

SOFC 電極性能と反応領域に対する 電子・イオン・ガス拡散に関する特性長さの影響

紺野 昭生[†] 岩井 裕[†] 齋藤 元浩[†] 吉田 英生[†]

Effect of Characteristic Lengths of Electron, Ion and Gas Diffusion on Electrode Performance and Electrochemical Reaction Area

Akio KONNO[†], Hiroshi IWAI[†], Motohiro SAITO[†] and Hideo YOSHIDA[†]

Abstract

A precise evaluation of the active reaction area in the electrodes is important to design an effective solid oxide fuel cell (SOFC). A scale analysis and 1-D numerical simulations are conducted to obtain a better understanding of the electrochemical reaction area in SOFC anode. In the scale analysis, the characteristic lengths of the electron, oxide ion and gas diffusions are evaluated from their conservation equations. Relative comparisons of the characteristic lengths show that the transport phenomena in the SOFC anode are primarily governed by the oxide ion conduction under standard operating conditions. The gas diffusion may affect the extent and the location of the active reaction area at high temperature and/or low reaction gas concentration conditions. 1-D numerical simulations for an anode provided detailed information such as the electron/ion potential distributions, the gas concentration distribution and local reaction rate. It is found that the electrochemical reaction actively occurs at the vicinity of the anode-electrolyte interface. The reaction thickness increases as the characteristic length of the ion conduction is increased resulting in a better power generation performance. The reaction thickness is also increased when the gas diffusion length is short. The cell performance is, however, lowered in this case because the low gas diffusivity yields the increase of the ohmic loss of ion conduction as well as the concentration overpotential.

Key Words: SOFC, Porous electrode, Characteristic length, Reaction area, Reaction thickness

記号		Kn	:	Knudsen 数	
C	: モル濃度	[mol/m ³]		l	: 特性長さ [m]
D	: 拡散係数	[m ² /s]		l_{reac}	: 反応厚さ [m]
d_h	: 空隙の水力直径	[m]		l_{th}	: 電極厚さ [m]
d_p	: 空隙の平均直径	[m]		L_{tpb}	: 三相界面長さ [m]
E	: 電極電位	[V]		l_{tpb}	: 三相界面密度 [m/m ³]
F	: Faraday 定数	[C/mol]		M	: 分子量 [kg/mol]
I	: 電流	[A]		N	: モル流束 [mol/(m ² ·s)]
i	: 電流密度	[A/m ³]		n	: 電荷移動数
I_0	: 交換電流	[A]		P	: 圧力 [Pa]
i_0	: 交換電流密度	[A/m ³]		p	: 浸透確率
$i_{0,\text{tpb}}$: 三相界面交換電流密度	[A/m]		R_{ct}	: 電荷移動抵抗 [Ω]
i_{tpb}	: 電荷移動量	[A/m ³]		R_0	: 一般気体定数 [J/(mol·K)]
K	: 透過係数	[m ²]		S	: 表面積 [m ²]
k_K	: Kozeny 定数			T	: 温度 [K]

受付日: 2009年7月8日, 担当エディター: 花村 克悟

[†] 京都大学 工学研究科 航空宇宙工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

v	: 体積分率	
V_s	: 固相体積	[m ³]
X	: モル分率	
β	: 輸送係数	
ε	: 空隙率	
η	: 過電圧	[V]
μ	: 粘性係数	[Pa·s]
σ	: 伝導率	[S/m]
τ	: 屈曲度	
Φ, ϕ	: 電位	[V]
添字		
<i>act</i>	: 活性化	
<i>ave</i>	: 平均	
<i>bulk</i>	: バルク流体	
<i>con</i>	: 濃度	
<i>eff</i>	: 有効	
<i>el</i>	: 電子	
<i>eq</i>	: 平衡状態	
<i>gas</i>	: ガス拡散	
H ₂	: 水素	
H ₂ O	: 水蒸気	
<i>io</i>	: 酸化物イオン	
<i>K</i>	: Knudsen 拡散	
<i>m</i>	: 混合気体	
O ₂	: 酸素	
<i>t</i>	: 全体の	
<i>tpb</i>	: 三相界面当たり	
0	: 標準状態	

1 緒言

固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は、反応物のもつ化学エネルギーを直接に電気エネルギーに変換する高効率な発電装置として注目されている。材料開発やセル形状最適化など従来から進められてきた基礎的検討が継続的に行われている一方で、最近では耐久性や経済性など実用化を意識した研究も展開されている。その中において、セルの発電密度を向上させることはシステムの小型・軽量化、材料の削減による低コスト化、熱容量の低減による負荷変動時のシステム追従性の向上など多くの利点につながるため重要である。セルの発電密度向上を達成するためには種々のアプローチが可能である。例えば電解質に注目する場合には、高いイオン伝導率をもつ電解質材料の開発[1] や薄膜化が実践されている。電極においても材料の改良[2]、多層電極の導入、造孔材を用いたガス拡散性の改善[3, 4]などがあげられる。

