

燃料電池運転時における カソード面内酸素分圧分布の可視化計測

In-plane Visualization of Oxygen Partial Pressure Distribution on Cathode Side
during Fuel Cell Operation

豊田 将平*
Shohei TOYOTA

岩澤 力*
Chikara IWASAWA

要 旨

燃料電池スタックの性能低下を抑制するための制御を構築するために、車載用の燃料電池セル面内における酸素分圧の分布を高解像度で可視化計測するシステムの開発をおこなった。酸素分圧の計測には、発電可視化アクリルプレートにガス流路に塗布した酸素感応試薬の蛍光強度変化を利用した。

本研究により、高電流密度における性能低下の主要因である材料抵抗上昇の分布予測が可能になった。また、その上昇を抑制するためには、カソード配管に残る酸素分圧を低く抑える制御が効果的であることを明らかにし、燃料電池自動車の出力低下を抑制する制御手法を構築した。

ABSTRACT

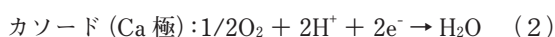
A system capable of visualizing and measuring the distribution of oxygen partial pressure in fuel cells during vehicle operation at a high level of resolution has been developed in order to help enable the creation of a method of control that would ameliorate the decline in fuel cell performance. Changes in the fluorescent intensity of an oxygen-sensitive reagent coating the gas flow paths of an acrylic plate designed for the visualization of generation were used to measure oxygen partial pressure.

The research discussed in this paper made it possible to predict the distribution of increases in the resistance of the materials employed in the fuel cell, which is the main cause of performance declines at high current densities. In addition, the research verified the effectiveness of applying control to reduce the partial pressure of the residual oxygen in the cathode tubes in reducing this increase in resistance, making it possible to develop a method of control that ameliorated the decline in output displayed by fuel cell vehicles.

1. まえがき

CO₂ や NO_x などの自動車排ガス中に含まれる環境汚染物質による地球環境への影響や、将来的な化石燃料の枯渇に対応するために、クリーンかつ低燃費な自動車の開発が急務である。Honda は持続的なエネルギー循環型社会を目指し、化石燃料に頼らず水素を燃料とする燃料電池自動車の開発を進めてきた。

燃料電池とは、水素と酸素の電気化学反応によって電気を取り出す発電装置である。実際の反応は、式 (1) に示すアノード極の水素酸化反応と式 (2) に示すカソード極の酸素還元反応からなる。カソード極では副生成物として水を生成する。



Honda は低温時でも始動可能で小型軽量の固体高分子型燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell: PEFC) を用いた車両の開発を推進している⁽¹⁾。

Fig. 1 に PEFC の概略図を示す。PEFC は、高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane: PEM) の両側に触媒層 (catalyst layer: CAT) とガス拡散層 (gas diffusion layer: GDL) を配置した膜電極接合体 (membrane electrode assembly: MEA)、およびガスや冷媒の流路が形成されたセパレータで構成される。

これらの最少構成で形成されたものをセルと呼ぶ。また、セルを複数積層したものをスタックと呼ぶ。PEM は、式 (1) の水素の酸化反応によって生じたプロトン (H⁺) の伝導を担う。PEM の両側に設置した CAT は、それぞれ式 (1) と式 (2) の反応を担う。GDL は、CAT への反応ガスの拡散と通電機能を担う。セパレータは、アノードとカソードの各電極への反応ガスの供給と隣接するセル同士の

* 四輪 R&D センター

反応ガスの隔離、冷媒の供給による冷却機能、および CAT からの通電機能を担う。

車載用の燃料電池では、燃料電池システム全体の小型軽量化に向けて、より高出力かつ高効率な発電を実現する技術が必要となっている。

燃料電池は発電中に、Fig. 2 に示す三つの分極損失によってエネルギーロスを生じる。

三つの分極としては、触媒活性に起因する活性化分極、プロトン伝導と電子伝導に起因する抵抗分極、反応ガスの輸送抵抗に起因する濃度分極がある。特に抵抗分極と濃度分極は高電流密度において大きく増加する。したがって高電流密度での高効率な運転を実現するためには、抵抗分極の低減と濃度分極の低減が要求される。

濃度分極の低減に向けては、カソード電極の材料設計と酸素濃度制御が必要である。これらの検討のためには電極中の酸素を計測するセンサが必要である。そのセンサとしては光ファイバ型酸素センサ内蔵 MEA⁽²⁾ が適しており、すでに計測手法が確立している。本稿では残る課題である抵抗分極の低減手法に着目した。抵抗分極の低減に向けては、その主要因である PEM 抵抗上昇を抑制する必要がある。PEM は水素と酸素が混在する燃料電池の環境にさらされると、プロトン伝導を担うスルホン基が脱離して抵抗上昇することが知られている⁽³⁾。燃料電池自動車の開発では車両寿命を考慮し、PEM 抵抗上昇を抑制するシステム

