

燃料電池用クーラントの開発

Development of Fuel Cell Coolant

高 柴 津 弓*

Tsuyumi TAKASHIBA

矢 川 士 郎*

Shiro YAGAWA

要 旨

燃料電池用クーラント(以下 FC クーラント)は漏電防止のために絶縁性が必要であり、系統内にイオン交換樹脂を設置してクーラント中のイオンを除去している。本開発では FC クーラントに適切な酸化防止剤を処方することにより、耐酸化性を向上させ、発生するイオン量を低減させた。これによりイオン交換樹脂量を 40%削減することが可能となった。

ABSTRACT

Since fuel cell coolant (FC coolant) should have insulating properties for the purpose of electric leakage prevention, ion-exchange resin is used in the system to remove ions from the coolant. An antioxidant appropriate for FC coolant was formulated for the developed coolant, thereby enhancing oxidation resistance and reducing the generated ion content. This enabled a 40% reduction in the amount of ion-exchange resin.

1. はじめに

燃料電池車は走行時の CO₂ 発生のないゼロエミッションカーとして注目されるが、その発電を担う燃料電池スタックは発電に応じて発熱するためクーラントでの冷却が必要である。クーラントには漏電防止のために絶縁性が必要であり、発電中に絶縁性を確保するためにクーラント中のイオンを除去するためのイオン交換樹脂を系統内に設けている。FC冷却システムにおけるイオン交換樹脂のレイアウトを Fig. 1 に示す。

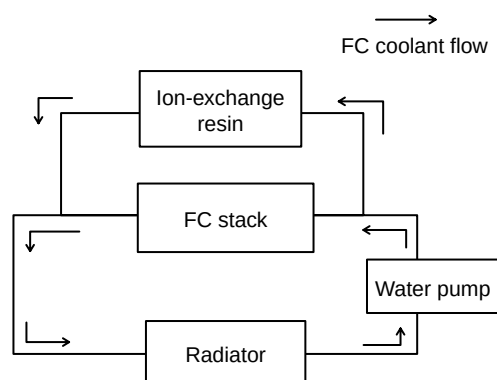


Fig. 1 Ion-exchange resin layout in FC cooling system

FCクーラントの基材に内燃機関用クーラントで使用されるエチレングリコール(Ethylene Glycol:EG)を用いた場合、不凍性は確保できるが、酸化によりイオン性物質が生成する。そのためクーラント中のイオン性物質を除去するためにイオン交換樹脂を多量に搭載する必要があった。

本開発では燃料電池車の部品軽量化のニーズに対してクーラントから発生する酸化物の生成を抑制した FC クーラントを開発し、搭載するイオン交換樹脂量を削減することを目的とした。

2. 開発のねらい

イオン交換樹脂量削減を可能とする FC クーラント開発にあたり、まずは耐酸化性を向上させて生成するイオン性物質を低減することが必要である。また冷却系部品を構成する材料に対しては、FCクーラントは材料からのイオンの溶出を促進させたり、材料の物性を大きく変化させてはならない。さらに冷却性能や寒冷地を想定した低温での不凍性を確保する必要がある。以上により本開発では次のように目標を定めた。

(1) 耐酸化性の向上

EGに対して耐酸化性を向上させ、酸化によるイオン性生成物量を 90%以上低減する。

(2) 冷却系材料からのイオン溶出性の抑制

冷却系に使用される材料からのイオン溶出を EG 水溶液同等に抑える。

(3) 冷却性材料への適合性

冷却系に使用される材料に対して、体積などの物性変化を EG 水溶液同等に抑える。

(4) 冷却性能、寒冷地区での不凍性

冷却性能、不凍性は基材と水との混合溶剤の物性であり、これを EG 水溶液同等とする。

3. 達成手法

冷却性能を発揮するために基材の検討、および耐酸化性を向上させるために添加剤の検討をおこなった。

3.1. 基材の選定

一般的な基材の主な性状を Table 1 に示す。ここでは EG、水、アルコール類、グリコール類(EG 除く)、グリコールエーテル類および炭化水素を一般的な基材として挙げ、比熱、粘度、融点を EG と比較した。まず水は比熱および粘度で優位性があるが、融点が高いため不凍性で劣る。またアルコール類、エーテル類および炭化水素は粘度および融点にて優位であるものの、比熱が低いために冷却性で劣る。したがって比熱、粘度、融点の3点の比較で EG よりも物性が優れる基材はないため、不凍性、冷却性を両立可能な基材として EG を選定した。