このうち電極の多層化に関しては、電気化学反応

が進行する場である三相界面の電極単位体積当たりの密度を局所的に増加させることがしばしば行なわれる。三相界面とは、電子伝導相、酸化物イオン伝導相、ガス相が出会う場所のことである。これは電極の至るところに存在するものの、反応に寄与するのは電極-電解質界面近傍の三相界面であるとの考えに基づき[5, 6]、電極を焼成する前の一次粒子の径を小さくするなどして電極構造を微細化した層を電解質近傍に導入することで、発電密度の向上を達成するものである。このような工夫を行う場合には、反応に寄与する三相界面が存在する領域を把握することが重要となる。これまでもいくつかの実験によって反応領域を調べる試みが行われている[5-9]。例えば、Sakamoto ら[6]は特定の電極材料について異なる電極厚さを持つ複数のセルの電気化学的測定結果から、分極抵抗の変化しなくなる電極厚さを有効電極面積として議論している。反応領域は電極の構成材料や電極微構造に依存するため、能動的に電極構造の設計を行うためには、反応領域についてより一般的な議論が必要となる。一方で数値計算による電極内の電位や物質輸送の詳細なモデル化も行われており、これにより電極内の反応領域を予測することも可能となってきた[10-12]。

そこで本研究では、電極微構造の違いに相当する電極内の電荷やガスの拡散性の違いが電極特性に与える影響について、スケール解析と数値計算によって検討する。まず電極反応に関与する電子、酸化物イオン、反応物の輸送方程式を基礎としたスケール解析を行い、電子伝導・イオン伝導・ガス拡散の特性長ささと反応領域の関係について考察する。さらに電極内の輸送現象について数値計算を行い、数値計算により予測される反応領域と特性長さの関係について考察する。

2 特性長さによるスケール解析

2.1 特性長さ

電極反応は電子、イオン、ガスの輸送と三相界面で起こる電気化学反応によって成り立っている。そこでこれら保存方程式を基礎とした特性長さについて議論する。電子とイオンそれぞれの電流について微少区間の発散を考え、各電流についてオームの法則を用いることで、各相の電位についての次のような保存方程式を得る。

$$\sigma_{el}^{eff} \frac{\partial^2 \phi_{el}}{\partial x^2} = -i_{tpb} \quad (1)$$

$$\sigma_{io}^{eff} \frac{\partial^2 \phi_{io}}{\partial x^2} = i_{tpb} \quad (2)$$

ここで i_{tpb} は電極内局所での電子伝導相とイオン伝導相の間の電荷移動量に相当する。物質輸送については物質流束を決定する種々のモデルが存在するが、スケール解析においては最も単純なモデルとして、Bosanquet 近似による有効拡散係数を用いた Fick モデル[13]を採用する。Fick モデルを基にした保存方程式は以下ようになる。

$$D_i^{eff} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{i_{tpb}}{nF} \quad \text{or} \quad \frac{D_i^{eff}}{R_0 T} \frac{\partial^2 P_i}{\partial x^2} = \frac{i_{tpb}}{nF} \quad (3)$$

$$D_i^{eff} = \left(\frac{1}{D_{i,m}^{eff}} + \frac{1}{D_{i,K}^{eff}} \right)^{-1} \quad (4)$$

$$D_{i,m}^{eff} = \frac{1}{1 - X_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n D_{ij}^{eff} X_j \quad (5)$$

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} D_{ij} \quad \text{and} \quad D_{i,K}^{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} D_{i,K} \quad (6)$$

$$D_{i,K} = \frac{d_p}{2} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_0 T}{\pi M_i}} \quad (7)$$

$$d_p \approx d_h = \frac{4V_s}{S} \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \quad (8)$$

ここで空隙の平均直径 d_p は空隙の水力直径 d_h として式(8)より求める[12]。それぞれの特性長さのオーダーは各輸送方程式(1)-(3)から以下のように表される。

$$l_{el} \sim \sqrt{\frac{\sigma_{el}^{eff} \phi_{el}}{i_{tpb}}} \quad (9)$$

$$l_{io} \sim \sqrt{\frac{\sigma_{io}^{eff} \phi_{io}}{i_{tpb}}} \quad (10)$$

$$l_{gas} \sim \sqrt{\frac{nF D_i^{eff} C_i}{i_{tpb}}} = \sqrt{\frac{nF D_i^{eff} P_i}{R_0 T i_{tpb}}} \quad (11)$$

以下では電子、イオン、ガス拡散の特性長さをそれぞれ電子伝導長さ、イオン伝導長さ、ガス拡散長さと呼ぶ。各特性長さのオーダーは各相の拡散性（有効伝導率や有効拡散係数）と反応性（電荷移動量）の比によって表され、拡散性が良いほど大きく、反応性が良いほど小さくなることがわかる。本研究は電極微構造変化にともなう電極特性変化に注目する。

そこで、反応性の影響を除去し、電極微構造の違いに相当する各相の拡散性の影響を抽出して律速過程を考察するために、以下のような特性長さの比を導入する。

$$\frac{l_{el}}{l_{io}} = \sqrt{\frac{\sigma_{el}^{eff} \phi_{el}}{\sigma_{io}^{eff} \phi_{io}}} \approx \sqrt{\frac{\sigma_{el}^{eff}}{\sigma_{io}^{eff}}} \quad (12)$$

$$\frac{l_{gas}}{l_{io}} = \sqrt{\frac{nF D_i^{eff} P_i}{R_0 T \sigma_{io}^{eff} \phi_{io}}} \quad (13)$$

