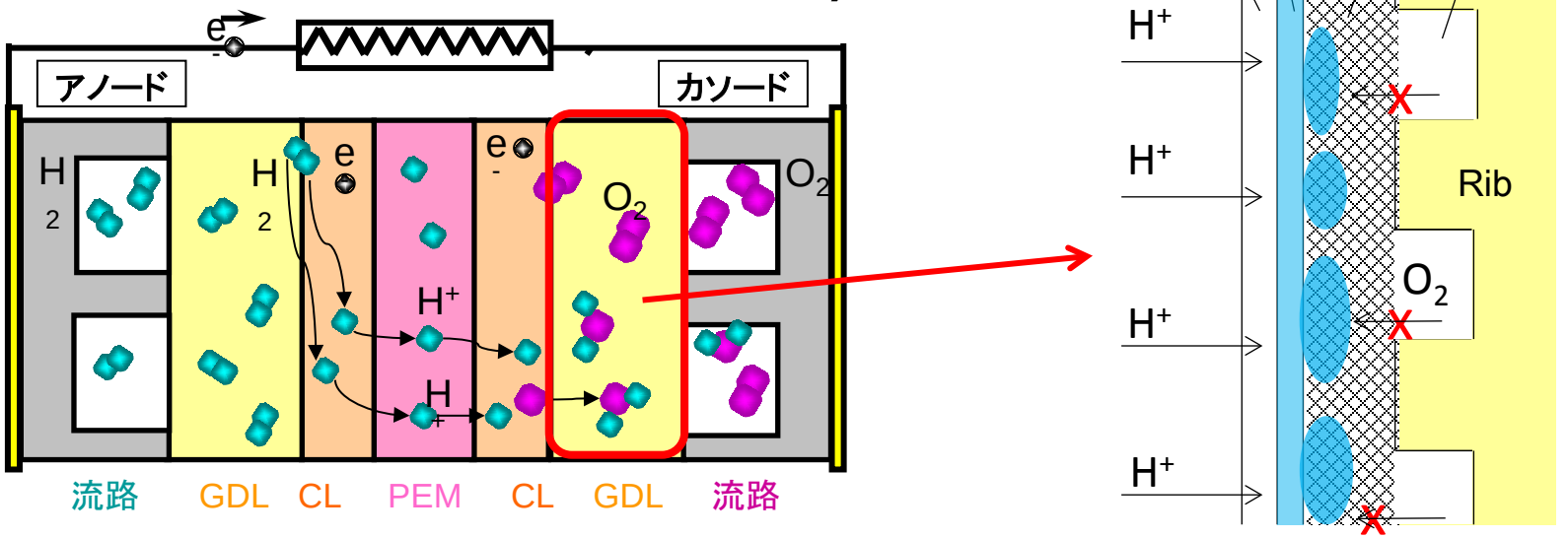
平成26年度中性子イメージング専門研究会

PEFCにおける膜厚方向水輸送現象の解明

○ 澤田将貴(神大院)　北村信樹(神大院)
村川英樹(神大院)　杉本勝美(神大院)
浅野　等(神大院)　竹中信幸(神大院)
齋藤泰司(京大炉)

研究背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)



生成水がGDL内に滞留すると，ガス供給を妨げるフラッディング現象が起こり，発電性能が低下する．

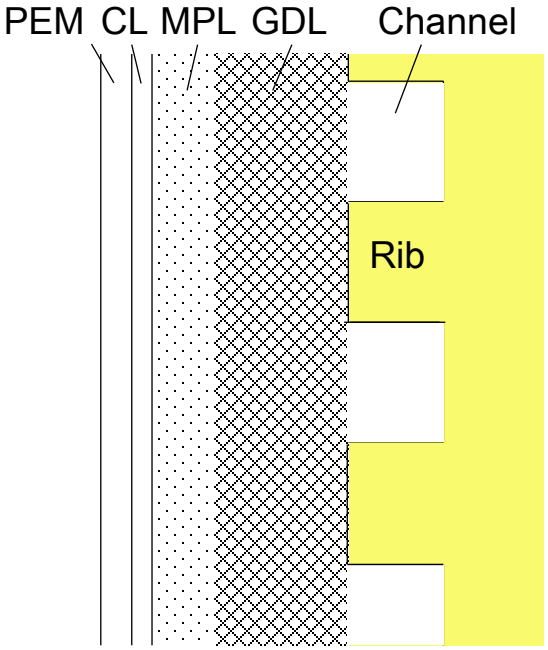
⇩

GDL内の水輸送現象の解明が重要．

研究目的

発電性能の低下を抑止するために，マイクロポーラス層(MPL)の活用が多くなされており，MPLが電池内水分布に与える影響の解明が重要である.

本研究グループでは，
膜厚方向の水分布を計測することで，GDL内における水の生成及び滞留状況や水の排出機構を明らかにするため，



・常温無加湿条件における実験
→ 起動時における発電を想定し，低温条件での水輸送現象の解明を行った.

→ 数値解析を行い，得られた可視化結果と比較した.

中性子ラジオグラフィを用いて発電中のPEFC内膜圧方向水分布の可視化計測および定量評価を行った.

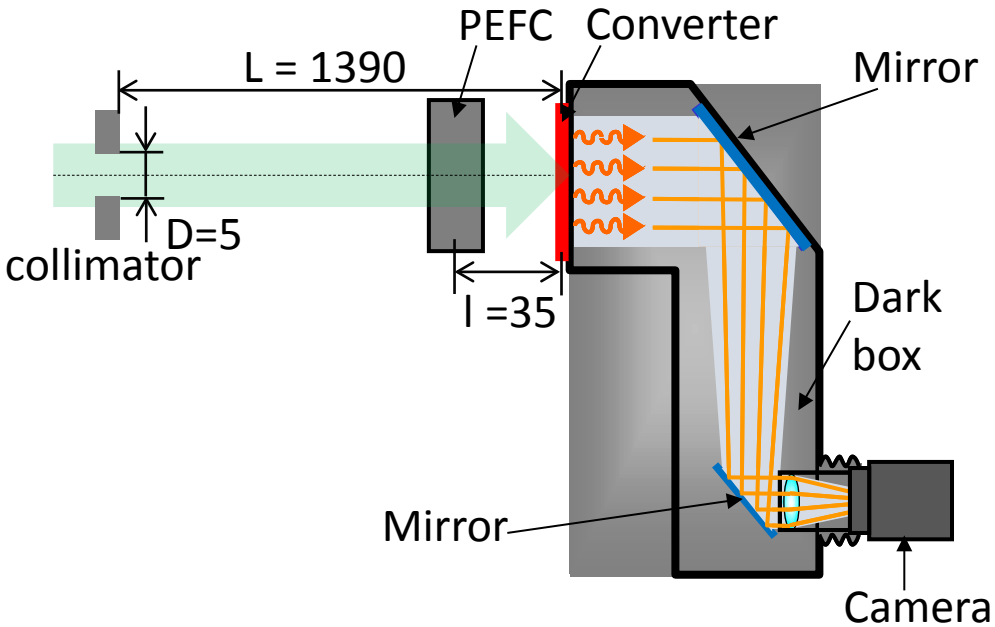
中性子ラジオグラフィシステム

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9μm

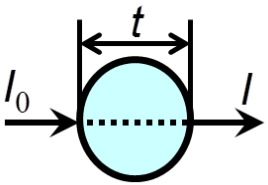


水の厚さ

$$t_W(x,y,t)=\frac{1}{\rho_W \mu_{mW}}\ln\left\{\frac{S_0(x,y)-O_0(x,y)}{S(x,y,t)-O(x,y,t)}\right\}$$

