

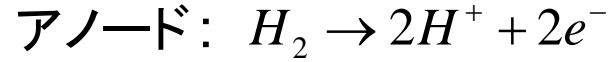
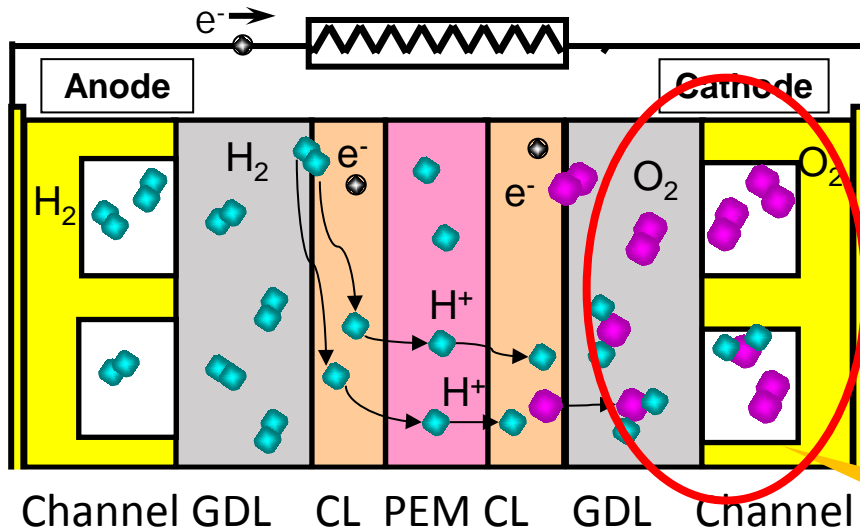
平成29年度 中性子イメージング専門研究会プログラム

固体高分子形燃料電池内の 水分分布と電気特性評価

○崎原 駿, 大川 智史, 村川 英樹, 杉本 勝美,
浅野 等, 齊藤泰司*, 伊藤大介*

神戸大学大学院 工学研究科

*京都大学原子炉実験所



固体高分子形燃料電池 (PEFC) の特徴

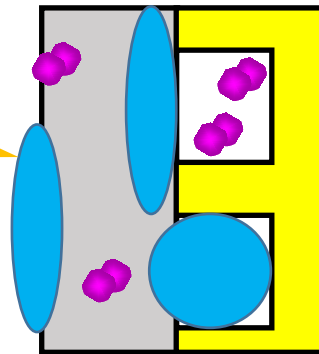
- 高い発電効率
- 小型化が可能
- 作動温度が低い

PEFCの問題点①

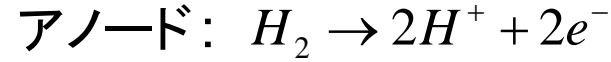
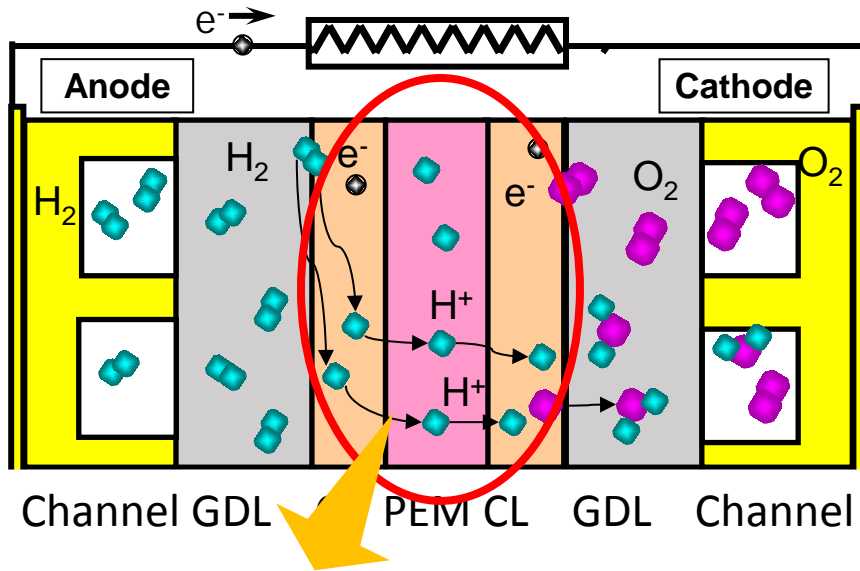
生成された水により供給ガス輸送の障害

➡ 発電性能の低下

PEFC内部の水輸送 ⇔ 発電特性

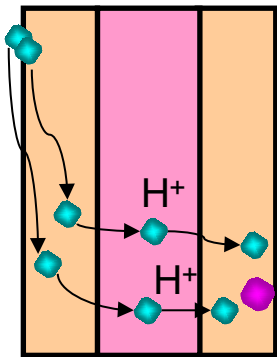


PEFC内部の水輸送現象の解明が重要



固体高分子形燃料電池 (PEFC) の特徴

- 高い発電効率
- 小型化が可能
- 作動温度が低い



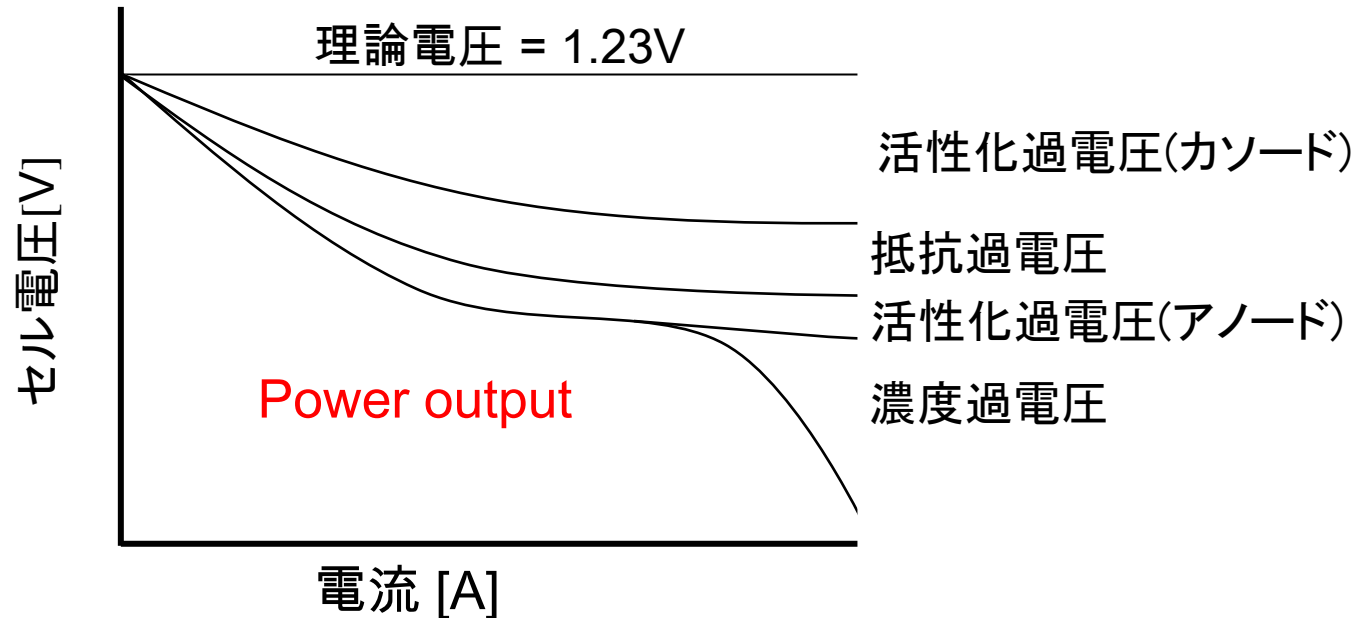
PEFCの問題点②

PEMが乾燥しイオン伝導率が低下

➡ 発電性能の低下

PEFC内部の水輸送 ⇔ 発電特性

PEFC内部の水輸送現象の解明が重要



活性化過電圧: アノード触媒での水素の酸化反応やカソード触媒での酸素の還元反応の際に活性化エネルギーによる電圧降下
⇒液水による有効反応面積の低下に起因

濃度過電圧: 反応物質を電極へ補給する速度の影響によって生じる電圧降下.
⇒液水による供給ガス輸送の障害に起因

抵抗過電圧: 電池が持っている内部抵抗によって生じる電圧降下.
⇒PEM乾燥によるイオン伝導率低下に起因

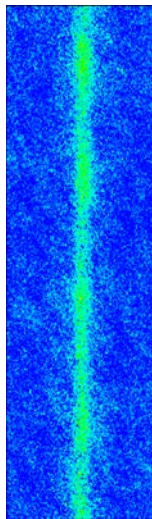
PEFC内部の水分計測

PEFC内の水挙動に関する研究

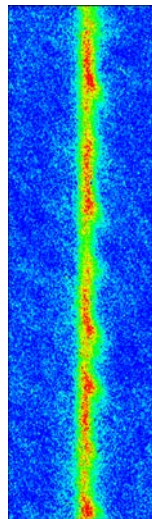
- ・発電前後の質量の差を測ることで水分量を計測
⇒内部の水分布や過渡的な変化は計測できない.
- ・MRIによる水分量の計測
⇒専用のセルが必要
より正確な挙動を把握するためには実機での計測が好ましい.

中性子ラジオグラフィーによる水分布計測

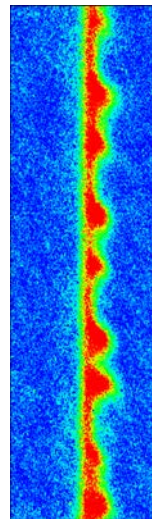
実機で発電中の水分布の計測が可能



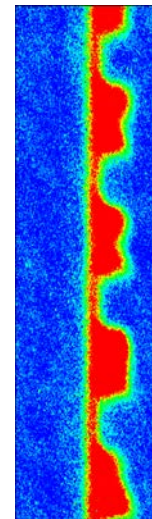
1min



3min



5min



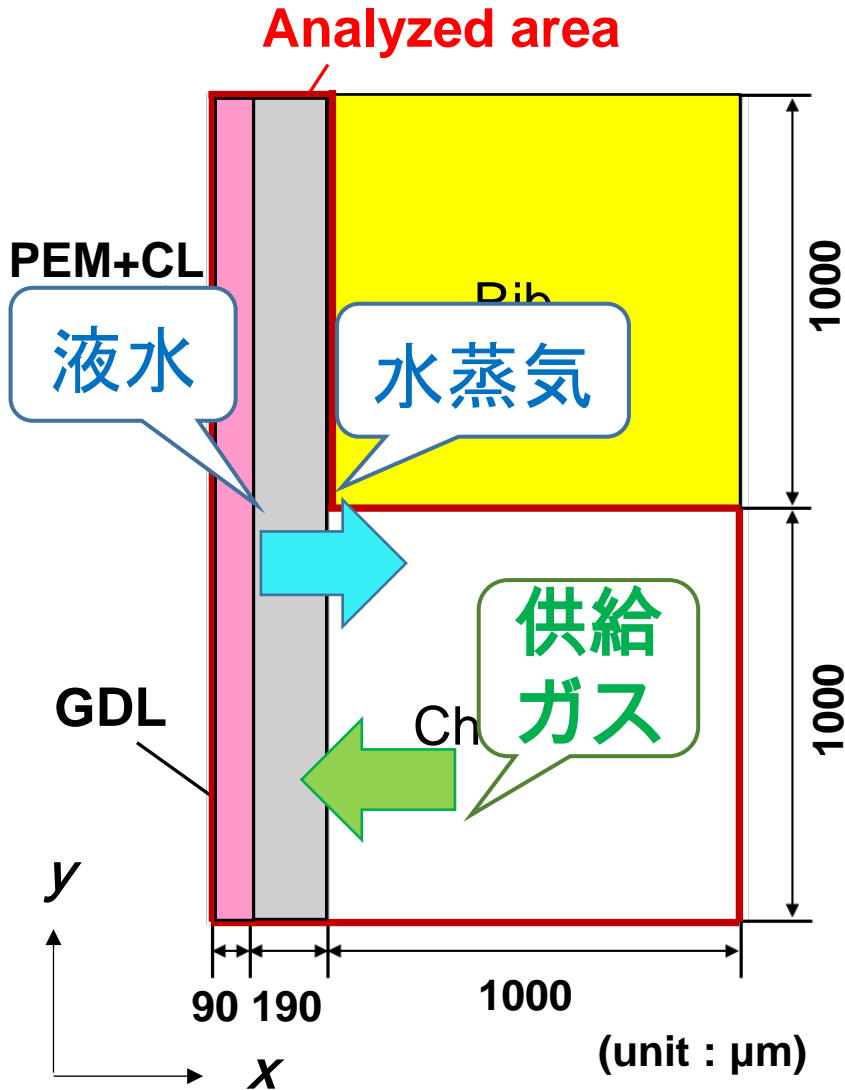
10min



計測結果を用いて数値解析モデルの評価

PEFC内部の物質輸送解析モデル

解析範囲：PEFC内カソード側

液水, 供給ガスを混合流体として扱う⁽¹⁾

$$\rho = (1 - s)\rho_g + s\rho_l$$

$$\rho \mathbf{u} = \rho_g \mathbf{u}_g + \rho_l \mathbf{u}_l$$

 s : 液水飽和度 [-]**基礎式**

連続の式
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \right) = S_E^i$$

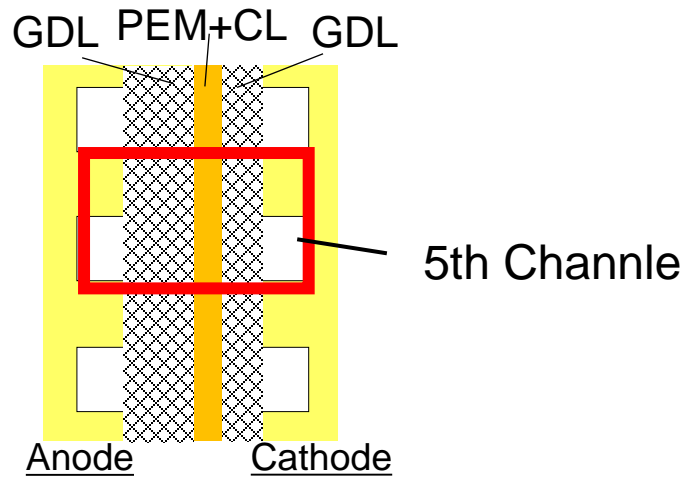
 S_E^i : 発電反応に伴う生成項**運動量保存式**

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon^2} \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \right) \\ = -\nabla P + \nabla \cdot \left(\nu \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \right) \right) + S_u \end{aligned}$$

