

## 波長可変半導体レーザ吸収分光法による 燃料電池ガス流路内水蒸気濃度の非接触計測\*

西田 耕介\*<sup>1</sup>, 津島 将司\*<sup>2</sup>, 寺西 一浩\*<sup>3</sup>  
平井 秀一郎\*<sup>2</sup>, 福里 克彦\*<sup>4</sup>

### Non-contact Measurement of H<sub>2</sub>O Concentration in a Fuel Cell Channel by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Kosuke NISHIDA\*<sup>5</sup>, Shohji TSUSHIMA, Kazuhiro TERANISHI,  
Shuichiro HIRAI and Katsuhiko FUKUZATO

\*<sup>5</sup> Department of Mechanical and System Engineering, Kyoto Institute of Technology,  
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is a promising candidate for mobile and vehicle applications and distributed power systems due to its high power density and low operation temperature. However, water management in a cathode gas channel is essential for high performance operation of PEFC because oxygen needs to be sufficiently supplied to reaction sites. In this study, we have developed the non-contact measurement technique of water vapor concentration in a gas channel of PEFC using tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS). Transient profiles of water vapor concentration in an operating PEFC are accurately estimated by this technique and the effects of operating conditions and channel structure on H<sub>2</sub>O concentration in a fuel cell channel are clarified.

**Key Words:** Polymer Electrolyte Fuel Cell, Water Management, Laser Diagnostic, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

#### 1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, 以下 PEFC と略記する) は, 高出力密度, 低温作動等の特徴を有し, 次世代自動車用動力源や定置型分散電源として実用化に向けた研究開発が進められているが, 高性能化に向けて解決すべき課題は多く, その一つに PEFC セル内部における水分管理がある<sup>(1)</sup>. 特に PEFC のカソード側においては, 複雑な構造のガス流路を通して十分な酸素の供給とスムーズな水分の排出を行う必要があるため, ガス流路内部の水分の輸送現象を明らかにするための計測技術の確立は必要不可欠となる.

PEFC セルのガス流路内水蒸気濃度計測については, これまでにガスクロマトグラフを用いて行われた例<sup>(2),(3)</sup>

はあるが, ガスのサンプリング時に測定場を乱すことや時間分解能に優れない等の問題点がある.

そこで本研究では, これらの問題を解消するため, 波長可変半導体レーザ吸収分光法 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, 以下 TDLAS と略記する) により, PEFC セル内部のガス供給流路における水蒸気濃度を任意の測定点において非接触かつ高時間分解能で計測できるシステムを開発した. 半導体レーザは小型軽量で, また比較的安価であるため, 近年では分光用光源として各種波長のレーザが数多く実用化されており<sup>(4)</sup>, 半導体レーザによる吸収分光計測法は, 非接触で複数の化学種の温度, 濃度を同時かつ高時間分解能で時系列計測を行うことが可能であるため, これまでも燃焼ガスの温度, 濃度計測<sup>(5)-(8)</sup>やメタンリーク検知器<sup>(9)</sup>などに応用されている. 我々が開発した TDLAS システムは, PEFC カソード側のガス流路内にレーザ光を照射させ, ガス拡散層からの反射光を受光するという反射型光学系<sup>(9)</sup>を採用し, さらに, 黒体に近いガス拡散層からの微弱な反射光でも高感度な検出を可能とする. それにより, レーザ光が透過できない

\* 原稿受付 2005年9月7日.

\*<sup>1</sup> 正員, 京都工芸繊維大学大学院工学科学研究科 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町).

\*<sup>2</sup> 正員, 東京工業大学炭素循環エネルギー研究センター (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1).

\*<sup>3</sup> 正員, 東京工業大学大学院理工学研究科

\*<sup>4</sup> 正員, 西華産業株式会社 (〒100-0005 東京都千代田区丸の内 3-3-1).  
E-mail: knishida@kit.ac.jp

燃料電池セル内部における水蒸気の濃度計測を行えるようにした。

本研究ではさらに、この TDLAS システムを用いることにより、発電モードにおける PEFC セルのガス流路内部における水分状態を高精度で把握し、出力電流密度、周囲環境温度、供給ガス流量等の運転条件が PEFC セル内の水蒸気濃度に及ぼす影響について定性的に理解する。また、代表的な流路形状を有するサーペンタイン流路型 PEFC セルを対象として、ガス流路内における水蒸気濃度分布の経時変化特性を明らかにする。