S : 輝度　O : オフセット

中性子線の減衰特性

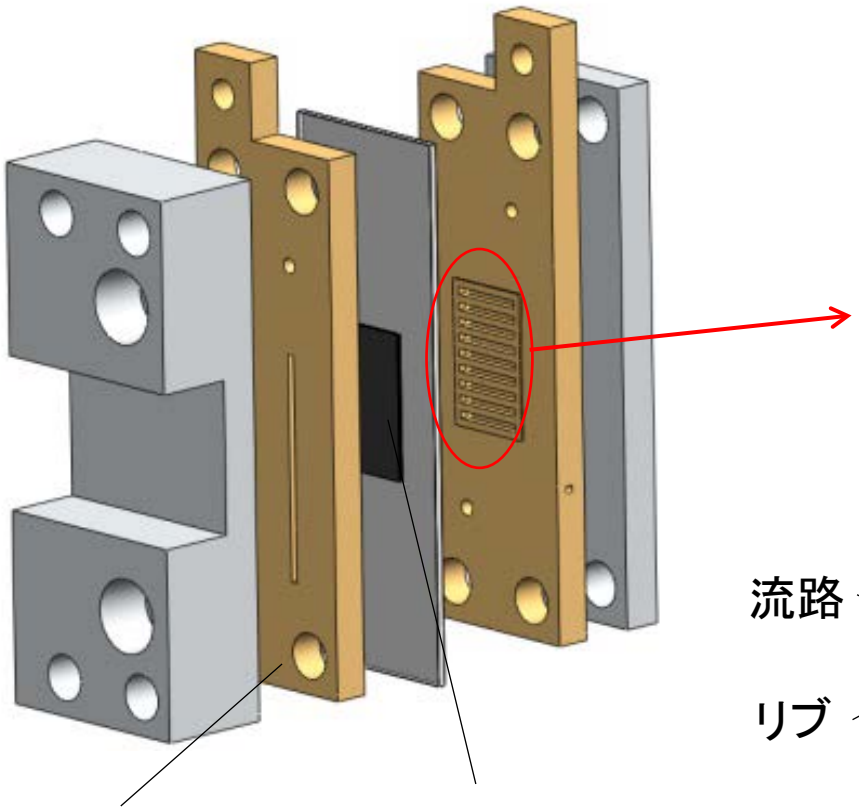


$$I = I_0 \exp(-\rho\mu_m t)$$

ρ :密度(g/cm^3)

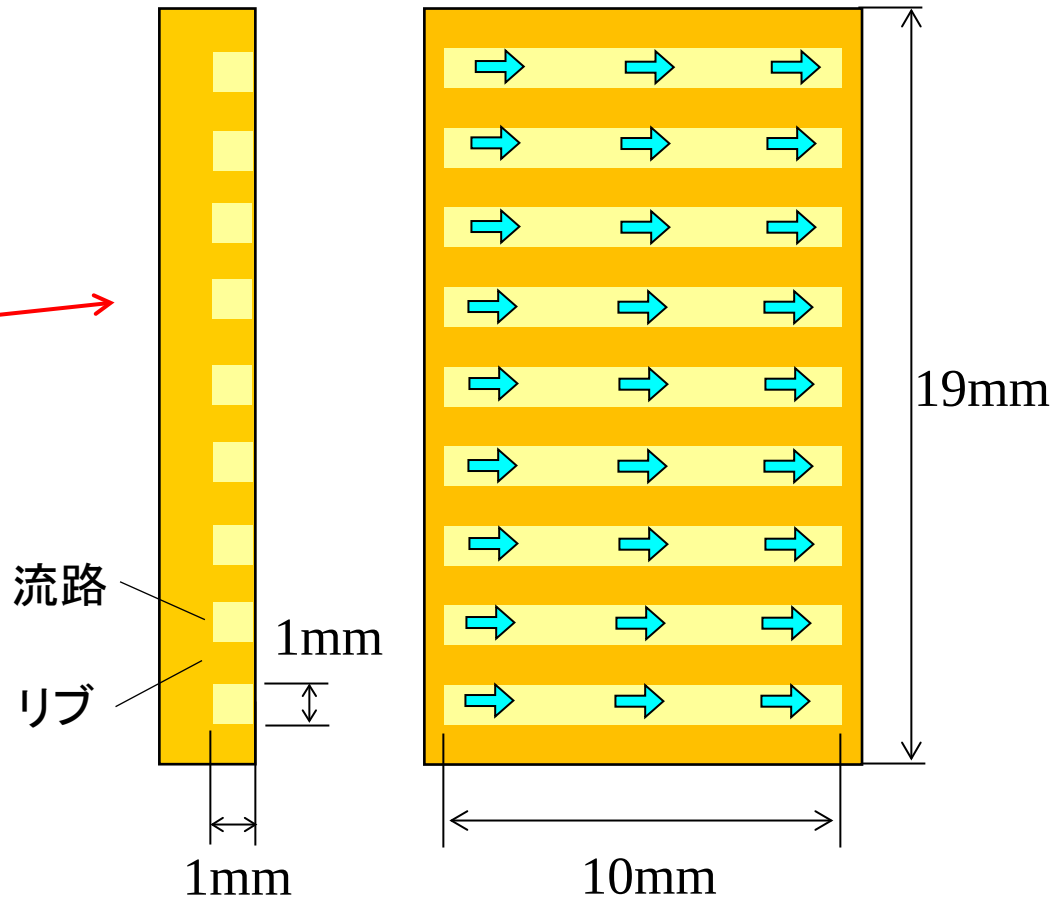
μ_m:質量減衰係数(cm^2/g)