2.2 計算条件

特性長さの比は式(12), (13)のように作動温度、分圧、電子・イオンの有効伝導率や有効拡散係数に依存する。つまりセルの作動条件や使用する電極材料および微構造によって電極内輸送現象の律速過程が変わる可能性がある。表1に本スケール解析にて見積もる電極材料を示す。いずれも SOFC では一般的な材料である。燃料極、空気極ともに電子伝導材料と酸化物イオン伝導材料の混合比 1:1 の混合体を想定し、電子伝導材料は、燃料極にニッケル（以下 Ni）、空気極にランタンストロンチウムマンガンナイト（以下 LSM）とした。イオン伝導材料には燃料極、空気極ともにイットリア安定化ジルコニア（以下 YSZ）、あるいは YSZ よりイオン伝導性の良いスカンジウム安定化ジルコニア（以下 ScSZ）を用いてこれらと比較する。LSM は作動条件によって電子伝導性とイオン伝導性を持つ混合導電材料になるが、想定する酸素分圧範囲ではイオン伝導性がほとんど表れないことが実験的に確認されているため[14, 15]、LSM は純

Table 1 Electrode materials in scale analysis.

Electrode	Electron conducting material	Ion conducting material
Anode	Ni	YSZ, ScSZ
Cathode	LSM	YSZ, ScSZ

Table 2 Electronic & ionic conductivities.

	Material	Conductivity [S/cm]	Ref.
Electron	Ni	$3.27 \times 10^4 - 10.653T$	[16, 12]
	LSM	$\frac{4.2 \times 10^5}{T} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right)$	[17]
Ion	YSZ	$\left(0.00294 \exp\left(\frac{10350}{T}\right)\right)^{-1}$	[18]
	ScSZ	$104 \exp\left(-\frac{7430}{T}\right)$	[19]

粋な電子伝導材料であると仮定した。それぞれの材料のバルク材における電子伝導率・イオン伝導率の推定式を表2に示す。電極は多孔質であるため、実際の有効伝導率は体積分率や屈曲度、浸透確率に依存しバルク材より小さい値となり、例えば以下のように見積もられる[12]。

$$\sigma_i^{eff} = (v_i p_i)^{1.5} \sigma_i^0 \quad (14)$$

ここで添え字 i は電子もしくはイオン伝導相を表し、 v_i は相 i の体積分率、 p_i は相 i の浸透確率、 σ_i^0 はバルク材の伝導率を表す。浸透確率は電荷の輸送に寄与しない孤立した伝導相以外の相が存在する確率を表し、浸透確率と体積分率の積が実際の電荷の輸送に関与する相の割合を意味する。標準的なセルを用いた場合を想定するとこの係数のオーダーは 0.1 程度となることが予想されるため、ここでは簡単のため $\sigma_i^{eff} = 0.1 \sigma_i^0$ を用いることとする。式(12), (13)における各相の電位 ϕ_{el} , ϕ_{io} には、電極内で起こる最大電位差である全過電圧 η_t を 0.1V と仮定して一定とした。

有効拡散係数と有効伝導率を温度範囲 600-1000°C, H₂ モル分率範囲 5-99%, O₂ モル分率範囲 5-21%, 空隙率範囲 0.1-0.8 で見積もり、律速過程とセルの動作条件の関係を考察した。

3 電極内電位、濃度分布の数値計算

電極内の電位、濃度、電気化学反応分布を、現象が電極厚さ方向に定常次元であると仮定して数値的に予測した。計算方法をまとめて以下に示す。ここでは主に燃料極を対象とした計算方法について示し、4.3 節以降の結果と考察についても燃料極を用いた場合の計算結果について議論する。

3.1 電場計算

電極は、電子伝導材料とイオン伝導材料で構成された多孔質体である。このため電極内は二つの異なる電荷キャリアの輸送が起こる。電極厚さ方向の一次元性を仮定して電子、イオンの輸送方程式はそれぞれ式(1), (2)のように表される。ここで x は電極厚さ方向座標を表す。電子伝導相とイオン伝導相の間で起こる単位体積当たりの電荷移動量 i_{tpb} の計算方法については 3.3 節において説明する。

3.2 Dusty gas モデル

スケール解析においては物質輸送の保存方程式

について Fick モデルを採用したが、数値計算には Dusty-gas モデル (以下 DGM) を採用した。DGM は $Kn \approx 1$ の場合にも適用可能で、圧力勾配による物質輸送の影響も考慮されており、多孔質内の多成分系混合気の物質輸送の予測に有効な方法であるため [20, 21], SOFC 電極内の物質輸送問題にはしばしば適用される [12, 22]。多成分系の DGM は化学種 i について式(15)のように表される。

$$\frac{N_i}{D_{i,K}^{eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{X_j N_i - X_i N_j}{D_{ij}^{eff}} = -\frac{P_t}{R_0 T} \nabla X_i - \frac{X_i}{R_0 T} \left(1 + \frac{K P_t}{\mu D_{i,K}^{eff}} \right) \nabla P_t \quad (15)$$

$$K = \frac{\epsilon^3}{k_K (1 - \epsilon)^2} \left(\frac{V_s}{S} \right)^2 \quad (16)$$

