

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04238

研究課題名（和文）高耐熱光ファイバプローブを用いた高温燃料電池のその場レーザ分光計測と物質輸送制御

研究課題名（英文）In-situ laser spectroscopy and mass transport control in high-temperature fuel cells using high heat-resistant fiber-optic probe

研究代表者

西田 耕介（NISHIDA, Kosuke）

京都工芸繊維大学・機械工学系・准教授

研究者番号：00397043

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、過酷な高温環境下（800℃）でも使用可能な光ファイバプローブを導入することにより、高温作動型燃料電池のガス流路内における生成ガス（水蒸気等）の濃度を高速・高精度で定量測定できる「光ファイバプローブ型レーザガス分析システム」の開発を進めた。本計測システムは、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）を採用することにより、燃料電池狭小流路内の微量ガス成分でもリアルタイムで検出可能にする。それにより、発電状態の固体酸化物形燃料電池（SOFC）アノード流路内における水蒸気濃度をin-situ（その場）で直接モニタリングできるようにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高耐熱プローブを用いたレーザ吸収分光法を応用することにより、高温燃料電池（SOFC）内のガス濃度を「その場」で測定可能になることは世界的に画期的な事例であり、作動状態の電池内部の物質輸送現象を物理化学的解釈に基づいて解明できることは学術的に意義が高い。また、本研究で開発する光ファイバセンシング技術は、SOFCの研究開発を支援する計測診断ツールや検査装置として実用化が期待でき、電池の飛躍的な高耐久化のためのブレークスルーになり得る。燃料電池分野以外でも、エネルギー、ナノテク、医療、バイオ、半導体等の最先端分野での新産業の創出やイノベーションを支える先進計測技術として広い応用・発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, to measure product gas concentrations in flow channels of high-temperature fuel cells at high speed and with high accuracy, the laser-based gas analyzing system was developed with a fiber-optic probe which is available under harsh high-temperature environments of 800 deg C. This measurement system detects trace gases in narrow channels of fuel cells in real time based on high-sensitive tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS). Thus, the in-situ concentration of water vapor within the anode channel of an operating solid oxide fuel cell (SOFC) can be directly monitored.

研究分野：熱工学

キーワード：熱工学 燃料電池 レーザ計測

1. 研究開始当初の背景

高効率な発電デバイスである「固体酸化物形燃料電池（SOFC）」は、多様な燃料を使用することができ、また作動温度が高い（700～800℃程度）ため高価な白金触媒は必要とせず、良質な高温排熱を有効に活用できる。このような特長を有する SOFC は、家庭用・業務用定置型電源や移動体用電源、大規模発電システム用電源等として実用化の進展が目覚ましく、現状レベルを超える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削減され、脱炭素社会の推進に貢献できる。しかしながら、SOFC の耐久性向上に向けて解決すべき技術課題は未だ多く、電池内部の不均一な発電分布に起因して急激な温度勾配が生じ、熱応力により電極が破損する熱的・機械的劣化は深刻な問題である。この課題を解決するには、実際の燃料電池内で生じている物質輸送や反応メカニズムを包括的に解明することが不可欠であり、そのための計測診断技術の確立は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、過酷な高温環境下（800℃）でも使用可能な光ファイバプローブを導入することにより、高温作動型燃料電池のガス流路内における生成ガス（水蒸気等）の濃度を高速・高精度で定量測定できる「光ファイバプローブ型レーザガス分析システム」を開発することを目的とした。本計測システムは、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（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS 法）」を採用することにより、燃料電池狭小流路内の微量ガス成分でもリアルタイムで検出可能にする。それにより、発電状態 SOFC のアノード流路内における水蒸気濃度を in-situ（その場）で直接モニタリングできるようにするとともに、運転条件や電池構造が SOFC の出力特性および劣化現象にどのような影響を与えるのかを解明できるようにする。本研究ではまず初めに、高温作動 SOFC セル内の水蒸気濃度を直接測定できるようにするため、高耐熱光ファイバプローブの設計・開発を試みた。さらに、光ファイバプローブを搭載したレーザガス分析システムの開発ならびに動作試験を実施した。

3. 研究の方法

(1) 波長可変半導体レーザ吸収分光法（TDLAS 法）の原理

波長可変半導体レーザ吸収分光法（TDLAS 法）とは、測定対象ガスの吸収スペクトルに一致した波長光を発振する半導体レーザを用いて、透過光の吸収度を測定しガスの成分濃度を同定する手法である。ガスによる光吸収は以下の Lambert-Beer の法則に従う。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)(1 - \alpha(\lambda)L) \quad (1)$$

