

中性子ラジオグラフィによる燃料電池研究

村川 英樹

神戸大学大学院 工学研究科 機械工学専攻

自己紹介

出身地：神奈川県横浜市

2001年3月 東京工業大学 工学部 機械科学科卒



2006年3月 東京工業大学 大学院理工学研究科 原子核工学専攻 学位取得

2006年4月～2007年9月 学術振興会特別研究員(PD)
レンセラー工科大学(米国)客員研究員

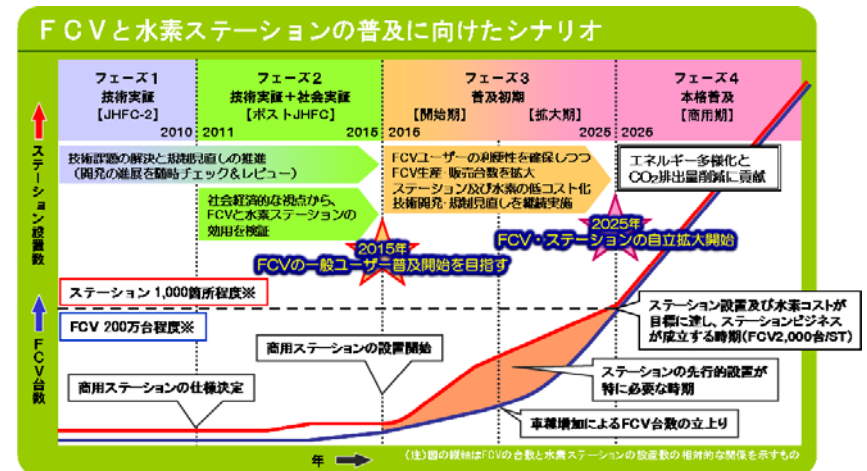
2007年10月～ 神戸大学大学院 工学研究科 助教

現在に至る

燃料電池の種類

種類	固体高分子型 (PEFC)	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
電解質膜	高分子膜	リン酸水溶液	熔融炭酸塩 Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	固体電解質 ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
作動温度	60～80℃	190～200℃	600～700℃	800～1000℃
燃料	水素 天然ガス(改質) メタノール(改質)	天然ガス(改質) メタノール(改質)	水素 天然ガス 石炭ガス化ガス	水素 天然ガス 石炭ガス化ガス
酸化剤	酸素 (空気)			
電化担体	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
発電効率 (HHV')	30～40%	40～45%	50～65%	55～70%
排熱利用	温水	温水, 蒸気	ガスタービン 蒸気タービン	ガスタービン 蒸気タービン
特徴	低温動作可能 高出力密度		内部改質が可能	内部改質が可能

燃料電池自動車の普及に向けて

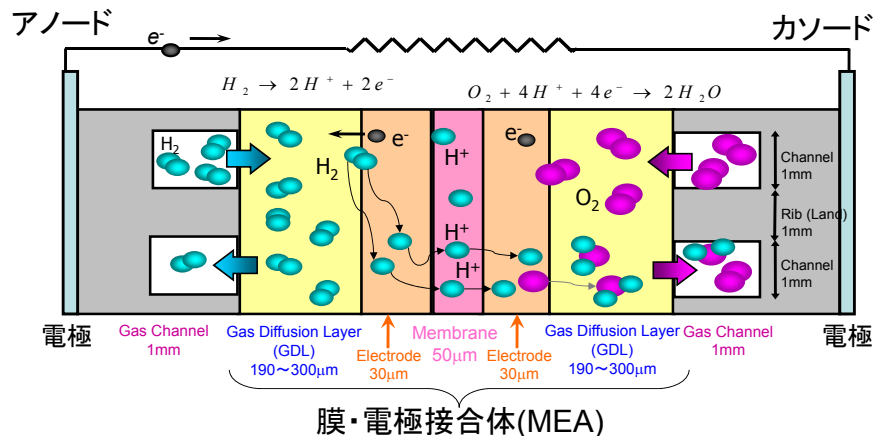


燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)HPより
<http://fccj.jp>

固体高分子型燃料電池

固体高分子型燃料電池: Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)

- ・ 100°C以下の比較的低温で動作可能
- ・ 高出力特性



膜・電極接合体(MEA)

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

PEFCの技術的課題

解決すべき技術課題:

1. 反応機構の解明・測定評価手法
 - ・ MEA内の観察
 - ・ 電解質膜の水輸送特性
 - ・ **セル運転状態における内部の水の状態計測技術**
2. 劣化機構解明と対策
 - ・ 運転条件下での白金溶解の詳細な機構解明
3. シミュレーション
 - ・ 電極反応の理論的取り扱い
 - ・ 燃料電池内部の現象再現

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

研究ターゲット

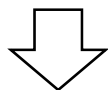
凝縮水の滞留:

- ・ カソード側に凝縮水が存在することによる、PEFCの性能低下の可能性
- ・ 抵抗分極の低減には、MEAへ適度な湿分の供給が必要

PEFCでは適切な水管理が重要

可視化用PEFC ... 材質の違いが発電性能に影響を及ぼす可能性

MRI ... 小型で特殊なセルが必要



金属中の水を計測可能な中性子ラジオグラフィを用いた発電時のPEFC内水分分布計測

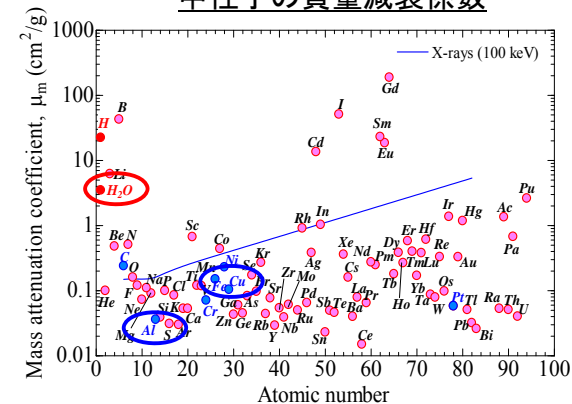
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

