

補助事業番号 2023M-409

補助事業名 2023年度 超高感度・高速レーザ分光による燃料電池不純物ガス連続監視システムの開発 補助事業

補助事業者名 西田 耕介

1 研究の概要

固体高分子形燃料電池（PEFC）の更なる高耐久化に向けて、不純物混入（コンタミ）による電極触媒の被毒等は喫緊の課題であり、劣化挙動の解明に資する燃料電池状態監視システムの開発はニーズが高い。本研究では、中赤外波長可変半導体レーザ吸収分光法（中赤外TDLAS法）とマルチパス光学系を融合させることにより、運転状態の燃料電池ガス系統内に含まれる微量不純物ガス濃度をリアルタイムで連続測定する「燃料電池不純物ガス連続監視システム」の開発を進めた。その結果、4.33 μm 帯の量子カスケードレーザ（QCL）を導入することにより、現行のTDLAS測定の検出感度は約1,500倍に改善され、ppbレベルの微量CO₂の検出が可能であることが示唆された。

2 研究の目的と背景

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（PEFC）」は、移動体用動力源や定置型分散電源として実用化が進められているが、更なる高効率化・高耐久化に向けて解決すべき技術課題は未だ多く、中でも、不純物混入（コンタミ）による電極触媒の被毒は喫緊の課題として挙げられる。コンタミ耐性の向上を図るには、「どの程度の濃度の不純物が電池内に混入すると、どのような機構・速さで電池性能が悪化するのか？」を評価する必要があり、劣化挙動の解明に資する燃料電池状態監視システムの開発は産業界から強い要請がある。そこで本研究では、中赤外波長可変半導体レーザ吸収分光法（中赤外TDLAS法）とマルチパス光学系を融合させることにより、運転状態の燃料電池ガス系統内に含まれるppbレベルの微量不純物ガス濃度をリアルタイムで連続測定する「燃料電池不純物ガス連続監視システム」を開発することを目的とした。