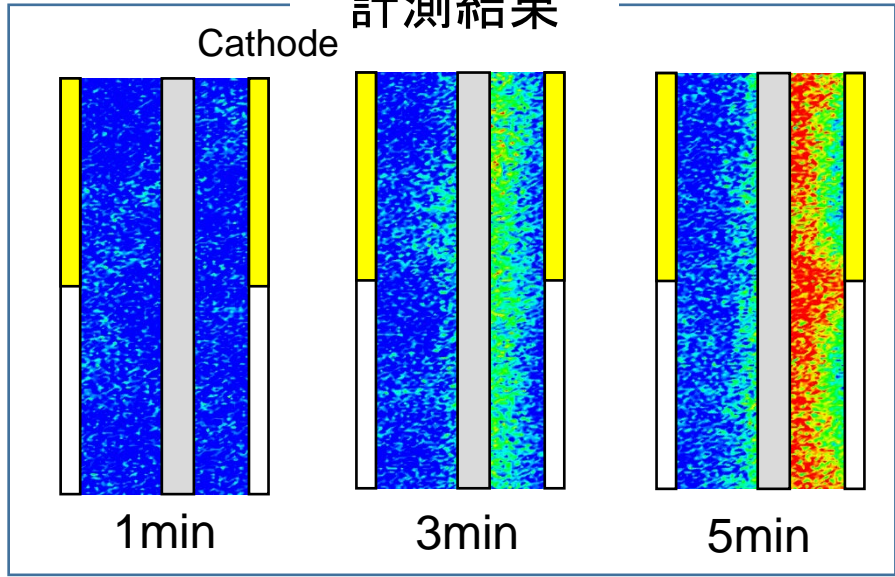
 ε : GDL内の空隙率 [-] S_u : 圧力損失に伴う生成項(1) Y. Wang, et al. *Electrochimica Acta*, Vol. 52 (2007)

実験条件

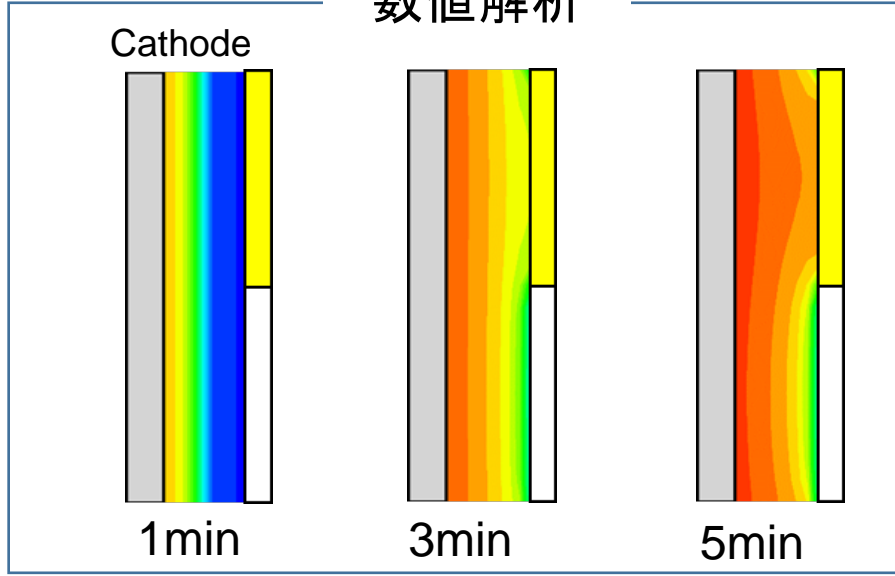
電流密度: 158 mA/cm²
電池温度: 常温
供給ガス: 無加湿



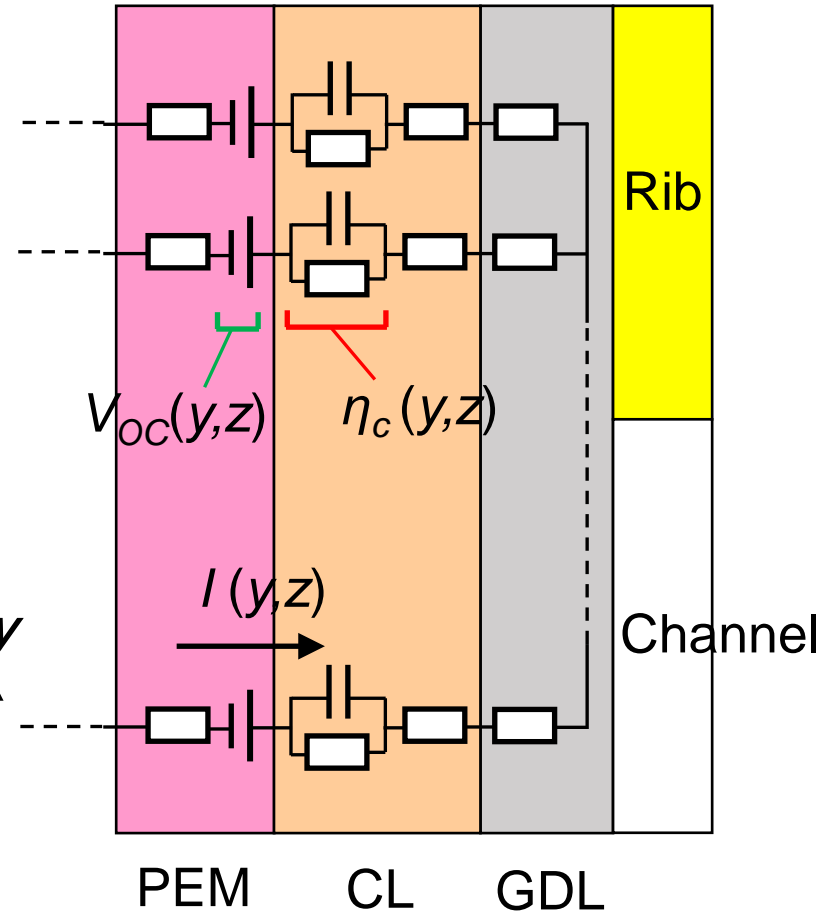
計測結果



数値解析



解析範囲：PEFC内カソード側



➤ セル電圧 V_{cell} [V]

$$V_{cell} = \underbrace{V_{OC}} - I \underbrace{(R_{PEM} + R_{CL} + R_{GDL})}_{\text{部材の電気抵抗}} - \eta_c$$

□ 開回路起電圧 V_{OC} [V]

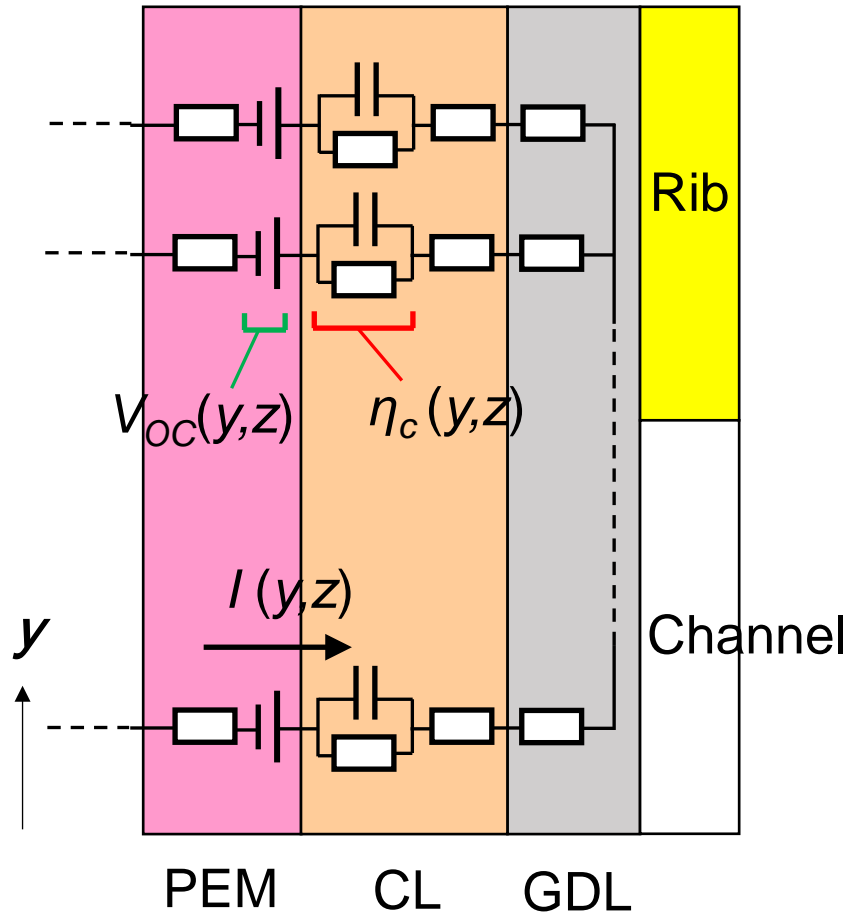
$$V_{OC} = V_0 + \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{0.5})$$

□ 過電圧 η_c [V]

$$I = I_0^c \left(\frac{\rho_{O_2}}{\rho_{O_2-ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{\sigma_{PEM}}{\sigma_{ref}} \right)^{\gamma_m} \times \left[\exp\left(+ \frac{a_c^+ n_c^+ F \eta_c}{RT} \right) - \exp\left(- \frac{a_c^- n_c^- F \eta_c}{RT} \right) \right]$$

液水が電気化学モデルに与える影響

解析範囲：PEFC内カソード側



➤ 膜抵抗 R_{CL} [Ω]

$$R_{PEM} = \frac{1}{\sigma} \quad \sigma: \text{イオン伝導率 [1/}\Omega\text{m]}$$

$$\sigma = (0.5139\lambda - 0.326) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

λ : 含水量 [-]

□ 過電圧 η_c [V]

$$\rho_{O_2} = (1 - s)y_{O_2}\rho_g$$

y_{O_2} : 酸素の質量割合 [-]

ρ_g : 気相の密度 [kg/m^3]

