709 直接メタノール形燃料電池特性に及ぼす二酸化炭素の影響に関する数値解析

Numerical simulation of carbon dioxide effect on direct methanol fuel cell performance

○学 安藤 大樹 (静大院)

Daiki Ando

Graduate School of Engineering, Shizuoka University

正 岡野 泰則 (静大創)

Yasunori Okano

Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University

正 須藤 雅夫 (静大工)

Masao Sudoh

Faculty of Engineering, Shizuoka University

正 古川 和良 (ヤマハ発動機)

Kazuyoshi Furukawa

Yamaha Motor Co., Ltd.

正 村松 恭行 (ヤマハ発動機)

Yasuyuki Muramatsu

Yamaha Motor Co., Ltd.

正 安達 修平 (ヤマハ発動機)

Shuhei Adachi

Yamaha Motor Co., Ltd.

Key Words: DMFC, Two-phase flow, Carbon dioxide, Limiting current density, Numerical simulation

1. Introduction

近年、地球環境問題の深刻化、化石燃料の枯渇によるエネルギー資源問題など様々な問題が生じている。そこで、これらの問題を解決する新エネルギーシステムとして燃料電池が注目されている。燃料電池は電極反応を用いて燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するエネルギーシステムである。燃料電池の一種であるダイレクトメタノール形燃料電池 (DMFC) は燃料にメタノールを用いるため貯蔵や運搬が容易であり、改質器が不要なため軽量化、小型化が可能である。以上のような利点より、DMFC は小型の輸送機器やモバイル機器の動力源として期待されている。

DMFC における電極反応を以下に示す。

アノード側

カソード側

上記に示すようにアノード側においてメタノールの反応により二酸化炭素が発生する。そのため、アノード側では液体であるメタノール水溶液と気体の二酸化炭素が混在しセル内の流動は気液二相流となっている。

理論的には反応が活性化するにつれ DMFC の発電能力は上昇する。しかし、反応が活性化するにつれアノード側で二酸化炭素の生成も増し、気相の割合が大きくなる。そのため、発電能力の向上には気液二相流の取り扱いが重要であり、生成する二酸化炭素が DMFC の発電特性に及ぼす影響を解明することは重要である。そこで、本研究では、アノード側で反応により生成する二酸化炭素の発生の有無の影響について数値解析を用い検討した。その結果から二酸化炭素が直接メタノール形燃料電池特性に及ぼす影響について調査した。

2. Numerical Method

Figure 1 に解析モデル、Table 1 にモデルサイズ、以下に解析基礎式を示す。

<連続式>

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}) = S_m \quad (3)$$

アノード側生成項

$$S_m = S_{\text{MeOH}} + S_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

カソード側生成項

$$S_m = S_{\text{O}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

<Navier-Stokes 式>

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} \vec{V}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{V}) + S_p \quad (6)$$

流路生成項

GDL 生成項

$$S_p = 0 \quad (7) \quad S_p = -\frac{\mu \vec{V}}{\beta} \quad (8)$$

<拡散方程式>

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} C_i) = \nabla \cdot (\rho s_i D_i \nabla C_i) + S_i \quad (9)$$

アノード側生成項

・メタノール

・水

$$S_{\text{MeOH}} = -\frac{I}{6F} M_{\text{MeOH}} A_{\text{cv}} \quad (10) \quad S_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{I}{6F} M_{\text{H}_2\text{O}} A_{\text{cv}} \quad (11)$$

・二酸化炭素

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{I}{6F} M_{\text{CO}_2} A_{\text{cv}} \quad (12)$$

カソード側生成項

・水

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(I + I_p)}{2F} M_{\text{H}_2\text{O}} A_{\text{cv}} - \frac{I_p}{6F} M_{\text{H}_2\text{O}} A_{\text{cv}} + \rho U_m A_{\text{cv}} \quad (13)$$

・酸素

$$S_{\text{O}_2} = \frac{(I + I_p)}{4F} M_{\text{O}_2} A_{\text{cv}} \quad (14)$$

<混合密度式>

$$\rho = \rho_l s_l + \rho_g (1 - s_l) \quad (15)$$

<液相飽和度式>

$$s_l = \frac{\rho_g (1 - C^{\text{CO}_2})}{\rho_l (C^{\text{CO}_2} - C_{\text{sat}}^{\text{CO}_2}) + \rho_g (1 - C^{\text{CO}_2})} \quad (16)$$

<気相飽和度式>

$$s_g = 1 - s_l \quad (17)$$

Fig. 1 Schematic diagram.

