

低水素濃度燃料使用時の固体高分子型燃料電池の性能解析

山本高久^{*}, 石丸和博^{**}, 渡辺耕太郎[†], 芳川昇次郎[†]

Numerical Simulation of Concentration Overvoltage in Polymer Electrolyte Fuel Cell with Low Hydrogen Concentration Fuel

Takahisa YAMAMOTO^{*}, Kazuhiro ISHIMARU^{**}, Koutaro WATANABE[†], Shojiro YOSHIKAWA[†]

ABSTRACT

This article elucidated the effect of low hydrogen concentration fuel on polymer electrolyte fuel cell (PEFC) performances, experimentally and numerically. A numerical simulation model for PEFC was developed in this study; the model assumed that hydrogen and oxygen were transported inside PEFC ideally, and took into account activation, concentration and resistance overvoltages. Power generation performances, i-V characteristics, was measured using a standard cell with low hydrogen concentration condition. As the results of numerical simulation and comparison with experimental data, performance down of PEFC is small under hydrogen concentration 40% condition, but it become significant in the range of the concentration 30% below.

Keywords: Polymer Electrolyte Fuel Cell, concentration overvoltage, CFD, low hydrogen concentration fuel gas

1 はじめに

地球環境問題やエネルギー資源の有効利用への世界的な動きにより、燃料電池は新エネルギーとして脚光を浴びている。中でも固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、最適使用温度が常温から 90 と他の燃料電池と比べて最も低く、また、高い電流密度を得られるなど、優れた性能を有している。そのため自動車用や家庭用コージェネレーションシステムなど、幅広い分野への適用が期待されている。他方、燃料となる水素の多くは炭化水素系燃料の燃料改質操作により生産されている。この際に窒素や一酸化炭素、二酸化炭素などの不純ガスの発生が伴い、一般には水素の精製を行う必要がある。水素精製の方法としては圧力スイング吸着法 (Pressure Swing Adsorption) や膜分離処理による方法があるが、このような精製プロセスは水素製造コストの増大を意味する。そこで著者らは炭化水素燃料の改質により得られた低水素濃度のガスを直接 PEFC に使用できないか実験的に検討してきた。その結果、常に燃料ガスが PEFC 内を流動し、流路内の濃度境界層を極小にするような燃料供給法を採用した場合、低水素濃度燃料でも純水素を用いた PEFC の出力特性に準ずる特性が得られることを明らかにした^(1, 2)。このような低水

素濃度燃料の使用においては PEFC の運転条件をどのように設定するのか、また、どのような設定の時にどの程度の出力が得られるのかを予め予測する手段を確立することが、PEFC の効率的運用を行う上で必要不可欠となる。

PEFC の性能解析に関する研究は、これまでも多くの研究者によって行われている。たとえば Um らは 3 次元数値流体力学 (Computational Fluid Dynamics) 解析により PEFC 内の化学種輸送を解析している⁽³⁾。また Wang らは同様に CFD 解析を大型の燃料電池システムへの適用を試みている^(4, 5)。しかしこれら既往の研究では低水素燃料使用時の PEFC の性能解析を対象としておらず、また、そのような条件下にてどの程度の予測精度が得られるかなどの検討が不十分である。

そこで本研究では燃料電池内の電気化学反応を解析する PEFC 出力モデルを作成し、その妥当性の検証および従来の PEFC において低水素濃度燃料を使用した際の PEFC 出力特性の数値解析を行った。

2 PEFC および実験装置

図 1 に今回使用した日本自動車研究所 (JARI) が開発した標準セルを示す。この標準セルは、作業性、再現性、信頼性に優れ、安定した統一的な電池評価を行うことが可能である。このセルに用いられるアノード (燃料極)、カソード (酸素極)、固体高分子膜を接合一体化した膜電極接合体には、電解質膜として Nafion112 が用いられている。アノード側触媒には 0.51 mg-Pt/cm² が、カソード側触媒には

