

アノードサポート固体酸化物形燃料電池システムの数値計算 Numerical Analysis on Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell

学 ○ 関口 暢 (東大) 正 鹿園 直毅 (東大)

Tohru SEKIGUCHI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN

Naoki SHIKAZONO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN

A one dimensional simulation model of anode supported tubular solid oxide fuel cell is developed. Simulation result is compared with the experimental data of SOFC with different anode pore structures. Current voltage and AC impedance characteristics are compared with the experimental result. The effects of pore structures on ohmic, activation, and concentration overpotentials are investigated. The pore size and porosity affect anode resistance, gas diffusivity, reaction overpotentials. Addition of pore former increases ohmic overpotentials, which can be attributed to the decrease of the TPB length.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, Anode Support, Numerical simulation, Overpotential

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、高温作動 (500–1000°C) を特徴とし、燃料電池の中でも最も高い発電効率 (HHV50%以上) を達成可能である。その為、コージェネレーションや複合発電などさまざまな高効率エネルギー変換システムへの利用が期待されている。また、排熱を利用した内部改質や多様な燃料の利用が比較的容易であるという特徴を持つ。

SOFC スタックでは、セル性能のばらつきや接続方式により出力や温度に分布が生じる。これにより効率や出力の低下が発生するほか、局所の温度上昇や燃料枯れにも繋がり耐久性に影響する[1]。また、小型システムにおいては放熱ロスが大きく、断熱、改質熱の利用、熱再生方法が出力に大きく影響する。

温度分布はセルからの発熱の影響を受けるとともにセル性能も温度分布の影響を受ける。このように両者は連成しており、システム設計を行う第一ステップとして、セル特性を正確に把握し、予測することが重要である。SOFC の出力電圧は理論起電力から、内部抵抗によるオーム過電圧、反応速度による活性化過電圧、物質輸送による濃度過電圧を引いたもので表されるが、これらは材料組成や多孔質構造の影響を強く受ける。

以上の背景を鑑み、本研究では異なる燃料極微細構造 SOFC の数値シミュレーションを行い、その過電圧特性を実験データとを比較することで、過電圧モデルを検証した。

2. シミュレーション方法

図 1 に示すような燃料極支持円筒型 SOFC を対象とした。燃料極、電解質、空気極材料にはそれぞれ NiO-8YSZ(60/40wt%)、8YSZ、LSM を使用した。図 2 にセル断面画像を示す。また、燃料極の空隙構造を制御するために造孔剤として、粒子径 1.5 μm および粒子径 3.0 μm の架橋アクリル粒子を用いた。

セル及びガスを雰囲気空気、空気極、電解質、燃料極、

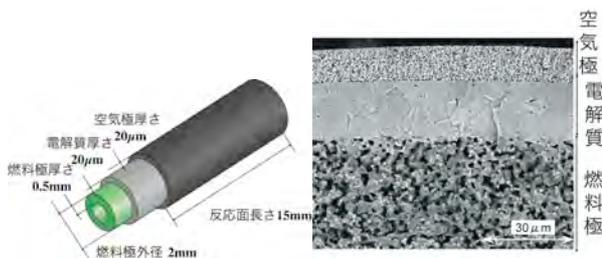


Fig.1 Cell configuration

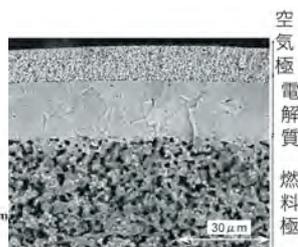


Fig.2 Cross-section of the cell

燃料流の 5 領域に分け、流れ方向に各領域を分割する一次元有限体積法により解析した。本条件に近い SOFC の性能の一次元シミュレーションにおいて、3次元モデルに対し誤差は数%以内、計算負荷は 10000 分の 1 以下で計算可能である[2][3]。また熱計算においては、熱伝導、対流伝熱、空気極表面での熱輻射を考慮した。

SOFC の等価電気回路でのキルヒホッフの法則、および各要素での熱バランスが同時に満たされるよう連続の式、エネルギー方程式、化学種保存式を Newton-Raphson 法により解いた。

