格子ガス法を用いた PEFC 拡散層内の物質移動の解析*

吉 元 貴 志^{*1}, 松 隈 洋 介^{*2}
井 上 元^{*3}, 峯 元 雅 樹^{*3}Mass Transfer Analysis in PEFC Diffusion Layer
by Lattice Gas Automata MethodTakashi YOSHIMOTO, Yosuke MATSUKUMA^{*4},
Gen INOUE and Masaki MINEMOTO^{*4} Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

To know the movement of water in Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) is important for deciding the optimum shape of the cell and the optimum operating condition. And it is well known that PEFC shows the best performance under moderate relative humidity condition. However, the experimental measurement is difficult because of the flow through the complex geometry of diffusion layer. Therefore, in order to know the movement of water in PEFC, microscopic analysis was performed by lattice gas automata (LGA) method. The influence of gas diffusion prevention by water was investigated. According to the channel configuration, a distribution of water was observed in the diffusion layer and a distribution of oxygen and hydrogen reaction quantity was affected. Moreover, since the influence of gas diffusion prevention by water in the cathode side was more extremely than that in anode side, it was shown that concentration overpotential of cathode side affects a cell performance greatly.

Key Words: Fuel Cell, Multi-Phase Flow, Computational Fluid Dynamics, Numerical Analysis, PEFC, LGA Method, Diffusion Layer

1. 結 論

近年, 急速な経済成長と世界人口の増加によりエネルギー需要が急速に高まっている。これに答えるために, 石油や天然ガスのような化学エネルギーが消費されてきた。現在ではそのような化学エネルギーの多量の消費により, 地球温暖化などの環境問題が起こっている。それゆえ, 石油に替わるエネルギーとして, 風力, 太陽光, 燃料電池などのエネルギー生産手段が脚光を浴びており実用化に向けて開発が急がれている。中でも, 我々の生活に最も近いと考えられる, 自動車用や家庭用に使われる固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は近年盛んに研究開発が行われている。

従来は PEFC に用いられる固体高分子膜や触媒層などの材料開発が研究の中心であったが, 近年では, システム全体の性能向上を目指し, セパレータ内の流動最適化などのシミュレーション計算が多く行われるようになった¹⁾。特に, 起動中の燃料電池内の水やガス

の挙動を知ることが高性能で長寿命な燃料電池を作る上で重要である。例えば PEFC に用いられる固体高分子膜は水分が低いとイオン伝導性が低下し, 発電特性が低下する。しかし過剰な水分は拡散層あるいはセパレータ内に凝縮・滞留して燃料ガスの流れを阻害する。しかし, 水やガスの流れを実験によって観察することは難しい。そこで, 本研究では, PEFC の微視的解析を複雑形状内の流れを容易に計算可能な格子ガス(LGA)法を用いて行った。

2. PEFC の概要

2-1 PEFC の主な特徴

PEFC の長所と短所を以下に示す。

長所

- PEFC は固体材料のみからなり, メンテナンスが容易である。
- 操作温度が低いことから起動時間が非常に短い。また, 温度上昇のための補器類が不要である。
- 装置材料の選択が容易である。
- 高出力密度であることから小型で軽く作ることが可能である。

* 原稿受付 2004 年 12 月 20 日。

^{*1} 九州大学大学院工学部。

^{*2} 正員, 九州大学大学院工学研究院 (☎ 819-0395 福岡市西区元岡 744)。

^{*3} 九州大学大学院工学研究院。

E-mail: ymatsu@chem-engkyushu-u.ac.jp

短所

- 排熱温度が低いいため排熱利用が制限される。
- 構成材料が比較的高価である。
- 湿度管理が非常に重要である。

2.2 PEFC の原理

図 1 に PEFC の概略図を示す。PEFC は膜/電極接合体 (Membrane Electrode Assembly: MEA), ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer: GDL), およびセパレータによって構成される。MEA は白金を担持した電極とイオン交換膜によって構成される。MEA の両端はガス拡散層によって挟まれ、さらにその両端をセパレータによって挟み込むことでひとつのセルが出来ている。燃料である水素がアノード側のセパレータ内に刻まれた溝に供給され、カソード側には酸素が供給される。供給された水素および酸素は、ガス拡散層を通り MEA に到達する。そこでアノードで水素は水素イオンと電子に分かれる。水素イオンは膜を通してカソード側へ移動する。電子は外部回路を通してカソード側へ移動する。カソード側において、酸素と電子と水素イオンが結びついて水を形成する。