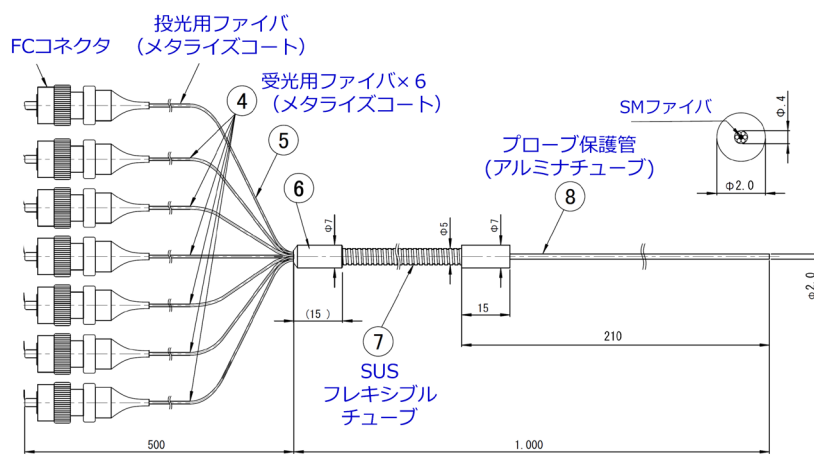
$I_0(\lambda)$ は入射光強度、 $I(\lambda)$ は透過光強度、 $\alpha(\lambda)$ は吸収係数、 L は光路長である。本研究では、レーザへの注入電流を制御し、共鳴周波数を挟むようにレーザの発信波長を三角波状（掃引周波数：10 Hz）に繰り返し掃引させることによって、水蒸気の吸収スペクトルを検出する。

燃料電池ガス流路のような狭小領域でレーザ分光計測を行う場合は、十分な測定光路長が確保できず検出感度が悪化したり、光の反射・干渉によるノイズ（フリッジノイズ）が大きく出現したりするため、測定ガスの成分濃度を精度良く定量化することは容易ではない。測定精度の改善を図るための対策として、本研究では、高感度なレーザ吸収分光法である「波長変調分光法（Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS 法）」を採用する。WMS 法とは、測定レーザ光の波長を高周波数で変調させ、検出信号から位相敏感検波により高調波信号を抽出する手法であり、微弱な光吸収でも共存する他ガスの影響を受けることなく、ミリ秒オーダーの時間分解能で高感度なガスセンシングが可能である。

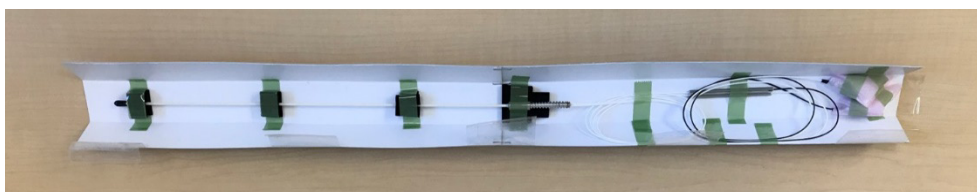
(2) 高耐熱光ファイバプローブの設計・開発

700～800℃で作動する高温燃料電池（SOFC）内の生成ガスを検出するプローブ型センサーとして、高耐熱光ファイバプローブ（耐熱温度：800℃）の設計・製作を行った。図 1 に、本研究

で設計・開発した高耐熱光ファイバプローブの設計図ならびに外観写真を示す。プローブの構造は、1本の投光用ファイバ（シングルモードファイバ）と6本の受光用ファイバ（マルチモードファイバ）が同軸上に配列された「送受一体型構造」であり、6つの受光用ファイバならびに検出器を用いて燃料電池内からの拡散反射光が受光できるようになっている。複数の受光用ファイバおよび検出器を用いて検出した出力信号を合成することにより、各信号中に含まれるフリッジノイズ（光干渉ノイズ）を打ち消し、出力信号の S/N 比を向上させることが可能である。また、プローブの耐熱性を改善するため、全ての光ファイバ素材には 1000°Cでも良好な光伝送特性を有する石英ガラス系ファイバを採用し、ファイバ周囲の被覆には Ni/Au メッキによるメタライズコートを行っている。さらに、プローブ外周部の保護管には高温域でも十分な耐久性を有するアルミナ（セラミック）チューブ（外径：2.0 mm）を用いている。アルミナチューブは他の金属材料と比較して線膨張係数が比較的低いため（ $8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）、高温環境下でプローブを使用しても熱膨張による破損は生じにくい。それにより、過酷な高温状態でかつ狭い測定領域の燃料電池内部でもレーザ分光分析が可能となる。



