リン酸形燃料電池における反応ガス密度と ガス偏流に関する検討

正員 幹 淳 (日立製作所)
正員 山口 雅教 (日立製作所)
正員 堤 泰行 (茨城大学)

Effects of Reactant Gas Density on Gas Flow Distribution of Phosphoric Acid Fuel Cells

Atsushi Miki, Member, Masanori Yamaguchi, Member (Hitachi Ltd.),
Yasuyuki Tsutsumi, Member, (Ibaraki University)

This paper presents a calculation method for gas flow distribution along a cell stacking direction. Reactant gas lack phenomena at a cell electrode may result in the serious electrode corrosion quite similar to gas crossover phenomena. The method takes into account for the reactant gas density difference between an inlet manifold and an outlet manifold which is caused by hydrogen consumption along gas channels.

The experiments using a 125kW full size stack were conducted to verify the simulation method. These experimental investigations clarified the method could be applied to diagnosis of stack performance with satisfactory accuracy.

The knowledge of the gas lack phenomena acquired in this study is expected to improve cell design and fabrication procedures.

キーワード：燃料電池、リン酸、ガス偏流、ガス密度、電極腐食

1. まえがき

リン酸形燃料電池は、天然ガスなどの燃料を改質して得られる水素と空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接電気エネルギーを得る発電装置である。このリン酸形燃料電池を用いた発電プラントは、従来の発電方式に比べ、カルノーサイクルによる熱効率の制限が無いため高い発電効率が期待され、又、SOx、NOxの排出量が少なく振動音も小さいなどの特徴を有している。このため、比較的規模の大きな電力事業用発電設備から、需要家に近接して設置し廃熱を冷暖房および給湯熱源として利用する熱併給発電設備に至るまでの種々の用途が考えられている⁽¹⁾。

リン酸形燃料電池の開発研究は、通産省工業技術院のムーンライト計画に基づき、新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託を受けて要素開発が始まり、現在資源エネルギー庁のフィールドテスト事業、数MW級デモプラントの建設・運転等を通して経済性のある発電設備として実用化に向けて技術改善が進められている。

実用規模の大形セルの開発に際しては、種々の特性解析によって定量的に裏付けられた設計技術が必要であり、著者等もいくつかの機会を利用して報告している⁽²⁾。

特に、リン酸形燃料電池では、電気的な特性を評価する電気回路計算、温度分布解析のための熱収支計算の他に、化学反応種である流体に伴う流体計算が重要な基本技術といえる。

図1 リン酸形燃料電池セル構造

Fig.1 Configuration of phosphoric acid fuel cell.

リン酸形燃料電池の基本構成の一例を図1に示す。基本的には一対の電極とその間に挟まれたリン酸電解質から構成される。電極は反応ガスである水素や酸素などが自由に拡散透過できる多孔質カーボン板で構成され、それぞれの電解質層側の片面には電極反応を活性化させるために白金など貴金属触媒層が形成されており、電解質層側と反対の面はガス供給のためのリブ溝を設けた構造となっている。

電解質であるリン酸は多孔質のマトリックスに含浸保持されるが、このマトリックスと呼ばれる電解質層はセルの電気抵抗を極力低減するため、一般に0.1~0.3mmと極めて薄く構成される。また、実用的な電気出力を得るためには上記のような単位電池を反応ガスの直接混合を防止するための無孔質緻密カーボン板を介して複数枚積層していくことにより達成できる。燃料電池の効率が電池の規模に依らず一定に保持できるのは、電極面積あるいは積層数を変更するだけで対応できることによる。

実用化に際しては、1スタックの出力を極力大きくするためにセルの積層数を増加する必要があるが、あまり積層数を大きくすると積層方向に反応ガスの偏流が生じ、一部のセルに十分なガスが供給できなくなる現象が実験で観測された。この現象は特に反応ガスの利用率が高くなる燃料系に重大な影響を与え、高出力、高利用率運転になるに従って顕著になるものと予想される。さらに、発電により水素が消費されると二酸化炭素が電池出口側に相対的に増加して、電池出口側と入口側とでガス密度に違いが発生する。

