

## 固体酸化物形燃料電池の発電性能評価とセルデザイン依存性

47-136687 宮崎 顕也 (指導教員: 大友順一郎 准教授)

Keywords: Solid oxide fuel cell, segment-in-series tubular type stack, finite element method

### 1. 諸言

現在エネルギー分野においてはそれぞれのシステムの持つ課題を解決すべく、加速的に研究開発が進んでいる。その中で製品の開発・製造に必要な工学現象を予測する数値シミュレーションは、今後の研究開発の動向を示す上で重要な役割を果たす。固体酸化物形燃料電池(SOFC)の分野においても、電極や電解質の各物理現象、新材料及び微構造に着目した性能評価が広く検討されている。一方で、セル内の電流や熱の分布はセルスタックのデザインに大きく依存しており、材料物性に着目するだけでなく、セルデザインに関する影響を考慮した性能評価が求められている<sup>[1]</sup>。また、発電性能の劣化もセルデザインに依存する可能性がある。現在中規模発電においては比較的複雑なセルスタック構造を有する円筒横縞形 SOFC の開発<sup>[2]</sup>が進められており、円筒横縞形のデザインが持つ特性の影響評価が求められている。

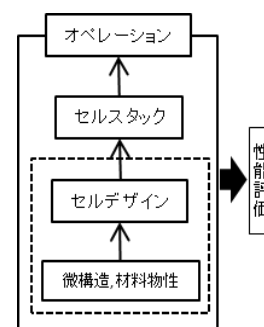


図 1. 数値計算で考慮する影響因子の範囲(点線)

### 2. 目的と方針

本研究では、円筒横縞形 SOFC セルスタックの材料とデザインに着目し、発電性能に与える影響について数値計算による評価を行う。すなわち、物質拡散や伝熱、電気化学反応を考慮した円筒横縞形 SOFC セルモデルを新たに作成し、発電性能の技術的評価を行った。作成したモデルは実機の報告値と比較することで妥当性についての検証をした。また酸素ポテンシャル分布に着目した性能評価を行うことで、円筒横縞形 SOFC のセルデザインが抱える潜在的課題を明らかにし、性能劣化に対する検討を行った。

### 3. 計算方法

数値計算方法は、直接法の Multi-frontal Massively Parallel sparse direct Solver(MUMPS)<sup>[3]</sup>を用いて有限要素法による解析を行った。円筒横縞形 SOFC は中心を通る軸対象のため、二次元のジオメトリを設定して有限要素法による解析を行った。SOFC の各材料においては、基体管(燃料極支持)にカルシア安定化ジルコニア(CSZ)、燃料極にニッケル(Ni)とイットリア安定化ジルコニア( $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ )のサーメット(Ni/YSZ)、空気極にランタンストロンチウムマンガンナイト( $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ )と YSZ のサーメット(LSM/YSZ)、電解質に YSZ、インターコネクにランタンストロンチウムチタネート( $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$ )を用いた。定常状態において、考慮する支配方程式を表 2 に示す。円筒横縞形セルの概念図および計算対象の略図をそれぞれ図 2, 図 3 に示す。円筒横縞形セルの寸法および電気化学パラメータを表 2, 表 3 に示す。セルの長さは 1m のセルスタックに 85 個の単セルが接続されていると仮定したときの長さである。交換電流密度はアレニウス式を満足すると仮定し、900°Cにおける燃料極(Anode)および空気極(Cathode)の交換電流密度の値は、実験による報告値<sup>[5,6]</sup>を最小二乗法でフィッティングすることにより求めた。

表 1. 考慮する支配方程式と諸条件

	支配方程式(定常状態)	境界条件を含む諸条件
化学種保存	$\nabla \cdot \vec{j}_i = i_{\text{react}} \quad (1)$	$p_{\text{H}_2} : p_{\text{H}_2\text{O}} = 48:36, \quad p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{atm},$
Dusty Gas モデル <sup>[4]</sup>	$\frac{N_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_j - y_i N_j}{D_{ij}} = -\frac{1}{RT} \nabla p_i \quad (2)$	$D_{\text{H}_2,k} = 11.74 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{H}_2\text{O},k} = 3.91 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{O}_2,k} = 2.94 \text{ cm}^2/\text{s}$ $D_{\text{N}_2,k} = 3.14 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = 8.83 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{O}_2-\text{N}_2} = 2.04 \text{ cm}^2/\text{s}$
オームの法則, 電荷保存	$\mathbf{i} = -\sigma \nabla, \quad \nabla \cdot \mathbf{i} = i_{\text{react}} \quad (3)$	OCV=0.923V
バトラーボルマー式	$i_{\text{react}} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{F\eta_{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\eta_{\text{act}}}{RT}\right) \right\} \quad (4)$	$i_0(\text{Anode}) = 4387 \text{ A/m}^2, \quad i_0(\text{Cathode}) = 1924 \text{ A/m}^2$
熱収支	$\nabla \cdot (k\nabla T) + Q_h = 0 \quad (5)$	$Q_h = i \cdot \left( \frac{T\Delta S_r}{n_e F} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} \right) + \sum \frac{j^2}{\sigma} \quad (6), \quad \text{セル両端: } T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

