



Title	固体高分子型燃料電池のアノード燃料ガス供給に関する非定常物質輸送解析
Author(s)	市川, 靖
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12018号
Issue Date	2015-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12018
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59921
Type	doctoral thesis
File Information	Yasushi_Ichikawa.pdf



学位論文

固体高分子型燃料電池のアノード燃料ガス供給
に関する非定常物質輸送解析

(Transient mass transfer analysis on gas supply for anode
flow field of polymer electrolyte membrane fuel cells)

平成27年9月

市川 靖

北海道大学工学院機械宇宙工学専攻博士課程

指導教員 大島伸行

第 1 章	序 論	
1. 1	本論文の目的と概要	1
1. 2	FCEV システム簡素化の意義	3
1. 3	従来のアノード燃料ガス供給システム	4
1. 4	アノードデッドエンド供給システムにおける課題	5
1. 5	燃料電池システム再起動時に共通した課題	6
1. 6	本論文の構成	7
1. 7	第 1 章の参考文献	8
第 2 章	圧力変動供給アノードデッドエンドシステム概要	
2. 1	緒言	12
2. 2	車両駆動用燃料電池スタック	13
2. 3	従来のアノードシステムの構成と燃料ガス供給方法	15
2. 4	アノードシステムの簡素化	19
2. 5	アノードデッドエンド圧力変動供給方式の提案	21
2. 6	圧力変動供給方式で生じる課題	23
2. 7	使用記号	25
2. 8	第 2 章の参考文献	25
第 3 章	アノードデッドエンド方式固体高分子形燃料電池における圧力変動供給下でのアノードチャンネル内非定常物質輸送解析	
3. 1	緒言	28
3. 2	実験手法および計算手法	
3. 2. 1	実験装置および実験系	31
3. 2. 2	実験条件	32
3. 2. 3	数値計算モデル	34
3. 3	結果	
3. 3. 1	実験結果	36
3. 3. 2	数値計算結果	38
3. 4	考察	
3. 4. 1	窒素ガス濃度分布形態の違い	42
3. 4. 2	数値計算結果と実験結果の比較検討	46
3. 5	第 3 章の結論	47

3. 6	記号	47
3. 7	第 3 章の参考文献	49
第 4 章 燃料電池スタック起動時におけるアノード側ガス配流の過渡 数値解析		
4. 1	緒言	52
4. 2	計算方法	
4. 2. 1	計算対象	54
4. 2. 2	計算モデル	55
4. 2. 3	計算条件	56
4. 3	計算結果	58
4. 4	計算結果の考察	63
4. 5	検証実験	
4. 5. 1	実験方法	66
4. 5. 2	実験手順	68
4. 5. 3	実験結果	68
4. 6	第 4 章の結論	70
4. 7	記号	70
4. 8	第 4 章の参考文献	71
第 5 章 結論		
5. 1	全体での結論	74
5. 1. 1	アノードデッドエンド方式固体高分子形燃料電池にお ける圧力変動供給下でのアノードチャンネル内非定常物質輸送解析 での結論	74
5. 1. 2	燃料電池スタック起動時におけるアノード側ガス配流 の過渡数値解析での結論	75
5. 2	簡素化アノードシステムの将来への展望将来への展望	76
本研究に関する主要論文		77
本研究に関する主要特許		77

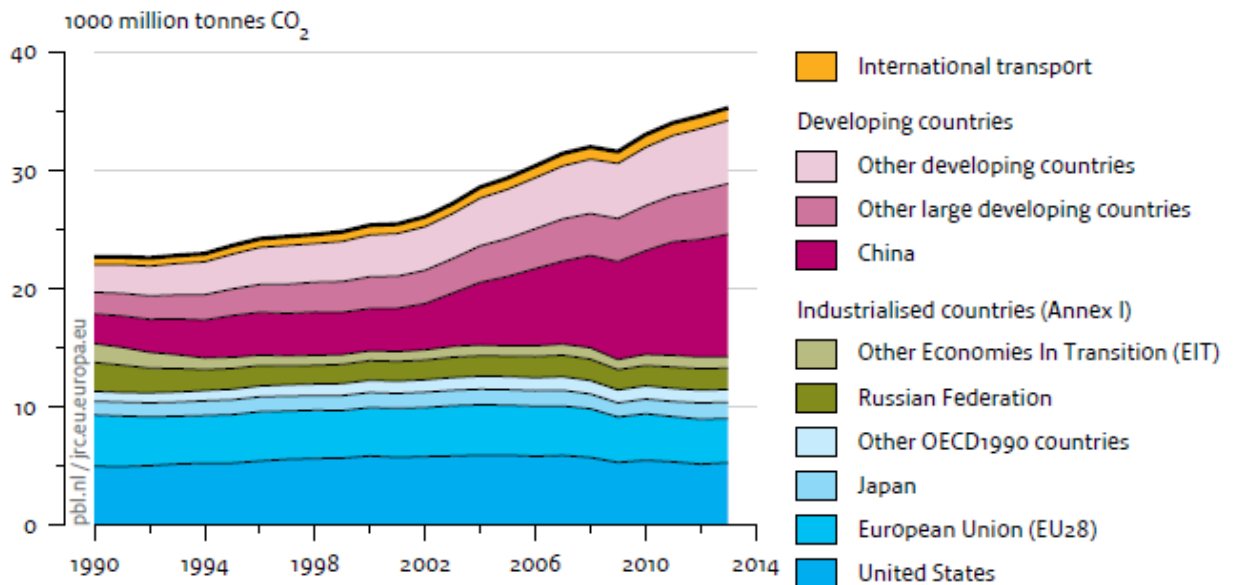
本研究に関する口頭発表	77
謝辞	79

第 1 章 序 論

1. 1 本論文の目的と概要

近年、地球規模での人為起源の温室効果ガス排出による留まるところのない気候変動が認識され[1, 2]、世界規模での化石燃料枯渇問題[3, 4]、また、原子力発電に関する課題は山積[5]したままであることなど、これまでの人類による様々なエネルギー消費活動を省みずに進めると、将来にわたって地球環境へ重大な影響を及ぼす可能性がある。

そこで、地球環境破壊を防ぐためにひとつの取り組みとして例えば、人類の経済活動により生じる二酸化炭素 CO_2 など温室効果ガスの排出量を規制するといった環境保全活動が世界規模で取り組まれるようになった[6, 7]。しかしその一方で、急速な経済発展をすすめる諸国では、消費活動の急速な増加に伴う CO_2 排出量は増加する一途であると認識されている (Fig. 1.1)[8, 9]。



Source: EDGAR 4.2FT2010 (JRC/PBL 2012); BP 2014; NBS China 2014; USGS 2014; WSA 2014; NOAA 2012

Fig. 1.1 Global CO_2 emissions per region from fossil-fuel use and cement production [9]

この相反する状況を打開するには、リーズナブルなエネルギー供給が必要であり、クリーンかつ持続可能なエネルギーを供給する技術革新が必要となる。とりわけ自動車産業のエネルギー消費は影響が大きいので、自動車業界の果たす責務は大きい。

こういった認識のもと、自動車業界をはじめエネルギー業界を含む各関係業種間および政府機関にわたって、自動車のゼロエミッション化が推し進められるなかで、燃料電池自動車(FCEV)の研究開発がすすめられてきた[10, 11]。そして、航続距離、耐久性、低温起動性は実用レベルに達し[12-17]、自動車メーカーからは2014年に一般販売が始められた。しかし、販売されたとはいえその価格は同格のガソリン車やハイブリッド車と比較して高額である。また、ユーザーが注文した後、納車されるまで3年といわれており[18]、さらにユーザーの手に渡ったとしても燃料である水素ガスを充填するスタンドの数が日本全国で約60か所と僅少[19-21] (2015年2月現在) であることなど、普及には依然として様々な高い障壁がある。

普及のためにはまず、FCEVの駆動源である燃料電池発電装置としてのコストを、2017年末までに2011年のおよそ60%まで下げることが目標としている(Fig. 1.2)[11]。そして、コストの低減にはおおくの課題が伴うため、一つずつ技術的に解決してゆかなければならない。

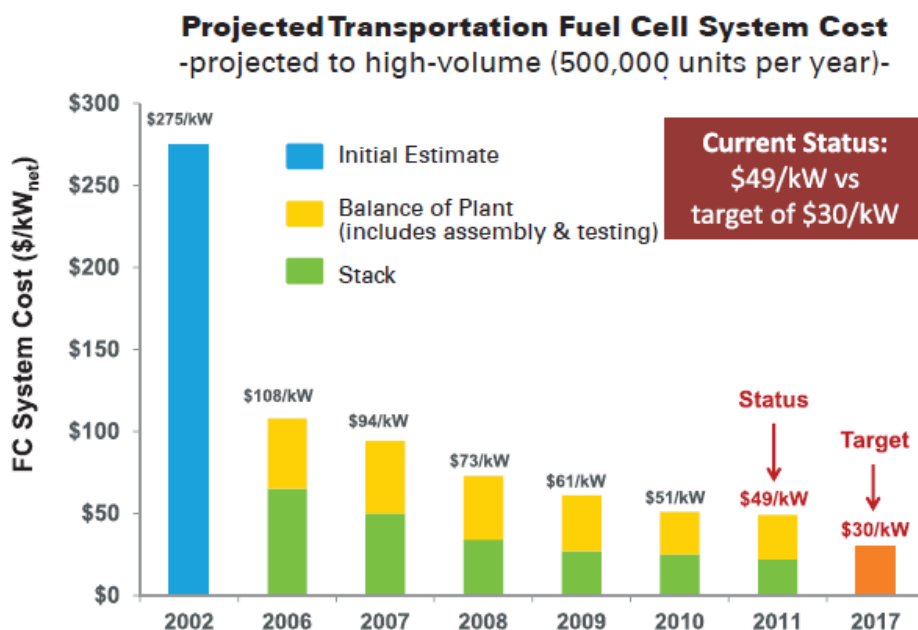


Fig. 1.2 FC System cost projection [11]

1. 2 FCEV システム簡素化の意義

FCEV のコストを下げるために、設計方針として、一般的に次の 3 つが挙げられる[22]：

- (1) 材料使用量の削減
- (2) 量産部品の流用
- (3) 簡素化と部品点数削減

以下簡単に順をおって述べる．(1)材料使用量の削減とは、燃料電池部品に用いられる材料自体の使用量を削減することである．もっとも材料費の高く使用量が多いものから優先的に検討される．例えば燃料電池内の触媒として用いられる貴金属、例えば白金(Pt)が挙げられる．性能や機能を落とすことなく Pt 使用量を削減することが求められる．

(2)量産部品の流量とは、既に量産されている内燃機関自動車に用いられる部品をそのまま適用することであり、出来る範囲は限られるが、共通する構成で要件を満たす場合に比較的容易に用いることができる．例えば、内燃機関の冷却水を循環させるポンプや、放熱や暖気など熱管理のための冷却水流通を制御するサーモスタットなどが挙げられる．

(3)簡素化と部品点数削減とは、燃料電池の部品構成および発電させるシステムを簡素化することである．一般的に開発初期の工業製品では部品点数が多い．燃料電池スタックも開発初期では構成部品点数が多いため、部品の統廃合により部品点数を削減させた例がある[23]．これによりコスト削減および占有容積を低減させることに成功したとしている．

次に、システム簡素化とは、燃料電池で安定した発電が行われるよう働く周辺装置の簡素化である．例えば空気を圧送するコンプレッサ形式の選定や、冷却水系なら冷却水循環配管や水ポンプなどである．このひとつに、燃料電池アノード燃料ガスの供給システムの簡素化がある．

ここで、アノード燃料ガス供給システムを簡素化するには、ガス流動が限定的になることで生じる不具合を回避するために、非定常な流体现象を熟知する必要がある．詳しくは後述するが、従来のアノード燃料ガスの供給システムで取られていた循環型システムでは定常発電に対して循環ブローによって単一な方向に強制的な定常的な流れ場を起していたのに対し、簡素化により循環供給方式を廃止すると流れ場を一方向には維持できなくなり、

振動的な流動場すなわち定常発電であっても流れ場は非定常的な流れ場を起さざるを得なくなるためである．常に流動を確保する理由は，発電により生じる凝縮水の他にカソードから透過してくる窒素をアクティブエリア上の一定箇所に留まらせないようにするためで，もし一定箇所に留まると生じる不具合（水素欠乏）が生じてしまうためである．つまり，アノード燃料ガスの供給システムの簡素化により水素欠乏の危機が増すため，非定常流体解析が必要となる．

また，この水素欠乏は発電時にのみならず再起動時にも生じる不具合である．詳細は後述するが，再起動時には膜を透過した非水素ガスに満たされており，起動時に水素を投入した際には置換される過程でスタックを構成するすべての単セルのアクティブエリア上に非水素ガスの滞りなく水素を行きわたらせなくてはならない．この置換過程は，対象とするスケールは異なるが共通した非定常な物質輸送現象であり，非定常流体解析が必要になる．

いずれの課題にも非定常流体解析を適用するのが共通した方針であり，アノード燃料ガス供給システム簡素化により生じる課題を解くときに効果を発揮する．これが本研究での方針である．

1. 3 従来のアノード燃料ガス供給システム

従来，アノードシステムには循環供給方式が採用されている (Fig. 1.3)[24]．これは，燃料である水素ガスを燃料電池スタックで発電に必要な消費量より余分に供給し，スタック出口で排出される未使用水素ガスと，発電により生成した水蒸気と，固体高分子膜を通してカソードから侵入してきた窒素ガス [25] が混合されたオフガスをスタックの入口へ戻し，新気水素ガスとともに再供給する方式である．これにより，高加湿条件下では，スタック内部で十分な流速でガスを流し，発電を阻害する凝縮した生成水と非燃料ガスを反応部からスタック外部へ排出し，スタック内部で水素濃度を保つことができる．さらに，低加湿条件下では，スタック出口から排出される生成水蒸気をスタック入口へ戻すことができ，湿潤度を確保する加湿機能となる．十分な流速をスタック内部で得るためには，ポンプ機能を持つ装置が必要であり，水素循環ポンプ (Hydrogen Recirculation Blower) や，ジェットポンプ

(Jet-pump)などを用いる必要がある[26]．しかし残念ながら，これらの周辺装置を用いること自体が FCEV のコストを増加させる要因となっている．
 というのは，これらの周辺装置が適切に作動するためにさらなる周辺装置，例えば零下気温環境下での起動のために凍結防止ヒーターや熱交換器を要するためコスト増加が伴う．また，周辺装置はコスト増加だけでなく車両重量および搭載部品体積を増加させ，燃料電池で生成した電力を周辺機器の駆動に出力を取られ車両動力出力の低減にもつながる．さらに，周辺機器自体の故障を保証する必要がある，コスト増加に繋がる．したがって，FCEV を広く一般に普及させるために周辺機器を簡素化することは大きなキーポイントとなる．

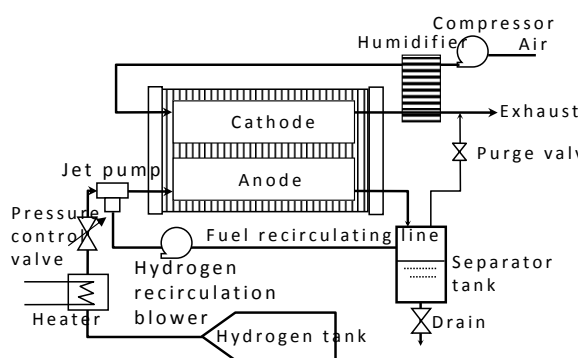


Fig. 1.3 conventional anode supply system

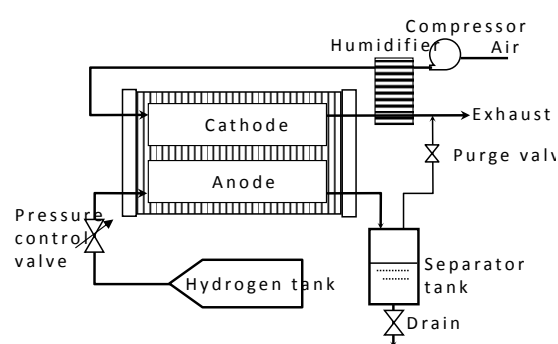


Fig. 1.4 An anode dead-ended supply system

1. 4 アノードデッドエンド供給システムにおける課題

アノード燃料ガス供給システムを極限まで簡素化してゆくと，循環装置を廃止したデッドエンド供給方式が考えられる(Fig. 1.4) [27]．この供給方式で発電が可能となれば，前述の課題のひとつはクリアされる．しかしながら，今日までラボサイズ [28-31]および，実用を視野に入れたサイズ[32, 33]での検討結果が報告されているように，デッドエンド方式では安定な発電が継続できない．この原因は，カソード側から固体高分子膜を透過してきた窒素ガス[25]と，発電の電気化学反応で生成した液水が，発電領域のガスチャネル内およびガス拡散層(GDL)内に蓄積し，水素ガスが触媒反応部へ到達する

のを阻害するためである．発電領域面上のガスチャネル下流部分に局所的に窒素ガスなどのイナートガスや液水などの障害物が蓄積すると発電領域内で水素濃度が低く発電が不可能な部分が発生し，その他の障害物がない水素濃度が高い発電可能な部分の2つが混在することになる．発電量を一定に保つと，イナートガスおよび液水の蓄積が続き発電不可能な部分が拡大してゆくため発電面積が減少し，電流密度は水素濃度の高い領域で集中する．やがて限界電流密度に達し発電が不可能となる[34-37]．

さらに，水素濃度の低下は，発電が不能になるだけでなく，局所的な水素欠乏を起し，触媒担持部材であるカーボン腐食を引き起こす[38, 39]．カーボン腐食は回復不可能な劣化であり，発生すると触媒層が破壊され，触媒である Pt 等が機能する形状を保持できず，脱落および触媒表面積の減少といった致命的な部品の破壊につながる．カーボン腐食は車両性能を低下させるだけではなく，品質保証の観点からも避けなければならない．

そこで本研究では，実用的なサイズの燃料電池セルを用い，まずデッドエンド形態で生じる不純物質の偏在について，非定常数値流体解析とガスサンプリング実験により定量的に把握したのち，デッドエンドアノードシステムであっても安定した発電が継続できる実用的な手法を提案し，定量的な解析によって不純物質が高濃度でアクティブエリア内に蓄積しないことを確認した．

1. 5 燃料電池システム再起動時に共通した課題

次に，燃料電池発電システムを再起動する際に生じる同様な課題を述べる．一般的に，上述のアノード系が循環方式でもデッドエンド方式でも，燃料電池システムを停止すると，アノード系の供給および排気の配管系統は密閉され，燃料電池スタック本体では固体高分子膜を境にしてカソード系とアノード系が仕切られてはいるが，ガスはこの固体高分子膜を微量ながら発電を行っていても濃度差駆動により透過する[25]．つまり，カソード側の残留空気（窒素ガス，酸素ガス）はアノード側へ，アノード側の残留水素がカソード側へ移動する．カソード側の触媒上では透過した水素ガスと残留空気中の酸素ガスが反応し水素ガスは消滅，アノード側の触媒上では透過した酸素

ガスと残留水素が反応し酸素ガスと水素ガスが消滅してゆく。カソード側から酸素ガスとともに透過した窒素ガスは不活性ガスであるため、アノード系内にはカソード側と窒素濃度が平衡するまで窒素ガスが透過し蓄積されてゆく。反応する残留水素ガスが無くなれば酸素ガスも同様に蓄積されてゆく。透過量は微量とはいえ放置が長期間続くとアノード系統内にはアクティブエリア上のガスチャネルをはじめ配管内が拡散した非燃料ガスによって充満されることになる。再起動時には、この状態を初期状態として水素ガスが投入される。

この状態から再起動して水素導入するとアノード流路のアクティブエリアにおいて残留ガスとの混合界面を形成して、単一発電面内に燃料／酸化剤ガスが分離共存することで局所電池を形成する。これが水素フロント劣化と呼ばれる現象で、ガス共存状態が流路内に滞留する時間が長いほど触媒劣化量が増加する[40]。さらに、侵入していた非反応成分（主に窒素）が水素ガスに十分置換されずアクティブエリア上の流路に残留して不均一な水素濃度分布を生じたままの状態が発電を開始した場合にも同様の触媒劣化の要因となることが報告されている[38, 39]。

本研究では、起動時のアノードガス流路での過渡的なガス置換状況を把握するため、最大 200 枚の単電池セルからなるスタックのアノード流路形状を精密に再現した非定常数値流体解析および簡易な模型を用いた実験によりガス分布を計測し、アノードマニフォールド内の流れ場が各単電池への流入量の不均一さに相関することを明らかにし、マニフォールドから各単電池にガスを均一に配流するための実用的な設計指針として改良の方向性を述べる。

1. 6 本論文の構成

本研究では、上述の課題に共通するキーとなるアノード系内の物質輸送について基本的な挙動を捉えるために、水素ガスと窒素ガスに注目した。これについて、定量的に非定常数値流体解析と実験によって考察を行い、以下のような構成としてまとめた。

第2章では、一般的な車両用の燃料電池システムのアノード供給システム

について概要説明をしたのち、システムを簡素化し単純なデッドエンドシステムとした際に生じる問題点を説明し、水素欠乏を引き起さないひとつの解決策を提案として、圧力変動供給方式アノードデッドエンドシステムについて概要を述べる。

第3章では、燃料電池のアノードシステムをデッドエンド形態とした時の定常運転時において、自動車用を想定したスケールの単セルを対象として、アクティブエリア上での水素ガス濃度分布を、非定常流体数値解析および時系列でのガス分析から詳細な挙動を把握する。継続発電が不可能な従来の圧力一定供給式の場合と、可能な圧力変動供給方式の場合での水素ガス濃度分布形態を比較し、安定した継続発電を可能とするための要件について現象論的に述べる。

第4章では、アノードシステム起動時の水素供給について、部分的な水素欠乏を起す要因が何であるか、非定常数値流体解析およびガス分析から検討し、水素欠乏を回避する具体的な設計方針を示し改良の方向性を示す。

第5章は本論文の総括である。前章までで得られた知見をまとめ、これらの成果を踏まえて、低コストを達成するためのシステムで連続的な運転時と起動時の水素欠乏を回避する運用設計の指針を総括する。また今後の課題についても述べる。

1. 7 参考文献

- [1] "United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)", (1994).
- [2] "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fifth Assessment Report", (2014).
- [3] 石油鉱業連盟, "石油, 天然ガス等の資源に関するスタディ", 91 (1991).
- [4] エネルギー庁通産資料調査会, "資源エネルギー年鑑 1995/96 年版", 157 (1995).
- [5] 日本政府閣議決定, "エネルギー基本計画", (2014).
- [6] "気候変動枠組条約締約国会議(Conference of the Parties, COP)", (1951).
- [7] UNFCCC, "Kyoto Protocol reference manual (京都議定書)", (1997).
- [8] 環境省地球環境局, "第4章 二酸化炭素排出の現状と世界の取組", *STOP THE 温暖化 2012* パンフレット, (2012), Available from: <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/stop2012/>.
- [9] J.G.J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean and J.A.H.W. Peters, "Trends in global CO₂ emissions: 2014 Report", (2014), Available from:

<http://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-emissions-2014-report>.

