PEFCの物質輸送-電気化学反応連成解析に関する研究 - 低水素濃度燃料使用時のPEFC出力特性 -

山本高久* 石丸和博**

Study on Coupling Analysis of Mass Transfer and Electrochemical Reaction for Polymer Electrolyte Fuel Cell

- PEFC Performances under Low Hydrogen Concentration Condition -

Takahisa YAMAMOTO* and Kazuhiro ISHIMARU**

ABSTRACT

This article elucidated the effect of low hydrogen concentration fuel on polymer electrolyte fuel cell (PEFC) performances, experimentaly and numerically. A numerical simulation model for PEFC was developed in this study; the model combined PEFC performance model developed in author's past studies and three dimensional computational fluid dynamics (CFD) model. 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, the numerical model was able to estimate PEFC performance reasonably. Further analysis of low hydrogen concentration fuel made clear the relationship among local concentration over-voltage, hydrogen concentration and fuel flow rate quantitatively. These results and the numerical model can contribute optimizations of not only PEFC operating condition but also design of serpentaine channel.

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

1 はじめに

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 性能を有しており、新たなエネルギー変換装置として注目 を集めている。近年では,昨今の世界的なエネルギー需要 の増大を鑑み,燃料ガスに純水素ではなく低質な燃料ガス (水素濃度が低い)を用いる事が検討されている。そこで著 者らは炭化水素燃料の改質により得られた低質な燃料ガス を直接 PEFC に使用できないか実験的に検討するととも に,1次元のPEFC出力解析モデルの開発を行ってきた。 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)。また,出力 解析モデルにより低質な燃料ガスを使用する上での最適な 運転条件を見いだした(3)。しかしながら,低質な燃料ガス を更に高効率で利用するためには,燃料ガスの供給流量, PEFC の性能解析およびガス流路の最適化に関する研究は、これまでにも多くの研究者によって行われてきた。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 ⁽⁴⁾。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 ^(5,6)。しかしこれら既往の研究では低質な燃料ガスを使用したときの PEFC 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。

そこで本研究では著者らがこれまでに作成してきた PEFC の出力解析モデルを拡張し、ガス流路形状およびそ こでの物質輸送を考慮した PEFC 出力モデルを作成する。 そのモデルの妥当性を検証した上で、低質な燃料ガス使用 時の PEFC 内の水素濃度分布および電流密度分布を明ら かにし、ガス流路形状と PEFC 性能との相関を明らかに する。

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

運転温度などの運転条件のみでなく,PEFC のガス流路の 形状最適化を考える必要がある。

^{*} 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



図 1 PEFC(単セル) の写真

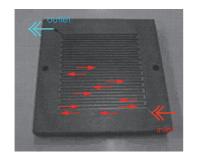


図2 サーペンタイン流路

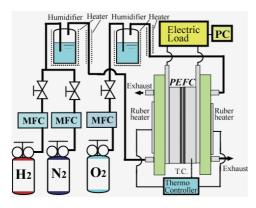


図3 実験装置概略図

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 $0.52 \mathrm{mg-Pt/cm^2}$ が,カソード側触媒には $0.52 \mathrm{mg-Pt/cm^2}$ の白金触媒が用いられている。電極面積は $50 \mathrm{mm} \times 50 \mathrm{mm}$ 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 $1 \mathrm{mm}$,山幅 $1 \mathrm{mm}$,流路間隔 $1 \mathrm{mm}$ となっている(図 2)。なお,セルの締付け力は $40 \mathrm{kgf\cdot cm}$ 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

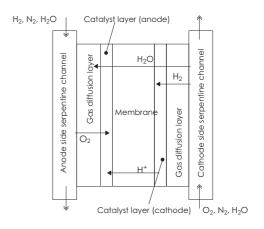


図4 PEFC 出力モデルの概略図

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過さ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 ,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に、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。その他詳細は文献(3)を 参照されたい。

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おり,これの一体化したものを膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly)と呼ぶ。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仮定した。本研究で作成した出力モデルは文献 (3) を基にしている。ここではその概略を述べる。

3.1 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.

$$i = nF f_a D_{H_2} \frac{C_{H_2}^g - C_{H_2}^e}{l} \tag{1}$$

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 .

3.2 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 $^{(7)}$.

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

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 .

3.2.1 起電力

起電力 E は Nernst の式より算出される.

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

3.3 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 .

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

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 $^{(8)}$.

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

 C_{α} はモデルパラメータであり Parthasaraty 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.

$$A_e = m_{PT} A_s \tag{6}$$

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 $^{(9)}$. 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 $^{(10)}$ 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

$$i_0^+ = i_{0,e}^{ref+} \left(\frac{C_{O_2}^f}{C_{O_5^{fref}}} \right)$$
 (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.

$$C_{O_2}^f = 0.07 C_{O_2}^g \tag{8}$$

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

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

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

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

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

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

により補正した.

3.4 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 .

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

$$\eta_{conc}^{c} = -\frac{RT}{\alpha_{c}^{c} 2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{i_{t}(O_{2})}} \right)$$
 (13)

ここで, α^a , α^c_1 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様に表される.

