

燃料依存性を考慮した円筒型固体酸化物型燃料電池の発電性能の予測

Numerical investigations for the generation predictions of a tubular solid oxide fuel cell applied various fuels

○ 正 西 美 奈 (東大) 学 臼 井 聡 (東大)
 正 鹿 園 直 毅 (東大) 正 笠 木 伸 英 (東大)

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

A numerical model for a tubular solid oxide fuel cell (SOFC) with internal reforming is developed, and validated by the experimental data. The model considers electronic/ionic transport as well as the electrochemical reaction at the three phase boundary inside the anode. FIB-SEM was also applied which provided quantitative information for the microstructural parameters of the anode. Predicted results showed good agreement with the experimental results. However, dependence of activation overpotential on steam concentration must be further investigated.

Key Words: Solid oxide fuel cell, FIB-SEM, Anode microstructure, Numerical simulation

1. 緒論

固体酸化物型燃料電池(以下SOFC)は、実証試験が精力的に進められており、実用化が目前である^[1]。しかしながら、耐久性向上やコスト削減のためには、シミュレーションに基づく設計技術の高度化が必要不可欠である。

本研究では、燃料極支持型円筒型SOFCを研究対象として、内部改質を伴う発電性能を予測するための数値計算モデルを構築することを目的とする。従来の予測モデルでは、三相界面長さや屈曲度ファクター等の微細構造パラメータを経験的に求められていたが、本研究では収束イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)を用いて燃料極の三次元微細構造を定量化する。燃料極支持円筒型SOFCの純水素、加湿水蒸気、加湿メタン発電試験を行い、数値計算結果と比較することで、モデルの検証を行う。

2. 電極反応予測の数値モデル

図1に、本研究で対象とする燃料極支持円筒型SOFCの計算領域の模式図を示す。燃料組成と温度はz方向のみの変化を考え、1次元問題として数値計算を行った。支配方程式は、以下の連続の式(1)、エネルギー方程式(2)、化学種輸送方程式(3)である。

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

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \omega \quad (2)$$

$$\frac{\partial (\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_{i,eff} \nabla Y_i) \quad (3)$$

ここで、 ρ , c_p , T , u , h , λ , ω , Y_i , $D_{i,eff}$ は、ガス密度、等圧比熱、温度、流速、熱伝達率、熱伝導率、熱流速、化学種 i のモル分率、化学種 i の有効拡散係数である。

一方、電極の電気化学反応モデルについては、図2のような等価回路を設定し、電極厚み方向(半径方向)の変化を考慮した。三相界面での電気化学反応にはButler-Volmerの式(4)を用いた。交換電流密度には式(5)^[3]と(6)を用いた。

$$i_{reac} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha 2F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)2F}{RT} \eta_{act}\right) \right\} \quad (4)$$

$$i_{0,an} = \gamma_{an} L_{TPB} \left(\frac{P_{H_2,TPB}}{P_{bulk}}\right)^{-0.03} \left(\frac{P_{H_2O,TPB}}{P_{bulk}}\right)^{0.4} \exp\left(-\frac{E_{act,an}}{RT}\right) \quad (5)$$

$$i_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2,TPB}}{P_{bulk}}\right)^{0.25} \exp\left(-\frac{E_{act,ca}}{RT}\right) \quad (6)$$

ここで、 i_{reac} , i_0 , α , F , R , η_{act} , γ , L_{TPB} , p , E_{act} はそれぞれ反応電流密度、交換電流密度、移動係数、ファラデー定数、ガス定数、活性化過電圧、頻度因子、三相界面密度、ガス分圧、活性化エネルギーである。メタンを燃料とする際は水蒸気改質反応(7)を解き、ガスシフト反応(8)は平衡を仮定した。また、発電には水素のみが寄与するとした。

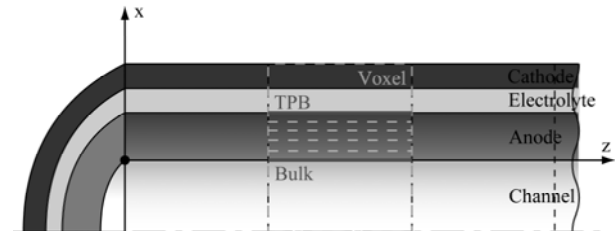


Fig. 1 Calculation domain

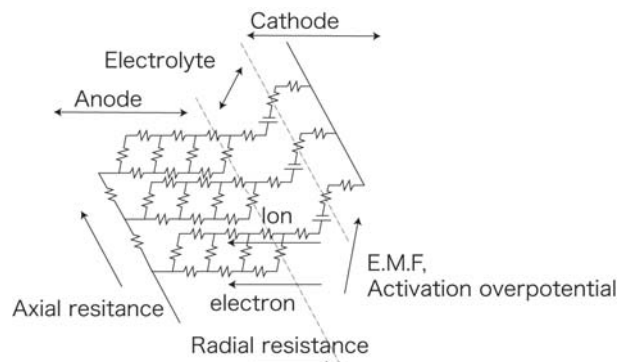


Fig. 2 Equivalent circuit of an SOFC

図3に、FIB-SEMを用いて再構築した燃料極の三次元構造を示す。このデータから三相界面密度や屈曲度ファクター等の微細構造パラメータを算出した。



Fig. 3 Three-dimensional re-constructed anode of an SOFC

3. 実験装置と方法

図4に、実験装置の概要を示す。実験に用いた燃料極支持円筒型SOFCは自作した^[4]。このSOFCを高温試験炉内の燃料供給管にシール付けし、750°Cで約12時間燃料極の還元を行った。その後、同じ雰囲気温度で発電性能が定常状態に至るまで0.2Aで約50時間以上通電した。最終的に純水素、加湿水素、加湿メタンの順に発電試験を行った。新しい燃料組成で実験を行う際には、一旦純水素燃料に戻して再現性を確認した。