3.2. 添加剤の検討

3.2.1. EG 酸化反応

酸素溶存水溶液中で起こる EG の酸化反応を Fig. 2 に示す。一般にヒドロキシ基を持つ一級アルコール類はラジカル反応によりアルデヒド、カルボン酸と酸化反応が進行する。EG においても酸化反応が同様に進行し、結果的にグリコール酸(Glycolic acid)やギ酸(Formic acid)といった酸を生成する⁽¹⁾。

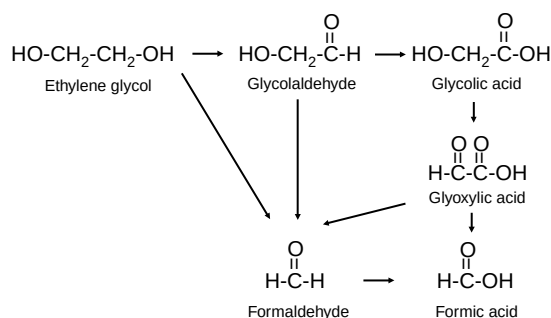


Fig. 2 Oxidation reaction of ethylene glycol

Table 1 Performance of base materials

Base material	Specific heat	Viscosity	Melting point
EG	+	+	+
Water	++	++	-
Alcohol	-	++	++
Glycol (except EG)	-	-	-
Glycol ether	-	++	++
Hydrocarbon	--	++	+

-- - + ++
Good

Fig. 3 は FC 冷却システムでの発電時におけるイオン交換樹脂の吸着イオンのうち、グリコール酸、ギ酸の吸着量を示す。FC の発電時間の増加によりイオン交換樹脂に吸着するギ酸、グリコール酸のイオン量は増加傾向にあり、FC 冷却システムにおいて EG の酸化によって生成したグリコール酸およびギ酸がイオン交換樹脂を通過の際に吸着されたことを示す。

3.2.2. 酸化防止剤の選定基準

EG の酸化を抑制する方法として

(1) 生成ラジカル捕捉による反応進行の抑制

(2) 環境温度低減

(3) 溶存酸素の除去

があるが、(2)温度および(3)酸素除去はシステム環境により決定するためクーラント側の対応は困難である。したがってラジカル捕捉、または脱酸素機能を持つ酸化防止剤を検討した。

さらに酸化防止剤の選定にあたり、酸化防止機能に加えてシステム側から要求される機能は二点ある。一つは耐熱性であり、高温領域においても酸化防止剤としての役割を発揮することが必要である。またもう一つは経路内に設置されたイオン交換樹脂によって除去されない非イオン性が必要である。

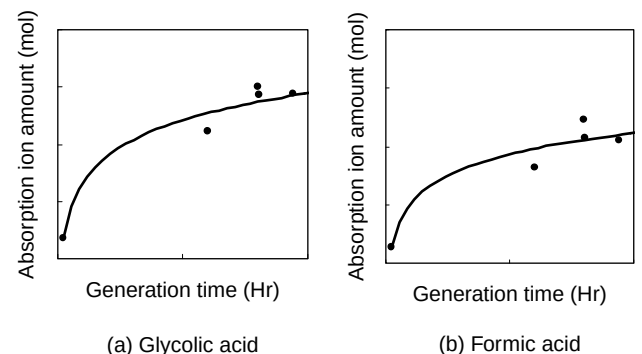


Fig. 3 Adsorption ion on ion-exchange resin (glycolic acid and formic acid)

Table 2 Performance of antioxidants

	Antioxidant	Heat resistance	Ionic
Nitrogen-containing compounds	#1	++	Ionic
	#2	++	Ionic
	#3	++	Ionic
Hydroxy compounds	#4	-	Non ionic
	#5	++	Non ionic
	#6	++	Ionic
	#7	++	Non ionic
	#8	+	Ionic

-- - + ++
Good

3.2.3. 酸化防止剤の選定結果

上記基準により、Table 2 のように #1 から #8 までの含窒素およびヒドロキシ化合物である各種酸化防止剤を選定した。耐熱性および非イオン性の条件を満たすものとしてヒドロキシ基を有する #5 および #7 を選定し、それぞれ酸化防止剤 A および B とした。

