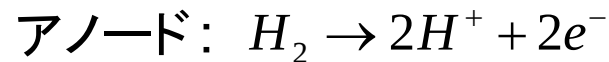
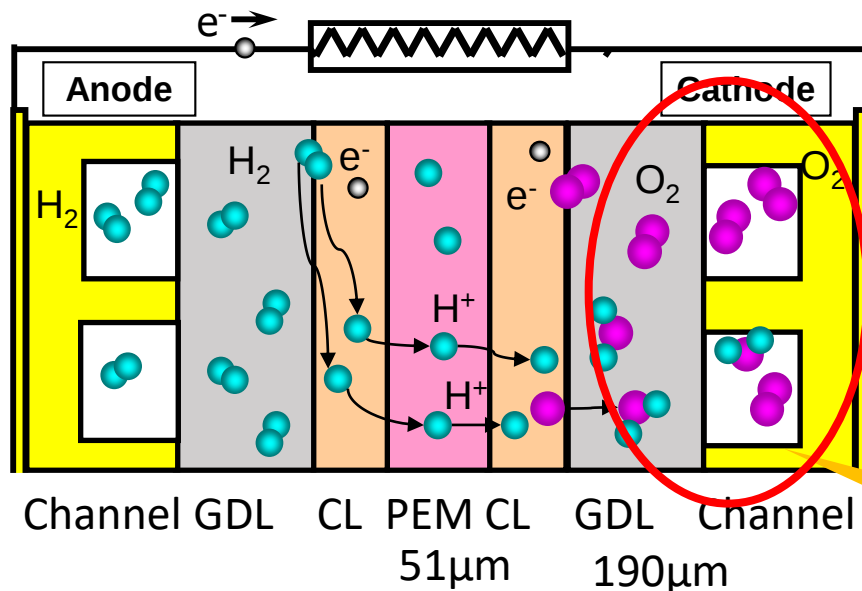


平成30年度 中性子イメージング専門研究会プログラム

固体高分子形燃料電池内の水輸送現象が 発電性能に与える影響評価

崎原 駿, 白川 晃大,
村川 英樹, 杉本 勝美, 浅野 等

神戸大学大学院 工学研究科



固体高分子形燃料電池 (PEFC) の特徴

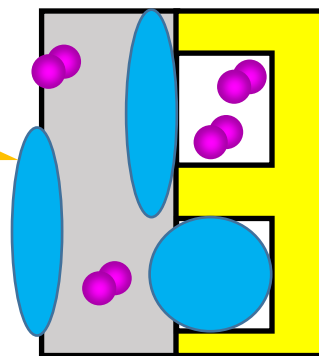
- 高い発電効率
- 小型化が可能
- 作動温度が低い

PEFCの問題点①

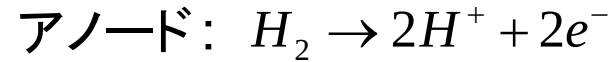
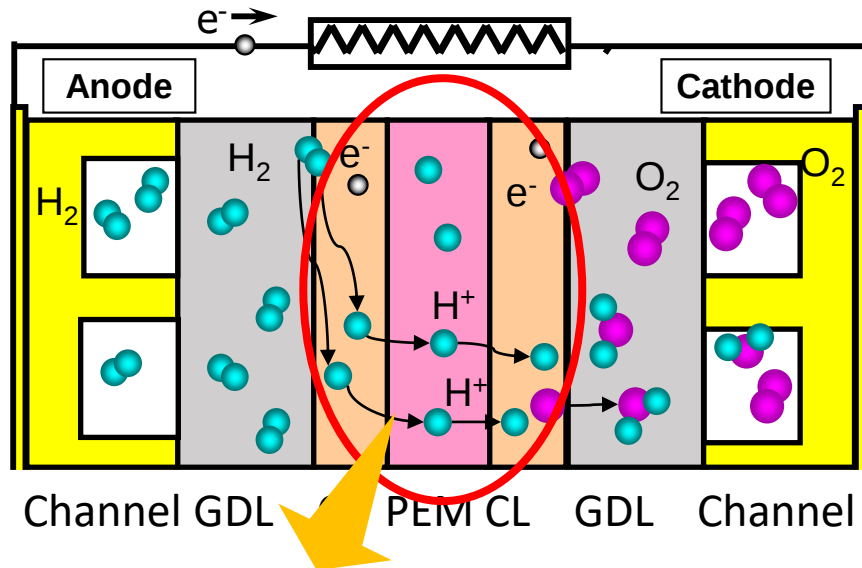
生成された水により供給ガス輸送の阻害

➡ 発電性能の低下

PEFC内部の水輸送 ⇔ 発電特性

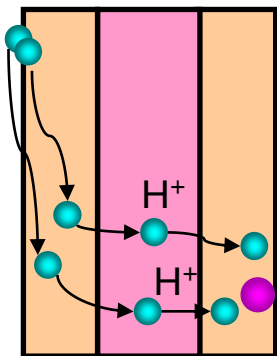


PEFC内部の水輸送現象の解明が重要



固体高分子形燃料電池 (PEFC) の特徴

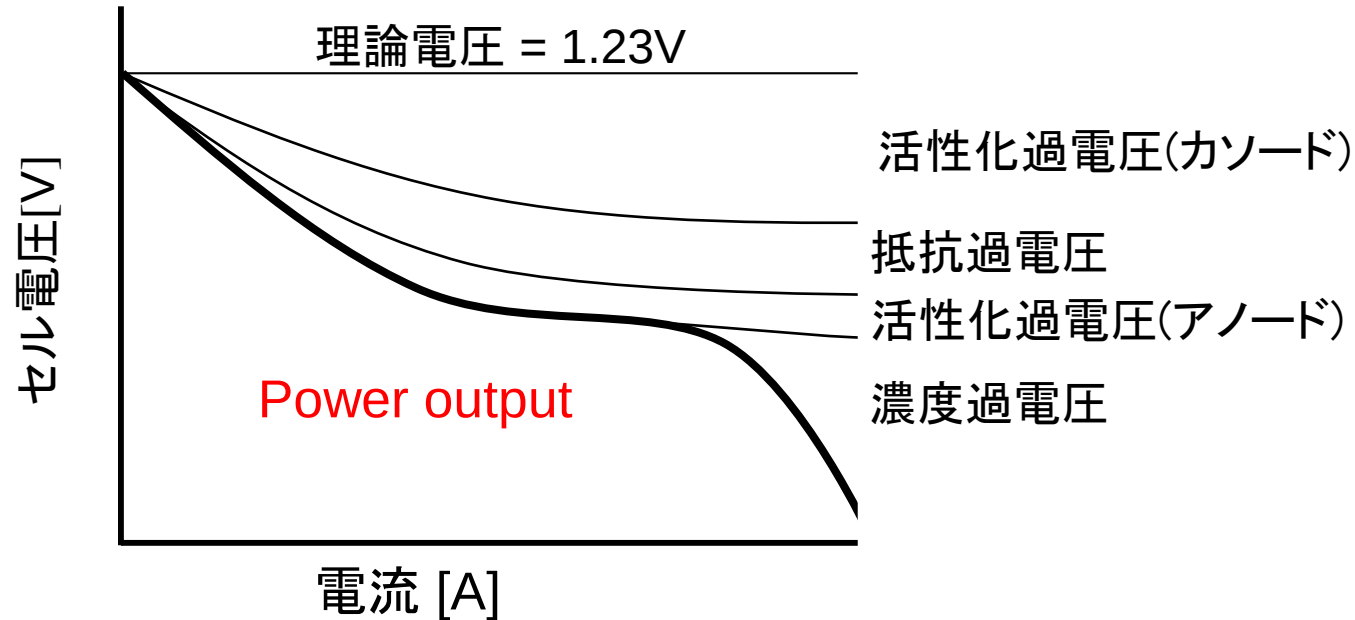
- 高い発電効率
- 小型化が可能
- 作動温度が低い



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: 触媒で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阻害に起因