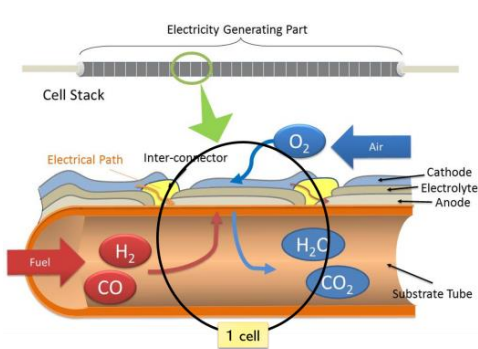


図 2. 円筒横縞形セルの概念図

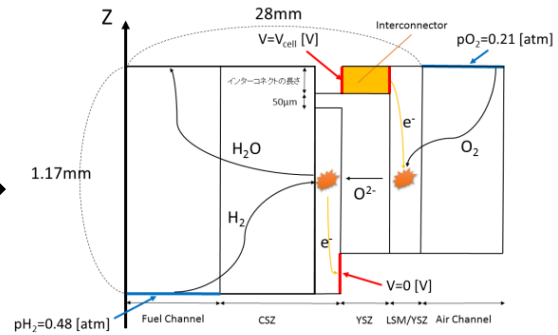


図 3. 計算対象のジオメトリ

表 2. 円筒横縞形セルの寸法

条件	値
セルの長さ [cm]	1.1
外径 [mm]	28
CSZ の厚さ [mm]	2
Ni/YSZ の厚さ [µm]	30
YSZ の厚さ [µm]	50
LSM/YSZ の厚さ [µm]	50
インターコネクットの長さ [µm]	50

表 3. 電気化学パラメーター

パラメーター	式
燃料極の電気導電率 <sup>[7,8]</sup> ( $k_{\text{seff}_a}$ ) [S/m]	$9.5 \times 10^7 \exp(-1150/T)$
空気極の電気導電率 <sup>[7,8]</sup> ( $k_{\text{seff}_c}$ ) [S/m]	$4.2 \times 10^7 \exp(-1200/T)$
電解質導電率 <sup>[7,8]</sup> ( $k_d$ ) [S/m]	$3.34 \times 10^4 \exp(-10300/T)$
電極内の有効電解質導電率 <sup>[9]</sup> ( $k_{\text{leff}}$ ) [S/m]	$k_l \times 0.5^{1.883}$
インターコネクットの導電率 <sup>[10]</sup> ( $k_{\text{s_int}}$ ) [S/m]	$1.6 \times 10^4 \text{ S/m}$
燃料極交換電流密度 <sup>[5]</sup> ( $i_0_a$ ) [A/m <sup>2</sup> ]	$6.58 \times 10^3 \text{ A/m}^2$
空気極交換電流密度 <sup>[6]</sup> ( $i_0_c$ ) [A/m <sup>2</sup> ]	$1.6 \times 10^4 \text{ A/m}^2$

○円筒横縞形セルモデルの発電性能評価

本モデルでの計算の結果, 0.8 V において 0.20 A/cm<sup>2</sup> の電流密度が得られた。このときのセルスタックあたりの出力は 129 W である。図 4 に IV 曲線を示した。また, 図 5 には本モデルの計算による過電圧の内訳を示した。濃度過電圧の値は他の過電圧と比較して極めて小さいので記載していない。空気極の活性化過電圧の値に実験の報告値<sup>[14]</sup>と大きな差があった。その理由は, 参考にした実験室レベルでの報告に比べて, 実機の報告は電極構造が最適化されているためであると考えられる。したがって, 報告値に合致するように交換電流密度( $i_0$ )を現実的な範囲内で修正を加えた。計算の結果, 過電圧の中でも抵抗過電圧の割合が一番大きいことが分かった。

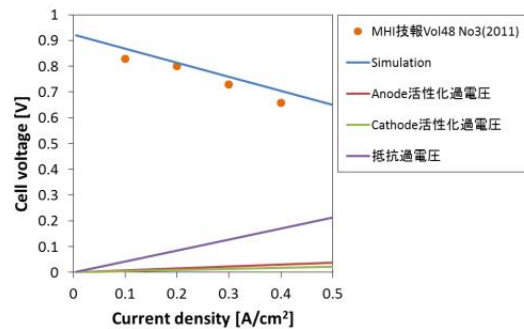


図 4. IV 曲線(●は報告値<sup>[14]</sup>, 実線は計算結果)