## 2. 波長可変半導体レーザー吸収分光 (TDLAS) システム

**2.1 測定原理** 気体分子は分子種に特有の波長の赤外線を吸収する性質を有し、波長  $\lambda$  (振動数  $\nu = c/\lambda$ ,  $c$  は光速), 強度  $I_{\nu_0}$  の入射レーザー光が光路長  $L$  の様な気体媒体を通過するとき、透過光強度  $I_{\nu}$  は、式(1)に示される Lambert-Beer の法則に従う。

$$I_{\nu} = I_{\nu_0} \exp[S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N \cdot L] \quad (1)$$

$S(T)$  は吸収線強度,  $\phi(\nu - \nu_0)$  はスペクトルの形状を表す線形関数,  $N$  は気体の数密度であり、光の吸収度  $A_{\nu}$  ( $A_{\nu} = S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N \cdot L$ ) を計測することにより、気体媒体の濃度を算出することが可能となる。

また、本計測で用いる波長可変半導体レーザー吸収分光 (TDLAS) システムには、他ガスによる干渉の影響がない発振波長 1392nm の DFB 型半導体レーザーを使用して、一定の振幅および周波数でレーザーへの注入電流を変動させ、波長を掃引させる波長変調分光法 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS 法)<sup>(10)</sup>を

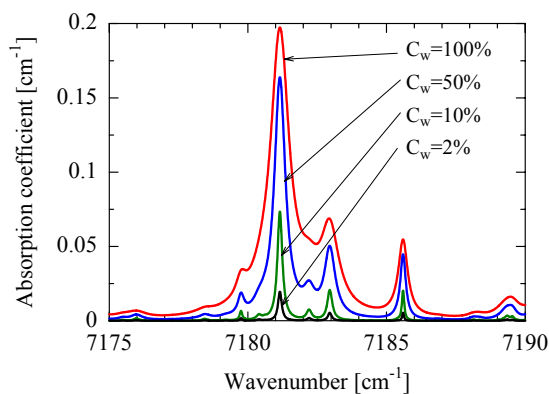


Fig.1 Calculated absorption spectra of H<sub>2</sub>O based on HITRAN2004 at various gas concentrations

採用した。これにより高速かつ高感度な吸収スペクトル測定を行う。

**2.2 吸収スペクトルの検討** 図1に本研究で使用した半導体レーザーの発振波長 1392nm 付近の水蒸気の吸収スペクトルを示す。図中の縦軸は吸収係数、横軸は波数を表し、水蒸気の体積分率を 2%, 10%, 50%, 100% と変化させたときのグラフを示している。水蒸気の温度、圧力はそれぞれ 100°C, 1atm とし、吸収スペクトルは HITRAN2004 データベース<sup>(11)</sup>を用いて数値シミュレーションを行った。図1に示されるように、水蒸気濃度が高くなるほど吸収スペクトルの幅が広がる傾向があるため、波長変調分光法により一定幅で波長を掃引して計測する場合、実際の濃度と TDLAS システムによる計測値の間に差異が生じ、正確に測定することが困難となる。そのため本実験では、予め恒温恒湿器を用いて温度、湿度を制御した環境下で TDLAS システムの校正実験を行い、それにより得られた多項式近似の校正曲線を用いて水蒸気濃度を算出する。

**2.3 システムの構成** 本研究で用いる TDLAS システム<sup>(4)</sup>の構成図を図2に示す。DFB 型半導体レーザーを光源とし、光ファイバーを経由して、水蒸気を含む測定箇所へレーザー光を照射させる。このとき測定箇所の壁面で乱反射した光の一部を検出器で受光し、その後、受光した光を電流値に変換させてロックインアンプに入力し、信号処理を行う。これにより、光の吸収度を算出し、測定箇所における水蒸気の濃度を定量的に測定する。水蒸気濃度を求める際には、吸収線強度  $S(T)$  の値を与える必要があり、本システムでは HITRAN データベースを用いた。また、計測では吸収スペクトルに依存しない信号も同時に検波することにより、測定箇所の光路長や反射率、集光レンズの有効面積などによって変化する受光効率の影響を除外させ、