➡ 水分分布の計測にラジオグラフィが有効

PEFC内部の液水輸送現象が発電性能に与える影響を解明

- 中性子ラジオグラフィとインピーダンスの同時計測
- ➡ 過渡的な水分布の変化が発電性能に与える影響を評価

場所

京都大学原子炉実験所 B4実験孔

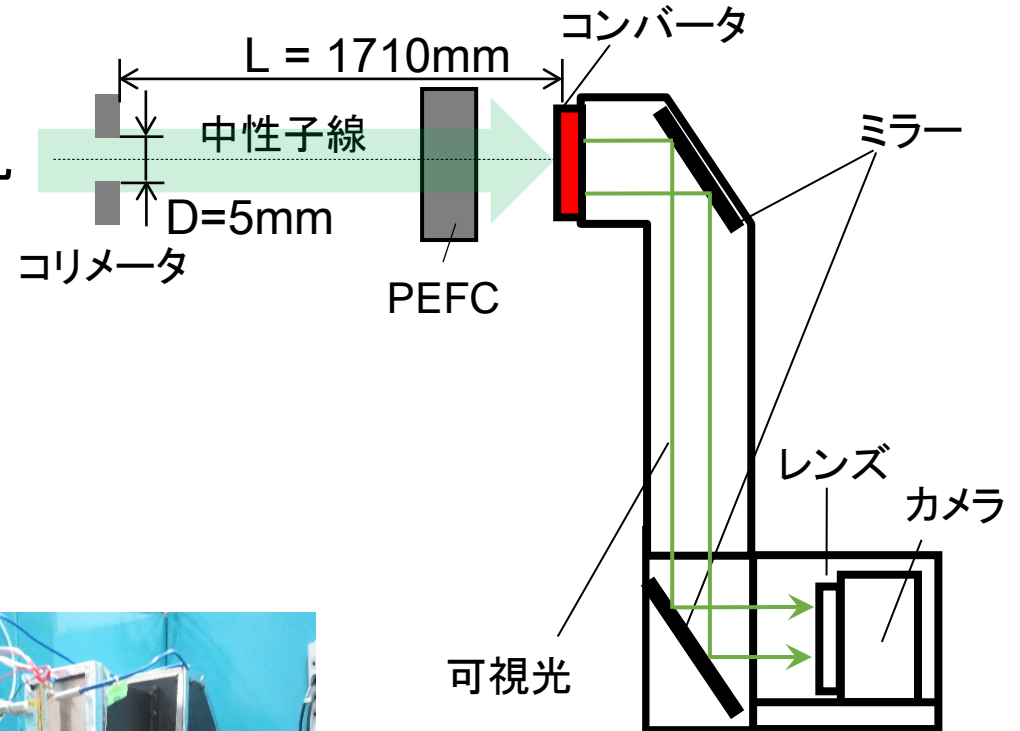
撮像装置

冷却型CCDカメラ

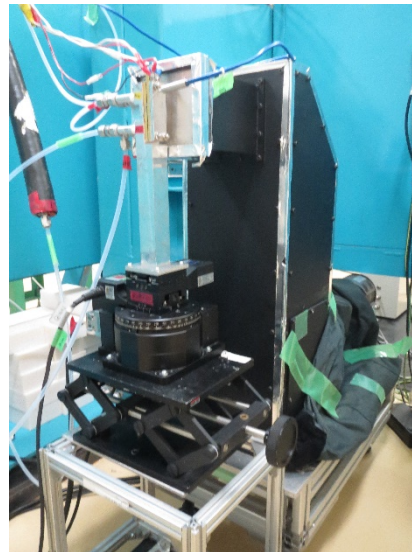
(画素数1024 × 1024)

露光時間: 60 秒 連続で撮影

分解能: 約8 μm



コリメータ



PEFC

電池温度: 30 °C, 電流密度: 158, 316 mA/cm²
水素流量: 28 Ncc/min, 空気流量: 66 Ncc/min, 相対湿度: 0 RH%

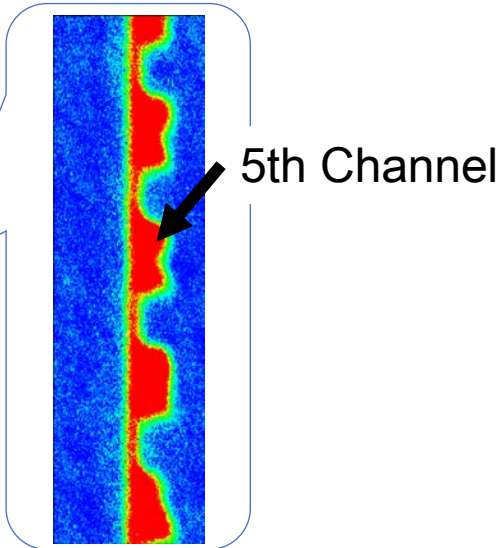
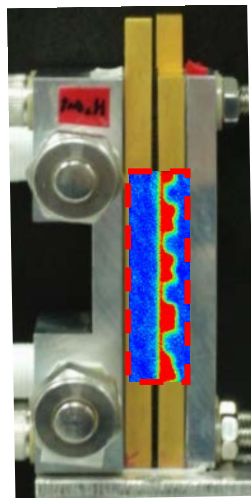
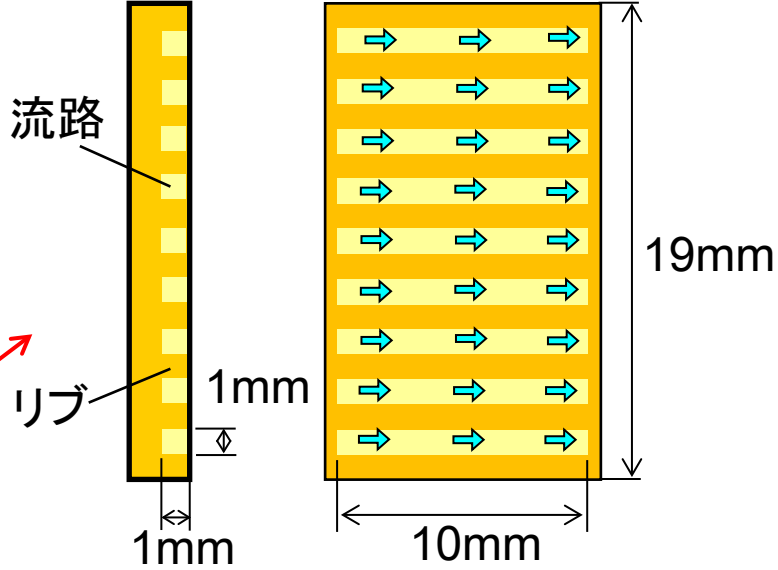
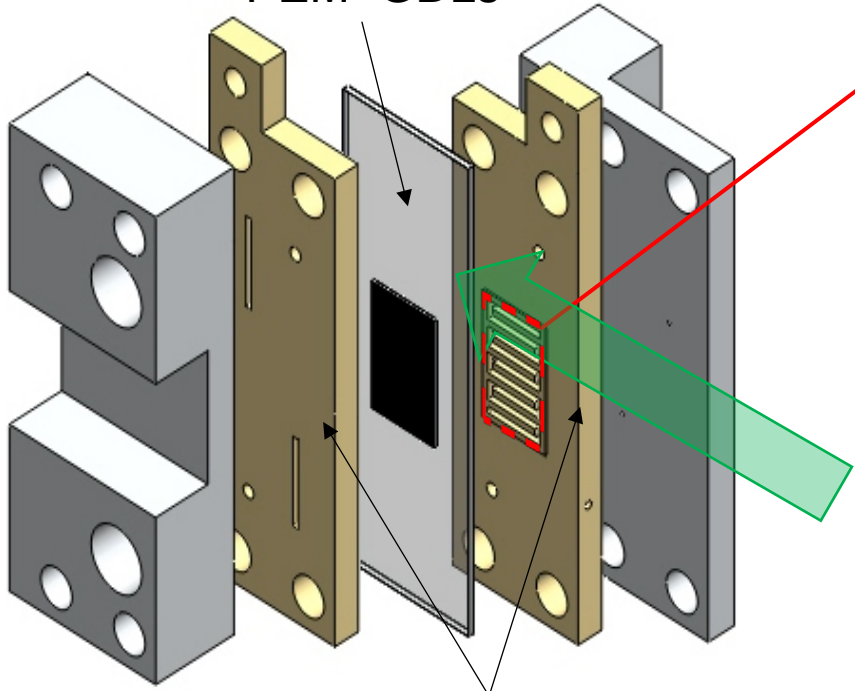
小型PEFC

Anode
(水素側)

Cathode
(空気側)

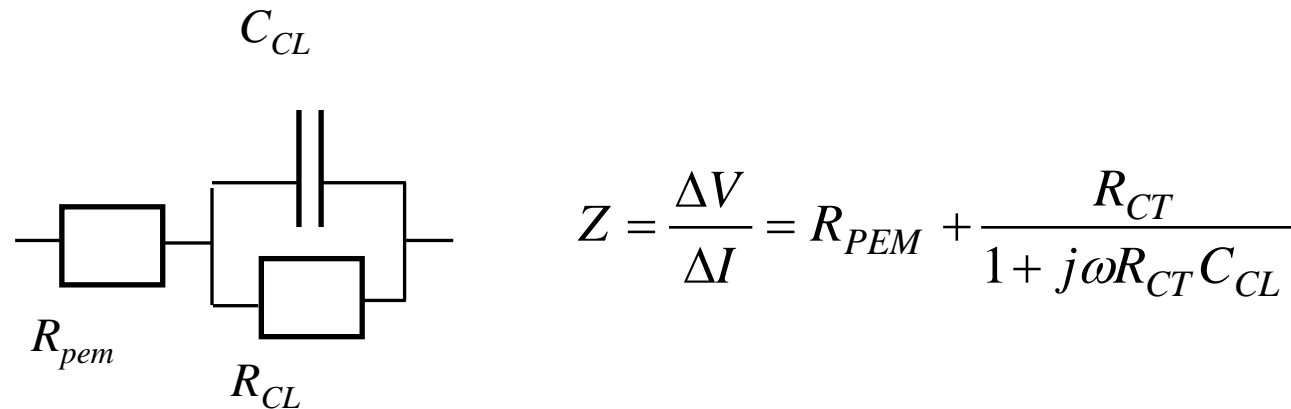
PEM+GDLs

セパレータ



インピーダンス Z [Ω] …交流回路における電圧と電流の比

燃料電池に適用させる等価回路

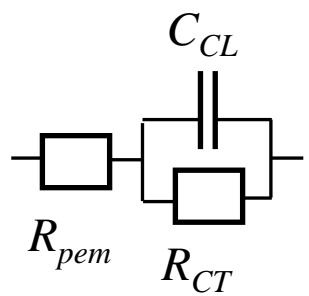


R_{pem} : 電極, セパレータ, 触媒, イオン交換膜の電気抵抗を合計したものであり, 膜抵抗には, **イオン交換膜の導電率が最も大きく影響する.**

R_{CT} : 電極での反応において, 反応を活性化するためのエネルギーロスにより発生する反応抵抗.

C_{dl} : 電気二重層容量と呼ばれる静電容量であり, R_{CL} と並列に入っているため, 時定数を形成する.

PEFC等価回路のモデル化



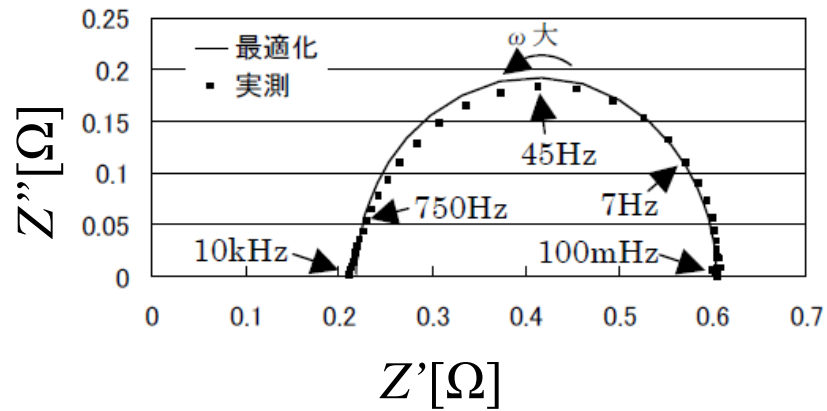
$$Z' = R_{pem} + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 R_{CT}^2 C_{CL}^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega R_{CT}^2 C_{CL}}{1 + \omega^2 R_{CT}^2 C_{CL}^2}$$

$$\left(Z' - R_{pem} - \frac{R_{CT}}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{CT}}{2} \right)^2$$

$\left(R_{pem} - \frac{R_{CT}}{2}, 0 \right)$ を中心とする半径 $\frac{R_{CT}}{2}$ の円

PEFCに交流電圧をかけ、角周波数 ω [rad/s]を変化させたときのインピーダンスの実部 Z' と虚部 Z'' をプロット
→ナイキスト線図

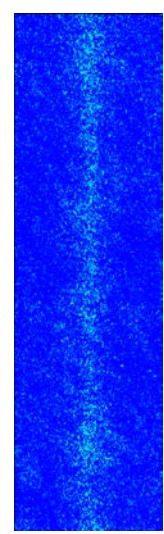


ナイキスト線図と比較することで R_{pem} と R_{CT} を分離して計測することができる

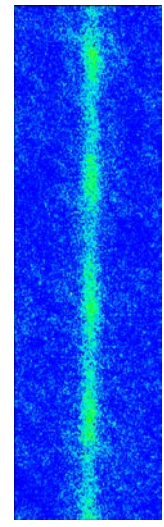
中性子ラジオグラフィによる水分分布の計測と同時に行うことで内部の水が発電性能に与える影響を評価する