- [10] 独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), "燃料電池・水素技術開発", (2010).
- [11] D.O. Energy, "Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan", (2011) M41.
- [12] T. Aoyama, A. Iiyama, K. Shinohara, S. Kamegaya, S. Yamamoto and Y. Ban, "Status of FCV Development at Nissan and Future Work", SAE 2008-01-0423, (2008).
- [13] K. Ikezoe, Y. Tabuchi, F. Kagami and H. Nishimura, "Development of a FCV with a New FC Stack for Improved Cold Start Capability", SAE 2010-01-1093, (2010).
- [14] K. Ikezoe, Y. Tabuchi, F. Kagami and H. Nishimura, "Development of a New FC Stack with Improved Cold Start Capability", JSAE Annual Congress (Spring), Proceedings No. 25-10, 127-20105172 (2010).
- [15] A. Miyazawa, K. Ikezoe, Y. Okuyama and M. Yanagisawa, "The Development of High Power Density and Low Cost New Fuel Cell Stack", JSAE Annual Congress (Spring), Proceedings No. 22-09, 109-20095161 (2009).
- [16] R. Shimoi, T. Aoyama and A. Iiyama, "Development of Fuel Cell Stack Durability Based on Actual Vehicle Test Data: Current Status and Future Work", SAE 2009-01-1014, (2009).
- [17] R. Shimoi, T. Aoyama, A. Matsunaga and A. Iiyama, "Development of a Method for Estimating the Durability of Fuel Cell Stacks for Vehicle Use", JSAE Annual Congress (Spring), Proceedings No. 22-09, 107-20095032 (2009).
- [18] トヨタ MIRAI ホームページ, "<MIRAI>納期目処に関するご案内", (accessed 23rd. Feb. 2015), Available from: <http://toyota.jp/information/nouki/mirai/>.
- [19] 燃料電池実用化推進協議会(FCCJ), "FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ", (2010).
- [20] 資源エネルギー庁省エネルギー・新エネルギー部燃料電池推進室, "水素・燃料電池戦略ロードマップ 2014", (2014).
- [21] トヨタ MIRAI ホームページ, "開設予定「水素ステーション」一覧", (accessed 23rd. Feb. 2015), Available from: <http://toyota.jp/mirai/station/>.
- [22] H. Chikugo, Y. Ichikawa and K. Ikezoe, "Low-Cost FC System Concept with Fewer Parts and Adoption of Low-Cost Components", SAE Technical Paper 2012-01-1222, (2012).
- [23] 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 2011-01-1344, (2011).
- [24] J. Larminie and A. Dicks, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells", in: *Fuel Cell*

- Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 67.
- [25] S.S. Kocha, J. Deliang Yang and J.S. Yi, "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells", *AIChE Journal*, 52 (2006) 1916.
 - [26] J. Larminie and A. Dicks, "Compressors, Turbines, Ejectors, Fans, Blowers, and Pumps", in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 309.
 - [27] J.-J. Hwang, "Effect of hydrogen delivery schemes on fuel cell efficiency", *Journal of Power Sources*, 239 (2013) 54.
 - [28] F. Philipps, G. Simons and K. Schiefer, "Dynamic investigation of PEFC stacks in interaction with the air supply system", *Journal of Power Sources*, 154 (2006) 412.
 - [29] T. Yang and P. Shi, "A preliminary study of a six-cell stack with dead-end anode and open-slits cathode", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2795.
 - [30] A. Manokaran, S. Pushpavanam, P. Sridhar and S. Pitchumani, "Experimental analysis of spatio-temporal behavior of anodic dead-end mode operated polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9931.
 - [31] A.P. Sasmito and A.S. Mujumdar, "Performance evaluation of a polymer electrolyte fuel cell with a dead-end anode: A computational fluid dynamic study", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 10917.
 - [32] Y. Ichikawa and K. Ikezoe, "An unsteady mass transport analysis on dead-ended anode gas channel of PEMFC by computational compressive fluid dynamics for a low-cost fuel cell vehicle", *JSAE Annual Congress (Autum) 2011, Proceedings 211-20115766*, (in Japanese), (2011).
 - [33] Y. Ichikawa, K. Ikezoe and N. Oshima, "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)", *JSME Mechanical Engineering Congress 2012, Proceedings J056022* (in Japanese), (2012).
 - [34] P. Moçotéguy, F. Druart, Y. Bultel, S. Besse and A. Rakotondrainibe, "Monodimensional modeling and experimental study of the dynamic behavior of proton exchange membrane fuel cell stack operating in dead-end mode", *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 349.
 - [35] J.B. Siegel, D.A. McKay, A.G. Stefanopoulou, D.S. Hussey and D.L. Jacobson, "Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC with Dead-Ended Anode", *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) B1168.
 - [36] J.B. Siegel, S.V. Bohac, A.G. Stefanopoulou and S. Yesilyurt, "Nitrogen Front Evolution in Purged Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-Ended

- Anode", *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B1081.
- [37] Q. Meyer, S. Ashton, O. Curnick, T. Reisch, P. Adcock, K. Ronaszegi, J.B. Robinson and D.J.L. Brett, "Dead-ended anode polymer electrolyte fuel cell stack operation investigated using electrochemical impedance spectroscopy, off-gas analysis and thermal imaging", *Journal of Power Sources*, 254 (2014) 1.
 - [38] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer and V. Hacker, "Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions", *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 413.
 - [39] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao and B. Yi, "Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode", *Journal of Power Sources*, 246 (2014) 90.
 - [40] P.T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F.T. Wagner and H.A. Gasteiger, "The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation", *ECS Transactions*, 3 (2006) 797.

第2章 圧力変動供給アノードデッドエンドシステム概要

2. 1 緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)スタックを車載して発電させるためにはシステムとして構成された補機類が付随する。アノードシステムの場合、高圧ガス貯蔵タンク、圧力調整弁、スタック排気を再供給する循環ブロワなどにより構成される。第1章で述べたように、これらの補機類のうちの削減することがコストダウンの一つの対策となる。ここで廃止できる可能性があるものは、供給方法を工夫できるなら水素循環ブロワといえる。即ち、水素循環ブロワを廃止し考えられる供給形態は、アノード循環システムからアノードデッドエンドシステムとなる。

一般的に車両を駆動する燃料電池には純水素が供給され、発電性能に対しては水素濃度感度がほとんどないとされることから[1]、水素利用率を高めることが容易であると考えられている。しかし、実際の自動車用の燃料電池では、カソードから浸透した窒素や、凝縮水がアノードガスチャネルの下流部で留まるため[4]水素欠乏を起しやすく[5]、水素欠乏はカーボン腐食を起し部品破壊に至る[2, 6, 7]。しかも厄介なのは、アクティブエリア内の一部で水素欠乏を起していても発電電圧の変化として検知できずカーボン腐食を引き起す可能性があるとされる。このため水素欠乏となる領域を定量的に把握し水素欠乏を起さない対策を見出すことが重要となる。

本章では、一般的な車両用を想定した燃料電池スタックの概要、既存のアノードシステムの概要と、発電の際に必要な水素供給量を説明したのち、補機の一つである水素循環ブロワを廃止したアノードデッドエンドシステムとした場合に生じる問題点を概説し、解決しうる圧力変動供給アノードデッドエンドシステムを提案する。

2. 2 車両駆動用燃料電池スタック

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、模式図(図 2.1) [3, 4, 8, 9]に示すように電気化学反応による発電を行う発電装置であり、酸化剤である酸素と燃料ガスである水素をそれぞれ燃料電池のカソード(図中空気極)とアノード(図中燃料極)へ供給する必要がある。

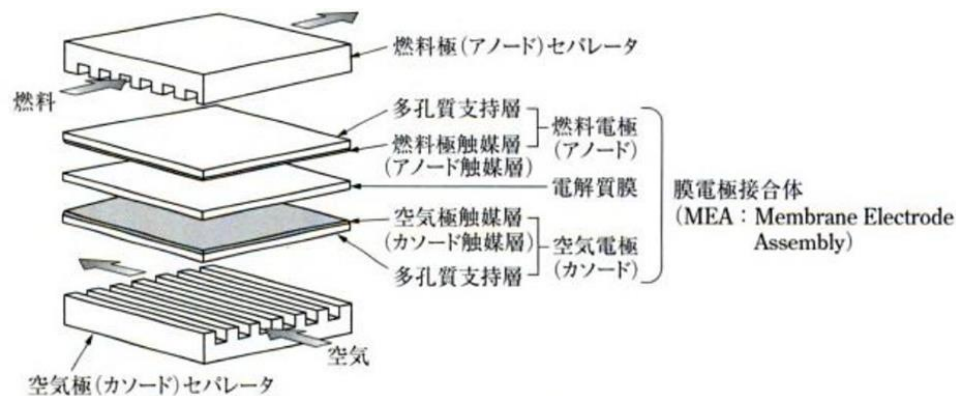
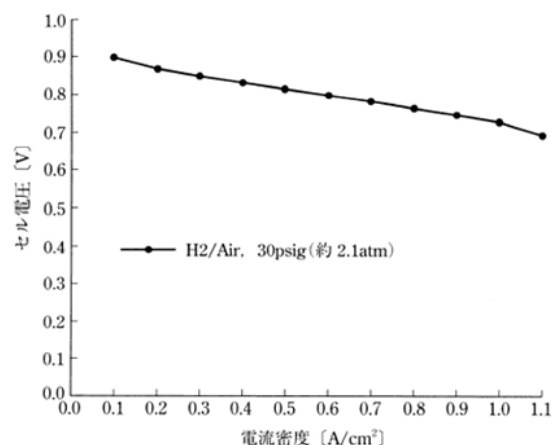


Fig. 2.1 Structure of single PEFC

この一対の燃料電池をひと単位とし単セルとよぶ。ここで「電池」という名前が付けられているが、燃料電池はガスを供給して電力を得る発電装置である。単体セルの形状は平面的であり、触媒層の厚さを考慮しないマクロな見方をした単位面積あたりの発電電流を電流密度 $i[\text{A}/\text{cm}^2]$ と呼び、このときの電池としての電圧 $V[\text{V}]$ との積が電力であり出力となる。PEFC の電池性能は、電流密度と電圧の関係で表され、 i - V 性能曲線として示される。(例：図 2.2) また、この曲線は、電極触媒の材料や微細構造、反応温度、供給ガスの流速や分圧、固体高分子膜の湿潤度などにより変化する。



発電条件

- ・セル温度：70℃,
 - ・アノードガス供給条件：水素ガス供給，単セル入口圧約 210kPa(abs), RH100, SR1.5
 - ・カソードガス供給条件： 空気供給，単セル入口圧約 210kPa(abs), RH100, SR2.5
- (RH: Relative Humidity 加湿ガスの相対湿度, SR: Stoichiometric Ratio 過剰率(後述))

Fig. 2.2 An example of the i-V performance curve excerpt from [3, 4]

車両を動かす動力を確保するには，電圧を高くし電流を大きくする必要がある（実用の車両用のスタックの出力例としては 114[kW] [10]や 90[kW] [11]などがある．）大きな出力を得るため，高い電圧を得られるように単セルを積層して電氣的に直列接続し（この単セルが複数積層された構造体をスタックと呼ぶ（図 2.3） [3, 4, 8, 9]），高い電流を得るため発電面積を増やす [12]ことが考えられる．

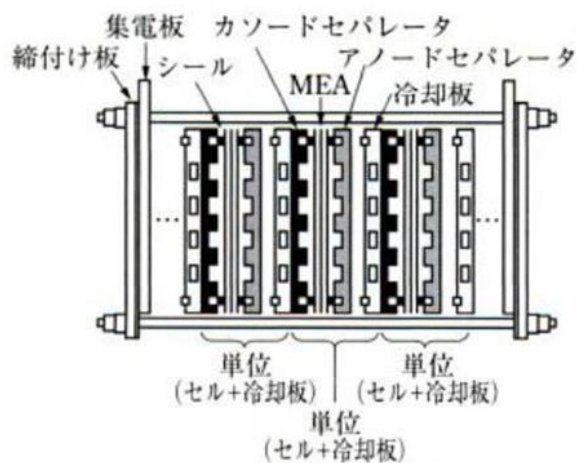


Fig. 2.3 Structure of PEFC stack

積層されたすべての単体セルで同じ発電状態を確保できれば、積層した分だけ電圧は得られる。また電流については、アクティブエリア（電気化学反応が発生する面、電気化学反応は約 $10\mu\text{m}$ という極めて薄い触媒層内で起こるため、マクロ的には面として扱う）の面内で均一な発電状態を確保できれば、電流がアクティブエリア面積に比例する。発電機である燃料電池からトータルとして得られる電力 $P_{\text{stack}}[\text{W}]$ は以下のように計算される。積層セル枚数 N_c 、アクティブエリア面積 $S_{A/A}[\text{cm}^2]$ 、 i - V カーブ上にある点の電流 $i[\text{A}/\text{cm}^2]$ と $V[\text{V}]$ とする。

$$P_{\text{stack}} = S_{A/A} * i * N_c * V \quad (2.1)$$

これは発電により得られる電力でありグロス出力と呼ばれる。燃料電池自身を運転するのに必要なガス供給ポンプなどの補機類への電力供給分を差し引いた電力をネット出力と呼び、車両を駆動するための出力に使う。補機類への電力供給が少ないほどネット出力は多く得られることになる。

ガソリンエンジンなどの内燃機関動力源に置き換え、PEFC 燃料電池スタックを発電するシステムを自動車に搭載し電力駆動モーターで動く自動車が燃料電池自動車(FCEV)である。

2.3 従来のアノードシステムの構成と燃料ガス供給方法

一般的に、この燃料電池発電システムを搭載した FCEV は、模式図(図 2.4) [13]のように、ガス供給ラインを2つ、つまり燃料の水素ガスを車載水素タンクに詰め水素タンクから燃料電池に供給するラインと、大気から空気を導入し変量電池に供給されるラインの2系統がある。

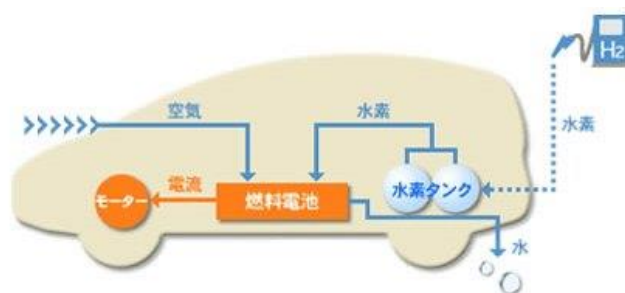


Fig. 2.4 Supply system for FCEV

アノードシステムとは、車載水素タンクから燃料の水素ガスを燃料電池に制御して供給するラインのことを呼ぶ。従来のアノードシステムは一般的に図 2.5 に示すブロック図(但し制御に必要なセンサー類とコントローラ等は省略)のような構成であり、燃料電池の出口からガスが入口側へ戻るため循環型と呼ばれる[14]。

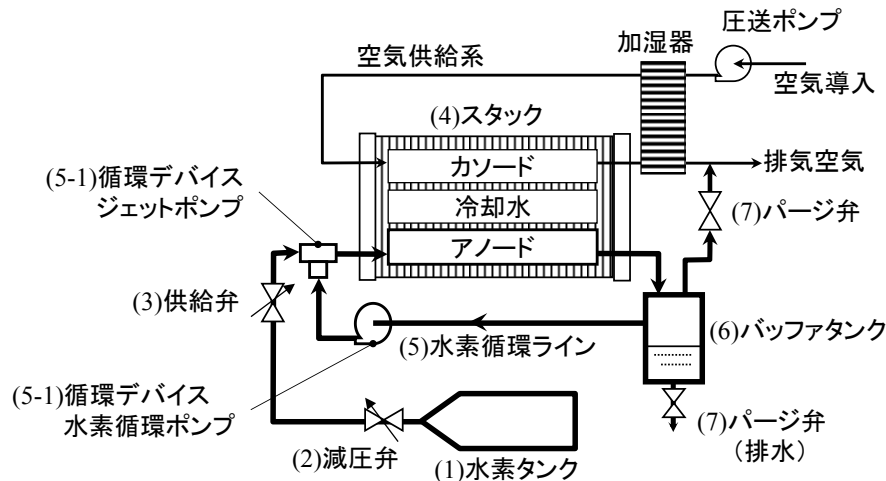


Fig. 2.5 Conventional anode recirculation supply system for PEMFC stack

この構成コンポーネントと一般的な機能について以下に整理する。

(1) 水素タンク：

燃料である水素ガスを高圧気体で貯蔵し車載するものが多い。現在では1 充填あたりの航続距離を確保するため高圧化の技術開発が進み、約 5kg の水素を 70MPa で貯蔵するものもある[10, 15]。

(2) 減圧弁：

一般的に 70MPa という高圧のまま燃料電池に供給することは出来ないため、水素タンクで高圧である水素ガスを、スタックへ供給するため安全かつ容易に制御できる圧力に下げる調圧を行う。複数備え段階的に圧力を下げてゆくのが一般的である。

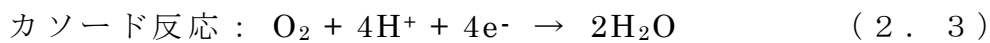
(3) 供給弁：

供給量および圧力の微調整を行う。一般的には弁の開度が線形に操作される比例ソレノイドバルブや、噴射インジェクタなどが使用される。スタックに供給される運転圧力は、車両を走行させる際に要求される出力ごとに所

望の圧力に保たれ，一定の出力で運転しているときは供給圧が一定である．運転圧力の範囲は大気圧から 300[kPa(abs)]程度[14]である．

(4) スタック：

1つの要素が平面的である燃料電池を積層し，動力が得られる電圧を確保するため直列に数百枚重ねる．電流は燃料電池の平面の面積により決まる．出力は電圧と電流の積である．発電は各電極触媒上で以下の化学反応が行われる．



アノード側の電位を基準とすると，カソード側は無負荷時に最大約 1 V の電圧が 1 つの単セルごとに得られる．

以降の議論のため具体的に発電に必要な水素量を一例として算出しておく．発電に使用される水素量 $Q_{\text{cons.}}[\text{NL/min}]$ (NL (ノルマルリットル) : 0°C 101.3kPa(abs)に換算した体積) は，アクティブエリア $S_{A/A}[\text{m}^2]$ ，発電電流密度 $i[\text{A/cm}^2]$ ，積層電池枚数 $N_c[-]$ とすると，ファラデー定数 $F(=96485) [\text{C/mol}]$ として，

$$Q_{\text{cons.}} = N_c \frac{S_{A/A} * i}{2 * F} * 22.41 * 60 \quad (2.4)$$

となる．例えば簡単な例として積層枚数が $N_c=500$ 枚，アクティブエリアが $S_{A/A}=200 [\text{cm}^2]$ (例えば [12]) と仮定したスタックの場合で，仮に電流密度 $i=1.0 [\text{A/cm}^2]$ で発電させると，式 (2.4) より発電により消費される水素量は $Q_{\text{cons.}} = 696.8 [\text{NL/min}]$ となる．またスタックからの出力 P_{stack} は，全ての単体セルの発電特性が図 2.2 の iV カーブであるとするとき， $i = 1.0 [\text{A/cm}^2]$ では 0.72 [V] の性能であるので，式 (2.1) から $P_{\text{stack}} = 72.0 [\text{kW}]$ となる．

(5) 循環ライン：

通常，前項で算出した必要な供給量のみ供給すると，供給量すべてが使われることはなく，所望の発電電流が得られず未使用水素が発生する．つまり，所望の発電電流を得るには，必要供給量に余剰量をあらかじめ付加して供給しなければならない．これは，カソード側から固体高分子膜を透過して侵入

してくる窒素と，自ら発電したことにより生成した水蒸気や液水により，これら不純物の存在が水素ガスの触媒反応面への物質輸送が阻害するためである[4]．

ここで，供給量と必要量との比をストイキレシオ(Stoichiometric Ratio, SR, 過剰率)と呼び一般的な値の範囲は $SR > 1$ である． $SR = 1.5$ とした場合の循環ラインでの供給量と余剰量の配分比率について概念図を図 2.6 に示す．

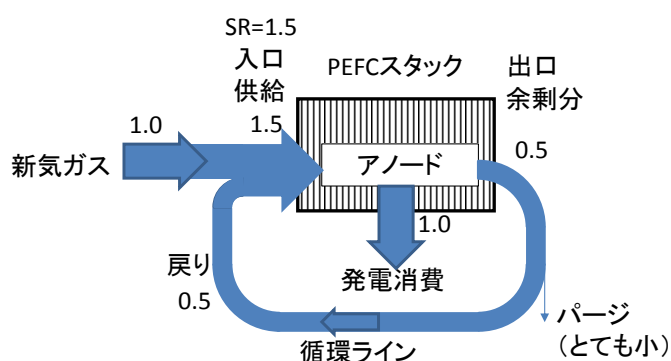


Fig. 2.6 Recirculation supply concept in the case of $SR = 1.5$

具体的な定量値を把握するため上述の例で計算すると，発電により消費される量 $Q_{H_2, cons} = 696.8 [NL/min]$ に対し $SR = 1.5$ とすると供給量は $Q_{H_2, spl} = 1045.2 [NL/min]$ となりスタック出口の余剰量が $Q_{H_2, rest} = 348.4 [NL/min]$ にもなる．一般的に余剰分を大気へ廃棄するには安全上の理由から，水素濃度を可燃限界下限である水素濃度 4%(体積)より下げる必要がある．上記の例で考えると希釈のために 8709.9[NL/min]もの空気が必要となり，車載の用途では事実上不可能である．また，燃費を確保するためにも多量の未使用水素ガスを廃棄することは望ましくない．このため，従来の水素供給システムでは，スタック出口の排気は捨てずに排気配管をスタック入口側へ合流させ，新気ガスと混合して再度スタックへ供給する構造をとると配管は循環ラインを設けていた．

(5-1) 循環デバイス：

スタックから排出された多量の水素を含むガスを，圧力の低いスタック出口側から圧力の高いスタック入口側へ戻して循環させるには，ポンプによる仕事が必要である．ポンプは水素を扱うため高い安全性および信頼性が要求

される．ポンプには水素循環ブロー(HRB)やジェットポンプが単独または併用して用いられる．これらを循環デバイスと呼ぶ．これは補機であり，ポンプの駆動には電動モーターを専用に必要とし，駆動電力はスタックでの発電電力から使用していた．

また，循環ラインのガス中には発電により生成した水蒸気があり，これらの装置の可動部で 0℃より低い環境になると水分が凍結固着し，デバイスが作動しなくなることがある．この対策にはポンプ本体を加熱するヒーターなどのデバイスが必要となる．

(6) バッファタンク：

スタックから排出された液水とガスを分離および一時的に蓄積させる．液水を混入させずに入口へガスを供給するために必要となる．

(7) パージ弁：

分離した液水や，生成水蒸気とカソード側から透過侵入した窒素ガスを排出させるための弁である．この排出をしないとカソード側の窒素分圧と同等になるまでアノード内の窒素分圧は上昇してゆき，水素欠乏発生の危険性を高めることになる．ここで，固体高分子膜のガス透過特性は，膜の湿潤度，温度が影響し，膜の表裏のガス分圧差を駆動力としてガスが透過する[16]．

なお，窒素ガスはアノード系内のガス中に混合された状態で存在しており，パージ（排出）の際，窒素ガスと水素ガスの分離は実質的に不可能であるため，パージガス中に含まれる水素も同時に排出され，未燃水素ガスの犠牲が伴う．この犠牲量は前述の(5)項での余剰量とは異なり微小であるため，排出ガスはカソードの空気系排気に混合希釈して大気へ放出することができる．

2. 4 アノードシステムの簡素化

従来の循環型アノードシステムをコストダウンのため簡素化すると，循環形態を廃止しデッドエンド型に置き換えることが考えられる．一般的にデッドエンド形態とは，供給ラインが供給弁からスタックに接続されスタック下流の出口が閉塞された一方通行である供給ライン構成のことを指す[5]．本研究での構成では循環形態を取り外し，図 2.6 のように実質的にデッドエン

ド形態である供給ライン構成となる．具体的には前述の構成コンポーネントうち(5)循環ラインおよび(5-1)循環デバイスが廃止され，(1)水素タンク，(2)減圧弁，(3)供給弁，(4)スタック，(6)バッファタンクおよび(7)パージ弁のみとなる．

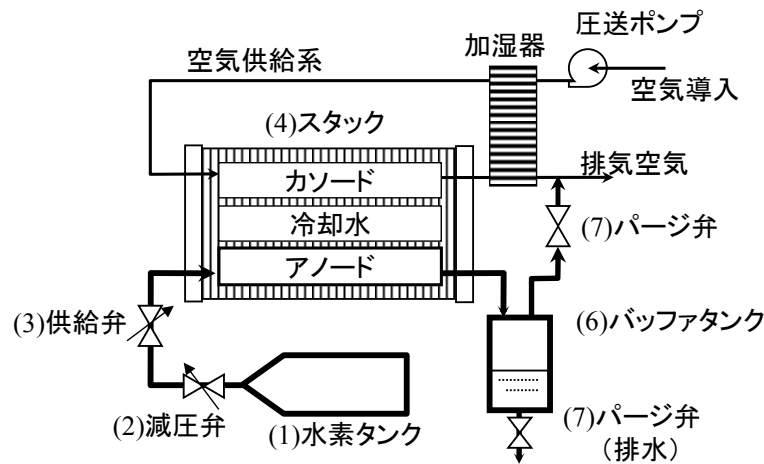


Fig. 2.6 Dead-ended anode supply system for PEMFC stack

なお，各部品での機能は循環系の場合と同様であり，(7)パージ弁も循環システムでのものと同様であり，窒素ガスなどの不活性物の排出のため微小流量であり安全に発電障害物を排出する．

ところが一般的にデッドエンド形態では水素欠乏を起しやすく[5]，安定した発電は継続することが出来ない．この理由は，圧力一定のもと燃料ガスを供給すると，アクティブエリア上のチャンネル内で局所的にガス流動が止まり (Fig.2.7)，発電障害物が蓄積され水素濃度が低下してゆく (Fig.2.8) ためである [7, 17, 18]．