3.2.4. 酸化防止剤の反応メカニズム予測

ヒドロキシ基を持つ酸化防止剤において、一般的には次のような反応により酸化防止性能を発揮する⁽²⁾。



式(1)のように酸化防止剤 AO-H はヒドロキシ基の水素原子 H[•] を供与し、酸化防止剤ラジカル AO[•] は反応系にて発生する各種ラジカルを捕捉する。EG 酸化において推測される酸化防止剤の反応機構の一例を Fig. 4 に示す⁽³⁾。まず EG のヒドロキシ基の一つがヒドロキシラジカル等のラジカルの攻撃を受けて水素原子 H[•] を引き抜かれ、アルコキシラジカルとなり、さらに経路内の酸素と反応してグリコールアルデヒドとなる。その酸化反応の際に酸化防止剤 AO-H は、生成するヒドロキシラジカル、アルコキシラジカル、ヒドロペルオキシラジカル等のラジカルに対して水素原子を供与して安定化を図り、また酸化防止剤ラジカル AO[•] としてもラジカルを捕捉し安定化させる。

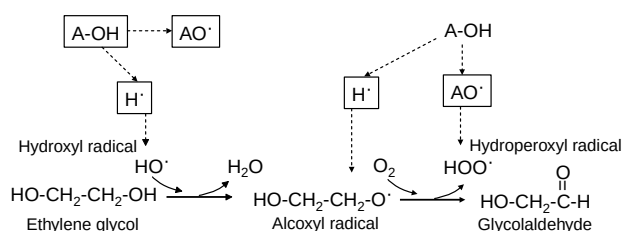
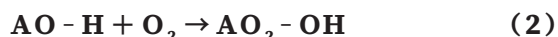


Fig. 4 Oxidation inhibition mechanism of EG by antioxidant

さらに酸化防止剤には脱酸素機能を持つものもあり、その反応例を式(2)に示す。



酸化反応速度は酸素濃度にも大きく影響され、脱酸素機能により酸化反応の速度を遅らせることが可能となる。

4. 性能評価結果

4.1. 耐酸化性評価結果

選定した基材および酸化防止剤にて FC クーラントを作製し、耐酸化性能を単体耐熱試験により評価した。基材の EG の希釈濃度は 50% とし、酸化防止剤 A または B を添加してそれぞれ FC クーラント A および FC クーラント B とした。また評価温度は 100℃ とし EG 水溶液と耐酸化性を比較した。その結果を Fig. 5 に示す。

比較となる EG 水溶液は試験時間の増加に伴い酸化生成物量は増加するが、酸化防止剤を処方した FC クーラントでは酸化物生成量は抑制され、FC クーラント A では 99% 以上、FC クーラント B でも約 80% の酸化生成物量を低減した。

また酸化防止剤の濃度を変化させたときの酸化生成物量を Fig. 6 に示す。酸化防止剤濃度を増加することにより酸

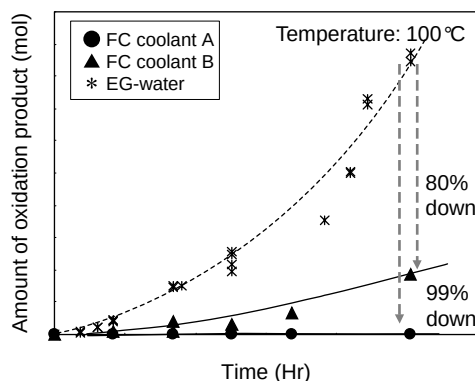


Fig. 5 Oxidation resistance test result

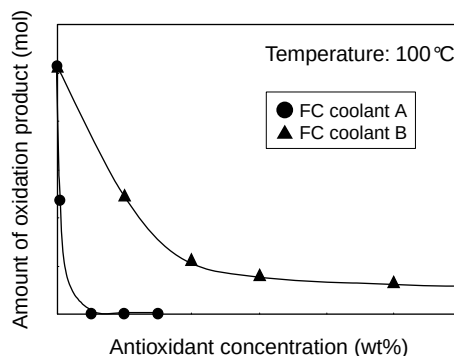


Fig. 6 Effect of antioxidant concentration for oxidation resistance

化生成物を低減させることができる。特に FC クーラント A は一定濃度以上の酸化防止剤を添加することで、酸化生成物量はほぼゼロとなり十分な酸化防止性能が得られた。

4.2. 材料溶出性確認結果

FCクーラントは先に述べたように絶縁性を維持することが不可欠であるため、流路を構成する材料からのイオン性物質の溶出を促進させてはならない。そこで冷却系部品を構成するゴム材料、樹脂材料に対する溶出性評価をおこなった。材料浸漬により溶出するイオン量を、クーラントの導電率変化にて評価した。ゴム材料、樹脂材料ともに FC クーラントの導電率は EG 水溶液に対して同等であることを確認した。Fig. 7 に例としてゴム材のイオン溶出性結果を示す。