ここで透過係数 K は Carman-Kozeny の相関式によって式(16)のように表される。二成分系 ($n=2$) において式(15)は各化学種のモル流束に容易に分離することができ、以下のような二種の化学種についての保存方程式 (式(17)-(21)) に整理することができる。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_1}{R_0 T} \frac{\partial P_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_2 P_1}{R_0 T} \frac{\partial P_t}{\partial x} \right) = \frac{i_{tpb}}{2F} \quad (17)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_3}{R_0 T} \frac{\partial P_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_4 P_2}{R_0 T} \frac{\partial P_t}{\partial x} \right) = -\frac{i_{tpb}}{2F} \quad (18)$$

$$k_1 = \frac{D_{12}^{eff} D_{1,K}^{eff}}{D_{12}^{eff} + D_{m,K}^{eff}}, \quad k_3 = \frac{D_{12}^{eff} D_{2,K}^{eff}}{D_{12}^{eff} + D_{m,K}^{eff}} \quad (19)$$

$$k_2 = k_4 = \frac{1}{P_t} \frac{D_{1,K}^{eff} D_{2,K}^{eff}}{D_{12}^{eff} + D_{m,K}^{eff}} + \frac{K}{\mu} \quad (20)$$

$$D_{m,K}^{eff} = X_1 D_{2,K}^{eff} + X_2 D_{1,K}^{eff} \quad (21)$$

ここで化学種 1 と 2 は燃料極においてそれぞれ H₂ と H₂O を表す。

3.3 電気化学反応モデル

水素を燃料とした場合、電極内では燃料極、空気極においてそれぞれ以下のような電気化学反応が起こる。



反応物である水素、酸素は各流路から多孔質である

電極に供給され、電極内に存在する三相界面での反応で消費される。このとき電気化学反応に寄与する酸化イオンは両電極を分離している電解質中を伝導する。また電子は隣り合ったセルもしくは外部回路を通じて燃料極から空気極に輸送される。

式(1), (2)から得られる電極内の局所における電子とイオンの電位差を活性化過電圧と結びつけ、局所の電荷移動量を見積もった。本論文ではこれが Butler-Volmer 式で表現されるものとした。

$$i_{tpb} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\beta nF}{R_0T} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta)nF}{R_0T} \eta_{act}\right) \right] \quad (24)$$

ここで i_0 は注目する局所における交換電流密度、 β は輸送係数である。輸送係数は 0.5 とした[23]。電荷移動量 i_{tpb} は後述するように電極単位体積当たりの電流密度 (A/m³) であることに注意されたい。

3.4 三相界面密度と交換電流密度

SOFC の多孔質電極において、交換電流密度 i_0 は電極微構造に依存する。一方で三相界面長さが明確であるパターン電極を用いた実験から、電荷移動抵抗の逆数と三相界面長さの間には線形関係があることが報告されている[24]。

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{L_{tpb}}{r_{ct,tpb}} \quad (25)$$

ここで $r_{ct,tpb}$ は比例定数であり、三相界面長さ当たりの電荷移動抵抗に相当する。過電圧が十分小さい場合には、Butler-Volmer 式は式(26)のように近似できる。この式を用いることで交換電流は電荷移動抵抗から求めることができる (式(27))。

$$I = \frac{I_0 nF}{R_0T} \eta_{act} \quad (26)$$

$$I_0 = \frac{R_0T}{nF} \frac{I}{\eta_{act}} = \frac{R_0T}{nF} \frac{1}{R_{ct}} \quad (27)$$

式(26)に式(24)を代入すると三相界面長さ当たりの交換電流 $i_{0,tpb}$ (A/m) が以下のように表される。

$$\frac{I_0}{L_{tpb}} = i_{0,tpb} = \frac{R_0T}{nF} \frac{1}{r_{ct,tpb}} \quad (28)$$

三相界面長さ L_{tpb} (m) を注目する局所における単位体積当たりの三相界面長さ (三相界面密度) l_{tpb} (m/m³) として考えれば、単位体積当たり交換電流密度 i_0 (A/m³) は三相界面密度 l_{tpb} と、三相界面長さ

当たりの交換電流 $i_{0,tpb}$ (A/m) を用いて次のように表現できる。

$$i_0 = i_{0,tpb} l_{tpb} \quad (29)$$

パターン電極を用いた実験から得られた三相界面交換電流密度の推定式を、構成材料とともに表3に示す。同じ材料であっても三相界面交換電流密度の値は 10⁻³~10⁻⁵A/m と広い範囲にばらつき、その詳細は不明である。ただし本研究では特性長さの変化が反応領域・電極性能に与える影響に注目するため、反応性に関連する三相界面交換電流密度むしろ一定として扱う方が都合がよい。そこで本計算においてはこの値を 10⁻⁴A/m で一定と仮定した。

電極単位体積当たりの三相界面密度を測定することは、従来きわめて困難であった。そのため二成分球形粒子のランダムパックモデルを使って見積もる方法などが採用されてきた[10, 12]。最近になって、FIB-SEM (Focused ion beam scanning electron microscopy) と画像解析技術を利用して実電極の三相界面密度の計測が可能となった[28]。本計算では Iwai ら [29] の実測結果から三相界面密度を 2.5µm/µm³ として数値計算を行った。

3.5 活性化過電圧と濃度過電圧

電極内の局所における電子伝導相とイオン伝導相

Table 3 Exchange current density for TPB.

	Exchange current density for TPB $i_{0,tpb}$ [A/m]	Ref.
Ni-YSZ	$0.0344 p_{H_2}^{0.11} p_{H_2O}^{0.67} \exp\left(-\frac{10200}{T}\right)$	[24]
Ni-YSZ	$31.4 p_{H_2}^{-0.03} p_{H_2O}^{0.4} \exp\left(-\frac{18300}{T}\right)$	[25, 26]
LSM-YSZ	$1.10 p_{O_2}^{0.5} \exp\left(-\frac{16500}{T}\right)$	[27]

Table 4 Calculation conditions.