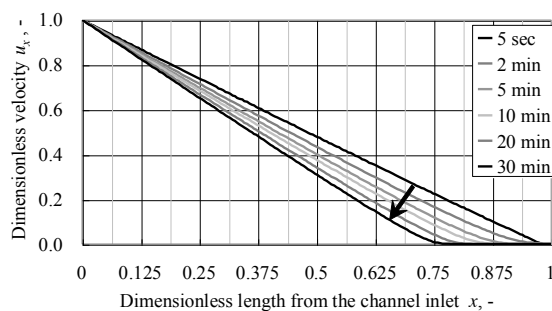


Fig. 2.7 Normalized velocity profile from channel inlet to outlet under constant pressure supply with dead-ended anode

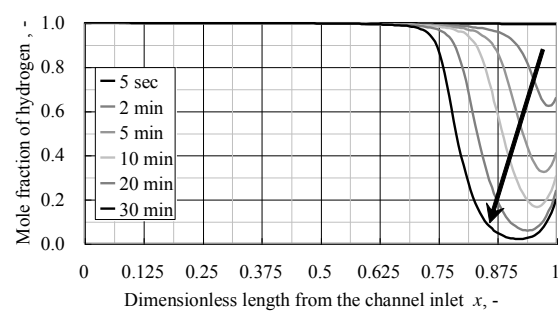


Fig. 2.8 Hydrogen profile from channel inlet to outlet under constant pressure supply with dead-ended anode mode

2. 5 アノードデッドエンド圧力変動供給方式の提案

上述のように，単純に循環ラインを外してデッドエンド方式にただけでは，問題の解決にはならない．デッドエンド方式で発電が継続不能となる理由は，アクティブエリア上のチャンネル内で局所的にガス流動が止まることであった．これを解決するには供給方法を工夫する必要がある，デッドエンド形態であってもいかに連続的に流れ場を起こすかがキーとなる．

ここで，発電可能な状態とは何かを改めて考えてみる．まず，デッドエンド形態のアノードガス流路系の出口を閉塞した状態にしておいて，供給を一時休止して密閉状態にしても，アノード系内の容積内に水素が十分存在し，かつ，水素移動を阻害する物質が存在していないうちは，原理的に発電が継続可能なはずである．実際，一定電流で発電しながら水素供給を休止すると，系内は水素消費による水素分圧の減圧により発電電圧は低下するが，発電阻害物が存在しない限り発電は継続可能である．つまり，触媒劣化を起こすほど大きな発電電圧の低下が発生する前に水素供給を再開すれば圧力が回復し発電電圧は維持される．圧力変動供給方式とは，この繰り返しにより発電を継続させたまま水素供給を間欠的に行い，結果的として圧力を変動させるような水素供給が行われる(図 2.8)[19]．

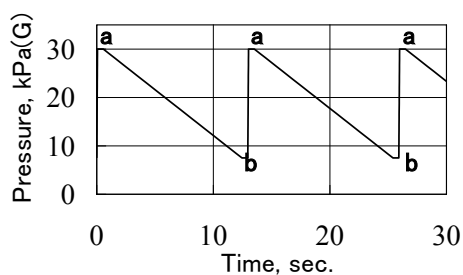


Fig. 2.8 Pressure time change at outlet of a single cell under pressure swing supply with dead-ended anode mode

以下，圧力変動供給方式での物質輸送の特徴について整理しておく．

(i) 往復する流れ場の発生

アクティブエリア上に発生するチャンネル内の流速は，昇圧時に供給流量の

調整次第で変えることができ、減圧時は発電による水素消費量により決まる。また、流れの向きは昇圧時と減圧時では中流から下流で逆方向となる[19](図 2.9 (a),(b)) (詳細は第 3 章に説明)。なお図中の無次元チャンネル長さは 0 が入口を、1 が出口を表す。

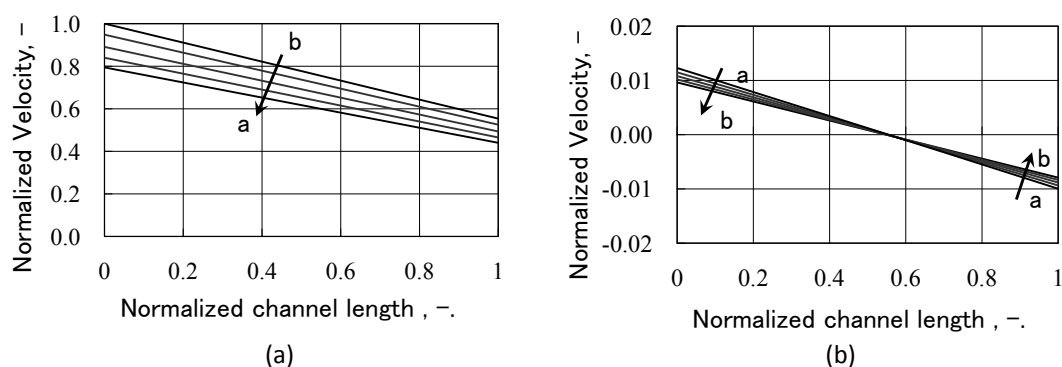


Fig. 2.9 Dead-ended anode supply system for PEMFC stack: (a) Velocity profile from channel inlet to outlet when pressurized by hydrogen supply from the inlet (left side), (b) Velocity profile from channel inlet to outlet when supply terminated

このことから圧力変動供給方式では、循環ラインで発生させる流れ場の代りに、往復する流動場を発生させていると理解できる。

そして、このように往復する流れ場を発生させることにより、供給の際に PEMFC スタックを通過した大量の未使用水素は大気へ廃棄されることもなく、前述のような循環ラインを設ける必要もない。

(ii) 水素濃度変動

アノード系内のガスに往復する流れ場を発生させた際、減圧過程の復路では、出口で一旦排出したガスがアクティブエリア内に逆流してくるため排出ガス組成中にある窒素ガスや水蒸気も流入してくる。下流から入ったガス中の水素は消費されるが、窒素などの発電障害ガスは残留し(Fig.2.10)[19] (詳細は第 3 章に説明)、長時間減圧させるとアクティブエリア上に窒素などの発電障害ガスがアクティブエリア上で高濃度に濃縮してゆくことが容易に予想される。

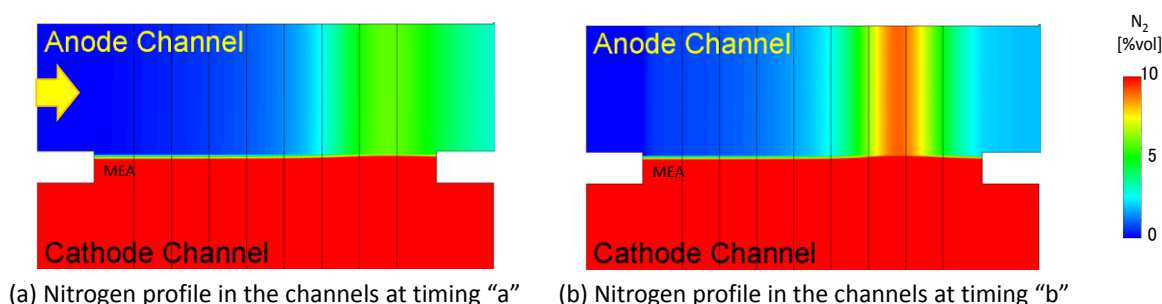


Fig. 2.10 Nitrogen concentration periodic change under pressure swing hydrogen supply with dead-ended anode supply system for PEMFC stack: These picture show calculation results of nitrogen concentration profiles in a pair of channels from channel inlet (left side) to outlet (right side) (a)after hydrogen supply from the inlet and (b)before hydrogen supply. (The depth direction of channel is enlarged.)

この低濃度水素の領域はある限度を超えると水素欠乏によるカーボン腐食即ち触媒劣化を引き起す[6, 7]可能性があるため、触媒劣化を防ぐためには時間に応じた水素濃度低下とその発生位置を正確に把握しなければならない。

(iii) アクティブエリアからの排水と不活性ガスの希釈効果

アクティブエリア上の発電阻害物は昇圧過程である水素供給時に、アクティブエリア外へ排出され、前述の下流に配置されたバッファタンク内で発電阻害物ガスが水素ガスに希釈される。また、水素供給の昇圧時に、変動圧力幅を大きくとると、アクティブエリア上に発生した液水を排出することも可能である[20]。

2. 6 圧力変動供給方式で生じる課題

課題は大きく3つである。

A. 水素濃度変化の特定

水素欠乏を避けるために、定常的な運転をする際、流れ場は常に圧力変動に伴い過渡的に変動する周期的定常状態であり、また、燃料電池システムの再起動の際は過渡変化そのものである。発電安定性かつ部品信頼性を確保するため、過渡変化として起こるアノードアクティブエリア上の濃度変化について定量的に把握することは重要であるといえる。

B. アクティブエリア上の液水の排水性

アクティブエリア上に生成した液水を排出するには、セルチャネル内に速い流速を発生させることで基本的に可能である[4]。従来の循環システムであれば水素循環ポンプ流量を増して連続的に流速を増すことで可能であった。これに対し、圧力変動供給方式のデッドエンドシステムでは、速い流速を昇圧時の短時間かつ間欠的に発生させることになる。この課題に関しては、循環供給方式でも圧力変動供給方式であっても、アクティブエリアから外部へ液水を排出する課題として共通である。

C. 構成部品への繰り返し荷重

圧力の変動はそのまま構成部品に掛かる荷重を変動させることになる。つまりセルセパレータや配管といった部材の内部で発生する応力が圧力の変化に伴って変動する。このため、部品を構成する部材の強化、および供給時の圧力変動の大きさや頻度を下げる検討が必要となる（例えば[20, 21]）。

とりわけ致命的なのが課題 A.である。なぜなら、第 1 章第 4 節で述べたように水素欠乏が発生するとカーボン腐食が発生し[6, 7]、カーボン腐食が発生すると触媒構造が変化してしまうためである(例えば[2]など)。つまり、触媒である白金等の微粒子を適度な空間を保ち保持する触媒担持体のカーボンが二酸化炭素(CO_2)ガスとなって排気されてしまう。支持体が失われ残された白金等の微粒子は凝集するため反応表面積が減少し、アクティブエリア面内での実質的な発電面積が減少し発電電流密度が低下する。一旦、カーボン腐食により二酸化炭素ガスになってしまうとカーボンは触媒担体の構造体として復元が不可能であるため、回復不能な劣化と呼ばれ部品の破壊モードとなる(Fig.2.11)。

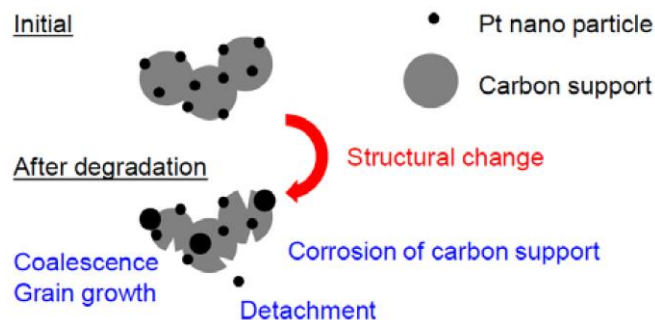


Fig. 2.11 Typical schematic drawing of degradation of carbon supporting Pt catalyst [2]

アノードデッドエンドとして水素の供給効率を上げるには、無駄のない必要最小限にガス供給を行うことになり、このような根本的な部品破壊を第一に考慮しなければならない。

このようなことから、システムの簡素化を進めるに当たり A. の水素濃度変化の状況を定量的に特定してゆくことは極めて重要であるため、本研究において物質輸送を含む非定常流体现象の観点から定量的な状況を理解し、改良の方向性を示してゆく。まず第 3 章に安定した燃料電池システムの定常運転を可能とするため、燃料電池セルチャネル内での水素および窒素ガスの非定常的な挙動を捉え、運転可能となる原理を明らかにする。続いて第 4 章に、水素欠乏を起す可能性として共通した課題である燃料電池再起動時のガス投入について、供給装置側の流体现象を非定常的な流体解析を行い、単セル間配流を改善するための設計指針を示す。

2. 7 使用記号

F	: ファラデー定数 96485 [C/mol]
i	: 電流密度 [A/cm ²]
N_c	: スタック積層単セル枚数 [-]
P_{stack}	: スタックからの出力電力 [W]
$Q_{cons.}$	: 発電により消費される水素流量 [NL/min]
Q_{spl}	: スタックへ供給される水素流量 [NL/min]
Q_{rest}	: スタックで発電消費されなかった水素流量 [NL/min]
$S_{A/A}$	: 燃料電池発電アクティブエリア [cm ²]
V	: セル電圧 [V]

2. 8 第 2 章の参考文献

- [1] 庄山昌志, 富村哲也, "300W 級中温燃料電池スタックの開発", 三重県工業研究所研究報告, 報文, No.34, , (2010).
- [2] T. Shimizu, D. Imamura, T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Kamino, "In situ TEM Observation of Pt/C Electrocatalyst for Automobile Fuel Cells (Japanese)", JARI Research Journal, 研究速報, 2012-03-02, (2012).

- [3] D.o. Energy, N.E.T. Laboratory, "Polymer Electrolyte Fuel Cells", in: *Fuel Cell Handbook 7th Edition*, 2004.
- [4] 西川尚男, 燃料電池の技術 固体高分子形の課題と対策, 東京電機大学出版局, 2010.
- [5] C. Hartnig, L. Jörissen, J. Kerres, W. Lehnert, J. Scholta, "4 - Polymer electrolyte membrane fuel cells", in: M. Gasik (Ed.) *Materials for Fuel Cells*, Woodhead Publishing, 2008, pp. 101.
- [6] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer, V. Hacker, "Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions", *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 413.
- [7] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, B. Yi, "Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode", *Journal of Power Sources*, 246 (2014) 90.
- [8] 池田宏之助, 入門ビジュアルテクノロジー 燃料電池のすべて, 日本実業出版社, 2001.
- [9] 本間琢也, 図解 燃料電池のすべて, 工業調査会, 2003.
- [10] トヨタ自動車(株), "TOYOTA | 環境技術 | テクノロジーファイル", (accessed Mar., 10th 2015), Available from:
http://www.toyota.co.jp/jpn/tech/environment/technology_file/fuel_cell_hybrid.html.
- [11] 日本経済新聞, "日産が小型で低コストな燃料電池、車両の床下に搭載可能", (accessed Oct., 14th 2011), Available from:
http://www.nikkei.com/article/DGXNASFK14016_U1A011C1000000/.
- [12] 財. 日本自動車研究所, 平成 16 年度 燃料電池自動車に関する調査報告書 「海外編」, 2005.
- [13] JHFC-水素・燃料電池実証プロジェクト, "燃料電池自動車(FCV)のしくみ", (accessed Mar., 10th 2015), Available from: http://www.jari.or.jp/Portals/0/jhfc/beginner/about_fcvt/.
- [14] J. Larminie, A. Dicks, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells", in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 67.
- [15] 阪口善, 山本猛, 西脇秀晃, "アルミニウムライナーを用いた高圧水素容器", 水素エネルギーシステム, 34 (2009) 39.
- [16] S.S. Kocha, J. Deliang Yang, J.S. Yi, "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells", *AIChE Journal*, 52 (2006) 1916.
- [17] Y. Ichikawa, K. Ikezoe, "An unsteady mass transport analysis on dead-ended anode gas channel of PEMFC by computational compressive fluid dynamics for a low-cost fuel cell vehicle", *JSAE Annual Congress (Autum) 2011*, Proceedings 211-20115766, (in Japanese), (2011).
- [18] Y. Ichikawa, K. Ikezoe, N. Oshima, "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)", *JSME Mechanical Engineering Congress 2012*, Proceedings J056022 (in Japanese), (2012).
- [19] Y. Ichikawa, N. Oshima, "Transient mass transport Analysis in an anodic channel in PEMFC (On the mass transport in Oscillated Flow Field)", *JSME Mechanical Engineering Congress 2013*, Proceedings

J061045 (in Japanese), (2013).

[20] 市川靖, 池添圭吾, 日産自動車(株), "燃料電池システム", 特許第 5228835 号, (2013).

[21] 後藤健一, 中山謙, 市川靖, 熊田光徳, 富田要介, 日産自動車(株), "燃料電池システム", 特許第 5428307 号, (2013).

第3章 アノードデッドエンド方式固体高分子形 燃料電池における圧力変動供給下での アノードチャンネル内非定常物質輸送解析

3. 1 緒言

燃料電池自動車(FCEV)はゼロエミッション車として非常に有望視されているにも関わらず、広く一般市場には拡大していない。これまで述べてきたように、その大きな理由のひとつとして FCEV の価格が高額であることが挙げられ、そのコスト削減が市場拡大のためには急務である。FCEV のコスト削減手段としてシステムの簡素化を図るため、ひとつの削減手段としてアノード系を従来の循環型(Fig. 1a)からデッドエンド型(Fig. 1b)にすることが考えられた。

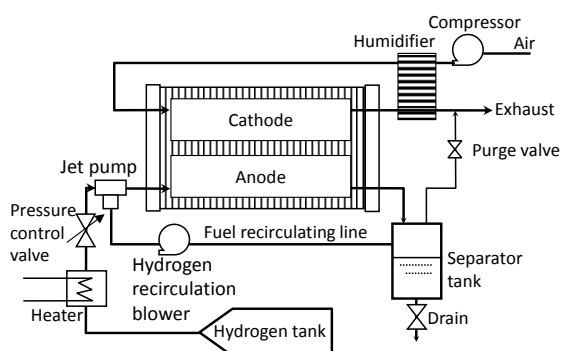


Fig. 1a. A conventional anode supply system

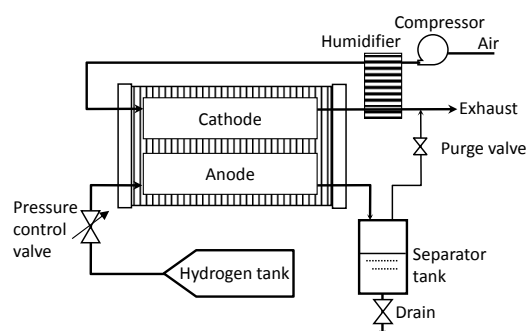


Fig. 1b. An anode dead-ended supply system

従来、循環型アノードシステム[1]では、燃料の水素ガスが発電で消費される量に対して過剰となるよう安全側に供給されている。発電に使用されなかった水素ガスは燃料電池スタックの下流出口からスタックの上流入口に戻され、再度新気水素ガスと共にスタックへ供給される。供給ガスを高加湿した条件下では、発電により生成した水蒸気や液水をアクティブエリア上アノードチャンネルから排出するために十分高流量で供給されることが望まし

い．また，アノード系内に侵入した窒素ガスも併せてアクティブエリア上のアノードチャネルから排出されることも必要である．このようにしてアノードアクティブエリア内での水素濃度は均一に保たれる．十分な循環流量を得るには水素循環ブロア(HRB)やジェットポンプエジェクター(jet-pump ejector)等のポンプ装置が必要となる[2]．ここで，水（蒸気および液水）は発電過程により生成されたものであり，燃料電池性能を引き出すことに貢献する．さらに供給ガスが低加湿条件下では，循環型であれば発電により生成した水をスタックの下流出口から上流入口へ戻すことにより燃料ガスを加湿する補助となる．一方，不活性の窒素ガスはカソード側に導入された空気が固体高分子膜(PEM)を透過し侵入したものであり，膜を挟んだ両側の分圧差により駆動され移動し[3]，アノード流路内に留まり続けると燃料ガスが触媒近傍に移動する妨げとなるためアクティブエリア外へ排出する必要がある．しかし残念ながら，これらのポンプ装置の使用自体がコストの増加に繋がり，氷点下である気温で起動する際に凍結を防ぐさらなる付加的な加熱装置を必要とする．さらには，これらの装置を追加および組合せることが重量や体積の増加に繋がるとともに，これらの装置を駆動するために発電した出力を充てる必要があり，ネット出力（最終的に車両を駆動する有効な出力）としては目減りしてしまう．また，これらの装置自体の動作を保証する必要が発生する．従って，これらの補機類なしで発電することが FCEV の大幅な低コスト化を図ることが可能となる．

このようなことから，アノードシステムを簡素化のためアノード循環システムを廃止することを考えると，有力な代替システムはアノードデッドエンドシステム(Fig. 1b)となる[4]．もし，アノードデッドエンドシステムであっても安定的な発電が継続可能であれば，コスト削減問題は解決される可能性がある．しかしながら，これまでラボスケール[5-8]や実用スケール[9, 10]でのアノードデッドエンド型燃料電池の研究が行われているが，発電を継続するとセル電圧が低下すると報告されている．つまり，単純にデッドエンド型にして水素ガスを圧力一定で低加湿に供給しても発電は安定的に継続できない．この発電不安定の根本的な要因は，不活性物質とりわけカソード側に供給された空気が高分子膜を透過して侵入した窒素ガスが，アクティブエリア上のアノードチャネルに留まることによる．そして，不活性な窒素ガスはアノードチャネルの下流の領域に蓄積され窒素ガス高濃度領域を生成し，一方，アノードチャネルの上流から供給された水素ガスは上流付近で水素ガ

ス高濃度領域を生成し、チャネルの上下流では水素ガスと窒素ガスが分離して共存することになる。このとき水素ガスが高濃度な領域では発電は可能であるが、窒素ガスが高濃度な領域では発電が不能である。電流一定の条件で発電を継続しているので、窒素ガスの蓄積が継続すると水素濃度が低い領域が拡大するとともに、水素濃度が高い領域は縮小してゆき、この領域で電流密度が高くなってゆくため最終的には限界電流密度に達し発電不能となる[11-14]。これは部分的に水素ガスが不足した状態でありローカル水素欠乏状態である。

ここで、前章までに述べたように、水素欠乏状態となったまま発電を続けるとカーボン腐食を起し、アクティブエリア周辺のありとあらゆるカーボン材料、つまり触媒担体や、ガス拡散層、カーボン製であればセパレータまでもが構造を失われる致命的な劣化つまり破壊される[15, 16]。これは構成部材中のカーボンが二酸化炭素ガス CO_2 となって流出してしまうため、回復不可能な燃料電池システム故障モードである。言い換えると、電池性能の保証と同様に、燃料電池システムのロバスト性や耐久性のためにアクティブエリアでの水素欠乏を防がなければならない。

アノードデッドエンド型燃料電池のアクティブエリア上で水素欠乏による性能低下や MEA 劣化を防ぐためには、アノードチャネル下流の終端部で窒素ガスや水を適切に排出することである。つまり、これらの不活性物質をアクティブエリアから除去するためパージを行う。しかしながら、循環型で流す循環流量と同様の流量を確保すると、燃料ガスである水素ガスを多量に未使用のまま廃棄することになり最終的には FCEV の効率低下によって航続距離が短くなり賢明ではない。一方、デッドエンド状態にしてアノードチャネル下流で水素濃度が十分低くなるまで待ってパージを行い再度デッドエンド状態にする断続的なパージ方法も考えられるが、パージまでの水素濃度が低い期間はセル電圧が低下し、パージ後セル電圧が回復するサイクルとなるため、パージ頻度はセル電圧の低下が発電出力に影響を及ぼさない頻度で行う必要がある[12, 17]。しかしながら、未使用の水素排出量を抑えるような最適な頻度[18, 19]でパージを行ったとしても車両を動かすためのシステムとしては制御容易性の観点から、セル電圧変動による出力変動を抑えるため、セル電圧はある一定の範囲内であるほうが望ましい。

そこで解決策として第2章で述べたように、デッドエンド型であっても、アクティブエリア上で水素濃度分布がつかない供給方法のひとつとして、圧

力変動供給方式が提案される．これは，装置の構成上必ず設置されるスタック下流の体積（例えば気液分離タンク等）を利用し，発電を継続したまま供給バルブによって間欠的に水素ガスを供給し，過供給による昇圧と不足供給による減圧をスタックアノード系内に起し，結果としてアクティブエリア上のアノードガスチャネル内を流体が往復する流動場を発生させるものである．この方式では多量のパージをしなくてもガスチャネル内で窒素の蓄積量が長時間にわたって微小に保たれ，圧力一定で供給した場合に比べて格段に均一な水素濃度が維持できていることが確認されており[20]，車載を視野に入れた実用的な手段として検討されている[21]．

本章では，この圧力変動供給方式アノードデッドエンドシステムを対象として，圧力一定供給方式との比較から，ガス供給方法の違いによって実現される単電池セルのアクティブエリア上ガスチャネル内から単電池セル外部への物質輸送機構の詳細を明らかにする．具体的には，チャネル内におけるチャネル長手方向のガス濃度分布について，実験では時間的に連続なガスサンプリングを発電中の燃料電池のチャンネルから行い，数値流体計算では非定常二次元計算を行う．これらにより分布形態の違いを明らかにし，単セル外部への質量流束の違いを明らかにする．ここでは，非水素ガス（ここでは窒素ガス）が排出されるメカニズムが，層流（レイノルズ数 $Re \div 16.5$ ）かつ低周波数（ウォーマズリ数 $Wo \div 0.04$ ）であることから，大きな密度変化がありながら本質的に非圧縮性流体の理論で近似される現象であることが示される．

