

Keywords: solid oxide fuel cell, mixed ionic-electronic conductor, steam electrolysis

1. 緒言

近年では脱化石資源を目指して太陽光や風力に代表される自然エネルギーの社会導入が進んでいるが、出力が環境条件に左右されやすく、需要と供給を一致させにくいという問題がある。その解決策として余剰電力をガスに変換して貯蔵し、不足電力が生じた際に発電させるという電力ガス変換 (P2G) が検討されている。P2G デバイスとして燃料電池が研究されている。

燃料電池は化学エネルギーと電気エネルギーを直接的に変換することができる装置であり、電力を用いた還元性ガスの電解合成、及び還元性ガスを使用した発電を行える。電解合成用の燃料電池セルとしてアルカリ電解質形セル、固体高分子形セル、及び固体酸化物形セルが検討、実用化されている。アルカリ電解質形セルは古くから研究され技術的に確立しているものの、電流密度が低い^[1]。固体高分子形セルは電流密度が高く、加圧水素を直接生成することもできるため導入が進められている。その一方で、固体高分子形セルは低温域で作動するため白金等の触媒を用いなければならず、資源量やコストにおいて課題がある。固体酸化物形セルは高温域で作動するため触媒を必要とせず、また高温域においては反応に必要な自由エネルギー変化量が小さくなり電力効率が上がる利点がある^[2]。

プロトン伝導体を用いた固体酸化物形セルによる水蒸気電解 (H-SOEC) は、水素だけでなく、アンモニアや二酸化炭素の還元を伴う炭化水素類の合成が可能であるという点で、酸化物イオン伝導体を用いたセルと共に注目される。H-SOEC の既往研究はセルの支持構造や電極反応の律速条件が研究されている^[2-4]。一方、プロトン伝導体は混合伝導性 (酸素空孔、電子、ホール) を持つためリーク電流が生じ、ファラデー効率が低下する。プロトン伝導体を水素分離膜として使用した際のリーク電流については検討例があるが、分極時すなわち燃料電池として作動させた際のリーク電流の挙動はわかっていない^[5,6]。水蒸気電解においてリーク電流の評価を行うために、実験と合わせた理論的モデルによる評価が必要である。

2. 研究目的と方針

以上を踏まえ、本研究では混合伝導性が H-SOEC の性能に与える影響を評価し、セル性能向上のための適切なセルデザインの指針を得ることを目的とした。具体的には混合伝導性を考慮した H-SOEC モデルを作成し、混合伝導性がセル性能に与える影響を評価した。また、電解条件と輸送物性によるセル性能の変化について定量化した。ボタン型単セルを作製し、数値モデルとの比較を通じて、電極界面の反応特性の検討を行った。

3. モデル計算

電解質では Nernst-Planck 式を支配方程式とし、電気的中性条件と格子酸素条件を制約条件とした。Nernst-Planck 式とは化学種が濃度差と静電ポテンシャルによって駆動されることを示す方程式である。各化学種の移動度は Nernst-Einstein 関係式を用

表 1 電解質内部支配方程式

$$\text{Nernst-Planck 式: } \mathbf{j}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \varphi \quad (1)$$

$$\text{Nernst-Einstein 関係式: } u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (2)$$

$$\text{格子酸素条件: } \mathbf{V}_O^{\bullet} + O_O^{\times} + OH_O^{\bullet} = 3 \quad (3)$$

$$\text{電気的中性条件: } 2\mathbf{V}_O^{\bullet} + OH_O^{\bullet} + \mathbf{h}^{\cdot} - Y_B^{\prime} = 0 \quad (4)$$

いて算出した。拡散係数は既往報告

を基に導出した^[7]。ペロブスカイト構造 ABO_3 において格子酸素は単位格子内に 3 つ存在し、プロトン伝導体では格子酸素のサイトを格子酸素 O_O^\times 、酸素空孔 V_O^\bullet 、及びプロトンと結びついた格子酸素 OH_O の 3 つが占拠するため、その濃度の総和は一定となる。