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

$$i_{L(O_2)} = 4F f^c D_{O_2} \frac{C_{O_2}^g}{I}$$
 (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 .

3.5 抵抗過電圧

抵抗過電圧 η^n_{ohm} は電解質膜の厚さ t^m , 電解質膜のイオン伝導度 σ^n_o から

$$\eta_{ohm}^m = \frac{t^m}{\sigma^m} i \tag{16}$$

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.

$$\sigma_{\rho}^{m} = k_{\sigma} \sigma^{m} \tag{18}$$

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.

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

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

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

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

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 chatnode	$\alpha_{1,c}$	0.09
fitting parameter of activation overvoltage	C_{lpha}	0.98
fitting parameter of ion conductivity	k_{σ}	0.60
fitting parameter of current density	$k_{i,0}$	1.00

3.6 燃料ガス流動解析モデル

燃料電池内の電気化学反応による水素濃度の低下,およびそれに伴う電流密度分布の低下を3次元的に明らかにするために,電気化学反応-ガス流動連成解析モデルを作成した。以下にその詳細を示す。

3.6.1 支配方程式

流動解析においては,ガスに関する3次元の連続の式およびナビエ-ストークス方程式を考えた。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = -S_c \tag{22}$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{U}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla p + (\mu \nabla \mathbf{U}) + S_u \tag{23}$$

U および μ は燃料ガスの速度ベクトルおよび粘性係数であり,生成項 S_c は電気化学反応による水素の消費を意味している。他方,ナビエ-ストークス方程式の生成高 S_u はガス拡散層を多孔質体として扱い,そこで失われる見かけの運動量を表している。

$$S_u = -\frac{\mu}{K} f_a^2 \mathbf{U} \tag{24}$$

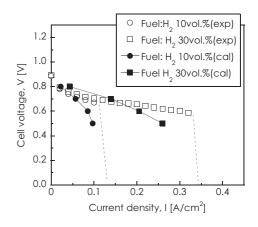


図 5 ターフェルプロット (fuel flow rate 200 sccm, Cathode O_2 100mol%)

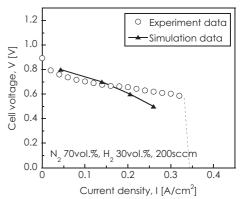


図 6 ターフェルプロット (fuel flow rate 200sccm, Anode H₂ 30mol%, N₂ 70mol%)

ここでK, f_a はガス拡散層の浸透率,空隙率である. 化学種の輸送方程式は次のように表される.

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}Y_i) = \nabla \cdot (D_{i,eff} \nabla Y_i) \tag{25}$$

下付添え字iは化学種を表している $.D_{i,eff}$ はセパレータ流路およびガス拡散層中でのガスの有効拡散係数であり,

$$D_{i,eff} = D_i$$
 (separator channel) (26)

$$D_{i,eff} = D_i \cdot f_a^{\tau} \quad \text{(GDL)}$$

にて算出される。本解析ではブラッグマンモデルにより屈 曲率 $\tau=1.5$ とした。電気化学反応による水素の消費量は , ファラデー定数 F ならびに式 (1) の電流密度 i により次式で求められる。

$$S_c = \frac{i}{2F} \tag{28}$$

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 10, 30, 100 mol%, 供給流量を 200sccm (Standard cc per minuite) としたときの

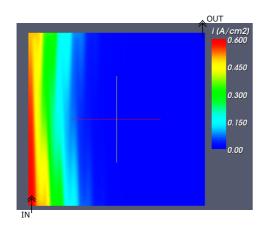


図 7 アノード側 MEA 上の水素濃度分布 (H₂ 30mol%, 100sccm)

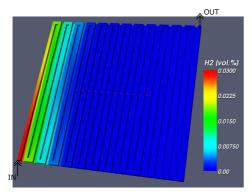


図 8 アノード側サーペンタイン流路内水素濃度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

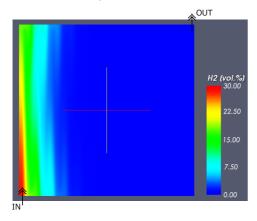


図 9 電流密度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

ターフェルプロット (電圧-電流密度曲線図) を図 5,6 に示す。PEFC の性能はオームの法則に則り,操作電圧と電流密度とにはトレードオフの関係が存在する。従って実験結果を見ると,いずれの実験条件においても操作電圧の低下とともに電流密度は増加している。また,ある一定以上の電流密度では,急峻な操作電圧の減少が現れることが分かる。これは PEFC の内部抵抗および濃度過電圧の影響であることが知られており,それ以上の電流密度条件では稼働が出来ないことを示している。PEFC 出力モデルは高電流

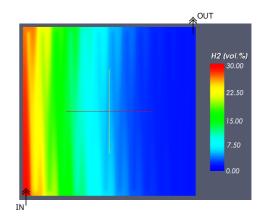


図 10 アノード側 MEA 上の水素濃度分布 (H₂ 30mol%, 200sccm)