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

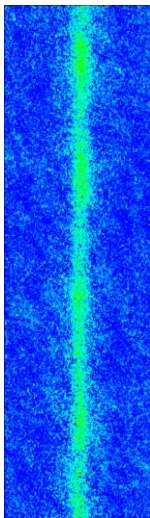
PEFC内部の水分計測

PEFC内の水挙動に関する研究

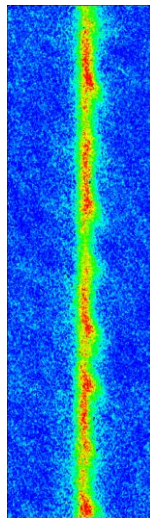
- ・発電前後の質量の差を測ることで水分量を計測
⇒発電終了時の液水を計測
- ・MRIによる水分量の計測
⇒専用のセルを用いた計測

中性子ラジオグラフィーによる水分分布計測

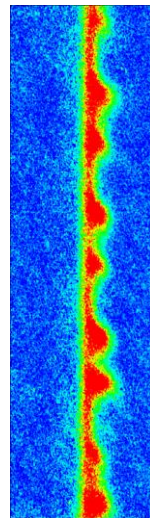
実機で発電中の水分分布の計測が可能



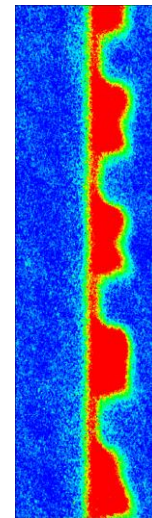
1min



3min



5min

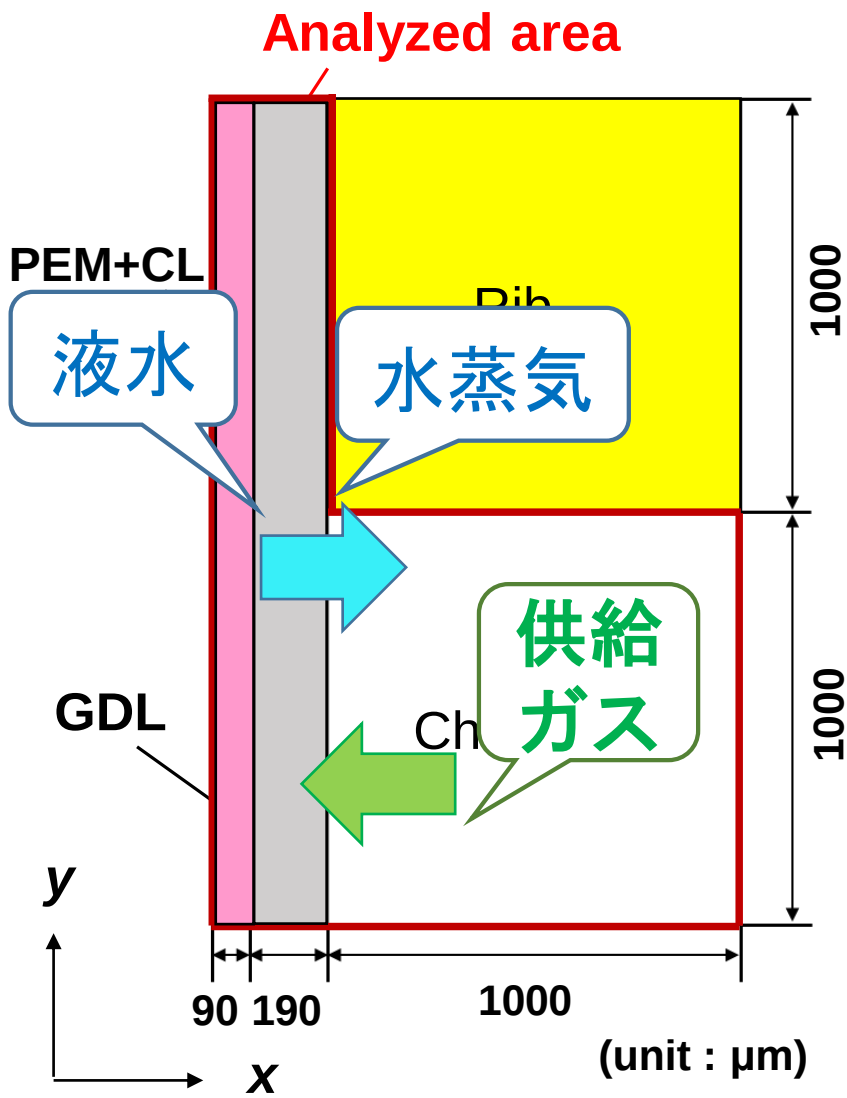


10min



計測結果を用いて数値解析モデルの評価

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

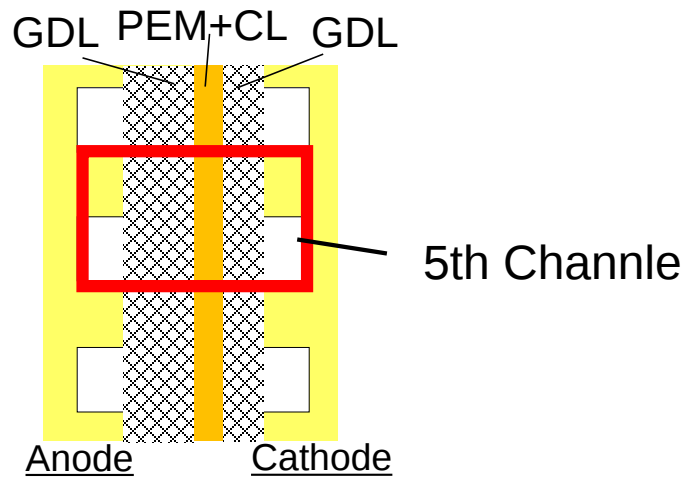
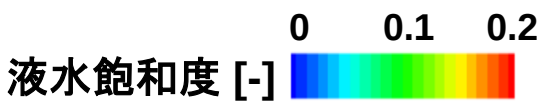
$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon^2} \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \right) \\ = -\nabla P + \nabla \cdot \left(\nu \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \right) \right) + S_u \end{aligned}$$

ε : GDL内の空隙率 [-] S_u : 圧力損失に伴う生成項

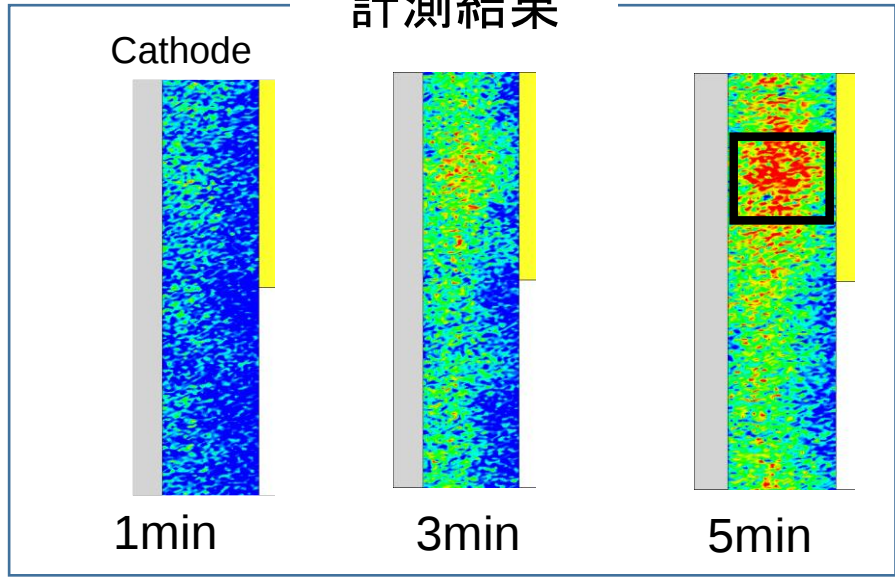
(1) Y. Wang, et al. *Electrochimica Acta*, Vol. 52 (2007)