制御を取り入れている。制御の構築にあたっては燃料電池スタック内のガス混在環境を正しく把握することが重要である。

2. 酸素分圧可視化の必要性

2.1. 水素と酸素の燃焼反応による PEM 抵抗上昇

一般的に知られている PEM 抵抗上昇のメカニズムを Fig. 3 に示す。PEM は含水材料であるため、PEM 中をわずかにガスが透過する。すると一部の水素と酸素が CAT 上で直接燃焼し、さらに一部の副生成物として OH ラジカルを生じる⁽⁴⁾。OH ラジカルが PEM の高分子共有結合に接触して置換反応を起こすと、プロトン伝導を担うスルホン基を含む分子構造が脱離し、PEM 抵抗が上昇する⁽⁵⁾。

水素と酸素の燃焼反応量を把握し、各種加速因子を考慮することで PEM 抵抗上昇を予測することができる。本稿では燃焼反応により消費された水素の物質量を燃焼反応量と定義する。燃焼反応量と PEM 抵抗上昇の関係は、PEM に用いる高分子材料の分子構造によって異なるため、実験によってその関係を導いている。水素と酸素を供給して PEM の化学劣化のみを評価する耐久試験から得られる燃焼反応量と PEM 抵抗の関係を図 4 に示す。燃焼反応量の増加に伴い PEM 抵抗が上昇する。

燃焼反応量は各時間における燃焼反応速度を積分することで導出する。燃焼反応速度は主に水素分圧、酸素分圧、温度に依存するため、これをマップ化することで燃料電池自動車運用中の燃焼反応量を把握することができる。燃焼反応速度のデータは実機セルを用いて取得している。実際のマップ例を図 5 に示す。化学反応速度論に従い、反応種の分圧と反応系の温度が高いほど燃焼反応速度が速くな

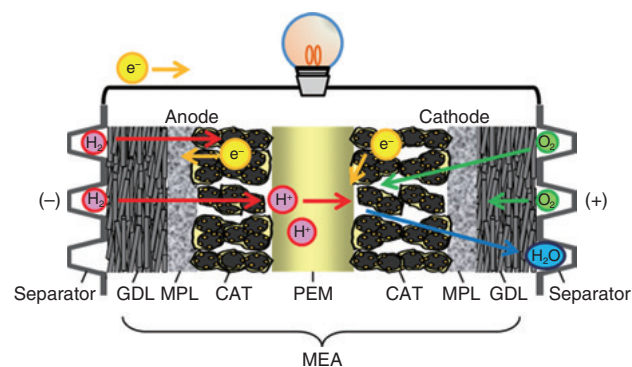


Fig. 1 Schematic image of PEFC

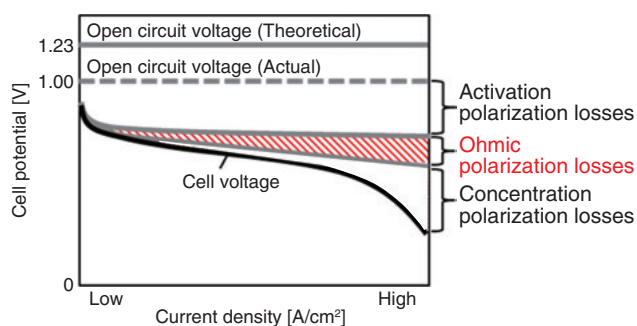


Fig. 2 I-V curve and various polarization losses of operating fuel cell

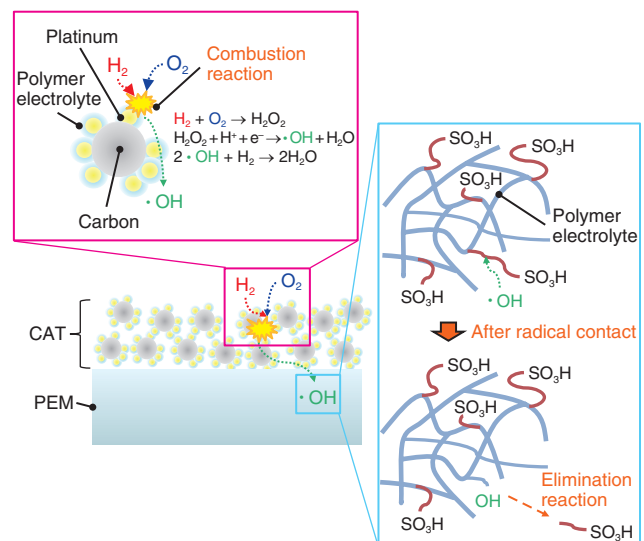


Fig. 3 Mechanism of increase in PEM resistance following combustion reaction of hydrogen and oxygen