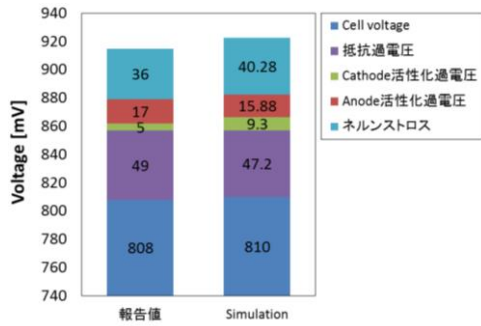


図5. 0.81 Vにおける過電圧分離

表 4. 物性値に関する感度解析

名前	材料	値
電解質	YSZ	5.14 S/m
	LSGM	15.4 S/m
燃料極交換電流密度	Ni/YSZ	$6.58 \times 10^3 A/m^2$
	Ni/YSZ(構造最適化)	$5.13 \times 10^4 A/m^2$
空気極交換電流密度	LSM	$2.25 \times 10^4 A/m^2$
	LNO	$3.49 \times 10^6 A/m^2$

○円筒横縞形セルモデルの材料物性値に基づく感度解析

本セルモデルに関して、物性値の向上による性能の感度解析を行った。ここで、電解質はより高いイオン導電率を持つ報告がある  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM)<sup>[11]</sup>を仮定した。燃料極の交換電流密度は電極構造の最適化を仮定した。一般に交換電流密度の値は三相界面量に比例すると知られている<sup>[4]</sup>。報告値での三相界面量<sup>[5]</sup>が  $1.5 \mu\text{m}/\mu\text{m}^3$  であるのに対し、多孔質電極内の空孔率が 0.3 の条件下において、空孔制御により  $17.5 \mu\text{m}/\mu\text{m}^3$  まで増大させる<sup>[12]</sup>ことができると仮定したとき、約 12 倍まで増大が可能である。また空気極の交換電流密度は、電極内の酸素イオン濃度を一定と仮定したとき交換電流密度は表面交換反応速度に比例するという関係を用いて概算した<sup>[13]</sup>。

計算の結果、図 7 に示す通り、電解質および燃料極に対する感度が大きいことが分かった。本寸法での材料物性による理論的発電性能向上は  $0.26 \text{ A/cm}^2$  であり、現時点から約 1.3 倍まで性能向上する可能性があると言える。

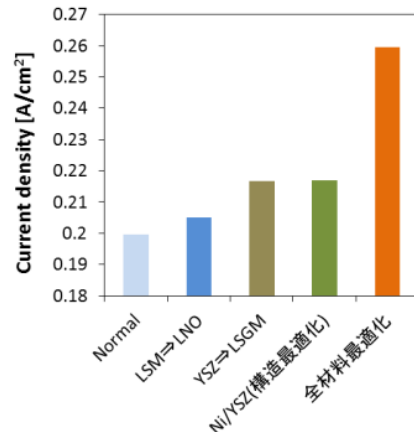


図6. 材料についての感度解析

○円筒横縞形セルモデルのセルデザインに基づく感度解析

デザインに対する性能の感度解析を行った。セルの厚みに対する感度解析の結果を図 8 に示す。この結果より、電解質膜の厚みは小さくなるほど性能向上が見られる。これは過電圧の中でも抵抗過電圧の割合が大きく厚みが減少することによって酸素イオンの拡散長が減少するためであると考えられる。一方、燃料極と空気極の膜厚に対しては電解質膜厚とは逆の挙動を示す。これは電荷移動反応に影響する有効膜厚の問題であると考えられる。すなわち、酸素イオンの拡散が早いために電極表面まで拡散することができる。しかし、電極厚みを大きくしていくと電極表面までの拡散長が大きくなるため、電極反応が進行しづらくなる。この傾向は、図 8 において厚みを  $100 \mu\text{m}$  まで大きくするにあたって得られる電流密度の変化量が小さくなっていることから確認できる。