時間経過によるPEFC内部液水の増加

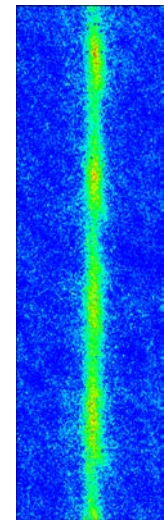
158 mA/cm²



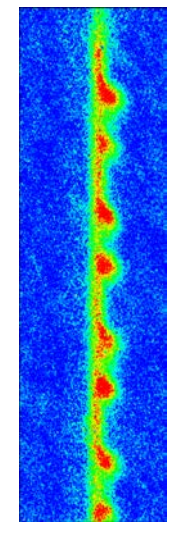
1min



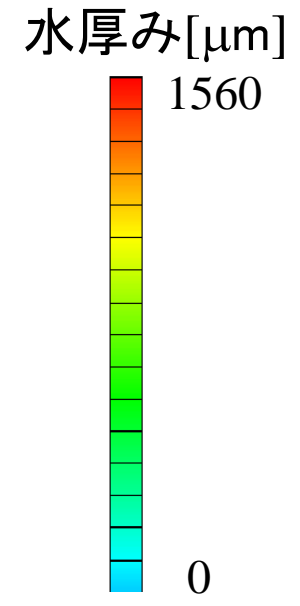
3min



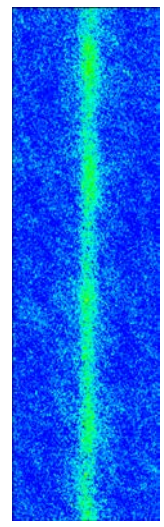
5min



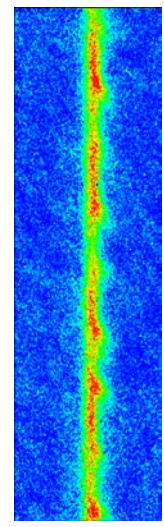
10min



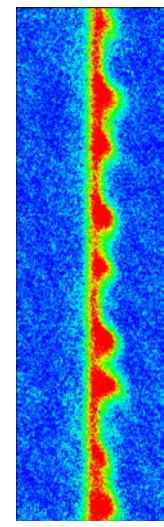
316 mA/cm²



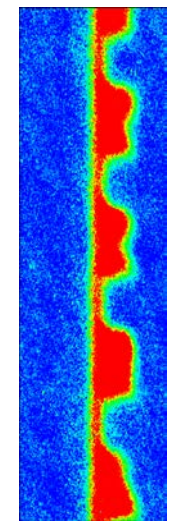
1min



3min



5min



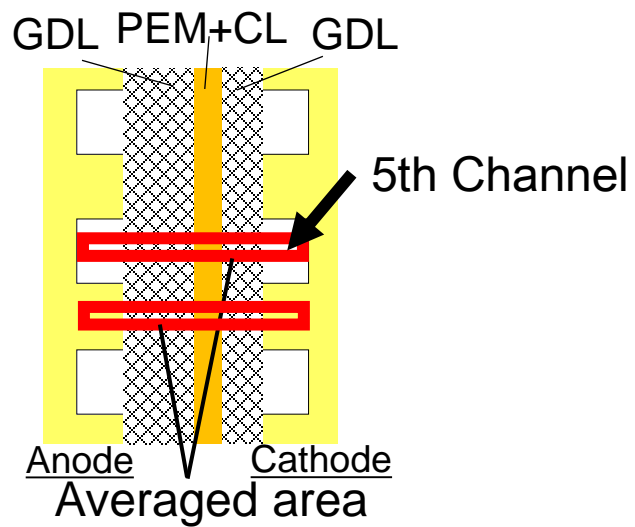
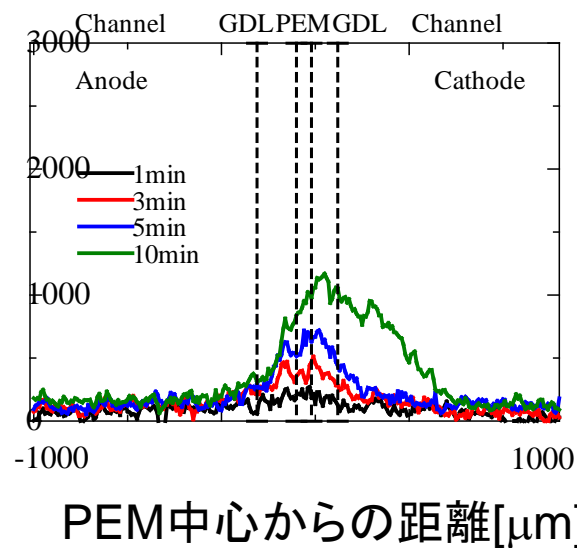
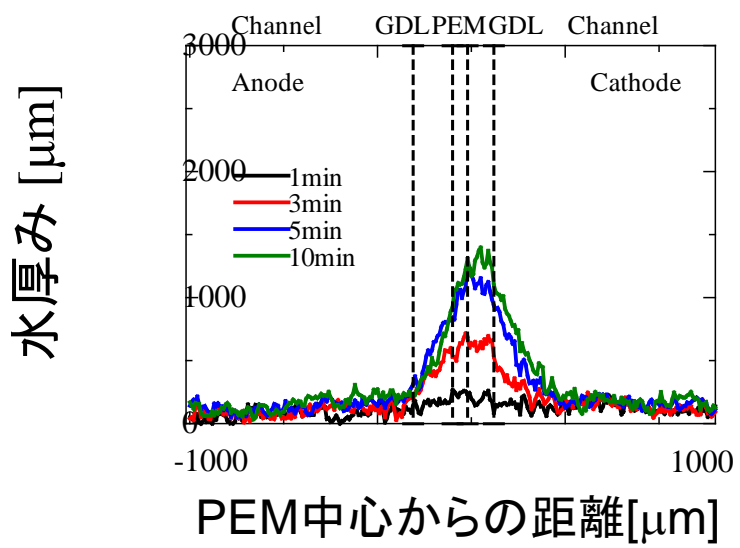
10min

PEFC内部の水分布と発電性能の比較

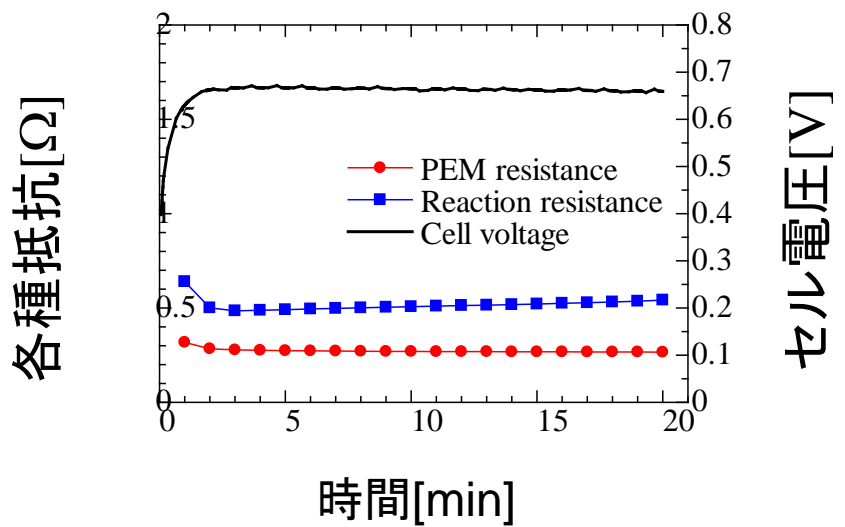
158 mA/cm²

Rib下

Channel下



各種抵抗とセル電圧の時間変化

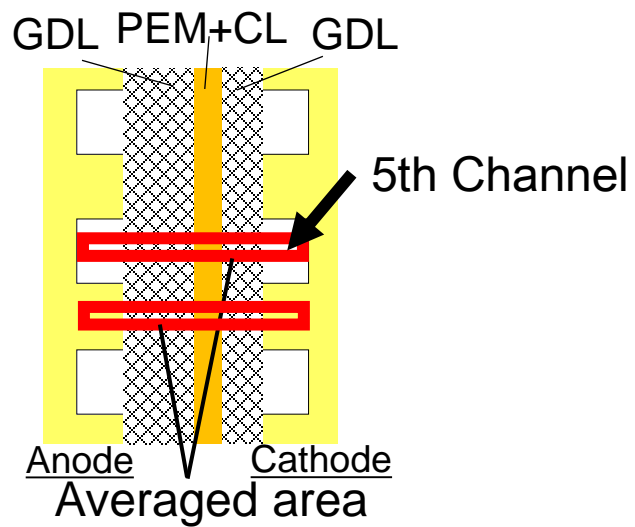
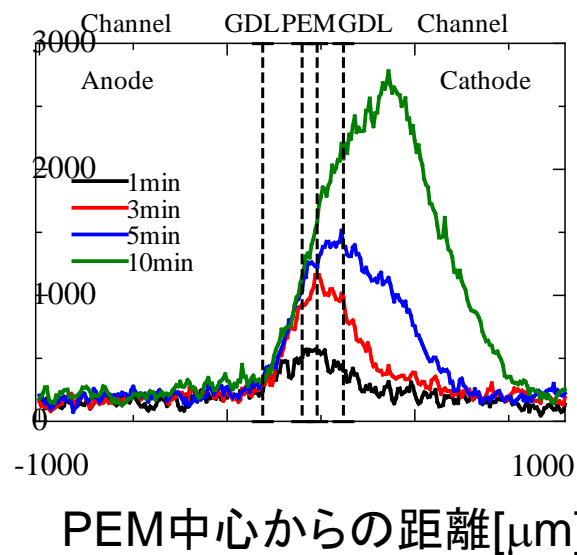
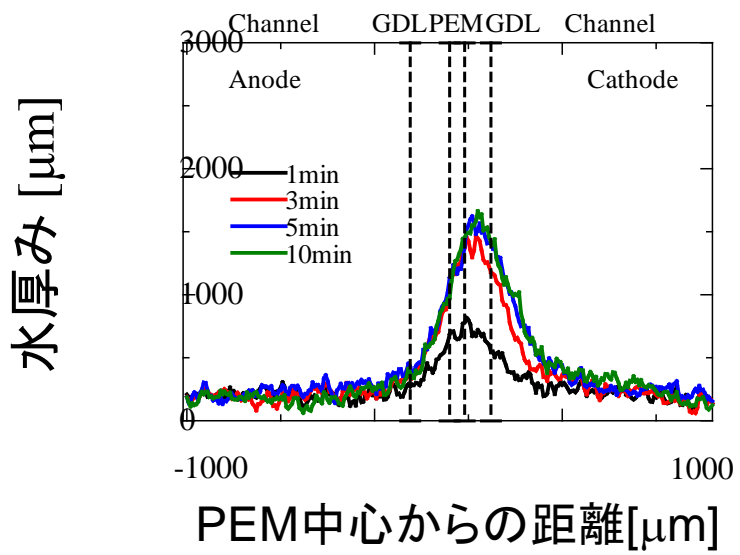