すなわち、電池出口側のガス密度が増加するため出口マニホールド内の圧力が上昇し、電池下部では燃料を流し込むための差圧が減少しガスが流れにくくなるという指摘もある(3)。このようなガス偏流により一部のセルにガス不足状態が生じると電池が如何なる影響を受けるかについて、さらに、影響が明確に出る高積層スタックでの試験と理論との比較、また、ガス再循環の影響、負荷電流の影響、ガス温度の影響などについてこれまで報告された例はなく、本現象の解明は燃料電池開発者にとって極めて重要な課題である。下部セルの一部にガス偏流による燃料ガスの欠乏現象が起これと、ガスクロスオーバーと同様に電池電圧が急速に低下したり不安定になる現象が発生し、最終的には電極腐食を引き起こすことも予測される(4)。

本論文は、リン酸形燃料電池の燃料系反応ガス密度の変化によるガス偏流現象により電池が如何なる影響を受けるか定量的に推定する手法を理論的に明らかにすることを目的としており、同時に、実規模の大形スタックを用いた実験により解析手法の妥当性を検証するものである。計算機シミュレーションでは、ガス密度差とガス偏流の関係を詳細に解明すると共に、スタック運転に必要な反応ガスの限界流量を算出できるよう配慮した。本論文のように厳密に解析しかつ実規模スタックにより実験的に検証した報告はこれまでにみられず、一つの大きな技術進歩と考える。

2. ガス偏流解析プログラム

ガス密度の影響を考慮したガス流れ分布を計算するため積層方向のガス流量を変数として計算した。解析対象とした電池本体のガス流れモデルと各部の流量、ガス濃度などの変数の説明を図2、表1に示した。

電池内部の流量は積層方向に変化するものとして、単位電池を構成する全セルを対象として解析できるように配慮した。また、燃料系には再循環流路を設け、従来理論的に

図2 ガス偏流解析モデルと変数

Fig. 2 Analytical model for gas flow rate calculation and variables.

表1 計算に用いた寸法諸言とガス物性
Table 1. Cell dimension and gas constants

項目	記号	値
リブ深さ	WT	1.3×10^{-3} m
リブ巾	WB	2.0×10^{-3} m
リブ長さ	L	0.7m
マニホールド高さ	HM	m
セル数	NC	セル
H ₂ 比重	G 1	0.0502kg/m ³
CO ₂ 比重	G 2	1.103kg/m ³
H ₂ O比重	G 3	0.451kg/m ³
H ₂ 粘度	V 1	1.215×10^{-6} Pa · s
CO ₂ 粘度	V 2	2.28×10^{-6} Pa · s
H ₂ O粘度	V 3	1.66×10^{-6} Pa · s
圧力	P T	0.7MPa

(注) 比重、粘度についてはセル運転温度近傍の200℃の値を用いた。(伝熱工学資料より)

検討されていなかった循環流量の影響をも解析できるモデルとした。出入口の平均流量 $Q(I)$ が負の場合が逆流条件であり、入口流量 $Q(I)$ のうちの水素成分が負荷電流から定まる理論水素流量(利用率100%に相当)より少ない場合にガス不足状態となり、性能不安定現象の判定指標となる。本解析プログラムでは90%利用率以上となるセル数、100%利用率となるセル数を内部で判定しカウントしており、少なくとも90%利用率となるセルが全セル中1セルも発生しないクリティカルな条件を限界条件として求めるようにしている。

図3にガス密度差を考慮したガス偏流解析プログラムのフローチャートを示す。フローチャートに示すように、本プログラムの骨子は、初期条件として与えたセル寸法、反応ガス物性及び改質ガス組成、再循環量など電池運転条件を基に、セル内部の圧損、流量分布の計算、電池出入口マニホールド内のガス密度変化の計算を行って、これらを繰り返し計算により収束させて積層方向の流量分布を求める点にある。初期条件であるセル寸法及びガス物性については表1の値を用いており、本プログラム中にデータとして既に与えており、入力簡略化を図っている。より一般的な解析をするためには、個々に入力出来る形に入力フォーマットを変更すればよい。また、物性値についてはセル運転温度近傍の200℃の値で代表させた。厳密には運転条件によって変化するので、より詳細かつ一般的な解析をする場合には入力形式を改める必要がある。

図3 ガス偏流解析プログラムのフローチャート
Fig. 3 Flow chart of the program.