可視化用小型燃料電池



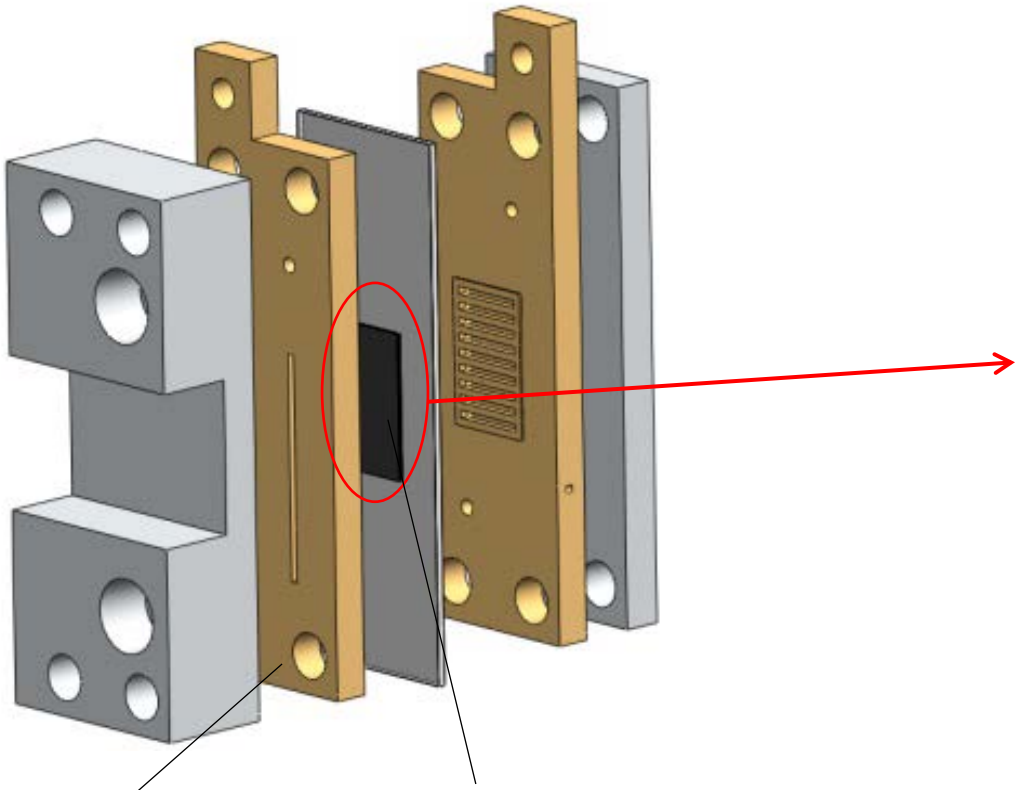
幅:25mm 高さ:70mm

電池の構成部品:アルミ合金
セパレータ:アルミ合金に金メッキを施したもの



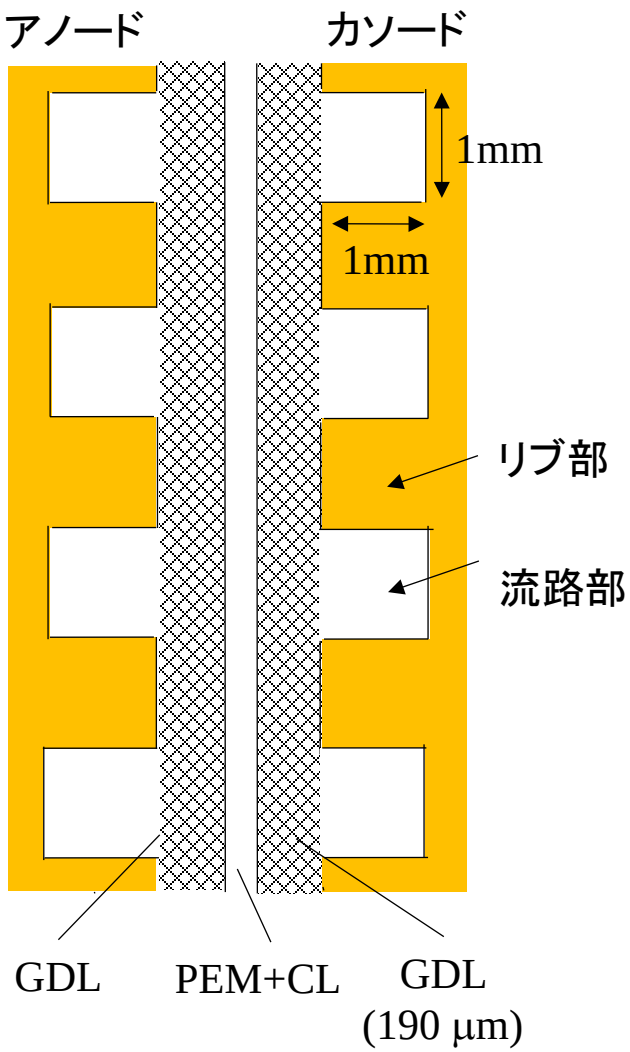
9本並列流路
流路高:1mm 流路幅:1mm 流路長さ:10mm
発電面積:12×19 mm^2