PEFC内部の水分布と発電性能の比較

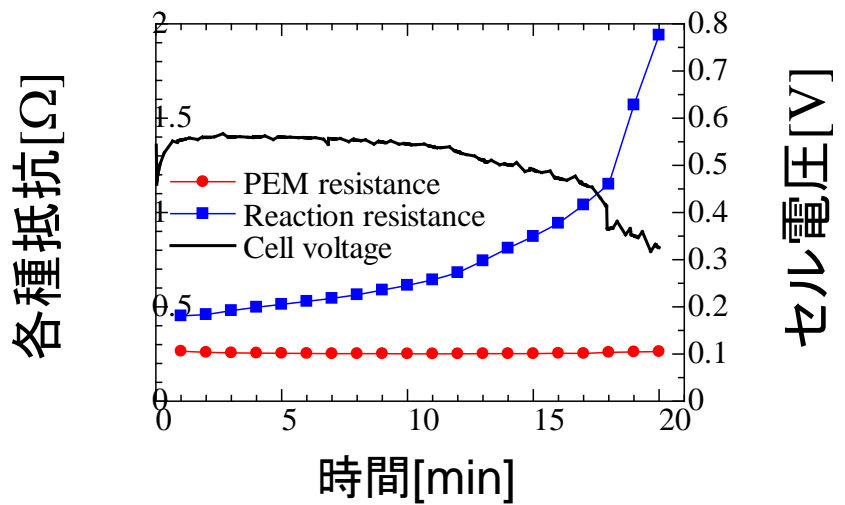
316 mA/cm²

Rib下

Channel下



各種抵抗とセル電圧の時間変化



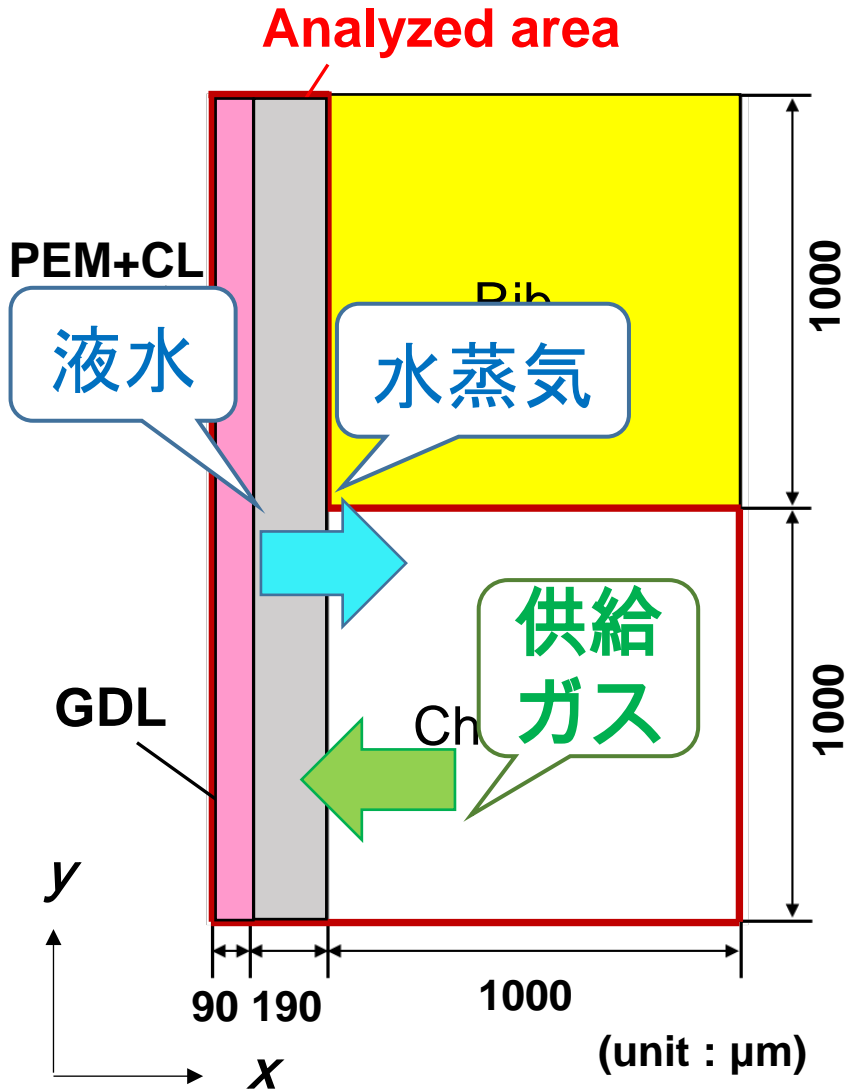
PEFC内水輸送現象が物質輸送及び発電特性に与える影響の解明を目的とし、中性子ラジオグラフィとインピーダンスの同時計測を行い、以下の結論を得た。

- PEFC内部の水の増加に伴い、反応抵抗が上昇した。
- PEFCの時間経過による発電性能の低下は、膜抵抗よりも反応抵抗の影響の方が支配的であることが明らかになった。

今後は得られた実験結果を用いてPEFC内部の水輸送現象と発電性能を関連させた数値解析モデルを作成する

気相及び液相の物質輸送モデル

解析範囲：PEFC内カソード側



気相

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-s)\rho_g y_i] = -\nabla \cdot \left[\frac{\rho \lambda_g}{\varepsilon(1-s)} y_i \mathbf{u} \right] + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} y_i \mathbf{j}_l \right) - \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \mathbf{j}_{g,i} \right) + S_P^i + S_E^i$$

液相

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_l s) = \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \lambda_l \mathbf{u} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \mathbf{j}_l \right) + S_P^{H_2O} + S_E^{H_2O}$$

➤ キャピラリーによる拡散流束

$$\mathbf{j}_l = \frac{\lambda_{rl} \lambda_{rg} K}{\nu} \nabla P_{cap}$$

➤ 各相の相対移動度

$$\lambda_{rl} = \frac{k_{rl} / \nu_l}{k_{rl} / \nu_l + k_{rg} / \nu_g} \quad \nu_i: \text{各相の動粘性係数}$$

$$\lambda_g = 1 - \lambda_{rl}$$

相対透過率 k_{ri}

相対透過率が水輸送に与える影響

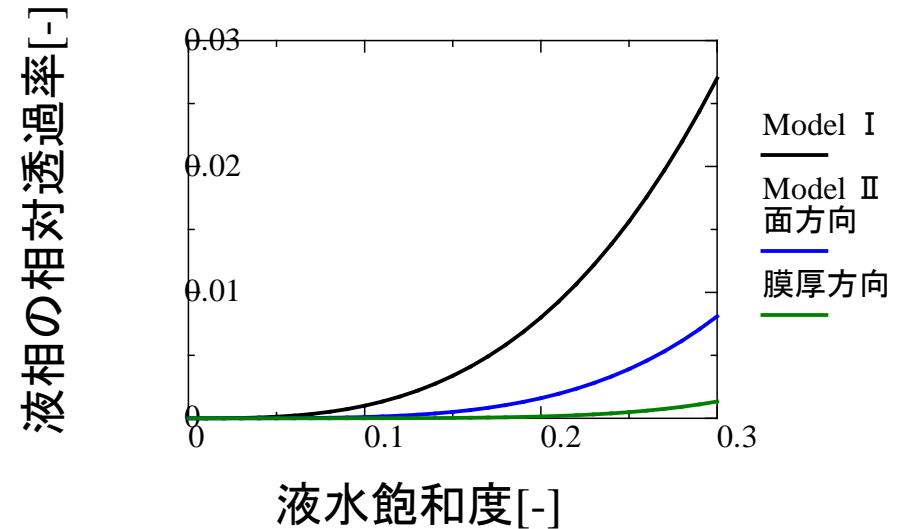
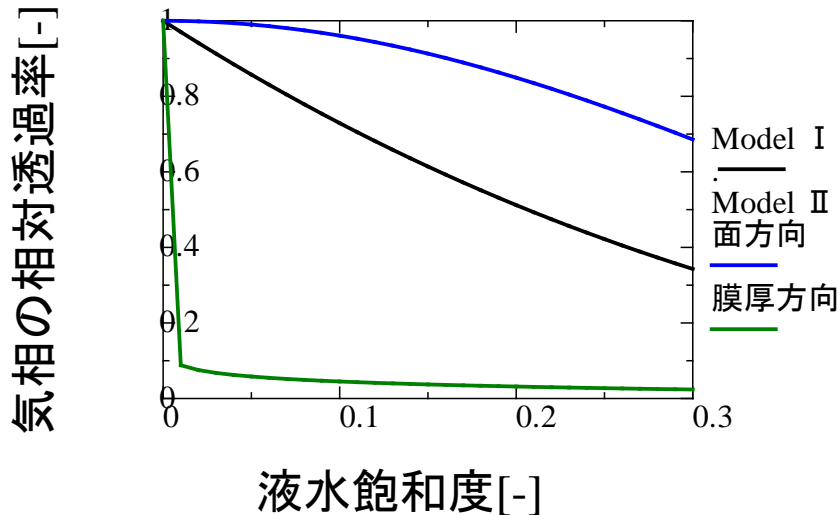
□ Model- I (2)

$$k_{rl} = s^3, k_{rg} = (1-s)^3$$

□ Model- II (3)

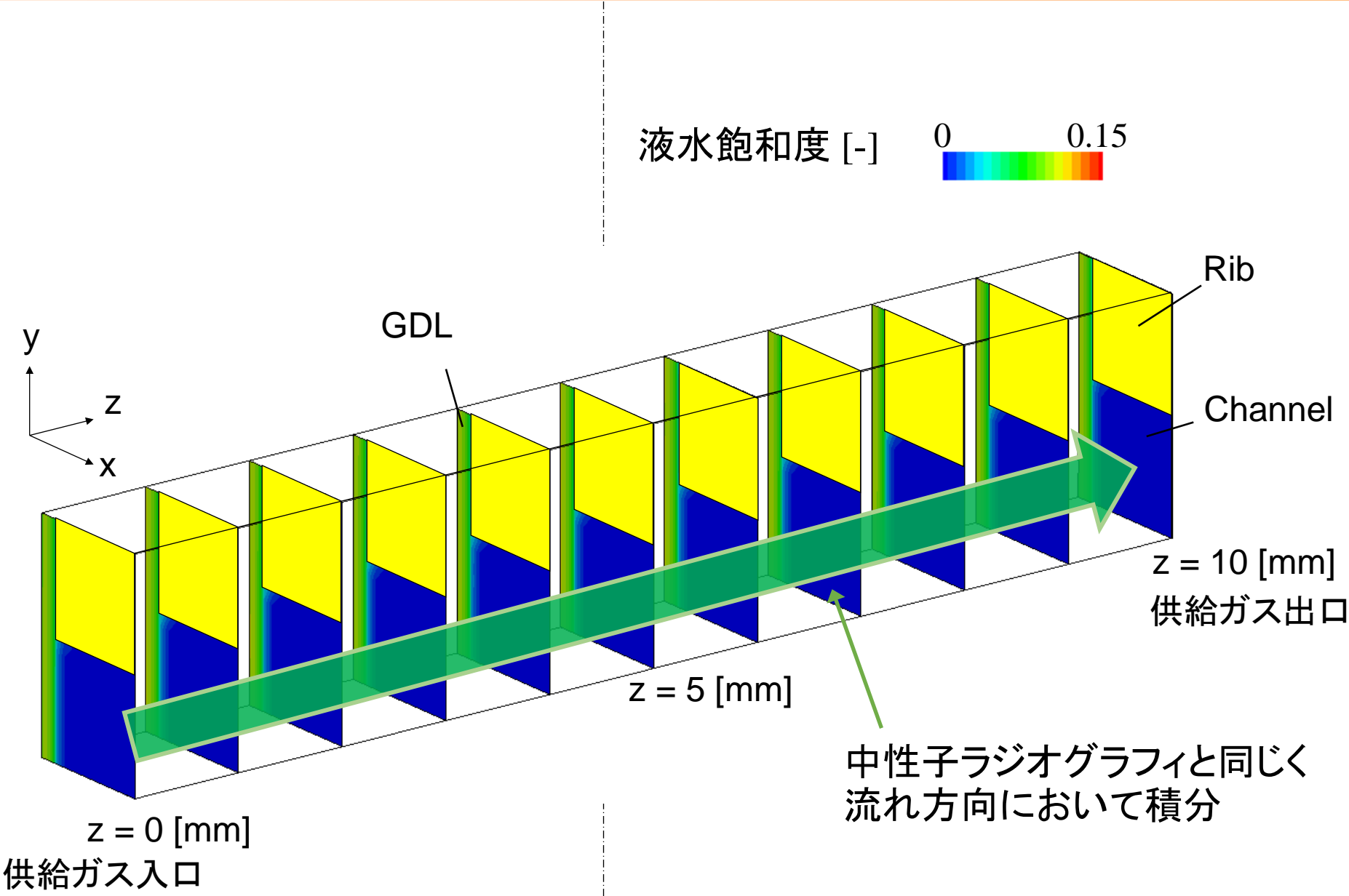
面方向: $k_{rl} = s^4, k_{rg} = (1-s^2)^4$

膜厚方向: $k_{rl} = s^{5.5}, k_{rg} = 1-s^{0.02}$



(2) Z. H. Wang et al., *Journal of Power Sources*, Vol. 94 (2001)

(3) I.S Hussaini et al., *Journal of Power Sources*, Vol. 195 (2010)

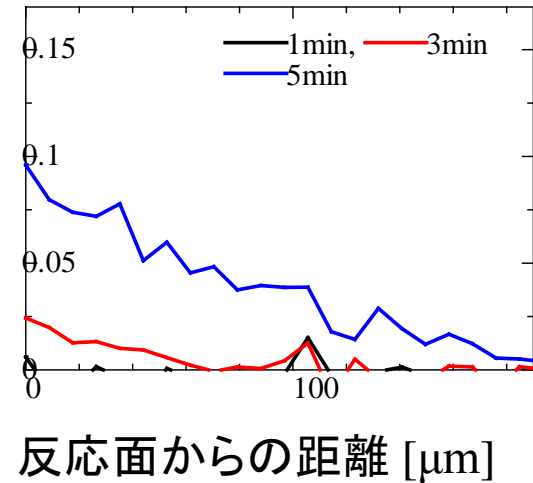
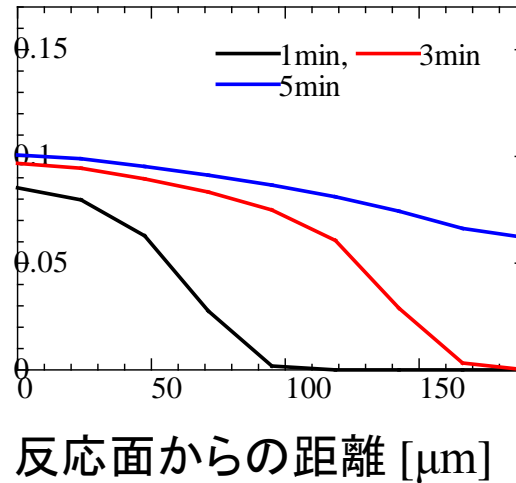
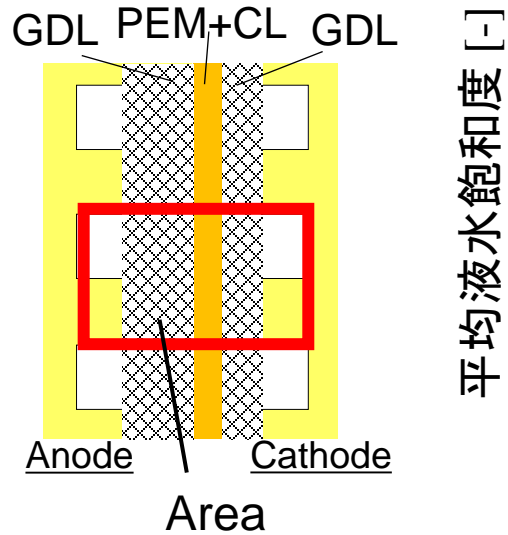