実験条件

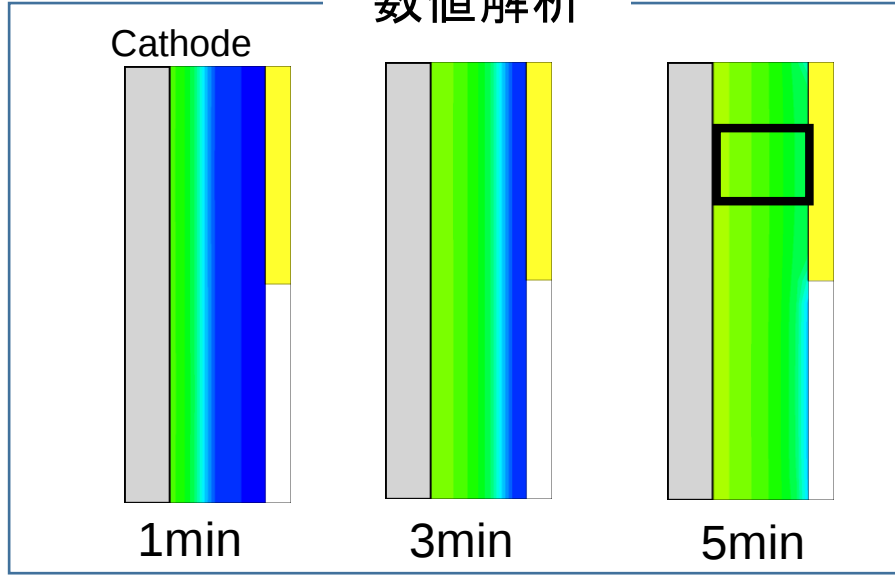
電流密度: 158 mA/cm²
電池温度: 常温
供給ガス: 無加湿



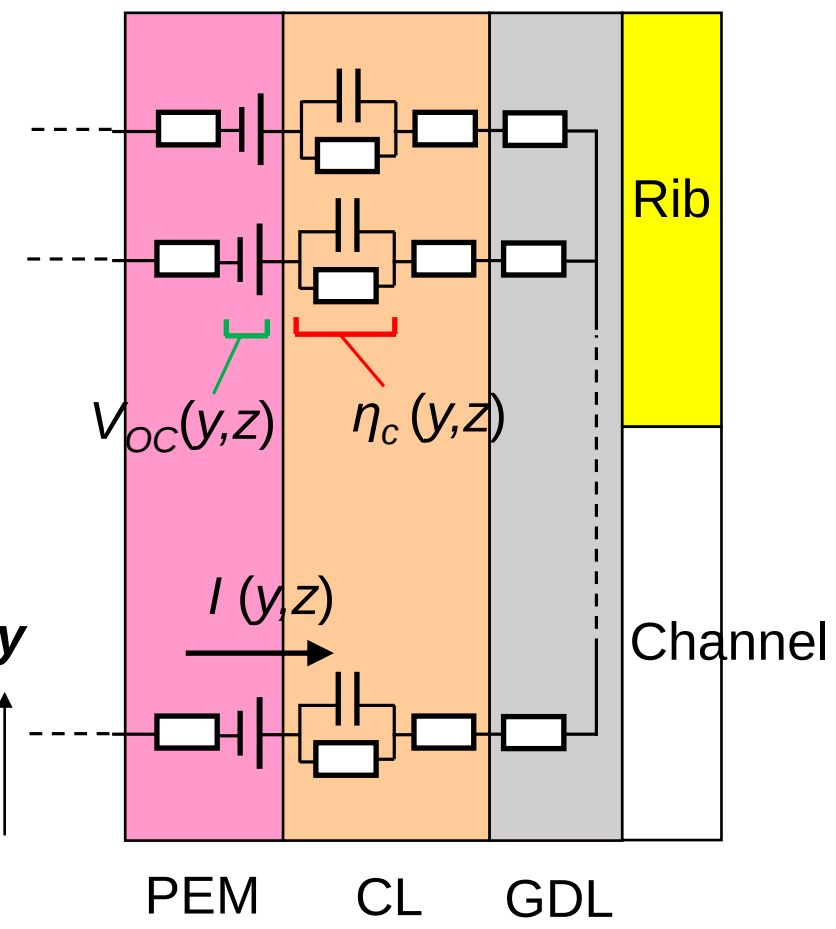
計測結果



数値解析



解析範囲：PEFC内カソード側



➤ セル電圧 V_{cell} [V]

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

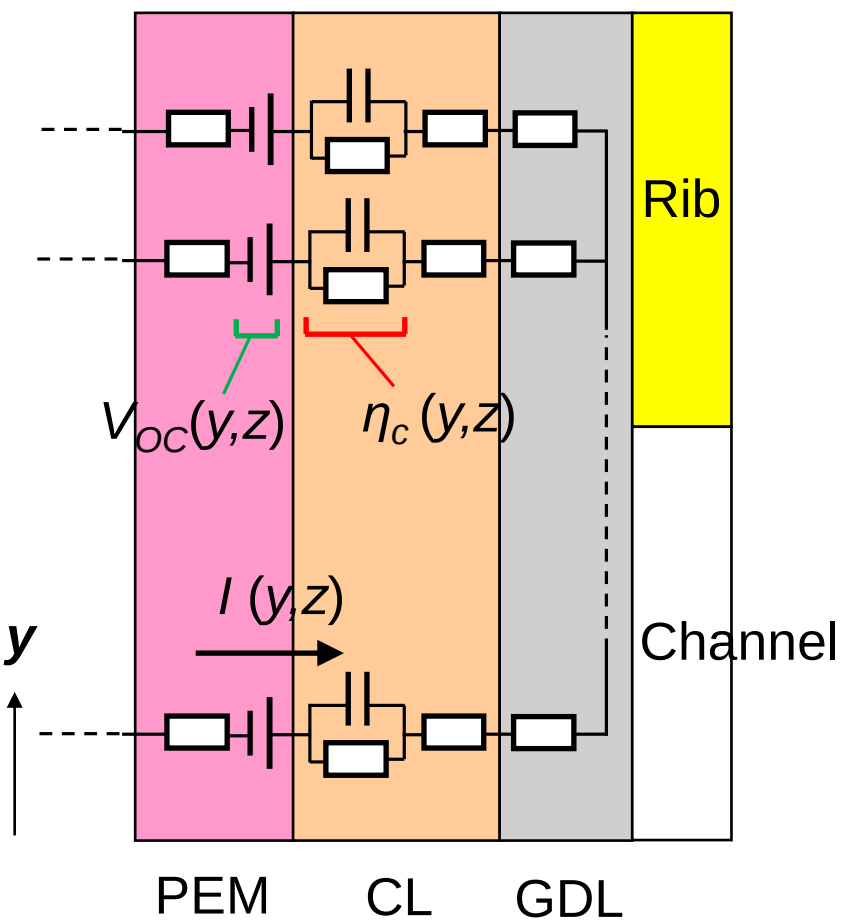
□ 開回路起電圧 V_{OC} [V]

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

□ 過電圧 η_c [V]

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

解析範囲：PEFC内カソード側



➤ 膜抵抗 R_{PEM} [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/m³]

s : 液水飽和度 [-]