の様子が見える。燃料電池自動車運用中の水素分圧、酸素分圧、温度を把握し、この燃焼反応速度マップから燃焼反応量を導出することにより、PEM抵抗上昇を予測することができる。

2.2. 燃料電池自動車の頻度耐久試験と燃焼反応量

燃料電池自動車の開発においては、車両寿命を考慮してスタック性能を保証するために、一般使用環境における運転頻度を模擬した頻度耐久試験を実施している。頻度耐久試験において、起動時や発電時などの条件制御中はスタック環境を把握できるためシミュレーション精度が高く、燃焼反応量の導出技術が確立している。一方、一般走行の大

部分を占める制御停止状態（ソーク状態）においては、スタック環境を把握するために複雑な反応拡散方程式を含む非線形シミュレーションを解く必要があり、燃焼反応量の導出精度が低い。ソーク状態になると、膜透過係数の高い水素がアノードからカソード発電面へ即座に到達すると同時に、カソード発電面に残存する酸素が消費されるため、カソード面は一様に水素と窒素で満たされる。その後カソード配管に残存する酸素が徐々にカソード発電面へ到達する。この時の酸素分圧分布は、カソード配管に残存する酸素の拡散流入、およびCAT上でのガス消費が絡み複雑な挙動をするため、燃焼反応量の予測が容易ではない。したがって頻度耐久試験中の燃焼反応量を精度良く把握するためには、燃料電池セル面内の酸素分圧を計測する技術が必要である。

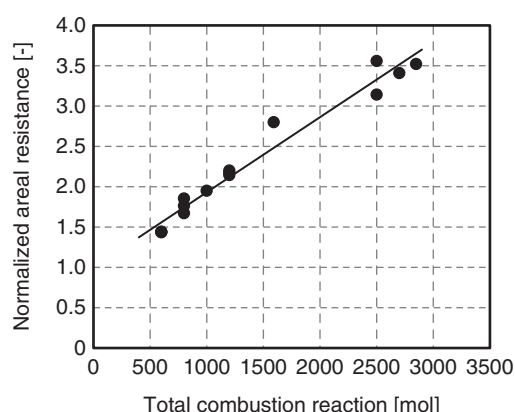


Fig. 4 Relationship between combustion reaction and PEM areal resistance

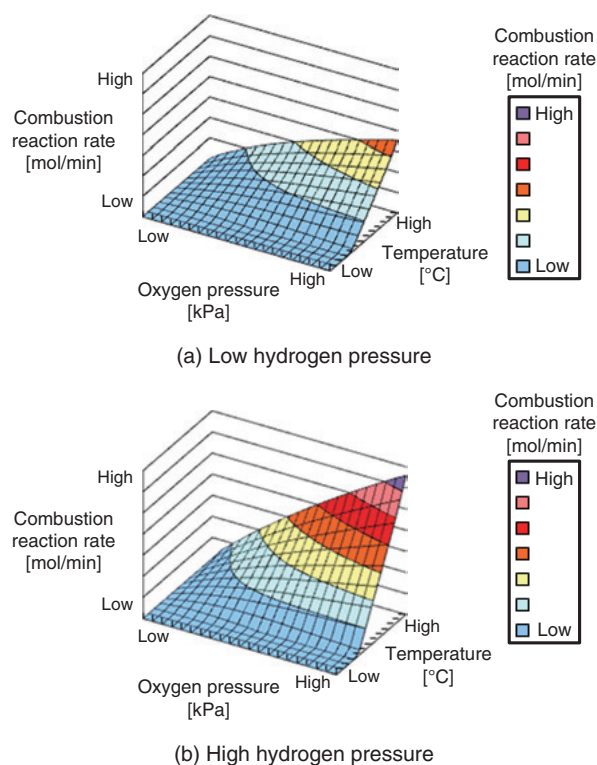


Fig. 5 Examples of combustion reaction rate maps

3. ねらい

本稿では、燃料電池スタックにおける性能低下の低減を目指して以下の二つのねらいを定めた。実機セル面内における酸素分圧の分布を計測するシステムを開発し、実際の酸素分圧の分布に基づいて、ソーク状態の燃焼反応量分布を導出することを目指とした。また、ソーク状態の酸素分圧の分布に着目して、PEM抵抗の上昇を抑制する制御手法を構築することを目指とした。