中性子ラジオグラフィによる可視化と計測

$$I = I_0 \exp(-\rho \mu_m t)$$

ρ : Density (g/m³)
 μ_m : Mass attenuation coefficient (cm²/g)

中性子の質量減衰係数



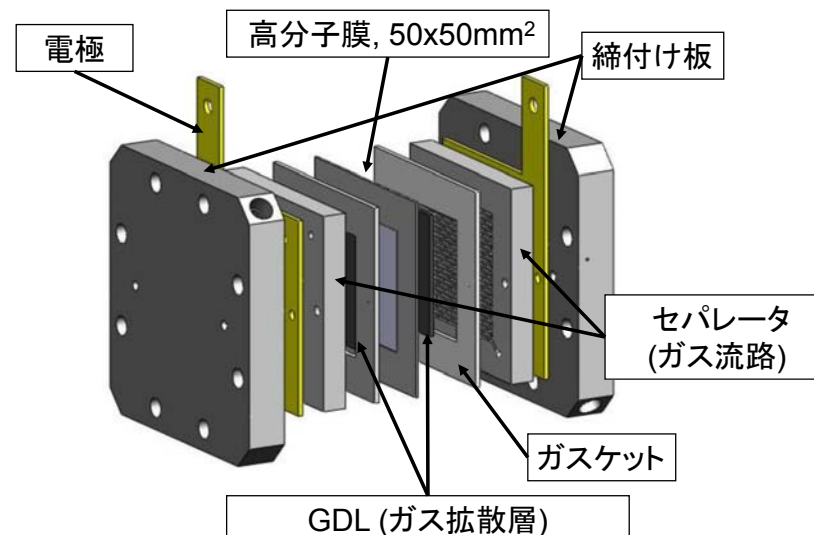
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

中性子ラジオグラフィの技術開発

可視化領域	10	20	30	50	70	100	200[μm]
開発技術	ピンホール 全断面積計測	マイクロCT	マイクロCT	ダイナミックCT	ダイナミックCT	ダイナミックCT	高画素数可視化
計測対象	MEA内水輸送 過渡変化を計測	MEA, GLD内 膜厚方向2次元, 3次元分布の計測	GLD内, 並列流路内 3次元分布の可視化	GLD内, 並列流路内 3次元分布の可視化	GLD内, 並列流路内 3次元分布の可視化	GLD内, 並列流路内 3次元分布の可視化	A4サイズ程度の 燃料電池の可視化
開発目標	空間分解能: 5 μm	空間分解能 30 μm以下	空間分解能 30 μm以下	1秒/1CTの実現 3次元連続計測	1秒/1CTの実現 3次元連続計測	1秒/1CTの実現 3次元連続計測	A4サイズ程度の計 測可能なシステム
成果	幅5μmのスリットに よる計測システム	CT計測: 画素寸法12μm	CT計測: 画素寸法12μm	1秒/1CT, 2.6秒毎 の連続CT	1秒/1CT, 2.6秒毎 の連続CT	1秒/1CT, 2.6秒毎 の連続CT	4kx4kピクセル のカメラシステム
発電特性, 圧力損失	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> 電池性能と水分布の相関評価 成果 ネットワークモデルによる 気流分布解析手法を構築 </div>						

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

日本自動車研究所(JARI)準拠 PEFC



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

ダイナミックCT計測システム

中性子源
日本原子力研究開発機構
研究用原子炉JRR-3

可視化用3セルスタック電池
JARI(日本自動車研究所)
標準スタックに準拠

高速度カメラ
センサタイプ: C-MOS
画素数: 1280 × 1024
輝度諧調: 8 bit

高速データ転送システム
データ転送速度
: 262 MB/ sec

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

ダイナミックCT計測システム

中性子源
日本原子力研究開発機構
研究用原子炉JRR-3

可視化用3セルスタック電池
JARI(日本自動車研究所)
標準スタックに準拠

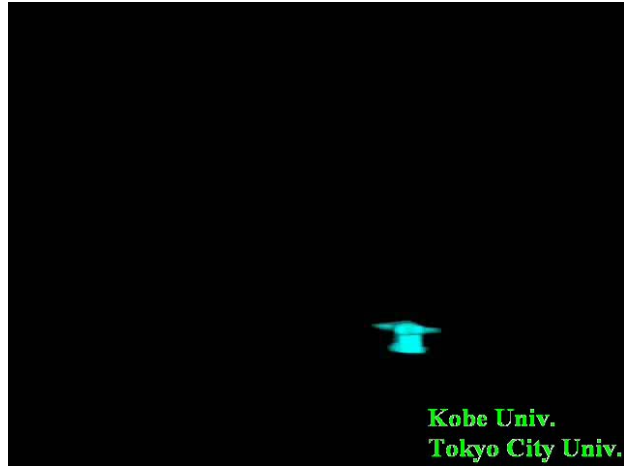
高速度カメラ
センサタイプ: C-MOS
画素数: 1280 × 1024
輝度諧調: 8 bit

高速データ転送システム
データ転送速度
: 262 MB/ sec

・1秒間に1回のCT計測を実現
 ・2.6秒毎に1時間以上の連続計測が可能
 (1秒/CT, 100fpsの場合)

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

ダイナミックCT計測例



セルスタックに下から水を注入して、連続CT計測
(三次元ボリュームレンダリング結果)

