

F203 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 Polarization Estimation of Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell with Numerical Analysis

学 ○ 関口 暢 (本田技研) 正 鹿園 直毅 (東大)

Tohru Sekiguchi, Honda Motor, 2-1-1 Minamiaoyama, Minato-ku, Tokyo, JAPAN

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

Heat and mass transfer with electrochemical reaction in an anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell (FT-SOFC) is studied. The model takes into account the effects of ionic conductivity and dispersed triple phase boundary (TPB) inside the electrode. Three phase boundary length and tortuosity factor from the experimental data were used in the model. The model is evaluated with the experimental data of cells with different anode microstructures. Good agreement was obtained for the cells without poreformers, while predicted output voltage was larger for cells with large porosities. Gas diffusion seems to be overestimated in the model.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, Anode microstructure, Simulation, Overpotential

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、燃料電池の中でも高い発電効率 (HHV50%以上) および高温作動 (500~1000 °C) を特徴とする。その為、コージェネレーションや複合発電など、様々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、炭化水素燃料を内部改質することが可能なため、バイオ燃料やDMEなど多様な燃料の利用も可能である。

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、活性化エネルギーによる活性化過電圧、反応面への反応物の供給不足による濃度過電圧を減じたもので表される。これらの過電圧は電極微細構造によって大きく変化することが知られている。Namら[1]は電極を充填された球でモデル化し、浸透理論に基づいて有効導電率およびガス拡散特性を定量化し、電極内の電気化学反応を1次元的に予測した。一方、Suzueら[2]は燃料極断面SEM画像をもとに3次元構造を再構築し、格子ボルツマン法による3次元詳細解析を行い、電極分極特性を評価した。本研究では、高木[3]による画像再構築および詳細解析により得られた燃料極微細構造パラメータを用いて、燃料極電極内反応を1次元的に解析し、セル出力電圧を評価する。対象とするセルは燃料極支持小型円筒型 SOFC とし、造孔剤および材料粉体の製法によりその電極微細構造を制御した。

2. シミュレーション対象およびモデル

本研究では、外径1.8mm、長さ15mmの燃料極支持SOFCを対象とする。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、厚さはそれぞれ450, 20, 20 μmである。燃料極材料粉体として、混合法(M)、クエン酸共沈法(C)の二種類を用いた。造孔剤添加量は、粒子径1.5 μmの架橋アクリル粒子9 wt%とした。表1に、高木[3]により算出された各条件での燃三相界面長さ、屈曲度ファクターを示す。各セルに対し発電実験を行い、その出力特性を計測した。

本研究では、電極、電解質、燃料流、空気流の流れ方向に分割し、各要素内の温度、圧力、濃度は一様と仮定して流れ方向1次元計算を行った。これにより解くべき支配方程式は、連続の式、

エネルギー方程式、化学種保存式、および反応の等価電気回路となる。これらに対しNewton-Raphson法により収束計算を行った。

エネルギー方程式に関して、気体と固体壁間の熱伝達は発達したダクト内流れの熱伝達率を与えた。また、十分に広い等温壁との熱ふく射を仮定した。

化学種保存式については、多孔質電極内はDusty gas modelを用いて拡散方程式を解き、それ以外については対流のみを考慮した。

活性化過電圧は、反応サイトである三相界面長さ L_{tpb} 、活性化エネルギー E_{act} および単位三相界面長あたりの交換電流密度 γ により求めた。

$$i_{\text{reac}} = i_o \left\{ \frac{c_{O,tpb}}{c_{O,bulk}} \exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] - \frac{C_{R,tpb}}{C_{R,bulk}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (1)$$

$$i_{0,an} = \gamma_{an} L_{tpb,an} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{bulk}}\right)^n \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{bulk}}\right)^m \exp\left(-\frac{E_{act,an}}{RT}\right) \quad (2)$$