3. 2 実験手法および計算手法

3. 2. 1 実験装置および実験系

アクティブエリア面積が約 300cm^2 である単電池セルを実験に用いる．なおこの大きさは FCEV 用を想定したサイズである．アクティブエリア上の流路パターンはアノードおよびカソードとも直線チャネルとし，その長さはどちらも約 50cm とした．単セルの上下流に設けられた容積は単セル内体積のそれぞれ 5 倍と 9 倍である．電流を一定とした発電を行い電流分布およびチャネル内のガス濃度分布が同時に計測できるように実験系が構築される．流れ方向の電流分布を捉えるため，集電板を 8 分割してある (Fig.2a)．

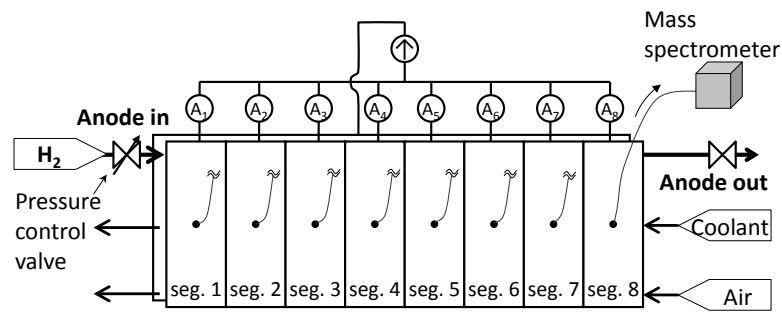


Fig. 2a. The full-scaled single fuel-cell with segmented current collectors

さらに，流れ方向に沿ってチャネル内のガス濃度分布が捉えられるように，8 分割された集電板のそれぞれ中央付近のアノードチャネルにアクティブエリアの背面から微小な穴を設け，この穴から真空ポンプによりガスを採取しガス分析を行う．採取されたガスは水素ガス，窒素ガス，水蒸気を含み，ガス分析装置は時間分解能が約 0.5 秒であるキャノンアネルバ®社製四重極型質量分析計(形式：M-201GA-DM)を用いた．発電状態および流れ場に影響しないようにガスサンプリング流量を微小にとどめる必要がある．例えば本実験では内径 0.05mm および長さ約 1.5m であるシリカガラス製キャピラリ管を用いることでタイムラグは約 3 秒となるが，20A で発電する際に供給される燃料ガス流量の約 0.2% 以内に保たれている．実験に用いた単電池セルの断面およびサンプリングポートの詳細図を Fig.2b に示す．アノードチャネルの高さおよび幅はそれぞれ流路長約 0.5m の約 1/1000 と約 1/500 である．

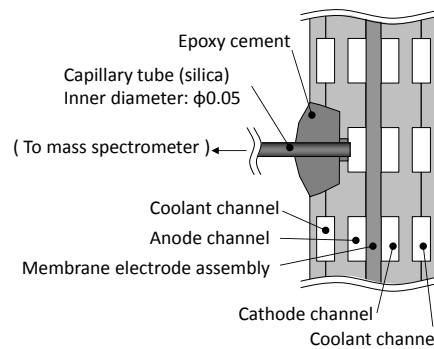


Fig. 2b. The structure of single fuel cell and the detail of gas sampling port (eight points each)

3. 2. 2 実験条件

アノードおよびカソードチャネル内に液水が留まることを防ぐために，供給ガスは比較的乾燥した条件とした．Table 1 に示すように電流密度

0.05A/cm² のとき，カソード側は相対湿度 RH20%，ストイキ比 SR3.5 以上とし，アノード側はデッドエンド条件であるため無加湿ドライ水素ガスをストイキ SR1.0 として供給する．温調のための冷却水は 333K で供給されセルの入口と出口の温度差が 1K 以内となるよう十分な流量が流される．圧力はカソード側の出口部で大気圧即ちゲージ圧で 0kPa に保たれている．

Table 1. The experimental condition

Temperature, degree C	60
Current density, A cm ⁻²	0.05
Anode SR, -	1
Anode RH, %	0
Pressure at anode outlet, kPa(gauge)	0
Cathode SR, -	3.5
Cathode RH, %	30
Pressure at cathode outlet, kPa(gauge)	0

計測開始の初期条件としてアノード側はデッドエンド状態にする前のコンディショニングをストイキ比 SR4.5 以上で無加湿の水素ガスを流し，アクティブエリア内でガス濃度分布が一様となるように行った．発電電流分布が定常となったのち，アノード出口部に設けたバルブを閉じ，アノードデッドエンド状態が開始され，計測が開始される．

ここでアノードガスの供給方法に 2 つの方法により試験が行われる．1 つ目の供給方法は圧力変動方式で，2 つめの方法は圧力一定方式である．

圧力変動供給方式では，発電を継続させたまま供給バルブの開閉を繰り返すことで水素ガスの供給が間欠的になり結果的に圧力変動が実現される．つまり，供給バルブを開け発電消費量を上回るように供給し，アノード系内の圧力が既定の上限値に達したら供給バルブを閉じる．供給バルブを閉じると，発電は継続されたままであるからアノード系内の圧力は水素消費により減少してゆく．次に圧力が規定の下限値に達したら供給バルブを再び開き発電消費量を上回る流量で水素ガス供給を再開する．このようにして周期的な圧力変動が伴う水素ガス供給が制御される．なお本実験では実験操作のしやすさから圧力の下限値を 110kPa(abs)とし上限値を 130kPa(abs)としたが，構成部品の機械的強度の観点から振幅は可能な限り小さくすることが望ましい．

圧力一定供給方式では水素の発電消費量と全く同じ量だけ供給することで実現される．実験操作上はアノード入口で圧力を一定に保つよう制御され，アノードガスチャネル内の圧力が一定に保たれる．このとき，消費水素速度に較べて濃度分布の時間変化は遅いため圧縮性の影響は無視でき，非圧縮流

体としてみなすことができる。

3. 2. 3 数値計算モデル

Fig.3 に示すように，計算領域をアノードとカソードの一对のチャネルの流れ方向に沿った中心線上の断面を二次元とする．チャネルの間には MEA およびその両側に GDL がポラス体としてモデル化され，固体高分子膜中をガスが透過する物理モデルが考慮されている．固体高分子膜を透過するガスリーク量は非発電状態で実験的に決定された．ガスリーク量は一般的に膜を跨ぐ両側のガス分圧差に比例し，相対湿度と温度が影響する [3, 22-24]．また，簡単のためアノードとカソードの触媒層内での水素反応および酸素反応はアレニウス型反応とし，反応速度は実験から決定し発電消費速度と同等となるような一定値を与える．

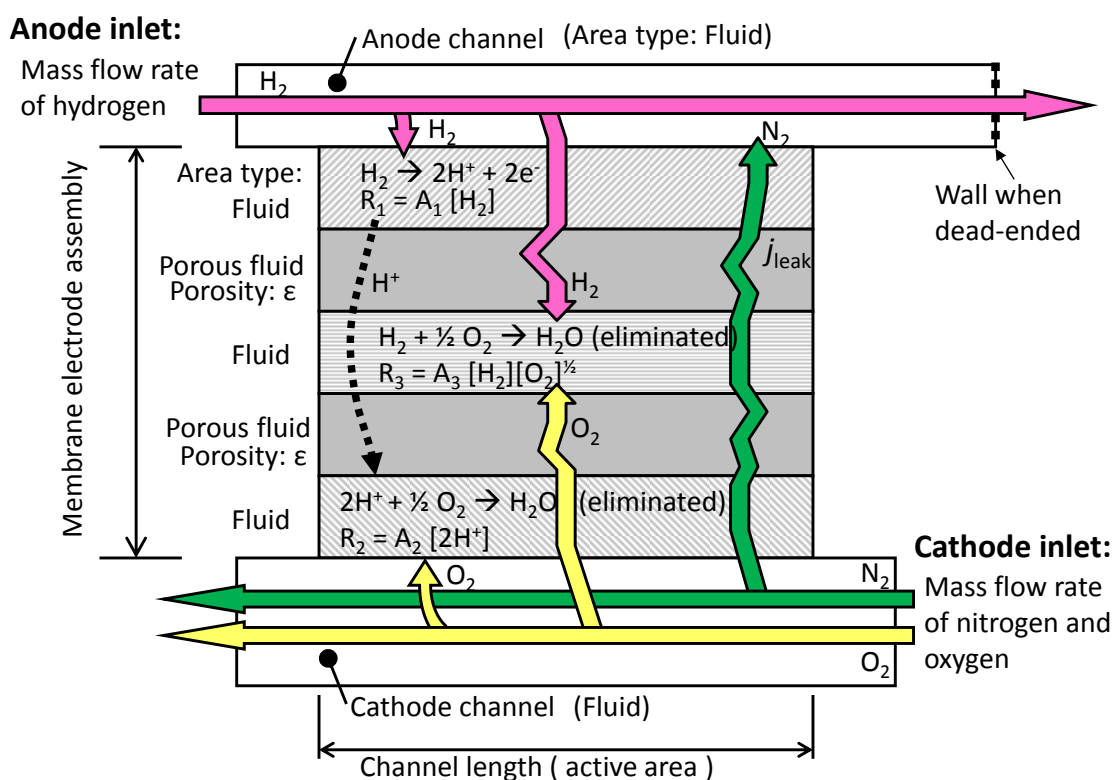


Fig. 3. The detail of the simulation model

流体および物質輸送に関する基礎式は以下の通りである[25, 26]：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi \rho) + \nabla \cdot (\varphi \rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi \rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\varphi \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\mu^* \nabla \mathbf{u}) + \varphi \mathbf{g} - \frac{\varphi \mu^* \mathbf{u}}{\kappa} \quad (3-2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi \rho Y_i) + \nabla \cdot (\varphi \rho \mathbf{u} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \dot{\omega}_i \quad (3-3)$$

ここで $\mathbf{u}$ は速度ベクトル， ρ はガス密度， μ^* は $\mu^* = \varepsilon \mu$ により定義される実質粘性係数， μ は粘性係数， ε は GDL 内の気孔率， κ はダルシー則に基づく GDL 内の透過率をそれぞれ表す．なお，アノードおよびカソードの多孔体でない流路部では， $\varepsilon \rightarrow 1$ かつ $\kappa \rightarrow \infty$ となり (3-2) 式は標準的なナビエ・ストークスの式となる． $\dot{\omega}_i$ は化学反応の結果生じる物質の生成消滅を表す．さらに，固体高分子膜のガス透過速度に関しては実験から求め，(3-4) 式のように表現する．

$$j_{leak,i} = K_{i,m} p_i \quad (3-4)$$

ここで $K_{i,m}$ は触媒層と固体高分子膜の接合体として考慮された合計ガス透過率であり， p_i はガス種 i の分圧である．

質量保存則の (3-1) 式，運動量輸送式の (3-2) 式，および，種の保存則の (3-3) 式は有限要素に離散化され商用流体解析コード FLUENT® により解かれる．ここで簡単のために，プロトンは固体高分子膜中を素早く瞬間的に移動するものとし，水蒸気や液水は生成するとすぐに消滅するものとして扱う．計算にはガス種として水素，窒素，酸素のみが扱われる．

実験での流路圧損を正確に再現することは難しいため，計算では入口圧力条件と同等な流量条件を与えて実験と物理的に等価な流入条件とした．初期状態ではアノード出口が開放されたアノードフロースルー状態として計算され，このときカソードのチャンネル入口部から酸素ガスと窒素ガスが，アノードのチャンネル入口部からは水素ガスのみが一定流量とし供給される．アノードデッドエンド状態が開始されると，Fig. 3 に示すようにアノードチャンネル下流にある出口部を壁面に変更し出口部が閉塞され入口圧力が一定に保たれるようになる．

一方，供給圧力変動方式では消費分を考慮して規定の昇圧速度となるようアノードチャンネル入口の質量流量が与えられ，既定の上限圧に到達した後に質量流量を 0 とする．実験同様に既定の下限圧に到達すれば再度既定の質量流量を与える．こうして周期的な圧力変動供給が計算でも同様に生成される．

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 実験結果

ガス濃度分布の時間変化について注目する.

一定圧力供給の場合, 窒素ガス濃度は水素ガス濃度が減少するにつれ上昇し, 時間経過とともにチャンネル下流領域から上流領域へ広がってゆく(Fig. 5a-5h). デッドエンド状態を開始してから 350 秒経過時点においてもセグメント No.1 から No.6 のポイントでは窒素ガス濃度の増加はみられない. 一方, 窒素ガス濃度の増加はセグメント No.7 と No.8 においてみられ, とりわけ No.8 では高窒素ガス濃度が検出された.

これに対し, 変動圧力供給の場合, まず圧力の変動が発生しているのが確認され(Fig. 4), 窒素ガス濃度は時間的に連続して計測され圧力変動と完全に同期して周期的変化していることが計測される(Fig. 4a-4h). 圧力一定供給時とは異なり, 窒素ガス濃度はセグメント No.4 から 7 において上昇する(Fig. 4d-4g)が変動するピーク時の濃度でも一定圧力供給のセグメント No.8 の濃度に較べると低く推移していることが解る.

次に, これと同時に計測された電流分布およびセル電圧の時間変化に着目する. 一定圧力供給の下ではデッドエンド状態を開始するとチャンネル下流に位置する第 8 セグメントで発電電流が落ち込み始め, 電流低下が徐々に上流側のセグメント側へ広がってゆく(Fig.6a). 発電は総電流値を一定となるよう制御しているため, アクティブエリアの一部で発電電流が減少するとその他の領域で電流密度が増加するためセル電圧の低下が顕著にみられる.

これに対し, 変動圧力供給の下では, 発電電流分布はデッドエンド状態を開始後にも比較的均一に保たれおり, セル電圧も初期の 0.8V からの乖離は比較的少ない(Fig.6b).

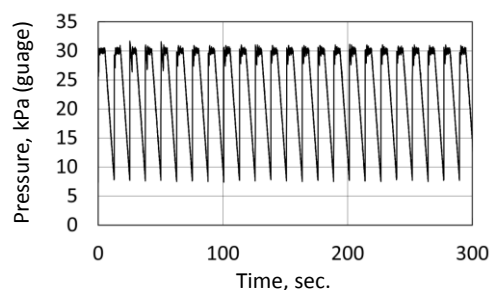


Fig. 4. Experimental result: pressure change in time at anode channel inlet under pressure swing supply

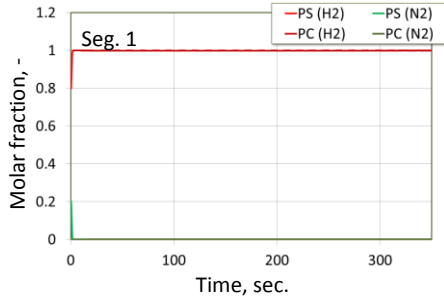


Fig. 5a. Segment #1

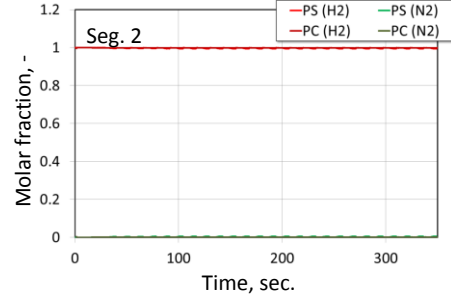


Fig. 5b. Segment #2

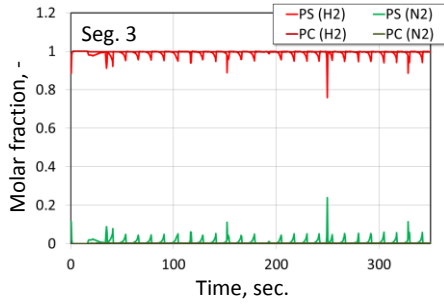


Fig. 5c. Segment #3

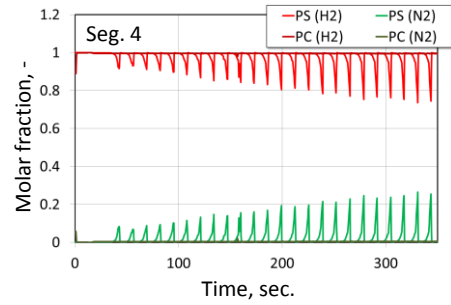


Fig. 5d. Segment #4

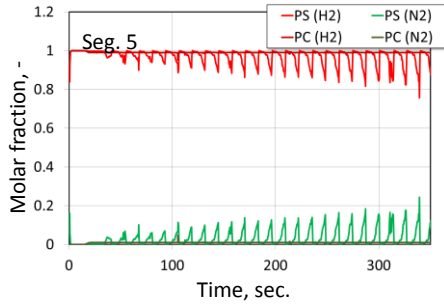


Fig. 5e. Segment #5

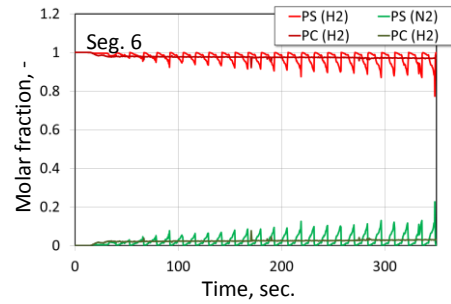


Fig. 5f. Segment #6

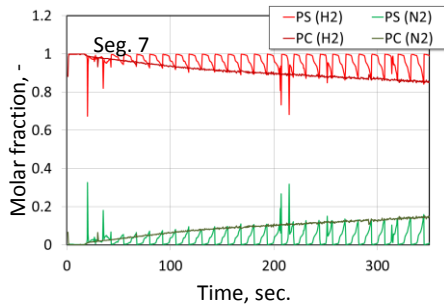


Fig. 5g. Segment #7

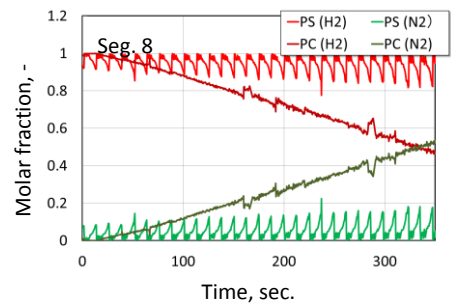


Fig. 5h. Segment #8

Fig. 5a-5h. Experimental results: comparison of the nitrogen and hydrogen concentration change in time without vapor at each segment position between PC and PS supply.
PS: pressure swing supply, PC: pressure constant supply

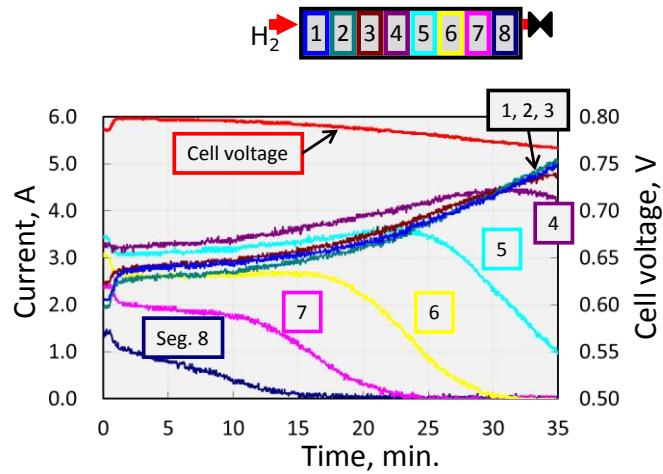


Fig. 6a. Experimental results: the current distribution at each segment and the mean cell voltage change under constant pressure supply

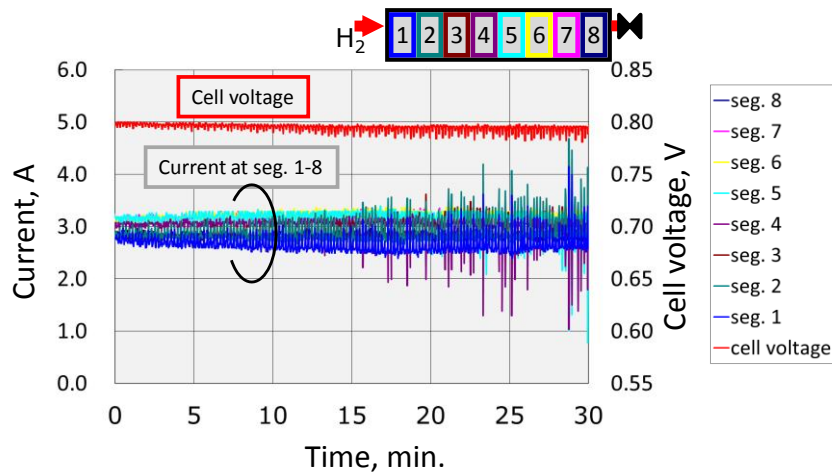


Fig. 6b. Experimental results: the current distribution at each segment and mean cell voltage change under pressure swing supply

3. 3. 2 数値計算結果

Fig.7 に一定圧力供給下でのデッドエンド状態開始後 300 秒後までのアノードおよびカソードチャンネル内の窒素ガス濃度変化を示す. 赤色は窒素ガスのモル分率が 1.0 であることを示す. 窒素ガス濃度はチャンネルの下流領域から増加していることが観測される. Fig.8 に示すように, 実験と同様に配置した計測点での窒素ガス濃度はセグメント No.8 から濃度増加が生じ, これは実験結果の傾向と一致している.

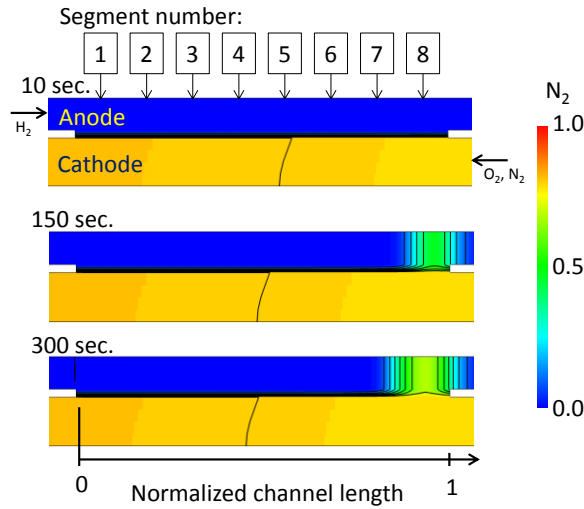


Fig. 7. Calculation results: the molar fraction change of the nitrogen under constant pressure supply after dead-ended valve closed. In the figures of calculation results, the horizontal direction is normalized by the channel length, and the height direction is stretched 500 times just for showing. The velocity component in channel length direction is also normalized by the moment maximum velocity at channel inlet.

