

SOFC 多孔質電極の電気化学現象の数値シミュレーション

○ 東北大学工学部 学生員 青柳 広樹
 東北大学大学院 正 員 車谷 麻緒
 東北大学大学院 正 員 寺田 賢二郎
 東北大学大学院 正 員 京谷 孝史

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は 1000 という高温運転のため発電反応が容易に進むことや高温の排熱を利用できることから高い発電効率が期待できる発電システムである。一方、高温で動作するため、起動・停止に長時間を要することや電池自体の劣化の問題点もある。

SOFC の劣化には Cr 被毒や Ni の焼結のような化学的劣化と、ひび割れや剥離のような機械的劣化があり、機械的劣化の要因としては熱膨張と共に還元膨張が挙げられる。還元膨張とは電池中の酸素ポテンシャルの変化により材料中の酸素定比性が崩れ、クーロン力による反発で格子が膨張することであり、これによって電池が変形し内部応力が発生する。電池の機械的劣化を予測するためには、このような電池内の現象を把握することが必要である。

そこで本研究では、SOFC の劣化予測のための予備的検討として、還元膨張に影響を及ぼす電池内部の酸素ポテンシャル分布を求めるための数値シミュレーションを行う。具体的には、電子および酸素イオンに関する導電方程式を有限要素法により解き、局所平衡条件式を用いて酸素ポテンシャルを求める。

2. 電気化学現象のモデル化

SOFC の単セルは高温で高い酸素イオン導電性を示す固体電解質と、多孔質電極のアノード・カソードからなる三層構造 (PEN 構造) になっている。電池内での電子・酸素イオンの移動は図-1 のようになっており、電極および電解質における電子・酸素イオン導電の支配方程式は以下のようなになる。

$$\frac{c^i(\mu_O)}{-2F} \dot{\eta}_{O^{2-}} = -\nabla \cdot (i_{O^{2-}}) + j_{O^{2-}} \quad (1)$$

$$\frac{c^i(\mu_O)}{-2F} 2\dot{\eta}_{e^-} = -\nabla \cdot (i_{e^-}) + j_{e^-} \quad (2)$$

ここで、 $\eta_{O^{2-}}$ は酸素イオンポテンシャル、 η_{e^-} は電子ポテンシャルであり、酸素ポテンシャル μ_O との間に次の局所平衡条件式が成り立つ。

$$\mu_O + 2\eta_{e^-} = \eta_{O^{2-}} \quad (3)$$

また、電流密度・電気化学ポテンシャルの勾配の関係は次式のようなになる。

$$i_{O^{2-}} = - \left(\frac{\sigma_{O^{2-}}^i}{-2F} \right) \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (4)$$

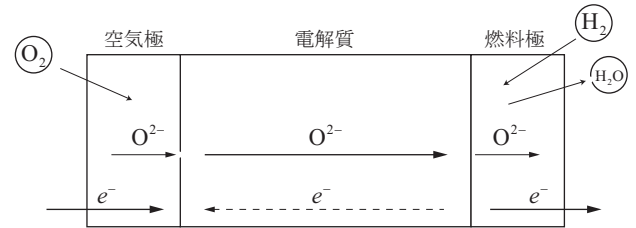


図-1 酸素イオンと電子の移動

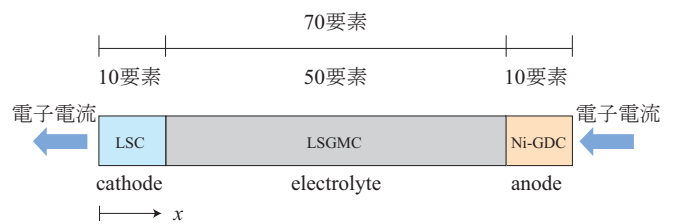


図-2 1次元モデル

$$i_{e^-} = - \left(\frac{\sigma_{e^-}^i}{-2F} \right) \nabla (2\eta_{e^-}) \quad (5)$$

ここで、 c^i は化学容量、 σ^i は導電率であり、電池内部の酸素ポテンシャルに依存して変化する。

また、電極における反応は本来、多孔質電極の気相と固相の境界で行われるが、ここでは電極内での湧き出し/吸い込みと仮定している。反応電流は以下の Butler-Volmer 方程式により与えている¹⁾²⁾。

$$j_{\text{reac}}^a = i_0^a L_{\text{TPB}} \left\{ \exp \left(\frac{2F}{RT} \Delta E \right) - \exp \left(\frac{F}{RT} \Delta E \right) \right\} \quad (6)$$

$$j_{\text{reac}}^c = i_0^c A_{\text{DPB}} \left\{ \exp \left(\frac{1.2F}{RT} \Delta E \right) - \exp \left(\frac{F}{RT} \Delta E \right) \right\} \quad (7)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2F} (\mu_O^s - \mu_O^g) \quad (8)$$

ここで、 i_0^a と i_0^c はそれぞれアノードとカソードの交換電流密度であり、 ΔE は分極である。また、 L_{TPB} 、 A_{DPB} は単位体積あたりの三相界面、二相界面である。

3. 1次元数値シミュレーション

3.1 計算手法と解析条件

有限要素法を用いて支配方程式を離散化し、図-2 のような電極・電解質の1次元モデルに対する数値解析を行う。境界条件は両電極端に電子電流密度、酸素イオン電流密度を初期状態では 0.0 A/cm^2 と与え、電子電流は 10^4 秒間に

キーワード：固体酸化物形燃料電池

〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06, TEL 022-795-7425, FAX 022-795-7423