活性化エネルギー等は研究者によって値が異なるため、本研究では発電実験とのフィッティングにより、その値を推定した。

セル出力計算においては、しばしば電極と電解質界面での電荷移動が仮定される。この場合、過電圧は界面で式(1)(2)を与えることで求められる。しかしながら、実際の燃料極は酸素イオン導電体と電子導電体の混合体であるため、電荷移動は燃料極内に空間的に分布した三相界面で生じ、電極内で電解移動とイオン導電抵抗が並列する。したがって、三相界面での局所の電荷移動を表現するために、式(1)の過電圧 η をイオンと電子の局所電位 ϕ_o, ϕ_e を用いて定義する。

$$\eta = \phi_o - \phi_e \quad (3)$$

電解質と平行な断面内での一様性を仮定すると、電流保存則から局所体積を通過する電子電流密度 i_e イオン電流密度 i_o に対し、次式の関係が得られる。

$$\frac{di_e}{dx} = -\frac{di_o}{dx} = i_{\text{reac}} \quad (4)$$

Table.1 Anode microstructure parameters based on SEM image [3]

Cell_number	Pore former addition	TPB density	Tortuosity factor		Volume fraction[%]		
	[wt%]	[10 ¹² m ³]	Pore	YSZ	pore	YSZ	Ni
C0	0	3.64	10.21	3.79	23.7	35.9	40.4
C1	9	2.65	3.12	3.45	38.8	37.2	24.0
M0	0	2.19	20.17	2.57	17.9	42.2	39.9
M1	9	1.83	3.32	3.48	37.1	34.0	29.0

ここで、 x は電極厚み方向である。また、局所での電子電流とイオン電流に対し、以下の関係が得られる。

$$\frac{d\phi_{io}}{dx} = i_{io}\rho_{io,eff} \quad (5)$$

$$\frac{d\phi_{el}}{dx} = i_{el}\rho_{el,eff}$$

有効抵抗率は次式で表される。

$$\rho_{eff} = \frac{\tau}{\varepsilon} \rho \quad (6)$$

ここで、 ε および τ はそれぞれ体積分率および屈曲度ファクターである。これらを連立することで、過電圧 η に対する常微分方程式

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = (\rho_{io,eff} + \rho_{el,eff})_0 \left\{ \frac{c_{O,tpb}}{c_{O,bulk}} \exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] - \frac{C_{R,tpb}}{C_{R,bulk}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (7)$$

が得られる。上式を、

$$i_{io}|_{x=0} = i_{el}|_{x=L} = i \quad (8)$$

の境界条件で解くことで、電極内の活性化過電圧分布を得る。

3. 計算結果

図1に、式(1)の電荷移動が界面でのみ生じると仮定した場合(以後、界面モデル)、および分布した三相界面で反応すると仮定した場合(以後、分布モデル)の1023.15Kでの活性化過電圧を示す。分布モデルにおいては、大電流域ではイオン導電抵抗の影響がより強く現れる。そのため、界面での反応を仮定した場合に比べ活性化過電圧がより線形に近い傾向を示す。

発電実験とのフィッティングにより、表2のように反応パラメータを与えた。発電実験および分布した三相界面で反応すると仮定した場合の数値計算における電流電圧特性を図2および図3に示す。運転条件のパラメータとして、炉内温度を923.15K、1023.15K、水素流量を2 sccm、5 sccm、20 sccmとした。比較のため、界面での反応を仮定した場合の水素流量20 sccmでの特性を同時に示す。界面モデルでは、電圧特性の温度依存性を予測できないことがわかる。これは、電極内の電荷移動抵抗とイオン導電抵抗の比が温度によって変化するためである。

分布モデルに関しては、造孔剤を添加していないセルでは、実験と数値計算での一致が見られた。これは、空間的な反応を仮定することで、電極内イオン抵抗を適切に表現できたためであると考えられる。一方、造孔材添加セルの水素流量の少ない条件では、数値計算は出力を過大評価する傾向が見られ、また同温度条件内での水素流量の影響が小さい。実験において造孔材を添加した場合に緻密な電解質が得られていないことも一因であるが、数値計算ではガス拡散が過大に見積もられている可能性も考えられる。

