直接メタノール形燃料電池内の 流動現象シミュレーション

静岡大学工学部物質工学科 高木洋平

2010年5月21日 若手利用者推薦報告

燃料電池

	溶融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)	りん酸形 (PAFC)	固体高分子膜形 (PEMFC)
電解質	炭酸塩	セラミックス	リン酸	高分子膜
動作温度	600-700°C	800-1000°C	150-200°C	80-100°C
効率	50-65%	55-70%	35-42%	35-40%
特徴	高効率、大容 量	高効率	実用的	小型化、低温動 作
適用	発電所	発電所、業務 用	建物電源	家庭用、自動車

直接メタノール形燃料電池(DMFC)

- Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)
 - 。PEMFCの一種
 - 水素→メタノール(液体)



[1] 東芝HPより[2] ヤマハ発動機HPより

- ・水素タンクが不必要
- エネルギー効率:リチウム 電池の10倍

小型 • 軽量化

→携帯機器、二輪車



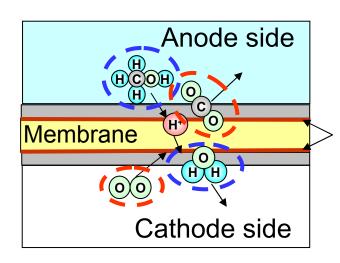


DMFCの仕組みと問題点

• 電極反応

アノード: CH₃OH+H₂O→CO₂+6H⁺+6e⁻

カソード: O₂+4H⁺→2H₂O – 4e



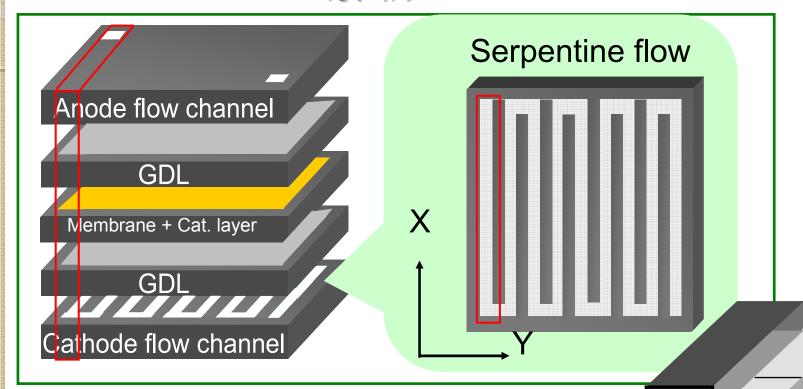
DMFCの性能を上げるためには ...
→ 反応を**活性化**させる

Cat.

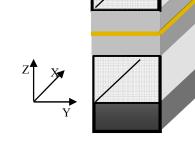
- CO₂、H₂Oの発生増加
- ・気相・液相の混在

 CO_2 、 H_2O の発生を考慮した気液二相流解析を行い、セル特性に及ぼす影響を明らかにする。

解析モデル



1本流路モデル: 気液二相流効果の基礎的検証



一本流路モデル

セル形状

z♠

 セル温度	70°C	
メタノール濃度	1 M	
メタノール流量	6 ml/min	
空気流量	1200 SCM	

基礎方程式

・連続の式

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}) = S_i, \quad \vec{V} = (u, v, w)$$

Navier-Stokes方程式

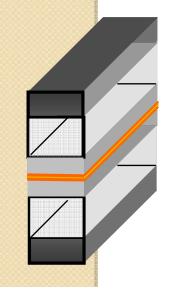
$$\nabla \cdot (\vec{V}\vec{V}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla (\rho \vec{V})) + \vec{S}_{p}$$

• 拡散方程式

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

ガス拡散層(多孔質)内:

$$\vec{S}_p = \frac{\mu \vec{V}}{\beta}, D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_i$$