^{*} 機械工学科 准教授

^{**} 岐阜工業高等専門学校機械工学科 教授

[†] 専攻科 機械システム工学専攻

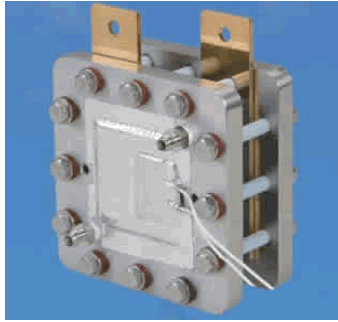


図1 PEFC(単セル)の写真

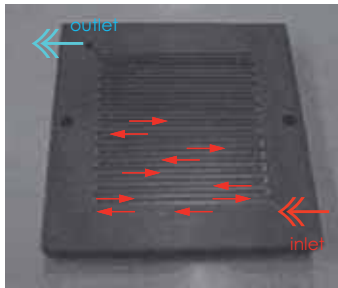


図2 サープンタイン流路

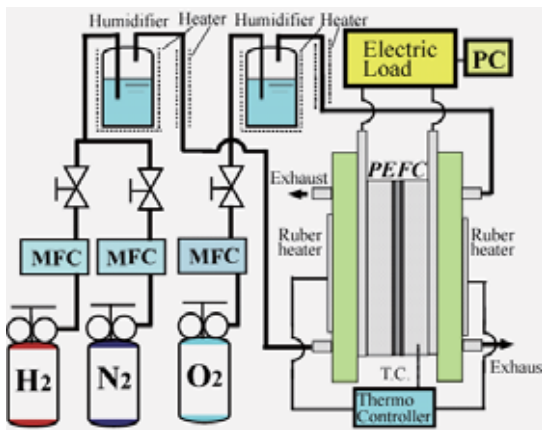


図3 実験装置概略図

0.52mg-Pt/cm²の白金触媒が用いられている。電極面積は50mm×50mmである。電極へ燃料ガスおよび酸素を供給するため、セパレータの電極機材と接する面にこれらガス流路を形成している。燃料ガス側、酸素側ともにこの流路は1本のサーペンタイン型流路をなしており、狭隙間の溝幅1mm、山幅1mm、流路間隔1mmとなっている(図2)。なお、セルの締付け力は40kgf/cmとしている。

図3に実験装置概略図を示す。セルのアノード側には水素およびこれに窒素を含有させた燃料ガスの供給系、カソード側には酸化剤としての純酸素および窒素の供給系を有する。それぞれのガス流量はマスフローコントローラによって所望の流量に制御され、加湿装置によって加湿された後、セルへ供給される。これは電解質膜には電極膜で生成したプロトンを通わせるために水分が必要なことによるものである。この時、加湿装置は燃料ガス、酸化剤それ

ぞれ80℃,70℃に加熱・温調される。また、セルまでの流路も加湿された水分の凝縮を防ぐため、同様の加温・温調を行う。酸化剤の流量については燃料供給量の化学量論比以上となるよう、全ての条件において150sccm(Standard cc/min)に設定する。なお、燃料ガスは下部から、酸化剤は生成される水を効率よく排出するため上部から供給する。単セルでの実験では、セパレータや締付け板などの構成部材の熱容量が発熱量に比べて大きいため、外部からの加熱が必要になる。本実験装置では、ラバーヒータをセルの両面にある締付け板上に取り付け、セルを80℃に加温・温調する。このときのセルの参照温度はカソード側のセパレータ中心部より計測する。

燃料電池の電気的な特性を調べるためには、出力されるセル電圧 V と出力される電流密度 i との関係である負荷特性(ターフェルプロット図)が必要となる。一般に電池は負荷電流を増やすと電池両端電圧が低下する。電池としてはこの低下が損失となり、低下分が少ないほど優れた電池であると言える。そこで、セルのアノードおよびカソードの電極をPCで制御された電子負荷装置に接続し、一定電流が取り出されるように負荷を制御して計測を行った。取り出す電流値は0~10A(電流密度0~0.4A/cm²)とし、0.5A間隔で30秒間保持し安定して出力されるセル電圧を計測した。なお、セル電圧が0Vとなった時点で計測は終了となる。