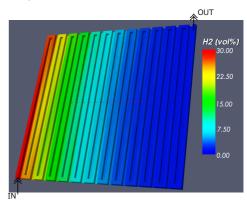


図 11 アノード側サーペンタイン流路内水素濃度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

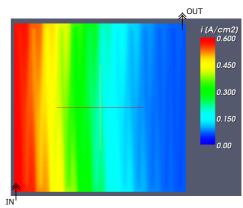


図 12 電流密度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

密度条件において,この濃度過電圧の影響を過大に評価する傾向が明らかになった。しかしながら,全実験条件においてこれら操作電圧と電流密度とのトレードオフをよく再現していることが確認でき,本解析モデルは PEFC の出力特性を予測可能であるといえる。以降,この解析モデルを用いて,各実験条件下における PEFC 内の水素濃度分布および電流密度分布を明らかにする。

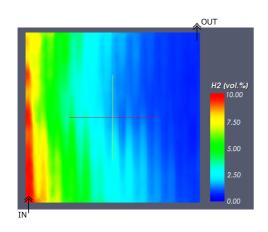


図 13 アノード側 MEA 上の水素濃度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

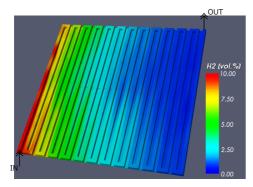


図 14 アノード側燃料流路内の水素濃度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

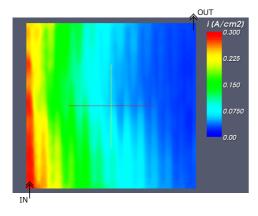


図 15 電流密度分布 (H₂ 10mol%, 200sccm)

4.2 水素濃度分布および電流密度分布

図7 9は,水素濃度30mol%,燃料供給量100sccmのときのMEA上および流路内水素濃度分布と電流密度分布である。図中左下方から燃料は供給され,電気化学反応により消費されつつサーペンタイン流路をすすみ,右上方から流出する。水素濃度分布に着目すると,ガス拡散層の影響によりサーペンタイン流路よりもMEAの方が広範囲に水素が輸送・拡散されていることが分かる。ガス拡散層は水素をサーペンタイン流路から均一にMEAに供給する役割を果たすものであり,本解析結果はその効果を出力モデル

により評価できること示唆するものである。他方,この実験条件下では,水素供給量が少なく,サーペンタイン流路上流でほぼ全ての水素が消費されてしまい,PEFC内のほとんどの領域で局所的な濃度過電圧になっていることが明らかになった。同条件で燃料供給量のみ200sccmとした時の水素濃度分布および電流密度分布を図10 12に,水素濃度10%,燃料供給量200sccmの結果を図13 15に示す。水素濃度30mol%に着目すると,燃料流量の増加によりサーペンタイン流路後流域まで水素が輸送・拡散され,これにより濃度過電圧が抑制されていることが確認できる。次いで水素濃度10mol%に着目すると,供給濃度の低下に伴い電流密度は全体として低下するものの,本燃料供給量では水素がPEFC内の広範囲に輸送されており,局所的な濃度過電圧が抑制されていることが明らかになった。

PEFC への過剰な燃料供給は, PEFC で全て使われることなく流出し, すなわち損失となる。本出力モデルにより PEFC 内の水素濃度分布および電流密度分布,局所濃度過電圧の状況を詳細に明らかにする事ができ,今後, PEFC サーペンタイン流路やガス拡散層の設計や運転条件の最適化に応用できると考えられる。

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 サーペンタイン流路内水素濃度分布および電流密度分布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。

- 水素はサーペンタイン流路よりガス拡散層を介して MEAに供給される。このときガス拡散層は水素をより広範囲に,かつ,均一に MEAに供給することを解析結果より確認した。これは出力モデルはガス拡散層の影響を定量的に評価できることを意味する。
- 水素濃度分布と局所濃度過電圧との相関を定量的に評価するとともに、各条件における局所濃度過電圧の発生を明らかにした。

PEFC への過剰な燃料供給は、PEFC で全て使われることなく流出し、すなわち損失となる。本出力モデルにより PEFC 内の水素濃度分布および電流密度分布、局所濃度過電圧の状況を詳細に明らかにする事ができ、今後、PEFC サーペンタイン流路やガス拡散層の設計や運転条件の最適化に応用できると考えられる。

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) 山本高久,その他: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,神戸高専研究紀要,第3号,pp.1-6,2009.
- (4) 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.
- (5) Wang Y., et al.: "Ultra Large-Scale Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cells", J. Power Sources, Vol.153, pp.130-135, 2006.
- (6) Wang F.B., et al.: "Numerical Prediction of Concentration and Current Distributions in PEFC", J. Power Sources, Vol.145, pp.546-554, 2005
- (7) 井上元ら: 固体高分子形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.
- (8) 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.
- (9) Cutis Marr, Xianguo Li: "Compostion and performance modeling of catalyst layer in proton exchange membrane fuel cell", J. Power Sources, Vol.77, No.1, pp.17-27, 1999.
- (10) 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.