< 2.1 > 圧損、流量計算

圧損、流量計算は次の式に従った。すなわち、積層方向の各セルの圧力差を $P(I)$ とすると、

$$P(I) = \frac{\{ (G1 \cdot X1I + G2 \cdot X2I + G3 \cdot X3I) \cdot TD(I) - (G1 \cdot X1O + G2 \cdot X2O + G3 \cdot X3O) \} \cdot PT}{HM \cdot \frac{I}{NC} + PD} \quad (\text{Pa}) \quad (1)$$

ここで、 $X1I$ 、 $X2I$ 、 $X3I$ は入口マニホールド内の平均ガス組成であり、1、2、3はそれぞれ H_2 、 CO_2 、 H_2O に対応する。 $X1O$ 、 $X2O$ 、 $X3O$ は出口マニホールド内の平均ガス組成である。

$TD(I)$ は出入口ガスの温度差であり、積層方向に直線的に変化すると仮定して求めているが、この値を用いて入口ガス密度を出口ガス温度状態に補正した。 PD は入口ガスを流し込むための押込み圧力である。前記以外の変数は表1中に示したものである。

内径 D の管内を粘度 V_m の流体が $VS(I)$ の速度で流れると長さ L 当り $P(I)$ の圧損となることから、流速 $VS(I)$ は、

$$VS(I) = \frac{D^2 \cdot P(I)}{32 \cdot L \cdot V_m} \quad (\text{m/s}) \quad (2)$$

ここで、 D はセル流路の等価直径であり、リブ深さ、リブ幅をそれぞれ WT 、 WB とすると、

$$D = \frac{2 \cdot WT \cdot WB}{WT + WB} \quad (\text{m}) \quad (3)$$

で与えられる。また、 V_m は平均粘度であり、混合ガスの粘度計算式によって求めた入口ガス粘度と出口ガス粘度の算術平均を用いた⁽⁵⁾。

従って、積層方向各部の流量 $Q(I)$ はノルマル換算すると

$$Q(I) = VS(I) \cdot WT \cdot \frac{L - 0.05}{2} \cdot PT \quad (\text{Nm}^3/\text{s}) \quad (4)$$

で求められる。

< 2.2 > ガス密度変化計算

出入口マニホールド内のガス密度は電流による H_2 の消費などによるガス組成の変化に応じて変化し、その結果(1)式で与えられる出入口の圧力差が変化し、各セルに供給されるガス流量が変化する。従って、各負荷における出入口ガス中の H_2 流量成分の変化を求める必要がある。解析モデルは図2に示したが、各変数の内容を表4にまとめる。

水素消費量 QS はセルを流れる電流を CUR とすると

$$QS = CUR \cdot \frac{0.0224}{2 \times 96500} \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (5)$$

で与えられ、(4)式から求められる各セルの流量 $Q(I)$ と QS からマニホールド入口部及び出口部の流量 $QI(I)$ 及び $QO(I)$ を求めることができる。

マニホールド出入口部におけるガス濃度は逆流現象の発生あるいは、燃料の再循環量によって変化するため、繰り返し計算によって収れん値を求めた。出入口ガス濃度は次式によって与えられる値に収れんする。すなわち、出口側濃度は、

$$\left. \begin{aligned} X_{10} &= \frac{QHON}{QHON + QRON} \\ X_{20} &= \frac{QRON}{QHON + QRON} \cdot \frac{X_{21}}{X_{21} + X_{31}} \\ X_{30} &= \frac{QRON}{QHON + QRON} \cdot \frac{X_{31}}{X_{21} + X_{31}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