3 数値解析モデル

図4はPEFCセルの構造の概略図である。この図に示すようにセルは固体高分子膜、触媒層、拡散層、セパレータで構成されている。通常、固体高分子膜は電極となる白金触媒に両側を挟まれた状態で圧着一体化されている。このように一体化したものは膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly)と呼ばれている。拡散層は集電帯として電流を取り出す役割を有している。モデル化に際してはアノード側およびカソード側に供給されるガスは、それぞれ水素・窒素、酸素・窒素の混合ガスとし、十分に加湿が行われている状態であるとした。本研究では井上らによるPEFCモデル⁽⁶⁾をベースに解析モデルの構築を行った。モデルの詳細は以下の通りである。

3.1 PEFC 出力モデルの仮定

本モデルでは以下に示す仮定の下で電気化学反応のモデル化を行った。

- ガス流路と拡散層の境界におけるガス濃度は供給ガス濃度に等しい
- 加湿水分および反応により精製された水は全て蒸気の状態が存在しているものとし、水分の凝縮による燃料、酸化剤の拡散阻害、電極の濡れによる反応面積の減少は無視する

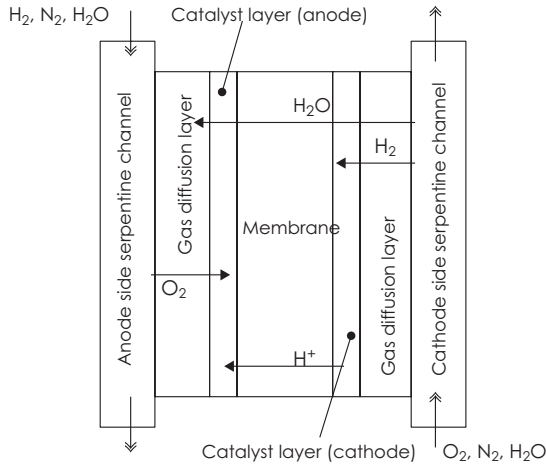


図4 PEFC出力モデルの概略図

- 反応熱は全てPEFC外部へ放出されるものとし、燃料電池構成部品は全て温度一定とする
- 供給ガス温度とセル温度は等しいものとし、供給ガス中の水蒸気分圧は飽和蒸気圧と等しいとする
- カソード側では反応により水が生成し、また電気浸透効果によりアノード側から水が移動するため湿潤状態になる。逆にアノード側では乾燥状態になりやすい。そのため膜の湿潤状態に依存するイオン伝導度は、アノード側の水の活量によって決まるものとする
- アノード側の活性化過電圧は他の過電圧に比べて非常に小さいため無視する

3.2 電流密度

アノード側に供給された水素は電気化学反応が生じる触媒層へ移動する。このとき水素はガス拡散層を通過し、水素濃度は触媒層に向かって減少する濃度分布となる。ここでガス拡散層内の水素濃度勾配が一定とすると、電流密度は以下の式により求められる。

$$i = nFf_a D_{H_2} \frac{C_{H_2}^g - C_{H_2}^e}{l} \quad (1)$$

ここで n は反応に関わる電子数、 F はファラデー定数、 f_a はアノード側拡散層内の有効空隙率、 D_{H_2} は水素の拡散係数、 C_{H_2} は水素濃度、 l は拡散層厚さである。また、上付き添え字 g, e はそれぞれセパレータ流路と拡散層との界面、電極触媒と拡散層との界面を意味している。

3.3 操作電圧

操作電圧 V は起電力から各過電圧を差し引くことにより求められる⁽⁶⁾。

$$V = E - \eta_{act}^a - \eta_{act}^c - \eta_{conc}^a - \eta_{conc}^c - \eta_{ohm}^m \quad (2)$$

ここで E は起電力、 η_{act} は活性化過電圧、 η_{conc} は濃度過電圧、 η_{ohm}^m はセルの抵抗過電圧である。また、上付き添え字 a はアノード側、 c はカソード側を意味している。

3.3.1 起電力

起電力 E はNernstの式より算出される。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[P_{H_2}^a \cdot (P_{O_2}^c)^{0.5} \right] \quad (3)$$

ここで E_0 は基準起電力、 R はガス定数、 T は温度、 $P_{H_2}^a$ はアノード側の水素の分圧、 $P_{O_2}^c$ はカソード側の酸素の分圧である。

