J056022

固体高分子形燃料電池アノードガスチャネル内の非定常物質輸送解析* (淀んだ流れ場におけるガス置換現象)

市川 靖^{*1}, 池添 圭吾^{*2}, 大島 伸行^{*3}

A transient mass transport analysis of the gas channel of a PEMFC with a dead-ended anode system

(#1. A gas exchange phenomenon in the stagnant flow field)

Yasushi ICHIKAWA^{*1}, Keigo IKEZOE and Nobuyuki OSHIMA^{*1} Nissan Motor Co., Ltd.,
1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa, 237-8523 Japan

One conceivable approach to reducing the cost of automotive fuel cell systems is to change the recirculation system used for hydrogen supply to a dead-ended anode system. To investigate this hypothesis, numerical calculations and gas analysis experiments were conducted to examine mass transport in the anode flow channel using a fuel cell equivalent to the cells used on vehicles. The results showed that hydrogen fuel flowed into the anode channel and was consumed in the generation of electricity, at the same time, inert nitrogen gas infiltrated into the anode flow channel from the cathode flow channel by permeating through the catalyst-bearing solid polymer membrane. As time elapsed, nitrogen gas built up in the downstream region of the anode flow channel, thus obstructing the flow of hydrogen along the channel and eventually rendering the cell incapable of producing electricity.

Key Words : Polymer Electrolyte Fuel Cell, Mass Transfer, Hydrogen, Numerical Simulation,

1. 緒 言

固体高分子燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle) の普及のためには、一層のコスト低減が必要とされる。コストが高い理由は、第1に FCV を構成する燃料電池スタック材料が高価であること、第2に FCV システムを稼働させるための補機類の構成が複雑で補機部品が高価であることの2点である。コスト低減のために、燃料電池スタック本体の低コスト化⁽¹⁾⁽²⁾と同時に、FCV システムを構成する主な3系統、空気供給系、冷却温調系、水素燃料供給系の各々について、簡素化を進めてゆく必要がある。

従来の一般的な水素燃料供給系の構成としては、水素循環システム(図 1a)がある。循環システムでは、水素循

Fig. 1a A conventional anode recirculation supply system

Fig. 1b An anode dead-ended supply system

^{*1} 正員, 日産自動車(株)総合研究所(〒237-8523 神奈川県横浜須賀町夏島町1)

^{*2} 日産自動車(株)総合研究所

^{*3} 正員, フェロー, 北海道大学 大学院工学院

E-mail: yasui-ichikawa@mail.nissan.co.jp

環ポンプやエゼクタージェットポンプにより構成され、システムが複雑であり高コストとなる。

そこで、循環流路を廃止し簡素化した非循環システム(図 1b)の検討がなされてきた。しかし、ガス流路内の非反応物質(窒素ガス、水蒸気、液水)の滞留によって長時間持続して運転できない⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾、カーボン腐食の発生⁽⁸⁾など、問題点がこれまでに指摘されている。例えば、Siegel ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾は、発電面積が 50cm^2 の小型セルを用いて、中性子線可視化を行い、アノード極のセル内にあるガスチャネル下流に液水が存在することを示し、また、チャネル内に窒素が滞留することで発電性能が低下することを実験と計算により示した。しかしながら、実際に車載される燃料電池と、実験用燃料電池のサイズの違いで生じるスケールのな考慮が必要であり、また、発電に影響しないよう分析採取ガス量を極力抑えたりリアルタイム計測も必要である。

本研究は、アノード非循環システムを採用した場合に発電が可能となる手段を得ることを最終目的とし、本報では車載相当サイズの燃料電池セルのアノードガスチャネル内で起きている物質輸送現象を理解するため、発電中のガス濃度変化について、質量分析計を用いた実験計測と、数値流体解析により非定常物質輸送解析を行った。

2. 実験

2・1 実験装置および実験方法

燃料電池の構成は、固体高分子膜構造体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を、アノード極およびカソード極を構成するガスチャネルにより挟み、単セル電池を成す(図 3)。車載では、単セル電池を 100 から 500 枚程度を積

Fig. 2 Full-scaled single fuel-cell with segmented current collectors

Fig. 3 Structure of the one fuel cell and the detail of gas sampling port (eight points each)

層したスタック構成があるが、本研究の実験ではそのうち 1 組の単セルを抜き出し発電を行った。発電面積は約 300cm^2 である。

実験装置構成は、カソードには酸化剤ガスを、アノードには燃料ガスを供給し、温度調節を行うため冷却水を流通する。単電池セルの長手方向での発電分布状況を把握するため、電流集電板を 8 分割、各集電板間は絶縁し、各々に渦電流式電流センサーを設置し電流分布を計測した。また、セル電圧はアノードチャネル出口付近で計測した(図 2)。ガス濃度計測は、ガスの採取箇所(図 3)を、電流集電箇所に対応するよう、チャネル流路方向で等間隔に 8 箇所設け、濃度分布計測を行った。

