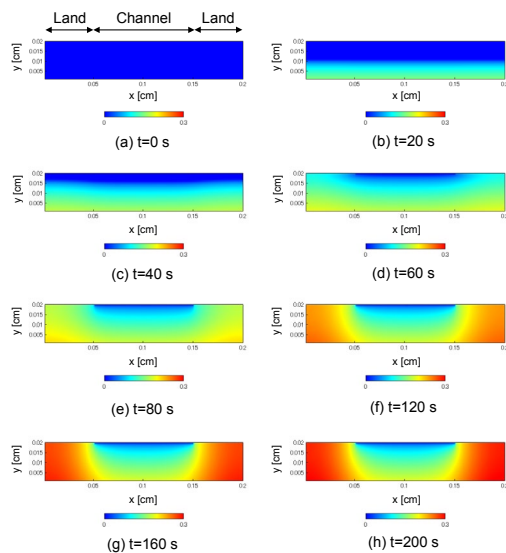
$$\mathbf{q}_w = \frac{KK_r}{\mu} \nabla p_c \quad (7)$$

K は液水の透過率 [cm²]、 K_r は相対透過率、 μ は液水の粘度、 p_c は毛管圧 [g/(cm s²)]である。相対透過率 K_r は水分飽和率の関数として与えられ、本研究では、 $K_r = s^3$ とする。

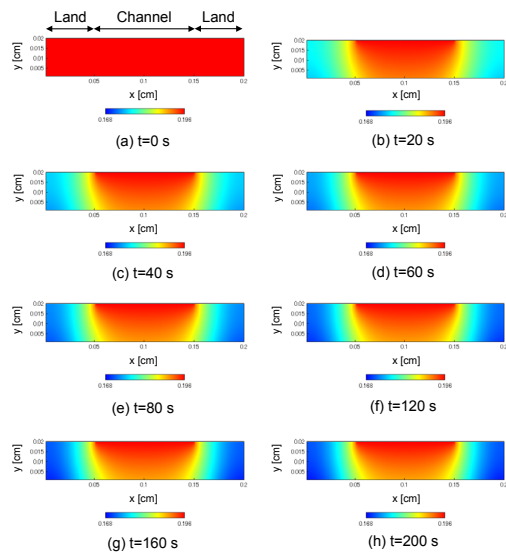
4. 研究成果

(1) CRDS法による燃料電池カソード内水蒸気濃度の測定結果

3-2)で開発したCRDSレーザ分光計測システムを用いることにより、発電状態PEFCのカソード内の水蒸気濃度（RH）計測を実施した。PEFC内の水蒸気濃度測定を行う前には、計測システムの校正試験を事前に行っておく必要がある。校正試験の結果を図7に示す。実験時のセル温度は80℃、供給ガス流量は、アノード（水素）、カソード（酸素）ともに33.8 mL/minとし、燃料電池への供給ガスの加湿条件（RH=0, 30, 50, 70, 90%）を制御することにより、校正実験を行っている。グラフの縦軸は、CRDSシステムで測定したリングダウン波形 $f = ae^{bN}$ の減衰係数 b 、横軸は供給ガスの設定湿度（RH）である。CRDS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



(a) 水分飽和率分布



(b) 酸素濃度分布

図9 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)

(リングダウン波形の減衰が大きくなる) のがわかる。

PEFC カソード内の水蒸気濃度測定を行った結果を図 8 に示す。PEFC の運転条件として、セル温度は 80°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。グラフの左縦軸はカソード内の水蒸気濃度 (RH)、横軸は発電時間であり、電流密度の時間変化は赤線で示している。電流密度の上昇に伴って、カソード内の水蒸気濃度も増大していくのが確認された。

以上に示すように本研究課題では、光ファ

イバ型のキャビティ・リングダウン分光法 (CRDS) を応用することにより、微量な水蒸気濃度を高速・高感度で測定できるレーザー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。

(2) 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

3-(4) で構築した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 9 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=0~200s) である。水分飽和率とは、GDL 内の全空隙体積に対する凝縮水の占有体積の割合として定義される。解析条件について、セル温度は 45°C、圧力は 1 atm、カソード供給空気の相対湿度は RH=70%、平均電流密度は 0.2 A/cm² である。図 9(a) の結果からわかるように、発電開始後、反応場である触媒層側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 9(b) に示されているように、時間経過とともに、Land 下部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。

多孔質電極内の二相流数値シミュレーションを援用することにより、計測が困難なカソード電極内における液水挙動や酸素拡散現象を詳細に把握することが可能になった。

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 3 件)

(1) K. Nishida, R. Taniguchi, Y. Ishizaki, S. Tsushima, and S. Hirai, Impacts of channel wettability and flow direction on liquid water transport in the serpentine flow field of a polymer electrolyte fuel cell, J. Power Sources, 査読有, Vol.275, 2015, 447-457, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.059

(2) K. Nishida, T. Muranishi, Y. Ishizaki, S. Tsushima, and S. Hirai, Cross-Sectional Visualization of Liquid Water Behavior and Evaluation of Wettability Effect in Cathode Channel of an Operating PEFC, ECS Transactions, 査読有, Vol.64, No.3, 2014, 853-862,

DOI: 10.1149/06403.0853ecst

(3) 石崎勇吾, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, 固体高分子形燃料電池の流路構造および壁面濡れ性がカソード内液水輸送に与える影響, 化学工学論文集, 査読有, 40 卷, 4 号, 2014, 320-326,
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.40.320

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) 儀俄亮, 細谷卓人, 村西徹, 石崎勇吾, 西田耕介, 発電状態 PEFC におけるカソード流路内の液水挙動と電池性能の相関性評価, 日本機械学会関西支部平成 26 年度卒業研究発表講演会, (2015/3/14), 京都大学 (京都市) .

(2) 田中健太郎, 奥畑剛, 西田耕介, PEFC カソード側 MPL のカーボン担持量が電極内物質輸送と発電特性に及ぼす影響, 日本機械学会関西支部平成 26 年度卒業研究発表講演会, (2015/3/14), 京都大学 (京都市) .

(3) 西田耕介, 奥畑剛, 津島将司, 平井秀一郎, PEFC カソード側 MPL の緻密性が界面物質輸送と濃度過電圧に与える影響, 第 55 回電池討論会, (2014/11/19), 国立京都国際会館 (京都市) .

(4) 奥畑剛, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, PEFC カソード側 MPL の微細構造が液水輸送と発電特性に及ぼす影響, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014, (2014/11/8), 芝浦工業大学 (東京都) .

(5) 西田耕介, 村西徹, 石崎勇吾, 津島将司, 平井秀一郎, 発電状態 PEFC のカソード流路内液水挙動の断面可視化と壁面濡れ性の影響評価, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, (2014/5/21), アクトシティ浜松 (浜松市) .

〔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・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：00397043