3 研究内容

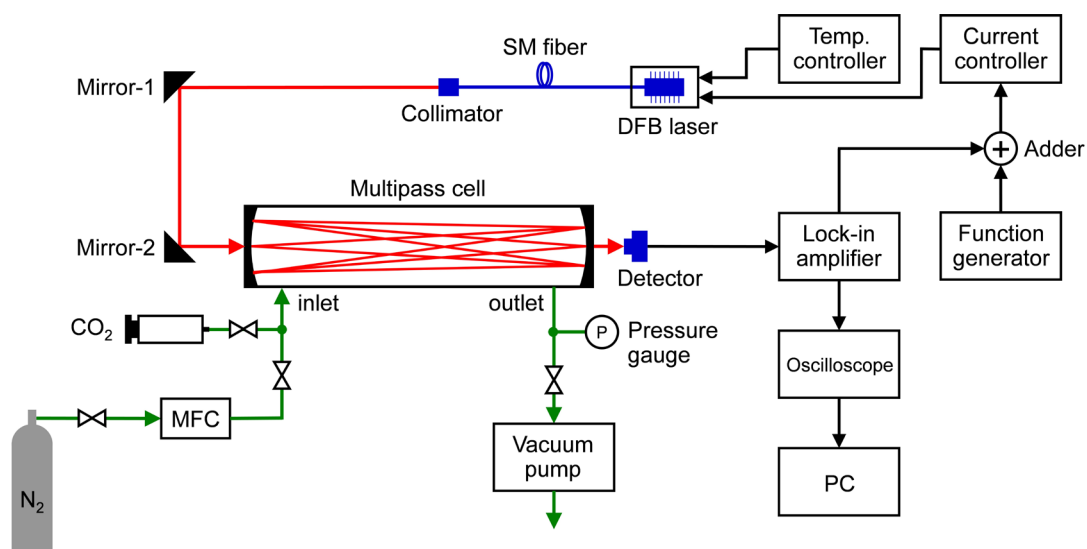
(1) 長光路レーザ分光計測システムの開発

長光路の中赤外TDLAS測定を実現させるため、「レーザ分光計測システム（本体部）」および「マルチパスセル（長光路セル）」の設計・開発を進めた（図1参照）。本計測システムでは、マルチパスセル内にN₂ガスを充填し、その後、シリンジを用いてCO₂を含む大気空気を導入することにより、セル内の微量CO₂を定量的に測定できるようにした。また測定手法には、高速・高感度なレーザ吸収分光法である「波長可変半導体レーザ吸収分光法（TDLAS法）」を採用した。システム本体部は、レーザ光源、LDドライバ（電流コントローラ）、温度コントローラ、ファンクションジェネレータ、ロックインアンプ、オシロスコープ、PC

で構成される。初めに試験的な試みとして、近赤外域の通信用DFB型半導体レーザ（発振波長： $2.05\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて微量 CO_2 の成分測定を実施した。半導体レーザから発振させた赤外レーザ光は光ファイバを経由して伝送され、その後、ミラー光学系を用いてマルチパスセル（全長： 437.8 mm ）内に入射させる。セル内を80回反射して出射した透過光を検出器（フォトダイオード）で受光し、電気信号に変換した後、出力信号をロックインアンプに入力して信号処理を行う。マルチパスセル内のレーザ光の実効光路長を 31.2 m まで長尺化させ、赤外線の吸収スペクトル信号（第2高調波（ $2f$ ）スペクトル信号）を高感度で検波することにより、マルチパスセルに含まれるppmレベルの微量 CO_2 濃度を 0.1 秒の応答時間で計測できるようにした。

(2) 中赤外域における微量ガスの吸収スペクトル解析

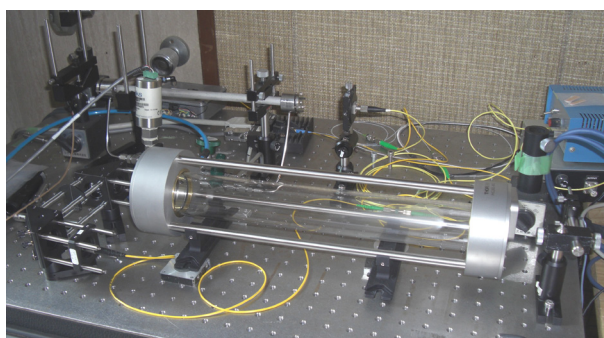
高感度なTDLAS測定を実現させるためには、レーザ光源として、吸光度が大きい中赤外域に発振波長を有する量子カスケードレーザ（Quantum Cascade Laser (QCL)）を導入す