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

発電状態における燃料電池のダイナミックCT

発電条件

- ・可視化用3セルスタック
- ・水素流量 : 209cc/min
- ・流路形状: 単一蛇行流路
- ・空気流量 : 622 cc/min
- ・電池温度 : 常温

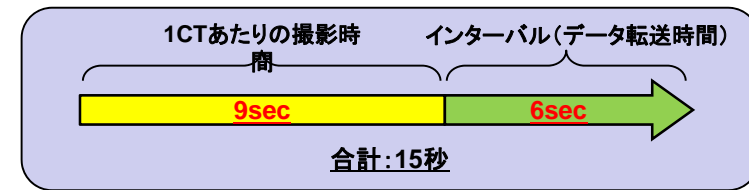
CT撮影条件

・1CTあたりの撮影時間 : 9sec

・フレームレート: 50fps

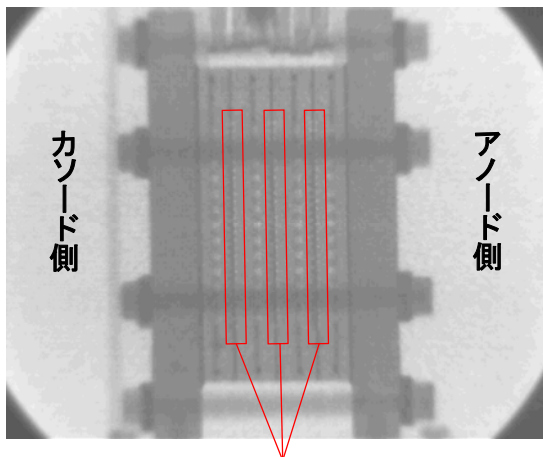
・画素寸法: 107 μ m

※15秒間隔で連続CT撮影



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

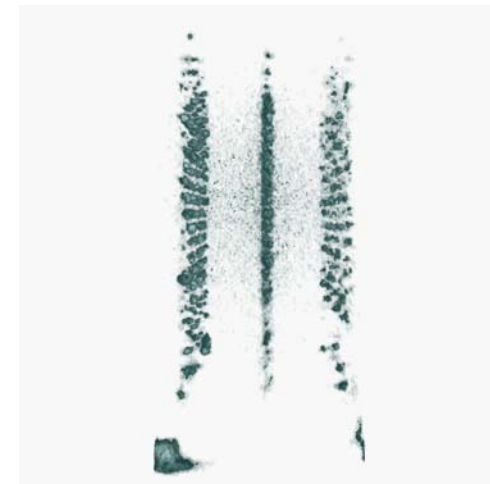
撮影画像(発電後)



MEA, ガス流路

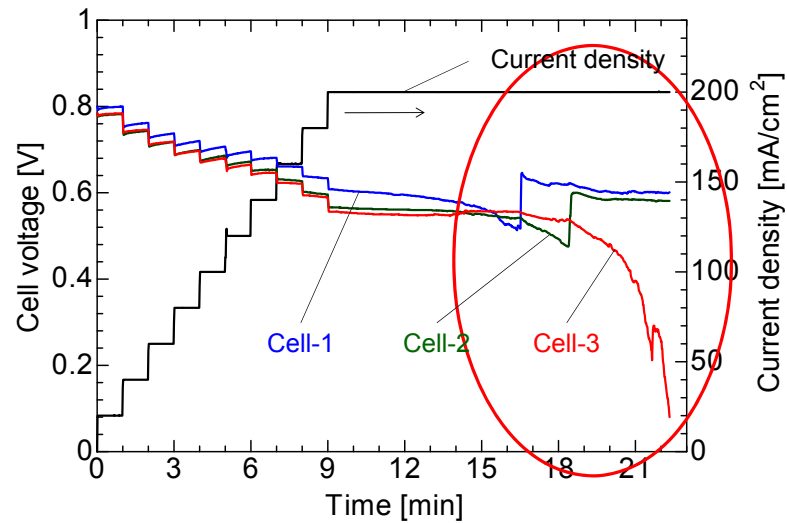
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

CT再構成結果



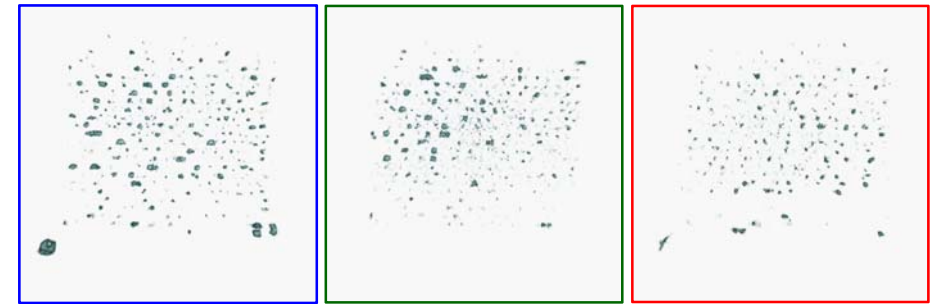
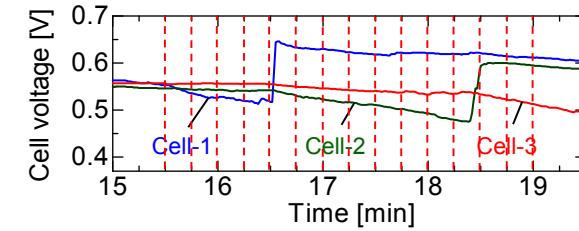
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