➡ 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

- PEFC内部の水分分布と発電性能の同時計測

- 水分分布計測 中性子ラジオグラフィ
- 発電性能計測 電気化学インピーダンス

PEM含水量とイオン伝導率
GDL液水飽和度と反応抵抗

京都大学複合原子力科学研究所
B4実験孔

撮像機器

冷却型CCDカメラ

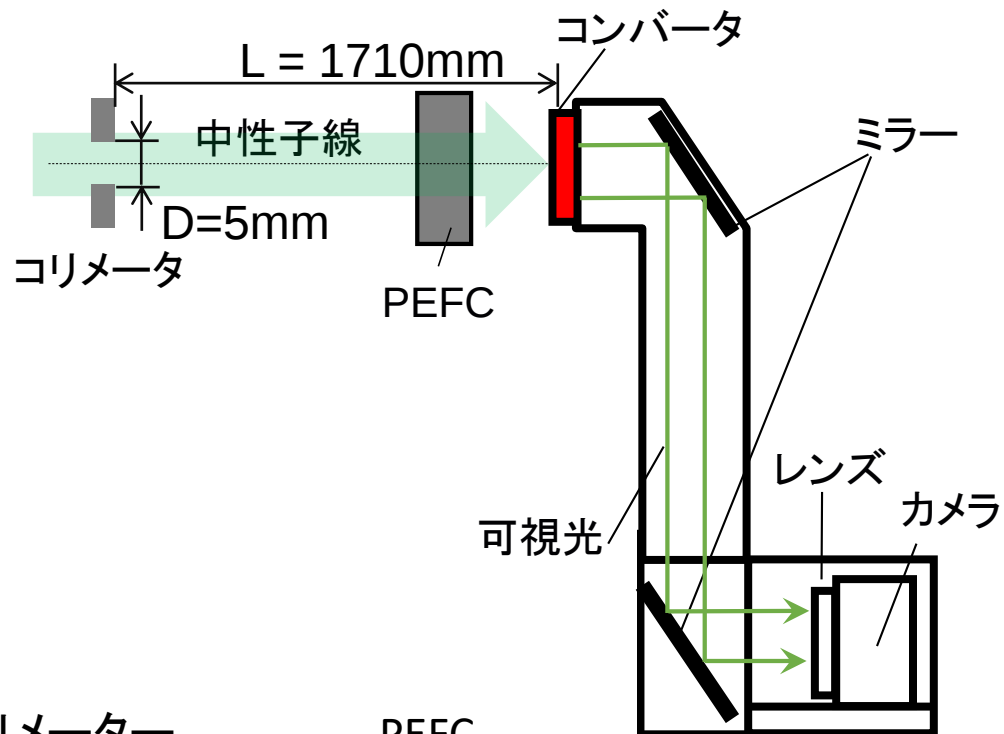
(画素数 1024×1024)