(a) 系統図

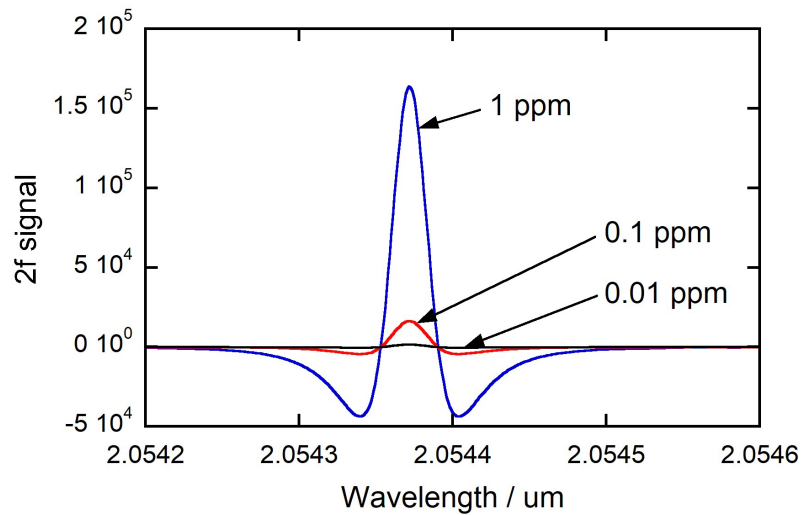


(b) システム本体部の外観

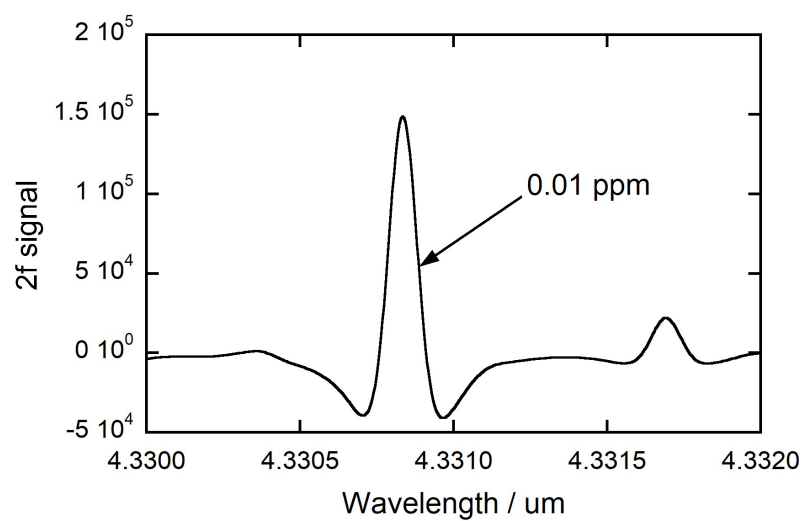


(c) マルチパスセルの外観

図1 長光路レーザ分光計測システムの系統図ならびに外観写真



(b) 2.05 μm 帯



(b) 4.33 μm 帯

図2 CO₂の第2高調波 (2f) スペクトル信号

る必要がある。中赤外レーザを導入するのに先駆けて、HITRANデータベースを用いて近赤外域および中赤外域のCO₂の吸収スペクトル解析を実施し、吸光度の比較を行った。さらに、量子カスケードレーザ (QCL) を用いたレーザ分光計測システムの開発を進めた。

図2に、近赤外域および中赤外域におけるCO₂の第2高調波 (2f) スペクトル解析の結果を示す。(a)は2.05 μm 帯 (近赤外域) の2fスペクトル、(b)は4.33 μm 帯 (中赤外域) の2fスペクトルである。解析条件として、温度は300 K、全圧は1 atm、光路長は30 mとした。2.05 μm

帯ではCO₂濃度0.01 ppmの2fスペクトルは殆ど観測できていないが、4.33 μm帯では信号が明瞭に観測できているのが確認できる。4.33 μm帯のQCLを導入することにより、現行のTDLAS測定の検出感度は約1,500倍に改善され、数ppbレベルの微量CO₂を検出することが可能となる。

(3) 長光路レーザ分光計測システムの開発

初めに、シングルパスセルを用いたCO₂の中赤外吸収スペクトル測定（直接吸収スペクトル測定）を試験的に実施した。実験装置の外観写真を図3に示す。図中の左側から①QCL、②シングルパスセル（セル長さ：300 mm）、③受光ユニットを同軸上に配置している。なお、QCL～測定セル間および測定セル～受光ユニット間には、合計40 mmの大気領域が存在する。QCLの発振波長（中心波長：4.3269 μm）は三角波で掃引し、受光ユニットでは透過光強度を検出している。測定対象は大気中CO₂（濃度：約500 ppm）とした。測定結果を図4に示す。測定は次の2パターンで実施した。(a)は大気領域をN₂でパージし、測定セル内のCO₂を吸収材で除去した場合（光路中のCO₂を完全に除去した場合）、(b)は大気領域のN₂パージは無しで、測定セル内のCO₂も除去していない場合（大気領域および測定セル内（光路長：340 mm）にCO₂が存在する場合）である。光路長340 mmにCO₂が存在する(c)の場合では、明瞭な吸収スペクトルが観測されている。