電池内膜厚方向の構造（MPLなし）



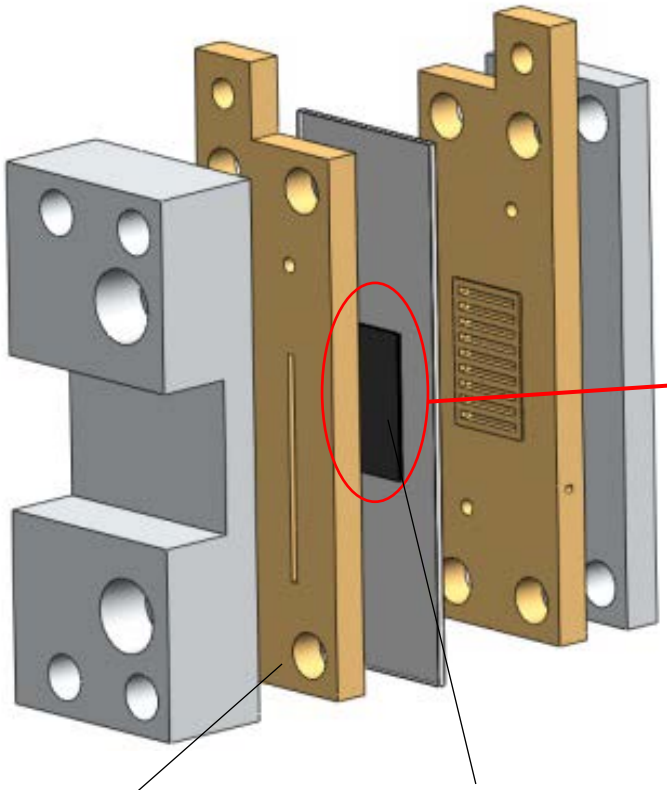
セパレータ　電解質膜+CL+GDL

幅:25mm 高さ:70mm



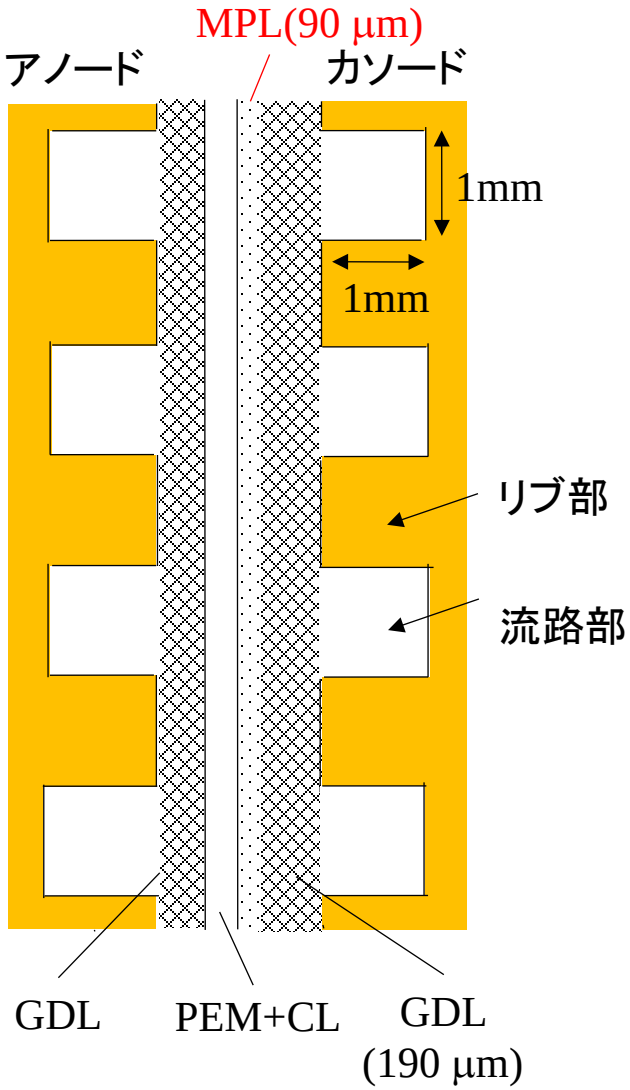
PEM：Nafion® NR212
GDL：東レ(製)　TGP-H-60

電池内膜厚方向の構造（MPLあり）



セパレータ　電解質膜+CL+GDL

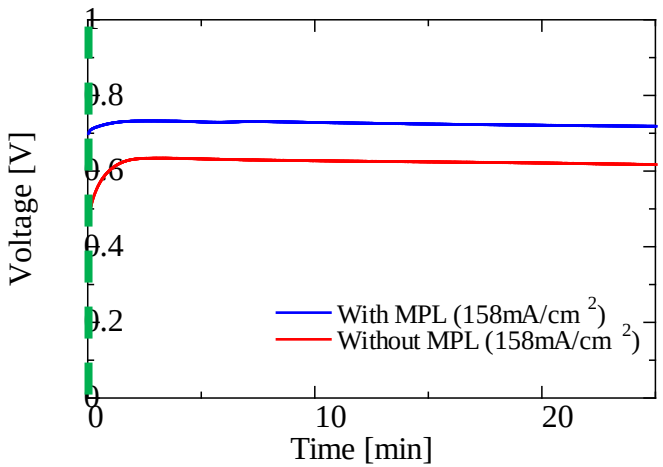
幅:25mm 高さ:70mm

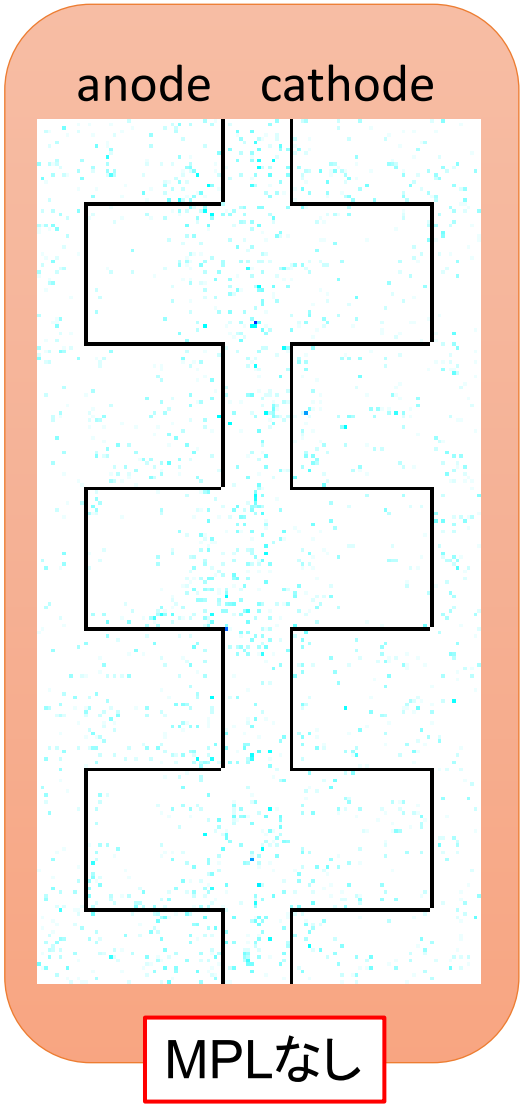


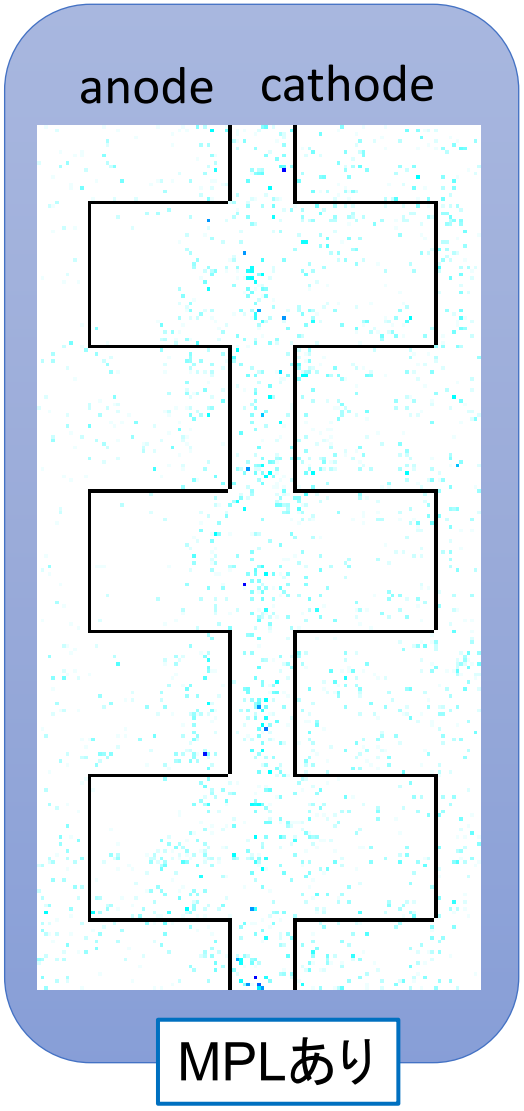
PEM：Nafion®　NR212
GDL：東レ(製)　TGP-H-60

常温無加湿実験(水素28Ncc/min,空気66Ncc/min)

158mA/cm^2

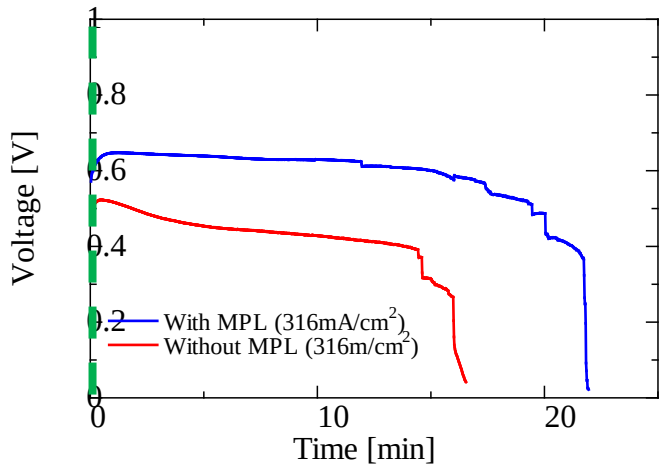


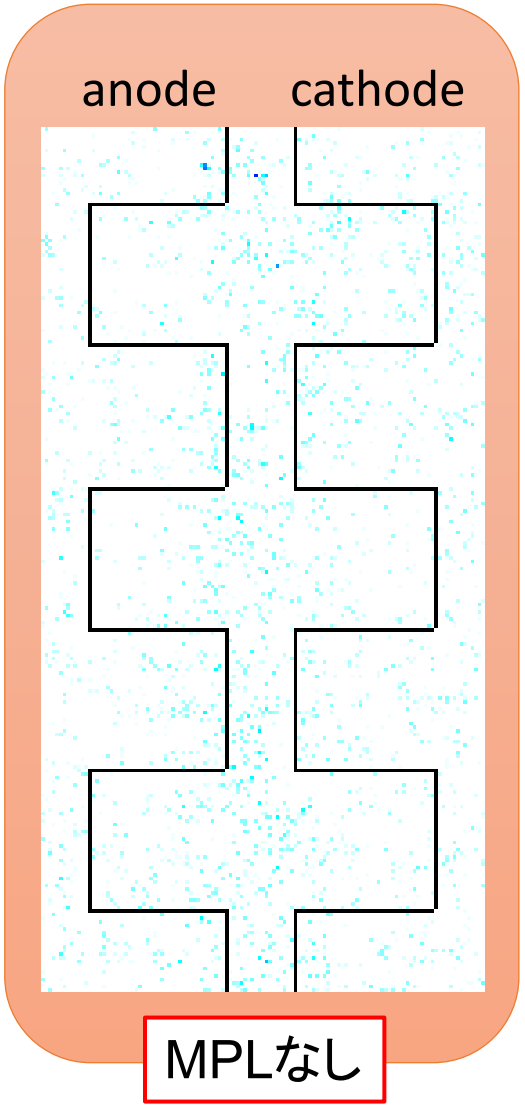


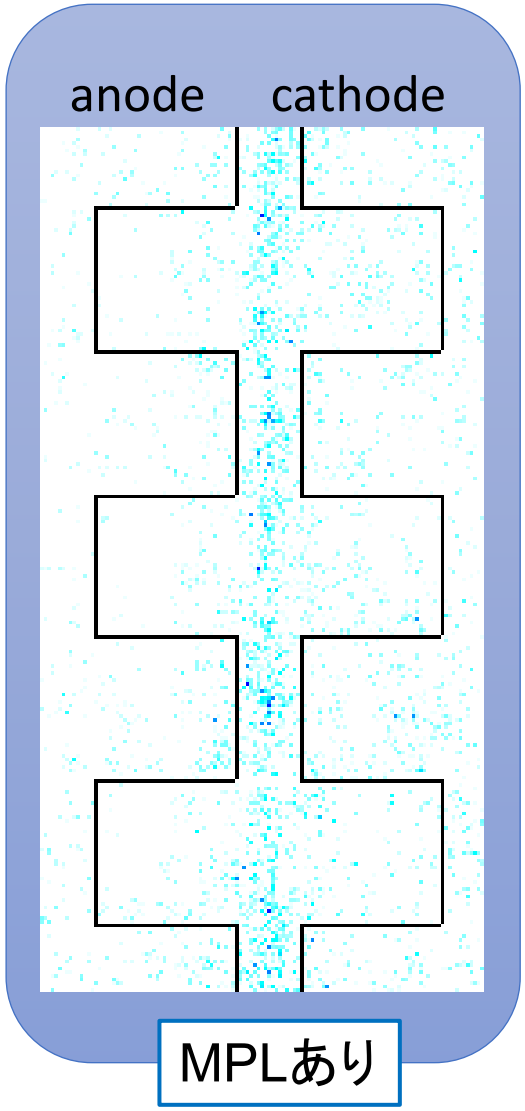


常温無加湿実験(水素28Ncc/min,空気66Ncc/min)