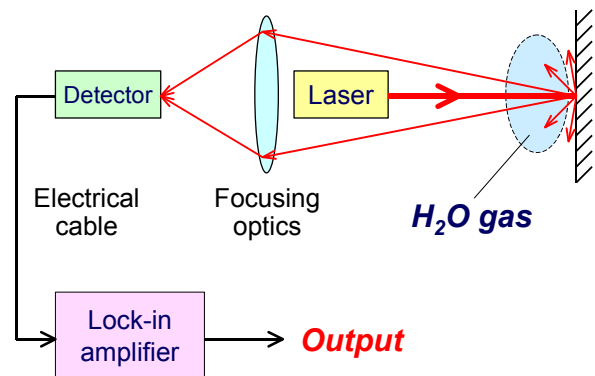


Fig.2 System configuration of TDLAS

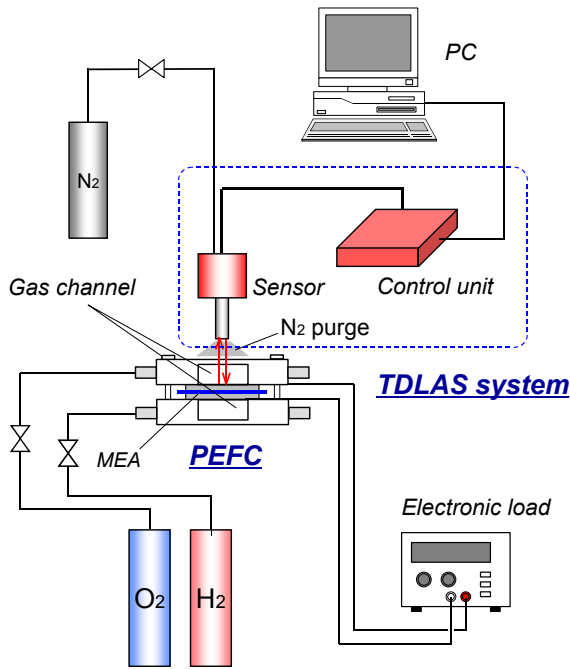


Fig.3 Experimental setup

測定箇所における水蒸気濃度を高精度で計測することを可能にしている<sup>9)</sup>。

### 3. 実験装置および手法

実験装置概略図を図3に示す。本実験では、発電状態におけるPEFC単セルのカソード側ガス供給流路に向けて外部からレーザー光を照射させ、カソード拡散層

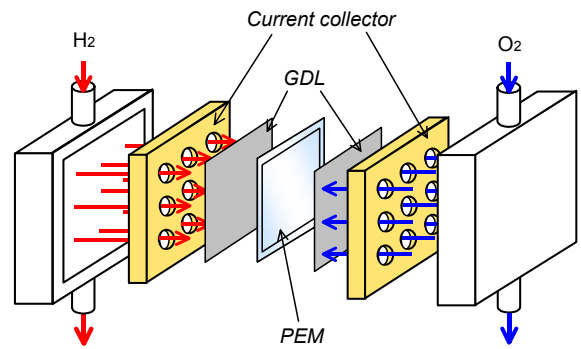


Fig.4 Structure of the experimental fuel cell

(Carbon paper) 表面で乱反射した光の一部を検出器で受光することで、ガス流路内部における水蒸気濃度の計測を行う。カソード側ガス流路の外部の水蒸気によって光が吸収されると、流路内の水蒸気濃度を正確に測定することができないため、流路外の光路上に存在する水蒸気は窒素パージにより除去した。発電は大気圧下で行い、供給ガス(水素および酸素)は無加湿とした。また、PEFCセルを恒温恒湿器内に設置することにより、セルの周囲環境温度を制御できるようにした。

図4に本実験で用いた実験用小型PEFCセルの構造を示す。撥水加工が施された白金触媒(Pt密度、0.5mg/cm<sup>2</sup>)を担持したガス拡散電極(Carbon paper, 15mm×15mm)および高分子電解質膜(Aciplex膜, 20mm×20mm, 厚さ117μm)から成る膜電極接合体