露光時間: 60 秒 連続で撮影

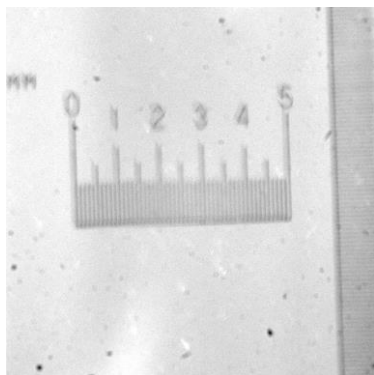
$L/D = 342$

レンズ 180 mm

テレコンバーター $2 \times 2 \times 1.6$



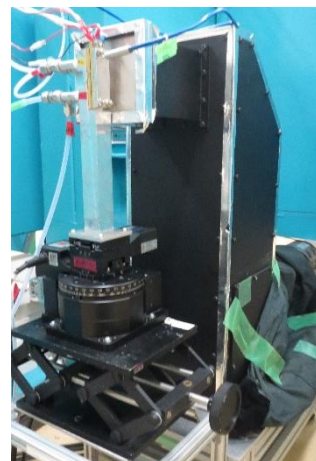
スケール



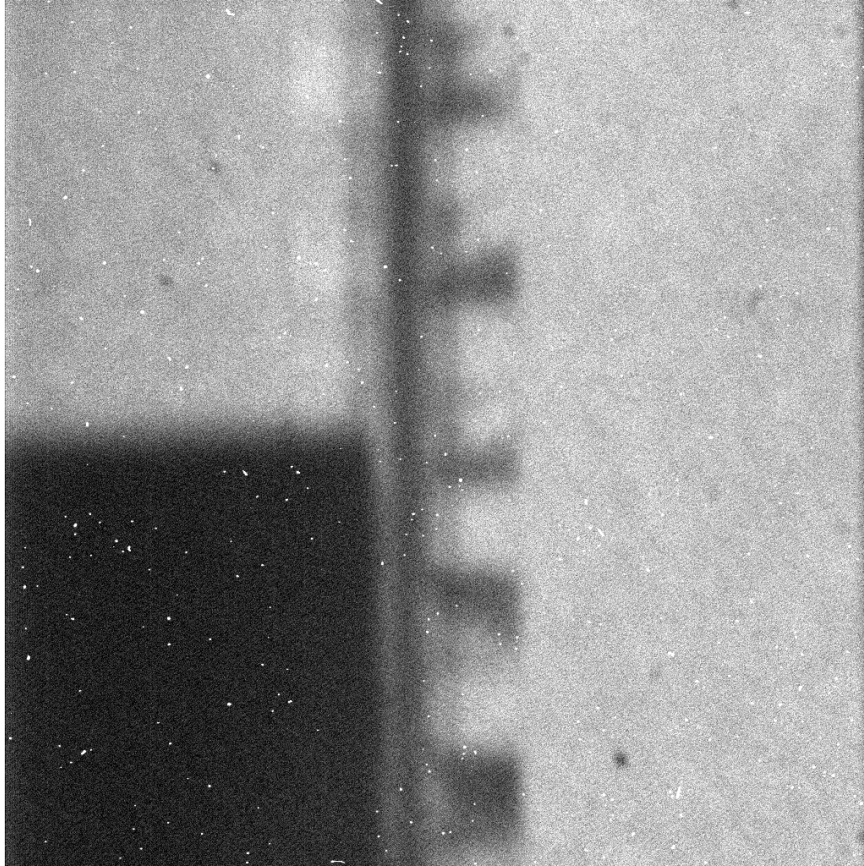
コリメーター



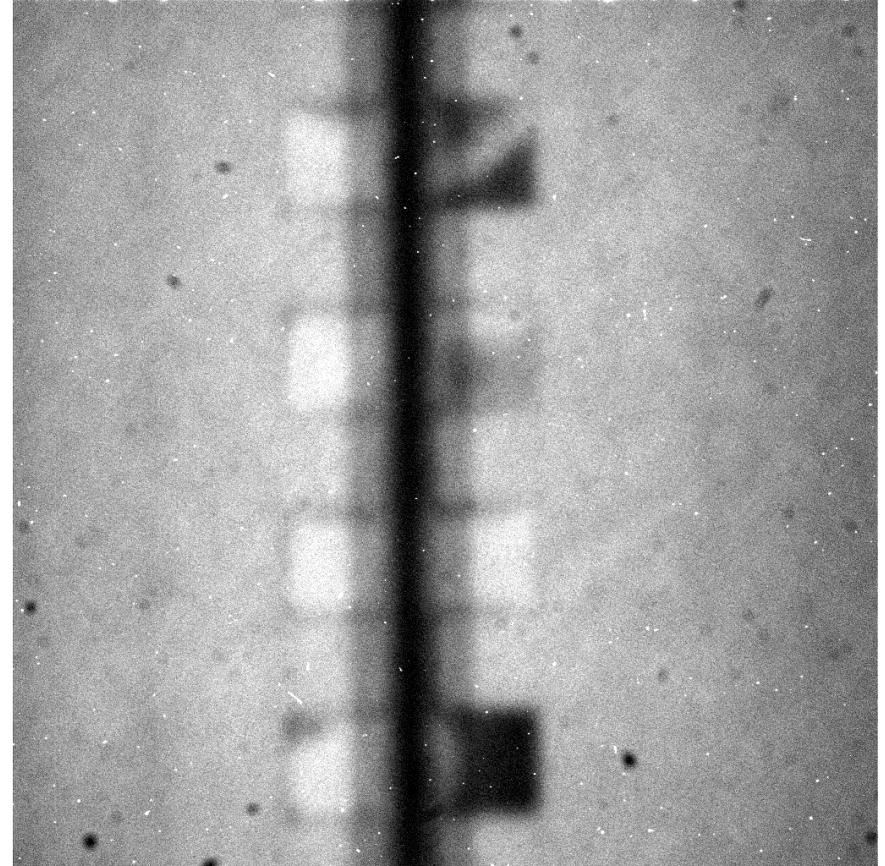
PEFC



コリメーターなし



コリメーターあり



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%

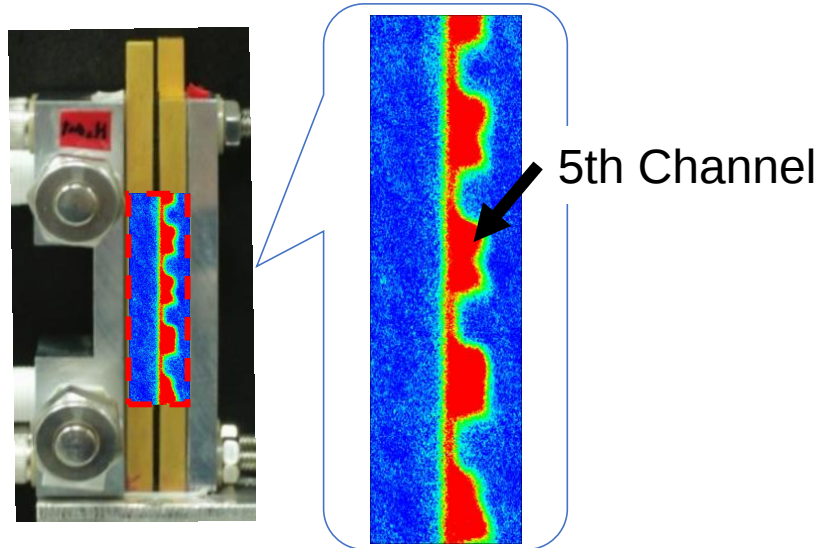
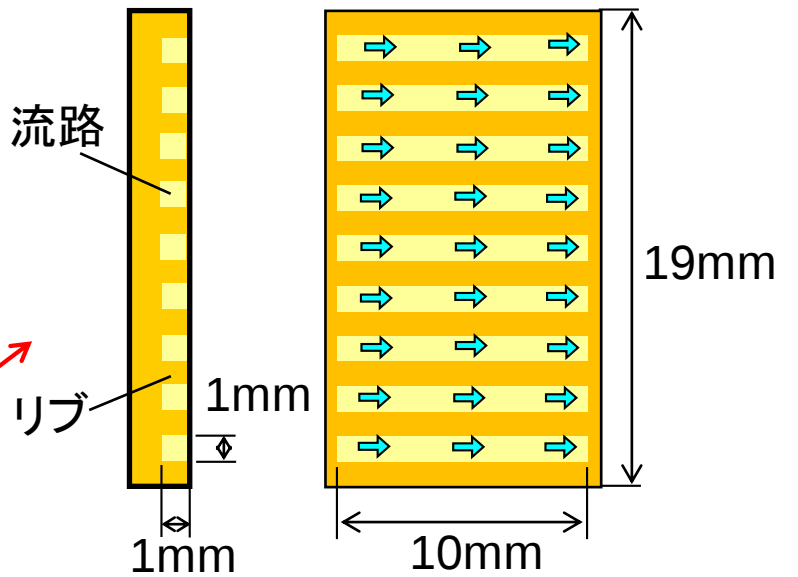
小型PEFC

Anode
(水素側)

Cathode
(空気側)

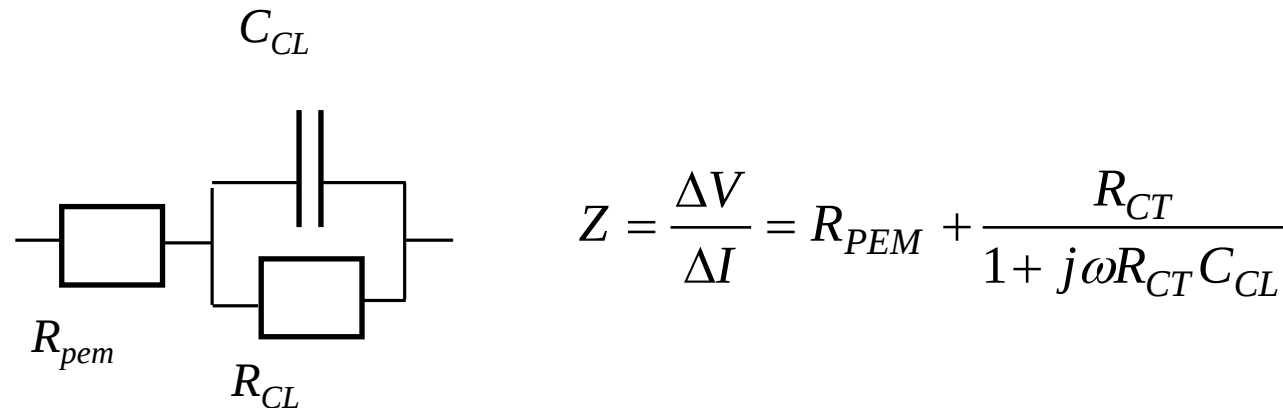
PEM+GDLs

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



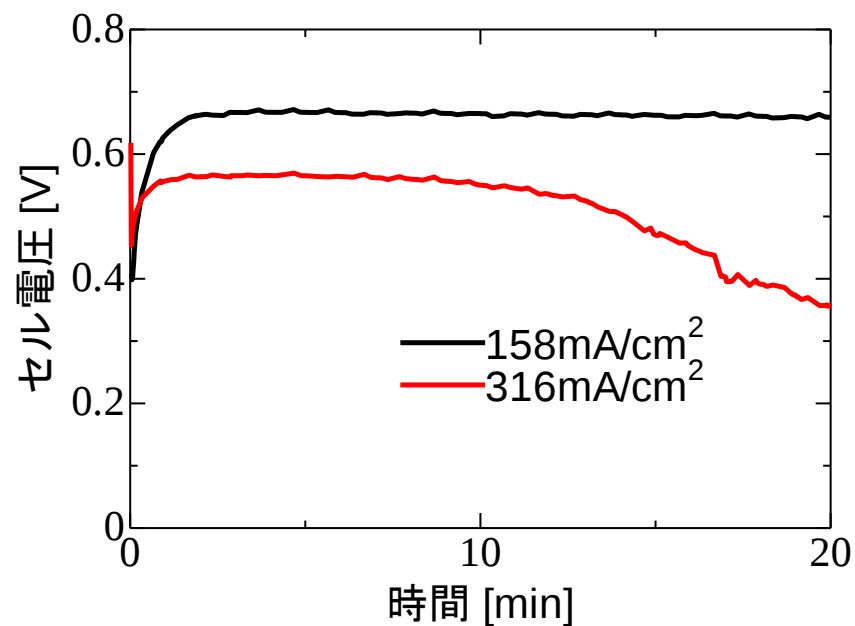
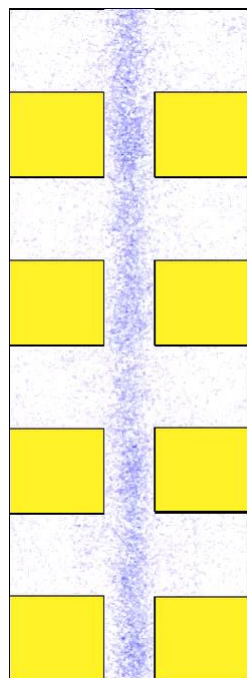
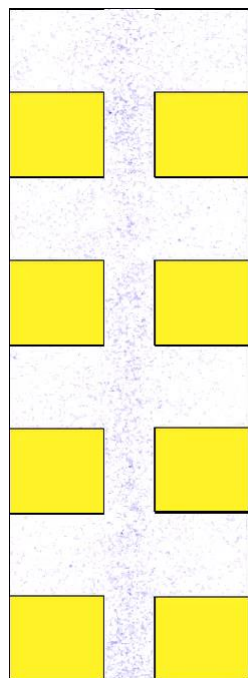
R_{pem} : 電極, セパレータ, 触媒, イオン交換膜の電気抵抗を合計したものであり, 膜抵抗には, **イオン交換膜の導電率が最も大きく影響する**.