4. LED 誘起蛍光式酸素分圧計測の原理

4.1. 酸素分圧計測手法の選定

一般的な酸素濃度計測手法には、濃淡電池の起電力を利用したジルコニアセンサ、酸素の常磁性を利用した磁気式、質量数の違いを利用した質量分析式などがある。本稿では、実機運転条件下の面内酸素分圧の分布を計測するためにシステムの要求性能を定めた。それは、高解像度の画像計測が可能で、サンプリングによるガス消費が無いこと、高湿度環境下での計測が可能で、電気絶縁性および防爆性が確保できていること、過渡応答性が速いことであり、この五つの要求性能を満たす計測手法として、酸素感応試薬を用いたLED誘起蛍光(LED Induced Fluorescence: LED-IF)式酸素分圧可視化システムを採用した⁽⁶⁾。レーザ光源ではなくLED光源を採用することにより、光子密度を小さくした。これにより、面積の大きい実機セル模擬のサンプルに向けてより均一な光を照射すること、安全な環境下で計測することを可能にした。

4.2. 酸素感応試薬

酸素感応試薬としてPt-ポルフィリン錯体を採用した。Pt-ポルフィリン錯体は、バンドギャップに相当する光を吸収すると励起され、蛍光を発する。Pt-ポルフィリン錯

体の周囲に酸素分子が存在すると、蛍光エネルギーの一部が酸素分子の励起エネルギーとして利用される。したがって、酸素分圧が高いほど蛍光強度が減少する⁽⁷⁾。今回選定した酸素感応試薬の吸収波長領域と蛍光波長領域の関係を Fig. 6 に示す。吸収波長領域と蛍光波長領域が離れているため、計測波長領域を制限することで反射光や散乱光を除去し、試薬由来の蛍光のみを選択的に捉えることができる⁽⁷⁾。

酸素感応試薬の塗布面に励起光を照射し、各酸素分圧環境下における蛍光強度を計測することで、検量線が得られる。これを用いて蛍光強度を酸素分圧に変換することができる。実際に取得した検量線の例を Fig. 7 に示す。

燃料電池の発電環境下では水が生成されるため、試薬が水で洗い流されないように固定する必要がある。今回採用した酸素感応試薬溶液は有機バインダを含有している。これにアニーリング処理を施すことで塗布面に強固に固定されるため、燃料電池の発電環境に適している。また、高湿度運転条件下では結露によって試薬塗布面に曇りが生じ、乱反射の影響で計測結果が乱れる場合がある。この影響を取り除くために、試薬塗布表面上へさらに親水剤を重ねて塗布する手法を採用した。

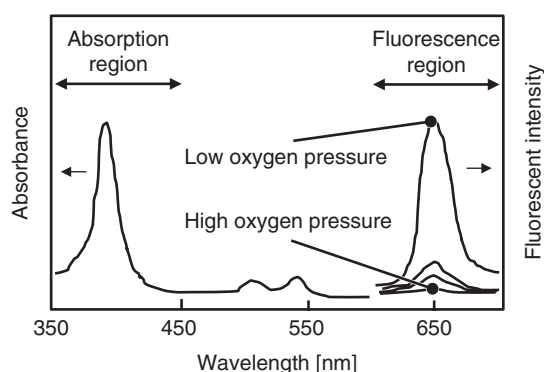


Fig. 6 Luminescence property of oxygen-sensitive reagent

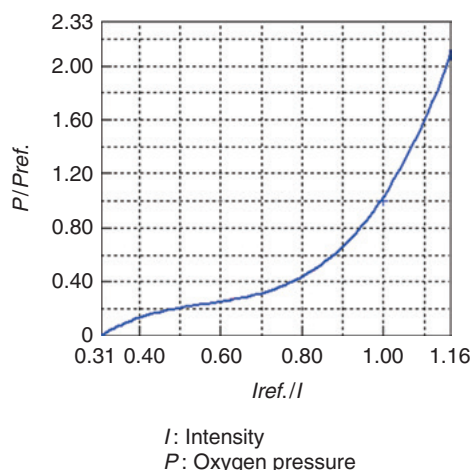


Fig. 7 Example of calibration curve

4.3. 計測装置構成

今回開発した LED-IF 式酸素分圧計測システムは、外乱光の影響を排除するために暗室環境で計測するシステムである。システムの概略図を Fig. 8 に示す。

酸素感応試薬を塗布したサンプルに向けて、波長 405 nm の LED 光を照射する。LED 光の照射範囲はレンズによって調節する。励起状態となった酸素感応色素からは波長 650 nm の蛍光が放出される。同時にサンプル周囲からは LED 光由来の反射光や散乱光が発せられる。酸素分圧は蛍光強度によって計測するため、光学フィルタによって蛍光波長領域のみをカメラに取り込む構成としている。