(a) プローブ設計図



(b) 外観写真

図1 高耐熱光ファイバプローブの設計図ならびに外観写真

(3) 光ファイバプローブ型レーザガス分析システムの開発

燃料電池内の水蒸気濃度を高速・高感度かつ in-situ で分析する手法として、高感度なレーザ吸収分光法である TDLAS 法を応用した「光ファイバプローブ式レーザガス分析システム」の開発を進めた。図2に、計測システムの概略図を示す。本計測システムは、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）」を採用しており、測定対象ガスの吸収スペクトルに一致した波長光を発振する半導体レーザを用いて、光の吸収度を測定しガスの濃度を定量化する。具体的には、1本の投光用ファイバと6本の受光用ファイバが一体型となった「送受一体型光ファイバプローブ」を燃料電池セパレータ内に挿入し、DFB 型半導体レーザから発振させた各ガス種に吸収のあるレーザ光（発振波長： $1.39 \mu\text{m}$ (H_2O)) を燃料電池のガス流路に直接照射する。電極表面で拡散反射した光の一部は、6本の受光用ファイバを経由して光検出器で受光し、その後、受光した光を電気信号に変換・合成してロックインアンプに入力し信号処理を行う。光の吸収スペクトルを高感度で検出しその振幅を解析することによって、狭い測定領域の電池内部においても生成ガス（水蒸気等）の成分濃度をリアルタイムで精度良くモニタリングできるようにしている。

