

電極構造パラメータを考慮した円筒型 SOFC の数値予測

Numerical simulation of tubular SOFC based on electrode microstructural parameters

○学 白井 聡 (東京大)
正 鹿園 直毅 (東京大)

正 西 美奈 (東京大)
正 笠木 伸英 (東京大)

Satoshi USUI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo
Mina NISHI, The University of Tokyo
Naoki SHIKAZONO, The University of Tokyo
Nobuhide KASAGI, The University of Tokyo

Numerical simulation of tubular SOFC is conducted using electrode microstructural parameters. Layers of cross-sectional images are obtained using dual-beam focused ion beam-scanning electron microscope (FIB-SEM), and three-dimensional structure is reconstructed. Microstructural parameters such as tortuosity factor and porosity are calculated, and applied to the one-dimensional model. Gas transport is modeled using Dusty Gas Model (DGM). Fuel with a mixture of methane, hydrogen and steam is used, and the cell performance is compared with the experimental results. I-V (current-voltage) curves of both experimental and numerical results show the same trend when S/C (steam-carbon ratio) is varied. It is found that the average pore diameter and tortuosity factor have major effects on the concentration overpotential.

Key Words: SOFC, Microstructure, FIB-SEM, Methane, Reforming reaction

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) の性能予測を目的とした数値解析は今までに数多く報告されており、実セルによる発電実験結果と比較した例も多い。しかしながら、実セルから抽出した電極構造パラメータをシミュレーションに反映させた例は少ない。SOFC は多孔質電極から構成されるため、その微細構造が拡散や反応速度に影響を及ぼす。従って、セル性能を予測する上で電極構造を考慮することは非常に重要である。

SOFC の起電力は理論起電力から各種過電圧を差し引いた値となる。電気化学反応は気体、電子、イオンが接する三相界面 (Three Phase Boundary: TPB) で生じ、過電圧もこの三相界面近傍の微細構造に依存する。活性化過電圧は TPB 長さや有効イオン導電率、濃度過電圧は空隙率や屈曲度の影響を受ける。本研究では、これら電極構造に関する物理量を、集束イオン・電子ビーム加工観察装置 (Focused ion beam-scanning electron microscope: FIB-SEM) を用いて定量化し、燃料としてメタンを用いた場合の過電圧予測手法の妥当性を検証する。

2. 電極構造取得方法

本研究では、アノード支持の小型円筒型セル⁽¹⁾を用いた。焼成後の電極構造は FIB-SEM(Carl Zeiss, NVision40)を用いて定量化した。1 pixel = 28.2 nm の断面画像を 31.6 nm ピッチで 130 枚撮像し、輝度値から空隙、Ni, YSZ 相を三値化した。これらの画像から 100 nm 立方の Voxel にリサイズした 3 次元構造を再構築し、各種物理量を算出した⁽²⁾。得られた構造パラメータを表 1 に示す。

3. セル性能計算

3.1 計算モデル

数値計算では円筒形セルの流れ方向の分布を考慮した一次元モデルを用いた。電気化学反応における出力への影響が大きい多孔質内の拡散については半径方向の分布を考慮し

たが、熱流動計算では計算負荷低減のため各領域での断面内分布は無視した⁽²⁾。

3.2 過電圧予測手法

活性化過電圧は式(1)の Butler-Volmer 方程式によって与えられる。

$$i_{\text{reac}} = i_0 L_{\text{TPB}} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha 2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 i_{reac} は局所体積での反応量による電流密度、 i_0 は交換電流密度である。各電極での i_0 として、空気極側は Costamagna & Honegger⁽³⁾、燃料極側は deBore⁽⁴⁾による値を用いた。活性化過電圧は、局所での理論起電力 E とイオン、電子のポテンシャルを用いて次式のように表される。

$$E - \eta_{\text{act}} = \phi_{\text{io}} - \phi_{\text{el}} \quad (2)$$

式(3)および式(4)で示される電流保存とオームの法則を式(1)、式(2)と連立することで局所での活性化過電圧を解いた。

$$\frac{di_{\text{el}}}{dx} = -\frac{di_{\text{io}}}{dx} = i_{\text{reac}} \quad (3)$$

$$\frac{d\phi_{\text{io}}}{dx} = i_{\text{io}} \rho_{\text{io,eff}}, \quad \frac{d\phi_{\text{el}}}{dx} = i_{\text{el}} \rho_{\text{el,eff}} \quad (4)$$

気相拡散は以下のように計算した。Dusty Gas Model を用いると、圧力変動が無いと仮定した場合、多孔質内の拡散は式(5)で表される。

Table 1 Anode Structural Parameters

Properties	Value
3D-TPB density [10^{12} m/m ³]	1.93
Average pore diameter [10^{-6} m]	0.75
Tortuosity factor τ	Pore 3.19 YSZ 4.01 Ni 5.80
Volume fraction ϵ	Pore 31.9 YSZ 35.9 Ni 32.2

$$\frac{N_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{i,j}} = -\frac{p}{RT} \frac{dy_i}{dz} \quad (5)$$

ここで $D_{i,k}$ は有効 Knudsen 拡散係数であり, Evans ら⁽⁵⁾の式

$$D_k = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{0.5} \frac{d_p}{1 - \varepsilon} \frac{\pi}{4(1 + \pi/8)} \quad (6)$$

で与えた. また, d_p は空隙径, k はボルツマン定数, m は化学種の一原子あたりの質量である. また, Graham の法則より

$$\sum_{i=1}^n N_i \sqrt{M_i} = 0 \quad (7)$$

が成り立つ. ここで, M は化学種の分子量である. 以上より, 局所での有効拡散係数は以下の式で表す事が出来る.

$$D^{eff} = \frac{\tau}{\varepsilon} \left[\frac{1}{D_{1,k}} + \frac{1}{D_{13}} + (1 - y_3) \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) - \frac{\alpha y_1}{D_{12}} \right]^{-1} \quad (8)$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

ここで, τ は屈曲度ファクタ, ε は空隙率である. また, D_{ij} は相互拡散係数であり, Bird ら⁽⁶⁾の式

$$D_{ij} = 1.8829 \times 10^{-2} \left[\frac{T^3 (M_i + M_j) / M_i M_j}{P \xi_{ij}^2 \Omega_D} \right]^{0.5} \quad (10)$$

で与えた. ζ は分子間力定数, Ω は換算衝突積分⁽⁷⁾である.