3.4 活性化過電圧

カソード側の活性化過電圧 η_{act}^c はButler-Bolmer式に対してTafel近似を行うことにより求められる。

$$\eta_{act}^c = \frac{RT}{\alpha_2^c F} \ln \frac{i}{A_e i_0^+} \quad (4)$$

ここで α_2^c 移動係数であり、Parthasarathyらが求めた実験式により算出した⁽⁷⁾。

$$\alpha_2^c = C_\alpha + 2.3 \times 10^{-3}(T - 303.15) \quad (5)$$

C_α はモデルパラメータでありParthasarathyらにより提唱されている0.98とした。式(4)中の A_e は、電極触媒の単位面積あたりの有効触媒面積であり、単位白金あたりの表面積 A_s 、単位面積あたりの白金触媒担持量 m_{PT} より次式にて求められる。

$$A_e = m_{PT} A_s \quad (6)$$

本解析ではMarrらによる触媒のデータを用いて解析を行った⁽⁸⁾。式(4)中の i_0^+ は酸素交換電流密度を表しており、本研究では吉川ら⁽⁹⁾の手法により次のように求めた。本モデルの標準酸素濃度時の酸素交換電流密度を $i_{0,e}^{ref+}$ とすると、電解質内の酸素濃度 $C_{O_2}^f$ 、電解質内の標準酸素濃度 $C_{O_2}^{f,ref}$ を用いて

$$i_0^+ = i_{0,e}^{ref+} \left(\frac{C_{O_2}^f}{C_{O_2}^{f,ref}} \right) \quad (7)$$

と表される。電解質内の酸素濃度は触媒層内の酸素濃度 $C_{O_2}^g$ を用いて次式の様に近似できる。

$$C_{O_2}^f = 0.07 C_{O_2}^g \quad (8)$$

また、電解質内の標準酸素濃度はカソード側の圧力 P^c より

$$C_{O_2}^{f,ref} = \frac{P^c}{\exp\left(14.1 - \frac{666}{T}\right)} \quad (9)$$

にて算出することができる。標準酸素濃度時の酸素交換電流密度はParthasarathyらが提案している実験式

$$\log_{10}(i_0^{ref+}) = 3.507 - \frac{4001}{T} \quad (10)$$

にて求めることができるが、本解析で対象としているPEFCの電解質膜と必ずしも同じではないため、モデル定数 k_{i0} を用いて

$$i_{0,e}^{ref+} = k_{i0} \cdot i_0^{ref+} \quad (11)$$

により補正した。

3.5 濃度過電圧

アノードおよびカソードの濃度過電圧 η_{conc} は限界電流密度より算出することができる．

$$\eta_{conc}^a = -\frac{RT}{\alpha^a 2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{L(H_2)}}\right) \quad (12)$$

$$\eta_{conc}^c = -\frac{RT}{\alpha_1^c 2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{L(O_2)}}\right) \quad (13)$$

ここで, α^a, α_1^c は移動係数, $i_{L(H_2)}, i_{L(O_2)}$ はそれぞれアノード側とカソード側の限界電流密度を示している．限界電流密度は式(1)において濃度勾配が最大となったときに得られるので次式のように表される．

$$i_{L(H_2)} = 2F f^a D_{H_2} \frac{C_{H_2}^g}{l} \quad (14)$$

$$i_{L(O_2)} = 4F f^c D_{O_2} \frac{C_{O_2}^g}{l} \quad (15)$$

ここで, f^a, f^c はアノード, カソードの有効空隙率を表している．

3.6 抵抗過電圧

抵抗過電圧 η_{ohm}^m は電解質膜の厚さ l^m , 電解質膜のイオン伝導度 σ_e^m から

$$\eta_{ohm}^m = \frac{l^m}{\sigma_e^m} i \quad (16)$$

にて求めることができる．電解質膜のイオン伝導度は Springer の計算より

$$\sigma^m = (0.00514\lambda - 0.00326) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (17)$$