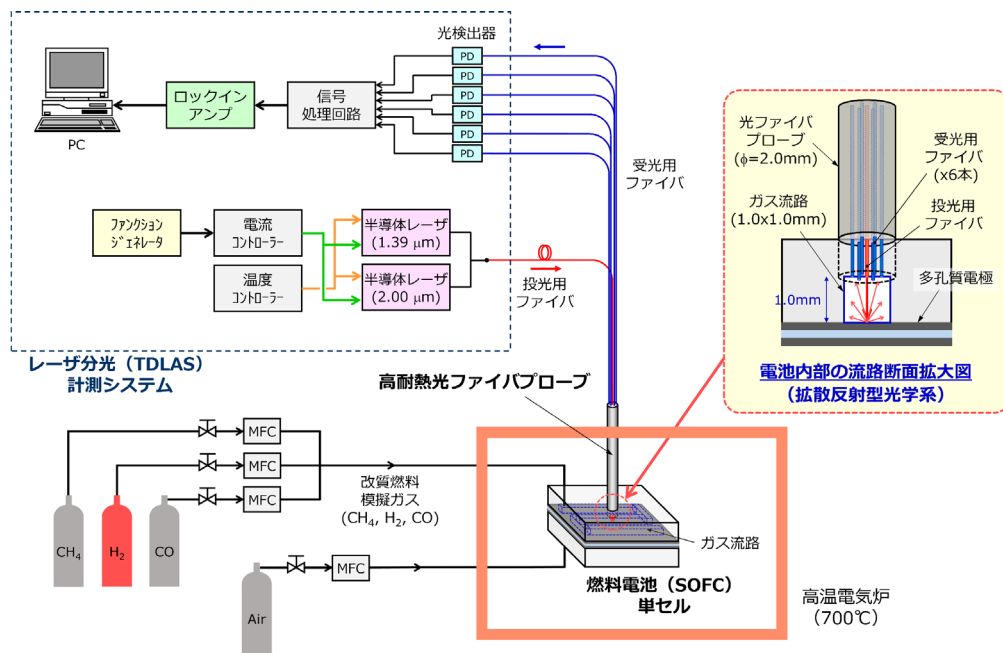


図2 光ファイバプローブ型レーザーガス分析システムの概略図

4. 研究成果

(1) 光ファイバプローブの耐熱性評価

本研究課題で作製した光ファイバプローブの耐熱性を評価するため、非発電状態の高温燃料電池 (SOFC) 内における水蒸気の吸収スペクトル測定を実施した。本実験では、SOFC の燃料流路は水素ガスを供給せず大気開放とし、流路中の大気に含まれる水蒸気の吸収スペクトルを観測した。また、SOFC は電気炉内に設置し、セル温度は常温 (25°C) から 700°C まで徐々に上昇させている。SOFC セル温度を 400~700°C まで上昇させた際の、水蒸気の吸収スペクトル (2f スペクトル) を測定した結果を図3に示す。図中のオレンジ線は検出器で受光した三角波変調光、青線はロックインアンプで検波した 2f スペクトル信号を表す。セル温度が 600°C まで上昇する

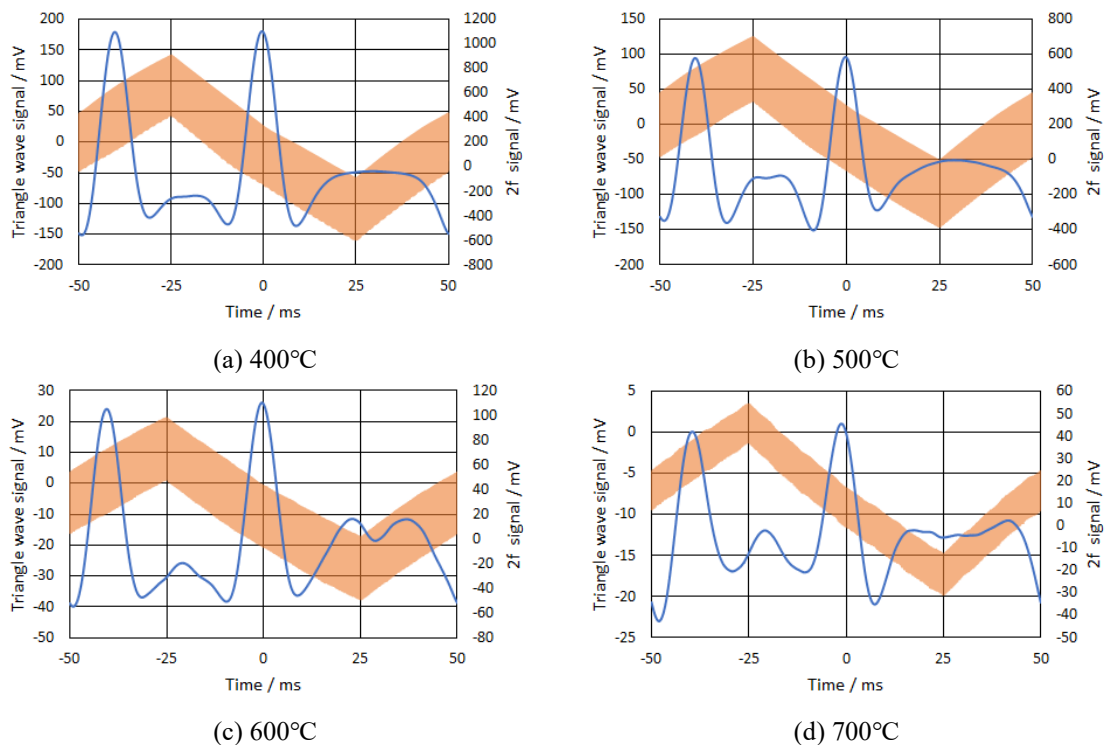
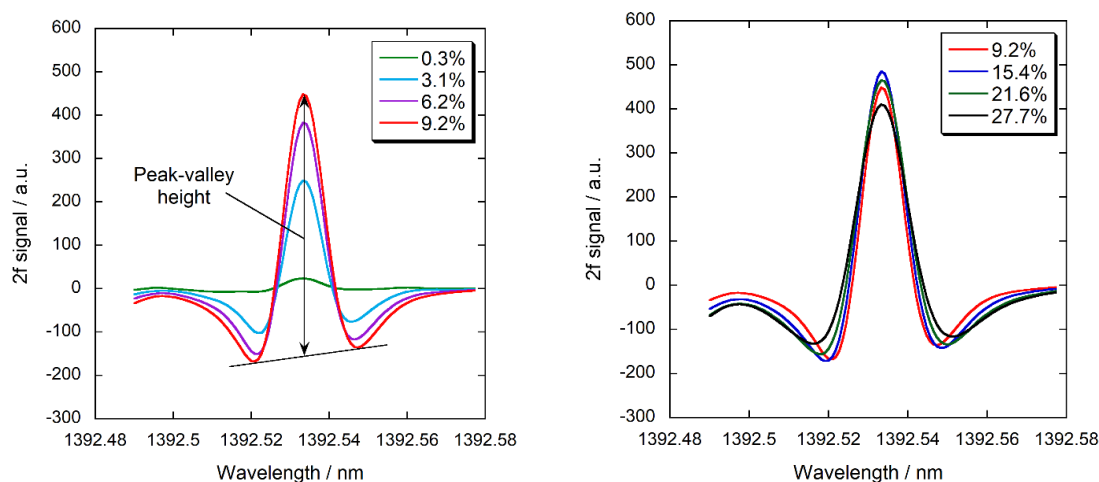