一次元水分分布の比較

158 mA/cm²

数値解析

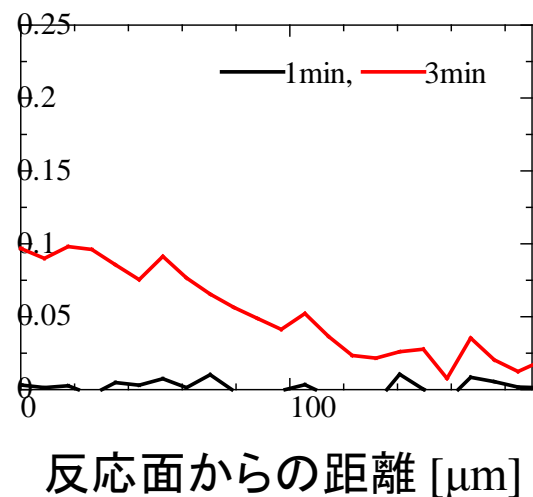
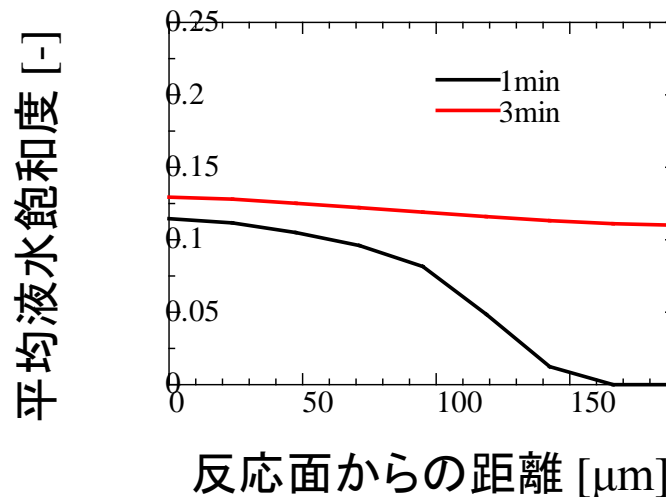
計測結果



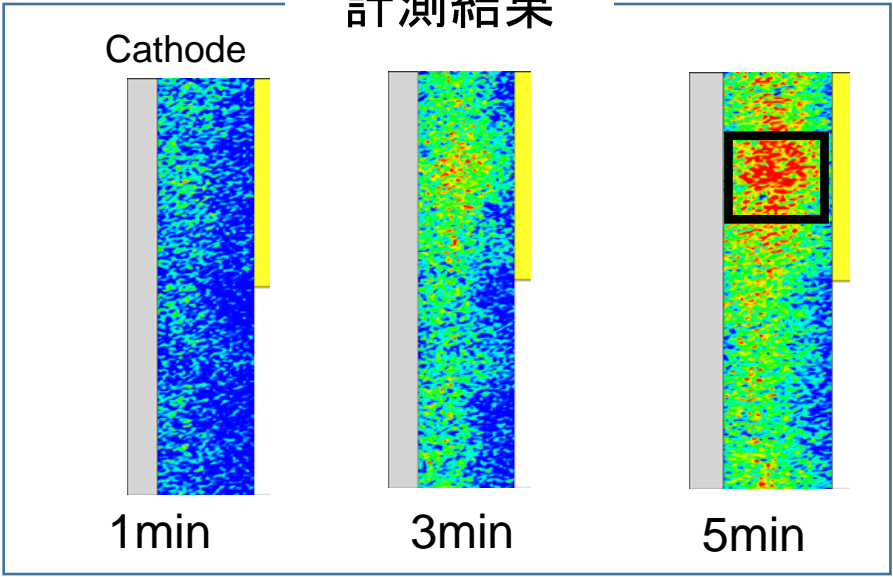
316 mA/cm²

数値解析

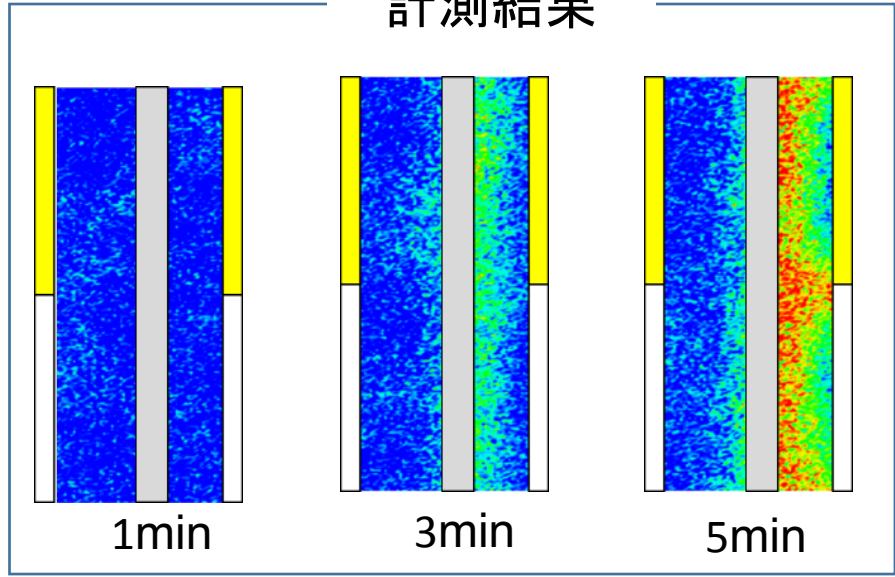
計測結果



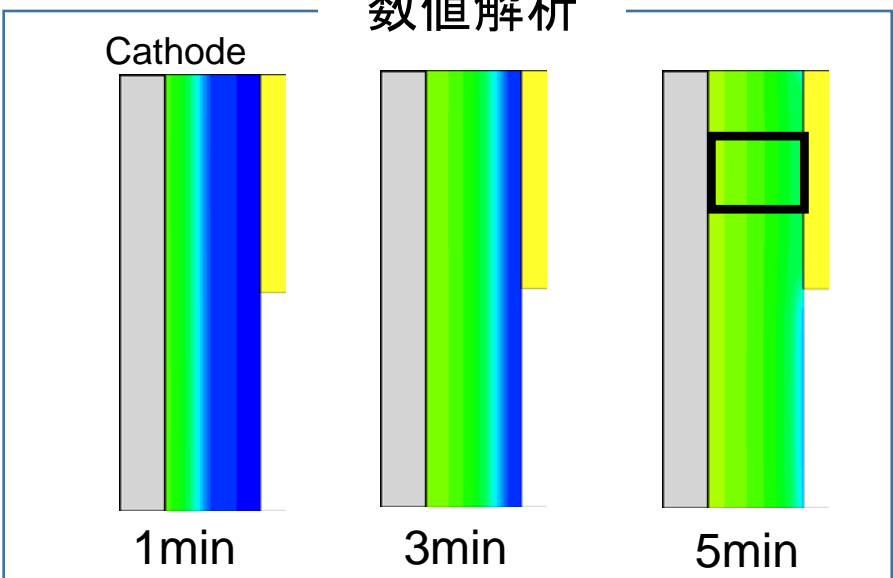
計測結果



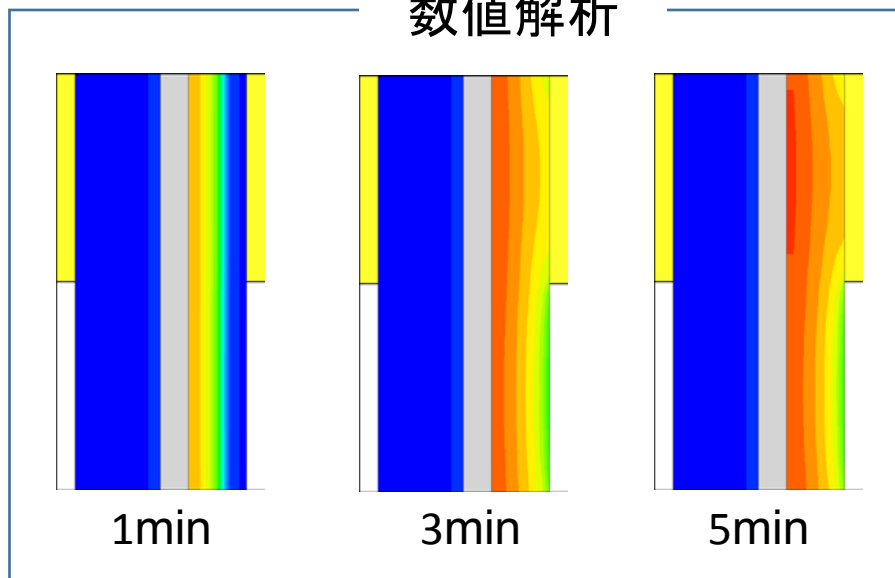
計測結果



数値解析




数値解析



モデルによる二次元水分分布の違い

運転条件

- 電流密度 : 158 mA/cm²
- 電池温度 : 常温
- 供給ガス : 無加湿

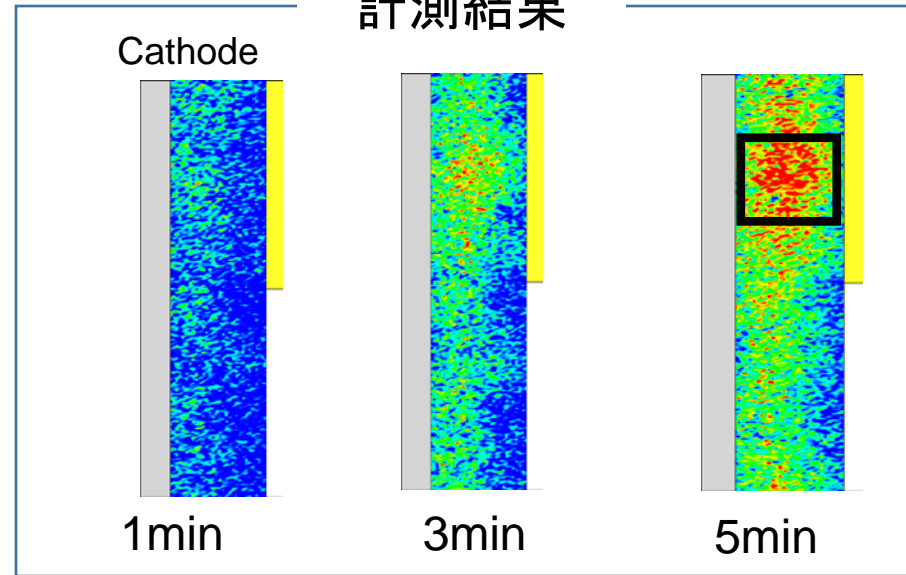
液水飽和度 [-]  0 0.15

□ Model- I $k_{rl} = s^3, k_{rg} = (1-s)^3$

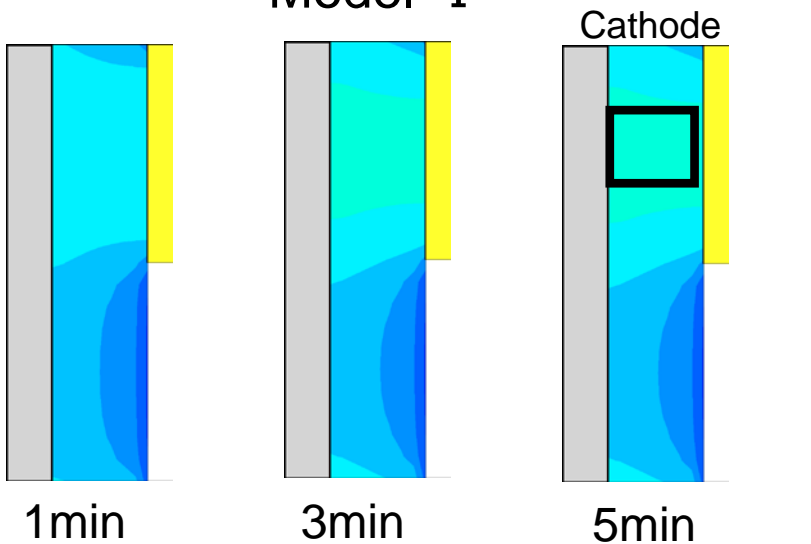
□ Model- II
面方向: $k_{rl} = s^4, k_{rg} = (1-s^2)^4$