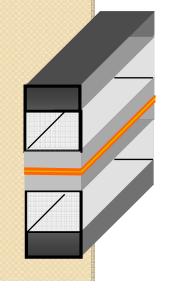


基礎方程式

・触媒反応層上での化学反応

。カソード

$$S_{H_2O} = \frac{(I + I_p)}{2F} M_{H_2O} + \frac{I_p}{6F} M_{H_2O} + \rho_l U_m$$



気液二相流計算

- ・混合流体モデル
 - 。液体飽和度

•
$$\mathcal{T} J - \mathcal{F} : s_l = \frac{\rho_g (1 - C_{CO_2})}{\rho_l (C_{CO_2} - C_{CO_2}^{l,sat}) + \rho_g (1 - C_{CO_2})}$$

・カソード:
$$s_l = \frac{\rho_g(1 - C_{H_2O})}{\rho_l(C_{H_2O} - C_{H_2O}^{l,sat}) + \rho_g(1 - C_{H_2O})}$$

。混合密度

$$(s_l + s_g = 1)$$

$$\rho = \rho_l s_l + \rho_g s_g$$

。混合粘度

$$\mu = \frac{\rho}{\left(s_l^3/v_l\right) + \left(s_g^3/v_g\right)}$$

気液相互作用の表現

毛管圧力関数

$$P_c(s) = \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1.417s_g - 2.120s_g^2 + 1.263s_g^3\right]$$

相対移動度

$$\xi_l(s_l) = \frac{s_l^3/v_l}{(s_l^3/v_l) + (s_g^3/v_g)}$$
 $\xi_g(s_l) = 1 - \xi_l(s_l)$

相速度

$$\varepsilon \rho_{l} \vec{V}_{l} = J_{l} + \xi_{l} \varepsilon \rho \vec{V}, \varepsilon \rho_{g} \vec{V}_{g} = -J_{l} + \xi_{g} \varepsilon \rho \vec{V} \qquad J_{l} = \frac{\xi_{l} \xi_{g} \beta}{v} \left[\nabla P_{c} + (\rho_{l} - \rho_{g}) \vec{g} \right]$$

修正拡散方程式

MeOH, O₂:
$$\nabla \cdot (\rho \vec{V_i} C_i) = \nabla \cdot (\rho s_i D_i^{eff} \nabla C_i) + S_i$$

$$CO_2: \qquad \nabla \cdot \left(\rho_l \vec{V}_l C_l^c\right) = \nabla \cdot \left(\rho_l s_l D_c^{eff} \nabla C_l^c\right) - \nabla \cdot \left(\rho_g \vec{V}_g\right) + S_{CO_2}$$

$$\mathsf{H_2O}: \qquad \qquad \nabla \cdot \left(\rho_g \vec{V_g} C_g^c \right) = \nabla \cdot \left(\rho_g s_g D_g^{\mathit{eff}} \nabla C_g^c \right) - \nabla \cdot \left(\rho_l \vec{V_l} \right) + S_{H_2O}$$