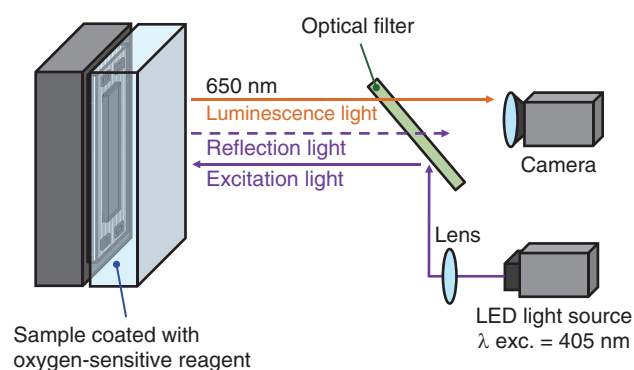


Fig. 8 Oxygen partial pressure distribution measurement system

5. 実験と結果

5.1. 発電可視化アクリルプレート

評価セル形状は FCX クラリティに搭載しているものと同じものを用いた。評価セルの概略図を Fig. 9 に示す。

LED-IF 方式によってカソード流路の酸素分圧可視化をおこなうためには、カソード流路に酸素感応試薬を塗布すること、および試薬が発する蛍光をカメラで捉えることが必要である。これを実現するために、実機カソード流路形状を基にした発電可視化アクリルプレートを製作した。高い透明度を有し、計測に影響する蛍光剤を含まないアクリルを材料として選定した。発電可視化アクリルプレートの概略図を Fig. 10 に示す。

高温高圧の実機発電環境を再現するために、アクリルプレートの熱膨張と機械応力を考慮し、アクリルの厚みや締結構造を設計した。

橢圓形状の集電体を採用することにより、実機同様に面内均一な発電を可能にした。橢圓電極の可視化面側は酸素分圧の計測対象領域ではなく、ここに LED 光が照射されると乱反射によって周囲の蛍光強度に影響を及ぼす。この乱反射の影響を抑えるため、集電面以外の部分は黒色塗料でコーティングした。

酸素感応試薬はカソード流路中のアクリルプレート壁面にスプレーコーティング法によって塗布した。

5.2. LED-IF 式酸素分圧可視化システムの動作確認

実機同様の発電環境下において、LED-IF 式酸素分圧可視化システムと発電可視化アクリルプレートの酸素分圧の分布を捉える機能を確認するために、発電時における酸素分圧分布のストイキオメトリ依存性を取得した。