電気化学反応モデルについては、反応面での各反応物濃度、温度に対し Nernst の式により起電力が定義される。

$$E = \frac{-\Delta G_{H_2O}^o}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (1)$$

オーム過電圧については、電極、電解質の電気、イオン抵抗と出力電流により定義した。

$$\eta_{ohm} = i \rho l / A \quad (2)$$

活性化過電圧については以下のように Butler-Volmer 方程式により計算した。

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_{act}}{RT} \right) \right] \quad (3)$$

$$i_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{bulk}} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{E_{act,ca}}{RT} \right) \quad (4)$$

$$i_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{bulk}} \right)^{1/2} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{bulk}} \right)^{-1/2} \exp \left(-\frac{E_{act,an}}{RT} \right) \quad (5)$$

濃度過電圧は、ガス流路と反応面での濃度差による起電力の低下分として定義した。

$$\eta_{con} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(\bar{P}_{H_2} / P_{H_2,TPB}) (\bar{P}_{O_2} / P_{O_2,TPB})^{0.5}}{(\bar{P}_{H_2O} / P_{H_2O,TPB})} \right] \quad (6)$$

造孔剤によって燃料極多孔質構造を変化させたセルに対し、水素流量を変化させた実験を行い、その結果とシミュレーションを比較した。

3. シミュレーション結果

対象としたセルの仕様を表 1 に示す。造孔剤の添加により燃料極の特性が変化することが分かる。電気伝導率 σ 、

Table.1 Cell specification

Cell Number	1	2	3	4	5
Diameter of pore-former [μm]	-	1.5	3.0		
Additive amount of pore former (wt.%)	-	9	17	9	17
Porosity after sintering & reduction (%)	24.5	32.1	41.8	38.9	47.3
Median pore diameter [μm]	0.37	0.77	0.88	0.99	1.27
resistivity [Ωcm] $\times 10^4$ @750°C	0.43	0.76	1.69	0.95	2.37
Tortuosity factor	5.6	4.0	2.4	2.6	2.3

細孔径, 空隙率, 屈曲度ファクタについては実験による計測値を用いた. Butler-Volmer 方程式における反応頻度因子 γ のみ実験結果との比較によるフィッティングから決定した. 入口空気, 燃料温度は750°Cとした.

図3にセル2の水素流量20sccmでの空間平均値で無次元化された温度分布, 電流分布を示す. 電流が大きくなるほど電流分布が偏り, それにより温度に大きな分布が発生することが分かる.

図4にACインピーダンス応答プロファイルの分解により得られた高周波数成分, 低周波数成分, 抵抗成分と, シミュレーションから得られた活性化過電圧, 物質輸送による電圧降下, オーム過電圧の抵抗換算値を示す. 高周波成分と活性化過電圧が平均誤差10.1%, 低周波成分と濃度過電圧が平均誤差18.7%, 抵抗とオーム過電圧が平均誤差52.2%となった. シミュレーション結果から推定される反応頻度因子は表2のようになった. 造孔剤の添加量が多く, 平均径が大きいセルほど反応頻度因子が小さくなった.