発電条件は、電流一定制御とし、総電流は 20A とした。ガスの供給条件は、ガスチャネルおよび配管部に液水が滞留しないように、カソードに空気または純酸素をストイキ比 $\text{SRc } 3.5$ 以上・相対湿度 $\text{RHc } 20\%$ 、アノードには、初期条件として循環運転を模擬し、水素をストイキ比 $\text{SRa } 4.5$ 以上・無加湿として供給した。非循環運転は、発電セルアノード下流外部の配管に設けたバルブを閉じて実行する。非循環運転を 30 分継続後、再度バルブを開き循環相当運転へ回復させる。圧力はそれぞれ燃料電池出口配管で大気圧とした。また、冷却水はセル出入口配管温度で等しく 70°C となるよう十分に流量を流した。

なお、濃度変化は時間について連続的なデータを取得するため、キャノンアネルバ社製四重極型質量分析計(型式: M-201GA-DM)を用いた。ここで、採取ガス量は、アノードガスチャネル 1 本あたりの水素供給体積流量に対して約 0.2% とした。キャピラリチューブはジーエルサイエンス社製(型式: 1010-35842)で、材質はシリカガラス、内径は $50\mu\text{m}$ である。計測するガス種は、水素、窒素、水蒸気で、時間分解能は $0.4\sim 0.5\text{ sec}$ である。質量分析計は校正を行い、実験前および実験後で濃度値に相違がないことを確認した。

2・2 実験結果

まず、カソードチャンネルに純酸素を供給した場合、非循環運転を開始してから 35 分以上、8 箇所の全セグメントでの発電電流が安定し持続した(図 4)。

Fig. 4 Time variation of current distribution and cell voltage with pure oxygen supply in cathode gas channels

次に、カソードチャンネルに空気を供給した場合、非循環運転を開始した直後、アノード流路方向最下流に位置するセグメント 8 番の電流が低下、次いで 7 番、6 番へと順に電流低下が発生し(図 5)、総電流一定発電を行っているため、発電可能な領域、即ち、アノードチャンネル上流側のセグメント 1 番付近に電流が増加し、電圧が低下した。この電流低下領域が拡大する現象は、カソードチャンネルに純酸素を供給した際には発生しなかったことから、空気中に含まれる窒素の影響が考えられた。そこで、アノードチャンネル長手方向について発電と同時にチャンネル内のガス分析を行った。ガス分析は非循環運転 1 回につき 1 点のみ行い、ガス採取点を変えて、その度ごとに電流分布変化の再現性を確認しながら非循環運転を行った。その結果、アノードチャンネルの下流での電流低下に対応して水素濃度の低下がみられた(図 6)。同時に計測された窒素濃度は正反対に増加し、水素が窒素と置換された。これは局所的な水素欠乏状態であり、カソード極側でカーボン腐食を引き起こす⁽⁸⁾。さらに継続すると窒素ガスがアノード反応面全域に充満し、反応面全域で水素欠乏状態となり、セル電圧が転極し、アノード極側でもカーボン腐食の発生が懸念される。いずれの水素欠乏状態とも、発電性能の低下と、部品の信頼性低下を招く。

Fig. 5 Time variation of current distribution and cell voltage with air supply in cathode gas line

Fig. 6 Time variation of hydrogen concentration with air supply in cathode gas channel

3. 数 値 解 析

3・1 数値解析モデル

続いて、ガス挙動の実験結果を解釈するため、必要最小限にかつ現象を厳密に再現するよう数値解析を実施した。

計算領域は、アノード極とカソード極の相対する 1 対のチャンネルと、これらに挟まれる膜構造体(MEA)とし、計算対象は、流れ方向を捉える断面をとりチャンネル内の 2 次元流れ場とした(図 7). MEA は多孔体として扱い、ガス透過が考慮された. ガス透過度は MEA のガス透過量を実験により求め、多孔体の気孔率に置換えた. また、多孔体とガスチャンネルが接する面に、アノード極側で水素消費反応を、カソード極側では酸素消費反応を、アレニウス型反応式で定義した. 反応速度定数は水素の消費量が発電量と等しくなるよう与えた. 流体の基礎式は、連続の式、運動方程式、物質輸送の式で、運動方程式に Stress-Divergence 式(1)を採用し、低レイノルズ数の流れ場に対応した. 但し簡単のため、プロトン輸送は、移流項は解かず、速やかに多孔体内を移動するものとした. また、水蒸気および液水の存在は無視した.

Fig. 7 Detail of simulation model.

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j u_{i,j} \right) = -p_{,i} + \left[\mu (u_{i,j} + u_{j,i}) \right]_{,j} + \rho f_i \quad (1)$$

アノードガスチャンネルには水素が、カソードガスチャンネルには空気相当の酸素・窒素混合気が各々供給された.