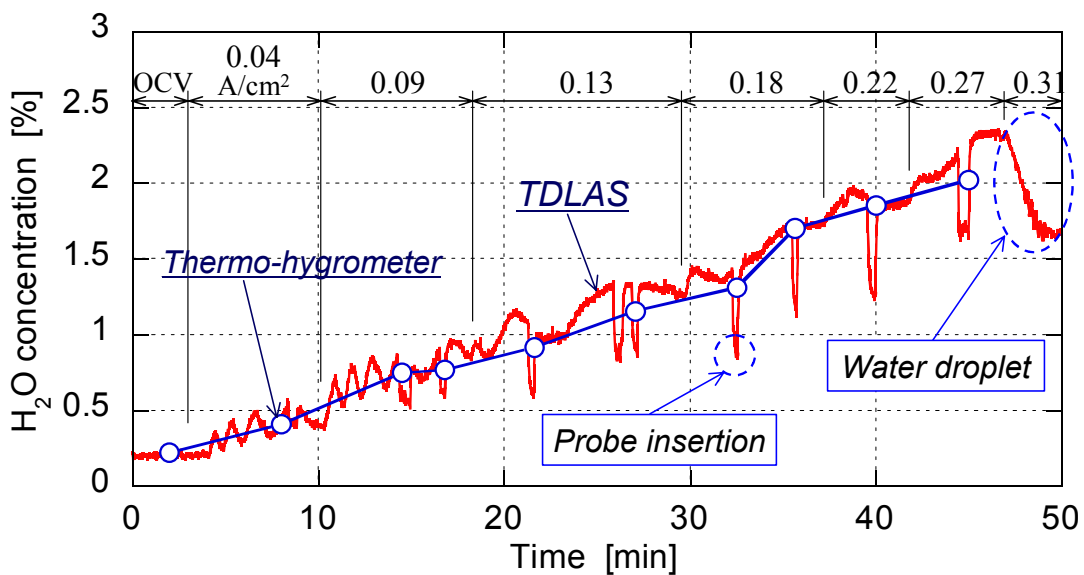


Fig.5 Effect of current density on water vapor concentration in a cathode channel of PEFC operating at 20°C

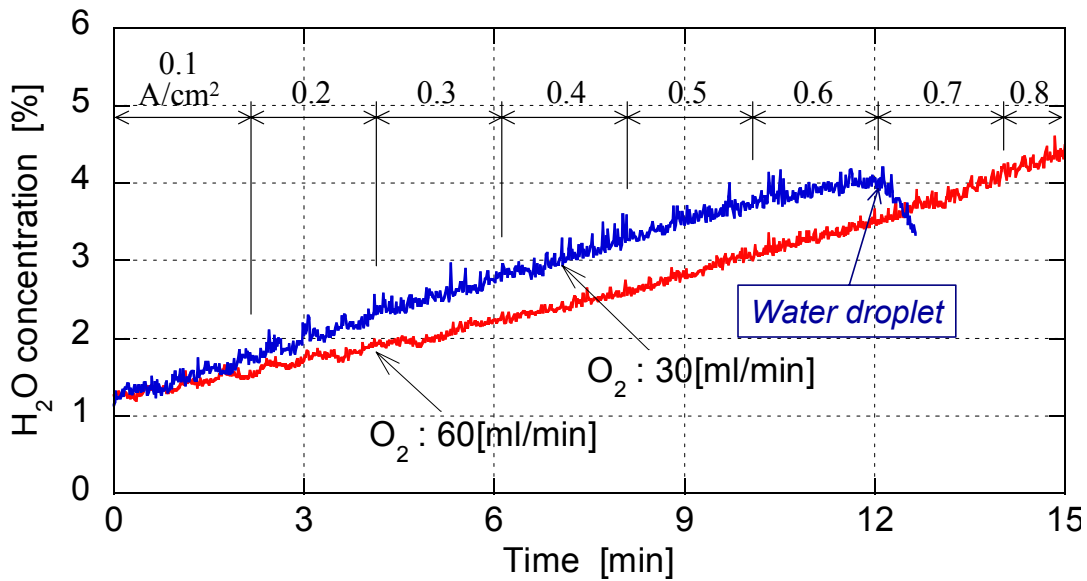


Fig.6 Effect of oxygen flow rate on water vapor concentration in a cathode channel of PEFC operating at 40°C

(MEA) の両側を銅製の集電体で挟み、さらにその外側をアクリル製のカバープレートで覆う。供給ガスは水素および酸素とし、アノード、カソード側の各カバープレート内部にそれぞれ供給される。集電体には予め直径 3mm の貫通穴を 9 つ設けておき、カバープレート内に供給された水素および酸素はこの貫通穴からアノード、カソード各拡散層へ送り込まれる。カソード側ガス流路にはレーザー光を照射させるため、カソード側のカバープレートの一部に石英ガラス窓（厚さ 1.5mm）を用いている。