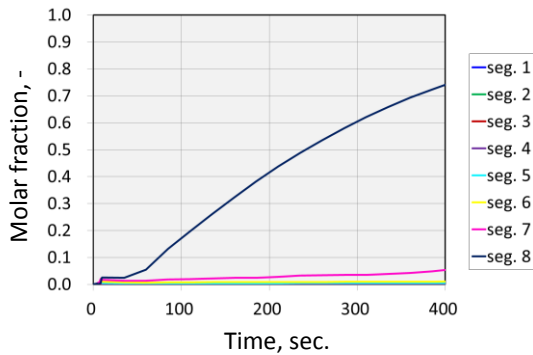


Fig. 8. Calculation results: the nitrogen concentration change in time at anode channel inlet under constant pressure supply

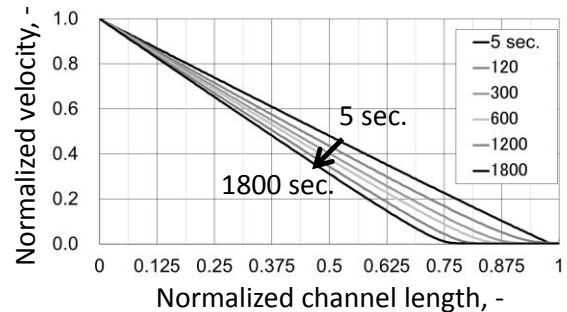


Fig. 9. Calculation results: The normalized horizontal velocity change in time in anode channel under constant pressure supply

Fig.9 にチャネル流れ方向に沿った水平方向の速度成分を示す．デッドエンド状態開始後にチャネル入口で流速が最大値をとりこの値により無次元化された流速は，チャネル入口で1からチャネル出口にかけて0となる直線的な速度分布であり，速度が0である領域が時間の経過とともに上流側に拡大していくことが示されている．このように窒素ガスの局所的な偏りが発生

するにつれ、ガス流動しない淀み領域がチャンネル下流領域から上流領域へ拡大していく。

Fig.10a に変動圧力供給下でのデッドエンド状態開始後 304.6 秒から 308.7 秒までの変動周期 1 周期分のアノードおよびカソードチャンネル内の窒素ガス濃度変化を示す。このときの時間に対する圧力変化を Fig.10b に示し、Fig.10a 内の対応するタイミング番号は(1)304.6, (2)304.7, (3)305.0, (3')305.1 ((3)とほぼ同様のため非表示), (4)306.8, (5)308.7 秒である。ここで(1')310.6 秒時点のものは(1)とほぼ同様である。

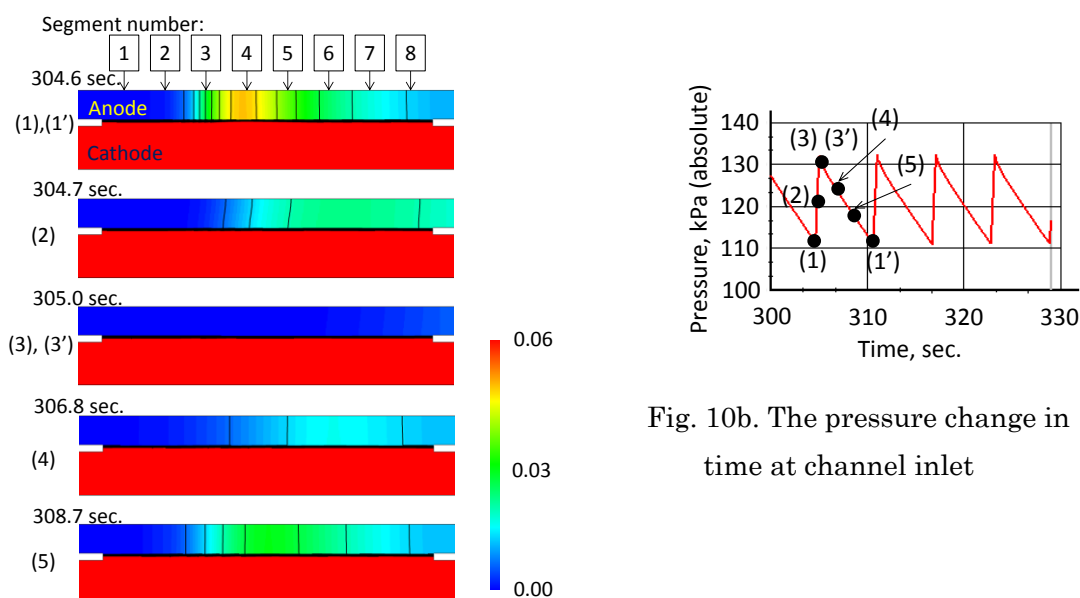


Fig. 10b. The pressure change in time at channel inlet

Fig. 10a. The molar fraction change of the nitrogen under pressure swing supply. In the figures of calculation results, the horizontal direction is normalized by the channel length, and the height direction is stretched 500 times just for showing. The velocity component in channel length direction is also normalized by the moment maximum velocity at channel inlet.

実験結果と比較のため、各セグメント点での窒素ガス濃度増加が Fig.11a と Fig.11b に示されている、なお Fig.11b は詳細が示されている。これらの結果によれば、窒素ガス濃度はセグメント No.1 と No.2 を除き比較的均一に上昇していくことが示される。さらに、濃度変化は周期的である。

Fig.12a と Fig.12b はチャンネル流れ方向に沿った水平速度成分が変動していることを示す。これらの図中において、水平速度成分は周期中最大流速により無次元化されている。昇圧過程で流速はチャンネルの全領域において上流から下流に向かう正方向（図中左から右）に従っている。一方、減圧過程で流速は下流から上流に向かう逆流がチャンネル下流領域から中央に向かって

生じることが示される．これは流体が周期的に往復する振動流的な流れ場であることを意味する．ここでこの逆流は，アクティブエリア外のセルチャネル下流に実質的な体積（気液分離タンク，配管など）が付加的に存在することにより発生するが，数値計算でもこの付加的体積を設置し再現された．

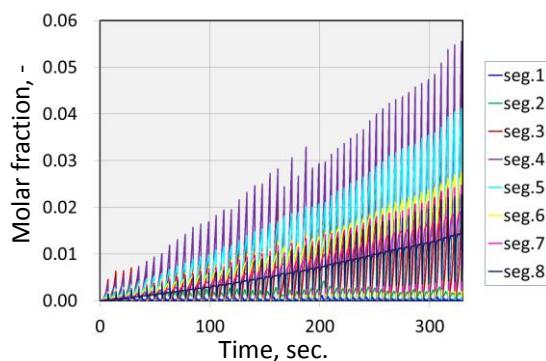


Fig. 11a. The calculation result of the nitrogen concentration change in time at each segment position under pressure swing supply

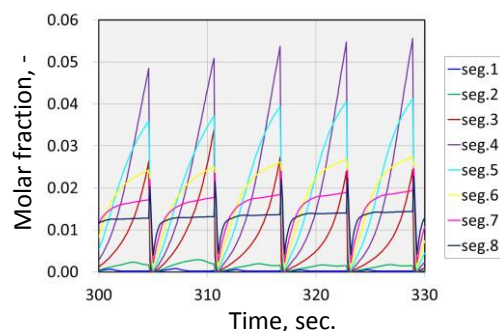


Fig. 11a. The detail of the Fig 11a

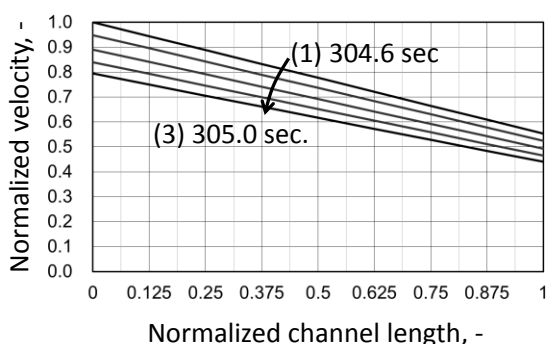


Fig. 12a. The normalized horizontal velocity change in the anode channel during (1)-(2)-(3)

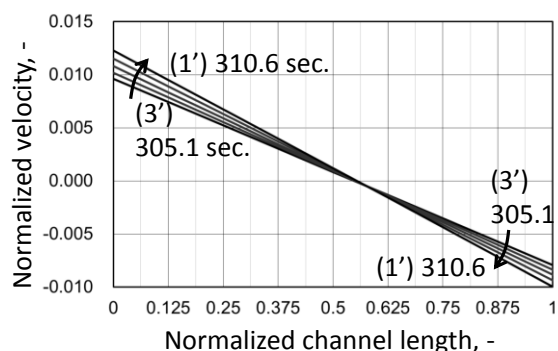


Fig. 12b. The normalized horizontal velocity change in the anode channel during (3')-(4)-(5)-(1')

ここで注目すべき点は変動圧力供給時にアクティブエリア上の窒素ガス偏在が実質的に避けられている点である．アクティブエリアから下流付加体積への窒素ガス排出は以下のように行われる．まず，減圧過程での窒素ガス濃度上昇は水素ガス消費によりチャネル内で逆流が発生し窒素ガスが濃縮する．このとき変動周期は比較的短時間のためカーボン腐食を起こすような高

濃度まで濃縮されることはない．続いて，昇圧過程で圧力上昇させ，新気水素ガスがアクティブエリア内に流入し，濃縮された窒素ガスはアクティブエリア外へ掃き出される．これにより，掃き出された窒素ガスは下流の付加的体積中で希釈される．そしてこの過程は周期的に繰り返される．このように，非定常流体解析を実施することにより，往復変動する流れ場の効果により窒素ガスの偏在が防がれることが解る．これは即ちアクティブエリアから下流への物質輸送を促進する効果が変動圧力供給操作によって得られていることを意味する．

3. 4 考察

3. 4. 1 窒素ガス濃度分布形態の違い

ここで示されたように，デッドエンド型アノードシステムであっても間欠的な圧力変動供給がアクティブエリア上のガスチャネル内に均一な濃度分布を生成するところができる．チャネル流れ方向での各サンプリング点における窒素ガス濃度の最大値を 100 秒間隔でプロットした(Fig.13)．2つのガス供給方式で濃度分布を比較すると，はるかに濃度均一性が変動圧力供給の場合に得られていることが判る．明らかに，ガス濃度分布におよぼす影響が異なり，一定圧量供給下ではチャネル下流領域に窒素ガスが偏在している．

ここで，一定圧力供給条件下でアノードチャネル下流領域に窒素ガスが蓄積してゆく理由について計算結果から考察すると以下のように説明される：デッドエンド状態を開始した初期では発電により MEA 面上で均一に水素消費が発生しているため，チャネル入口から流入した水素ガスは下流に向かって直線的に流速が 0 になるような速度分布を持っている．一方窒素ガスは，MEA に面するアノードガスチャネルの至る所で，カソード側から分圧差によりアノードチャネル内に透過してくる．透過してきた窒素ガスは，前述の水素消費を駆動力とする流れに乗り，チャネル下流に流されながら減速し下流終端部で速度がなくなるため停滞する．このとき，窒素ガスは流れに逆らう向きには濃度差により駆動されるが，拡散速度はチャネル断面積が小さいため水素ガス流に逆らうことが出来ない．こうして，時間が経過するにつれ透過した窒素ガスはチャネル下流端部に蓄積されてゆく．この結果，窒素ガスがアノードチャネル下流で濃縮される．

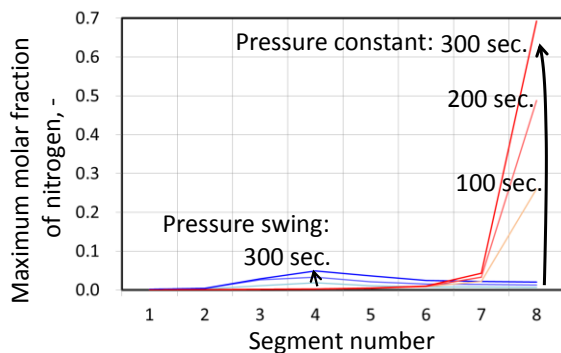


Fig. 13. The difference of concentration distribution due to the difference of fuel supplying way by CFD calculations

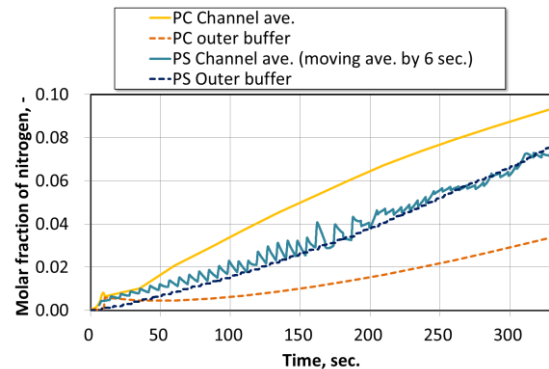


Fig. 14. Comparison of volumetric averaged concentration changes in time between in the channel and in the outer buffer

アノードガスチャネル内と外部体積における瞬間的な体積平均濃度の変化を Fig.14 に示す．ここでは変動圧力供給条件のときの窒素ガス濃度の平均値は圧力変動周期である 6 秒間について移動平均を取り示されている．変動圧力供給時にはガスチャネル内と外部体積内ではほぼ同様な濃度であることが示される．

Fig.14 で一定圧力供給条件のとき，アノードガスチャネル内平均窒素ガス濃度が高いのは，チャネル下流端部で流速が 0 (Fig.9)であることから，窒素ガスがチャネル外の容積部へ移動する駆動力は濃度差による拡散のみと考えられる．しかし，チャネル断面積は小さく拡散による質量流束が小さいため窒素ガス輸送量は，変動圧力条件のときに発生するような圧力差によるガス対流による窒素輸送量に比較して少ないからであると考えられる．

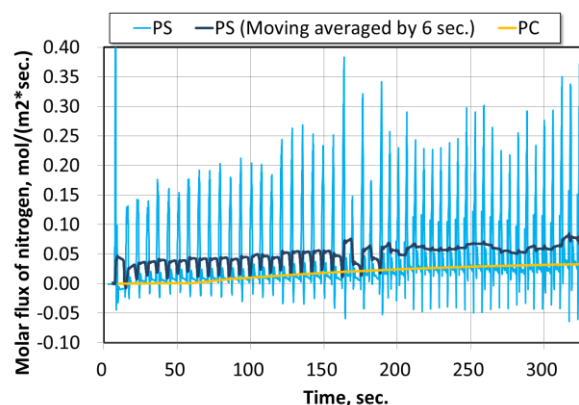


Fig. 15. The nitrogen flux from inside of channel to outer buffer volume. The lighter blue line shows non averaged value and periodically negative values due to reverse flow from buffer to channel in the case of pressure swing supply.

アノード系内での窒素ガスの挙動を理解するために、単位時間あたりの窒素輸送量をチャンネル下流端部から外部体積へのモル質量流束として Fig.15 に示す。一定圧力供給の場合、窒素輸送量は正の値を保ち続け単調にアクティブエリア内から外部へ窒素が輸送され続ける操作であることを意味している。反対に変動圧力供給の場合、データは周期的に変動することを示している。これは窒素の挙動が圧力変動によりもたらされた振動する流れ場により引き起こされたためであり (Fig.12a, Fig.12b), 逆流が減圧過程で起こり、窒素流束が負の値を示す。逆流の発生にもかかわらず、変動周期での移動平均値をとると窒素質量流束は、一定圧力供給の場合に較べ常に変動圧力供給の場合のほうが大きい。これは以下のように考えられる：アクティブエリア上のチャンネル内から掃き出される時は、掃き出される前までにカソード側からアノード側へ窒素ガスが侵入し蓄積されるため窒素ガス濃度が高い状態で流れの正方向に輸送され、逆に逆流するときは下流の外部体積内で窒素ガスが希釈され窒素ガス濃度が低下した状態でアクティブエリア上へ逆流する；こうしてトータルの窒素質量流束は正の値を維持する。さらには、一定圧供給方式と変動圧供給方式の違いでの窒素質量流束の違いは次のように考えられる：一定圧供給方式では純粋に濃度差駆動による拡散により窒素質量流束が発生するのに対し、変動圧供給方式では振動する流れ場が生成、つまり、ガスチャンネル流れ方向にアクティブエリア内と外部体積内とを往復する直線的な対流が生成する；こうして対流の効果により高い窒素質量流束が引き起こされる。

ここで、アクティブエリア上のガスチャンネル内で平均した窒素ガス濃度値をみると、時間平均をとっても一定圧力供給のときより変動圧力供給での窒素ガス濃度値は下げられている点は注目になる。これは単に流動による平均化された効果だけではなく、非線形性の強い流体现象がもたらす効果と考えられる。

一般的に、振動流により管路内で流れ方向の拡散効果の向上が報告されている [27, 28], 実質拡散係数として表され静的かつ純粋な拡散係数に比較して大きく、条件によっては 1000 倍以上を示す報告例もある [29]. しかしながら、本研究において Fig.14 に示す変動圧力供給周期から実質拡散係数を見つめることを考えると、アクティブエリア上のチャンネル内と外部体積部の間で負の濃度勾配が発生し計算不可能となる。併せてこの作動状態での最大レイノルズ数 Re とウォマズリ数 Wo を算出するとそれぞれ $Re=16.5$, $Wo=0.04$ であり、期待された値 ($Wo > 3$) [30, 31] より 2 桁ほど低い値が算出される。ここで最大レイノルズ数とウォマズリ数はそれぞれ次のように定義される：

$$Re = \frac{2Lu_{\max}}{\nu_e}, \quad Wo = L\sqrt{\frac{\omega}{ScD}} \quad (5)$$

なお L はチャネルの水力等価直径より算出した半径, $u_{\max}$ は Fig.12a より得られるチャネル中心における流れ方向の瞬間最大流速, ω は振動流の角速度, Sc はシュミット数, D は混合ガスの拡散係数をそれぞれ表す.

このような低い Wo 数 (<1) であるにも関わらず Fig.15 に示されるように物質輸送が向上している. この理由として考えられることは, 1. 外部体積が付加されたことによる実質的なチャネル半径の増加, 2. 発電自体によるチャネル方向の水素濃度の均一化作用, が挙げられる. これらの定量的効果の評価は今後の研究すべき課題である.

ここで, 2. の電気化学反応による水素濃度の均一化作用について簡単に触れておく. 本研究の計算では簡略化のために電気化学反応を特徴づける電位と電流の関係を表す Butler-Volmer 式 (例えば [32] など) の考慮を省略している. 本来, 固体高分子型燃料電池のアノード極とカソード極ではそれぞれでこの電位と電流の関係式が存在し, 発電電流を一定とするとアノード極とカソード極間の電位差が発電時の電圧となる. この関係式中においてガス濃度を考慮にいと, 触媒付近のガス濃度が低下すると得られる電流密度の限界値が低下し, このとき同電流で比較して電位も変化する. いま, アノード極のアクティブエリア上で水素ガス濃度が低下した箇所が生じると, その箇所で限界電流密度の低下とともにアノード極での電位が上昇する. 一方で, カソード極側との発電電圧差はセパレータがあるため発電面内では一定なので, 発電により生じる電流が異なってくる (Fig. 16).

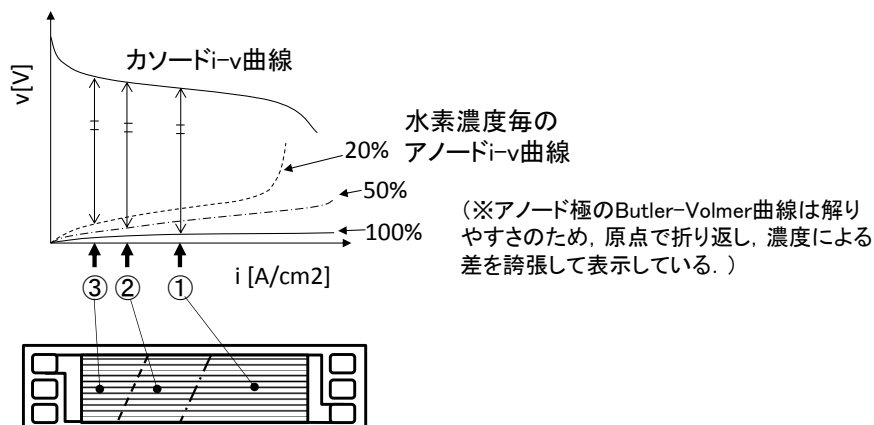


Fig. 16. Sample image of i - v curve change when distribution of hydrogen occurs on the anode active area of a single fuel cell

つまり, 水素濃度が低下した箇所では発電電流が低下し水素は消費されない.

すなわち、水素濃度の高い箇所から優先的に消費される一方で、低い箇所では消費されにくくなるため、水素濃度の均一化が促進されることになる。

3. 4. 2 数値計算結果と実験結果の比較検討

一定圧力供給下での時系列濃度値データについて実験および数値計算結果を比較するため Fig.17 に示す。ここでは特徴的かつ明瞭であるセグメント 8 番での結果を示す。続いて変動圧力供給下での時系列濃度値について同様に特徴的なセグメント番号 4 番でのデータを Fig.18 に示す。数値計算結果と実験結果は定性的に矛盾のない一致を示している。ガス濃度の時系列データは定量的に検証されているが、窒素ガス濃度の上昇速度および水素ガス濃度の低下速度は数値計算のほうが過剰見積りである。これは本数値計算では 1.固体高分子膜構造体（MEA）での水輸送と水生成を無視したこと、と上記で述べたように 2.Butler-Volmer 式を省略したことが挙げられ、本来あるはずのガス移動に与える影響が考慮されないことによると考えられる。実スケールの燃料電池システムの設計では、最小濃度となる定量的な位置とタイミングを見出すことが最も重要な観点の一つである。この点からは、本数値計算での簡略化は実用上 FCEV への変動圧力供給方式アノードデッドエンドシステムの採用にあたっては、十分適切であるといえる。また、Fig.17, 18 に見られるように、数値計算と実験の結果に乖離がある理由が計算モデルの中で水輸送を簡略化してしまったことによるとしても、水の制御より前に窒素ガスの制御がアノードデッドエンドシステムにおいては重要であり、工学的有用性は変わらない。

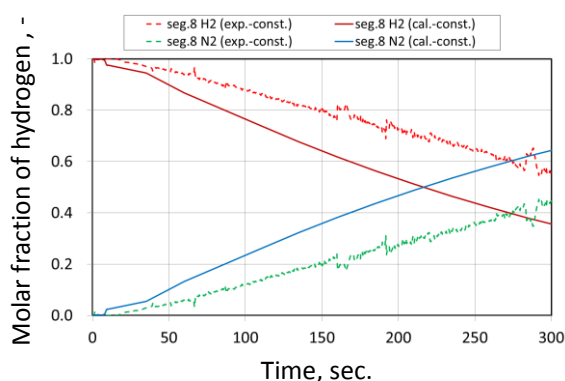


Fig. 17. The comparison between the measurement and the calculation results on nitrogen and hydrogen concentration changes in time at segment 8 under constant pressure supply

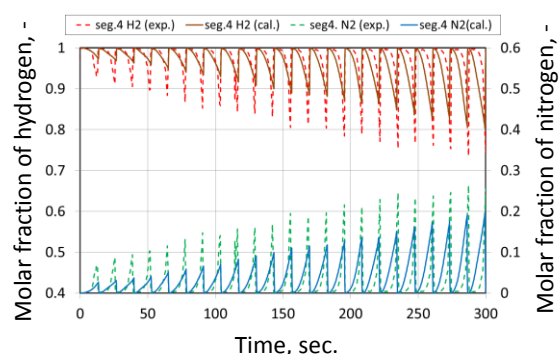


Fig. 18. The comparison between the measurement and the calculation results on nitrogen and hydrogen concentration changes in time at segment 4 under pressure swing supply

3. 4 第3章の結論

発電中の燃料電池アクティブエリア上のアノードガスチャネル内の窒素ガス濃度最高値は、一定圧力供給下では 75%vol を超えていたのに対し、変動圧力供給下では 6%vol 程度となり、窒素ガス濃度分布は、一定圧力供給下でのものに比べ変動圧力供給下のものほうがはるかに均一である。この違いの主たる理由は、変動圧力供給方式では、供給するガスの圧力に変動を与えたことにより振動流が生成されアクティブエリア上のガスチャネルと単セル外部のバッファ容積の間を往復する対流が発生するため、積極的な対流が周期的定常状態に形成される。これにより非水素ガスの単セル外部への輸送量は、一定圧力供給条件では濃度差駆動による拡散のみの輸送量に較べ多くなったためである。

また、触媒層やガス拡散層などのカーボン腐食、つまり部品破壊を防ぐため、変動圧力供給下でのアノードガスチャネル内のガス挙動を定量的に設計されなければならないが、アクティブエリア上のチャネル内での最小濃度値とその発生場所を予測するツールが構築された。

これにより、非定常解析によるガス挙動についての理解が進められた。つまり、数値計算から変動圧力供給方式の場合、水素ガスの最小濃度を示す位置はアノードガスチャネルの中流付近であり、圧力変動サイクルのうち減圧工程の最後のタイミングで発生する。

なお、本研究では扱うことが出来なかった今後の課題は以下である：

- (1) 三次元的な構造を考慮した水素濃度分布の把握
- (2) 高負荷運転時などの高加湿時に凝縮水を考慮すること
- (3) 運転状態の過渡状態（低負荷から高負荷への遷移、その逆など）
- (4) 電気化学反応（Buttler-Volmer 関係式）の考慮
- (5) 圧力変動の周波数と変動幅が物質輸送に及ぼす影響を調べ、圧力変動幅を抑えること

3. 6 記号

A_n	Chemical reaction constant of chemical reaction “n”	
D	Diffusion coefficient	$[m^2 / s]$
J_i	Molar flux	$[mol / m^2]$
$K_{i,m}$	Total gas permeability of the gas diffusion layer and the membrane electrode assembly	$[m^2]$

L	Half height of channel	[m]
Re	Reynolds number	[-]
R_n	Chemical reaction rate of reaction “n”	
T	Time period of one pressure swing cycle	[s]
P	Pressure	[Pa]
p_i	Partial pressure of the gas species “i”	[Pa]
u	Velocity of the fluid	[m / s]
$u_{\max}$	Moment maximum velocity of longitudinal direction at the center of the channel	[m / s]
Wo	Womersley number	[-]
Y_i	Molar fraction of the gas species “i”	[mol / m ³]

Greek symbols

ε	Total porosity of the GDL and MEA	[-]
κ	Gas permeability of the gas diffusion layer	[m ²]
μ	Coefficient of molecular viscosity	[Pa s]
ν	Kinetic viscosity of gas	[m ² / s]
ρ	Density of the fluid	[kg / m ³]
ω	Angular velocity of oscillating flow	[1/s]
$\dot{\omega}_i$	Generation term of the gas species “i”	[mol / s]

略語

FCEV	Fuel cell electric vehicle
GDL	Gas diffusion layer
HRB	Hydrogen recirculation blower
MEA	Membrane electrode assembly (including the catalyst layer and the polymer electrolyte membrane)
PC	Pressure constant
PEM	Polymer electrolyte membrane
PS	Pressure swing
RH	Relative humidity
SR	Stoichiometric ratio

Sub-scripts

a	Anode
c	Cathode
e	Mixture
i	Species of the gas
n	Species of the chemical reaction
m	Membrane electrode assembly

3 . 7 第 3 章 の 参 考 文 献

- [1] J. Larminie, A. Dicks, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells", in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 67.
- [2] J. Larminie, A. Dicks, "Compressors, Turbines, Ejectors, Fans, Blowers, and Pumps", in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 309.
- [3] S.S. Kocha, J. Deliang Yang, J.S. Yi, "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells", *AIChE Journal*, 52 (2006) 1916.
- [4] J.-J. Hwang, "Effect of hydrogen delivery schemes on fuel cell efficiency", *Journal of Power Sources*, 239 (2013) 54.
- [5] A.P. Sasmito, A.S. Mujumdar, "Performance evaluation of a polymer electrolyte fuel cell with a dead-end anode: A computational fluid dynamic study", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 10917.
- [6] A. Manokaran, S. Pushpavanam, P. Sridhar, S. Pitchumani, "Experimental analysis of spatio-temporal behavior of anodic dead-end mode operated polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9931.
- [7] T. Yang, P. Shi, "A preliminary study of a six-cell stack with dead-end anode and open-slits cathode", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2795.
- [8] F. Philipps, G. Simons, K. Schiefer, "Dynamic investigation of PEFC stacks in interaction with the air supply system", *Journal of Power Sources*, 154 (2006) 412.
- [9] Y. Ichikawa, K. Ikezoe, N. Oshima, "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)", *JSME Mechanical Engineering Congress 2012, Proceedings J056022* (in Japanese), (2012).
- [10] Y. Ichikawa, K. Ikezoe, "An unsteady mass transport analysis on dead-ended anode gas channel of PEMFC by computational compressive fluid dynamics for a low-cost fuel cell vehicle", *JSAE Annual Congress (Autum) 2011, Proceedings 211-20115766*, (in Japanese), (2011).