電解質内の電荷担体濃度を計算するために、電解質表面においては電荷担体とガスの平衡を境界条件とした。

電極電気化学反応の支配方程式として

Butler–Volmer 式を導入した。交換電流密度は実験によって算出した値を用いた。過電圧は濃度過電圧、抵抗過電圧、及び活性化過電圧を考慮した。

電気化学反応は電解質境界から $10\ \mu\text{m}$ の活性層においてのみ進行すると仮定した。

多孔質電極内のガス拡散にはフィックの法則を適用し、拡散係数の導出にあたって分子拡散と Knudsen 拡散を考慮した混合体平均化モデルを用いた^[8]。

セル形状は電解質のみを考慮した 1D モデル、及び円盤型を模して電極反応と多孔質内拡散も考慮した 2D モデルで行った。モデルは有限要素法で離散化し、直接法の MUMPS(MULTifrontal Massively Parallel sparse direct Solver)を用いて計算を行った^[9]。

4. 実験方法

電解質支持型のセルを作製し、二室装置を用いて水蒸気電解実験を行った。電解質は $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ (BCY10)、カソードは多孔 Ni-BCY10、アノードは多孔 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM30)-BCY10、参照極には多孔 Pt をそれぞれ用いた。BCY10 は $Ba(NO_3)_2$ (関東化学製 99.0%)、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (関東化学製 99.99%)、及び $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (純正化学製 99.99%) を用いて共沈法で合成した。沈殿材にはしゅう酸アンモニウム (関東化学製 99.5%) を用いた。LSM30 は $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (和光純薬製 99.9%)、 $Sr(NO_3)_2$ (関東化学製 98.0%)、及び $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬製 98.0%) を用いてゾルゲル法で作製した。ゾル化剤にはクエン酸一水和物 (関東化学製 99.5%) とエチレングリコール (和光

表 2 使用パラメータ(BCY10)

プロトン拡散係数	$6.5 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$
酸素空孔拡散係数	$2.3 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$
ホール拡散係数	$1.3 \times 10^{-8}\ \text{m}^2/\text{s}$
プロトン固溶反応平衡定数	12
ホール生成反応平衡定数	1.4×10^{-3}

表 3 ガス-電解質境界条件

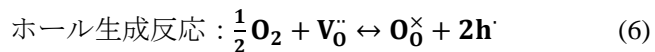
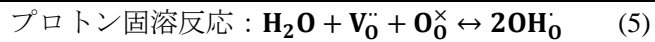


表 4 電気化学反応式

$$\text{Butler–Volmer 式} : i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_{act}}{RT}\right) \right\} \quad (7)$$

$$\text{活性化過電圧} : \eta_{act} = \varphi_s - \varphi_l - E_{eq} \quad (8)$$

表 5 多孔質内拡散係数

$$\text{有効拡散係数} D_i^{eff} = \frac{\varepsilon}{\xi} \left(\frac{1 - \alpha_{i,n} y_i}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right)^{-1} \quad \alpha_{i,n} = 1 - \sqrt{\frac{M_i}{M_{av}}} \quad (9)$$

$$\text{分子拡散係数} : D_{i,m} = \frac{1 - y_i}{\sum_{i \neq j} \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (10)$$

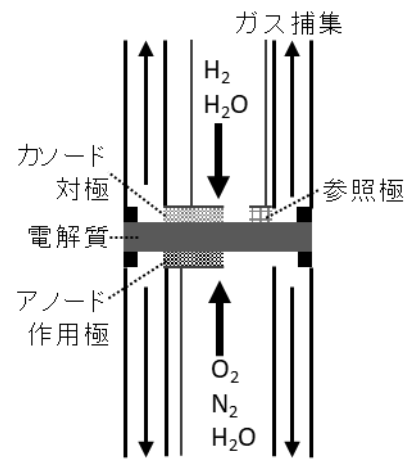


図 1 二室装置図

純薬製 99.0 %) を用いた。BCY10 と LSM30 は X 線回折測定を用いることでキャラクタリゼーションを行った。アノード雰囲気は室温加湿空気、カソード雰囲気は室温加湿 3%H₂ とした。測定温度は 500°C と 600°C とした。電気化学測定は定電位測定、交流インピーダンス測定、及びサイクリックボルタンメトリーを行った。カソード排気の一部を捕集し、TCD-ガスクロマトグラフィーで定量することで、ガス生成量を測定した。