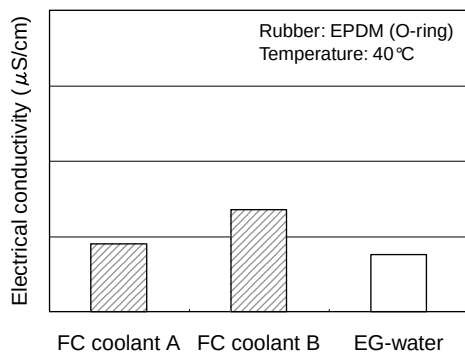


Fig. 7 Coolant extraction performance for rubber

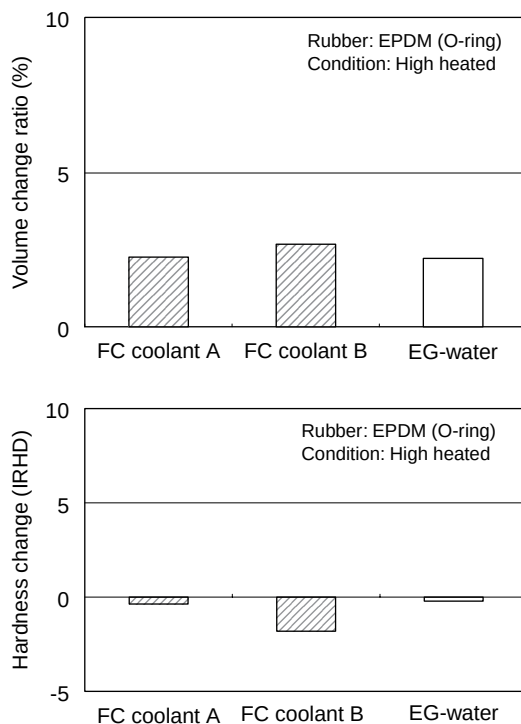


Fig. 8 Coolant application performance for rubber

4.3. 材料適合性確認結果

材料適合性は流路を構成する材料の物性の影響を確認するために、溶出性同様にゴム材料、樹脂材料にて実施した。ゴム材料は浸漬前後の体積変化、硬度変化、引張り強さ変化および伸び変化を測定し、樹脂材料は曲げ強さ変化および曲げ弾性率変化を測定した。ゴム材、樹脂材ともにFCクーラントでの変化率は EG 水溶液と同等であり、材料適合性は EG 水溶液と同等であることを確認した。Fig. 8 に例としてゴム材の材料適合性結果を示す。

5. イオン交換樹脂量削減効果

FCクーラントの耐酸化性の向上によるイオン交換樹脂量の削減効果を、特に耐酸化性に優れる FC クーラント A に対して推定した。その結果を Fig. 9 に示す。FC クーラントの耐酸化性の向上により FC クーラントの酸化によるイオン性生成物の吸着量が低減された。その結果、車両に搭載するイオン交換樹脂量を 40%低減することが可能となり、部品の軽量化を実現した。

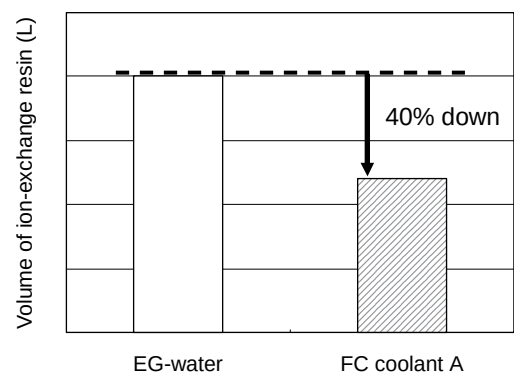


Fig. 9 Reduction of ion-exchange resin through FC coolant

6. まとめ

- (1) 酸化防止剤の添加効果により、酸化によるイオン性生成物量を EG に対して 90%以上低減する FC クーラントを開発した。
- (2) 本クーラントは冷却系部品に対して EG と同等の適合性を有することを確認した。
- (3) 本クーラントの適用により、イオン交換樹脂量を40%削減することが可能となった。

参考文献

- (1) Rossiter, W.J.Jr., Godette,M., Brown,P.W., Galuk,K.G.:
An Investigation of the Degradation of Aqueous Ethylene
Glycol And Propylene Glycol Solutions Using Ion
Chromatography, Solar Energy Materials, Vol.11, p.455-
467(1985)
- (2) 渡邊亨:酸化防止剤, トライボロジスト, 第53巻, 第
2号, p.106-109(2008)
- (3) <http://www.chem-station.com/odoos.htm>, 2008/7/30

■著 者■



高柴津弓



矢川士郎