ストイキオメトリとは、式 (3) より計算される値であり、燃料電池の反応に必要なガス量が過不足無く供給される場合を 1 として表現する相対値である。

$$\text{ストイキオメトリ} = \text{供給ガス量} / \text{反応必要ガス量} \quad (3)$$

ストイキオメトリが低い場合はカソード流路下流で酸素残量が少なく、残存ガスは主に窒素で構成されるため、

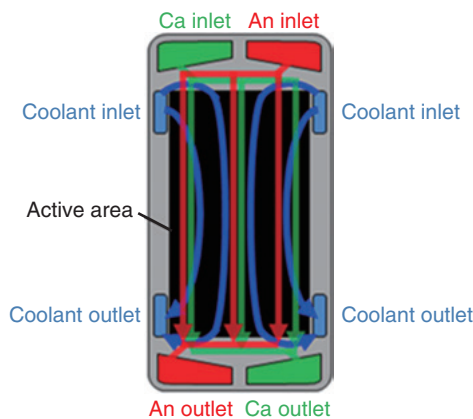


Fig. 9 Schematic image of cell structure

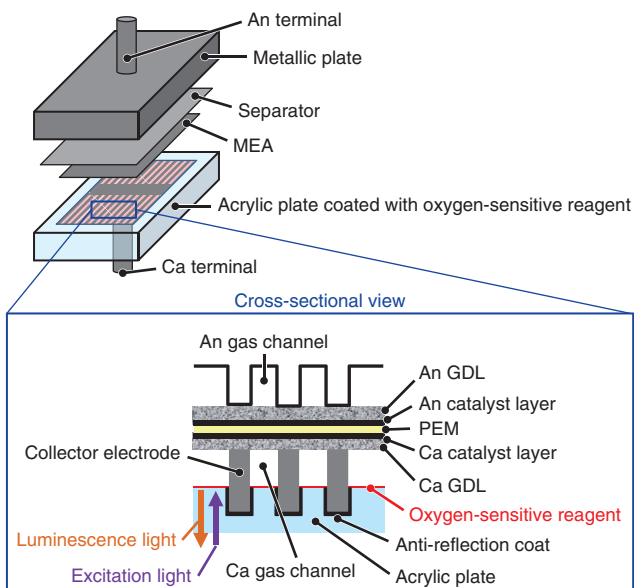


Fig. 10 Transparent acrylic plate for visualization of oxygen pressure

酸素分圧は小さくなる。ストイキオメトリが高い場合はカソード流路下流で酸素分圧が高くなる。Fig. 11 にその計測結果を示す。

カソード入口から出口に向けて酸素分圧が低下する様子を確認した。また、ストイキオメトリが高いほどカソード出口の酸素分圧が高くなる様子を確認した。

上記計測結果の確からしさを検証するために、カソード出口酸素分圧に着目して、発電による酸素消費、作動圧力、圧力損失を考慮した計算結果と酸素分圧の計測結果を比較した。その結果を Fig. 12 に示す。

計算結果と計測結果が良く一致し、本稿のねらいに対して十分な精度を確認した。なお、検量線の取得方法や画像ノイズ処理手法を改良することで、さらなる計測精度の向上が期待できる。

以上の結果より、LED-IF 式酸素分圧可視化システムによって、燃料電池発電時における酸素分圧の分布を計測できることを確認した。

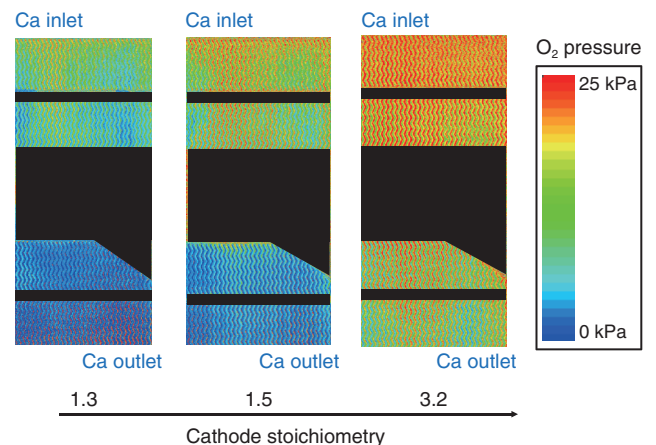


Fig. 11 Change in oxygen pressure distribution with cathode stoichiometry

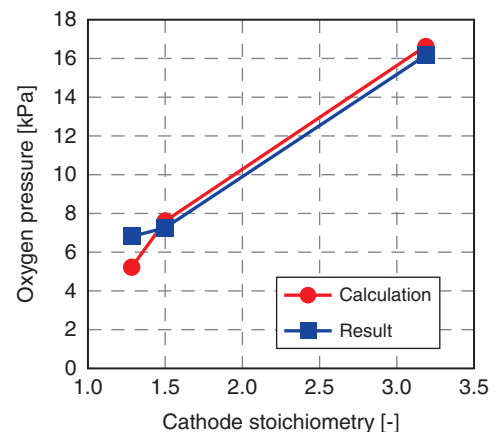


Fig. 12 Comparison of calculation and measurement results for Ca outlet oxygen pressure during generation with cathode stoichiometry

5.3. ソーク状態の酸素分圧分布計測

燃焼反応量導出精度の低いソーク状態の燃焼反応量分布を実測によって明らかにするために、車両運転環境を模擬して酸素分圧分布計測をおこなった。実験手順を Fig. 13 に示す。

発電によって MEA の含水状態を整えた。この時のカソード面内はエアで満たされる [Fig. 13 図中 (1)]。カソード配管の酸素分圧を調整し、運転停止制御を模擬した。この時カソード面内は一樣に所定の酸素分圧となる [Fig. 13 図中 (2)]。アノードとカソードのガス供給を停止し、ソーク状態を模擬した。水素は膜透過係数が高いため、ソーク開始後にカソード側へ移動し酸素とただちに反応する。したがってソーク開始直後のカソード面内は水素と窒素の混在ガスで満たされる。その後浮力の影響で主にカソード出口連通孔から酸素が流入し、水素と酸素のガス混在が起こる。この混在環境を酸素分圧分布の計測対象とした [Fig. 13 図中 (3)]。上記手順に従い、従来の運転停止制御を模擬した際のソーク状態における酸素分圧の分布を確認した。その結果を Fig. 14 に示す。

カソード出口連通孔から流入する酸素の分圧分布の様子を高解像度で確認した。この時、カソード出口連通孔近傍の CAT 上では水素と酸素が共存しており、燃焼反応によってラジカルが生成すると同時に PEM 抵抗が上昇すると予想される。また、酸素分圧の高い部位ほど燃焼反応量が多くなり、PEM 抵抗が大きく上昇すると予想される。