- [11] Q. Meyer, S. Ashton, O. Curnick, T. Reisch, P. Adcock, K. Ronaszegi, J.B. Robinson, D.J.L. Brett, "Dead-ended anode polymer electrolyte fuel cell stack operation investigated using electrochemical impedance spectroscopy, off-gas analysis and thermal imaging", *Journal of Power Sources*, 254 (2014) 1.
- [12] J.B. Siegel, S.V. Bohac, A.G. Stefanopoulou, S. Yesilyurt, "Nitrogen Front Evolution in Purged Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-Ended Anode", *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B1081.
- [13] J.B. Siegel, D.A. McKay, A.G. Stefanopoulou, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, "Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC with Dead-Ended Anode", *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) B1168.
- [14] P. Moçotéguy, F. Druart, Y. Bultel, S. Besse, A. Rakotondrainibe, "Monodimensional modeling and experimental study of the dynamic behavior of proton exchange membrane fuel cell stack operating in dead-end mode", *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 349.
- [15] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, B. Yi, "Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode", *Journal of Power Sources*, 246 (2014) 90.
- [16] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer, V. Hacker, "Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions", *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 413.
- [17] W.H. Zhu, R.U. Payne, B.J. Tatarchuk, "Critical flow rate of anode fuel exhaust in a PEM fuel cell system", *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 512.
- [18] K. Nikiforow, H. Karimäki, T.M. Keränen, J. Itonen, "Optimization study of purge cycle in proton exchange membrane fuel cell system", *Journal of Power Sources*, 238 (2013) 336.
- [19] J. Chen, J.B. Siegel, A.G. Stefanopoulou, J.R. Waldecker, "Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 5092.
- [20] Y. Ichikawa, N. Oshima, "Transient mass transport Analysis in an anodic channel in PEMFC (On the mass transport in Oscillated Flow Field)", *JSME Mechanical Engineering Congress 2013, Proceedings J061045 (in Japanese)*, (2013).
- [21] H. Chikugo, Y. Ichikawa, K. Ikezoe, "Low-Cost FC System Concept with Fewer Parts and Adoption of Low-Cost Components", *SAE Technical Paper 2012-01-1222*, (2012).
- [22] K.D. Baik, M.S. Kim, "Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 732.
- [23] H.F.M. Mohamed, K. Ito, Y. Kobayashi, N. Takimoto, Y. Takeoka, A. Ohira, "Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells", *Polymer*, 49 (2008) 3091.
- [24] K.A. Mauritz, R.B. Moore, "State of Understanding of Nafion®", *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4535.
- [25] K.M. Salahuddin, "Numerical Simulation of Gas Flow with Electrochemical Reaction in a Polymer

- Electrolyte Fuel Cell (PhD Thesis), Hokkaido University, Japan, September 2013, <http://hdl.handle.net/2115/53853>.
- [26] H. Meng, C.-Y. Wang, "Electron Transport in PEFCs", Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004) A358.
- [27] E.J. Watson, "Diffusion in oscillatory pipe flow", J. Fluid Mech., 133 (1983) 233.
- [28] C.H. Joshi, R.D. Kamm, "An experimental study of gas exchange in laminar oscillatory flow", J. Fluid Mech., 133 (1983) 245.
- [29] X. Ye, M. Shimizu, "Augmented longitudinal diffusion in grooved tubes for oscillatory flow", International Journal of Heat and Mass Transfer, 44 (2001) 633.
- [30] H.S. Han, Y.H. Kim, S.Y. Kim, J.M. Hyun, "Effect of flow pulsation on mass transport in a cathode channel of polymer electrolyte membrane fuel cell", Journal of Power Sources, 213 (2012) 145.
- [31] J.F. Hale, D.A. McDonald, J.R. Womersley, "Velocity profiles of oscillating arterial flow, with some calculations of viscous drag and the Reynolds number", The Journal of Physiology, 128 (1955) 629.
- [32] 渡辺正, 中林誠一郎, 電子移動の化学・電気化学入門, 朝倉書店, 2004.

第4章 燃料電池スタック起動時における アノード側ガス配流の過渡数値解析

4. 1 緒言

これまで述べてきたように、燃料電池自動車（FCEV）は、CO₂エミッションが無く、環境負荷が低いため、近い未来の移動手段として注目されている。しかし、その普及のためには、化石燃料エンジンや他の既成機器に対して十分な経済的優位性を確立しておらず、さらなるコストダウンや信頼性、そして耐久性の向上を図ることが急務となっている。

燃料電池の耐久性を向上させるためには、部品の劣化を最小限に抑える必要があるが、これには、燃料電池の材料設計だけでなく、運用の仕方にも大きく影響を受けることが知られている[1, 2]。特に車載用の高分子型燃料電池においては、燃料電池システム再起動時の水素欠乏に起因するカーボン腐食が発生すると触媒劣化による性能低下のみならず部品破損に到り大きな問題となる。前章ではデッドエンドシステムにおけるこの問題を扱ったが、他にも同様な現象が一般的に生じる可能性がある。つまり、対象とする物質輸送現象のスケールが第2章および第3章でのチャネル-MEAレベルに加え、スタック-セルチャネルレベルでも問題が存在する。そして非定常現象のその典型的な例として燃料電池システム再起動時のガス供給配流がある。

ここで、システム停止時には電池内のカソード側の大気空気が高分子膜を通してアノード側に侵入し残留ガスとなっているが、この状態から再起動して水素導入するとアノード流路のアクティブエリアにおいて残留ガスとの混合界面を形成して、単一発電面内に燃料／酸化剤ガスが分離共存することで局所電池を形成する。これが水素フロント劣化と呼ばれる現象で、ガス共存状態が流路内に滞留する時間が長いほど触媒劣化量が増加する[3]。また、侵入した残留ガスの非反応成分（主に窒素）が水素に十分置換されず流路に残留して不均一な水素濃度分布を生じた状態で発電開始した場合にも同様の触媒劣化の要因となることが報告されている[4, 5]。これらのことから、

電池起動時の触媒劣化を抑えるには燃料水素を全てのアノードチャンネルにできるだけ短時間かつ均一に流入させ、残留ガスを速やかに水素に置換するような運用設計が必要といえる。

多数チャンネルへのガス導入に関して、単一ガス種かつ定常状態においては分配・集合配管の流量特性が研究されており[6, 7]、燃料電池スタック内の流路設計にも応用されている[8]。一般に燃料電池スタックは薄い面状の単電池セルが積層された集合体となっており、各単電池へのガス供給流路は模式的に Fig.1 のように構成される。

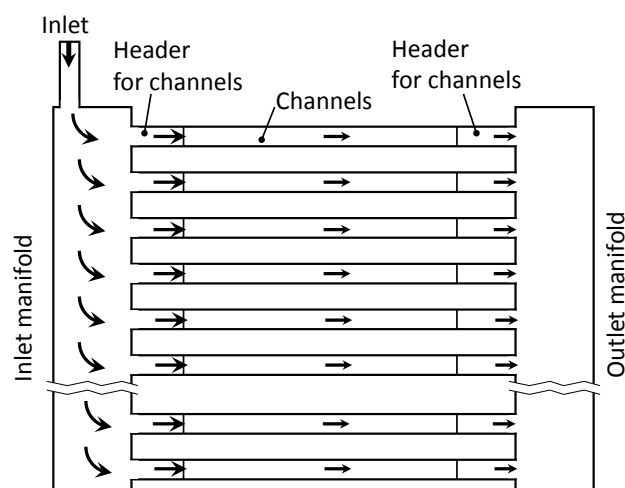


Fig. 1 Schematic of flow distribution and collection in manifolds in a fuel cell stack

ここで、外部燃料ガスはスタック内を貫通する流入マニフォールド (Inlet manifold) から単電池セルのヘッダ (Header) を通してセル内流路群に接続分配され、各流路のアクティブエリアを通ったのち、下流出口で再びヘッダを経てスタックを貫通する流出マニフォールド (Outlet manifold) より未使用ガスおよび生成物 (水) として排出される。適切な発電性能を発揮するために、流入出マニフォールドおよびヘッダには分岐した全て微細流路に均一に流量配分し、排出する機能が求められる[9]。

これまで、電池流路への定常的な流量分配特性については複数の研究報告があり[10, 11]、分岐上流側だけでなく下流側マニフォールドの配置も流量配分に重要な影響をもつこと[12, 13]、マニフォールド内部の流動状態が分配特性を支配すること[14-17] などの知見が得られている。また、マニフォ

ールド内部の流動詳細を PIV 計測と数値計算により比較検討した事例も報告されている[18]. しかしながら, 実際の車載用燃料電池スタックでは車載設計の制約から容積や形状自由度は限られており, 単純な経験的手法で適切なマニフォールド配流を得ることは容易ではない. さらに, これらの従来研究のほとんどは単一ガスの定常な流れを対象としたものであり, 前述のように起動時の燃料電池特性を対象とした際には, 複数ガス種の混合を伴う過渡的なガス置換状態についての解析が必要であり, 単電池の枚数やガス供給昇圧速度が影響するとされる[19].

本章では, 車載用高分子型燃料電池の起動時特性を想定してスタック内に積層集積されたアノード流路に燃料水素ガスを導入する際の過渡的非定常な流れ挙動を明らかにすることを目的とし, 燃料電池スタックを簡略モデル化した模擬 3 次元流路群を用いて初期に空気を満たし, 低密度ガス(本研究ではヘリウム)を導入してガス置換の過渡状態を計測し, また, 非定常流れ数値シミュレーションにより解析した. これらにより, スタック模型実験による濃度分布計測による検証を行うとともに, マニフォールド内に生成される圧力分布, 速度分布の過渡的流動状態と流路内ガス置換の過渡的状況との関係を詳細に解析検討し, 均等な流量分配が得られるための供給マニフォールド設計指針として改良の方向性を示す.

4. 2 計算方法

4. 2. 1 計算対象

計算対象は, 燃料電池スタック内のアノード流路の構成要素, 即ち, 単電池セル(以下単セル(single cells)と呼ぶ)のチャネル(channels)とヘッダ(header)部, 複数のセルを繋ぐ出入り口マニフォールド(inlet/outlet manifold), および, 入口側マニフォールドに接続するガス導入配管である. なお, 流動解析においては MEA(高分子電解質膜構造体)面上に物質輸送が別途与えられるものとして, ガス拡散層や MEA, さらには, カソード流路は対象としない. また, 初期残留ガスの排出が安全上の観点から不可能である状況を想定して, 出口側が閉塞されたアノードデッドエンド条件とした. Fig.2 に対象とする簡略化モデルによるアノード流路の構成概観を示してい

る． Table 1 に本計算で用いた各部寸法を，流路チャンネル高さで無次元化して示す．

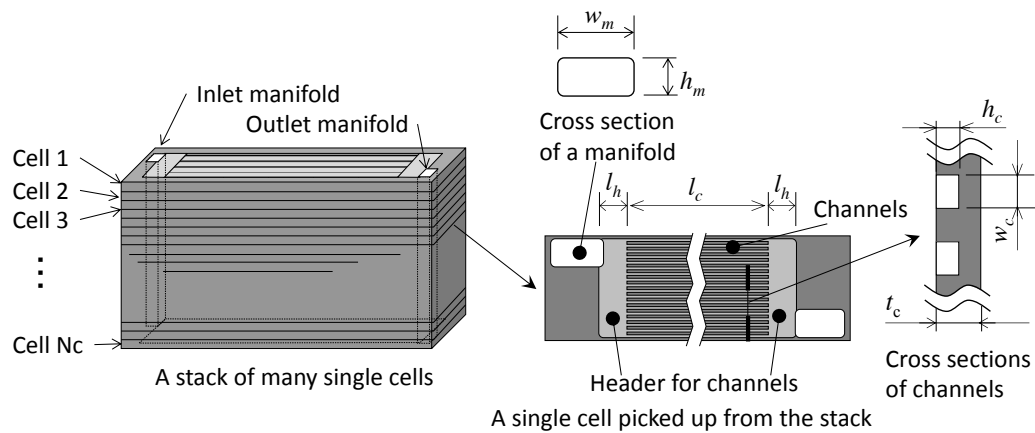


Fig. 2 Schematics of anode flow field construction: The left shows a sample fuel cell stack, the middle shows a single cell picked up from the stack, the above shows detail of manifold cross section and the right shows detail of channel cross sections.

Table 1 Characteristic dimensions normalized by the channel height

h_c	l_c	w_c	t_c	l_h	d_{in}	h_m	w_m
1.00	1530	2.50	5.00	37.5	15.0	22.5	57.5

4. 2. 2 計算モデル

多数のチャンネル群を通る流れの数値シミュレーションでは，チャンネル計算に要する格子点数を減らして計算負荷を減らす目的で，しばしば圧力損失が等価となる絞り要素あるいはポーラス体に置き換えるといった簡略化が採用されている[18, 20]．しかし，本研究ではガス供給による複数化学種の過渡的な混合を扱う必要があることから，各チャンネル内の濃度分布の時間変化を正確にとらえるため，ポーラス体による簡略化は行わず，実際のチャンネル形状に基づいた形状に対し格子分割を与えている(Fig.3)．計算格子節点数は，単セル枚数が 200 枚のとき，約 5000 万程度である．

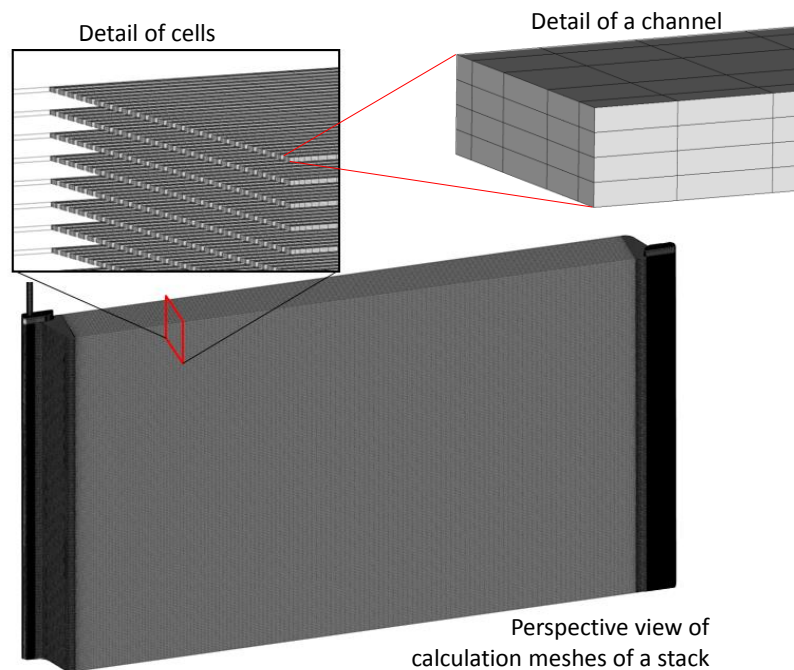


Fig. 3 Calculation meshes for a stack in the case of 200 cells

4. 2. 3 計算条件

燃料電池の起動時運転状態を模擬するため以下の各ケースに対して解析を行った。

(1) 積層単電池枚数

スタックを構成する単電池枚数 N_c を右の 5 通りとした： $N_c = 60, 80, 100, 150, 200$

(2) 初期条件

起動前のスタック内アノード流路の状態を，以下のような条件とした．

ガス種と濃度： 流路全域で空気 100 % (モル比 $N_2:O_2 = 79:21$)

圧力： 大気圧 (ゲージ圧) 0 kPa(G)

ガス温度： 20 °C

(3) 基礎式

起動時には燃料ガスを圧送して流入させるため，初期ガスを圧送しつつ混合されるため，3次元多成分圧縮性粘性流体の非定常計算となる．但し，アクティブエリア上の多孔質体は扱わないため，結果として非圧縮性流れに近似される．基礎式を以下にテンソル表記として示す．

$$\text{質量保存式：} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho u_{j,j} = 0 \quad (4-1)$$

$$\text{運動量輸送式：} \quad \rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j u_{i,j} \right) = -p_{,i} + \mu u_{i,jj} \quad (4-2)$$

$$\text{エネルギー輸送式：} \quad \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_j T_{,j} \right) = k T_{,jj} \quad (4-3)$$

$$\text{物質輸送式：} \quad \rho \left(\frac{\partial c_n}{\partial t} + u_j c_{n,j} \right) = \rho \alpha_n c_{n,jj} \quad (4-4)$$

$$\text{多成分系状態方程式：} \quad \rho = \frac{M_N p}{RT \left[1 + \sum_{n=1}^{N-1} \left(\frac{M_N}{M_n} - 1 \right) c_n \right]} \quad (4-5)$$

ここで、 ρ はガス密度、 u は流速、添え字 i, j は方向成分を、 p は圧力、 μ は粘性係数（一定値）を示す．またエネルギー輸送式中 c_p は定圧比熱、 T は温度を表すが、後述の壁面境界条件でガスチャネルを含めた全ての壁面で温度を一定とするため結果的に温度一定として扱うことになる．続いて c_n はガス成分 n のモル濃度、 α はガス生成速度であるが本計算では生成を考慮しないため 0 である． M はガスの分子量、 R は一般ガス定数を表す．

(4) 壁面境界条件

流路壁面の速度条件はチャネルも含め全てすべり無し境界とした．これは後述する実験条件に揃えるためである．また、壁面の熱条件は温度一定とした．これは実際の燃料電池内では、温度調整の冷却水チャネルが電池セパレータで背面に隣接し、構成材料はカーボンや金属など熱容量が大きいものが用いられること、また、チャネル内壁の表面積が相対的に大きく十分な熱伝達が与えられることから、本条件での圧縮過程によるガス温度上昇は無視できるためである．

(5) 流入境界条件

流入部は入口側マニフォールドの端面に直径 d_{in} の円管を取り付け導入管とし、ここから燃料ガスの代用として濃度 100% のヘリウムガスを投入する．燃料ガスの圧送を再現するため入口圧力を時間とともに上昇させる．基準の昇圧速度 $\dot{p} = 100 \text{ kPa/sec.}$ とし、初期ゲージ圧 $p_0 = 0 \text{ kPa(G)}$ から目標到達圧力 $p_{fin} = 60 \text{ kPa(G)}$ まで直線的に変化させる．流入ガス濃度の変化に

よって流入過程が容易に観察できるように，目標到達圧力は初期ガスとの混合界面がチャンネル終端に到達しない範囲に調整されている．また，通常燃料である水素に替えてヘリウムガスを用いたのは検証実験での安全上の理由による．

(6) 数値解法

時間進展については Euler 陰解法を採用し，SIMPLE 法により圧力と運動方程式をカップリングした．圧力ポアソン式の反復計算については共益勾配法を用いた．各輸送方程式の対流項を含む離散化には 2 次精度中心差分を適用した．

(7) 乱流モデル

対象としている流れ場のほとんどの領域で相当レイノルズ数が小さく，また，比較的短時間の過渡現象であるため，流れは層流，もしくは，層流から乱流への遷移状態と考えられる．これらの定性的な再現を目的とするため乱流モデルは適用しない．

(8) 計算機構成と計算所要時間

計算機には 4 コア構成でクロック周波数が 3.5GHz である CPU (X5687©) 2 機および 192 GB のメモリーストレージを搭載したパーソナルコンピュータを使用した．8 並列計算で単電池の積層枚数 $N_c = 200$ 枚のとき実現象で 1.7 秒相当の非定常計算に約 700 時間（約 30 日）を要した．

4. 3 計算結果

初めに燃料ガス流入の傾向を把握するため，単電池の積層枚数の違いによる計算結果の比較を行った．Fig.4 (i)-(v)に目標圧力まで到達したあとの状態を示す．いずれも昇圧速度は $\dot{p} = 100 \text{ kPa/sec.}$ であり，目標圧力の $p_{fin} = 60 \text{ kPa(G)}$ に $T_p = 0.6$ 秒で到達させている．図の表示について，単電池の中央チャンネルに沿って長手方向が見える断面で切断した断面で，積層方向の紙面上から下に向かい単電池番号を付ける．なお，いずれのケースにおいても，スタックのチャンネル下流半分($0.5L_c$)以降は，ヘリウムガスが到達していないため，紙面の都合上割愛してある．ヘリウムのモル濃度をコンターで表し，赤色がヘリウム濃度 100%を，青色が空気 100%を意味する．

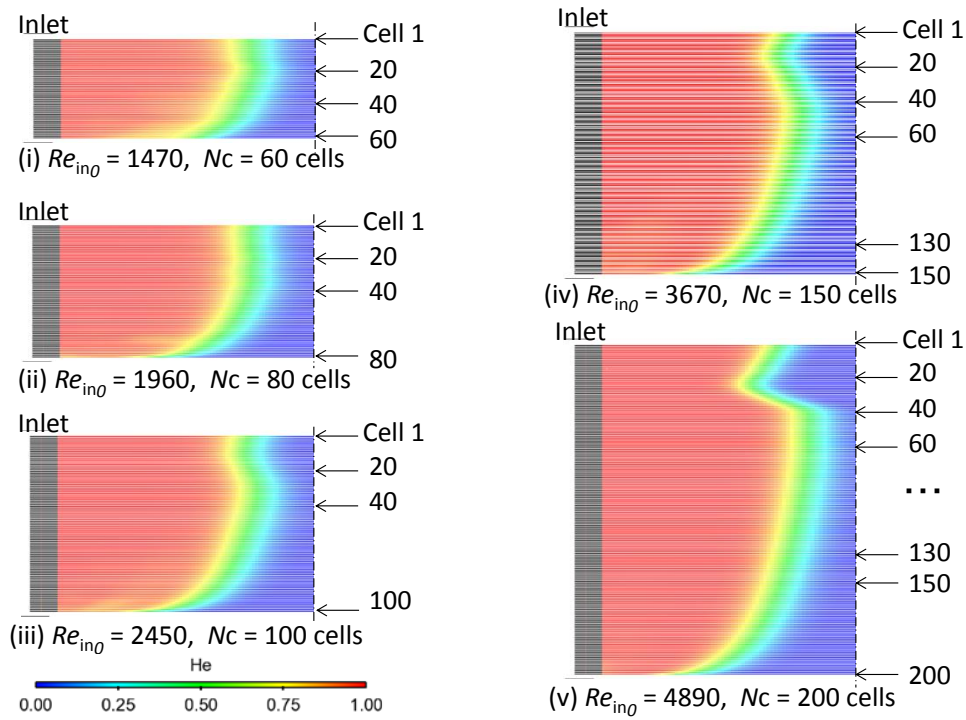


Fig. 4 Calculation results: Molar fraction of He after 0.6 sec., respectively $p_{fin} = 60$ kPa(G). In the cases of $Re_{in,0} > 2450$ (iii), (iv), (v), the area where helium doesn't reach even near the inlet appeared around cell number 20.

