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 東北大学大学院 東北大学大学院 東北大学大学院	学生正正正	員員員員	青柳 車谷 寺田 京谷	広樹 麻緒 賢二郎 孝史
at 47 FF			에너지 나다.	(H_2)

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になる.

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

$$\frac{\dot{c}^{i}(\mu_{\rm O})}{-2F}2\dot{\eta}_{e^{-}} = -\nabla \cdot (i_{e^{-}}) + j_{e^{-}}$$
(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.

$$\mu_{\rm O} + 2\eta_{\rm e^-} = \eta_{\rm O^{2-}} \tag{3}$$

また,電流密度・電気化学ポテンシャルの勾配の関係は次 式のようになる.

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





図-2 1次元モデル

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

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⁾.

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

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

$$\Delta E = \frac{1}{2F} \left(\mu_{\rm O}^s - \mu_{\rm O}^g \right) \tag{8}$$

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0.0A/cm²と与え,電子電流は10⁴秒間に

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

キーワード:固体酸化物形燃料電池



0.2A/cm² 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 10⁻²⁰atm 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-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)にを示す.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

- 会江祥典,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