これらの予想を検証するために、酸素分圧と水素分圧と温度の計測結果を用い、燃焼反応速度マップからソーク

状態における部位ごとの燃焼反応量を導出した。これと、ソーク状態を模擬した耐久試験から得られた部位ごとの PEM 抵抗上昇との関係を Fig. 15 に示す。

この結果によって、酸素分圧分布のデータを用いて PEM 抵抗上昇の分布を予測できることを実証した。

5.4. 運転停止制御の最適化と頻度耐久試験結果

5.3. 節の結果より、ソーク状態における PEM 抵抗上昇の主要因は、カソード出口連通孔からの酸素拡散であると想定される。これを検証するために、カソード配管に残存する酸素分圧を低減する操作を適用し、ソーク状態における酸素分圧分布の計測をおこなった。その結果を Fig. 16 に示す。

カソード配管における残存酸素分圧を小さくすると、CAT 上に到達する酸素分圧が小さくなる様子が明らかになった。

この結果より、頻度耐久試験中におけるカソード配管の残存酸素分圧を低くする制御を構築することによって、燃焼反応量が低減され、PEM 抵抗上昇が抑制されると予測で

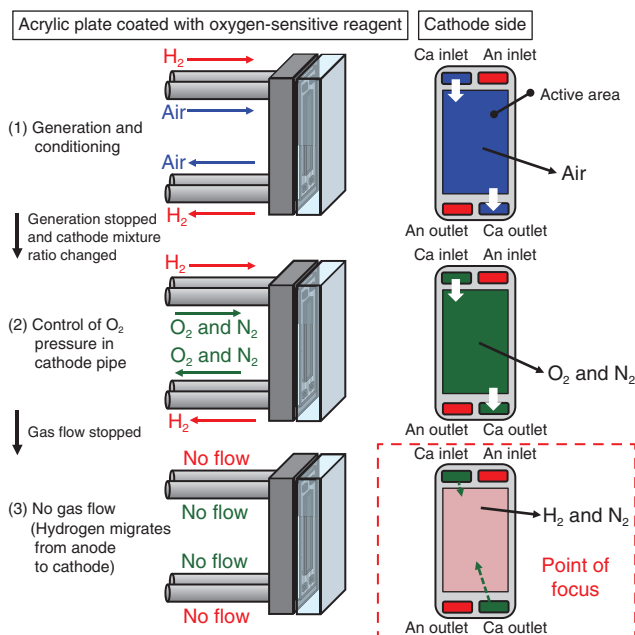


Fig. 13 Experimental procedure for measurement of oxygen pressure distribution after cessation of fuel cell operation

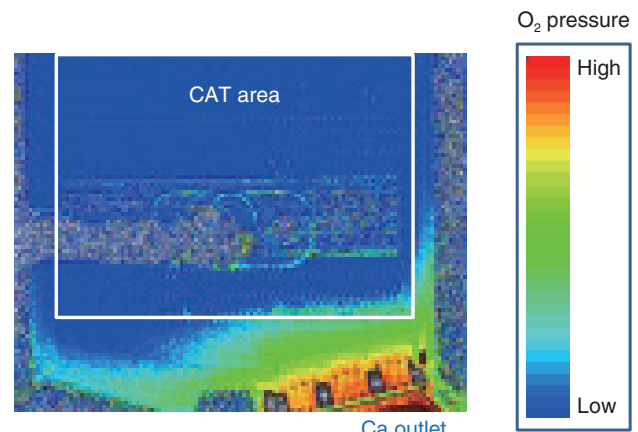


Fig. 14 Oxygen pressure distribution following cessation of fuel cell operation

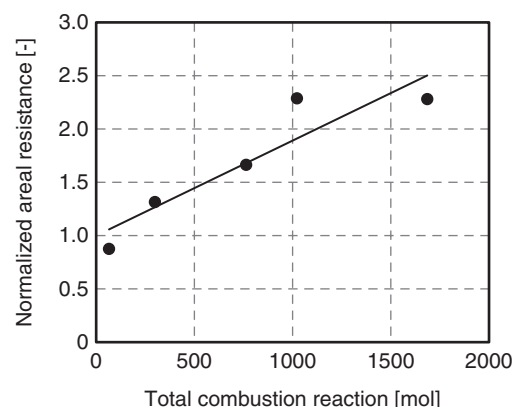


Fig. 15 Relationship between combustion reaction and PEM areal resistance derived from oxygen pressure distribution

