

4410 SOFC 多孔質電極の微細構造設計のための物質輸送・電気化学反応の数値解析

Numerical Simulation of Mass Transfer and Electrochemical Reaction for Microscopic Structure Design of SOFC Porous Electrode

○学 鈴江 祥典 (東大院) 正 鹿園 直毅 (東大工) 正 笠木 伸英 (東大工)

Yoshinori SUZUE, Naoki SHIKAZONO and Nobuhide KASAGI

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,

7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The effects of electrode microstructure upon the mass transfer characteristics in a solid oxide fuel cell are investigated through detailed numerical simulation using Lattice Boltzmann Method (LBM). The tortuosity factor is calculated in porous electrodes modeled as randomly packed spheres. It is shown that the value of tortuosity factor is significantly smaller than those reported previously. It is increased with decreasing the porosity, while the effect of particle diameter on the tortuosity factor remains relatively small under the present simulation conditions. Due to the increase of tortuosity factor under the low porosity condition, the concentration polarization is increased. By increasing the Ni/YSZ diameter ratio, the ionic conductivity is significantly improved, while gas diffusivity remains almost unchanged. Thus, the electrode performance is improved by controlling the Ni/YSZ diameter ratio.

Key Words: Solid oxide fuel cell, Electrode, Numerical Simulation, Lattice Boltzmann Method, Mass transfer

1. 諸言

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は、高い発電効率を有する次世代エネルギーシステムとして注目されている⁽¹⁾。電極支持形の SOFC の性能向上には、反応気体、酸素イオン、電子それぞれの電極内での輸送特性の改善が重要であり、それには粒子径などの電極微細構造が影響する。固体内の導電性については、電極材料(Ni/YSZ 等)の粒子径等の影響が浸透理論を用いてモデル化されている。しかし、反応気体の輸送特性に関与する屈曲度ファクタ τ の値については、発電実験の I - V 特性から推算された値($\tau > 10$)⁽²⁾と実際の拡散実験により測定された値($\tau=2.5 \sim 3$)⁽³⁾が大きく異なっており、確立された知見は乏しい。

本研究では、SOFC 電極微細構造の最適設計に向け、電極微細構造が SOFC 性能に及ぼす影響を数値解析により評価する。特に、モデル電極において空隙率、多孔質粒子径分布を変化させた際の屈曲度ファクタを数値計算により求め、微細構造が反応ガス輸送特性、及び電極性能に及ぼす影響を考察する。

2. 計算対象・条件

図 1 に、本研究で用いた多孔質電極モデルを示す。Monte Carlo 法を用いて球状粒子を計算領域内に敷き詰めた後、個々の粒子の微小変位を繰り返すことで任意の空隙率 ε を有する多孔質体を形成した。粒子直径は立方計算領域の一边(L)の 0.2 倍とした。また、焼結時の粒成長を模擬し、充填後の多孔質体の粒子径を 1.05 倍、又は 1.10 倍にすることで、実際の電極で得られる低い空隙率を再現した。また、二成分(Ni/YSZ 等)で構成される電極を模擬し、粒子径の異なる二成分粒子系での解析を行った。粒子径比は 0.6:1 ~ 1:1 であり、二成分の粒子数密度比はすべて 1:1 とした。

計算上、粒子は立方体ボクセルの集合として離散化した。格子分割数は直交 3 方向に 192 点であり、多孔質粒子直径に対して 23 ~ 42 点程度の格子が割り当てられる。境界条件として、多孔質粒子壁面上では濃度勾配なしとし、 y 、 z 方向には周期境界条件を課した。入口側($x=0$)、出口側($x=L$)断面ではそれぞれの濃度を一定とした。

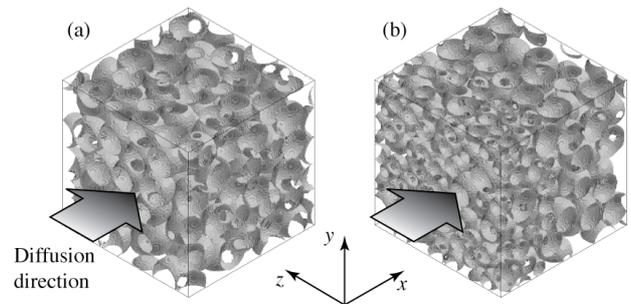


Fig. 1 Computational model of porous electrode, (a) mono diameter packing, (b) binary diameter packing (0.6 : 1).