3・2 計算結果

アノードガスチャンネル内のガス流速について注目する. 流路方向のガス流速 u_x は、流路入口流速で無次元化し、チャンネルの入口からの距離 x は、チャンネル全長で無次元化した. 非循環運転開始 5 秒後のガス流速はチャンネル入口から下流側に向かうにつれて直線的に減少し、チャンネル最下流部で流速が 0 である(図 8).

次に、アノードガスチャンネル内の流路方向水素濃度の分布に注目する. 初期状態では、カソードチャンネルに窒素と酸素の混合気が流れ、アノードチャンネルに水素が充分流れており窒素ガスは直ちに排出されほぼ存在しない. カソードからアノードへの窒素濃度勾配によって、窒素は MEA を透過しアノード流路に流入する. 非循環運転を開始すると、流入した窒素はアノード流路内で減速しアノードチャンネル下流で流速が 0 となり、アノードチャンネル下流部で留まる. 時間が経過すると不活性の窒素ガスは蓄積され、低水素濃度領域が上流側に拡大する(図 9). このとき速度の無い淀み領域が上流側へ拡大する(図 8).

Fig. 8 Time variation of velocity profile on the center line of the channel

Fig. 9 Time variation of hydrogen concentration profile on the center line of the channel

4. 考 察

実験と計算を比較すると、同様な時系列的な傾向である(図 10)。検証のため、固体高分子膜のガス透過量に対する温度と湿度特性を考慮し、実験と計算での水素濃度を比較した。温度を 3 条件 (40°C, 60°C, 80°C)、相対湿度を 3 条件 (30%, 60%, 90%) としカソード供給ガスを加湿した。ガス濃度の評価は、アノード非循環運転開始後 30 分の、発電アノードセル下流出口配管内の水素濃度である。比較すると全体的に実験のほうが低く計測されている(図 11)。これは、計算では発電による生成水が電解質膜を湿潤させる物理現象を省いたため、窒素透過量が少なかったためと考えられる。精度向上には膜内水移動の考慮が望ましいが、アノードチャンネル内に水素欠乏領域が捉えられ、発電不能理由が理解できる。つまりいかに水素欠乏領域の解消するかがポイントと言える。

Fig. 10 Comparison between simulation and experiment on time variation of hydrogen concentration

Fig. 11 Validation between experiment and simulation with hydrogen concentration after 30 minutes in the outlet pipe

5. 結 語

車載相当サイズの燃料電池セルで、アノード非循環運転時の過渡物質輸送に関し、観察された現象と抽出される課題は以下のとおりである。

- (1) アノードガスチャンネルの流れ方向に電流分布が生じ、電流低下に対応した水素濃度低下領域が発達する。
- (2) カソードガスチャンネルからアノードガスチャンネル内に透過した窒素は、発電領域内のアノードチャンネル下流で流速が無くなる地点を起点に蓄積され、低水素濃度領域が下流側から上流側へと拡大してゆく。
- (3) 上記解析結果から、アノード非循環運転でも、カーボン腐食による触媒性能の劣化を防ぐには、非反応物質の局所的な蓄積を排除することが、技術的課題として抽出された。

文 献

- (1) T. Aoyama, A. Iiyama, K. Shinohara, S. Kamegaya, S. Yamamoto and Y. Ban "Status of FCV Development at Nissan and Future Work", *SAE Technical Paper* 2008-01-0423 (2008)
- (2) M. Abe, T. Oku, Y. Numao, S. Takaichi and M. Yanagisawa "Low-Cost FC Stack Concept with Increased Power Density and Simplified Configuration Utilizing an Advanced MEA", *SAE Technical Paper* 2011-01-1344 (2011)
- (3) F. Philipps, G. Simons and K. Schiefer: Dynamic investigation of PEFC stacks in interaction with the air supply system, *J. Power Sources*, 154 (2006), pp.412-419
- (4) A. Mokmeli and S. Asghari: An investigation into the effect of anode purging on the fuel cell performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010), pp.1-7
- (5) W. Zhu, R. Payne and B. Tatarchuk: Critical flow rate of anode fuel exhaust in a PEM fuel cell system, *J. Power Sources*, 156 (2006), pp.512-519
- (6) J. Siegel, D. McKay, A. Stefanopoulou, D. Hussey and D. Jacobson: Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC with Dead-Ended Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (11) (2008), pp.B1168-B1178,
- (7) J. Siegel, S. Bohac, A. Stefanopoulou and S. Yesilyurt: Nitrogen Front Evolution in Purged Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-Ended Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2) (2010), pp.B1081-B1093
- (8) W. Baumgartner, P. Parz, S. Fraser, E. Wallnoefer and V. Hacker: Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions, *J. Power Sources*, 182 (2008), pp.413-421