きる。これを実証するために、従来制御を適用した場合と、カソード配管における残存酸素分圧を低減する新規制御を適用した場合の頻度耐久試験を実施し、耐久後の PEM 抵抗上昇分布の比較をおこなった。その結果を Fig. 17 に示す。

この結果は、LED-IF 式酸素分圧計測システムによって得られた CAT 上の酸素到達部位では PEM 抵抗が上昇するという予測と一致した。

以上より、今回開発したシステムを用いてソーク状態における PEM 抵抗上昇分布を予測できること、およびカソード配管の残存酸素分圧を低減する制御を適用することで PEM 抵抗上昇を低減できることを実証した。

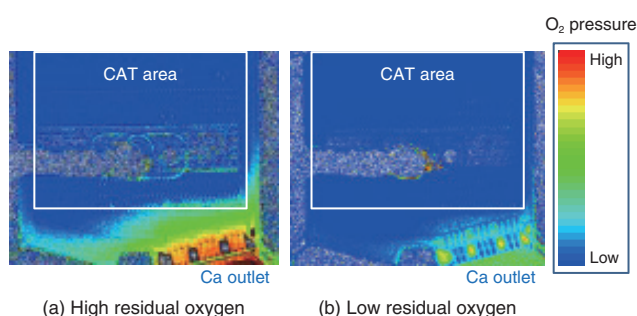


Fig. 16 Comparison of oxygen pressure distribution due to residual oxygen pressure in cathode pipe

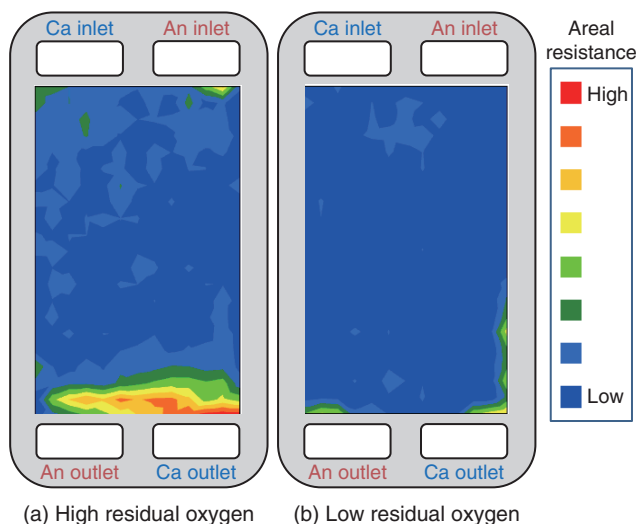


Fig. 17 Comparison of distribution of increase in PEM resistance due to residual oxygen pressure in cathode pipe

6. まとめ

今回開発した LED-IF 式酸素分圧計測システムを、燃料電池自動車の運転停止制御の構築に適用し、以下の結果が得られた。

- (1) 実機サイズセル発電環境における、酸素分圧の分布計測を可能にし、燃焼反応量分布の導出精度を高めた。
- (2) 燃料電池自動車のソーク開始時に、カソード配管に残存する酸素分圧を低くする制御を適用することで、PEM 抵抗上昇を抑制できることを実証した。

参考文献

- (1) 斉藤信広, 菊池英明, 中尾靖宏: FCX クラリティ搭載の新燃料電池スタック, Honda R&D Technical Review, Vol. 21, No. 1, p. 15-22
- (2) 毛里昌弘: 燃料電池カソード電極近傍の酸素濃度計測用酸素センサ内蔵 MEA の開発, Honda R&D Technical Review, Vol. 26, No. 2, p. 181-189
- (3) Qiao, J., Saito, M., Hayamizu, K., Okada, T.: Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H_2O_2 , Journal of The Electrochemical Society, Vol. 153, p. A967-A974 (2006)
- (4) Coms, F. D.: The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation, ECS Transactions, Vol. 16, p. 235-255 (2008)
- (5) Collier, A., Wang, H., Yuan, X. Z., Zhang, J., Wilkinson, D. P.: Degradation of polymer electrolyte membranes, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, Issue 13, p. 1838-1854 (2006)
- (6) Inukai, J., Miyatake, K., Takada, K., Watanabe, M., Hyakutake, T., Nishide, H., Nagumo, Y., Watanabe, M., Aoki, M., Takano, H.: Direct Visualization of Oxygen Distribution in Operating Fuel Cells, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 47, Issue 15, p. 2792-2795 (2008)
- (7) Asai, K., Amao, Y., Iijima, Y., Okura, i., Nishide, H.: Novel pressure-sensitive paint for cryogenic and unsteady wind-tunnel testing, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 16, p. 109-115 (2002)

著者



豊田 将平



岩澤 力