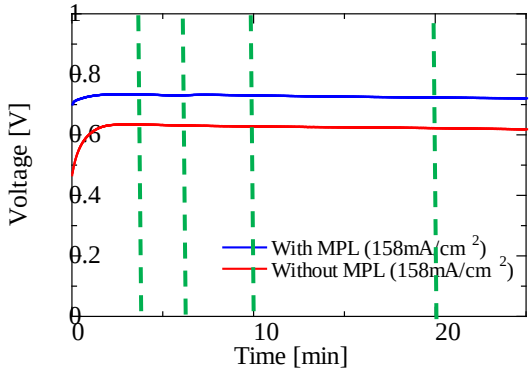
316mA/cm^2

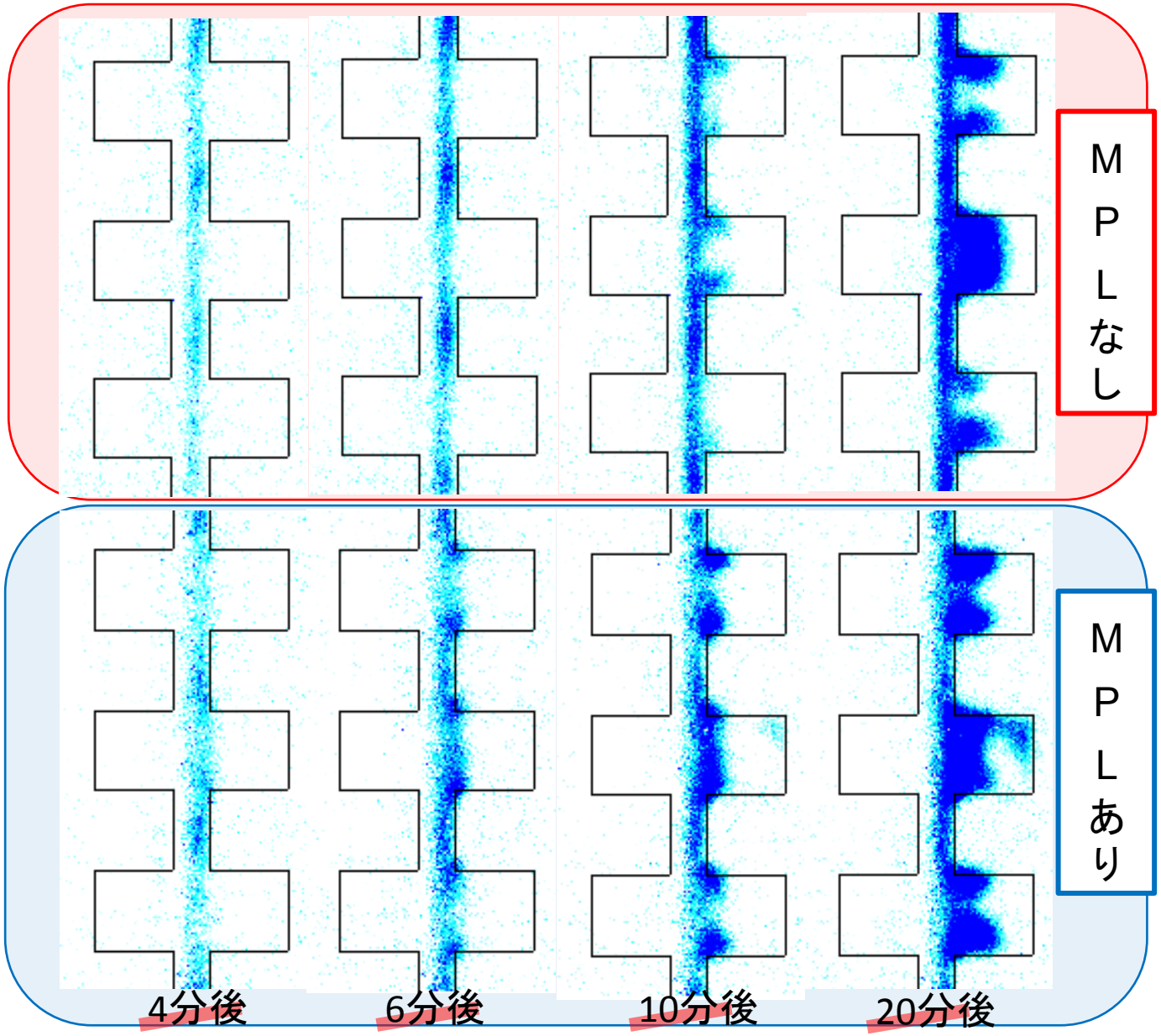




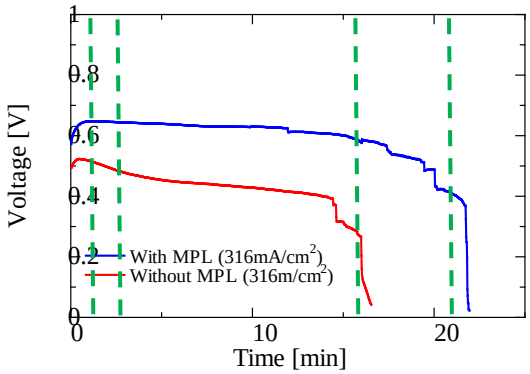


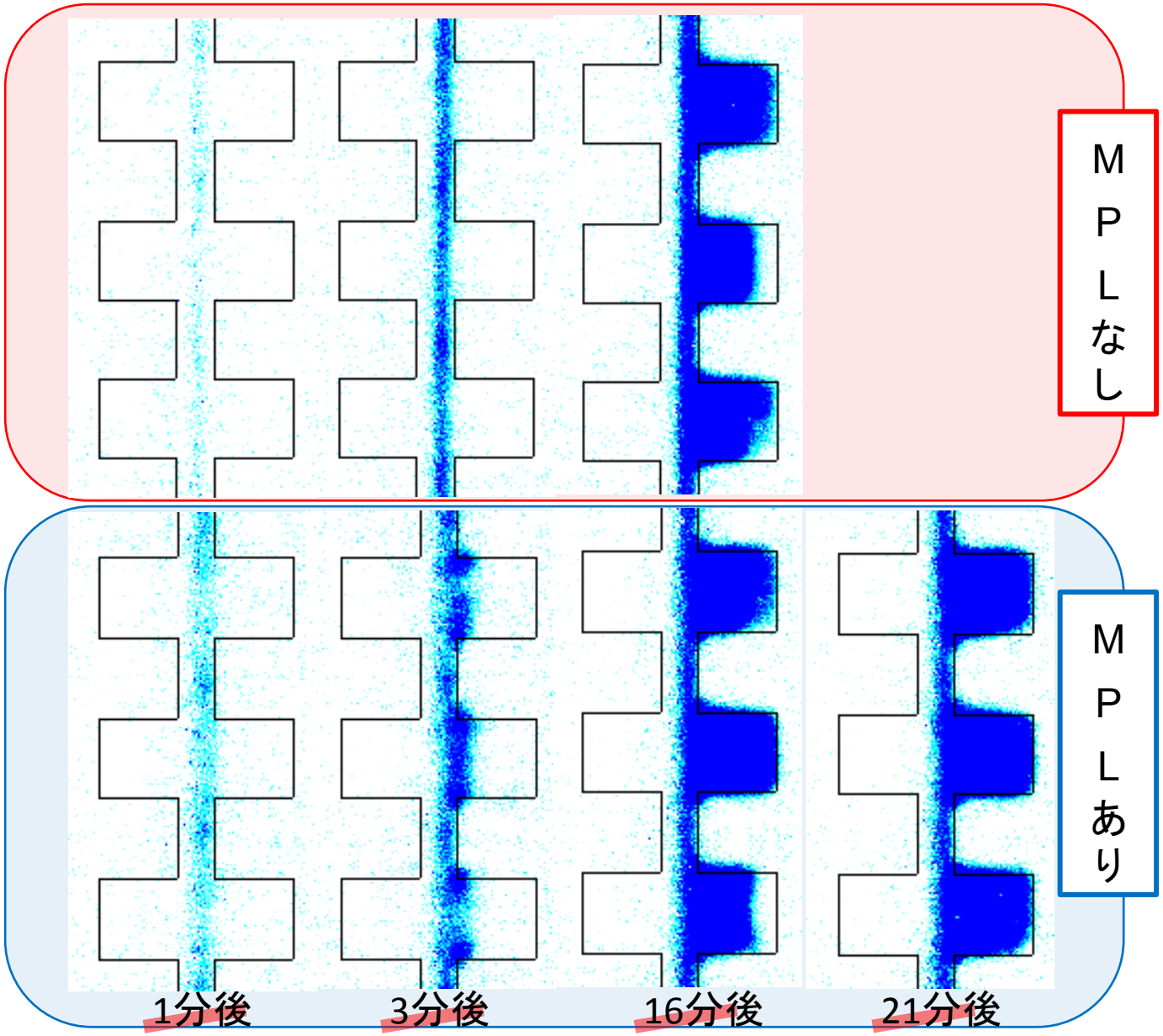
電池内水分布（158mA/cm²）





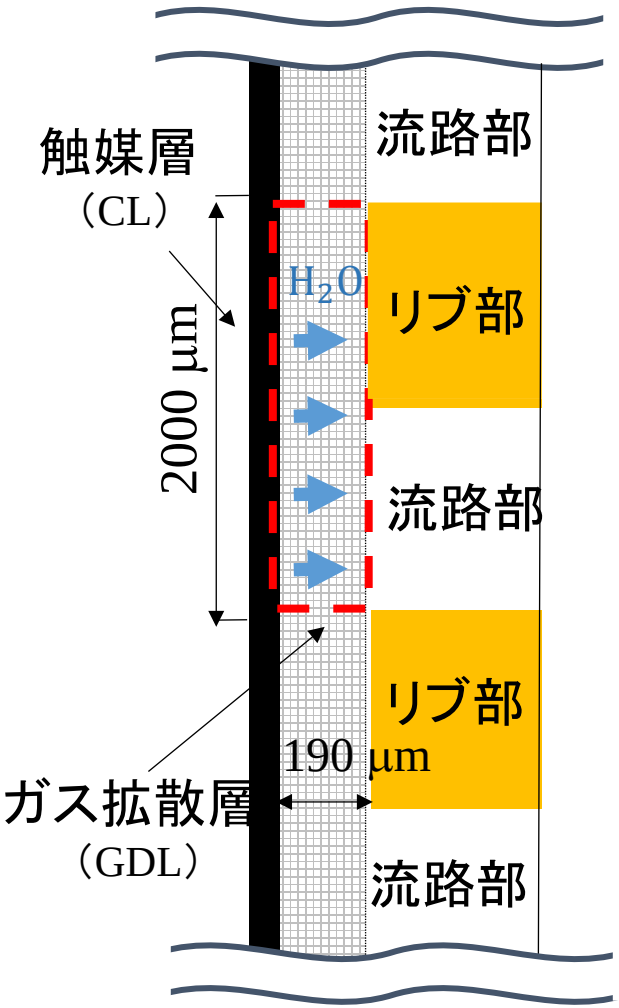
電池内水分布（316mA/cm^2）





数値解析

解析モデル



基礎式

熱拡散を考慮しないと連続の式[1,2]より

液相：
$$\varepsilon_0 \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot q_{H_2O} = -R_{H_2O}$$

気相：
$$\varepsilon_0 \frac{\partial \{(1-s)x_i\}}{\partial t} + \nabla \cdot q_i = R_i$$

i：水蒸気，酸素

1) D.Natarajan et al. ,Journal of the Electrochemical Society,(2001)
2) D.Natarajan et al. ,WIT Press,(2005)

相変化による生成項

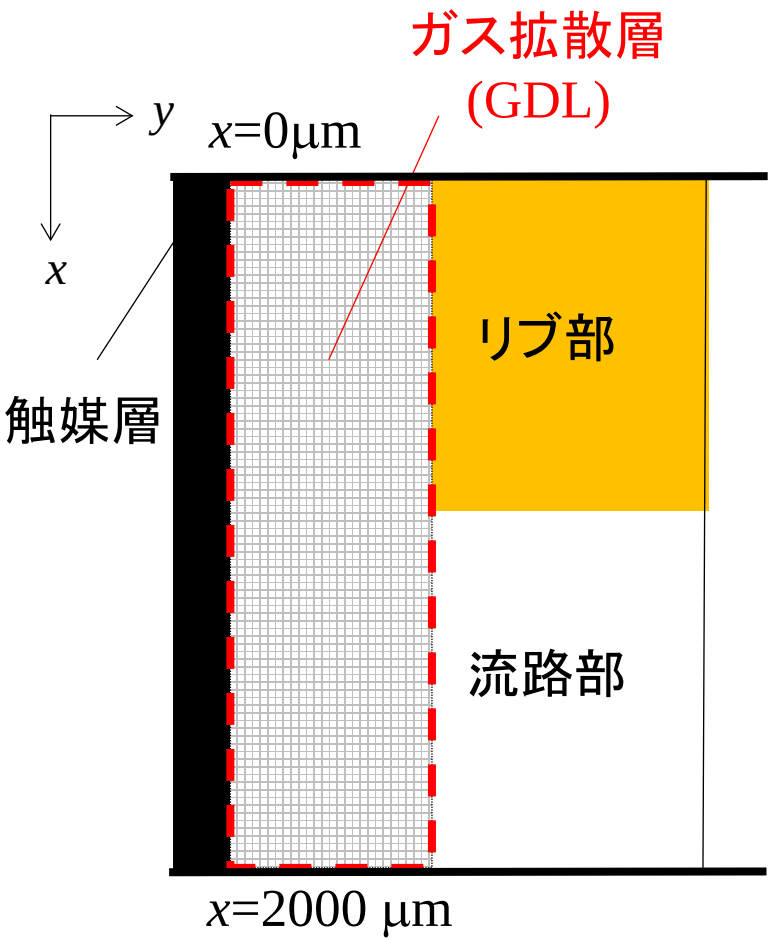