セル電圧変化



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

CT再構成結果



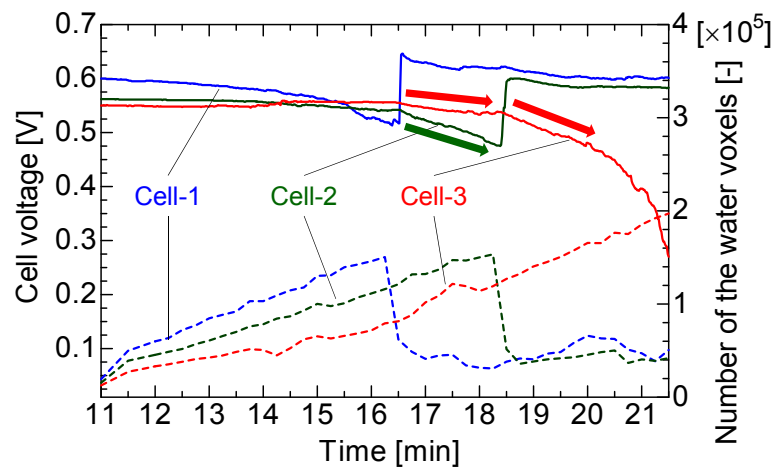
Cell-1

Cell-2

Cell-3

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

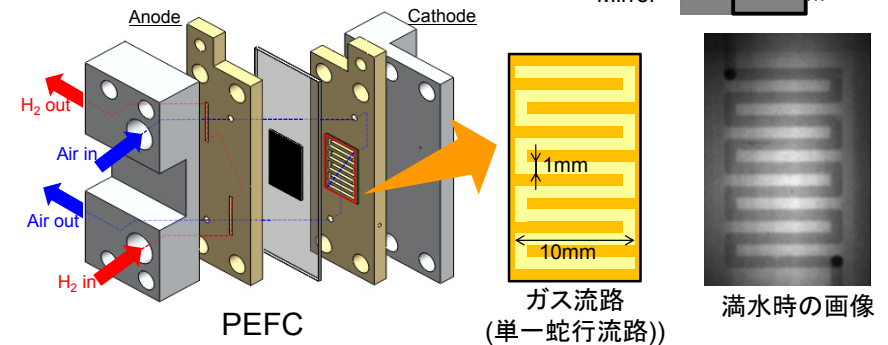
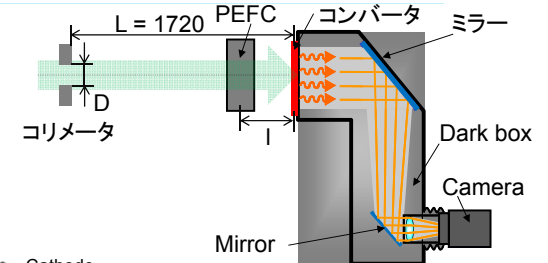
セル電圧と水分量の変化



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

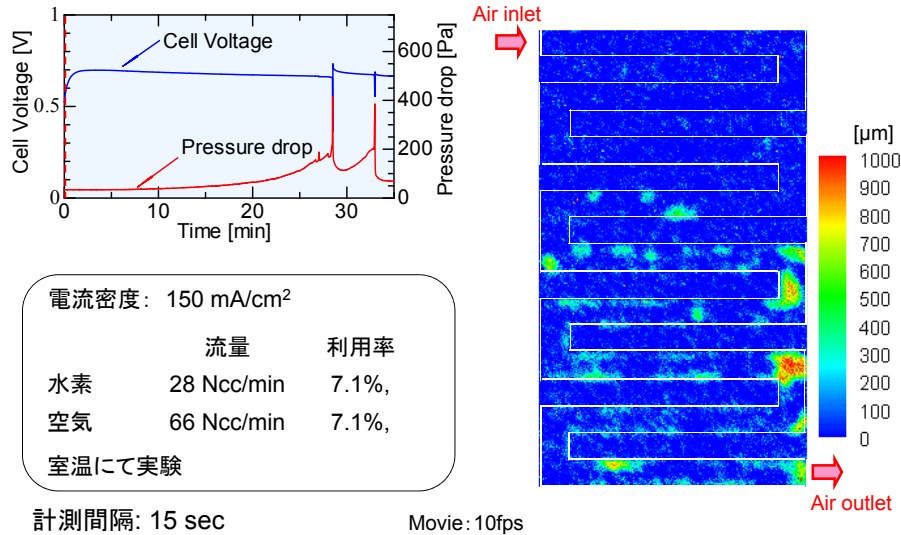
面内方向二次元水分布計測

中性子源: B4-port in KUR
露光時間: 14.6 sec
計測間隔: 15 sec
ピクセルサイズ: 25.6 [μ m]
L/D = 172



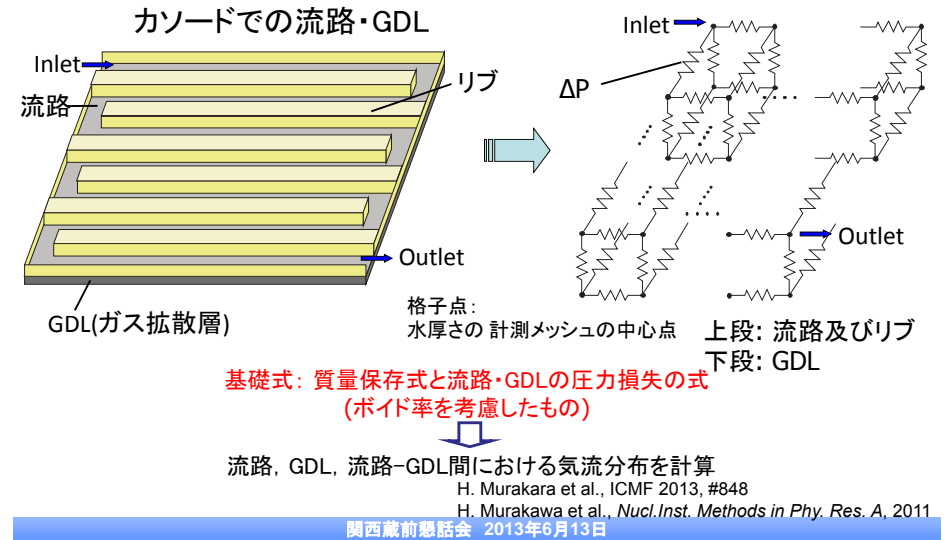
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