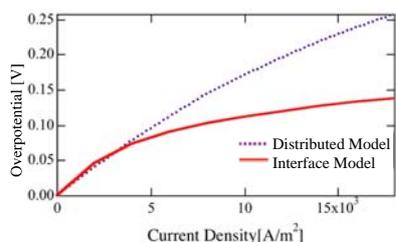


Fig. 1 Activation overpotential of spatial and planar reaction model

Table 2 Parameters of activation overpotential

Anode		Cathode	
E_{act}	γ	E_{act}	γ^*L_{qb}
1.20×10^3	100	1.40×10^3	1.0×10^{10}

4. 結論

造孔剤および材料粉体により微細構造を変化させたセルの出力特性を、SEM画像から求めた屈曲度ファクターおよび三相界面長さをを用いて予測した。その結果、以下の結論を得た。

電極電解質界面での電荷移動を仮定すると、出力電圧の温度依存性を表現できない。電極での空間的な反応を仮定することで、造孔剤を添加しないセルについては、数値計算と発電実験の結果がよく一致した。造孔剤添加セルの水素流量が小さい条件では、数値計算で電圧の過大評価が見られた。これは、実験で緻密な電解質が得られていないことも一因であるが、それに加えて空隙率の大きい場合のガス拡散が過大に見積もられている可能性が考えられる。

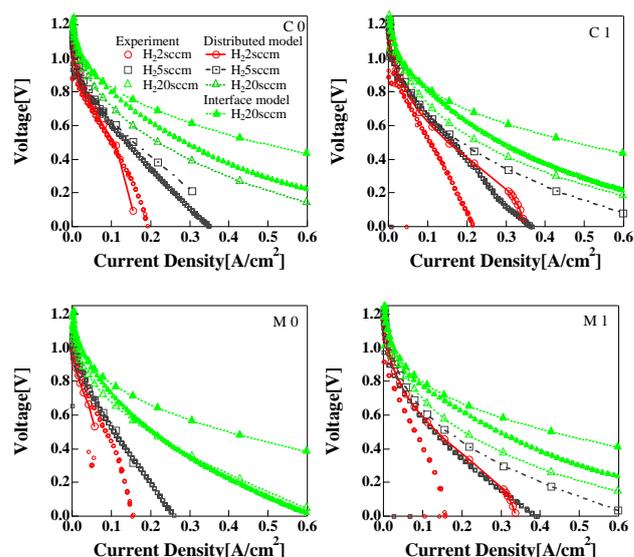


Fig. 2 I-V characteristics of cells at 923.15K

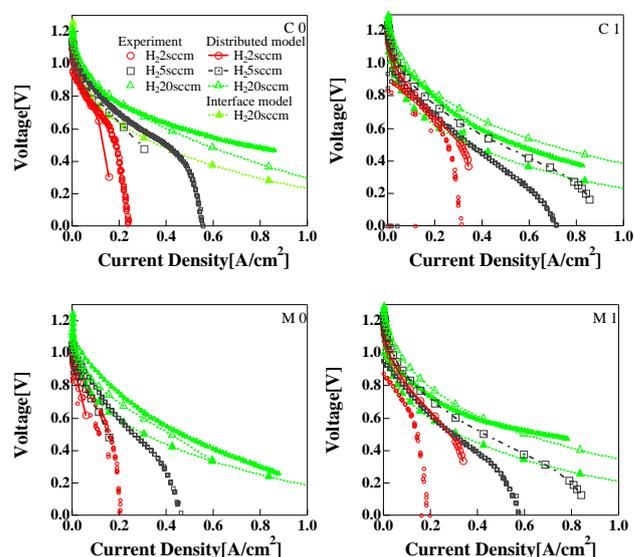


Fig. 3 I-V characteristics of cells at 1023.1K

参考文献

- [1] Nam, J. and Jeon, D., 2006, *Electrochimica Acta*, 51, 3446-3460.
- [2] Suzue, Y., Shikazono, N. and Kasagi, N., 2007, *Proc. SOFC-X*, 2049-2055.
- [3] 高木紀和, 2008, 東京大学卒業論文.