Calculation parameter	Value
Temperature T	800 °C
Pressure P_t	0.1013 MPa
Molar fraction of H ₂ X_{H_2}	0.9
Molar fraction of H ₂ O X_{H_2O}	0.1
Exchange current density for TPB $i_{0,tpb}$	0.0001 A/m
TPB density l_{tpb}	2.5 µm/µm ³
Tortuosity τ	3.0
Transfer coefficient β	0.5
Total overpotential η_t	0.1 V
Specific surface of solid phase S/V_s	6 × 10 ⁶ m ² /m ³
Kozeny constant k_K	5
Electrode thickness l_{th}	50 µm

の電位差を活性化過電圧と結びつけてモデル化した。SOFC 内部の電子伝導相とイオン伝導相の界面に生じる活性過電圧 η_{act} は平衡状態の電極電位からのズレとして以下のように定義される。

$$\eta_{act} = E - E^{eq} = \Phi_{el} - \Phi_{io} - E_0^{eq} - \frac{R_0 T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O,bulk}}{P_{H_2,bulk}} \right) - \frac{R_0 T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2,bulk}}{P_{H_2}} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O,bulk}} \right) \quad (30)$$

ここで E はセル作動時における実際の電子伝導相とイオン伝導相間の電位差, E^{eq} はその位置の気相濃度における平衡状態での電極電位, E_0^{eq} は標準状態における平衡電位を表している。このとき Φ_{io} と Φ_{el} は各相における電位である。電極内で等温を仮定すれば, 式(30)の右辺第 3 項と第 4 項は電極内の至るところで一定であるので, この値をイオン伝導相の電位 Φ_{io} から差し引き, 以下のような新たな電子伝導相とイオン伝導相の電位 ϕ_{el} , ϕ_{io} を定義する。この定義を用いて式(30)を書き直すことで式(33), (34)を得る。

$$\phi_{el} = \Phi_{el} \quad (31)$$

$$\phi_{io} = \Phi_{io} + E_0^{eq} + \frac{R_0 T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O,bulk}}{P_{H_2,bulk}} \right) \quad (32)$$

$$\eta_{act} = \phi_{el} - \phi_{io} - \eta_{con} \quad (33)$$

$$\eta_{con} = \frac{R_0 T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2,bulk}}{P_{H_2}} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O,bulk}} \right) \quad (34)$$

これらの式を用いることで電子相とイオン相の電位差を単に活性化過電圧と濃度過電圧の和として扱うことが可能となる。なお式(1), (2)における各相の電位 ϕ_{el} , ϕ_{io} はこの定義に基づいたものである。

3.6 計算条件

本計算における電極計算モデルを図 1 に示す。図のように電極内部を計算領域とし, 電子伝導相, イオン伝導相, 気相の三相それぞれの支配方程式を, 電気化学反応モデルを介して連成した。支配方程式は有限体積法によって離散化し, 繰返し計算を行うことで収束解を得た。

電場の境界条件としては, 電子伝導相の電極表面とイオン伝導相の電解質界面間の電位差を電極の全過電圧とみなし, イオン伝導相電解質界面側を基準 (0V) として電子伝導相電極表面側に全過電圧 η_t を課した。気相の境界条件は, 電極表面をバルク流体の濃度とし, 電解質界面を勾配ゼロとして扱った。

表 4 に本計算に用いる計算条件を示す。

3.7 特性長さとその範囲

2 章で述べたスケール解析では特性長さの比を取ることによって反応性の影響を除外したが, 数値計算ではこの方法は導入できないので, 電極の反応性を表す交換電流密度は一定と仮定した。また, スケール解析の結果から電子伝導長さは他に比して十分長いことが明らかとなったため, 数値計算においてはイオン伝導長さとガス拡散長さをパラメータとし, その影響を調べた。具体的には, 有効拡散係数は空隙率を 0.1~0.8 の範囲で変更した場合に相当する値とした。またイオンの有効伝導率を 0.0001~0.05S/cm とした。これは YSZ バルク材のイオン伝導率の 600°C における値の約 0.02 倍~1000°C の値の約 0.5 倍 (ScSZ バルク材 1000°C の値の 0.2 倍) に相当する。特性長さを算出する際に, 式(9), (10)における ϕ_{el} , ϕ_{io} には代表値として全過電圧 η_t を用い, 式(11)における反応物の分圧 P_i は電極表面における値とし, 電荷移動量 i_{tpb} は代表値として交換電流密度 i_0 を用いた。