発電時の水分布とセル電圧



流路-GDL間のネットワーク解析

滞留水による電池性能への影響を評価



局所圧力損失のモデル化

流路:

$$\Delta P = \lambda \frac{L \rho u^2}{D} + \xi \frac{\rho u^2}{2} + \zeta \frac{\rho u^2}{2}$$

- 第1項: 流路内圧力損失 (水が存在しない条件)
- 第2項: ベンド部の圧力損失¹
- 第3項: 水によって生じる圧力損失

¹S.Maharudrayya, et al., Journal of Power Sources, 138 (2004)

- λ: 管摩擦係数
- L: ノード間長さ
- ξ: ベンド部の損失係数
- ζ: 水による損失係数
- ρ: 密度
- u: 気流速度
- D: 水力等価直径

ζ: 数値流体解析によって導出

GDL: ダルシー則

$$J_g = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla P$$

$$\kappa = \frac{((1-s)d_{por})^2 ((1-s)\epsilon)^3}{36\kappa_k (1-(1-s)\epsilon)^2}$$

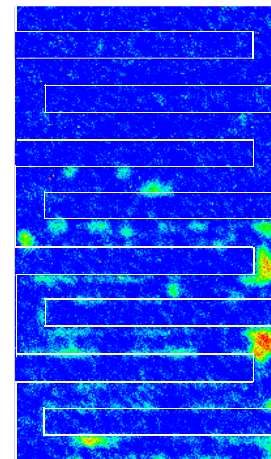
- s: 水の飽和度 (= 1-α)
- J_g: ガスの見かけ速度
- κ: 透過率
- μ: 粘度
- d_{por}: 平均気孔径
- κ_k: Kozeny定数
- ε: 空孔率

GDLの物性値

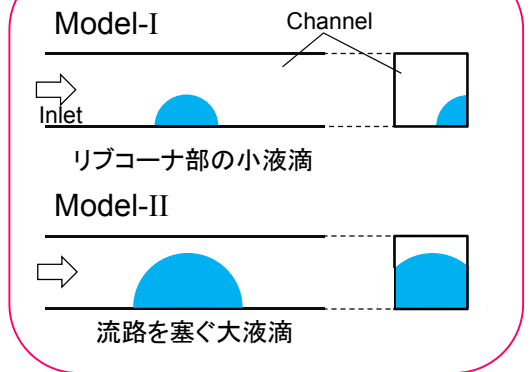
ε	0.78
GDLの厚み	190 [μm]
κ _k	5
d _{por}	12.9 [μm]
κ	9 × 10 ⁻¹² [m ²]

流路における液滴形状のモデル化

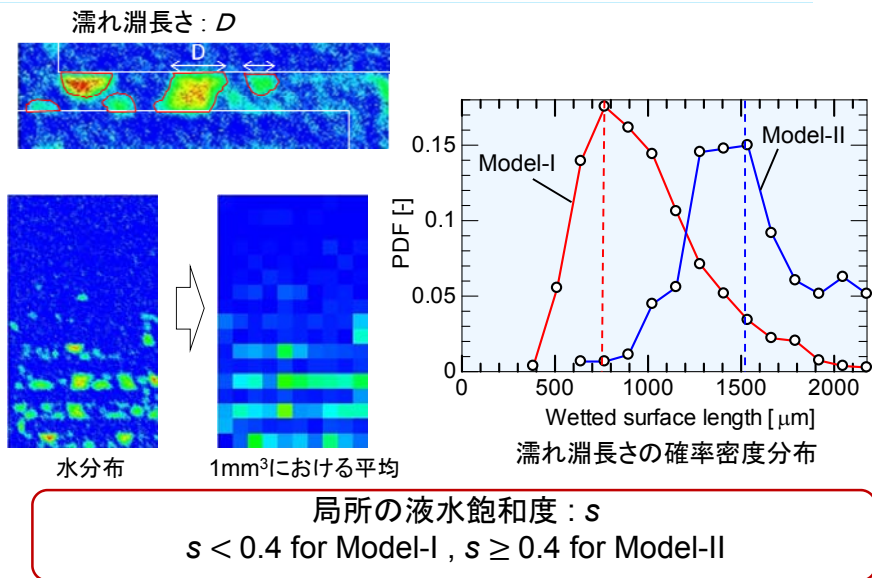
- 小さな液滴がリブコーナ部に存在
- 小さな液滴が合体し流路を塞ぐ大液滴に成長