#### 4. 出力電流密度がカソード流路内水蒸気濃度に及ぼす影響

図 4 に示される実験用 PEFC セルを用いて、周囲環境温度 20°C で発電を開始し、開回路状態から出力電流密度を徐々に上昇させた時のカソード側ガス流路内における水蒸気濃度の経時変化を図 5 に示す。図中の縦軸は水蒸気の体積分率、横軸は発電開始からの時間を表す。また、TDLAS システムによる計測結果と同時に、プローブ型温湿度センサー（VAISALA 製、HMI41）を用いて水蒸気濃度の測定を行った結果をプロットで示す。20°C 下における温湿度センサーの測定精度（相対湿度）は ±2%RH（0~90%RH 時）、±3%RH（90~100%RH 時）であり、TDLAS による計測値を検証する上で十分な測定精度を有する。水素、酸素の供給ガス流量については各々 30ml/min、60ml/min とした。温湿度センサーのプローブ挿入時は測定場が乱される

ため、TDLAS による計測値は著しく変動するが、両者の測定結果はおおむね良く一致しており、出力電流密度の増加とともに水蒸気濃度が上昇していく傾向がわかる。出力電流密度が 0.3A/cm<sup>2</sup> 以上になると、TDLAS による計測値が急激に低下している。これはガス流路内部で水蒸気の凝縮が起これ、レーザーを照射する際、その光路上に水滴が存在しているためと考えられる。

#### 5. 周囲環境温度及び酸素流量がカソード流路内水蒸気濃度に及ぼす影響

周囲環境温度 40°C で PEFC セルを運転し、酸素流量を 30ml/min および 60ml/min とした時のカソード側ガス流路内における水蒸気濃度の経時変化を図 6 に示す。前節の周囲温度 20°C 下でセルを運転させた場合は出力電流密度が 0.3A/cm<sup>2</sup> で水分の凝縮が開始していたのに対し、40°C 下で運転させた場合は 0.8A/cm<sup>2</sup> に上昇させても水蒸気の凝縮が生じておらず、周囲環境温度を上昇させることにより、高電流密度でも水分の凝縮が起これなくなるのがわかる。また、カソードへ供給する酸素流量を 30ml/min から 60ml/min に増加させることで、流路内部の水蒸気濃度を下げることができ、水分の凝縮を生じにくくさせる効果がある。酸素流量が 30ml/min の場合は水蒸気濃度が約 4% に達すると、流路内の水分の凝縮が開始しているのに対し、60ml/min の場合は 4% を越えても凝縮が生じておらず、これは 60ml/min の場合のほうが出力電流密度を高くでき、その結果、流路内部の温度が 30ml/min の場合に比べて