膜厚方向: $k_{rl} = s^{5.5}, k_{rg} = 1-s^{0.02}$

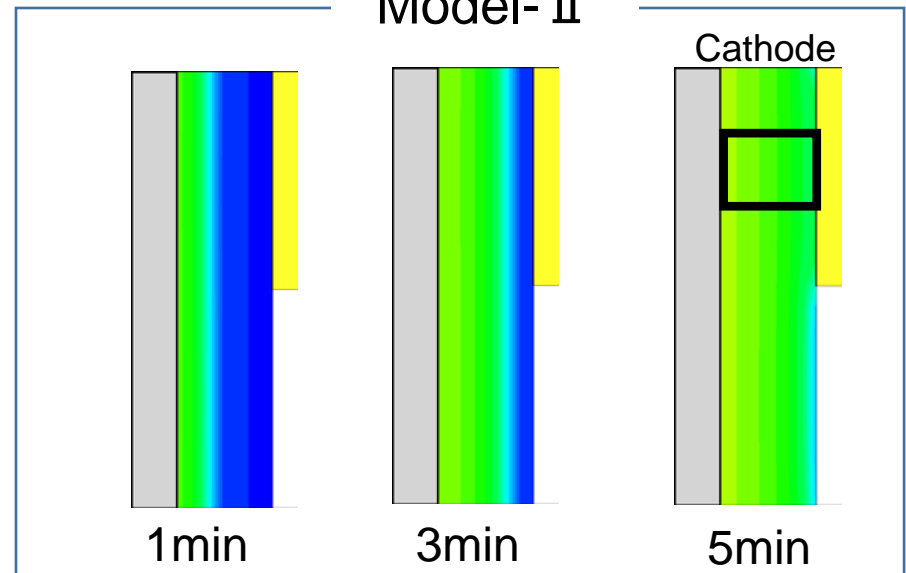
計測結果



Model- I

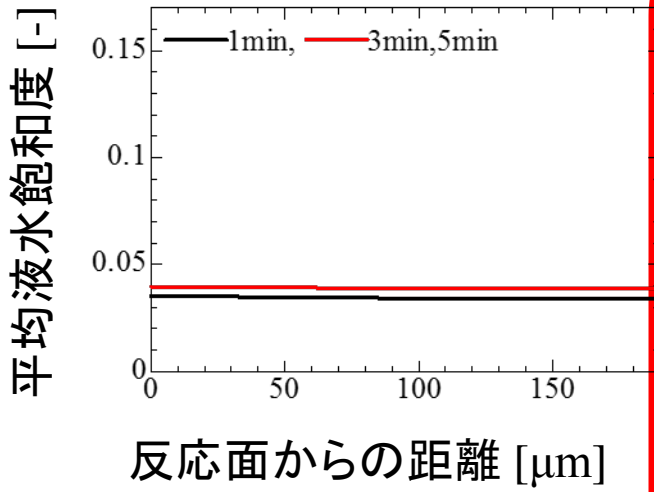


Model- II

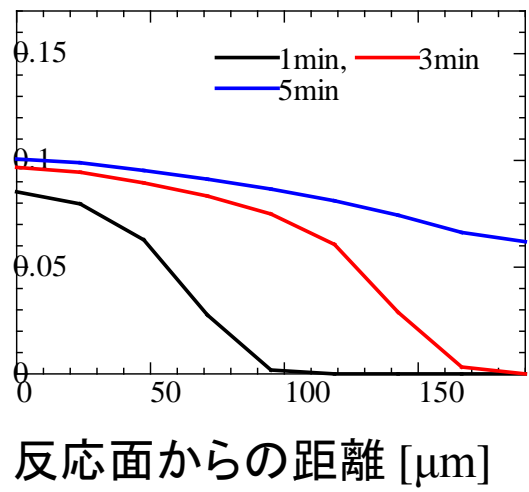


一次元水分分布の比較

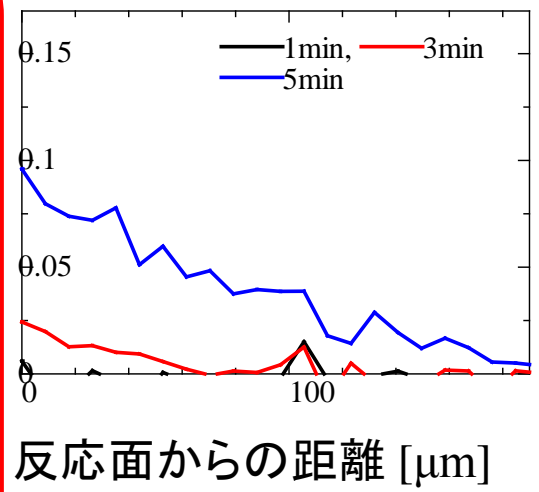
158 mA/cm² Model- I



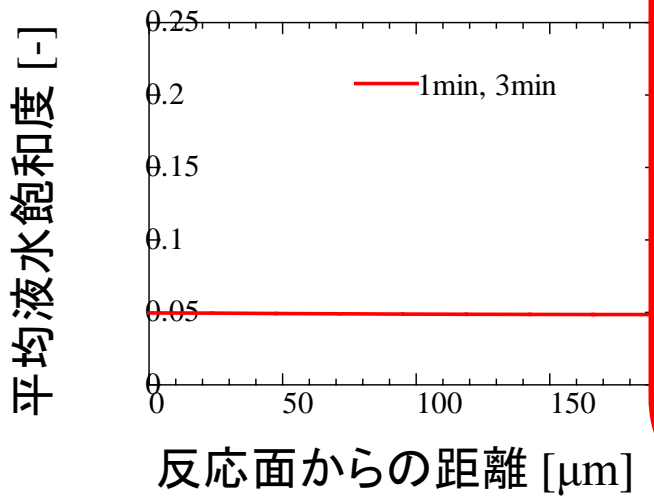
Model- II



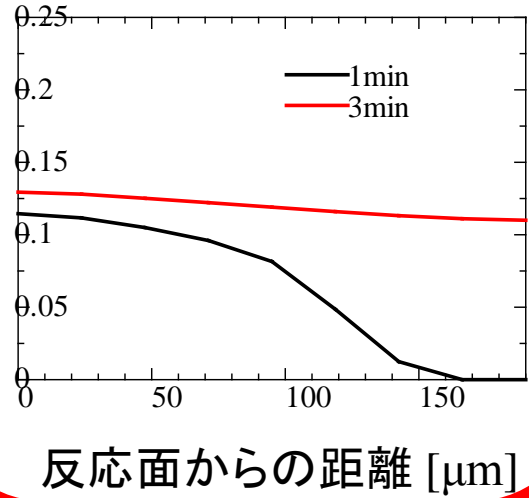
計測結果



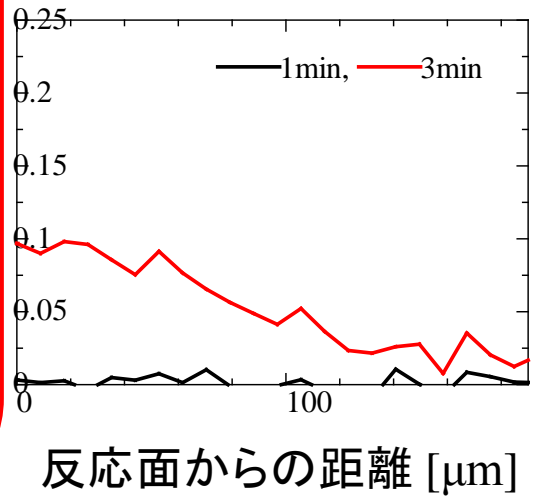
316 mA/cm² Model- I



Model- II



計測結果



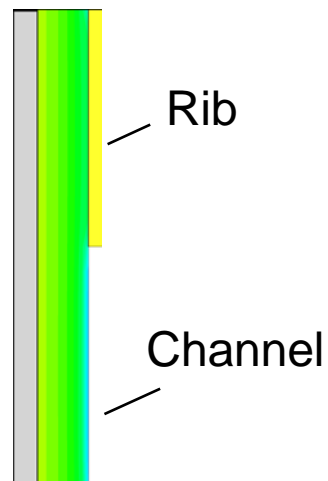
流れ方向中央
発電開始5分後

電流密度

158 mA/cm^2

液水飽和度 [-]

0 0.15

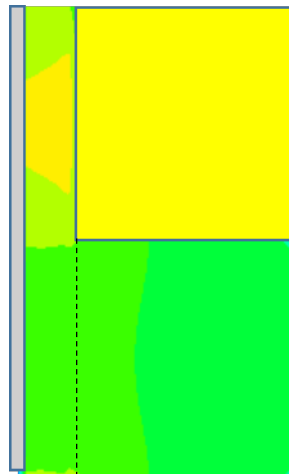


Rib

Channel

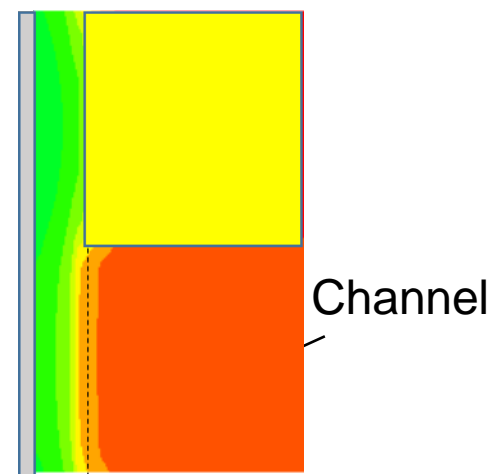
水蒸気量 [kg/m^3]

0 0.048



酸素量 [kg/m^3]

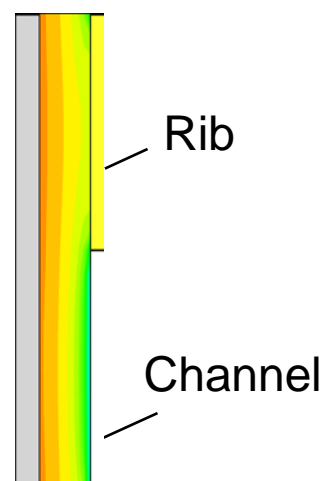
0.2 0.27



Channel

電流密度

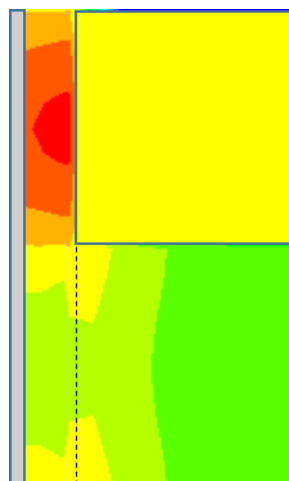
316 mA/cm^2



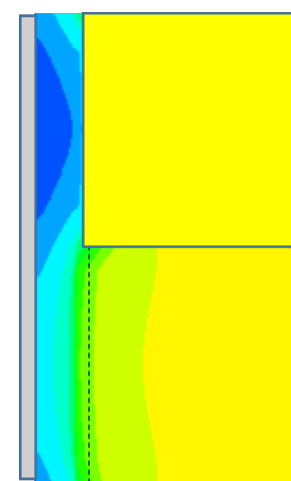
Rib

Channel

GDL



GDL Channel



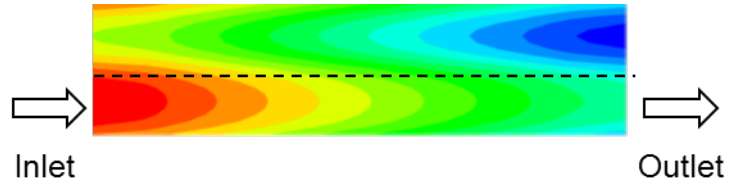
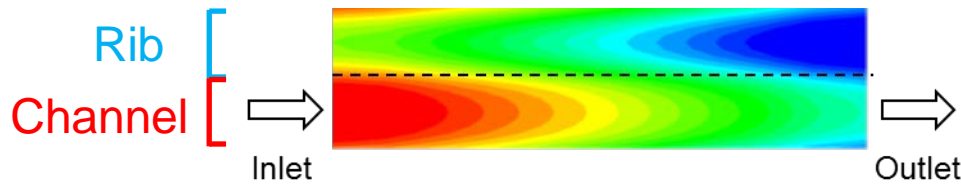
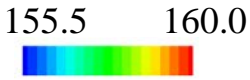
Channel

GDL Channel

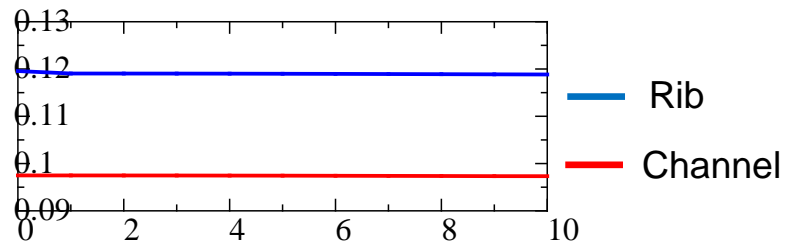
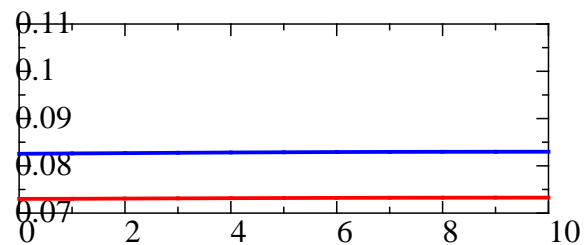
<負荷電流> 158 mA/cm²