また、入口側濃度は、

$$X_{10} = \frac{(Q_{IT} - Q_{REC}) \cdot X_{110} + Q_{REC} \cdot X_{10} - Q_{HIR}}{Q_{IT} + Q_{RIR} + Q_{HIR}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $Q_{IT} = \sum Q_{I(I)}$

$$\left. \begin{aligned} QHON &= \sum |Q_{I(I)} \cdot X_{10} - QS| \quad (Q_{I(I)} \geq 0) \\ QRON &= \sum |Q_{I(I)} \cdot X_{20} + X_{30}| \\ QHIR &= \sum |Q_{O(I)} \cdot X_{10} + QS| \quad (\text{逆流H}_2\text{成分} \geq QS) \\ QRIR &= \sum |Q_{O(I)} \cdot (X_{20} + X_{30})| \quad (Q_{I(I)} < 0) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

(6)、(7)式によるガス濃度を(1)式に代入してガス密度変化を補正することにより、流量分布 $Q(I)$ を定めることができる。

フローチャートに示したように、本プログラムは上記の収れん計算により $Q(I)$ を求めながら、シミュレーションの対象とする電流領域について限界流量を求める構成となっている。

表4 ガス密度変化計算の変数

Table 4. Variables for gas density calculation.

項 目	記 号	単 位
水素消費量	QS	Nm ³ /S
入口H ₂ 流量	QHI	Nm ³ /S
入口CO ₂ +H ₂ O流量	QRI	Nm ³ /S
逆流H ₂ +H ₂ O流量	QHIR	Nm ³ /S
逆流CO ₂ +H ₂ O流量	QRIR	Nm ³ /S
出口H ₂ +H ₂ O流量	QHO	Nm ³ /S
出口CO ₂ +H ₂ O流量	QRO	Nm ³ /S
出口順方向H ₂ 流量	QHON	Nm ³ /S
出口順方向CO ₂ +H ₂ O流量	QRON	Nm ³ /S
入口流量	Q _{I(I)}	Nm ³ /S
出口流量	Q _{O(I)}	Nm ³ /S
再循環流量	QREC	Nm ³ /S

3. 解析結果

< 3.1 > 実規模スタックによる発電試験結果

フルサイズのセル246セルを積層して構成した125kW級スタックを用いて反応ガス条件、負荷条件等を変化してガス偏流現象の検討を行った。一連の発電試験の電圧-電流特性を図4に示す。燃料利用率80%、CO₂含有率20%の条件では同図(A)に示すように負荷電流300Aの時点で電池性能が不安定となり、同時にカソード中の水素濃度が上昇し始めた。ここで、性能不安定とは一定出力の運転を指令した時にスタック電圧、電流がそれぞれ漸減、漸増し一定に保持できない状態を意味し、カソード中の水素濃度の上昇で厳密に判定できる。(A')、(A'')はカソードガス利用率を下げた場合の結果であるが、(A)と性能不安定

図4 125kWスタック試験時の平均セル電圧-電流特性
Fig. 4 Mean cell voltage-current characteristics for a 125kW stack operation.

図5 発電試験状況と燃料流量の関係
Fig. 5 Relation between stack operating results and fuel flow rate.

点は変化なかった。そこで、燃料系の水素濃度を高めるため高電流側で再循環流量を減少させた場合の結果を同図 (B) に示す。この場合は負荷電流 300A では安定した運転ができたが、更に負荷電流を 400A へ増加する過程で性能不安定現象が発生した。このように一部のセルに水素欠乏状態となると、いずれのケースにおいてもカソード中の水素濃度の上昇が性能不安定現象と連動して発生するという新しい知見が得られた。これは、水素が正常に供給される健全セルの起電力が水素欠乏により非発電状態となったセルに逆起電力として加わるため、水素欠乏セルでは水の電気分解により荷電体であるプロトンが生成されカソード側に水素を発生するためと考えられる。このとき、アノード側では活性酸素が発生し、これがアノード全面にわたってカーボン材をアタックし二酸化炭素として飛散消失するという重大な現象になる。この電極腐食のメカニズムについては既報 (4) に詳細に論じているので本報では確認した新たな事実を記述するにとどめるが、水素欠乏セルが生じるとガスクロスとは逆にアノードが酸化腐食されること、水素欠乏状態となるとカソード側に水素が生成されることを明らかにすることができた。