続いて、量子カスケードレーザ（QCL）ならびに受光ユニットを組み込んだマルチパス光学系（長光路光学系）に組み込み、CO₂の中赤外吸収スペクトル測定を実施した。実験装置の外観写真を図5に示す。図中には①QCL、②マルチパスセル（全長：437.8 mm、反射回数：80回、実効光路長を31.2 m）、③受光ユニットが配置されており、外周部はN₂パージできるようになっている。マルチパスセルを用いて、中赤外域でのCO₂の吸収スペクトル（直接吸収スペクトルおよび2fスペクトル）測定を行った結果を図6に示す。測定は以下の3パターンで実施した。(a)はセル外周およびセル内部をN₂でパージした場合（光路中のCO₂を完全に除去した場合）、(b)はセル外周をN₂でパージし、セル内部に微量CO₂（0.94 ppm）を導入した場合である。(a)の場合、CO₂の吸収による透過光強度の低下は全く観測されなかったが、(b)の場合では、微量CO₂による直接吸収スペクトルが観測され、2fスペクトル信号も検波できている。QCLをマルチパス光学系に組み込んだ長光路の中赤外TDLAS測定を行い、サブppm（ppbレベル）の微量CO₂の検出に成功した。

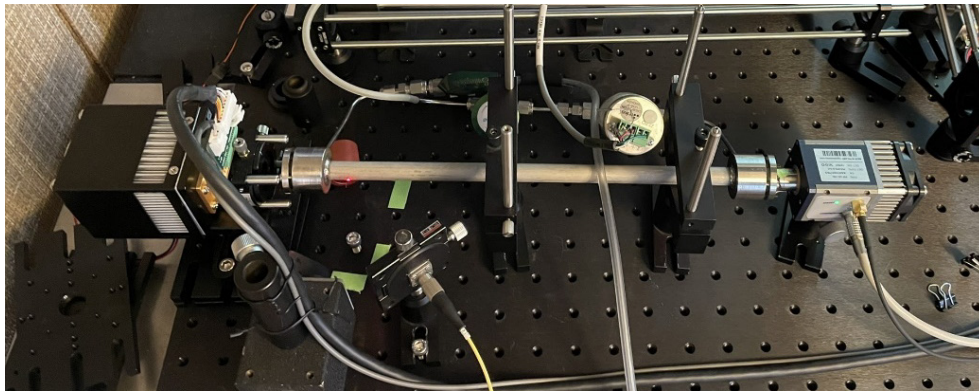
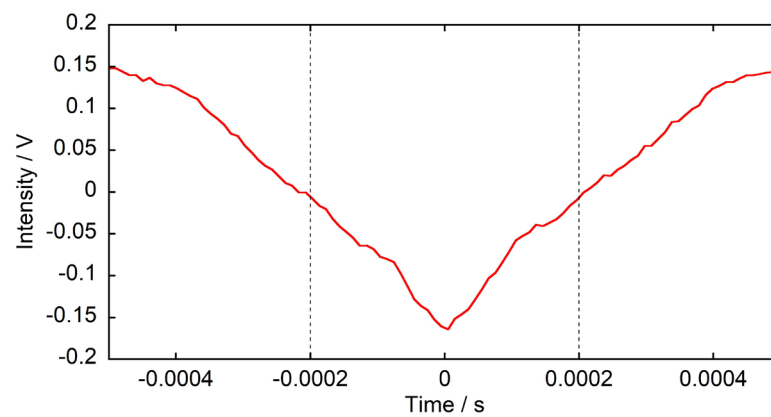
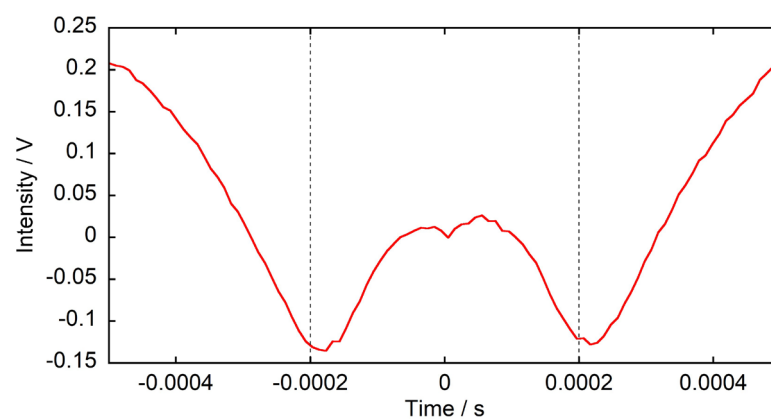