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.

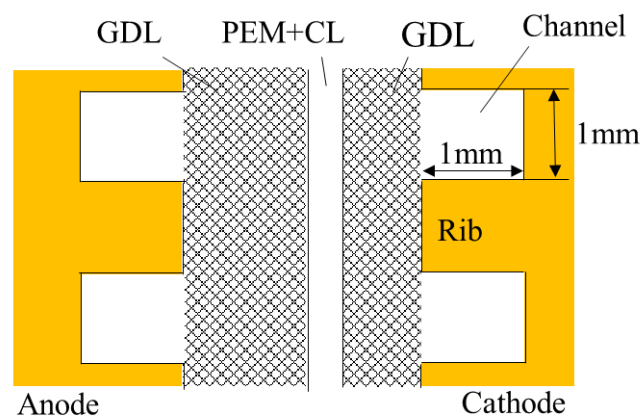
158 mA/cm²

316 mA/cm²



電流密度158 mA/cm² では安定して発電

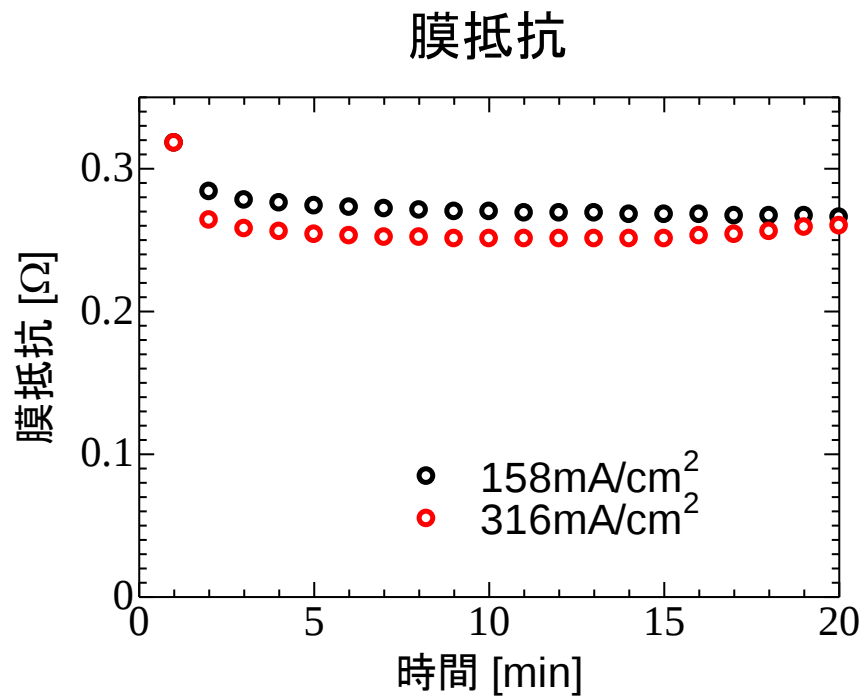
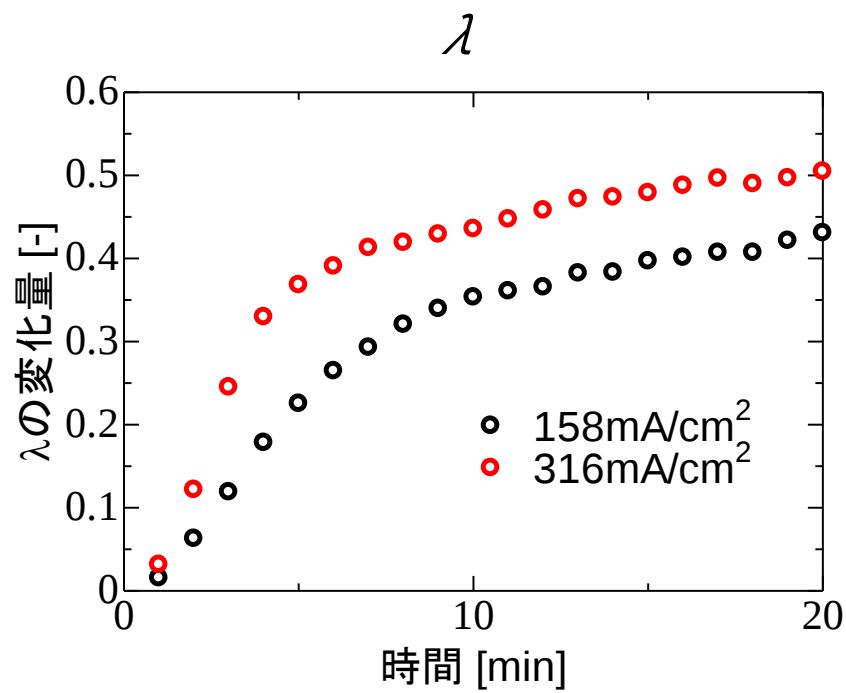
電流密度316 mA/cm² では時間経過とともに急激に電圧が降下



含水量 $\lambda = \frac{\text{PEM内部のH}_2\text{Oの質量} \div \text{H}_2\text{Oの分子量}}{\text{PEMの質量} \div \text{EW}}$