$$R_{H_2O} = R_{watervapor} = [H\varepsilon_o \rho_{H_2O} / m_{H_2O} s(P_{H_2O}^{sat} - Px_{H_2O})]switch$$
$$-[H\varepsilon_o (1-s) x_{H_2O}(-P_{H_2O}^{sat} + Px_{H_2O})](1-switch)$$

$$R_{O_2} = 0$$

解析条件

解析条件

電池温度：常温
供給ガス：無加湿
電流密度：158 mA/cm^2



境界条件

触媒層-GDL境界

・過電圧一定
・発電量一定

$$I = -I_0 2^{(\frac{T-273}{10})}(1-s)\frac{x_{O_2}P}{P_{ref}}\exp(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT})$$

GDL-流路境界

$$s = 0 \quad , x_{H_2O} = P_{sat} \times Rh \quad , x_{O_2} = 0$$

GDL-リブ境界

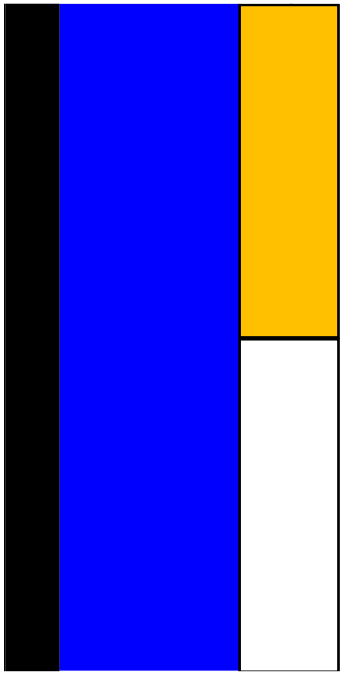
$$\frac{\partial s}{\partial y} = 0 \quad , \frac{\partial x_{H_2O}}{\partial y} = 0 \quad , \frac{\partial x_{O_2}}{\partial y} = 0$$

x=0, x=2000μmの位置には
周期境界条件を与えた.