図3 実験装置の外観写真（シングルパスセル使用）



(a) 大気領域を N_2 でパージし、測定セル内の CO_2 を吸収材で除去した場合
(光路中の CO_2 を完全に除去した場合)



(b) 大気領域の N_2 パージは無しで、測定セル内の CO_2 も除去していない場合
(大気領域および測定セル内 (光路長: 340 mm) に CO_2 が存在する場合)

図4 中赤外域での CO_2 の吸収スペクトル（直接吸収スペクトル）測定

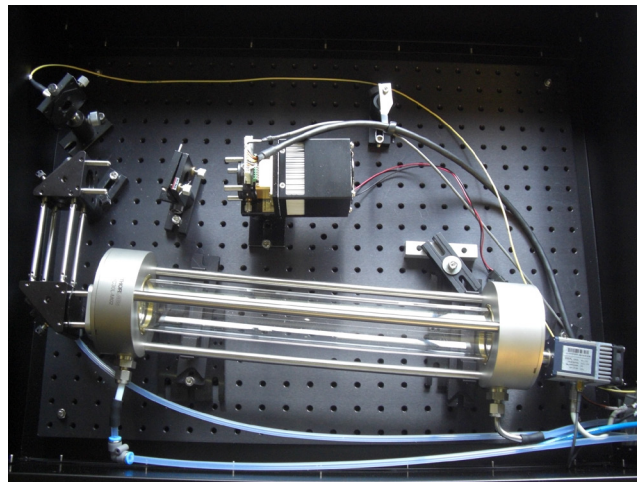
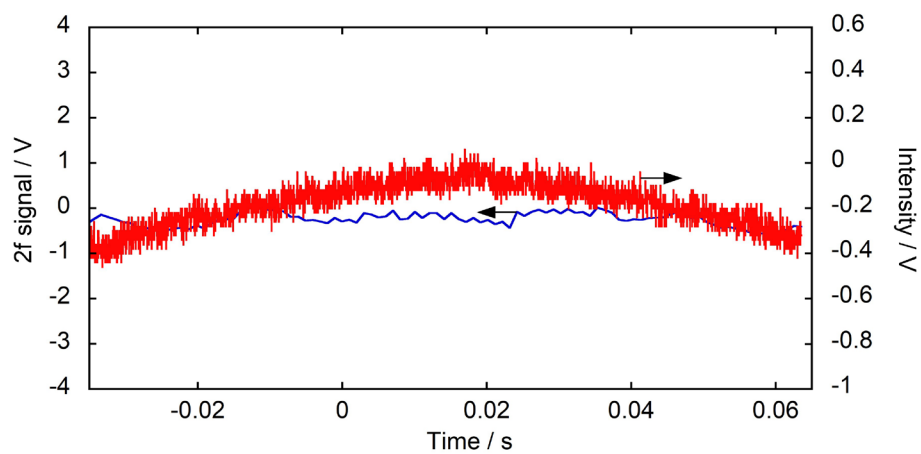
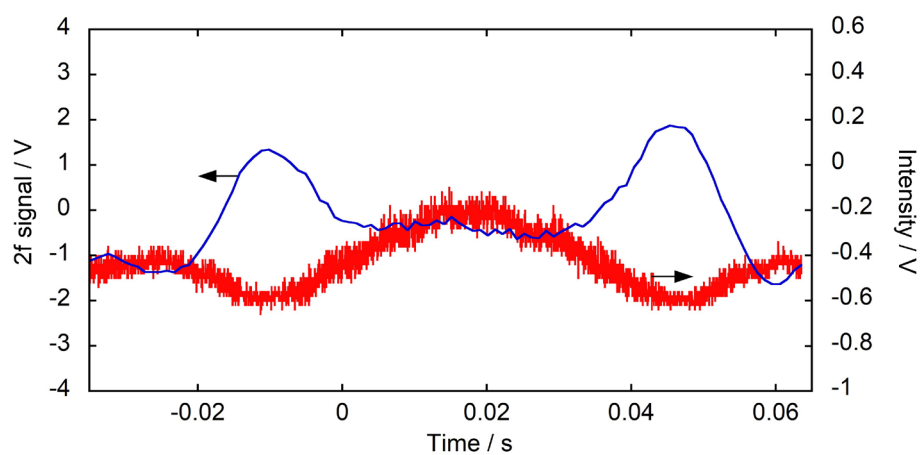