< 3.2 > 性能不安定現象のシミュレーション

供試スタックによる実験データを用いて前章で展開したガス偏流解析コードの検証を行うこととした。図 4 の発電試験における電流値と燃料流量の関係を整理した結果を図 5 に示す。図中○印は性能安定点、△印は性能不安定現象の兆候が見られはじめた点 (カソード中の H_2 濃度の上昇が見られる)、×印は明らかに性能降伏状態と認められるほど急速に性能が低下し発電試験を中断あるいは負荷を軽

図 6 運転条件 (A) のシミュレーション
Fig. 6 Simulation for the case (A)

図 7 運転条件 (B) のシミュレーション
Fig. 7 Simulation for the case (B)

減した点に対応している。図中に性能不安定領域をハッチングで示したが、所定の電流出力を得るためには燃料流量が不足していること、必要な燃料流量は、やはり同図に併記した電気化学当量から定められる理論水素量の数倍も大きくしなければならない結果となっていることが確認できた。この大きなアンバランスがガス密度の差による偏流現象であることを明らかにするため、また、前章で述べた解析プログラムの計算精度を明らかにするために、個々の発電試験条件に対して必要な燃料流量を計算により求めた。結果を図 6、7 にまとめた。部分的に燃料利用率が 90% 以上となりガス不足状態となるセルが発生する燃料流量のカーブが実際の発電試験時に供給していた燃料流量と交叉している点の近傍でいずれのケースも性能不安定現象が発生していることが確認できた。また、(B) の発電試験で性能不安定現象が現われる電流値が 400A まで改善されたのは、燃料系の再循環流量を減らすことによって H_2 濃度が向上し少ない燃料流量で運転が可能になるためであることが分かる。再循環することによりマニホールド出入口の密度差が小さくなりガス偏流が起こりにくくなると考えられるが、再循環することにより水素濃度が低下する効果の方が大きく反対に限界電流が減少するという重要な知見が得られた。

< 3.3 > 限界流量と負荷電流の上限

前節までの解析結果並びに発電試験結果から、電気化学反応的に規定される理論的必要量に対して 2 ~ 3 倍程度以上も燃料流量を供給しないと、一部のセルには燃料が流れないことが確認できた。供試スタックにおいて、安定に運転できる負荷電流の上限値を求めるため限界流量のシミュレーションを実施するに際して、供給される全改質ガス量

は $125\text{Nm}^3/\text{h}$ と仮定した。

解析結果を図8に示す。図中太実線がシミュレーションで算出した限界流量カーブである。同図に負荷電流に対応する改質ガス流量と再循環流量の上限値をそれぞれ2点鎖線及び1点鎖線で示したが、両者の和が本スタックに供給できる全燃料流量の上限値となる。この上限値が太実線で示した限界流量カーブより大きい範囲では安定した運転ができるといえる。したがって、2つのカーブが交叉する点

図8 限界流量シミュレーションと電流上限値
Fig. 8 Simulation for critical flow rate and current.

図9 平均セル電圧-電流特性
Fig. 9 Mean cell voltage-current characteristics.

で安定運転できる負荷電流の上限値が規定されることになる。限界電流における燃料流量は $220\text{Nm}^3/\text{h}$ であり、このとき、改質ガスの供給限界は $125\text{Nm}^3/\text{h}$ であるから、両者の差である $95\text{Nm}^3/\text{h}$ を燃料排ガスの再循環系により供給する必要があることが分かる。両者の合計は図中細実線で示したが、シミュレーションによる解析結果である太実線を若干上まわっており、本供試スタックは燃料系の再循環系を利用して負荷電流を735Aまで増加できることを明らかにすることができた。

以上の検討に見られるように、解析による厳密な限界流量の算定が極めて重要な意味を持つと云える。これらの解析結果に基づいて発電試験による検証を行った結果、図4に示した(A)、(B)のガス条件では安定に運転のできなかった負荷電流300A、400Aのそれぞれに対しても、さらに、予測限界電流735Aのいずれの場合も安定に運転できた。これにより前述してきた解析結果は十分信頼性をもっていることを実証できたと云える。図9に平均セル電圧に換算した電圧-電流特性を示したが、予測通りの特性であることが分かる。

最後に、ガス密度差による偏流現象に影響する因子としてガス温度について検討した結果について報告する。ガス

図10 限界流量に及ぼすガス温度の影響
Fig. 10 Effects of gas temperature on the critical flow rate.