にて与えられる．本解析の電解質の性能は Springer の用いた電解質とは異なるため, 本モデルにおける電解質膜のイオン伝導度 σ_e^m は比例定数 k_σ を用いて次式にて算出できる．

$$\sigma_e^m = k_\sigma \sigma^m \quad (18)$$

なお, λ は含水量であり, 水の活量 ξ^a の関数として表される．

$$\lambda = 0.043 + 17.8(\xi^a) - 39.8(\xi^a)^2 - 36.0(\xi^a)^3, \quad (\xi \leq 1) \quad (19)$$

$$\lambda = 14.1 + 1.4(\xi^a - 1), \quad (\xi > 1) \quad (20)$$

ここで水の活量 ξ^a は水のモル分率 $x_{H_2O}^a$, アノード側圧力 P^a , 飽和水上気圧 $P_{H_2O}^a(sat)$ より次式にて算出される．

$$\xi^a = \frac{\xi_{H_2O}^a P^a}{P_{H_2O}^a(sat)} \quad (21)$$

以上のモデルを連成することにより, PEFC の出力を解析する事ができる．本解析にて用いたモデル定数を表1に示す．

表1 モデル定数

effective porosity of anode	f^a	0.020
effective porosity of cathode	f^c	0.043
transfer coefficient of anode	α_a	0.10
transfer coefficient of cathode	$\alpha_{1,c}$	0.09
fitting parameter of activation overvoltage	C_α	0.98
fitting parameter of ion conductivity	k_σ	0.60
fitting parameter of current density	$k_{i,0}$	1.00

4 結果および考察

4.1 PEFC 出力モデルの検証

PEFC 温度を 333 K, 水素濃度を 3, 10, 30, 100 mol% にした場合について解析した結果を図5に, 水素濃度 100 mol%, 酸素濃度を 5, 10, 21 mol% とした解析結果を図6に示す．また, 酸素濃度 21 mol%, 水素濃度 100 mol%, PEFC 温度を 298, 313, 333 K とした解析結果を図7に示す．図5-7に示したように, 解析結果は水素濃度, 酸素濃度が高い場合については実験で得られた結果とほぼ同様のものが得られている．水素濃度, 酸素濃度が低い場合においては解析結果と実験結果に若干の差が生じているものの, 出力特性の傾向は得られている．温度を変えた場合も, 解析結果と実験結果は同様な傾向を示している．これらのことから, 作成したモデルは PEFC の出力特性を再現できること, また, 水素濃度の低下による濃度過電圧を再現できることが確認できた．

以上の結果より本研究で作成した出力モデルで水素濃度が電池出力に及ぼす影響を検討することが可能であると考え, 以降の解析を実施した．

4.2 低水素濃度時の PEFC 出力特性

PEFC 出力モデルを用いて水素濃度が PEFC 出力特性に及ぼす影響を数値解析により検討した．酸素濃度を 10, 21, 100 mol% とした時の各水素濃度条件における PEFC 出力を図8-10に示す．

解析結果より電流密度は水素濃度の低下と共に低下していくことが確認できる．酸素濃度による違いを見ると, 酸素濃度が高いほど電流密度の値も高いことが確認できる．そして, 酸素濃度が 100 mol% と高い場合は水素濃度の影響が大きいが, 酸素濃度が 21 mol%, 10 mol% と低くなるにつれて水素濃度の影響が小さくなることが確認できる．この理由としては, 酸素濃度が高い場合は水素量に対して酸素量が十分にあるが, 酸素濃度が低い場合は水素量に対して酸素量が十分でないため, 酸素濃度に見合う水素濃度までは水素濃度が低下しても影響が小さいと推測される．

通常, カソードには空気 (O₂ 21 mol%) を用いる．酸素

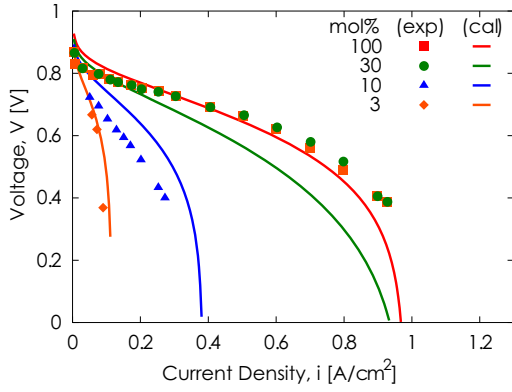


図5 電流密度-電圧曲線の酸素濃度依存性 (実験データ⁽¹⁾と解析結果の比較)