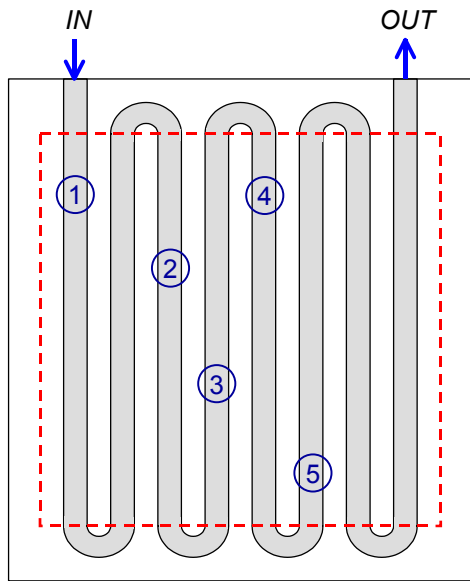


Fig.7 Schematic diagram of the single serpentine flow field of PEFC

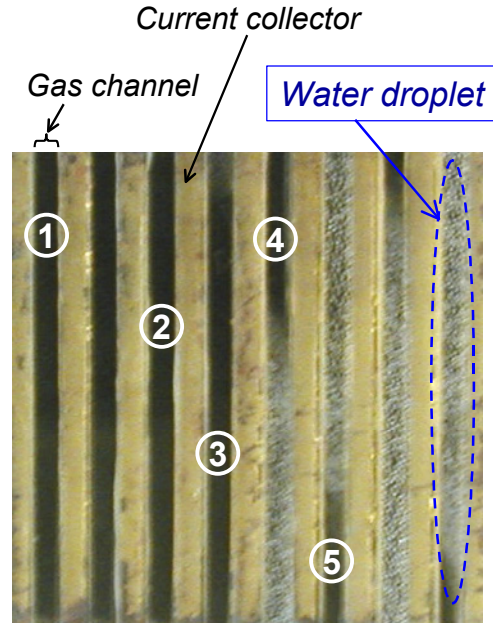


Fig.8 In-situ visualization of the single serpentine flow field of PEFC

高くなっているためと考えられる。

### 6. サープンタイン流路型 PEFC セルのカソード流路内水蒸気濃度計測

本節では、代表的な流路形状を有するサーペンタイン（蛇行）流路型 PEFC セルを対象として、カソード側ガス流路における水蒸気濃度を TDLAS システムにより計測する。サーペンタイン流路型 PEFC セルのガ

ス流路構造を図 7 に示す。膜電極接合体（MEA）については電極のサイズを 5cm 角で製作し、図 7 の破線部（5cm×5cm）に合わせるようにして MEA を PEFC セルに設置した。また、ガス流路は断面形状を幅 3mm、深さ 7mm とし、MEA 上に 8 本の折り返し流路を設けた。流路の折り返し部（U 字部）においては、セルの構造上、MEA の外側になるため、発電には寄与せず、水蒸気の生成がない領域となる。供給ガス流量は水素、

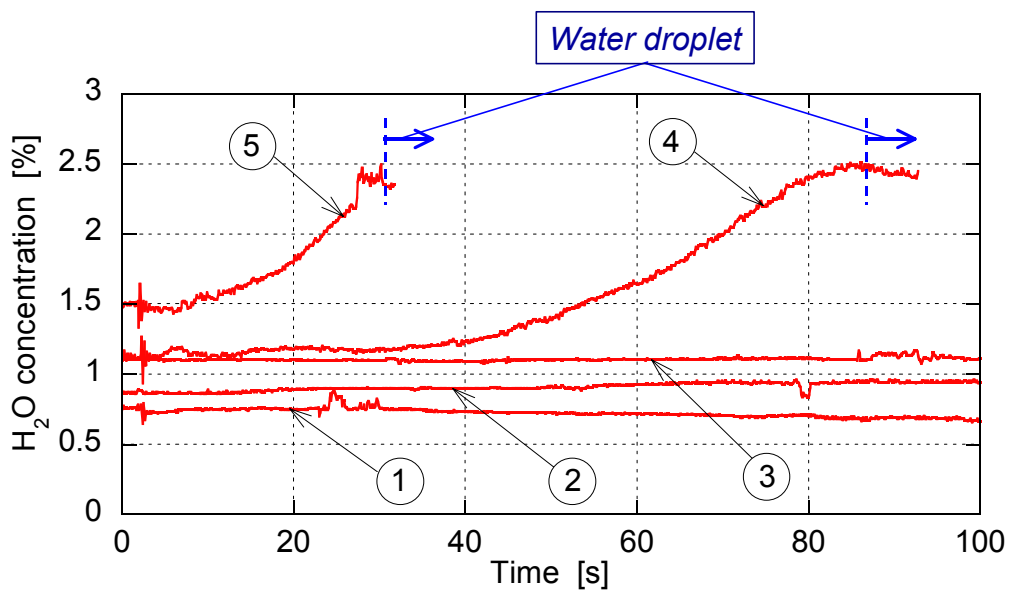


Fig.9 Transient profile of water vapor concentration in the serpentine cathode gas channel at 0.1A/m<sup>2</sup>

酸素ともに 40ml/min とした。カソード側において酸素は図中の IN 側に供給され、1本の蛇行流路を経て OUT 側から排出される。その際、酸素が反応で消費され、生成水が流路へ排出されるため、下流へ向かって水蒸気濃度は上昇する。サーペンタイン流路側 PEFC セルを用いて、周囲環境温度 20°C、出力電流密度 0.1A/cm<sup>2</sup> の条件下で発電させた時のカソード側ガス流路の可視化画像を図 8 に示す。流路の下流域では水蒸気濃度が飽和状態に達するため、流路壁に水滴が付着している様子がわかる。なお、下流側において、折り返し部 (U 字部) 直後に水滴が計測されていない箇所があるが、これは U 字部において水蒸気の生成がなく、また、流路途中で飽和蒸気圧を超えて生成される水分については、U 字部において折り返す際に全て結露されてしまうためである。TDLAS システムによる水蒸気濃度計測は、図中の 1～5 の各点で行った。