ガス拡散層は、セパレータの溝によって面に対して局所的に供給されたガスをできるだけ均一に拡散させて MEA に伝える役割を担う。そのため、セパレータと拡散層を含めたガス流れを知り、セパレータの溝幅と拡散層の厚みを最適化することは、PEFC の性能向上にとって重要である。

Fig. 1 Schematic figure of PEFC

3. 格子ガス法 (LGA) 法の概略

3.1 FHP モデル

格子ガス法の基本モデルである FHP モデル²⁾は流体を計算する数値解析手法のひとつである。この解析モデルでは、解析空間は図 2 に示すような多くの六角形の格子により形成される。この格子上を動く単位質量の仮想粒子が、予め決められた規則に従って単純な

衝突と並進を繰り返すことにより、流れを計算する。FHP モデルで用いられる規則は以下の通りである。

- 各格子は各繰り返し回数において 6 つの速度方向と静止の最大 7 個の粒子を持つことができる。
- 各格子上では衝突前と衝突後で運動量と質量が保存される。
- 衝突後、各粒子は速度方向へ一格子だけ進む。この過程を並進と呼ぶ。
- 系は粒子の衝突と並進を繰り返すことで時間発展する。衝突と並進の一回の繰り返しを繰り返し回数 (Iteration) と呼ぶ。

格子ガス法はその簡単なモデルから、装置内流動を均一にする流路形状を自動設計する試みにも用いられている³⁾。また、通常の流体計算に用いられる差分法や有限要素法、あるいは格子ボルツマン法に比べて、多くの格子をとることができ、その結果燃料電池の拡散層のような複雑な形状内の流れを比較的容易に再現できる。

3.2 ILG モデル

Immiscible Lattice Gas (ILG) モデル⁴⁾は格子ガス法の基礎モデルである FHP モデルの発展モデルである。FHP モデルは単相流を計算するのに対し、ILG モデルは、粒子に色づけを行うことで多成分流れを計算することが出来る。以後、粒子に白と黒の色づけを行うものとする。このモデルでは、図 2 に示すように、衝突が起こったとき、質量と運動量を保存する衝突後のパターンの中から、同色の粒子が近づきあう状態が取られる。例えば図 2 の左側は衝突前の状態を表しており、中央のセルから見て、左側に白粒子が多く、右側には黒粒子が多い。この場合質量と運動量を保存する衝突後の状態は、図 2 の右の 4 つの状態が考えられるが、この中から白粒子が左を向く左下の配置が選ばれる。この結果、二成分の界面では、表面張力に相当する力が働く。

図 3 は ILG モデルを用いて計算した相分離の一例であり、時間発展と共に、分散相が成長していく様子が確認できる。

Fig.2 Lattice of FHP and ILG model

Fig. 3 Phase separation simulated by ILG model

4. 解析モデルと仮定

4.1 解析モデル

図4に本解析で用いたモデルを示す。本研究では、図1に示したPEFCの概略図の中から、アノード側とカソード側それぞれのセパレータの溝一本とガス拡散層内の流れに注目し、その中の水素、酸素および水の挙動を二次元で解析した。格子数はMEAの長手方向をx軸方向とし、x軸方向とy軸方向に512×256とした。図4の白色の部分がセパレータ内の溝、それに隣接する黒色の部分がセパレータの山である。また中央の灰色の部分が拡散層であり、本研究ではILGモデルを用いて図3のような分散相をあらかじめ形成し、それを固体壁とみなすことで拡散層を模擬した⁶⁾。拡散層の空隙率は $\varepsilon=0.67$ である。実際の拡散層の空隙率はおよそ $\varepsilon=0.70$ と言われており、本解析でも $\varepsilon=0.67$ としている。本論文では流路幅2mm、拡散層厚さ300 μm の系をモデル化している。300 μm の厚さに格子点数30点を用いたため、一格子あたりの長さは10 μm となる。セパレータの溝に供給された水素と酸素ガスが、拡散層を通してMEAに到達し、4.2節に示すモデルにしたがってMEA上で反応して水が生成される。