3. 計算手法

多孔質内の物質輸送の解析には、複雑流動現象の解析に適した格子ボルツマン法⁽⁴⁾(Lattice Boltzmann Method: LBM)を用いた。多孔質内部の速度分布、及び密度変化は無視できると仮定し、少量気体(H_2O)のモル分率を表す速度分布関数 f_i の輸送方程式を解いた。添字 i は格子に離散化された速度ベクトル c_i の速度種を表す。本研究では 3 次元 6 速度モデル($i = 1 \sim 6$)を用いた。衝突演算に BGK 近似を用いると、支配方程式は以下の形で表せる。

$$f_i(x+c_i\Delta t, \Delta t) = f_i(x, t) - \frac{1}{\tau^*} [f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)]$$

ここで、 τ^* は拡散係数 D 、 c_i 、時間刻み Δt によって定まる無次元緩和時間であり、本研究では $\tau^* = 0.99$ で一定とした。また、 f_i^{eq} は局所平衡分布関数である。屈曲度ファクタの値は粒子径に依存しないと仮定し、拡散係数 D に対する Knudsen 拡散の効果は無視した。

4. 計算結果

4.1 空隙率の影響

図 2 に、解析結果から得られた屈曲度ファクタ τ と空隙率 ε の関係を示す。屈曲度ファクタの値は、解析結果から得られた有効拡散係数 D_{eff} から、次式を用いて算出した。

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D$$

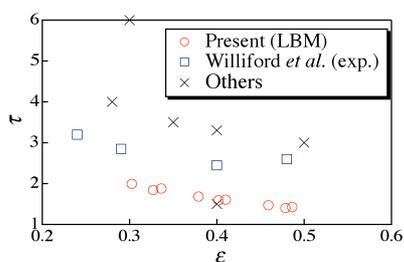


Fig. 2 Effect of porosity upon tortuosity factor.

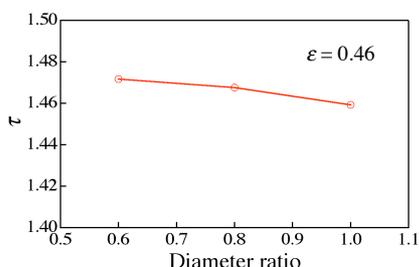


Fig. 3 Effect of particle diameter variance upon tortuosity factor.

今回の解析結果から得られた τ の値は、球状粒子の場合の値として近似的に用いられる値($\tau = 1.4$)に近く、計算結果は妥当であると考えられる。また、Williford ら⁽³⁾による実験結果と比較すると、定性的な傾向は一致するが、全体的に τ の値が低く計算されており、特に高空隙率($\epsilon > 0.4$)での実験値からのずれが顕著である。その原因として、モデル電極と実際の電極との構造の差(焼結による粒子変形の効果、構造の不均一性)などが考えられるが、次節では粒子径の不均一性の影響を考察する。

4.2 粒子径分布の影響

実際の多孔質電極では粒子径に分布が存在するため、第2節で記した条件のもと、二成分粒子系での拡散解析を行い屈曲度ファクタを計算した(図3)。空隙率はすべて0.46で統一した。図から明らかのように、屈曲度ファクタは粒子径分布にほとんど依存しない。そのため、数値解析の結果と実験結果のずれの原因として、粒子径の不均一性の影響は小さく、他の要因が支配的と予想される。

4.3 電極性能評価

上記の計算で求められた屈曲度の値を使い、Chan ら⁽⁵⁾の Random Packing Sphere モデルを用いて多孔質燃料極の性能を評価した。表1に、解析標準条件を示す。その他のパラメータについてはChan らと同じ値を用いた。

空隙率を変化させた結果を図4に示す。空隙率の低下に伴い、固相の割合が増加するために三相界面(TPB)が増加し、活性化過電圧(η_{act})が減少する。一方、空隙率が低い条件では屈曲度ファクタが増加することにより気相の拡散係数が減少する。それに伴い濃度過電圧(η_{conc})が増加し、同時に Butler-Volmer 方程式の濃度依存性により活性化過電圧もわずかに増大する。結果として、オーム過電圧を含めた全過電圧(η_{total})の値は空隙率0.35付近で最小値をとる。