開回路状態から出力電流密度を 0.1A/cm<sup>2</sup> に設定した時の流路内 1～5 の各測定点における水蒸気濃度の経時変化を図 9 に示す。下流へ向かって水蒸気濃度が高くなる傾向はあるが、測定箇所によってその特性は異なる。流路の上流側 1～3 では濃度の上昇は見られないが、下流側の 4、5 では電流が流れ始めると同時に濃度が上昇し始め、やがて飽和状態に達する。中でも最も下流に位置する 5 のほうが 4 よりも飽和状態に達する時間は短くなる。飽和状態に達した後、計測値が低下しているのは、測定場に水滴が形成し始めたためである。

## 7. 結 言

本研究では、PEFC セル内部のガス供給流路における水蒸気濃度を、波長可変半導体レーザー吸収分光法 (TDLAS 法) により任意の測定箇所において非接触かつ高時間分解能で計測する手法を開発し、本計測手法により発電モードにおける PEFC セル内部の水分状態を高精度で把握できるようにした。また、運転条件が PEFC セル内の水蒸気濃度に及ぼす影響について定性的に示し、さらに、代表的な流路形状を有するサーペンタイン流路型 PEFC セルについて、ガス流路内における水蒸気濃度分布の経時変化特性を明らかにした。その結果、得られた知見を以下に記す。

- (1) TDLAS を用いて計測した PEFC ガス流路内部における水蒸気濃度は、温湿度センサーによる測定値と良く一致しており、本研究で開発した TDLAS システムの有効性が実証できた。
- (2) 出力電流密度の増加により、PEFC ガス流路内における水蒸気濃度は上昇し、高電流密度域では流路内

で水蒸気の凝縮が生じる。しかしながら、セルの周囲環境温度を上昇させることにより、高電流密度域でも水分の凝縮が起これにくくなり、また、供給酸素流量を増加させることで、ガス流路内部の水蒸気濃度を下げ、水分の凝縮を生じにくくさせる効果がある。

- (3) サーペンタイン流路型 PEFC セルのカソード側ガス流路では、下流へ向かって水蒸気濃度が高くなり、また、下流側ほど水蒸気が飽和状態に到達する時間が短くなる傾向がある。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、NEDO「固体高分子形燃料電池要素技術開発等」の助成を得た。関係各位に謝意を表す。

## 文 献

- (1) U.S. Department of Energy ed., *Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)*, (2002), U.S. Department of Energy.
- (2) Mench, M.M. et al., In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol.124 (2003), pp.90-98.
- (3) Dong, Q. et al., Real-time water distribution in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol.139 (2005), pp.106-114.
- (4) Frish, M.B. et al., Progress in reducing size and cost of trace gas analyzers based on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, *Proceedings of SPIE*, Vol.5586 (2004), pp.76-82.
- (5) Arroyo, M.P. and Hanson, R.K., Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature, and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser, *Applied Optics*, Vol.32, No.30 (1993), pp.6104-6116.
- (6) Mihalcea, R.M. et al., Diode laser sensor for measurements of CO, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in combustion flows, *Applied Optics*, Vol.36, No.33 (1997), pp.8745-8752.
- (7) Allen, M.G., Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows, *Measurement Science and Technology*, Vol.9 (1998), pp.545-562.
- (8) Ikeda, Y. et al., CO<sub>2</sub> Gas Measurement by Diode Laser Absorption Spectroscopy (1st Report, A Development of Sensor System and Its Evaluation), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.68, No.667 (2002), pp.860-867.
- (9) Iseki, T. et al., A portable remote methane sensor using a tunable diode laser, *Measurement Science and Technology*, Vol.11 (2000), pp.594-602.
- (10) Bomse, D.S. et al., Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison experimental methods using a lead-salt diode laser, *Applied Optics*, Vol.31, No.6 (1992), pp.718-731.
- (11) Rothman, L.S. et al., The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol.96, No.2 (2005), pp.139-204.