Fig.4 Schematic of computational domain

また、系内の粒子数を一定に保つため、生成した水、酸素および水素粒子を4.2節に示す仮定に従って消す操作を行うこととした。

4.2 モデル化と仮定

本解析では、実際のPEFCの運転状況に近いと考えられる利用率として、水素利用率(U_{H_2})を80%、酸素利用率(U_{O_2})を40%とし、以下の仮定をもとにモデル化を行った。

1. 解析にはILGモデルを用い、アノード側では黒粒子を水素、白粒子を水とする。カソード側では黒粒子を酸素、白粒子を水とする。
2. 水粒子はお互いに近づきあってクラスタを作るものとする。また壁面との付着性を調整することで、濡れ性をコントロールする。
3. MEAに当たると水素粒子はある確率で二つの水素イオンになる。また、膜は十分に水を含んでいないとイオン伝導性を示さないことを表現するために、MEA付近に存在する水粒子の分率により、反応確率をコントロールする。
4. 酸素粒子がMEAに到達すると、水素イオンが4つ以上ある場合は、酸素粒子はある反応確率で二つの水粒子に変わる。この規則により、

の反応をモデル化する。

5. MEA内の水分移動は考慮しない。
6. 解析断面での全粒子の総数を常に一定に保つ。
7. 水素と酸素の粒子の供給はセパレータ溝部のみで行う。
8. アノード側での水素粒子と水粒子の供給比は8:2とし、一回の繰り返し数での解析断面へ供給数は以下の式によって計算する。

$$S_{inH_2} = \frac{r_{H_2}}{U_{H_2}}, \quad S_{inH_2O} = \frac{2}{8} S_{inH_2} \quad (2)$$

ここで、 S_{inH_2} は断面に置く粒子の数であり、 r_{H_2} は反応した水素粒子の数である。粒子の設置はセパレータの任意の位置とする。

また、断面からの粒子の消失数は次の式で計算される。

流出＝流入＋反応生成－反応消費－蓄積

$$S_{outH_2} + S_{outH_2O} = S_{inH_2} + S_{inH_2O} - r_{H_2} - 0 \quad (3)$$

ここで、 S_{out} は断面から消失する粒子の数である。粒子の除去はセパレータの任意の粒子とする。この反応がカソード側でも同様に起こるものとする。

仮定3に関して、本解析では文献6おけるグラフをフイッティングして得られた(4)式を用いて抵抗過電圧の算出を行った。

$$\log_{10} Y(X) = 1.86 \cdot \log_{10} X - 5.16$$

$$X: \text{相対湿度} [\%] \quad (4)$$

$$Y: \text{導電率} [S/cm]$$

(4)式は相対湿度が100%に近づくと電気抵抗は非常に小さくなり、膜に到達した水素が速やかに反応できることを表している。このメカニズムを格子ガス法に取り入れるために、膜付近の相対湿度から、膜に到達した水素の反応率を(5)式で定義した。なお、膜付近の相対湿度は Nguyen⁷⁾によるとアノード側の水の活量により決まるので本解析ではアノード側の相対湿度を用いて解析を行った。さらに本解析では相対湿度を、格子ガス法での水の分率と等しいと仮定した。

$$\text{Reaction_ratio}[-] = \frac{Y(X)}{Y(X=100[\%])} \quad (5)$$

この式において、 $Y(X=100[\%])$ とは、(4)式の相対湿度が100%時の値を表している。

仮定8に関して、本解析における水素粒子と水粒子の供給比『8:2』は相対湿度で言うと20%となる。これは、格子ガス法では温度の概念が無い場合、相対湿度が水の分率と等しいと仮定したためである。

著者はその後の検討により格子ガス法に温度の概念を導入した新たなモデルを開発中である。これについては今後、論文で投稿する予定である。

5. 結果と考察

5.1 水による拡散阻害の検討

図5(a)-(d)に反応開始からの水素、酸素および水の分布を時系列で示す。アノード側(水素供給側)が左、カソード側(酸素供給側)が右側である。図5ではセパレータの溝と山の長さを等しくしている。拡散層内において灰色の点は水素(および酸素)分子が多く存在する部分であり、黒色の部分は水が多く存在する部分である。本解析では系に存在する水のうち凝縮水として存在する割合を凝縮率と定義しており、凝縮率を50%として計算している。また、この凝縮率はILGモデルの衝突則を適用する割合を50%とすることで表現した。この凝縮率の値については今後の更なる検討が必要であると考えられる。反応開始前(図5(a))には、系内には水は全く見られない。反応開始直後(図5(b))ではほとんど見られなかった水も、反応開始からしばらく経過する(図5(c))と、カソード側の拡散層内に蓄積していることが分かる。蓄積した水は、酸素が拡散層内を通り、MEAに到達するのを妨げるように働くものと考えられる。また、カソード側よりも蓄積速度は遅いものの、アノード側でも水が水素と共に膜に到達し、反応せずに溜まる様子も確認できる。さらに繰り返し数が増加すると図5(d)に見られるように、拡散層内に水が満たされた状態となり、ほぼ定常となった。