図3 高温燃料電池 (SOFC) 内の水蒸気吸収スペクトル信号 (セル温度: 400~700°C)

と三角波変調光および $2f$ スペクトルの信号レベルが大幅に低下しているのが確認できる。また、温度が 700°C に達すると $2f$ スペクトル信号が大きく乱れ始めた。これは、プローブを構成している光ファイバ素線とファイバを被覆しているメタライズコートとの間の熱膨張率差により、ファイバの断線が発生したためと考えられる。 500°C 以上の高温環境下で光ファイバプローブを長期使用できるようにするためには、ファイバ素線のコーティング方法を見直す必要がある。

(2) 光ファイバプローブ型レーザガス分析システムの校正試験

本研究で開発した「光ファイバプローブ型レーザガス分析システム」の校正試験を行うため、ガス流路セルに水蒸気と酸素の混合気 (圧力: 1 atm , 温度: 70°C , 流量: 200 mL/min) を供給し、 $0.3\sim 27.7\text{ mol\%}$ の範囲で濃度を制御しながら水蒸気の吸収スペクトル測定を実施した。図 4 に、供給ガスの水分濃度を変化させた際の水蒸気の吸収スペクトル ($2f$ スペクトル) を示す。フリッジノイズの少ない明瞭な吸収スペクトルが検出できていることが確認できる。図 5 に、水蒸気濃度と $2f_{\text{peak}}/4f_{\text{peak}}$ 値の関係を示す。モル分率の上昇とともに $2f_{\text{peak}}/4f_{\text{peak}}$ 値は単調に増加しており、精度の高い校正曲線 (3 次関数近似) が作成できる。測定データのばらつき具合から本ガス分析システムの測定精度を算出すると $\pm 0.5\text{ mol\%}$ となり、従来の露点センサーと比較しても高精度な水分濃度測定が実現できている。