EW: スルホン酸基1mol当たりのnafionの質量

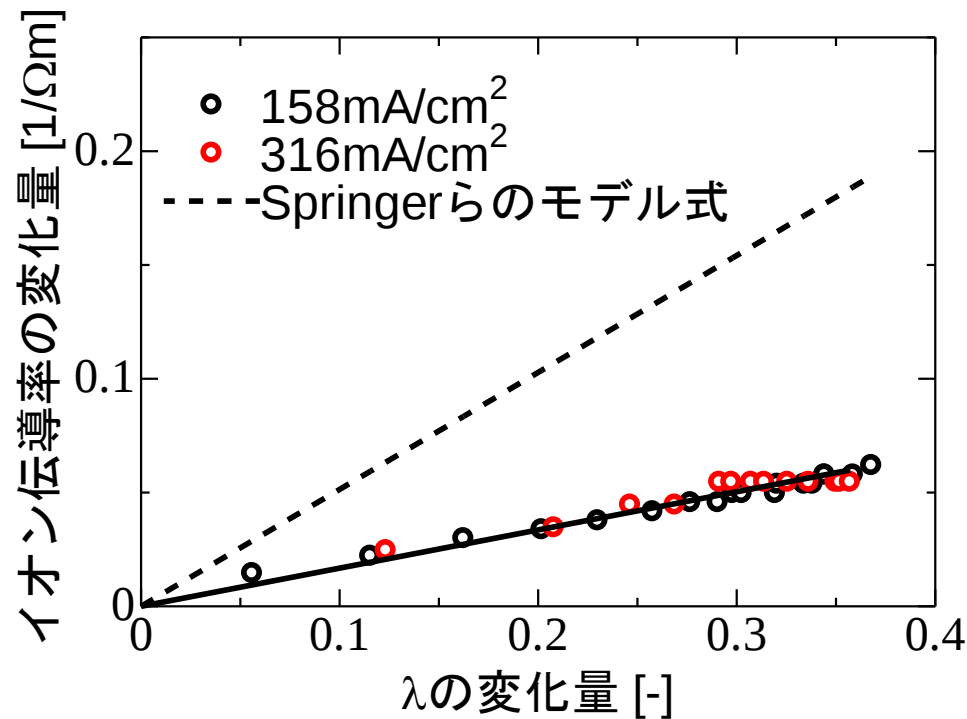
初期値からの変化量で評価



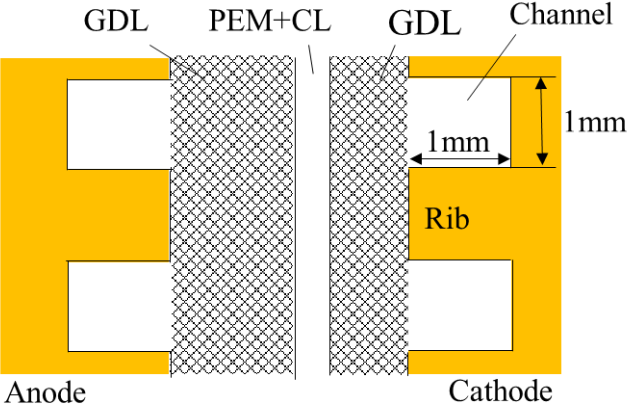
Springerらのモデル式 $\sigma(T_{cell}) = (a\lambda + b) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_{cell}} \right) \right]$

λ : 含水量 $a = 0.5139, b = -0.326$

インピーダンス計測の結果と比較



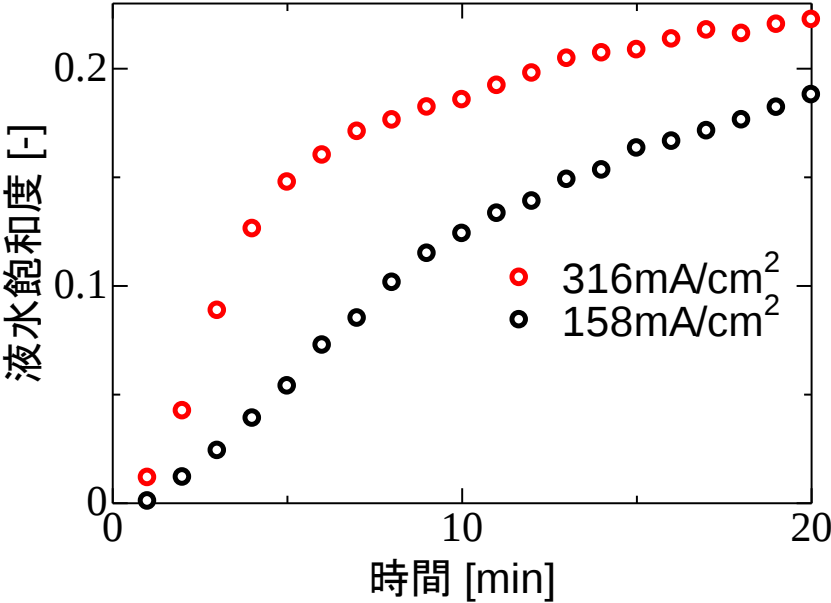
本実験 傾き $a = 0.166$ となった



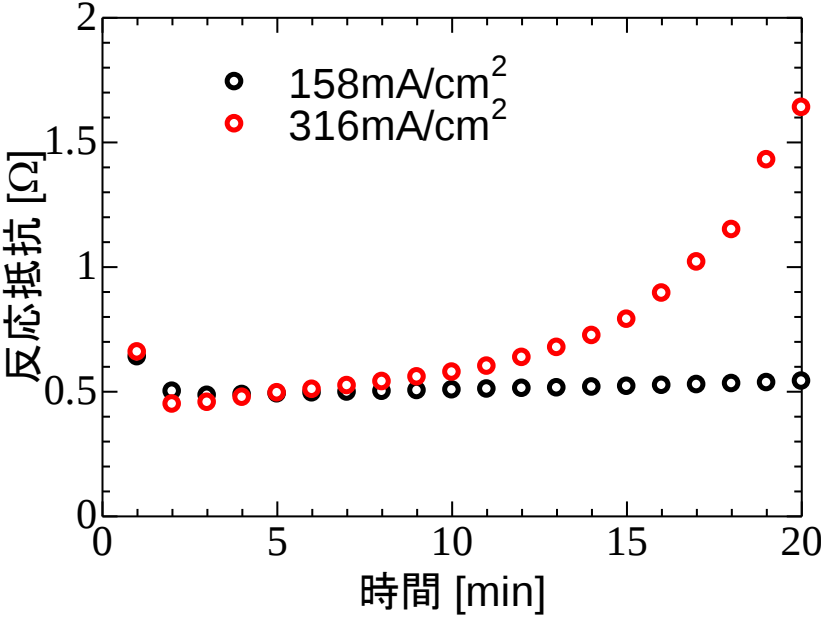
液水飽和度 = $\frac{\text{水厚み}}{\text{流路長さ} \times \text{空隙率}}$