数值解法

- 有限体積法
- ハイブリッド法
- SIMPLE解法

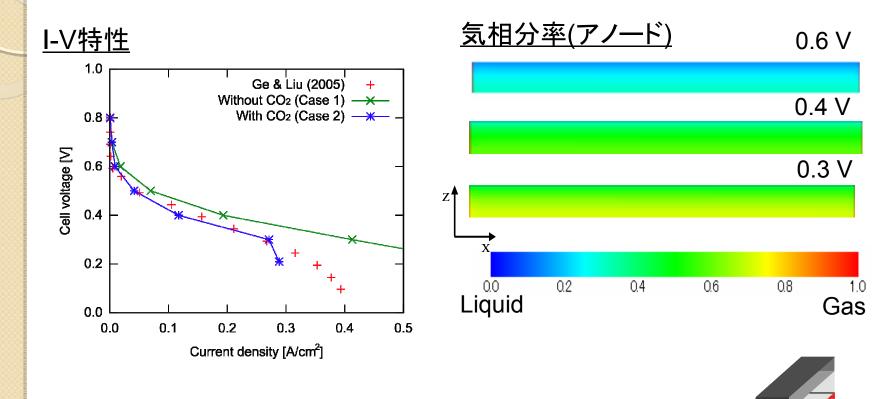
- 大規模数値計算
 - 。マルチグリッド法(FAS)
 - 。領域分割法

気液二相流効果の検証

	アノード二相	カソード二相	気液相互作用
Case 1 (単相計算)	×	×	×
Case 2	0	×	×
Case 3	0	×	0
Case 4	0	0	0

- 1. アノード側でのCO₂発生影響
- 2. アノード側での気液相互作用
- 3. カソード側での液体水の存在影響

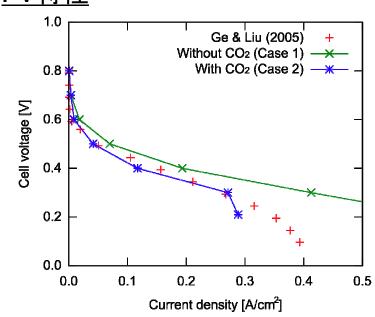
アノード側でのCO₂発生影響



- ・セル電圧低下に従ってCO2の発生が増加
- ・発生したCO2が触媒反応層表面を覆う

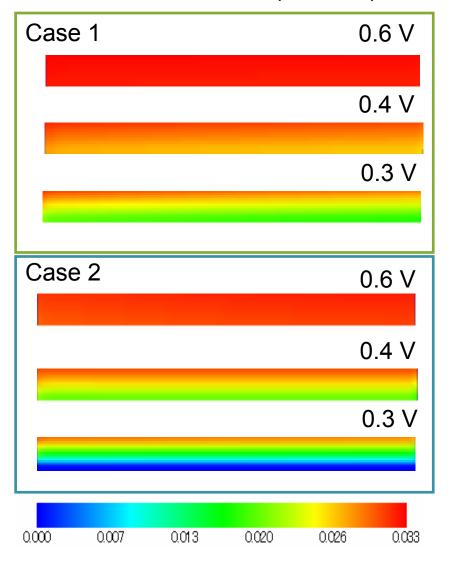
アノード側でのCO₂発生影響





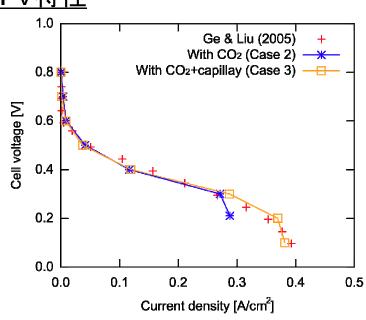
CO₂発生を考慮 →メタノール枯渇による限界 電流密度の発生

メタノール質量分率(アノード)



気液相互作用の効果

<u>I-V特性</u>

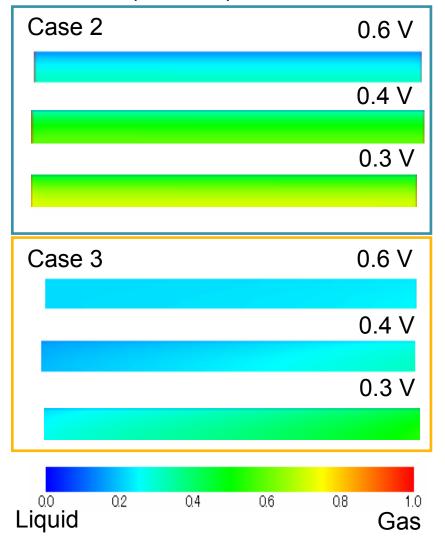


気液相互作用を考慮すると 0.3Vでは、

気相:70% → 50%

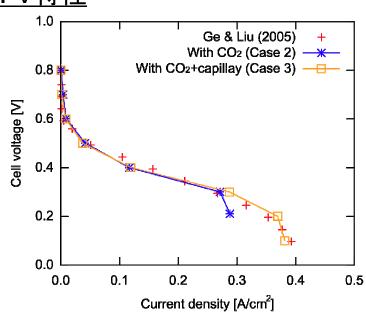
液相:30% → 50%

気相分率(アノード)