液滴形状のモデル

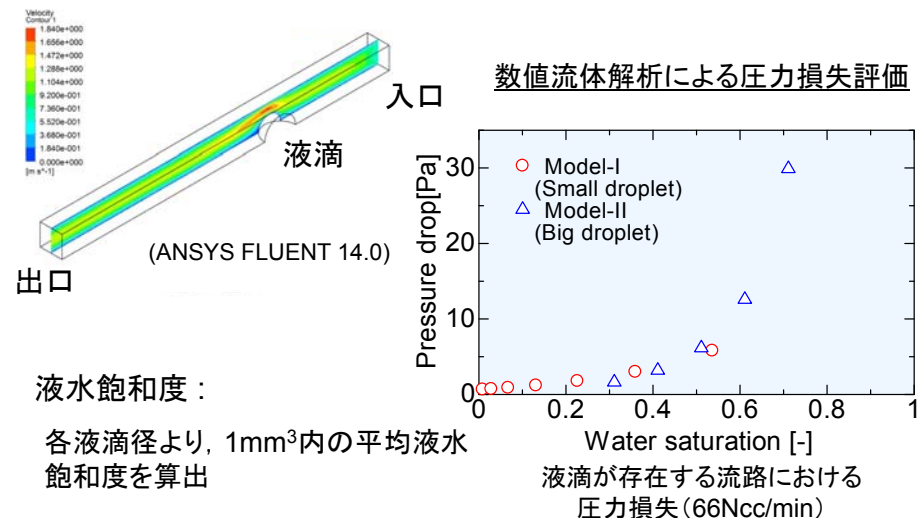


液飽和度によるモデルの分類



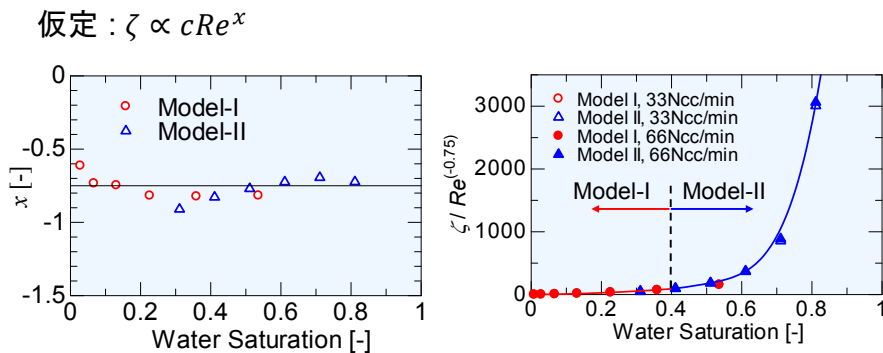
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

水によって生じる局所圧力損失



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

水によって生じる局所圧力損失係数



ζ に関する整理式:

$$\zeta = (4.52 \times 10^2 s^2 + 4.68 \times 10s) \times Re^{-0.75} \quad (0 \leq s < 0.4)$$

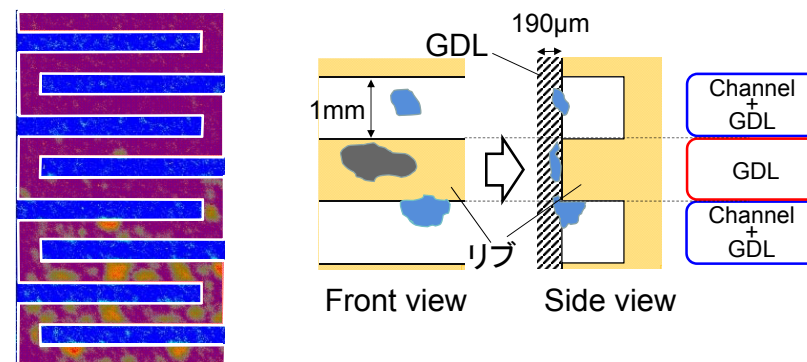
$$\zeta = (1.75 \times 10^5 s^4 - 3.27 \times 10^5 s^3 + 2.30 \times 10^5 s^2 - 7.16 \times 10^4 s + 8.32 \times 10^3) \times Re^{-0.75} \quad (0.4 \leq s < 1)$$

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

GDLにおける水の滞留のモデル化

GDLの物性値: 空孔率: 0.78, 厚さ: 190 μm

⇒ GDLに滞留可能な最大水厚みは約150 μm

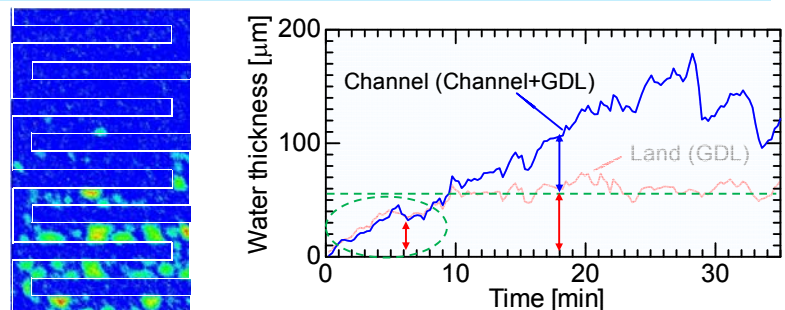


リブ: GDL内で水は均一に分布

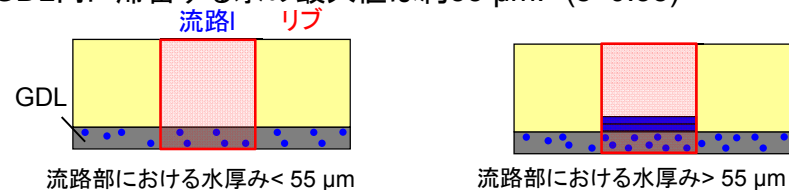
Channel: 流路とGDL内の水の割合は?