3.8 反応厚さ

電極内の反応領域を評価するために, 反応厚さを導入した。電気化学反応が電極-電解質界面付近で活発であることを想定し, 反応厚さを, 電極-電解

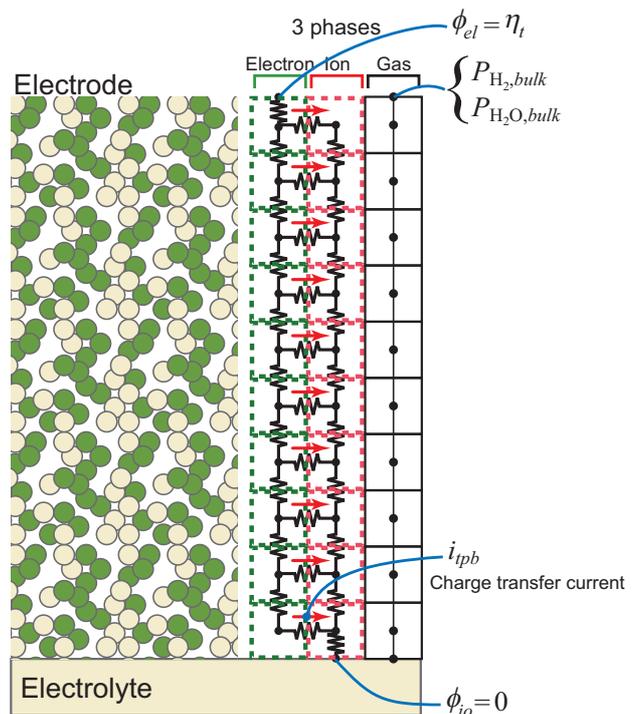


Fig. 1 Calculation model of SOFC electrode.

質界面から全反応量の90%が反応する位置までの距離 l_{reac} として定義した。

4 結果と考察

本章では、まず4.1節にてスケール解析による電極内の律速過程の考察を行う。続いて4.2節では4.1節の結果から予測される反応領域について議論する。4.3節以降では一次元数値計算の結果について詳述する。

4.1 特性長さによる律速過程の予測

式(12), (13)で記述される特性長さ比 $l_{\text{el}}/l_{\text{io}}$ と $l_{\text{gas}}/l_{\text{io}}$ を各電極構成材料について見積もった。温度、燃料中 H_2 モル分率、空气中 O_2 モル分率、電極空隙率をそれぞれ $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ 、 $5\text{--}99\%$ 、 $5\text{--}21\%$ 、 $0.1\text{--}0.8$ の範囲で変更した場合の特性長さ比の値の範囲を図2に示す。図の左端および下端で各特性長さ比は1である。

最も一般的な燃料極材料である Ni-YSZ に注目する。 $l_{\text{el}}/l_{\text{io}}$ はおよそ 10^3 、 $l_{\text{gas}}/l_{\text{io}}$ はおよそ $10^1\text{--}10^2$ の値をとることがわかり、それは、縦軸に平行な二直線と、傾き約 45° の二直線に囲まれた平行四辺形状の範囲に分布している。特性長さ比が大きな値をとることはイオン伝導長さが他の特性長さには比して小さいことを意味し、電極中のイオン伝導が電極内部の電極反応領域の分布に最も大きな影響を与えることがわかる。燃料中の水素濃度と空隙率はガス拡散長さに影響を与え、水素濃度が低く、空隙率が小さいほどガス拡散長さが短くなり、図中では縦軸に沿ってより下方の値をとる。一方、温度の影響は三つの特性長さ全てに及ぶが、温度を上げると傾き約 45° で図中左下へと状態が推移する結果が得られた。このことは、イオン伝導長さに対する温度の影響が他の二種の特性長さに対するそれよりも大きいことを意味し、YSZ のイオン伝導率が高温で高くなることによる。

図中には YSZ よりもイオン伝導性に優れた ScSZ を用いた電極 Ni-ScSZ の結果も示した。Ni-YSZ に比べてイオン伝導長さが長いから、特性長さ比がとる値の範囲は Ni-YSZ に比して全体的に左下にシフトしている。二種類の燃料極において $l_{\text{el}}/l_{\text{io}}$ は常に 10^2 以上の値であり、燃料極中の反応領域を考察するとき電子伝導性の影響を考慮する必要はないことがわかる。 $l_{\text{gas}}/l_{\text{io}}$ もおおむね 10^1 より大きな値であるが、温度が高くかつ燃料濃度が低いあるいは空隙率が小

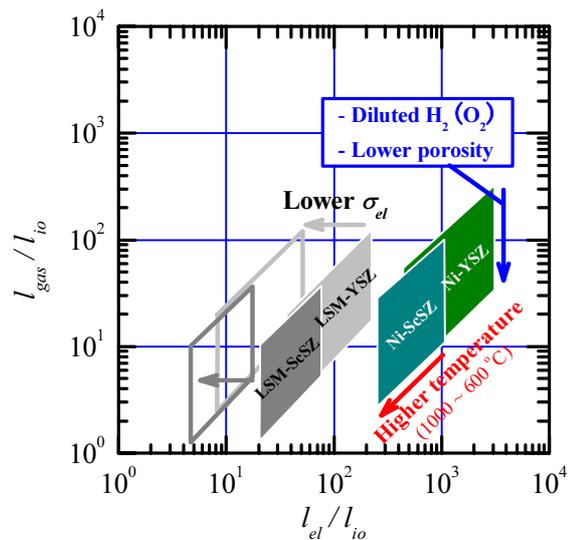


Fig. 2 Map of characteristic lengths under standard electrode conditions in SOFC.