(a) $0.3\sim 9.2\text{ mol\%}$

(b) $9.2\sim 27.7\text{ mol\%}$

図 4 水蒸気吸収スペクトル ($2f$ スペクトル) の濃度依存性

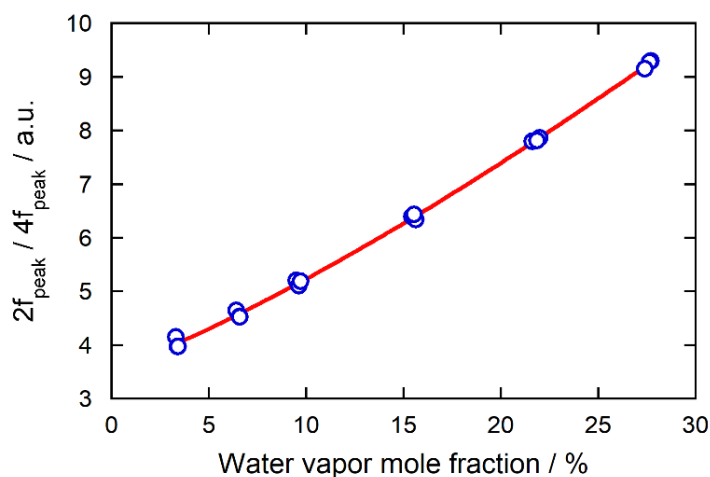


図 5 水蒸気濃度と $2f_{\text{peak}}/4f_{\text{peak}}$ 値の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Nishida, R. Nakauchi, Y. Maeda, T. Umekawa, M. Kawasaki	4. 巻 104
2. 論文標題 Measurement Technique of Oxygen Concentration in Narrow Channels of PEFCs Based on Transmission Laser Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 233 ~ 240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/10408.0233ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Nishida, R. Funaoka, T. Furukawa, Y. Kono	4. 巻 98
2. 論文標題 X-Ray Imaging of Water Distribution in Cathode Electrode of PEFC and Control of Liquid Water Transport By Electrode Perforation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 89-96
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09809.0089ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 西田耕介, 梅川豊文, 川崎昌博	4. 巻 424
2. 論文標題 燃焼ガス的高速モニタリングを実現する光ファイバプローブ式レーザ分光ガスセンサの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ボイラ研究	6. 最初と最後の頁 4-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Nishida, T. Hosotani, M. Asa	4. 巻 19-1
2. 論文標題 Evaluation of Two Water Transports through Electrolyte Membrane of Polymer Electrolyte Fuel Cell Based on Water Visualization and Current Measurement	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fuel Cells	6. 最初と最後の頁 60-70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/fuce.201800114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nishida, R. Nakauchi, Y. Tabata, T. Umekawa, M. Kawasaki	4. 巻 92-8
2. 論文標題 Evaluation of Dry-Wet Transition in PEFC under Load Changes Based on Laser Spectroscopy Using Fiber-Optic Probe	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 119-124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09208.0119ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 K. Nishida, R. Nakauchi, Y. Maeda, T. Umekawa, M. Kawasaki
2. 発表標題 Measurement Technique of Oxygen Concentration in Narrow Channels of PEFCs Based on Transmission Laser Absorption Spectroscopy
3. 学会等名 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川達希, 船岡諒一, 西田耕介
2. 発表標題 PEFCカソード電極に導入した貫通構造のサイズが拡散層内の液水輸送に及ぼす影響
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西田耕介, 平松郁朗, 大森千寛
2. 発表標題 酵素型バイオ電池の微細多孔質電極への親水性バインダーの適用と電解液の含浸促進
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西田耕介, 船岡諒一, 古川達希, 河野佑大
2. 発表標題 PEFCカソード電極内水分分布のX線イメージングと電極貫通による液水輸送制御
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大森千寛, 平松郁朗, 曾根千寛, 西田耕介
2. 発表標題 バイオ電池高出力密度化に向けた微細多孔質炭素電極の濡れ性改善と電解液の含浸促進
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山谷直輝, 中内峻河, 西田耕介, 梅川豊文, 川崎昌博
2. 発表標題 レーザ分光による負荷変動運転PEFC内の水分濃度分布計測と極間水輸送の変動予測
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西田耕介, 中内峻河, 前田雄也, 梅川豊文, 川崎昌博
2. 発表標題 透過型レーザ分光による固体高分子形燃料電池狭小流路内の酸素濃度測定
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平松郁朗, 大森千寛, 曾根千寛, 松坂彩海, 岡内耀平, 西田耕介
2. 発表標題 微細多孔質炭素電極への親水性バインダーの導入が電解液含浸促進に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西田耕介, 中内峻河, 多幡優真, 上田直輝, 梅川豊文, 川崎昌博
2. 発表標題 光ファイバプローブ型レーザ分光による負荷変動運転PEFC内の乾湿変動特性の評価
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nishida, R. Nakauchi, Y. Tabata, T. Umekawa, M. Kawasaki
2. 発表標題 Evaluation of Dry-Wet Transition in PEFC under Load Changes Based on Laser Spectroscopy Using Fiber-Optic Probe
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大森千寛, 平松郁朗, 曾根千寛, 西田耕介
2. 発表標題 大気雰囲気下での熱処理が微細多孔質炭素電極の親水化と電解液含浸性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 船岡諒一, 河野佑大, 古川達希, 西田耕介
2. 発表標題 PEFCカソード流路壁面の親水化と電極貫通構造が液水排出及び発電特性に与える効果
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田耕介
2. 発表標題 固体高分子形燃料電池の水管理の高度化に資する計測評価技術
3. 学会等名 日本機械学会関西支部 第20回秋季技術フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田耕介, 中内峻河, 山谷直輝, 梅川豊文, 川崎昌博
2. 発表標題 プローブ型レーザ分光計測による負荷変動運転PEFC内の乾湿変動特性評価
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都工芸繊維大学 熱エネルギー工学研究室
<http://www.thermolab.kit.ac.jp>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------