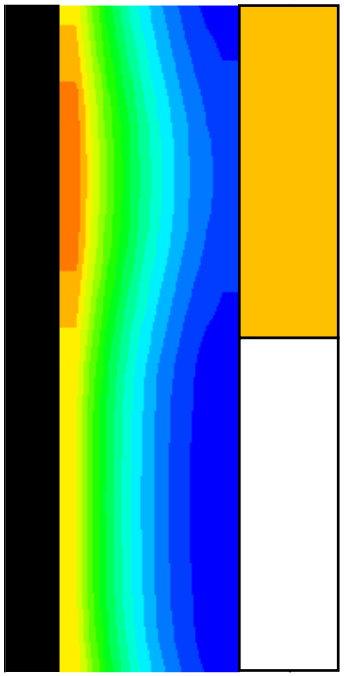
解析による水分布

液水飽和度

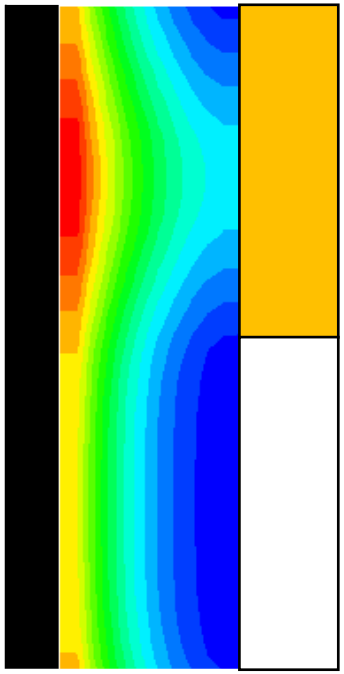
0　0.085　0.17



発電開始から10分間



2分後



8分後

・実験と同様に，数値解析においてもリブ部のGDLに滞留する水が多い．
・発電開始直後から流路下では定常となっている．

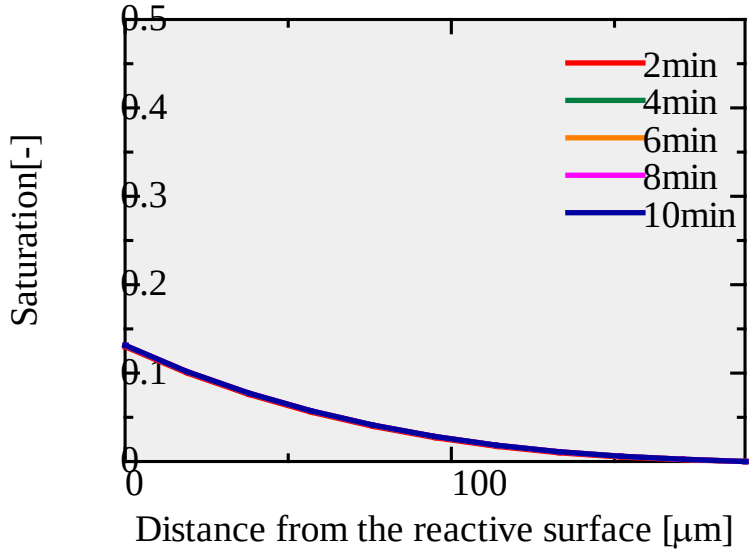
実験結果と数値解析の比較（158 mA/cm^2）

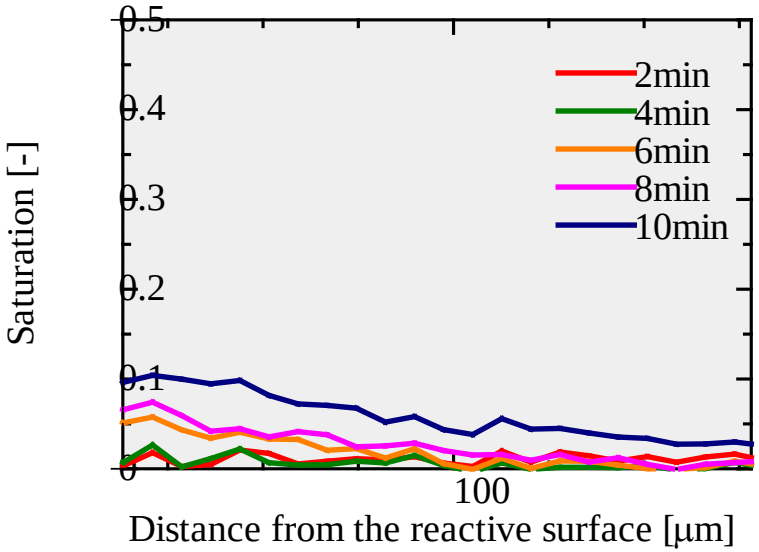
数値解析結果

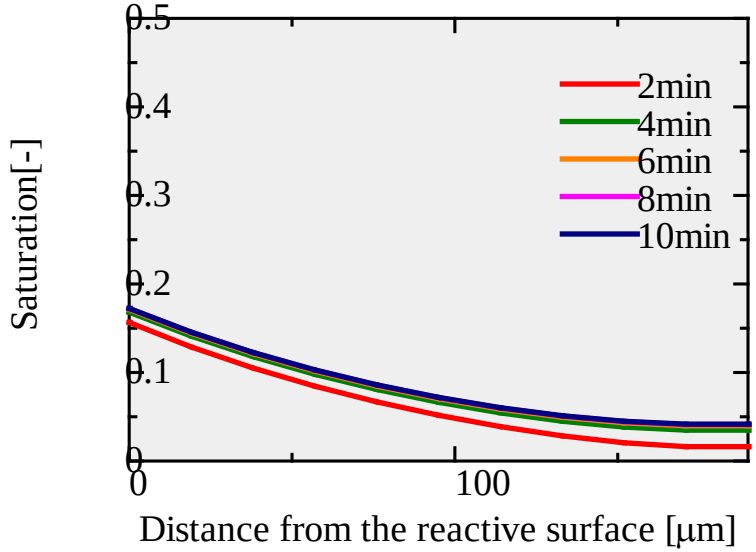
実験結果

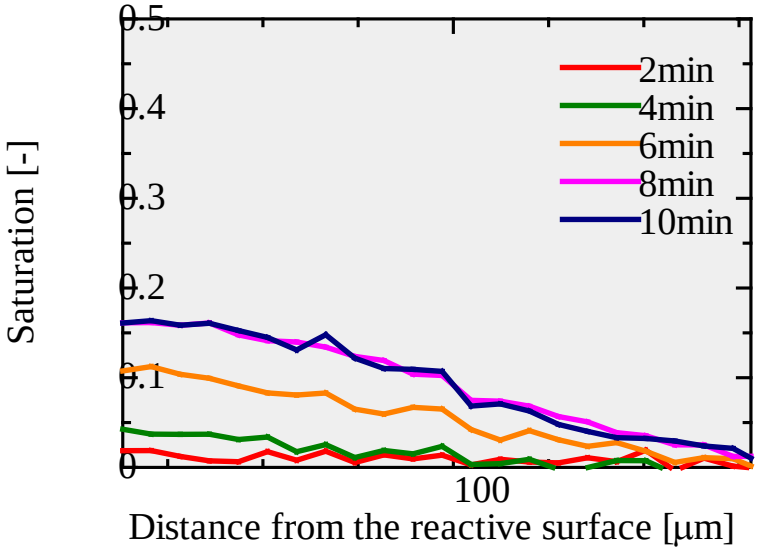
流路に面したGDL

リブに面したGDL

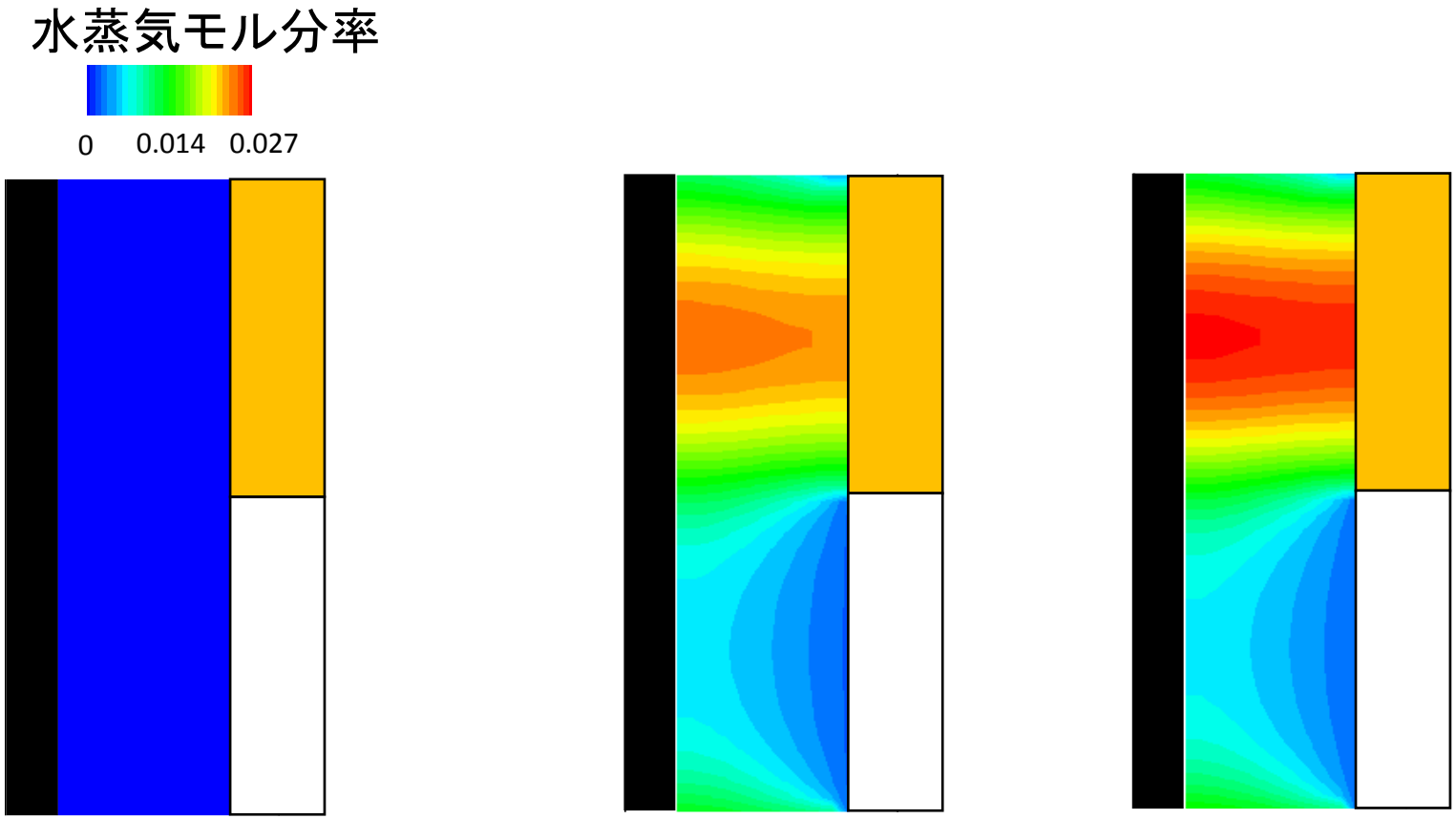








解析による水蒸気モル分率分布



発電開始から10分間

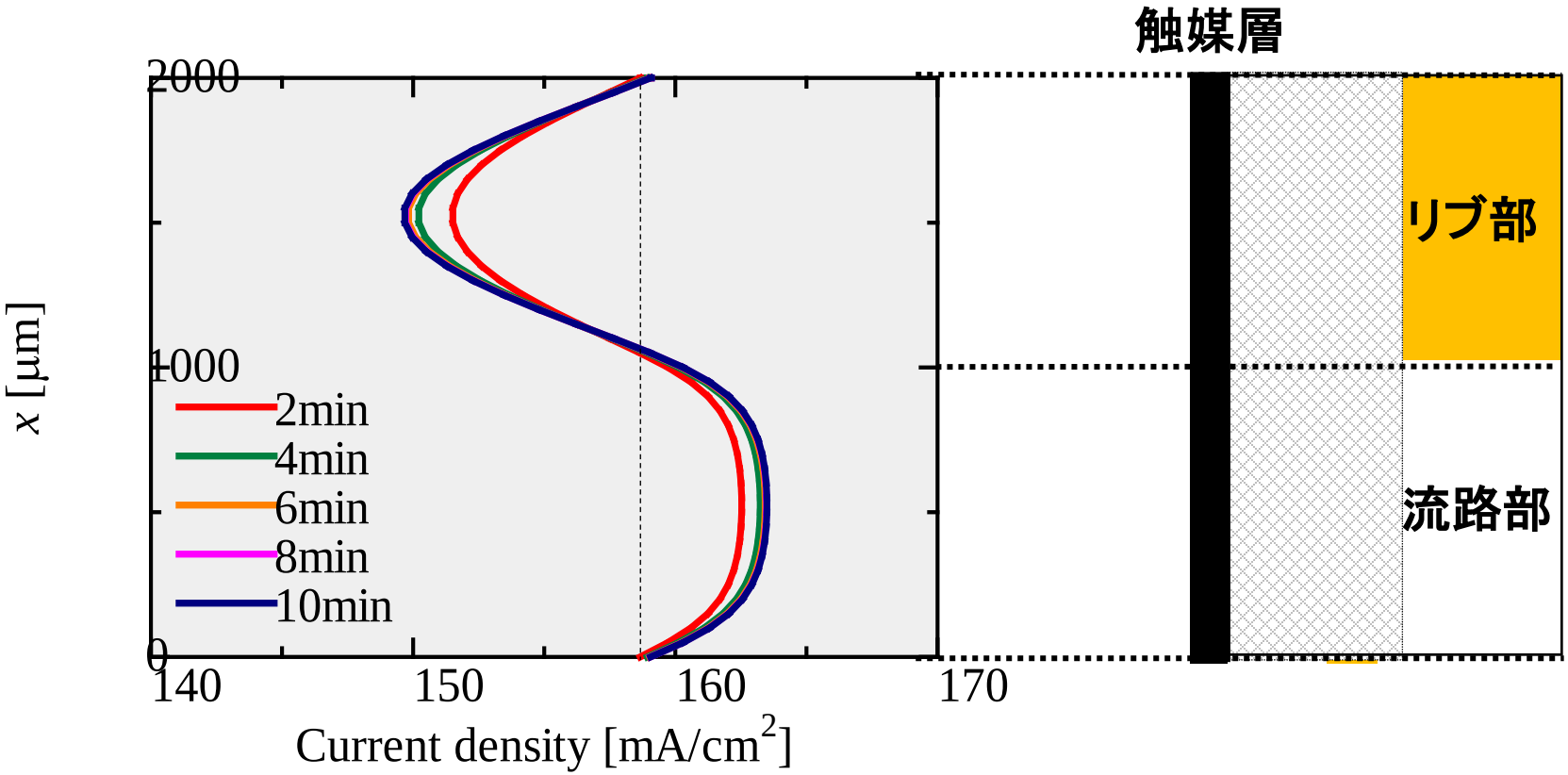
2分後

8分後

- リブ部で徐々に水蒸気のモル分率が増加し，8分後では，広範囲で水蒸気モル分率が高くなっている．
- 流路部では水蒸気は流路に排出されるため，モル分率が低い．

解析による電流密度分布

電流密度: $$I = -I_0 2^{\left(\frac{T-273}{10}\right)} (1-s) \frac{x_{O_2} P}{P_{ref}} \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right)$$



流路部，リブ部での水の滞留の違いは電流密度より水蒸気モル分率による影響が大きい

結論

中性子ラジオグラフィを用いて発電時の水分布を時系列で可視化計測を行い，また電池内の水輸送現象を解明するため，GDL内における数値解析を行うことにより，以下の結論を得た.

- リブ部に接するGDL内は流路部に比べ多くの水が滞留し，GDLから流路への水の排出は，主にリブコーナ部から流路壁面に沿って排出されることが確認できた.
- MPLを用いることでGDL内の触媒層付近に滞留する水の量が減った.
- PEFC内の水輸送解析により，GDL内の液水飽和度，水蒸気モル分率，酸素モル分率を予測することができた.
- リブ部に滞留する水は水蒸気モル分率が高いため，結露しやすいことが確認できた.