3.3 改質反応モデル

本研究では水素のみが電気化学反応に寄与していると仮定した. 水素は式(11)のメタンの水蒸気シフト反応, 及び式(12)のシフト反応から生成される.



シフト反応は反応速度が速いことから常に平衡状態にあるとした. 改質反応は使用したセルの改質実験から得られた次式を用いた⁽⁸⁾.

$$r_{\text{CH}_4} = 9.76 \exp\left(\frac{-50338}{RT}\right) (p_{\text{CH}_4})^{0.38} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{0.06} \quad (13)$$

4. 結果

表2の条件で実験及び数値計算を行った. 図1に燃料に加湿水素を用いた場合の結果を示す. 水蒸気流量が増加するにつれ開回路電圧が低下していることも含め, 計算と実験結果は良く一致している. 図2に, メタン・水素・水蒸気の混合燃料を用いた場合の結果を示す. 実験, シミュレーション共に低 S/C で高い性能を示していることが分かる. 水蒸気流量の増加とともに水素分圧が低下することがその原因と考えられる. しかし, メタンでは水素の場合ほど予測と実験の一致は良くないことから, メタンを用いた際の電気化学反応や拡散現象の予測には改善の余地がある. 改質時に発生している一酸化炭素の発電への寄与等の影響も考えられる.

5. 結言

実際の電極の構造パラメータを用いた円筒形 SOFC の数値計算を行い, 水素・水蒸気・メタンの混合燃料を用いた実験と比較した. その結果, 水素を用いた場合は, 予測と実験結果は良く一致した. メタンの場合は S/C の影響を定性的に予測することができたが, 起電力を過小評価した.

Table 2 Operating Conditions

Operating conditions		Value	
Temperature T [K]		1023	
Pressure p [Pa]		1.013×10^5	
Fuel composition [sccm]	H ₂	20	
	H ₂ O	0, 1.5, 3, 6	
	N ₂	10, 8.5, 7, 4	
	H ₂	5.0	
Exp. 2	H ₂ O	5.0, 10.0, 15.0, 20.0	
	CH ₄	5.0	
S/C (Steam Carbon Ratio)		1, 2, 3, 4	

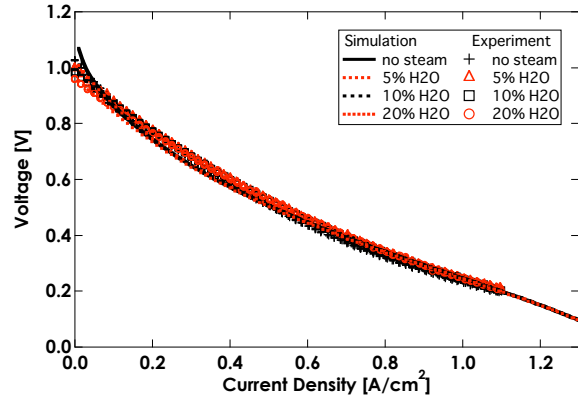


Fig.1 I-V curve of hydrogen experiment

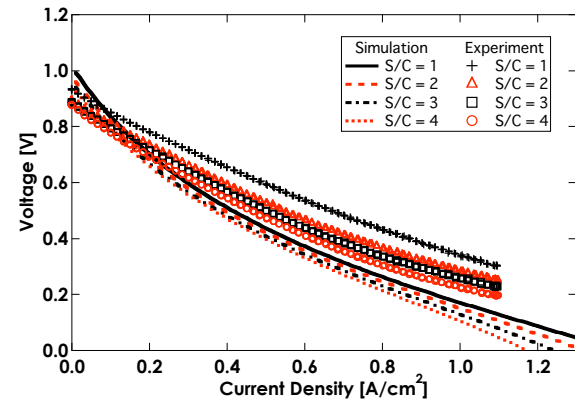


Fig.2 I-V curve of methane experiment

6. 謝辞

本研究は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けた. 記して謝意を表する.

参考文献

- (1) Shikazono, N, Sakamoto, Y., Yamaguchi, Y. and Kasagi, N., *J. Power Sources*, Vol. 193, pp. 530-540 (2009).
- (2) Iwai, H. et al., submitted to *J. Electrochem. Soc.*, (2009).P.
- (3) Costamagna et al., *Electrochimica Acta*, Vol.43 Nos3-4 (1998), 375-394.
- (4) B.De Boer, SOFC Anode, Ph. D. thesis, Univ. of Twente, The Netherland (1998)
- (5) Evans et al., *J. Chemical Physics*, Vol. 35, No. 6, 2076-2083 (1961)
- (6) Bird, R.B., Steward, W.E. and Lightfoot, E.N., 2002, *Transport Phenomena 2nd Ed.*, Wiley.
- (7) 化学工学協会, 1964, 物性定数2集, 丸善.
- (8) 野呂, 市川, 君島, 第14回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集, pp. 193-194 (2009).