さい条件では、ガス拡散長さはイオン伝導長さと同程度のオーダーとなっており、反応領域にも影響を与えることが予想される。

二種類の空気極材料 (LSM-YSZ, LSM-ScSZ) について同図中に示す。 $l_{\text{el}}/l_{\text{io}}$ は約 $10^1\text{--}10^2$ の範囲に、 $l_{\text{gas}}/l_{\text{io}}$ は約 $10^0\text{--}10^2$ の範囲に分布している。燃料極材料に比べて電子伝導長さが大幅に減少しているもの、イオン伝導長さに比して一桁以上大きく、電極反応領域に大きくは影響しないことが予想される。一方で $l_{\text{gas}}/l_{\text{io}}$ は高温かつ酸素濃度が低いあるいは空隙率が小さい条件で1程度となる場合もあり、電極反応領域に有意な影響を与えると予想される。

空気極には LSM 以外にも様々な材料が提案されている[30]。材料開発の主目的が電極の反応性や耐久性の向上であるため、電子伝導性が犠牲になる場合もある。例えば LSCr を空気極の電子伝導材料として用いた場合には[31]、その特性長さ比は図の四角い枠線の領域に分布すると見積もられる。条件によってはガス拡散長さのみならず電子伝導長さもイオン伝導長さと同程度となる可能性があり、反応領域および発電性能に影響を与えると考えられる。

4.2 特性長さとの反応領域に関する考察

特性長さとの電極厚さの大小によって予測される反応領域について考察する。前節のスケール解析により、現在一般的な SOFC においては電子伝導長さが十分に長いことがわかったので、本節の議論ではイオン伝導長さとのガス拡散長さに焦点を絞る。イオ

ン伝導長さとガス拡散長さの違いによって予測される、電気化学反応が活発な領域の4つのイメージを図3に示す。図の l_{th} は電極厚さを表す。特性長さを表す矢印の起点は、ガス拡散と電子伝導は電極表面、イオン伝導は電極-電解質界面とした。イオン伝導長さとガス拡散長さのうち一方のみが電極厚さよりも小さくなる場合 (A, B), 反応領域はその小さい方の特性長さの影響を強く受けると考えられる。例えばイオン伝導長さのみが電極厚さよりも小さい場合 (A), 反応は酸化イオンの届く範囲でのみ起こるため、電解質界面からイオン伝導長さの範囲が、反応が活発な領域になると予想される。同様にガス拡散長さのみが電極厚さよりも小さい場合 (B), 電極表面からガス拡散長さの範囲が、反応が活発な領域になる。両方の特性長さが電極厚さよりも大きくな

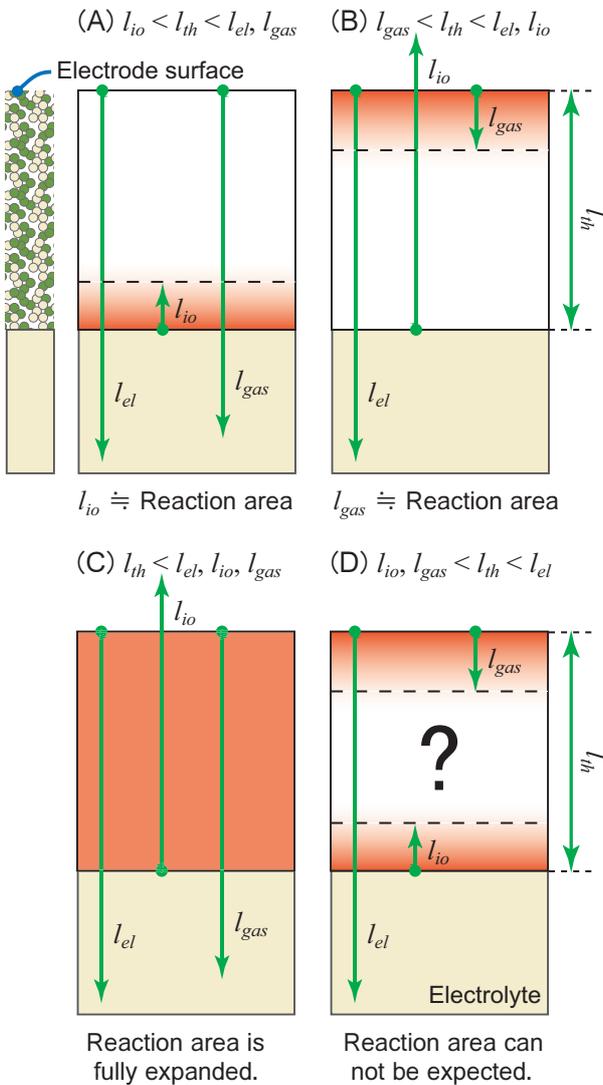


Fig. 3 Relations between reaction area and characteristic lengths.

る場合 (C), 電極内の全ての領域に電子, イオン, ガスが十分に供給されるため, 反応領域は電極内に広く分布するだろう. 逆に両特性長さが電極厚さよりも小さくなる場合 (D), 電極反応は抑制され, 特性長さから反応領域を予測することは困難となる.

4.1 節のスケール解析の結果より, 一般的な SOFC 作動条件範囲内では図 3(A), (C), (D)のような反応領域分布が現れると予想される.

4.3 イオン伝導長さと反応領域

本節では3章で記述した一次元数値計算を用いた結果を基に, より詳細な反応領域分布の考察を行う.