図6に反応した水素と酸素の個数の経時変化を示す。横軸は繰り返し回数であり、実線と点線はそれぞれ酸素と水素の反応個数である。反応開始時、膜は乾燥しているため反応量は少ない。しかし、MEA付近に水が多くなると反応確率が増加するというモデル化より、反応量は次第に増加していき、Iter=1000程度で最大値をとる。その後、反応個数が減少しIter=2000以降では、水素の反応個数が酸素の反応個数の二倍のほぼ一定値をとる。これは、図5で観察されたように、拡散層内に蓄積した水により、水素と酸素がMEAに到達しづらくなるためと考えられる。この現象は実際のPEFCではガス拡散阻害として知られており、この現象が格子ガス法により定性的に再現されたものと考えられる。

非定常の部分に関しては反応モデルの妥当性は十分に評価できていないため、現時点での定量的な評価は行っていない。今後、更なる検討が必要である。

Fig. 5 H_2 , O_2 and H_2O distribution at
(a) Iter=0, (b) Iter=1000, (c) Iter=5000,
(d) Iter=20000. Reaction start at Iter=500.

Fig. 6 Time transient of reaction quantity

図7に定常状態となった繰り返し回数 Iter=20000 での MEA 上の反応量分布を示す。実線と点線はそれぞれ水素と酸素の反応量で、横軸は膜に平行な軸(x 軸)方向をあらわす。 $1 \leq x \leq 128$ と $385 \leq x \leq 512$ はセパレータの山に相当し、その間が溝部である。この図より、

溝部での反応量が多く、一方で山側の反応量が少ないことが分かる。これらは以下の二つの理由によるものと考えられる。一つ目は、山側の膜はセパレータ流路から遠いため、水素と酸素が拡散しにくいことである。二つ目の理由はカソード側に生成した水が山部に多くなり、拡散阻害が起こるためと考えられる。

Fig. 7 Reaction quantity distribution at Iter=20000.

水が供給ガスの反応を妨げる拡散阻害が生じていることを確認するために、図8に示すようにカソード側の拡散層内を厚さ方向に5つの領域に分け、それぞれの領域での粒子の分布を調べた。図に示すように、膜に最も近い領域を Section 1、膜から最も離れた領域を Section 5 とする。これは、図5に色で図示した粒子の分布をより定量的に調べることに相当する。

Fig. 8 Division of the cathode diffusion layer

図9はカソード拡散層内の水の分布を示したものである。ここでは Section 1, Section 3, Section 5 のみの結果を示す。図9より、MEA に最も近い Section 1 では水粒子の個数が多く、膜から離れるに従って、その個数が減少することが確認できる。また、膜から離れてセパレータに近づくにつれて、セパレータの山が存在する部分(図8中に点線で区切った A の領域)と溝の領域(図8中に点線で区切った B の領域)での個数差が大きくなり、山部に隣接する拡散層内に多くの水が存在することが分かる。これは、セパレータの溝に近い拡散層では、水が容易にセパレータ流路へ排出されるが、山に近い拡散層では、水は容易に溝部に到達できず、滞留してしまうためと考えられる。

Fig.9 H₂O distribution in cathode GDL at steady state.

また、図 10 は酸素の分布を示している。水の分布と対照的に、膜に最も近い Section1 では酸素粒子の個数が少なく、膜から離れるに従って、その個数が増加する。このことから、水の粒子の存在が酸素粒子の拡散層への到達を阻害していることがわかり、実際の PEFC で起こる拡散阻害が格子ガス法により再現されていることが分かった。

Fig.10 O₂ distribution in cathode GDL at steady state.