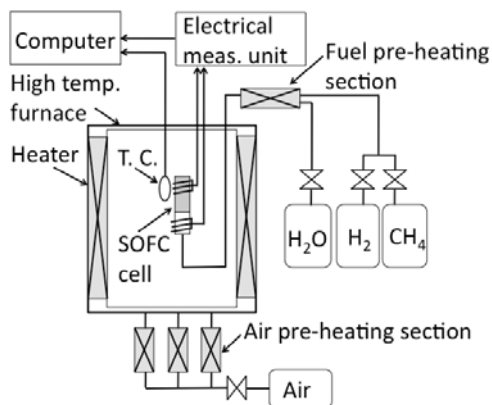


Fig. 4 Experimental test rig

4. 数値予測と実験結果の比較

図5に、純水素と加湿水素の場合の実験と数値計算結果の比較を示す。水素燃料の場合、実験と予測結果は良く一致した。しかし、水蒸気量が増える程予測精度が低下した。活性化過電圧の水蒸気分圧依存性が正しく見積もられていない可能性が考えられる。

図6は、加湿メタン実験と数値計算結果の比較である。ここでS/Cは、水蒸気メタンのモル分率である。S/Cが低い程、つまり水蒸気分圧が低い程、予測結果は実験と良い一致を示した。この理由は、先述したように水蒸気による活性化過電圧の見積もりの精度に起因すると考えられる。また図6には、仮想的にメタン改質時に生じる吸熱の影響を考慮しない場合の発電性能予測結果も示した。これにより、水素から加湿メタンに燃料を替えた場合の発電性能の低下は、主として吸熱反応によるSOFCの温度降下が原因であることが分かる。

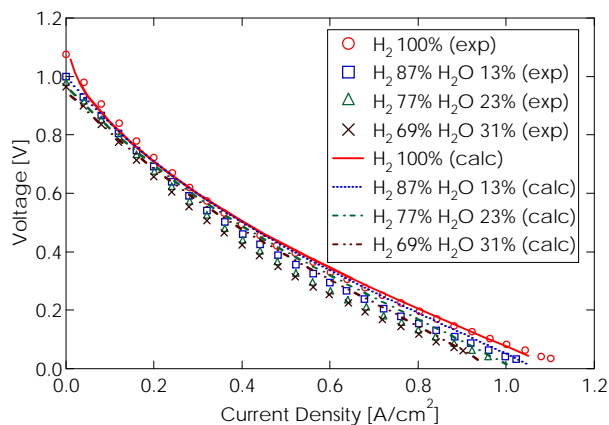


Fig. 5 Comparisons of experimental results and numerical predictions of an SOFC performance, fueled with hydrogen or humidified hydrogen

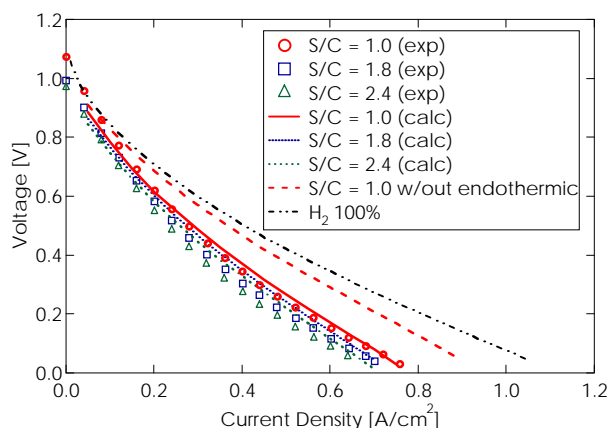


Fig. 6 Comparisons of experimental results and numerical predictions of an SOFC performance fueled with humidified methane

5. 結論

内部改質を伴う燃料極支持円筒型SOFCの発電性能の予測モデルを構築した。FIB-SEMを用いて燃料極の微細構造パラメータを定量化した。予測結果は実験結果と良い一致を示したが、活性化過電圧の水蒸気分圧依存性について更なる検討が必要である。メタン燃料の場合の発電性能の低下は、主として吸熱反応によるSOFCの温度降下が原因である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、芝浦工業大学の君島真仁准教授に有益なご助言を頂いた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1]NEF, 固体酸化物型燃料電池実証研究成果報告会, 2009.
- [2]関口ら, 数値計算による燃料極支持固体酸化物形燃料電池の分極特性の評価, 日本機械学会第13回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集, pp.477-478. 2008.
- [3]de Boer, B., SOFC Anode Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria stabilized zirconia cermet electrodes, Ph. D. thesis, University of Twente, 1998.
- [4]Shikazono, N., et al., Microstructure and Polarization Characteristics of Anode Supported Tubular SOFC with Co-precipitated and Mechanically Mixed Ni-YSZ Anodes, J. Power Sources, 193, pp. 530-540, 2009.