単電池枚数を増やしていくと流路の総体積が増加するため、昇圧速度を一定に保つとき流入流量および流入部流速は体積に比例して増加する。初期圧力でのヘリウムガスの動粘性係数 ν_0 ，導入流路管の直径 d_{in} ，流入開始時に導入管から流入するヘリウムガスの流速 $u_{in,0}$ ，により初期レイノルズ数 $Re_{in,0}$ を定義すると，それぞれのケースで (i)60cells: $Re_{in,0} = 1470$ ，(ii)80 cells: $Re_{in,0} = 1960$ ，(iii)100cells: $Re_{in,0} = 2450$ ，(iv)150cells: $Re_{in,0} = 3670$ ，(v)200cells: $Re_{in,0} = 4890$ となった。これらの数値は，入口マニフォールド内の流れ場状態を評価する指標となる。

上記の計算結果より目標圧力到達時のヘリウム濃度分布を比較すると，いずれの結果においても，導入管から遠い下端部にある単セルでの燃料供給が遅れて流れ方向の到達距離が相対的に短くなっている。さらに，初期レイノルズ数 $Re_{in,0}$ が大きくなる積層枚数 100 以上 (iii, iv, v) の条件では，導入管から比較的近い上端から 20 枚目付近の単セルへの到達距離も顕著に短くなっており，その位置での流入が遅れていたことが分かる。

なお，同一セル内におけるチャンネル間での濃度分布については，マニフォ

ールドから各チャネルまでの距離が異なるため水素フロントが非対称的に分布をもったまま形成されているが, 全てのチャネルに滞りなく流入していることが確認できる. 一例として(v)200cells: $Re_{in,0} = 4890$ のケースで 0.6 sec.後の結果を抜粋した単電池についてアクティブエリア上のチャネル濃度分布を Fig.5 に示す.

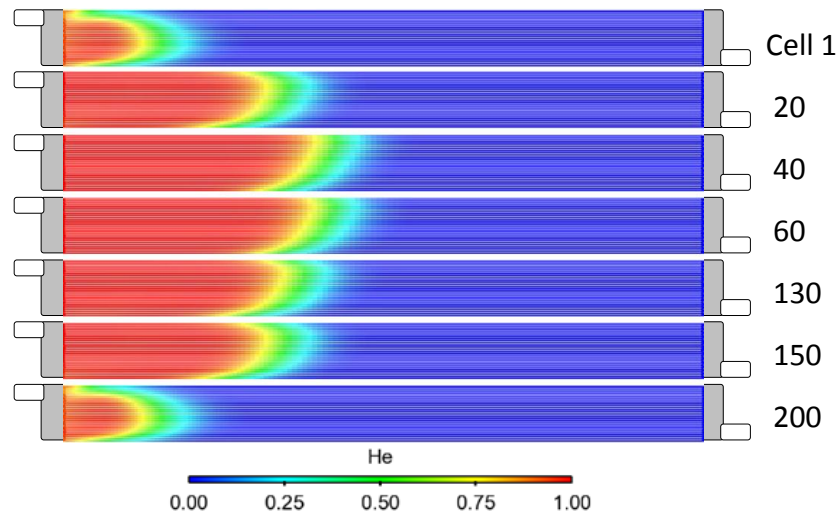


Fig. 5 Calculation results of molar fraction of He on in-plane direction case: (v)200cells, $Re_{in,0} = 4890$, time = 0.6 sec. : the front of He/Air is made asymmetric curve by the different distance from inlet by channel, however helium gas flows into every channel.

以上の結果では流入条件（初期レイノルズ数 $Re_{in,0}$ ）の違いによって単セルへの燃料流入分布に影響を及ぼすことが疑われることから, 次に積層枚数を固定し昇圧速度（初期レイノルズ数 $Re_{in,0}$ ）のみ $\dot{p} = 100$ と 200kPa/sec. に変化させて同様に昇圧終了時のスタック内ヘリウム濃度分布を比較した (Fig.6).

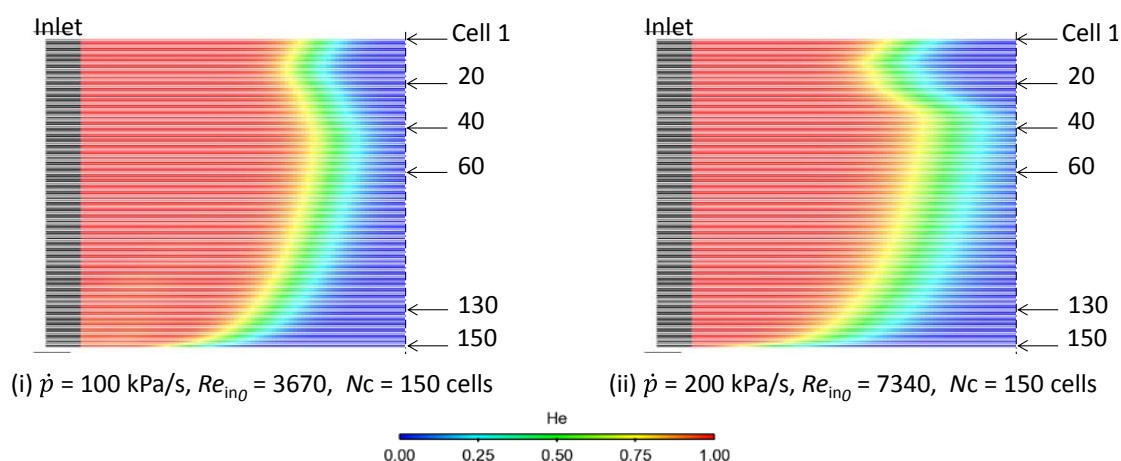


Fig. 6 Calculation results of molar fraction of He in different inlet speed : left: $\dot{p} = 100$ kPa/sec. in 0.6 sec. the same as case(iv) in Fig.4, right: $\dot{p} = 200$ kPa/sec. in 0.3 sec., the final pressure is both 60 kPa(G). In the case of higher $Re_{in,0}$ (right), the helium unreached area increased.

このとき，昇圧速度を上げた場合において，特に上端から 20 枚目付近の相対的な流入遅れが拡大したことが見て取れる．そこで，代表的な位置（上端からそれぞれ 1，20，40，60，130，150 枚目）の単セルへの総流入体積を，流路入口におけるヘリウム，空気，および，合計成分の流量を時間積分して，標準状態（0℃，101.3kPa）での体積に換算して Fig.7 に示す．単セルへの総流入体積は，入口マニフォールドに近い上方セル番号 1 から 20 で昇圧速度の大きい場合に少なく，一方，マニフォールドから遠い下方セル番号 40 から 150 では多くなる傾向がみられる．また，セル番号 1 から 60 までの空気流量の絶対値および変化は小さく，主にヘリウムガス流量の増減が支配的であるのに対して，下端部セル番号 30 から 150 では空気比率が大きくなっている．

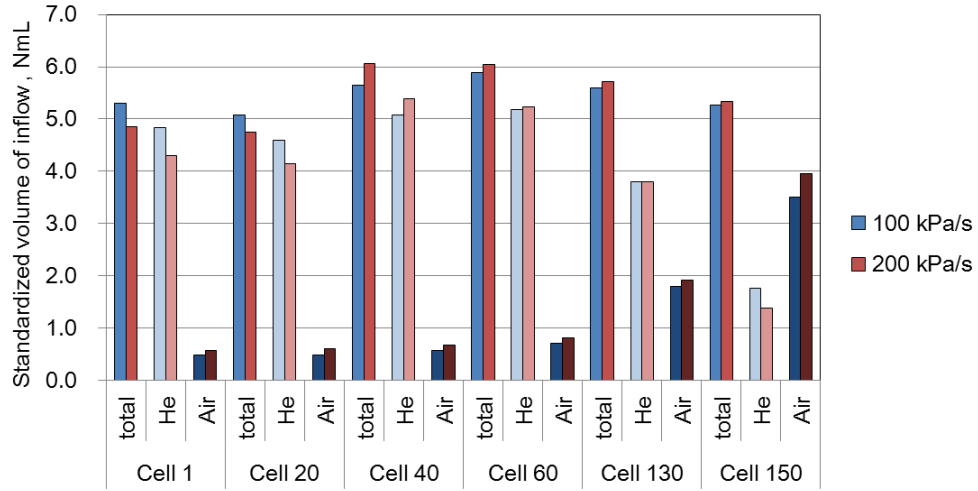


Fig. 7 Total volume of inflow in each characteristic cell: only lighter gas volume of inflow decreases at around from cell #1 to #20 and far end cell #150 cell with pressurizing speed increased.

続いて、加圧後流れ場が静定するまでの特徴的な各単電池への単位時間流量の時間変化を示す. Fig.8に単電池番号 1, 20, 130, 150 番に流入する空気, ヘリウム, 合計組成の流量時間変化を示した. 流入流量の算出場所は単電池入口部である.

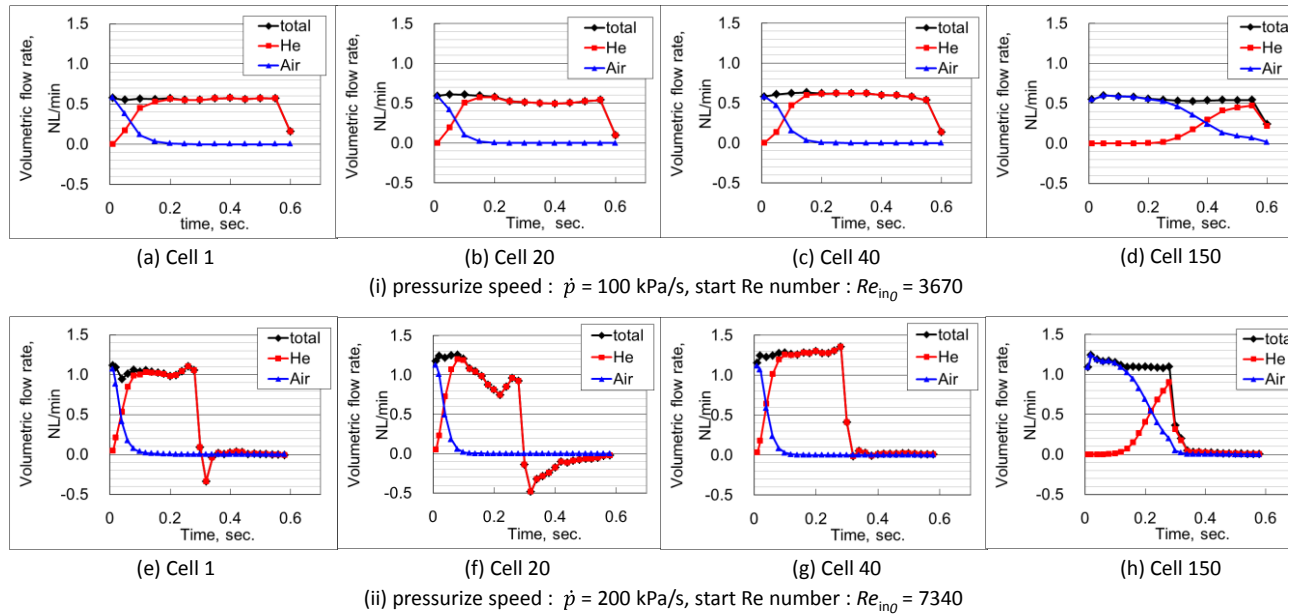


Fig. 8 Flow rate change in time at characteristic cell: the back flow occurs around cells near inlet after pressurizing with high pressurizing speed.

各単電池での単位時間あたりの流量を比較すると、昇圧速度が大きい場合、加圧時間中の総流入量が少なかった単電池のチャンネル内で、加圧終了後に負の流量、即ちチャンネル出口から入口へ向かう逆流が生じており、単電池の入口からヘリウムが押し戻されていることが分かる。これにより、加圧過程が終了した後ヘリウムガスの供給を悪化させていたことが分かる。

4. 4 計算結果の考察

昇圧速度の違いによる入口マニフォールド内に形成される速度場の違いを Fig.9, Fig.10 に示す。昇圧時間を T_p とし加圧初期から昇圧中期までの過渡的な過程を示している。速度ベクトルを濃度場の左横に示し、速度ベクトルの色は流速の大きさを表し、濃度場はこれまで同様にヘリウムのモル分率を示している。

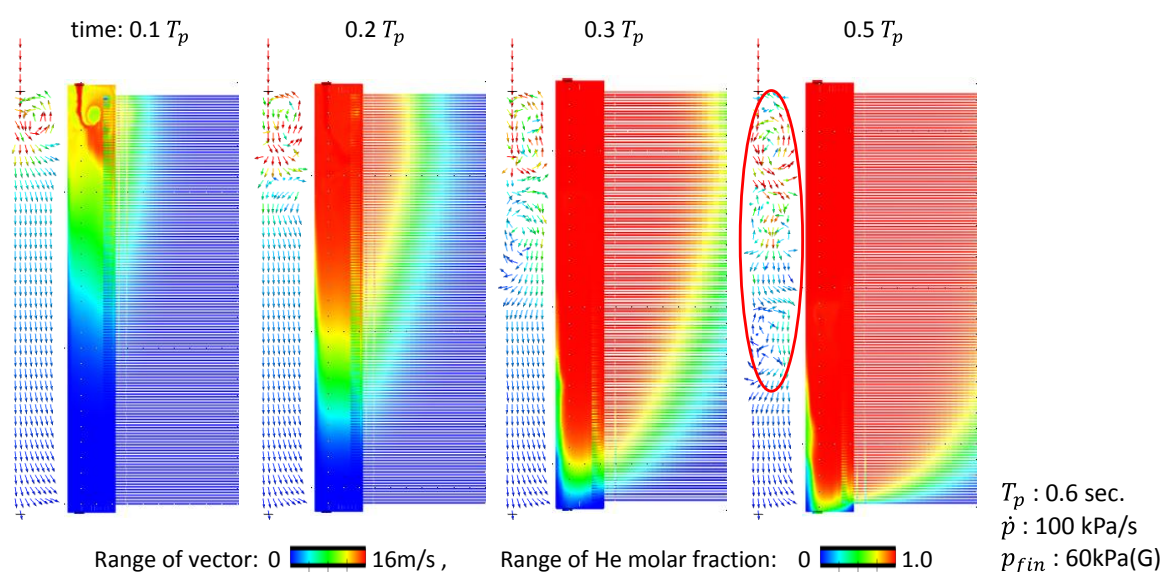


Fig. 9 Flow field in the inlet manifold in the case of pressurizing speed $\dot{p} = 100$ kPa/sec: vortex zone is made but not stable.

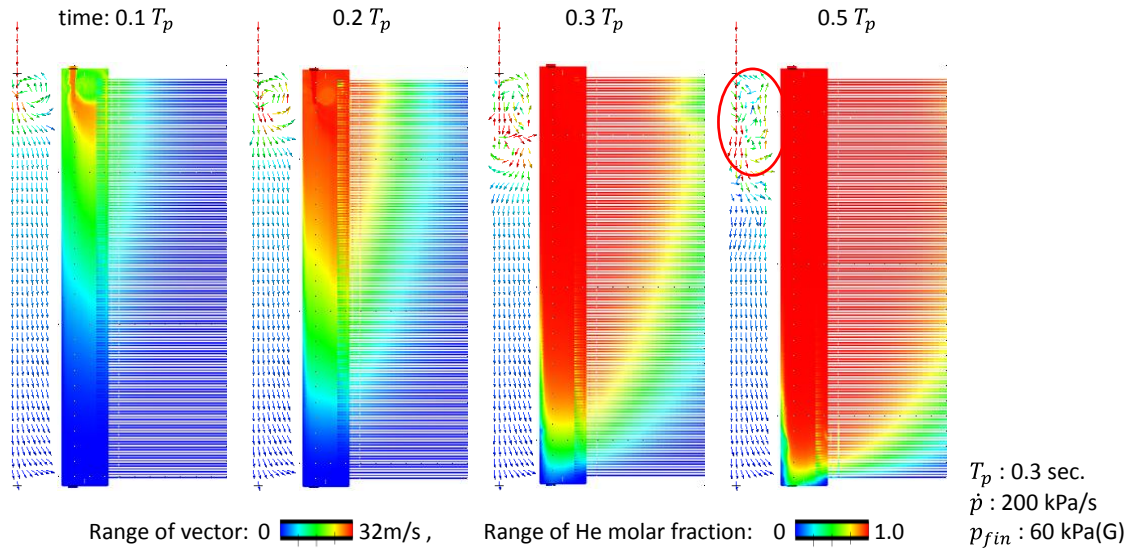


Fig. 10 Flow field in the inlet manifold in the case of pressurizing speed $\dot{p} = 200$ kPa/sec: vortex zone is made stably.

どちらも共通して入口マニフォールドの導入部に近い領域で剥離による再循環流が発生しており，昇圧速度が大きい場合，再循環領域が狭く形成され相対的に長時間維持されていることが分かる（図中の時刻 $0.5 T_p$ に示した赤い線で囲った領域）。

ここで再循環流の形成がどのように配流に影響するのか，入口マニフォールド内の圧力分布で考察する．入口マニフォールド内の導入管中心線上の圧力分布を Fig.11 に示す．圧力は出口マニフォールドとの差圧で示す．

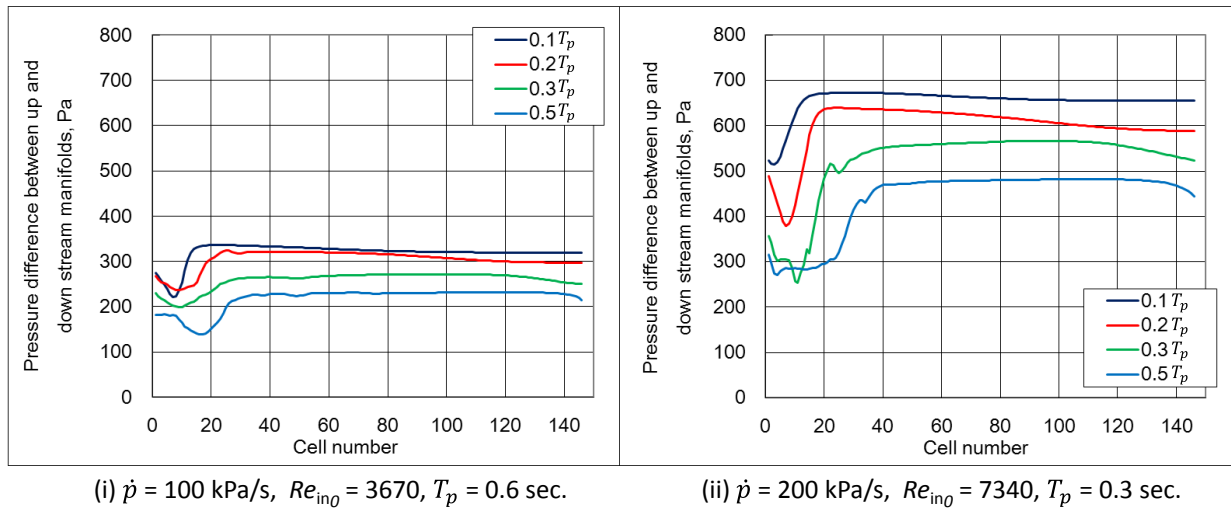


Fig. 11 Profile of pressure difference: in the case of high pressurizing speed, pressure around upstream of the inlet manifold is smaller than that in the case of standard pressurizing speed.

昇圧速度が 100 kPa/s では入口マニフォールドの流入部付近に形成される相対的な圧力の落ち込み幅は 100 Pa 程度で時間の経過とともに徐々に落ち込み量が減少していくのに対し，昇圧速度が 200 kPa/s では同様な圧力の落ち込み幅は初期に 150 Pa 程度であったものが時間経過とともに増加していくことが分かる．これは再循環流の求心力である圧力の落ち込み幅が大きくかつ維持されていることを示し，図 9 で示したように強い再循環流であることの裏付けとなっている．この圧力分布は下流側マニフォールドと上流側マニフォールドの圧力差であるから，この圧力分布が各単セルへの流入ガス量分布と相関関係にあることがわかる．

昇圧速度が 100 kPa/s の場合についてヘリウムガスが流入しにくい領域の分布が加圧を続けた場合どのように変化するかを調べるため，単電池積層枚数 $N_c = 200$ の場合の加圧を進めた．供給後 1.7 sec. の結果を Fig.12 に示す．開始初期に形成された濃度分布の履歴を引き摺ったまま供給不均一性は解消されないことが解った．

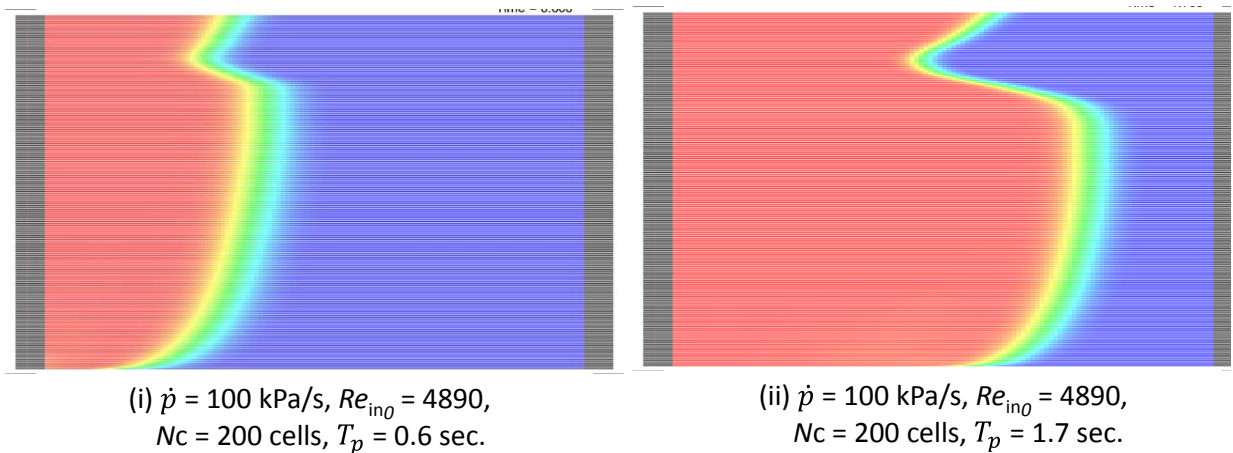


Fig. 12 Molar fraction of He in case of continued pressurizing: if once maldistribution occurs, even pressurizing is continued, the maldistribution is not recovered.

以上の計算結果の詳細な分析から，マニフォールド上流の単電池セルに燃料ガスが入らない原因は，ガス投入の初期過程で剥離による再循環流の形成により，圧力の落ち込みが発生し下流マニフォールドとの差圧がつかず駆動力が得られないこと，また，剥離した再循環流により流れの方向が単電池の入口を通過する方向であることが示された．

対策としては，マニフォールド上流付近で剥離流を起さないようディフューザー状の流路をつけ整流する方法[18]や，マニフォールド内部でマニフォ

ールド方向に沿った旋回流を起こし、マニフォールド断面内に単電池の入口平面内に速度成分を生成させる方法などが考えられる。

後者の方法について特許文献[21, 22]に記載された対策方法によれば、スタックに接続されるガス導入配管とマニフォールドの接続部で、これらに適切な角度を付けて接続することでマニフォールド内に二次流れを強制的に発生させ、断面内の速度成分を生成させるものである。そしてマニフォールド内での生成される流れ場のそのポイントは以下のようなものである：

- (1) 入口マニフォールド内部に剥離循環流を抑える。
- (2) 剥離を抑えるために、入口マニフォールド主流方向と垂直な断面内に速度成分を形成する。
- (3) 断面内速度成分は単電池入口に向かう速度成分を持たせる。

このように、燃料ガスの各単電池への流量均一性を得るためには、入口マニフォールド内での流れ場を適切に生成することが、各燃料ガス投入過程の初期において流れ場を設計する際に重要である。

4. 5 検証実験

4. 5. 1 実験方法

入口マニフォールド内の流れ場の影響が直接反映される箇所は、各単電池が入口マニフォールドに接続されたセルチャネルの上流付近である。ガス置換状況の検証を行うためにスタックの模型を作製しセルチャネル内の流れ方向に沿った濃度分布を計測した[19]。実験装置系の構成を Fig.13 に示す。

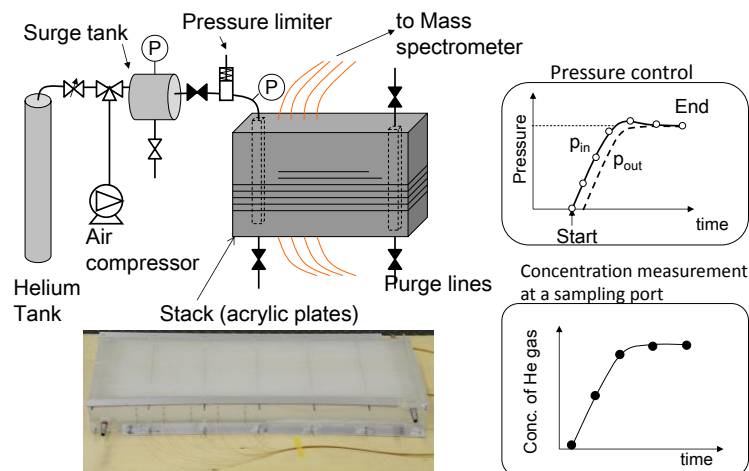


Fig. 13 Schematics of experiment system: sample-gas taken from both ends of the stack, helium gas supplied by pressurized surge tank and pressure controlled by pressure limiter.