5.2 セパレータ形状の検討

5.1 節の検討から、セパレータの山部があるとそこに水が滞留し、酸素および水素の MEA への到達を阻害することが分かった。すなわち反応のみについて考えるとセパレータの山部は無い方が望ましい。しかし、セパレータの山部はガス流路を確保する支持体としての役割を担っており、完全に取り除くことはできない。そのため、最適なセパレータの山幅比を検討していく必要がある。

そこで、図 11 に示すような全体の溝幅と山幅の長さは同じだが、それぞれの溝幅と山幅の異なる 4 つのセパレータについて解析を行った。それぞれのモデルを(a), (b), (c), (d)とし、(a)は 5.1 節で用いた形状と同様、(b)は溝と山の幅が(a)の 1/2、(c)は(a)の 1/4、(d)は(a)の 1/8 とした。実次元換算では拡散層厚さ 300 μm に

対し、流路幅は(a)2.6mm、(b)1.3mm、(c)0.7mm、(d)0.3mm となる。

Fig. 11 Various separator shape. Though whole channel width of (d) is equal to that of (a), (b) and (c), each channel width of (d) is 1/2(c), 1/4(b) and 1/8 (a).

それぞれの、繰り返し回数に対する定常状態の反応量の時間変化を図 12 に示す。各々の溝幅と山幅が大きなセパレータ(a)の反応量が最も小さく、溝幅と山幅を小さくすることで反応量は増加することが分かる。また、セパレータ(a)の反応量はセパレータ(c), (d)と比較して 2/3 程度となることがわかった。

この結果に対しては、平均空隙径と溝幅との相関関係によって、反応量分布に影響する可能性があると考えられる。本解析では拡散層厚さを 300 μm とした場合、空隙径は約 60 μm と見積もられ、4~8 μm と言われている実際の空隙径よりも大きい。このため、さ

らに大規模な体系での計算を行えば、反応量分布に対する影響は小さくなると考える。

Fig. 12 Comparison of reaction quantity between separator type (a),(b),(c) and (d) at steady state.

この原因を調べるため、それぞれの形状における反応量分布を調べた。図 1 3 にセパレータ (a), (d) での反応量分布を示した。5.1 節で見たように(a)では山部分で反応がほとんど起こっていない。一方、セパレータ (d) では一様に反応していることがわかる。これは山幅を小さくすることにより、水の排出が良くなり、先に述べた山部分に滞留する水が燃料の供給を阻害するという問題を解消できることがわかる。しかし、山幅を小さくすることは加工の煩雑さが増し、コストの増加につながる。また、強度の問題もでてくる。そのため、最適な山幅を加工の観点からも検討する必要がある。また、図 1 3 を見るとセパレータ (d) では山部分が反応量分布へ与える影響はほとんどないことがわかる。このことから、さらに山幅を薄くしても反応量は変わらないものと考えられ、(d)の上には漸近反応量線があると考えられる。つまり、コストの点以外にも山幅の小ささには限度が存在すると考えられる。

6. 結 言

格子ガス法を用いて PEFC を解析することで、水が供給ガスの反応に与える影響を定性的に確認することが出来た。流路形状により、拡散層内に水の分布が生じ、酸素と水素の反応量の分布に影響を与えることが分かった。さらに、カソード側での水によるガスの拡散阻害の影響がアノード側よりも著しいことから、カソード側の濃度化電圧が電池性能に大きく影響を与えていることがわかった。生成した水は拡散層内におい

てセパレータの山部分がある方に滞留しやすいことが分かった。今後は最適な山幅を検討するとともに実験とも比較検討していく必要がある。

Fig. 13 Comparison of reaction quantity distribution separator type (a), and (d).

文 献

- (1) 井上元, 下村洋生, 松隈洋介, 峯元雅樹, 化学工学論文集 **29**(2), pp.191-196 (2003).
- (2) Frish, U, Hasslacher and Y. Pomeau, Phys. Rev. Lett., 56-14, 1505 (1985).
- (3) 日岡英一, 松隈洋介, 井上元, 峯元雅樹, 化学工学論文集 **29**(3), pp.421-426 (2003).
- (4) Rothmann, H and Keller, J.M., J. Stat. Phys. 52, 1119 (1988).
- (5) 松隈洋介, 後藤秀樹, 阿部豊, 安達公道, 日本混相流学会誌, 13-2, 126 (1999).
- (6) 神谷信行, 安田和明: "固体高分子形燃料電池の開発と応用", p35. NTS
- (7) Trung V Nguyen and Ralph E. White, J. Electrochem. Soc., 140(8) (1993) 2178-2186