表-1 解析条件

要素数	解析時間	時間ステップ	温度
70	20000s	500000	1073K

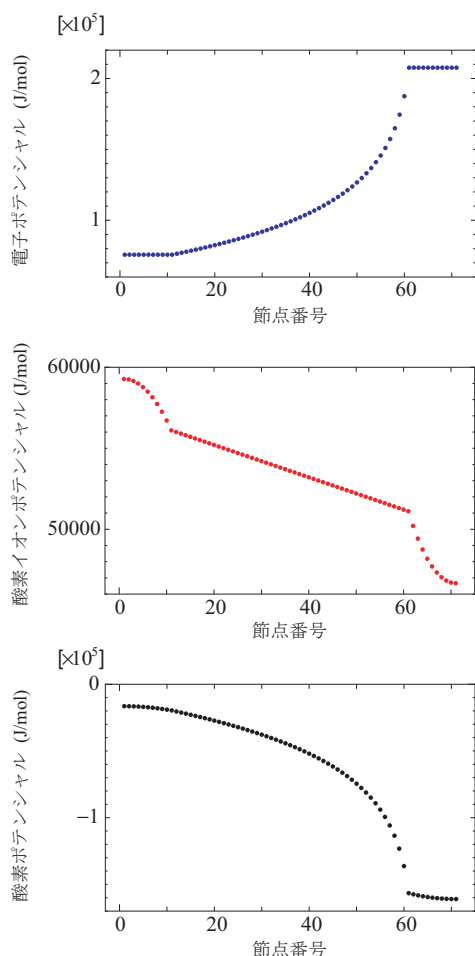


図-3 ポテンシャル分布

$0.2\text{A}/\text{cm}^2$ まで時間変化させている．また，カソード内の気相の酸素分圧を 0.21atm とし，アノードでは境界の電流密度と同時に 0.21atm から 10^{-20}atm まで変化させる．

その他の解析条件は表1に示す．また，アノードの三相界面（TPB）とカソードの二相界面（DPB）の単位体積量をそれぞれ50%に変化させて同様に解析し比較する．

3.2 結果と考察

図-3は定常状態における各ポテンシャル分布である．電子ポテンシャルは電解質のアノード側で急激に増加している．また，酸素イオンポテンシャルが急激にカソードで増加し，アノードで減少しており，三相界面と二相界面での反応による影響が表れている．酸素ポテンシャルはアノード側で急激に減少しており，還元膨張によるひずみがアノード側で大きく表れると考えられる．電池内の電流密度は図-4のように電解質内では電子電流がほぼ0で酸素イオンが主に流れていることがわかる．

次に，電極内の二相界面と三相界面をそれぞれ減少させた場合の酸素ポテンシャル分布を図-5(a)に示す．三相界

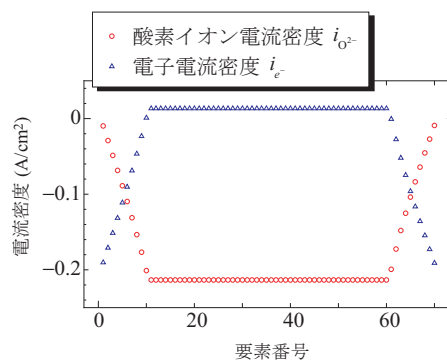
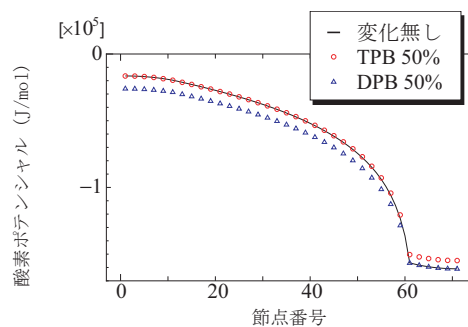
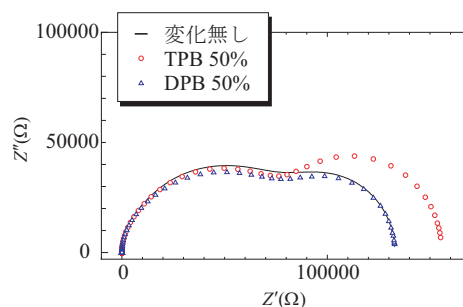


図-4 電流密度分布



(a) 酸素ポテンシャル分布



(b) 交流インピーダンス

図-5 二相界面・三相界面変化

面を減少させた場合はアノードで酸素ポテンシャルが増加しており，二相界面を減少させた場合はカソードと電解質で酸素ポテンシャルが減少する結果となっている．また，それぞれの交流インピーダンスを図-5(b)に示す．酸素ポテンシャル分布の変化によって導電率，化学容量が変化したことが考えられる．

4. おわりに

本研究では，有限要素法を用いてPEN構造の1次元モデルにおける電子と酸素イオンの導電方程式の数値解析を行い，SOFCの機械的劣化の影響要因の一つとされる電池内部の酸素ポテンシャル分布を求めることができた．

参考文献

- 1) 鈴江祥典，鹿園直毅，笠木伸英：確率的再構築・格子ボルツマン法を用いた固体酸化物形燃料電池燃料極のモデリング．日本機械学会論文集．Vol.73B, No.736, pp.2557-2564, 2007.
- 2) 松崎勝久，鹿園直毅，笠木伸英：LSCF 空気極過電圧の三次元数値解析．第18回SOFC研究発表会，pp.142-143, 2009