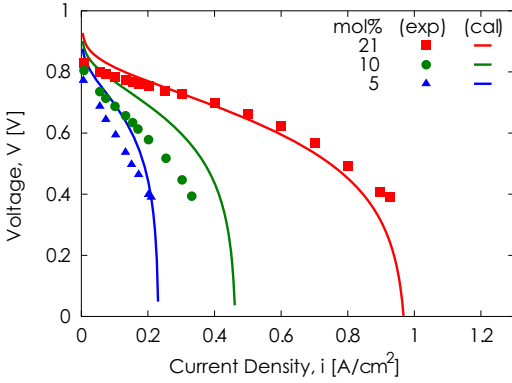


図6 電流密度-電圧曲線の水素濃度依存性 (実験データ⁽¹⁾と解析結果の比較)

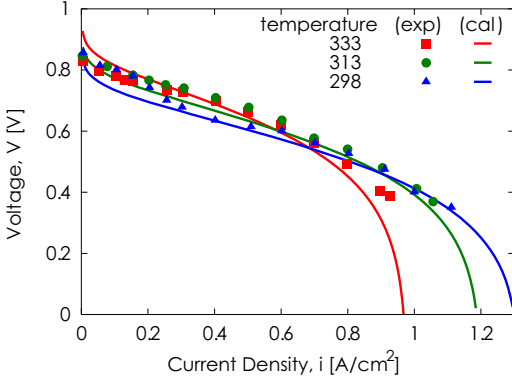


図7 電流密度-電圧曲線の温度依存性 (実験データ⁽¹⁾と解析結果の比較)

濃度 21 mol% の場合について水素濃度をどの程度下げることが可能であるか考えるため、図 11 に酸素濃度 21 mol% 時の電流密度の変化の割合を示す。横軸は水素濃度、縦軸は水素濃度 100 mol% 時の電流密度に対する割合である。電流密度は酸素濃度 50 mol% で約 8%、酸素濃度 30 mol% で約 20%、酸素濃度 10 mol% で約 60% 低下することが確認できる。このことから許容できる電流密度の低下率にもよるが、仮に低下率を 20% 程度とすると PEFC に用いる燃料ガスの水素濃度を約 30 ~ 50 mol% ま

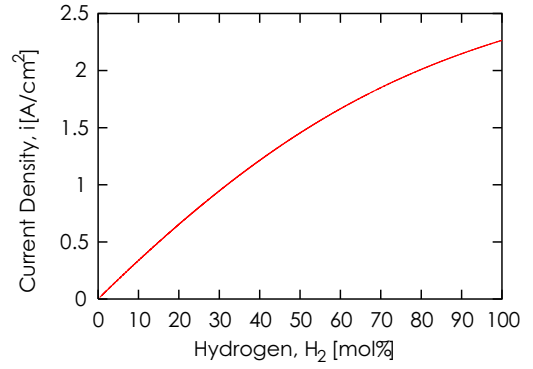


図8 水素濃度-電流密度曲線 (酸素濃度 100mol %)

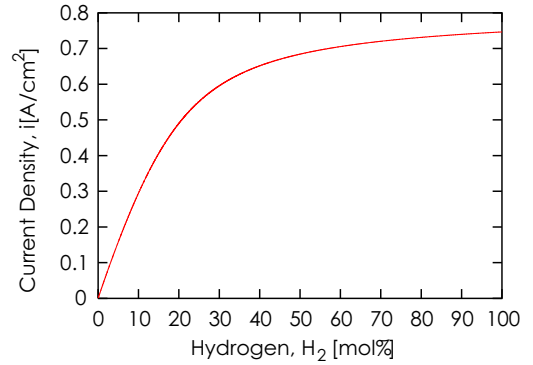


図9 水素濃度-電流密度曲線 (酸素濃度 21mol %)

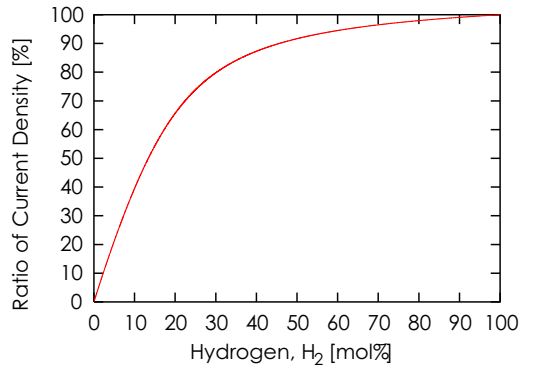


図10 水素濃度-電流密度曲線 (酸素濃度 10mol %)