気液相互作用の効果

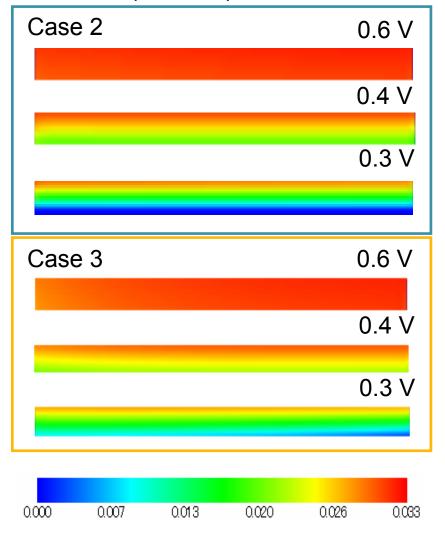




触媒へのメタノール供給の増加 → 限界電流密度の増加

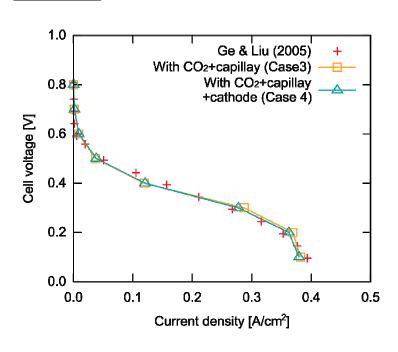
多孔質媒体での毛管圧力

気相分率(アノード)

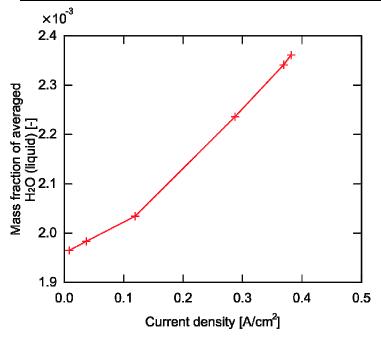


カソード側での液体水の存在

I-V特性



水分質量分率と電流密度の関係



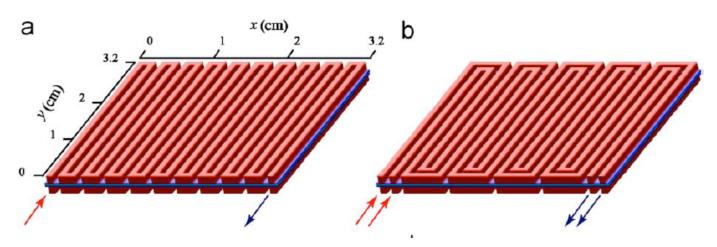
- 液体の水の発生を考慮しても顕著な差は現れない
- ・生成した水分量が微量
- 一本流路では流路長さが短い (6.5 cm)

まとめ

- アノード側で発生したCO₂は触媒反応層を覆うため、セル出力性能を低下させる。
- 発生したCO₂はガス拡散層での毛管圧力によって 流路へ排出され、同時にメタノールの触媒への供 給が増加し、限界電流密度が上昇する。
- 流路が短い一本流路ではカソード側での液体水分の発生は微量であり、セル出力特性に影響を与えない。

今後の課題

- 実機形状(サーペンタイン流路)での大規模シミュレーション
 - 。マルチグリッド法+超並列計算
 - 数学モデルの改良、触媒反応層・電解質膜内での移動現象
- セル形状の最適化
- 触媒担持量の低減



Jeon et al. Int. J. Hyd. Energy (2008)