図5 実験装置の外観写真（マルチパスセル使用）



(a)はセル外周およびセル内部を N_2 でパージした場合
(光路中の CO_2 を完全に除去した場合)



(b)はセル外周を N_2 でパージし、セル内部に微量 CO_2 (0.94 ppm) を導入した場合

図6 中赤外域での CO_2 の吸収スペクトル測定（マルチパスセル使用）

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

持続可能な低炭素社会の実現を図るには、燃料電池をはじめとする革新的エネルギー技術の開発、導入が必要不可欠とされている。しかしながら、燃料電池の本格的普及のためには、現在商品化が進められているレベルよりも格段の性能向上、長寿命化及び低コスト化が求められており、そのための基礎・基盤的な研究開発を積極的に推進する必要がある。

本研究事業で開発を進めた「燃料電池不純物ガス連続監視システム」は、運転状態の燃料電池ガス系統内に含まれるppbレベルの微量不純物ガス濃度をリアルタイムで連続測定できる点に優位性があり、電池内部の劣化メカニズムの解明やコンタミ耐性の改善に大いに貢献し得る。従って、本研究開発終了後の事業化、すなわち計測機器メーカーへの技術移転と、燃料電池関連企業（自動車メーカー等）や研究機関への導入・普及は、迅速に行われる可能性が高い。それにより、燃料電池自動車や家庭用燃料電池システムの量産化が進み、国民生活の中に広く浸透、普及されるようになれば、産業、経済、社会への波及効果は極めて大きいと考えられる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業の研究担当者は、これまでに燃料電池の研究開発に関わる様々なプロジェクトに参画した経験を有し、中でも、光学的手法、X線ラジオグラフィー法、レーザ利用診断法（PIV・TDLAS）、赤外線画像診断法に基づいて燃料電池内のガス流速、濃度、温度分布を明らかにする計測評価技術の開発を精力的に推進してきた。本研究事業は、これまでの研究開発実績をベースとして立ち上げたプロジェクトである。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- ・ K. Nishida, R. Nakauchi, T. Umekawa, M. Kawasaki, TDLAS-based water vapor monitoring in narrow channels of polymer electrolyte fuel cells using a single-ended fiber-optic sensor, *Optics Express*, Vol.31, No.22 (2023), pp.35604-35615.
- ・ 西田耕介, 固体高分子形燃料電池の内部現象解明に資する水分計測技術, スマートプロセス学会誌, Vol.12, No.3 (2023), pp.123-130.
- ・ K. Nishida, Numerical Simulation of Local Entropy Generation of Oxygen Transport in Cathode Diffusion Media of PEFC, *ECS Transactions*, Vol.112, No.4 (2023), pp.43-48.
- ・ R. Kaneko, V. Chate, K. Nishida, Control of Liquid Water Transport in Cathode of PEFC Using Wettability-Patterned Electrodes, *ECS Transactions*, Vol.112, No.4 (2023), pp.63-68.
- ・ K. Nishida, T. Furukawa, R. Kaneko, Effects of Perforation Size and Compression on Water Removal from Structure-Modified Diffusion Media in PEFC, *Fuel Cells*, Vol.25,

No.2 (2025), e70001.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

特になし

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

特になし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：京都工芸繊維大学（キョウトコウゲイセンイダイガク）

住 所：〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

担当者：准教授 西田 耕介（ニシダ コウスケ）

担当部署：機械工学系（キカイコウガクケイ）

E-mail：knishida@kit.ac.jp

URL：http://www.thermolab.kit.ac.jp