サーメット粒子(Ni/YSZ)の粒子径比を変化させた際の過電圧の変化を図5aに示す。この際、YSZの粒子径は $2\mu\text{m}$ で一定とし、Niの粒子径を変化させることで粒子径比を変化させた。この結果、Ni粒子径をYSZ粒子径の1~1.6倍程度の範囲で大きくすることで、過電圧がわずかに減少する。これは、Ni粒子が相対的に大きくなることで、三相界面密度が減少するものの、YSZ相のネットワークが

Table. 1 Simulation condition.

Volume ratio (Ni : YSZ)	Particle diameter (Ni/YSZ)	Porosity	Anode thickness
45 : 55	$2\mu\text{m} / 2\mu\text{m}$	0.4	1.0 mm
Current density	Fuel composition ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$)	Pressure	Temperature
5000 A/m^2	70 : 30	1.0 atm	800 $^\circ\text{C}$

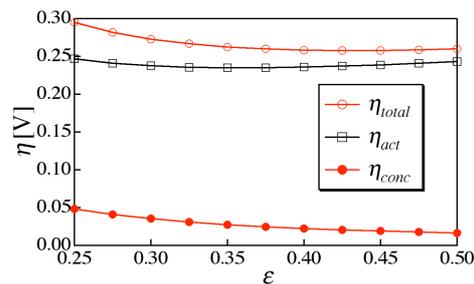


Fig. 4 Effect of porosity upon overpotentials.

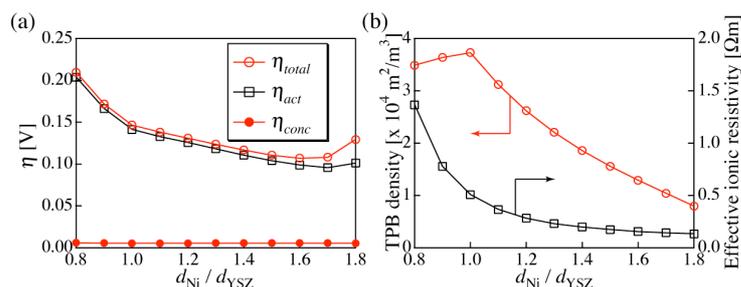


Fig. 5 Effect of diameter ratio upon (a) overpotentials, (b) TPB density and ionic resistivity.

成長し、イオン抵抗率(ρ_w)が顕著に低下するためである(図5b)。一方、前節で示したように、気相の輸送特性は構成粒子径の比を変化させてもほとんど阻害されないため、濃度過電圧の変化はほぼ無視できる。それゆえ、Ni/YSZの粒子径を制御することはSOFC燃料極の改善に有効な手法である。

5. 結論

LBMを用いた詳細数値解析により、多孔質電極内部の屈曲度ファクタの値を求めた。また、その結果を用いて Random Packing Sphere モデルによる電極性能の評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) 今回用いた多孔質体モデルの屈曲度ファクタの値は過去に報告された値より低い。また、屈曲度ファクタの値は主に空隙率に依存し、粒子径分布の影響をあまり受けない。
- (2) 空隙率が低い($\epsilon < 0.35$)電極内では、屈曲度ファクタの増大に伴い濃度過電圧、活性化過電圧が共に増加する。
- (3) Ni粒子径をYSZ粒子径に比べ大きくした場合、イオン導電性の増大によって電極性能が向上するが、気相の輸送特性は粒子径分布の影響をほとんど受けない。そのため、Ni/YSZ粒子径比を制御することは、SOFC電極の性能向上に有効である。

参考文献

- (1) 田川, 固体酸化物形燃料電池と地球環境, アグネ承風社, 1998.
- (2) Kim, J. W. *et al.*, J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 69-78.
- (3) Williford, R. E. *et al.*, J. Electrochem. Soc., 150 (2003), A1067-A1072.
- (4) Chen S. and Doolen G. D., Annual Rev. of Fluid Mech., 30 (1998), 329-364.
- (5) Chan, S. H. and Xia, Z. T., J. Electrochem. Soc., 148 (2001), A388-A394.