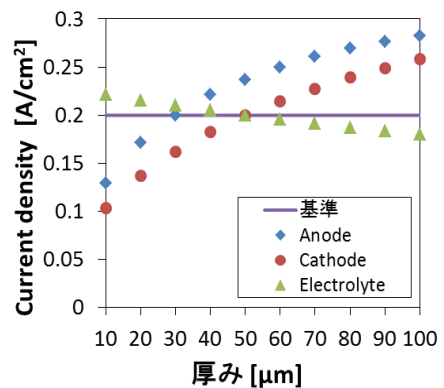


図7. セルの厚みの感度解析

## 5. セルスタックを想定した 2 セルモデルでの検討

### ○2 セルモデルでの酸素ポテンシャル分布による評価

酸素の電気化学ポテンシャル勾配 $\nabla\eta_{O_2}$ は、電解質電位勾配を $\nabla\phi$ とすると次式で表される。

$$\delta\eta_{O_2} = -2F\nabla\phi \quad (7)$$

ここで酸素の電気化学ポテンシャルが一番小さい位置でのポテンシャルの値を基準としている。

円筒横縞形 SOFC セルのスタックを想定した場合について考えるため、インターコネクトによる電流接続を考慮した 2 セルモデルでの計算を行った。カソード側表面における電解質界面およびインターコネクト界面での酸素の電気化学ポテンシャル分布を図 8 に示す。この結果より、インターコネクト近傍での酸素の電気化学ポテンシャルの急勾配が観測された。酸素の電気化学ポテンシャルが急勾配の条件下では、酸化物材料の陽イオンの拡散流速が比例して大きくなり、材料の組成が変化することで発電性能劣化に繋がることが一般的に知られている。したがって、インターコネクト近傍における酸素の電気化学ポテンシャルの勾配を緩和させるための対策が必要であることが明らかになった。

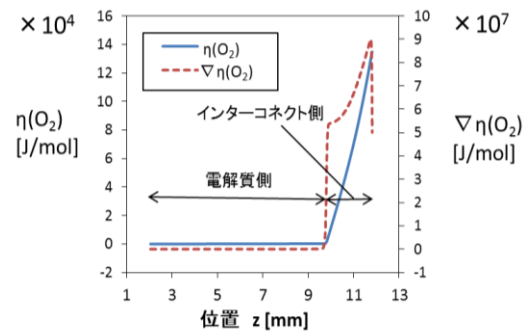


図8. 空気極の長さ方向の酸素ポテンシャル分布

## 6. 結言

本研究では円筒横縞形 SOFC のセルモデルを新たに作成し、有限要素法により性能評価を行った。発電実験との比較から、本モデルの動作を確認した。円筒横縞形 1 セルモデルの IV 特性と過電圧分離の結果から、抵抗過電圧の割合が大きいことが分かった。これは報告にもあり、実験の再現ができたと言える。感度解析による検討の結果、本モデルにおける材料物性値を大きくした場合での発電性能向上の可能性についても検討をした。また、初 d ン性能のセルデザイン依存性も検証した。さらに円筒横縞形 SOFC のセルスタックが抱える問題として、インターコネクタ近傍での酸素の電気化学ポテンシャルの急勾配減少が明らかになった。これは材料の劣化に大きく影響を及ぼす。したがって、発電性能の劣化抑制には酸素の電気化学ポテンシャル緩勾配化のための検討が必要である。セルスタックのデザインによって酸素の電気化学ポテンシャル分布が変化することから、SOFC の分野においてはデザインの持つ特性を考慮した技術評価が重要であることが示された。また本研究では電極反応、熱移動、物質拡散を考慮した汎用性の高いモデルを作成した。さらに局所反応や構造力学に関する式を連成させることでより詳細な減少に着目した技術評価が可能である。

## 参考文献

- [1] J. Otomo et al., *Int. J. Fuel Cell. Sci. and Tech.*, **10** (2013) [2] Y. Kobayashi et al., *MHI Tech. Rev.*, **48** (3) (2011) [3] P. R. Amestroy et al., *Comput. Methodes in Appl. Mech. Eng.*, **184** (2000) [4] N. Shikazono et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **157** (2010) [5] K. Miyawaki et al., *J. Power Source*, **267**(2014) [6] M.P Carpanese et al., *Impedance Contribution Online*, **2**(2004) [7] K. Tseronis et al., *Int. J. Hydrogen energy*, **37**(2012) [8] Fatih KAYA et al., *J. Appl. Mech. Eng.*, **3**(2014) [9] Yihui Pan et al., *J. The Electrochem. Soci.*, **164**(2014) [10] E. Kazakevicius et al., *Fuel Cells*, 2014 [11] N. Chaubey et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013 [12] X. Liu et al., *J. Power Sources*, **196**(2011) [13] D. S. Falcao et al., *EHEC*, 2014 [14] M.Yoshikawa et al., *The SOFC Society of Japan*, 2014 [15] O. Teller et al., *Solid State Ionics*, **101-103**(1997) [16] M. Martin, *Pure Appl. Chem.*, **75**(2003)