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

GDL内の水の変化

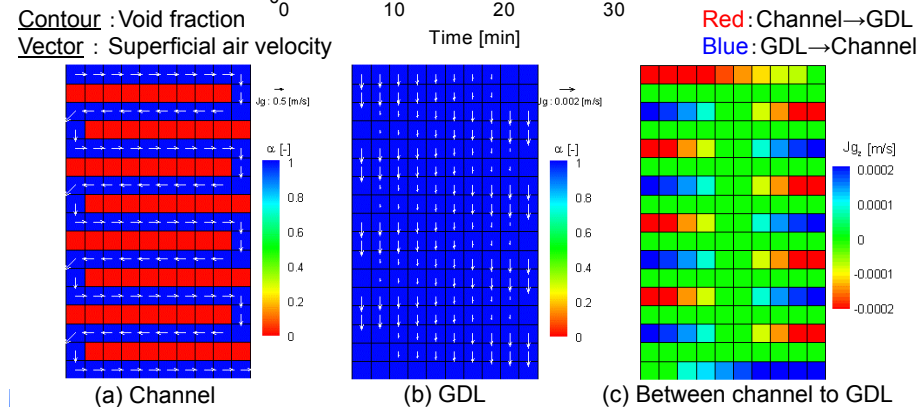
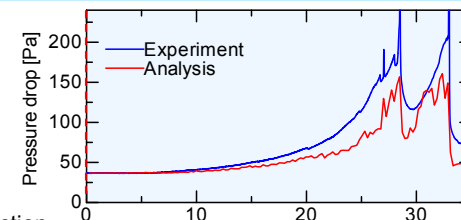


水の滞留は主にGDL内で始まる
GDL内に滞留する水の最大値は約55 μm . ($s=0.35$)

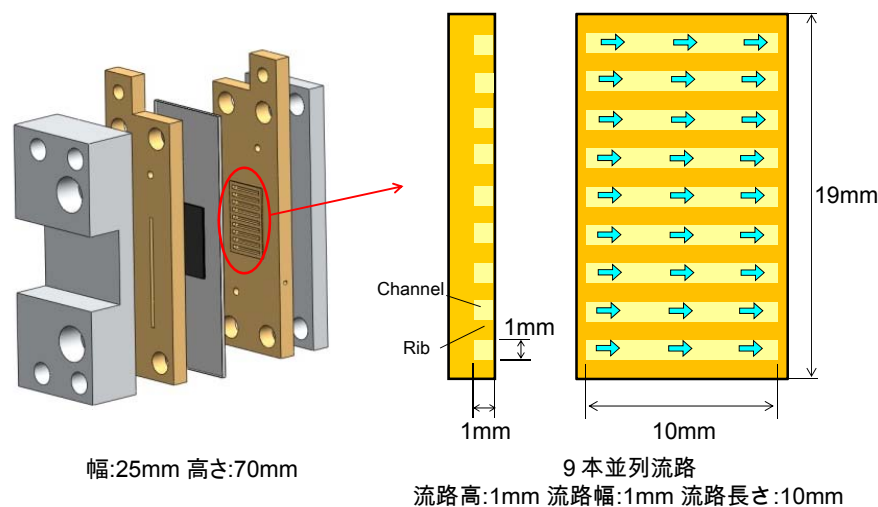


関西蔵前懇話会 2013年6月13日

ネットワークモデルによる解析結果



膜厚方向水分布計測

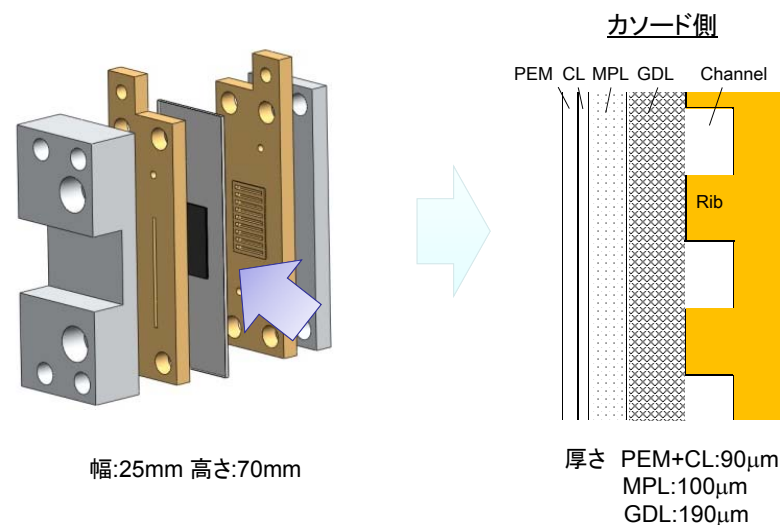


幅:25mm 高さ:70mm

9本並列流路
流路高:1mm 流路幅:1mm 流路長さ:10mm

関西蔵前懇話会 2013年6月13日

膜厚方向水分布計測



幅:25mm 高さ:70mm

厚さ PEM+CL:90 μm
MPL:100 μm
GDL:190 μm

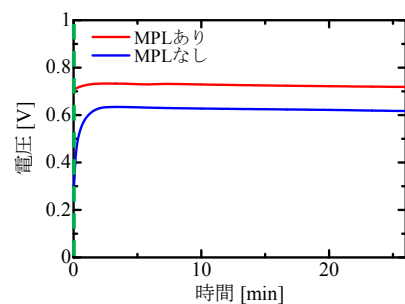
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