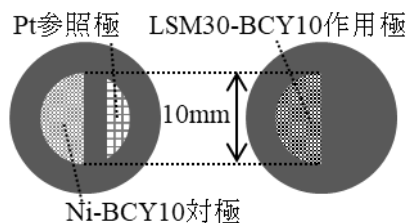


図2 ボタン型単セル概要

5. 実験結果

作製したセルの 500°C と 600°C における電流-電圧特性を図 3 に示す。500°C の開回路電圧(OCV)は 1.01 V、600°C の OCV は 0.96 V であった。500°C に比べて 600°C では大幅に電流が増加した。原因として、温度上昇により電極の活性が上昇したことと、電解質のプロトン伝導性が向上したことが考えられる。また、初めに行った 600°C の測定によってセルが劣化した可能性も考えられる。

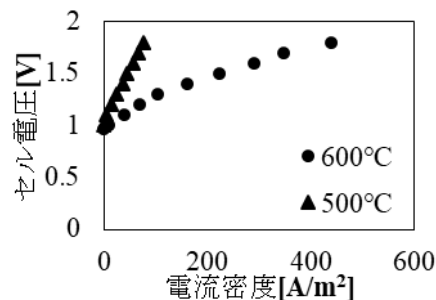


図3 セルの電流-電圧特性

交流インピーダンス測定により電解質抵抗を導出することで、IR 補正を行った。1 kHz における抵抗値の実数成分を電解質抵抗とした。また交流インピーダンス測定は 700°C で実施したため、1.1 V 時の電流値の比を取ることで 600°C の抵抗値を導出し、電解質の伝導度を求めた。IR 補正をした値から、交換電流密度を 4000 A/m² として導出したカソード(水素生成極)活性化過電圧を引き算し、バトラーボルマー式とフィッティングすることでアノード(酸素生成極)交換電流密度の導出を行った^[3]。

表6 導出パラメータ

電解質伝導度	4.5 × 10 ⁻³ S/cm
アノード交換電流密度	20.5 A/m ²

6. モデル計算結果

電解質の境界条件式と支配方程式を用いての計算を行い、500°C の OCV は 1.03 V、600°C の OCV は 0.99V と計算された。実験値と計算値の誤差はガスリークによるものと考えられる。

実験により導出したパラメータを用いてモデル計算を行った。作成モデルの概念図を図 4 に示す。

モデル計算により算出した電流-電圧特性図を図 5 に示す。高電流密度域では誤差が大きくなるが、実験値とおおむね一致する値となった。ただし、カソードの交換電流密度は文献値より引用したので注意

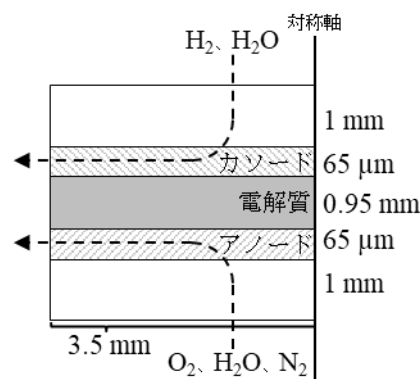


図4 作成モデル概念図

する必要がある。図 6 に各電荷担体のフラックスを電流値として算出した値を示す。分極が 0 の時は濃度勾配によってカソードからアノードへプロトンが移動し、分極をかけることで濃度勾配に逆らってプロトンがアノードからカソードに移動することが示された。

表7 使用パラメータ(BZY20)

プロトン拡散係数	4.1 × 10 ⁻¹¹ m ² /s
酸素空孔拡散係数	1.2 × 10 ⁻¹³ m ² /s
ホール拡散係数	1.7 × 10 ⁻¹² m ² /s
プロトン固溶反応平衡定数	0.47
ホール生成反応平衡定数	19

プロトン輸送には濃度勾配よりも電場による影響の方が大きいことが示された。図7にモデルと実験の水素生成量を示す。実験値は上に凸な曲線を描いており、リーク電流の増加が水素生成量に影響を及ぼしていることが示唆される。