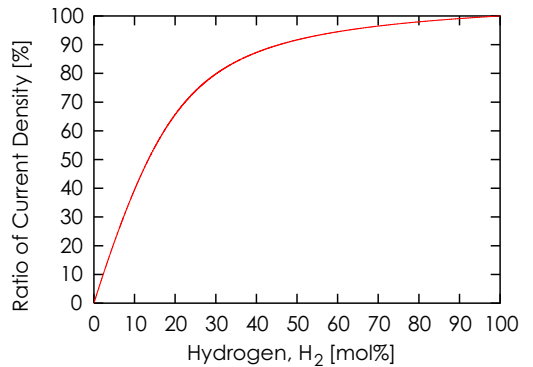


図11 酸素濃度 21mol %における電流密度の低下割合

で低くすることが可能になると考えられる。

5 まとめ

本研究ではPEFC出力モデルを作成し、その上で低水素濃度燃料使用時におけるPEFC出力特性を数値解析により明らかにした。以下に得られた知見を列記する。

- 本研究で作成したPEFCモデルはPEFC出力特性を再現できること、また、水素濃度による濃度過電圧を再現できることを実験結果との比較により検証、明らかにした。
- カソード側の酸素濃度が高い条件において水素濃度を操作すると、電流密度に大きく影響を及ぼす事が明らかになった。これは酸素濃度が高い場合は水素量に対して酸素量が十分にあるが、酸素濃度が低い場合は水素量に対して酸素量が十分でないため、酸素濃度に見合う水素濃度までは水素濃度が低下しても影響が小さいことに由来するものと考えられる。
- 酸素濃度 21 mol% 時の電流密度の変化割合を算出したところ、電流密度は酸素濃度 50 mol% で約 8%、30 mol% で約 20%、10 mol% で約 60% 低下することが明らかになった。許容できる電流密度の低下率をどの程度に設定するかにもよるが、仮に低下率を 20% 程度とするとPEFCに用いる燃料ガスの水素濃度を約 30 ~ 50 mol% まで低く設定できると考えられる。

以上の研究成果を基に、燃料電池内の詳細な各化学種濃度分布および電流密度分布が明らかになれば、低水素濃度燃料使用時のPEFC内の各化学種濃度分布を高効率で運用可能なサーペンタイン流路形状や燃料電池の仕様を求める事が可能となる。そのために本解析モデルと燃料電池内の3次元熱・物質輸送解析モデルとの連成解析モデルの作成が今後の課題と考えられる。

参考文献

- (1) 石丸和博, その他: 「窒素含有水素燃料を用いた固体高分子型燃料電池の性能特性に関する研究」, 岐阜高専研究紀要, 第 41 号, pp.47-52, 2006.
- (2) 石丸和博, その他: 「固体高分子型燃料電池への不純物ガス含有水素燃料の利用方法に関する研究」, H19 日本機械学会東海支部講演会, Vol.1, Paper No.132, 2007.
- (3) Um S., et al.: "Three-Dimensional Analysis of Transport and Electrochemical Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells", J. Power Sources, Vol.124, pp.40-51, 2004.
- (4) Wang Y., et al.: "Ultra Large-Scale Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cells", J. Power Sources, Vol.153, pp.130-135, 2006.
- (5) Wang F.B., et al.: "Numerical Prediction of Concentration and Current Distributions in PEFC", J. Power Sources, Vol.145, pp.546-554, 2005
- (6) 井上元ら: 固体高分子型燃料電池における出力特性のモデル化に関する研究, 化学工学論文集, Vol.29, No.2, pp.546-554, 2003.
- (7) Parthasarathy A., et al.: "Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion Interface - a Microelectrode Investigation, J. Electrochem. Soc., Vol.139, No.5, 2530-2537, 1992.
- (8) Cutis Marr, Xianguo Li: "Composition and performance modeling of catalyst layer in proton exchange membrane fuel cell", J. Power Sources, Vol.77, No.1, pp.17-27, 1999.
- (9) 吉川大雄ら: 自動車用固体高分子型燃料電池の性能評価, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.66, pp.3218-3225, 2000.