膜厚方向水挙動

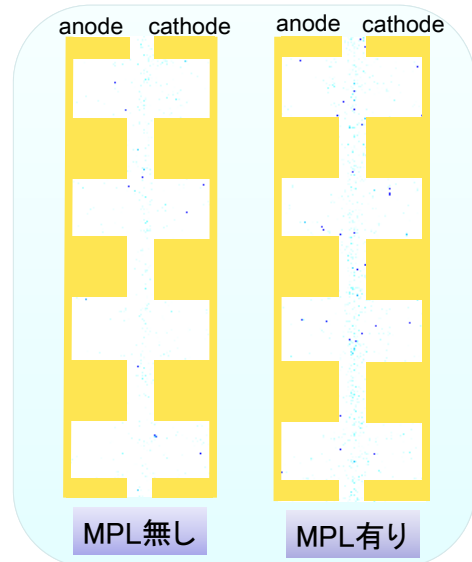
発電条件

電池温度: 30~35°C

電流密度: 158mA/cm²

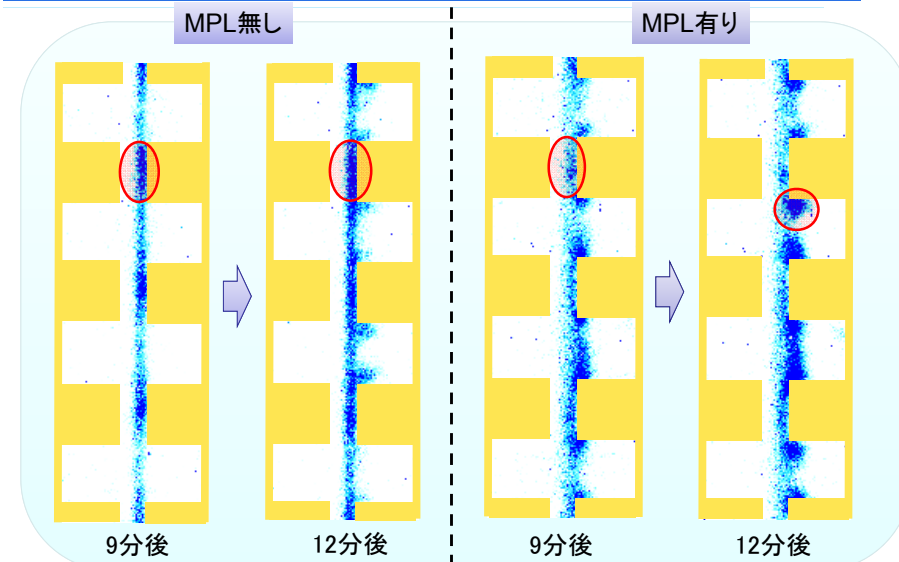


発電開始から発電停止までの27分間の面方向における水の積分量を示す



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

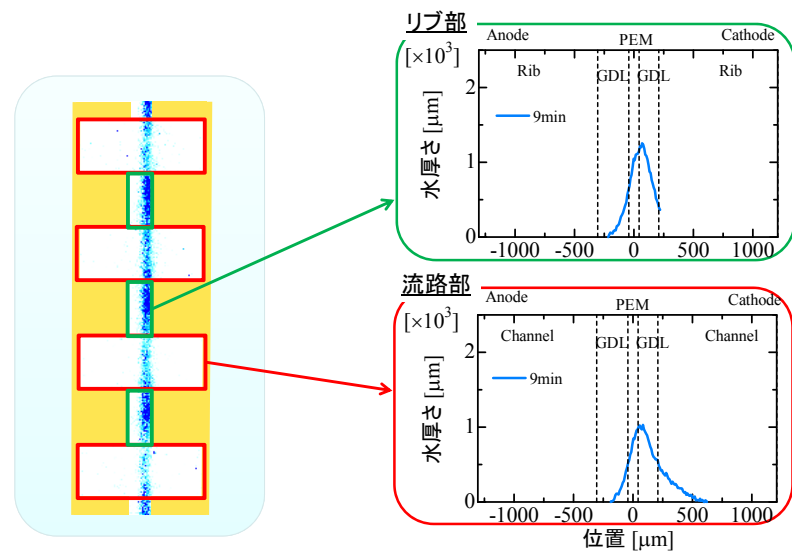
膜厚方向水挙動



第50回日本伝熱シンポジウム 2013, #A121

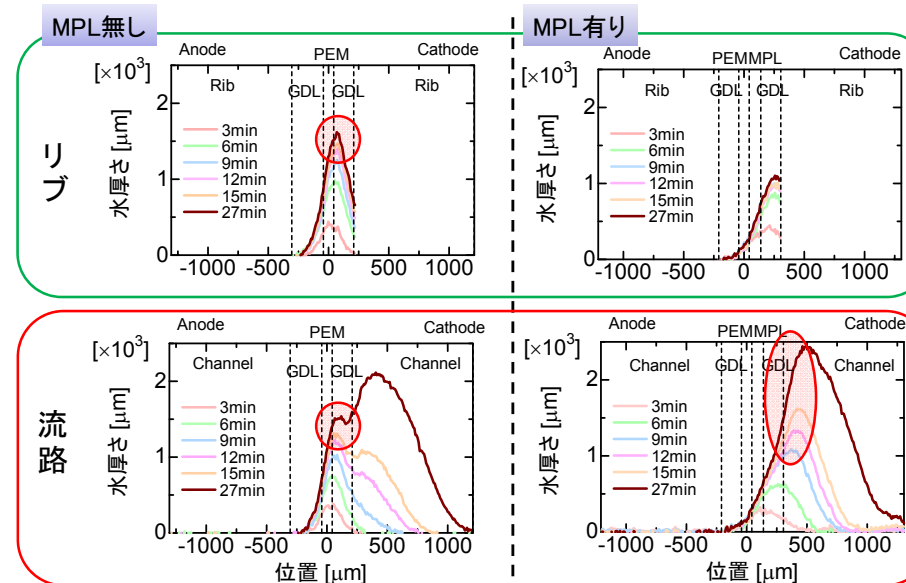
関西蔵前懇話会 2013年6月13日

膜厚方向水分布の時間変化



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

膜厚方向水分布の時間変化



関西蔵前懇話会 2013年6月13日

まとめ

中性子ラジオグラフィを用いた燃料電池研究について紹介した.

- ・燃料電池研究のため, 中性子ラジオグラフィ技術開発(ダイナミックCT計測, 高空間分解能化)に取り組んできた.
- ・電池内の水挙動と電池性能との関係について研究している.
- ・膜厚方向の水輸送現象の解明は, コスト低減(高電流密度運転)のためには不可欠な研究課題である.