316 mA/cm²

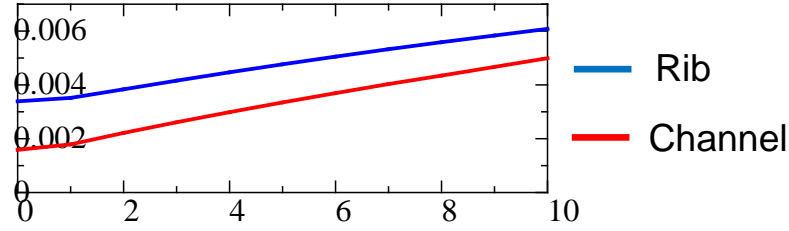
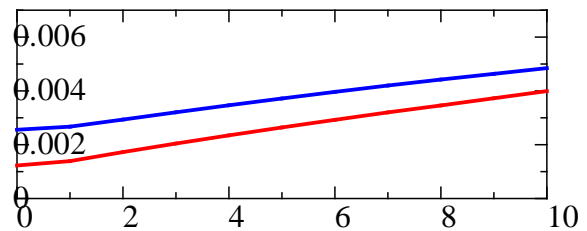
電流密度分布 [mA/cm²]



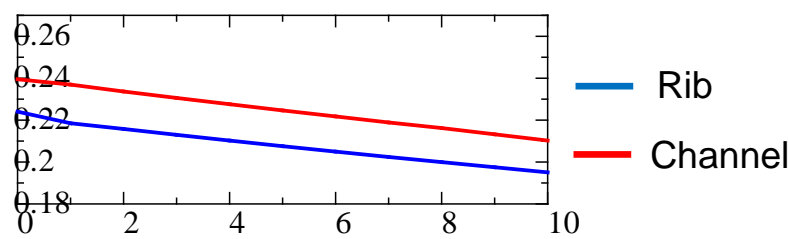
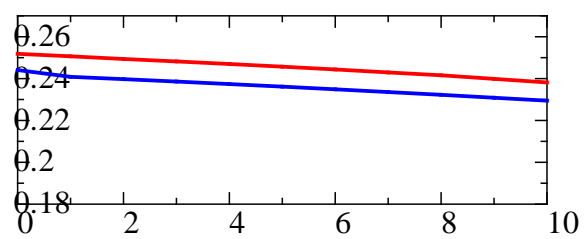
液水飽和度 [-]



水蒸気量 [kg/m³]



酸素量 [kg/m³]



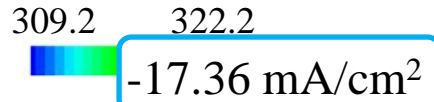
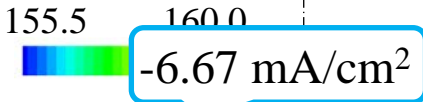
流路入口からの距離 [mm]

流路入口からの距離 [mm]

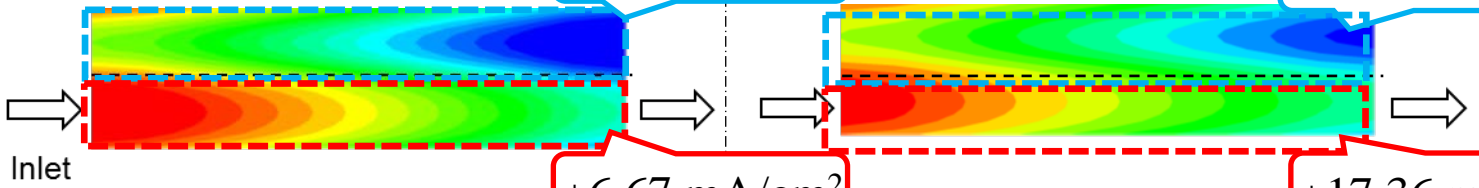
<負荷電流> 158 mA/cm²

316 mA/cm²

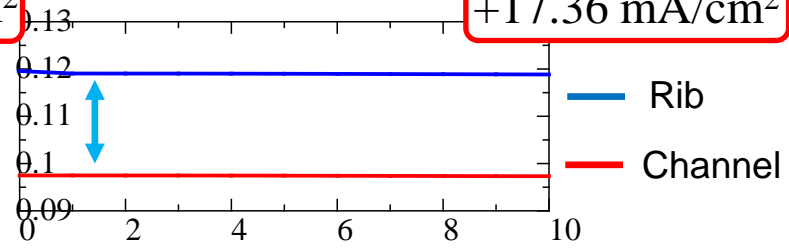
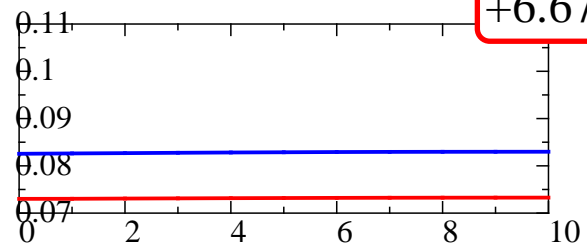
電流密度分布 [mA/cm²]



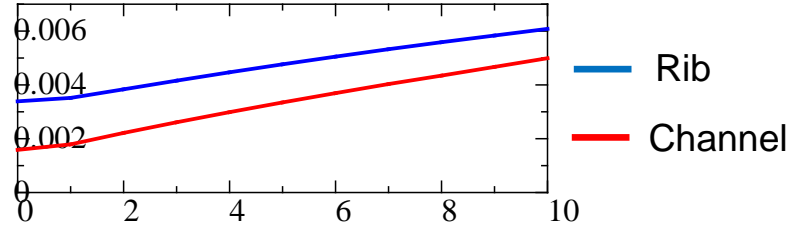
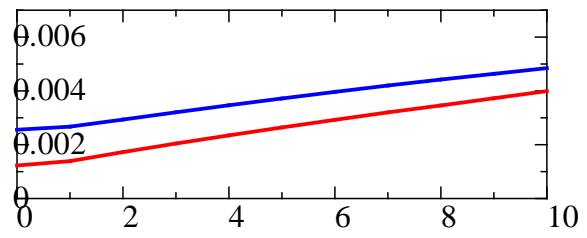
Rib
Channel



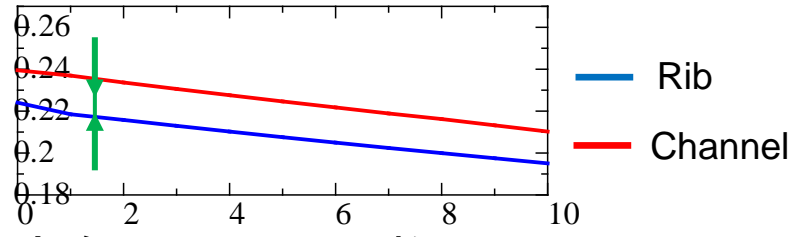
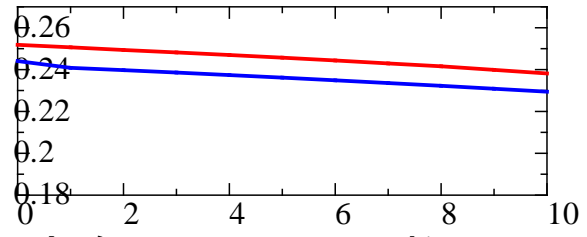
液水飽和度 [-]



水蒸気量 [kg/m³]



酸素量 [kg/m³]



流路入口からの距離 [mm]

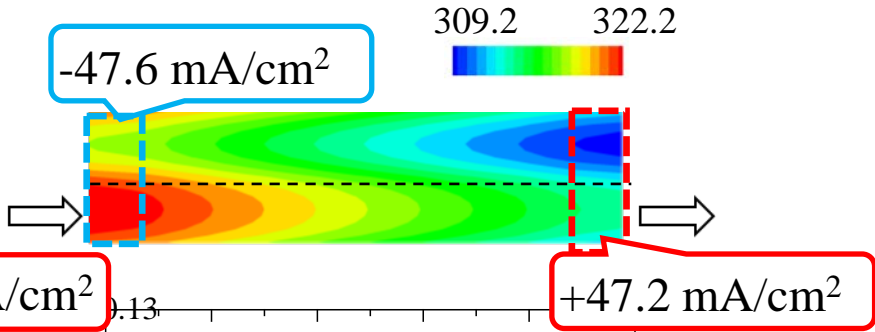
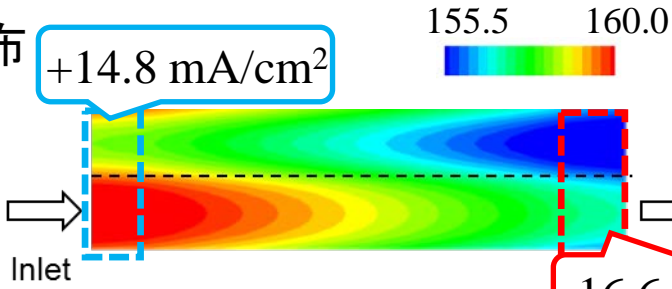
流路入口からの距離 [mm]

<負荷電流> 158 mA/cm²

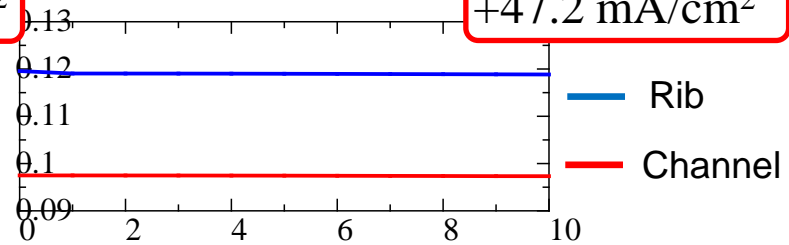
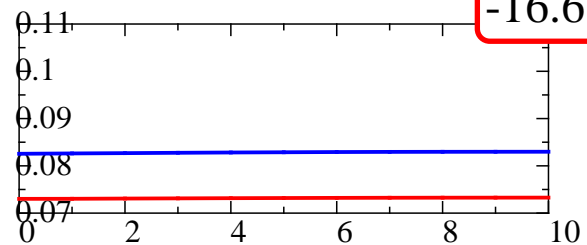
316 mA/cm²

電流密度分布

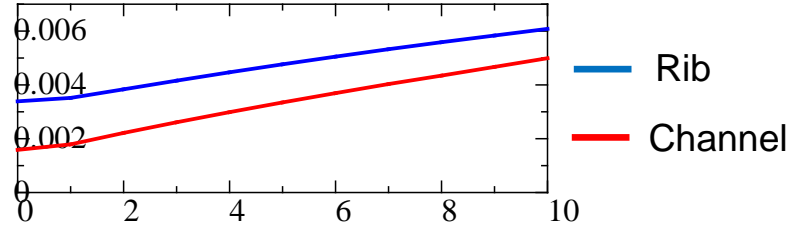
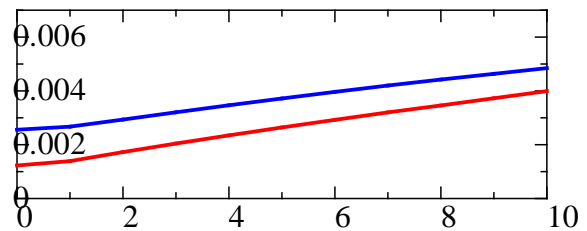
Rib
Channel



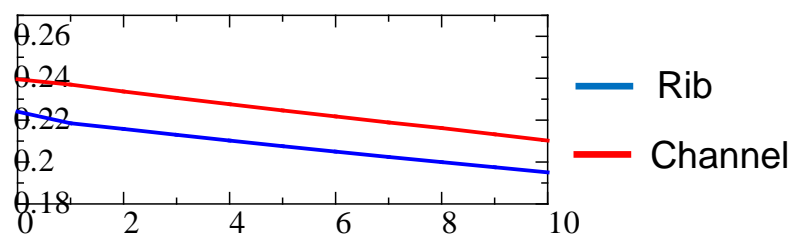
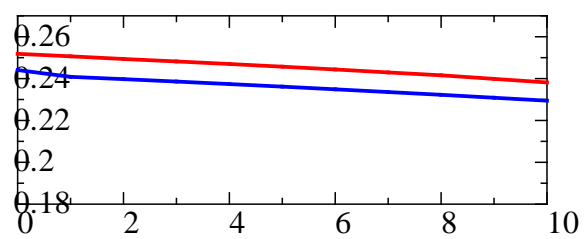
液水飽和度 [-]



水蒸気量 [kg/m³]



酸素量 [kg/m³]



流路入口からの距離 [mm]

流路入口からの距離 [mm]