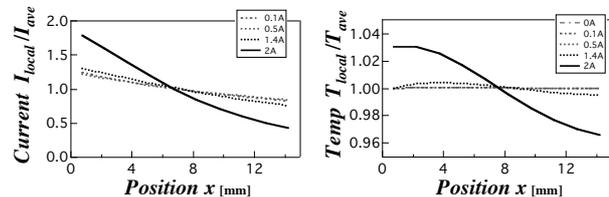


Fig.3 Dimensionless current and temperature distribution

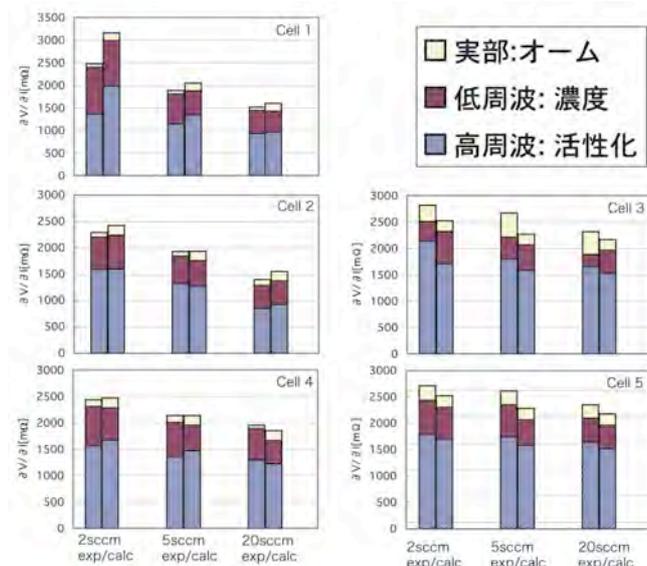
Fig.4 Overpotential comparison between experiment and calculation ($I=0.1[\text{A}]$)

Table.2 Pre-exponential factor

Cell Number	1	2	3	4	5
反応頻度因子 [10^8A/m^2]	6.0	4.5	0.5	2.0	0.5

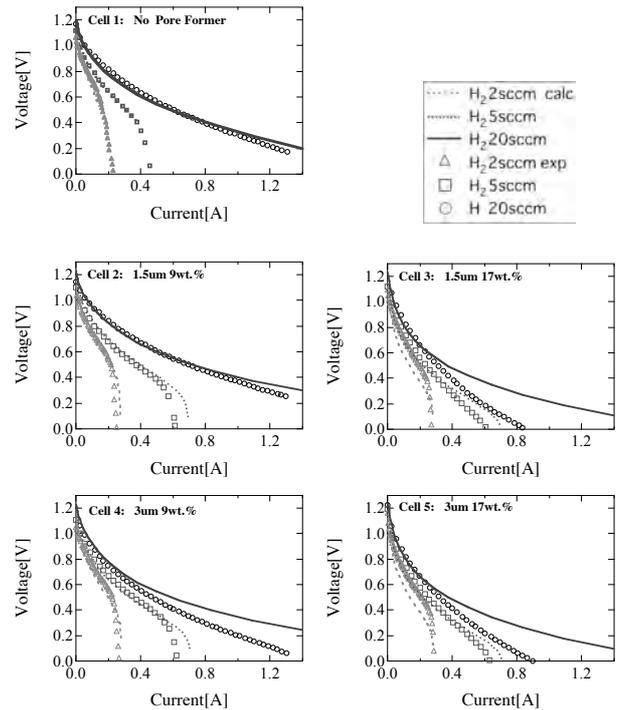


Fig.5 Current-voltage characteristics of target cells

図5に実験結果とシミュレーションから得られたI-V特性を示す. セル1, 2に対してはシミュレーション結果と実験結果は一致した. セル3, 4, 5については高燃料流量, 大電流域では誤差が大きい.

4. 考察

セル3, 4, 5は反応頻度因子が小さく, これは有効な三相界面が減少した為と考えられる. また大電流域での誤差が大きい, これは造孔剤による燃料極のバルク抵抗率の増加以外の抵抗増分として, 反応サイトである有効三相界面が空間的に分散し電子, イオンパスに偏りが発生することで, 見かけのオーム抵抗が大きくなった為だと考えられる. このように造孔剤の添加は三相界面の減少, ばらつきに大きく影響すると考えられ, これらの影響については今後, 燃料極内部構造の詳細な観察によって確認する予定である.

5. 結言

燃料極支持SOFCの一次元定常シミュレーションを行い, 以下の結論を得た.

- 出力電流の増大に伴い温度勾配が大きくなる.
- 造孔剤平均径が大きく添加量が多いセルほど活性化過電圧の反応頻度因子が小さい.
- 造孔剤添加量が多い場合, 反応の不均一化により局所のオーム過電圧が増大することが推測される.

参考文献

- [1]吉田ら, 第12回動力エネルギー技術シンポジウム講演論文集, 2007, pp. 287-290.
- [2] Suzuki, M. et al., ASME Paper, 2006-FC-97112.
- [3] Froning, et al., ECS transactions, vol.7 No.1 SOFC-X part 2, 2007, pp. 1831-1840.