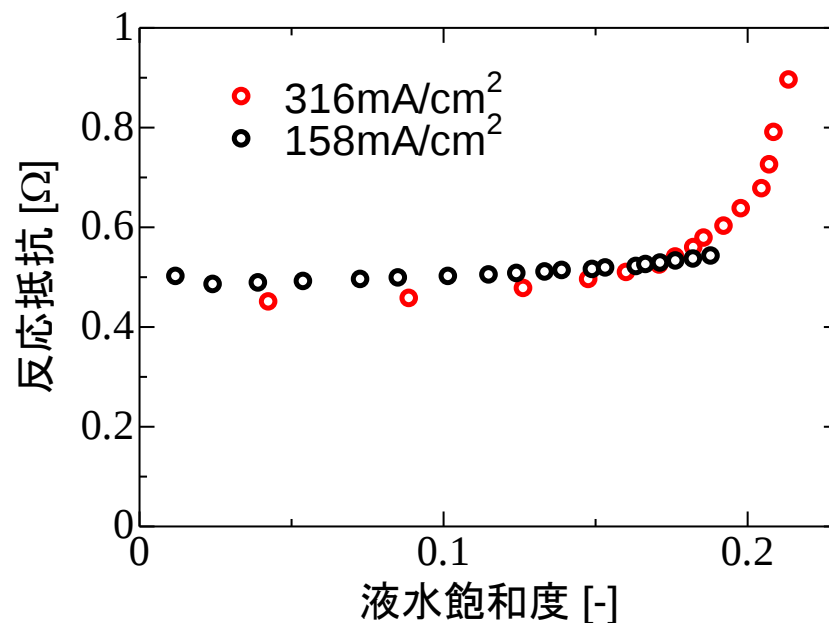
GDLの空隙率=0.78

GDL内液水飽和度



反応抵抗



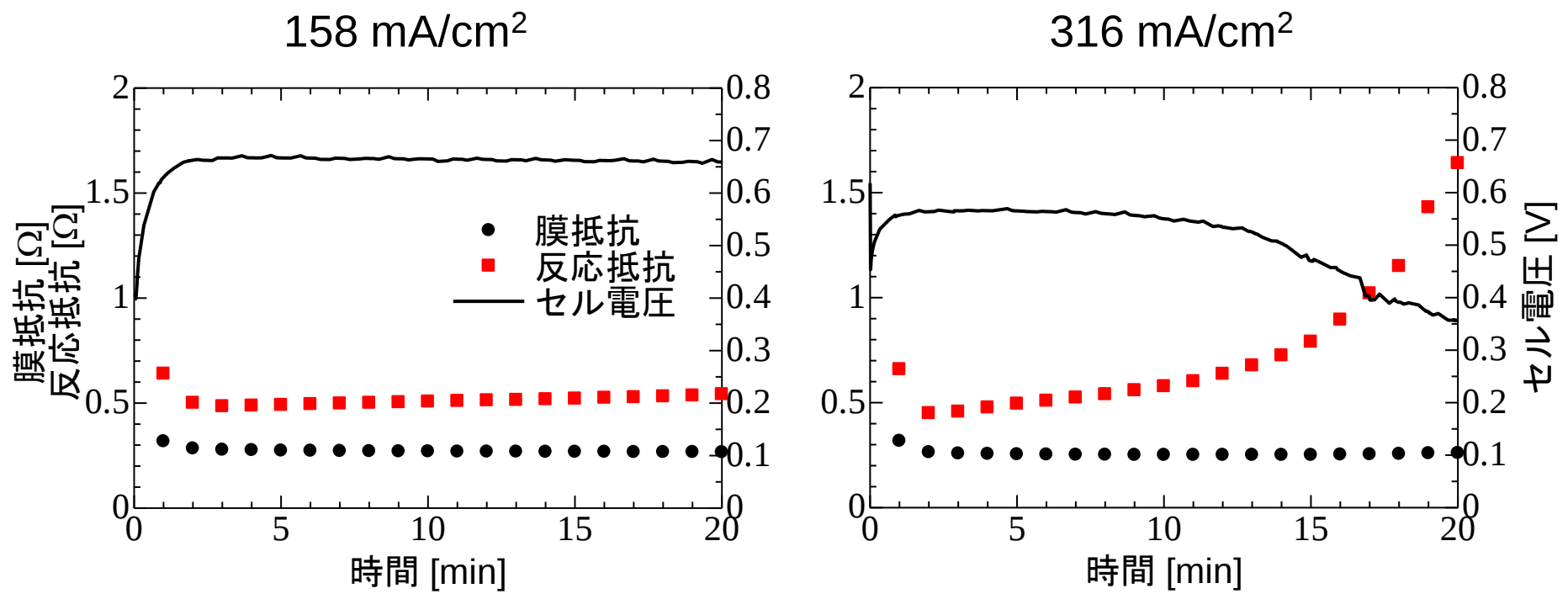


液水飽和度0.2以下

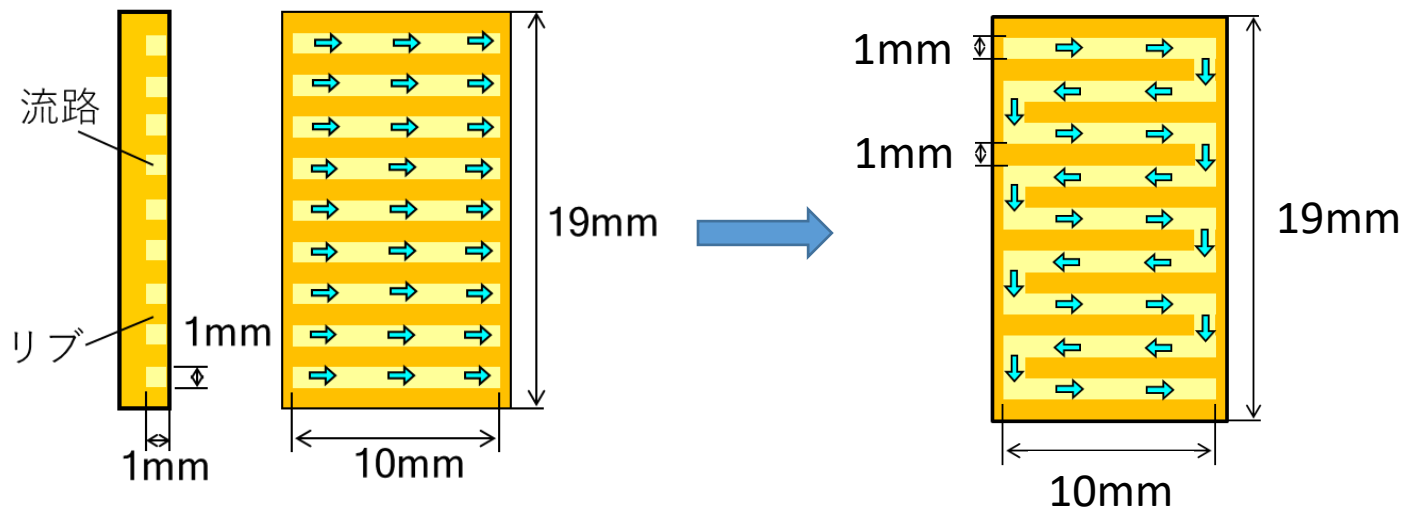
液水飽和度の上昇に比例し反応抵抗が増加

液水飽和度0.2以上

流路液滴の影響で反応抵抗が急激に上昇

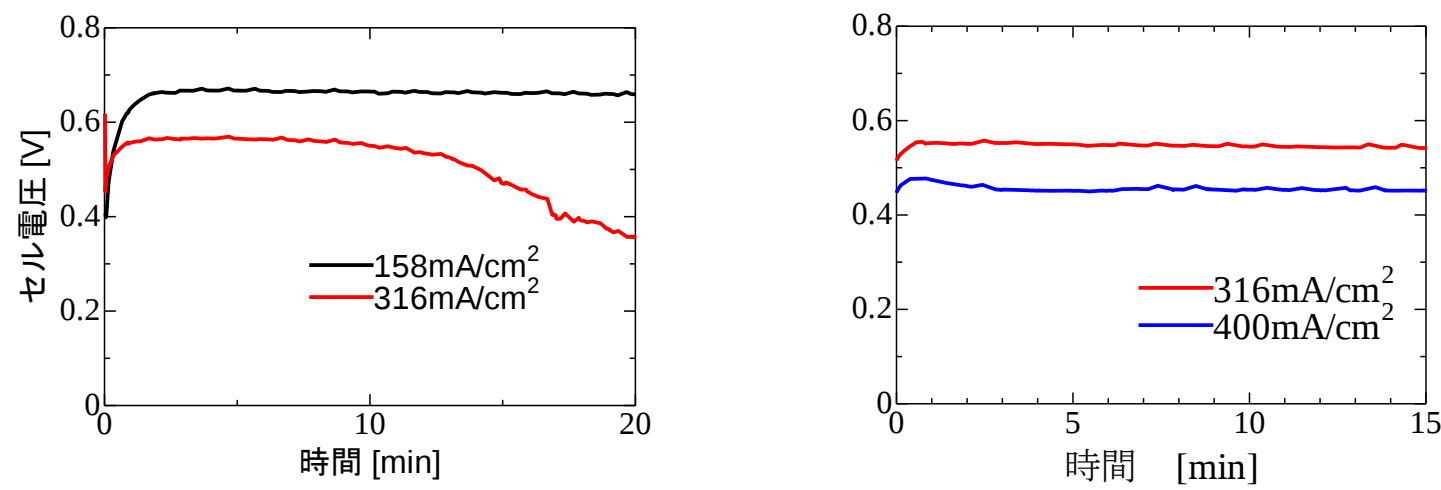


発電性能の低下は流路閉塞による影響が大きい



水素流量: 28 Ncc/min
空気流量: 66 Ncc/min,

水素流量: 84 Ncc/min
空気流量: 198 Ncc/min,



流路液滴の影響を除去し、膜内部の水輸送に注目

PEFC内水輸送現象が発電特性に与える影響の解明を目的とし、PEM含水量とイオン伝導率およびGDL液水飽和度と反応抵抗の同時計測を行い、以下の結論を得た。

- PEMの含水量が高くなるほど膜抵抗は減少した。
- λ が低い領域ではモデル式よりも λ に対するイオン伝導率の影響が小さくなった。
- GDL内部の液水飽和度の増加に伴い、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、GDLの液水の滞留や膜抵抗よりも流路の閉塞による影響が大きい。