スタックは、アクリルで作成した模型セルを 1 枚ごと接着剤で貼り合わせ積み上げ、完成したスタックを水槽中に沈め気密性の確認を行う。配管は計測用のヘリウムガスと空気を 3 方弁により切り替えて供給できるようにする。供給のために与圧できるサージタンクを使用し、昇圧速度の調整はバルブの開度を調整する。圧力センサーをスタック入口配管とサージタンクに設置する。また、圧力上限値が設定されたリミッターバルブをスタック入口配管に設け圧力値を所望の圧力に設定しておく。スタックの下流にはバルブを設けスタック内のガスの排出および密閉を選択できるようにしておく。ガスサンプリングは 1 回のガス投入につき 1 点ごと計測を行う。計測毎に計測したい箇所のキャピラリ管を質量分析計へ接続する。

セパレータ模型はアクリル板に単電池の複数チャネル流路とマニフォールドとなる貫通穴をレーザー切削により作成し、これを積層しスタック模型とした。なお模型はアノード流路のみを再現し発電は行わない。スタック両端部の模擬単電池について、電池内チャネルの流れ方向にチャネル入口から a から e の 5 点 (Fig.14-left) のについて濃度分布を計測した。サンプリングはチャネル背面に複数設けられたサンプリング点 (Fig.14-right) で行い、ガス投入前から投入後にわたり濃度分布をプロットした。

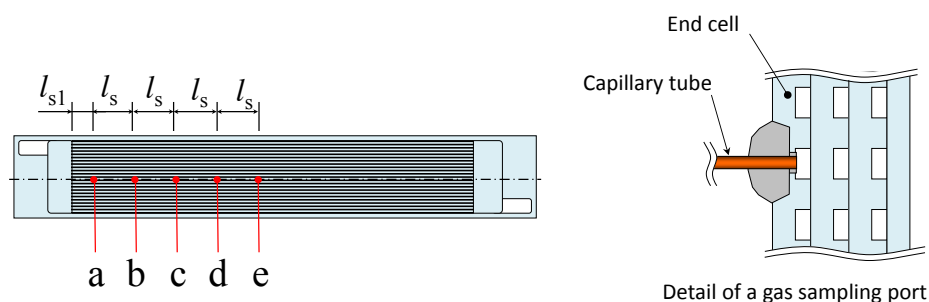


Fig. 14 Position of gas sampling port on each end cell: the left shows the position of gas sampling port on a cell, the right shows the detail of a gas sampling port. To fix the capillary tube and the end cell separator, epoxy based cement is used.

ここで、e 点より下流に計測点を設けない理由は、工作上サンプリングポートからガスのリークするリスクを極力減らすためである。なお、今回の検証実験の到達圧力では e 点より下流にヘリウムガスが到達しないことを、セパレータ模型の上下流を反転して置き複数回の実験により確認している。また、濃度計測には質量ガス分析計 (CANON- ANELVA©製, 型式

M-201GA-DM) を用い、計測前後のガス分析計検定では出力値に差異のないことを確認している。サンプリングのために抜き取る流量は約 $0.2 \mu \text{l/sec}$ と極微量であり毎回の計測においてガス投入中の流量に対し影響の無いことを確認している。

4. 5. 2 実験手順

実験手順は以下のとおりである：

(1) 空気コンプレッサーにより空気をスタックへ通し、サージタンクおよびスタック内に残留ヘリウムガスが無いよう十分パージする。パージ後コンプレッサーを停止し、スタック出口バルブを閉じる。

(2) サージタンクとスタックの間のバルブを閉じる。

(3) 3 方弁のヘリウム側を開きサージタンクにヘリウムを供給し加圧する、スタックへ供給する所望の圧力よりやや高めに保持し、供給を止める。

(4) 質量分析計へのガスサンプリングを開始する。以後、時系列データとして保存する。

(5) サージタンクとスタックの間のバルブを開き、スタックへ供給する。供給すると圧力が上昇し所望の圧力になればリミッターバルブが開くため、指定値以上の加圧はされず一定圧を保持される。

(6) 加圧停止後 30 秒ほどガスサンプリング計測を継続したのち計測を終了する。

(7) (1)から(6)までの手順をガス計測点（単電池#1 と#200 の a・e 点）ごとに数回ずつ再現性を確認しながら繰り返してゆく。

4. 5. 3 実験結果

実験における圧力の昇圧速度を概ね $p' = 150 \text{ kPa/s}$ で与えた。圧力の時系列変化を Fig.15 に示す。加圧中の過渡的な濃度計測結果を、積層単電池枚数 $N_c=200$ について、手前側端部の単電池（番号#1）と奥側端部の単電池（番号#200）の計測点” a”を例として Fig.16 に示す。

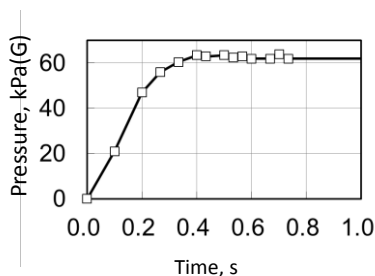


Fig. 15 Pressure change in time at experiment case

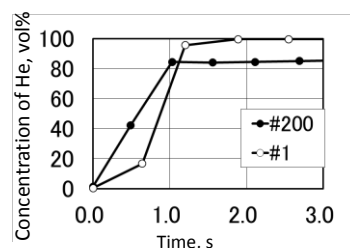


Fig. 16 Example results of concentration change in time at sampling port "a" on each end cell

目標圧力まで加圧し静定後得られた単電池チャネルの長手方向の濃度分布を、手前側端部の単電池（番号#1）と、奥側端部の単電池（番号#200）について Fig.17 に示す。

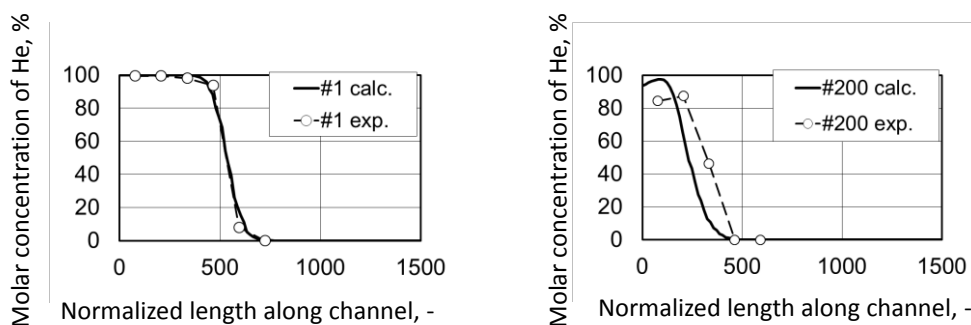


Fig. 17 Comparison of molar concentration of He between calculation and experiment on the end cells in the case of 200 cells: Profiles of the concentration and gradient of air-helium front almost matches between calculation and experiment.

実験結果と計算結果の比較では、燃料ガスの流入状況は、チャネルへの流入深さ、および水素フロントの濃度勾配ともおおむね良い一致を示した。なお積層中間部(セル番号#20 など)での濃度計測については、計測点の加工上の困難さ、およびキャピラリチューブを設置した場合にチャネルを塞ぐことによる流れ場への影響があるため、本実験では測定を試みるも不可能となり直接検証は出来なかったものの、最低限両端部のセルでの傾向の違いを捉えることが出来た。

4. 6 第 4 章の結論

燃料電池スタックの起動時を対象に，アノード流路への燃料ガスの投入状況を，実的な形状を再現した比較的大規模な非定常圧縮性流体の数値解析を実施し，検証実験と合わせて過渡的かつ定量的に捉えることができた．結果としては，非圧縮効果は見られず非圧縮性の現象として説明される．また，燃料電池スタックの起動時ガス投入方法については，各単電池を劣化させないように燃料ガスを供給するための具体的な設計指針が得られた．

- (1) 圧力上昇速度を一定とした場合，スタックに積層された単電池枚数が多くなるほど，供給部から遠い単電池ほど燃料ガスが供給されにくい．
- (2) 圧力上昇速度を一定とした場合，単電池枚数が多くなるほど全体の体積が増加するので，投入ガス流速が増加し，初期レイノルズ数 $Re_{in,0}$ がある臨界値（本装置では約 2000）を超えると，供給マニフールド内の上流部に剥離した渦状の流れを生じ，供給部手前側の単電池へも供給不足傾向となる．これは，単電池積層枚数を変えず，供給流速を速くした場合でも同様である．
- (3) 供給流速が速い場合には，目標圧力到達後に供給を停止しても流体の慣性力により，供給部手前付近の領域にある単電池において，チャンネル内で出口から入口へ向かう逆流が発生し，供給された燃料ガスが掃き戻され，さらなる供給均一性の悪化をもたらす．
- (4) 供給の過程の初期段階でひとたび不均一な供給があった単電池では，供給が継続されても初期の供給不均一性による濃度分布を履歴として引きずり，単電池間でさらなる不均一性が拡大する．
- (5) 起動時に各単電池への流量を均一にするために，投入初期過程から入口マニフールド内に剥離を制御するなど適切な流れ場を形成させると良い．

4. 7 記 号

c_n	： 成分 n の濃度	[-]
c_p	： 混合気の定圧比熱	[J/(kg K)]

d_{in}	: ガス投入配管直径	[-]
$d_{in,r}$	: ガス投入配管直径	[m]
h_c	: 無次元チャネル高さ	[-]
h_m	: 無次元マニフォールド高さ	[-]
k	: 温度拡散係数	[m ² /s]
l_c	: 無次元チャネル長さ	[-]
l_s	: 無次元ガスサンプリング間隔	[-]
l_{s1}	: 無次元ガスサンプリング第 1 点目の長さ	[-]
M	: 分子量	[g/mol]
N_c	: スタックとして積層された単電池枚数	[-]
$\dot{p}$	: 圧力上昇速度	[Pa/s]
p	: 圧力	[Pa]
p_0	: 起動前初期圧力 (ゲージ圧)	[Pa(G)]
p_{fin}	: 目標到達圧力 (ゲージ圧)	[Pa(G)]
R	: 一般ガス定数	[J / mol K]
$Re_{in,0}$	: 初期流入配管レイノルズ数	$Re_{in,0} = \frac{d_{in,r} \times u_{in,0}}{\nu_0}$ [-]
t_c	: 無次元単電池厚さ	[-]
T_p	: 昇圧所要時間	[s]
T	: 温度	[K]
u_{ij}	: 流速	[m/s]
$u_{in,0}$	: ガス投入配管での初期供給ガス流入速度	[m/s]
w_c	: 無次元チャネル幅	[-]
w_m	: 無次元マニフォールド幅	[-]
α	: 物質拡散係数	[m ² /s]
μ	: 粘性係数	[Pa sec]
ν_0	: ガス投入配管での初期供給ガス動粘性係数	[m ² /s]
ρ	: 混合ガス密度	[kg/m ³]

4. 8 第 4 章の参考文献

- [1] H.A. Gasteiger, D.R. Baker, R.N. Cater, W. Gu, Y. Liu, F.T. Wagner, P.T. Yu, "Electrocatalysis and Catalyst Degradation Challenges in Proton Exchange Membrane

- Fuel Cells", in: D. Stolten (Ed.) *Hydrgen and Fuel Cells*, WILEY, 2010.
- [2] R. Shimoi, A. Takashi, I. Akihiro, "Development of Fuel Cell Stack Durability Based on Actual Vehicle Test Data: Current Status and Future Work", in: SAE 2009-01-1014, 2009.
 - [3] P.T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F.T. Wagner, H.A. Gasteiger, "The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation", *ECS Transactions*, 3 (2006) 797.
 - [4] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer, V. Hacker, "Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions", *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 413.
 - [5] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, B. Yi, "Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode", *Journal of Power Sources*, 246 (2014) 90.
 - [6] A. Acrivos, B.D. Babcock, R.L. Pigford, "Flow distributions in manifolds", *Chemical Engineering Science*, 10 (1959) 112.
 - [7] R.A. Bajura, "A Model for Flow Distribution in Manifolds", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 93 (1971) 7.
 - [8] J. Wang, "Theory of flow distribution in manifolds", *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 1331.
 - [9] P.A.C. Chang, J. St-Pierre, J. Stumper, B. Wetton, "Flow distribution in proton exchange membrane fuel cell stacks", *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 340.
 - [10] C.-H. Chen, S.-P. Jung, S.-C. Yen, "Flow distribution in the manifold of PEM fuel cell stack", *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 249.
 - [11] S. Maharudrayya, S. Jayanti, A.P. Deshpande, "Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells", *Journal of Power Sources*, 144 (2005) 94.
 - [12] J. Wang, "Pressure drop and flow distribution in parallel-channel configurations of fuel cells: U-type arrangement", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6339.
 - [13] J. Wang, "Pressure drop and flow distribution in parallel-channel configurations of fuel cells: Z-type arrangement", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5498.
 - [14] Y. Ichikawa, M. Kubo, T. Saga, N. Taniguchi, "A Computational Fluid Analysis and Accuracy Progress on the Gas Distribution Tubes", in: *Proceedings of the World Congress on Computational Mechanics (WCCM) VI*, Paper No. 863, 2004.
 - [15] K.N. Kim, D.H. Jeon, J.H. Nam, B.M. Kim, "Numerical study of straight-parallel PEM fuel cells at automotive operation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 9212.
 - [16] Y. Sung, "Optimization of a fuel-cell manifold", *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 395.
 - [17] J.C.K. Tong, E.M. Sparrow, J.P. Abraham, "Geometric strategies for attainment of identical

- outflows through all of the exit ports of a distribution manifold in a manifold system", *Applied Thermal Engineering*, 29 (2009) 3552.
- [18] J. Lebak, M.B. Andreasen, H.A. Andresen, M. Bang, S.r.K. Kær, "Particle Image Velocimetry and Computational Fluid Dynamics Analysis of Fuel Cell Manifold", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7 (2010).
 - [19] Y. Ichikawa, N. Oshima, "Transient Analysis of Gas Distribution in the Anodic Flow Field in a Fuel Cell Stack", in: *Proceedings of the ASME 2013 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels*, Sapporo, Japan, 2013.
 - [20] B. Chernyavsky, P.C. Sui, B.S. Jou, N. Djilali, "Turbulent flow in the distribution header of a PEM fuel cell stack", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7136.
 - [21] Y. Ichikawa, "Fluid passage structure for fuel cell stack", US patent No. US 20090176143 A1 (2009).
 - [22] 市川靖, 日産自動車(株), "燃料電池スタックの流体通路構造", 特許第 4872918 号, (2011).

第 5 章 結 論

5. 1 全体での結論

燃料電池自動車 FCEV の市場への普及を促進させるための FCEV の低コスト化方法の一つとして，アノードデッドエンドシステムが提案され，システムの定常発電時と再起動時で共通に生じる水素欠乏課題に対し，定常時には圧力変動供給をするとセルチャネル内物質が均一化され水素欠乏が改善されるため継続的な発電が可能となることを非定常物質輸送解析によって示され，再起動時にはスタックセルに供給ガスが等分配されるための設計指針が非定常物質輸送解析によって示された．

5. 1. 1 アノードデッドエンド方式固体高分子形燃料電池における圧力変動供給下でのアノードチャネル内非定常物質輸送解析での結論

発電中の燃料電池アクティブエリア上のアノードガスチャネル内の窒素ガス濃度最高値は，一定圧力供給下では 75%vol を超えていたのに対し，変動圧力供給下では 6%vol 程度となり，窒素ガス濃度分布は，一定圧力供給下でのものに比べ変動圧力供給下のものほうがはるかに均一である．この違いの主たる理由は，変動圧力供給方式では，供給するガスの圧力に変動を与えたことにより振動流が生成されアクティブエリア上のガスチャネルと単セル外部のバッファ容積の間を往復する対流が発生するため，積極的な対流が周期的定常状態に形成される．これにより非水素ガスの単セル外部への輸送量は，一定圧力供給条件では濃度差駆動による拡散のみの輸送量に比べ多くなったためである．

また，触媒層やガス拡散層などのカーボン腐食，つまり部品破壊を防ぐため，変動圧力供給下でのアノードガスチャネル内のガス挙動を定量的に設計されなければならないが，アクティブエリア上のチャネル内での最小濃度値とその発生場所を予測するツールが構築された．

これにより，非定常解析によるガス挙動についての理解が進められた．つまり，数値計算から変動圧力供給方式の場合，水素ガスの最小濃度を示す位置はアノードガスチャネルの中流付近であり，圧力変動サイクルのうち減圧工程の最後のタイミングで発生することが明らかになった．

5. 1. 2 燃料電池スタック起動時におけるアノード側ガス配流の過渡数値解析での結論

燃料電池スタックの起動時を対象に，アノード流路への燃料ガスの投入状況を，実際の形状を再現した比較的大規模な非定常圧縮性流体の数値解析を実施し，検証実験と合わせて過渡的かつ定量的に捉えることができた．また，燃料電池スタックの起動時ガス投入方法については，各単電池を劣化させないように燃料ガスを供給するための具体的な設計指針が得られた．

- (1) 圧力上昇速度を一定とした場合，スタックに積層された単電池枚数が多くなるほど，供給部から遠い単電池ほど燃料ガスが供給されにくい．
- (2) 圧力上昇速度を一定とした場合，単電池枚数が多くなるほど全体の体積が増加するので，投入ガス流速が増加し，初期レイノルズ数 $Re_{in,0}$ がある臨界値（本装置では約 2000）を超えると，供給マニフォールド内の上流部に剥離した渦状の流れを生じ，供給部手前側の単電池へも供給不足傾向となる．これは，単電池積層枚数を変えず，供給流速を速くした場合でも同様である．
- (3) 供給流速が速い場合には，目標圧力到達後に供給を停止しても流体の慣性力により，供給部手前付近の領域にある単電池において，チャネル内で出口から入口へ向かう逆流が発生し，供給された燃料ガスが掃き戻され，さらなる供給均一性の悪化をもたらす．
- (4) 供給の過程の初期段階でひとたび不均一な供給があった単電池では，供給が継続されても初期の供給不均一性による濃度分

布を履歴として引きずり、単電池間でさらなる不均一性が拡大する．

- (5) 起動時に各単電池への流量を均一にするために、投入初期過程から入口マニフォールド内に剥離を制御するなど適切な流れ場を形成させると良い．

5. 2 簡素化アノードシステムの将来への展望

本研究では影響が少ないとして扱わなかったが、さらなる高効率化と装置信頼性の向上のために、以下の課題が取り上げられるべき今後の課題である：

- (1) 電気化学反応（Buttler-Volmer 関係式）の考慮
- (2) 三次元的な構造を考慮した水素濃度分布の把握
- (3) 圧力変動の周波数と変動幅が物質輸送に及ぼす影響
- (4) 水分の物質輸送も含めた非定常解析

ここで、(1)、(2)により燃料電池反応自体による均一化作用が得られた中での 3 次元的な構造を考慮したさらなる詳細なガス濃度分布が得られることになり、(3)によって振動流効果である物質輸送効果の増大を定量的に見積り、最小限の圧力変動幅に抑えて構造物へかかる繰り返し荷重を低減し、装置寿命を延ばすことができる．(4)によって、燃料電池反応で本質的に水の生成が特に高負荷時には生成量が多量になり、チャンネル内に凝縮水が生成しやすく、非水素ガスのみならず、凝縮水の介在によってもセル内の水素ガス輸送性能を悪化させる．凝縮水を排出するためには必要十分なチャンネル内流速を見積もることが必要である．またこれらの要因が負荷を変化させる過渡状態にどのように影響するのかについても実用時には問題になる可能性がある．

さらには、デッドエンドシステムでは外部循環流路が無く、発電時に排出されるアノードオフガス中の水分を循環させて加湿に使用できないため、加湿効果が低減される可能性が大きい．(4)により、振動流による物質輸送効果の増大代を見積り、減圧過程での逆流による水分輸送効果を定量的に見積もり、必要十分な加湿方法が必要である．

◆本研究に関する主要論文

1. Yasushi Ichikawa, Nobuyuki Oshima, Yuichiro Tabuchi, Keigo Ikezoe, "Transient analysis of gas transport in anode channel of a polymer electrolyte membrane fuel cell with dead-ended anode under pressure swing operation", Journal of Power Sources, 272 (2014) 743-752, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.023>
2. 市川靖, 大島伸行, 田渕雄一郎, "燃料電池スタック起動時におけるアノード側ガス配流の過渡数値解析", 日本機械学会論文集, Vol.81, No.826 (2015), DOI: 10.1299/transjsme.15-00089

◆本研究に関する主要な特許

1. 市川靖, 池添圭吾, 日産自動車(株), "燃料電池システム", 特許第 5228835 号, (2013).
2. 後藤健一, 中山謙, 市川靖, 熊田光徳, 富田要介, 日産自動車(株), "燃料電池システム", 特許第 5428307 号, (2013).
3. Y. Ichikawa, "Fluid passage structure for fuel cell stack", US patent No. US 20090176143 A1 (2009).
4. 市川靖, 日産自動車(株), "燃料電池スタックの流体通路構造", 特許第 4872918 号, (2011).

◆本研究に関する口頭発表

1. 市川靖, 池添圭吾, "FCV 低コスト化に向けた燃料電池アノード極における圧縮性流体の非定常物質輸送解析", 2011 年自動車技術会秋季学術講演会, 211-20115766
2. 市川靖, 池添圭吾, 大島伸行, "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）”, 日本機会学会 2012 年度年次大会講演論文集, J056022

3. 市川靖, 大島伸行, ” PEMFC アノードセルチャネル内の非定常物質輸送解析（往復流動によるガス輸送）”, 日本機会学会 2013 年度年次大会講演論文集, J061045

4. Y. Ichikawa, N. Oshima, "Transient Analysis of Gas Distribution in the Anodic Flow Field in a Fuel Cell Stack", Proceedings of the ASME 2013 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels, Sapporo, Japan, 2013, ICNMM2013-73219.

謝辞

本論文は2011年から2015年までの研究内容をまとめたものである。この期間中に多くの方のご協力を得て本研究をすすめることができた。ここに改めて感謝の意を表します。

第一に多大なるご指導を賜りました北海道大学教授・大島伸行先生に心から感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、不備な点について適切なご指導ご助言を頂いた北海道大学教授・村井祐一先生，同大学教授・渡辺正夫先生，同大学準教授・田部豊先生，そして，東京大学名誉教授・小林敏雄先生に甚深なる感謝の意を表します。

社会人博士課程への機会をくださり，また粘り強くご指導いただきました元日産自動車（株）総合研究所燃料電池研究所所長飯山明裕氏に心より感謝いたします。

並びに，本研究に関して多くのご協力とご助言をいただいた日産自動車（株）の篠原和彦氏，森春仁氏，酒井弘正氏，故・青山尚志氏，池添圭吾氏，西尾元治氏，田淵雄一郎氏，吉田和正氏，井原久氏，赤坂啓氏，垣内孝宏氏，桑田繁昌氏の各氏に感謝申し上げます。

また，非発電時における固体高分子膜（PEM）窒素ガス透過速度の実験値を提供いただいた日産自動車（株）阿部光高氏および宮川慎二氏に感謝いたします。

最後に，協力を惜しまず精神的にも支えてくれた家内に感謝の意を表します。

以上。

2015. 7. 31