密度差がガス偏流の本質因子であるからガス密度に影響するガス温度は何らかの影響を及ぼすことが予想される。図10に入口下部のガス温度が上部及び出口側ガスに比べて低い場合について解析プログラムを用いてその影響を調べた結果をまとめた。図より明らかなようにガスの温度差の影響は比較的大きく、負荷電流400Aに対して10℃の温度差があると必要流量は20~25Nm³/h変化することが分る。今回の供試スタックの温度分布は下部が135℃、上部及び出口側が175℃程度であり約40℃の温度差があるため、密度差によるガス偏流は相当緩和されていると考えられる。今後の長時間発電試験に際してこの温度差が小さくなるような場合は性能不安定現象が早まる可能性があり注意していく必要がある。また、逆に、入口ガス温度を下げることであれば、燃料流量の総量を減少させることが可能である。

4. おわりに

(1) 高積層した125kW級実規模スタックを用いて負荷電流をパラメータとした発電試験を実施し、高電流になると電池性能が不安定となる現象はアノードが酸化消失するためであることを確認した。

(2) この現象の原因は、水素が消費されるに従って燃料系出口側ガス密度が増大することによってスタック方向に生じるガス偏流現象であることを明らかにした。

(3) この現象を解析するシミュレータを開発し、密度差に基づく偏流現象によって燃料電池運転時の性能不安定現象を正確に説明できることを確認した。

(4) 本シミュレータにより電池性能を安定に保持するための限界流量を求めると同時に、パラメータサーベイにより密度差に基づく偏流現象の影響因子及び影響度を定量的に明らかにした。

以上、本報で取り上げた現象について今回開発した解析シミュレータは試験結果を精度良く模擬できており、今後の電池本体の限界設計を実施するに際して、有力なツールとなるものである。また、シミュレータによるパラメータサーベイにより密度差に基づく偏流現象の影響因子及びその影響度等に関して種々有益な知見が得られた点大きな進歩である。

(平成8年2月6日受付、同年3月15日再受付)

- (1) 小倉, 他: 「小特集 燃料電池発電技術」電学誌, 102, 183 (昭57-3)
- (2) 堤, 幹, 山口, 嶺本: 「リン酸形燃料電池の特性解析」電学論B, 109, 169 (平元-4)
- (3) 小林, 他: 「リン酸型燃料電池の積層技術の研究」第25回電池討論会 (昭59-11)
- (4) 堤, 幹, 山口, 嶺本: 「リン酸形燃料電池における反応ガス直接混合の影響」電学論B, 109, 515 (平元-11)
- (5) 日本機化学会編: 「伝熱工学資料 (第3版)」301, 310 (昭58)

幹 淳

(正員) 昭和20年8月9日生。44年5月東京大学工学部電気工学科卒業。同年6月(株)日立製作所日立研究所入社。以来、電力機器の高電圧絶縁現象、過渡過電圧解析、リン酸形燃料電池開発、高出レーザーの開発研究などに従事。平成4年より日立工場にて熔融炭酸塩形燃料電池の研究開発を担当。工学博士。

山口 雅教

(正員) 昭和18年3月24日生。40年3月早稲田大学理工学部電気工学科卒業。同年4月(株)日立製作所日立研究所入社。以来、電力用変圧器の絶縁及び冷却研究に従事。現在、燃料電池の開発を担当。工学博士。

堤 泰行

(正員) 昭和13年1月18日生。35年3月九州大学工学部電気工学科卒業。同年4月(株)日立製作所日立研究所入社。以来、電力機器の絶縁研究及び燃料電池の開発に従事。平成元年3月退社。同年4月茨城大学工業短期大学部、平成2年10月工学部システム工学科教授となり、現在に至る。工学博士。