輸送物性の違いを検討するため、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20)を使用したモデルを作成し、BCY10 とファラデー効率の比較を行った結果を図8に示す。BZY20の物性値は文献より計算した^[5]。BCY10では実験値とモデル値は低電流密度領域で一致しなかった。原因として材料の結晶性が異なり、パラメータ値が異なる可能性がある。引用したBZY20の物性値では比較的高いホール濃度が高く拡散係数が低いので、電場による影響を受けにくく、BCY10に比べて濃度拡散が影響する割合が高い。そのため分極をかけてもホール電流が大きくなり、小さな過電圧でもファラデー効率が高くなった。一方、プロトン拡散係数も低いので電流量はBCY10よりも少ない。

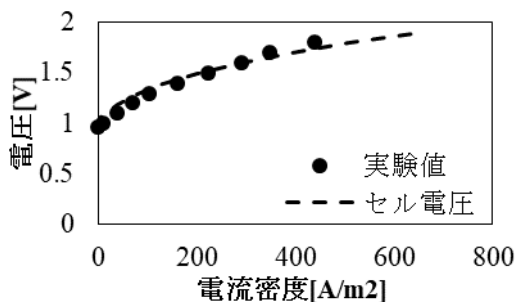


図5 600°Cにおける電流-電圧特性

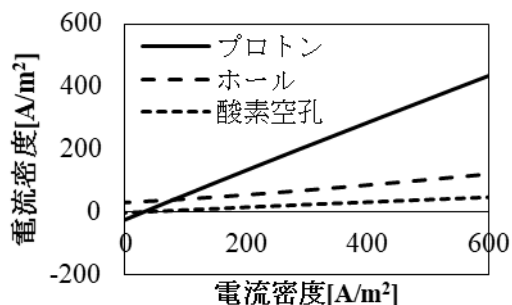


図6 600°Cにおける電荷担体電流量

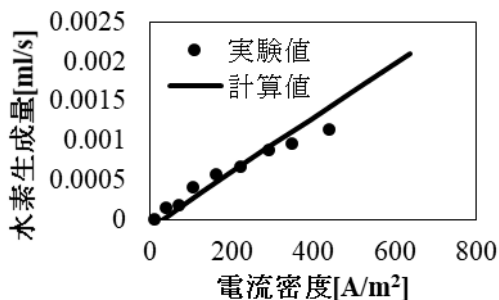


図7 600°Cにおける水素生成量

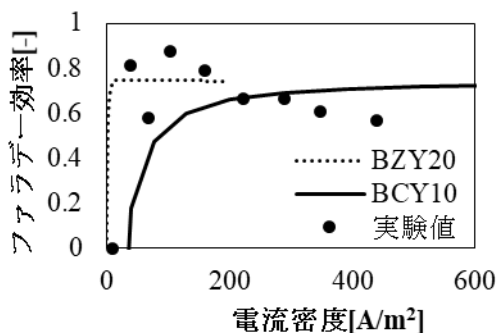


図8 600°Cにおけるファラデー効率

7. 結言

本研究ではプロトン伝導体の混合伝導性に注目したモデル計算と実験を行った。電解質内には Nernst-Plank 式を支配方程式として導入し、電荷担体-ガス平衡を設定することで濃度の導出を行った。実験結果によりパラメータ値を算出し、モデル計算に組み込むことで、モデルの妥当性が検証された。モデル計算によりプロトン輸送は電場による移動の影響が大きいとわかった。分極を加えることでイオン輸送とホール輸送が上昇し、その比は最終的に一定の値に収束する傾向が示された。今後の材料開発にあたっては、平衡定数で求められる濃度と、移動度に寄与する拡散係数を結晶性を踏まえて詳細に検討する必要がある。

8. 参考文献

- [1]M. M. Rashid *et al.*, *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, no. 3, pp. 2249–8958, 2015. [2]P. A. Stuart *et al.*, *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 21–26, pp. 1120–1124, 2008. [3] M. Ni *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4040–4047, 2008. [4]F. He *et al.*, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3359–3364, 2010. [5]E. Vollestad *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 1, pp. F114–F124, 2013. [6]R. J. Kee *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 3, pp. F290–F300, 2013. [7]M. Oishi *et al.*, *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 39, pp. 2240–2247, 2008. [8]G. F. Naterer *et al.*, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 15–16, pp. 2673–2683, 2006. [9]P. R. Amestoy *et al.*, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 184, no. 2–4, pp. 501–520, 2000.