Table 1 Geometric Parameter.

Flow channel length[m]	6.5×10^{-2}
Flow channel width[m]	1.0×10^{-3}
Flow channel height[m]	1.2×10^{-3}
GDL thickness[m]	1.4×10^{-4}
MEA thickness[m]	1.8×10^{-4}

解析仮定を以下に示す。

- ・ 反応は触媒層表面で起こる。
- ・ 液相、気相の相互作用は無視する。

各方程式はそれぞれ有限体積法を用いて離散化し SIMPLE 法を用いて解析を行った。

3. Results and Discussions

3-1 拡散層(GDL)内における気相飽和度分布

Figure 2 は各セル電圧における GDL 内の気相飽和度分布を表しており、下端部は触媒層表面、上端部は流路側を示す。反応が起こる触媒層表面において気相(二酸化炭素)が多く存在していることがわかる。また、Figure 3 に各セル電圧における触媒層表面の平均気相飽和度を示す。セル電圧が低電圧になるにつれ反応が活性化されるため気相の存在も増し 0.8 V では触媒層表面には 10 % しか気相(二酸化炭素)が存在しないのに対し、0.35 V では 70 % も存在していることが分かる。しかし、セル電圧が 0.35 V 以下では平均気相飽和度は上昇していないことも示された。

3-2 GDL 内におけるメタノール質量分率分布

Figure 4 に(a)二酸化炭素の発生無し (b)二酸化炭素の発生有りの各セル電圧における GDL 内におけるメタノール質量分率分布を示す。前項にも示したように GDL 内には気相(二酸化炭素)が存在するため、それにともないメタノール質量分率も二酸化炭素の発生の有無により異なった分布になることが分かる。触媒層表面側では反応によりメタノールが消費されるため流路側に比べメタノール質量分率が低くなっていることが分かる。また、二酸化炭素の発生を考慮した場合、GDL 内のメタノール分率が全体的に減少しセル電圧が 0.35 V の時にメタノールの枯渇が起きていることが分かる。

3-3 出力特性への影響

Figure 5 に燃料電池の出力特性を表す I-V 曲線による二酸化炭素の発生の有無による比較ならびに Ge & Liu [1]の実験結果との比較した結果を示す。二酸化炭素の発生を考慮しない緑色線は気相が存在しないため安定的にメタノールが触媒層に供給され、低電圧時においても電流密度はなめらかに減少していく。一方、二酸化炭素の発生を考慮した赤色線は前項にも述べたように 0.35 V 以下でメタノールの枯渇により、得られる電流密度の値は一定となり限界電流密度が現れている。しかし、解析結果は Ge & Liu [1]の実験結果との一致が得られていない。これは解析仮定で液相、気相の相互作用を無視しているためだと考えられる。

4. Conclusion

アノード側で反応により生成する二酸化炭素は限界電流密度の発生を引き起こし、高電流密度域の発電特性に大きな影響を与える因子であることが示された。

Fig. 2 Distribution of gas phase saturation in the anode side.

Fig. 3 Average gas phase saturation on the cat. layer surface.

Fig. 4 Distribution of methanol mass fraction (a) with CO₂ and (b) without CO₂ in the anode side GDL.

Fig. 5 I-V curved in with CO₂ and without CO₂ calculation results with experimental results [1].

5. Nomenclature

A	: 面積 [m ²]
C	: 質量分率 [-]
D	: 拡散係数 [m ² /s]
F	: ファラデー数 [C/mol]
I	: 電流密度 [A/m ²]
I_p	: メタノールクロスオーバーにより消費される電流密度 [A/m ²]
M	: 分子量 [kg/mol]
P	: 圧力 [Pa]
s	: 飽和度 [-]
S	: 生成項 [kg/m ³]
S_p	: 多孔質内の流れを表す Darcy's lawの項 [kg/(m ² · s ²)]
U_m	: 膜内速度 [m/s]
V^m	: 速度 [m/s]
β	: 透過率 [m ²]
ρ	: 混合密度 [kg/m ³]
μ	: 粘度 [Pa · s]
添え字	
CO ₂	: 二酸化炭素
cv	: コントロールボリューム
g	: 気相
H ₂ O	: 水
i	: 成分 i
l	: 液相
MeOH	: メタノール
O ₂	: 酸素

6. Reference

- [1] J. Ge, H. and Liu, J. Power Sources **142** (2005) 56-69.