図4はイオン伝導長さが異なる場合の電極内局所における電子およびイオンの電位と, 式(29), (30)で表される濃度過電圧, 活性化過電圧さらに電極体積当たりの電荷移動量を表す. 図中, 左端が電極表面であり, そこから $50\mu\text{m}$ の位置に電極と電解質との界面がある. 計算条件は図3(A)の場合に相当する. すなわち電子伝導とガス拡散の特性長さはイオン伝導のそれに比して十分長い. よって電子の電位は電極全域にわたってほぼ一様であり, また濃度過電圧の影響も小さいことが見て取れる. イオンの電位に注目すると, 電極-電解質界面から遠ざかるに従い

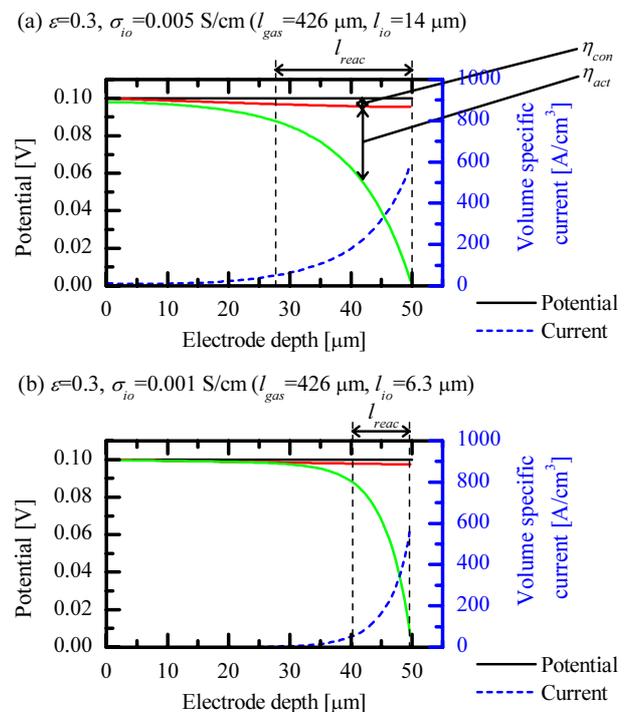


Fig. 4 Potential field and volume specific charge transfer current distribution under large gas diffusion length.

イオン電位が徐々に電子電位に近づいている。これはイオン伝導抵抗によるものである。イオン伝導長さが大きい場合(図 4(a))の方が小さい場合(図 4(b))に比べ、その勾配は緩やかで、界面から遠い位置でもイオン電位が低いまま維持されている。活性化過電圧はいずれの場合も電極-電解質界面で最大であり、界面から遠くなるにつれて小さくなるが、イオン伝導長さの違いに応じて分布に差が生じている。活性化過電圧は式(23)を通じて反応量と結びついており、その値が大きいところで反応量も多い。すなわち何れの場合も活性化過電圧の大きい電極-電解質界面付近で反応量は最大となっており、イオン伝導長さが大きい場合(図 4(a))ほど反応の活発な領域が電極内の広い範囲にわたって存在している。結果としてイオン伝導長さの違いは反応領域すなわち反応厚さ l_{react} に影響を与え、イオン伝導長さが長い方が l_{react} の値も大きくなることが確認される。電解質界面付近で活発に反応する様子や、イオン伝導長さの増加にともなう反応厚さの増加はスケール解析による考察と整合する。

4.4 ガス拡散長さの影響

イオン伝導長さとガス拡散長さが平均電流密度に与える影響を図 5 に示す。平均電流密度は電極内の局所反応量を電極厚さ方向に積分して得られる。本数値計算では全過電圧を境界条件として与えているため、電極性能は平均電流密度の大小によって評価できる。図を見ると、平均電流密度はイオン伝導長さとガス拡散長さが長いときに大きくなる傾向が見られる。またイオン伝導長さへの依存性が高いこと、ガス拡散長さの影響はイオン伝導長さが長いときに顕著となることもわかる。

図 6 はイオン伝導長さとガス拡散長さが反応厚さに与える影響を示している。図中の反応厚さと特性長さの関係は、スケール解析において予想された図 3(A), (C), (D) に対応させて考えることができる。ガス拡散長さが十分長くイオン伝導長さが短い場合には、反応厚さはイオン伝導長さに比例する。この場合は図 3(A)に相当し、濃度過電圧の影響が無視でき、反応厚さは電極内のイオン伝導抵抗と反応にともなう活性化過電圧とのバランスによって決まる。イオン伝導長さがさらに大きくなると酸化物イオンが電極表面付近まで到達するため、反応厚さも電極厚さに近い値となり、電極のほぼ全領域で反応する状態となる。これは図 3(C)の状態に相当する。以上の二

つ場合には、反応厚さの増大とともに反応量も増し、電極性能が向上することが図 5 との比較からわかる。一方でガス拡散長さが短くなることで、反応厚さが大きくなっていることが図 6 からわかる。これは図 3(D)に対応し、特にガス拡散長さの短いときにその傾向が顕著となって現れる。しかし、図 5 を見るとこの場合には反応量はむしろ減少している。濃度過電圧が無視できない条件では、電極-電解質界面での反応物の分圧が低下する一方で、濃度過電圧の影響が小さい電極表面近くの領域での反応量が相対的に増し、結果として反応領域が拡大すると考えられる。反応領域の拡大はイオン伝導パスの増加につながるため、ガス拡散長さ減少の二次的な作用として、イオン伝導によるオーム損失が増加する。拡散性の低下は一般的に濃度過電圧として現れると考えられているが、このことは拡散性の低下が濃度

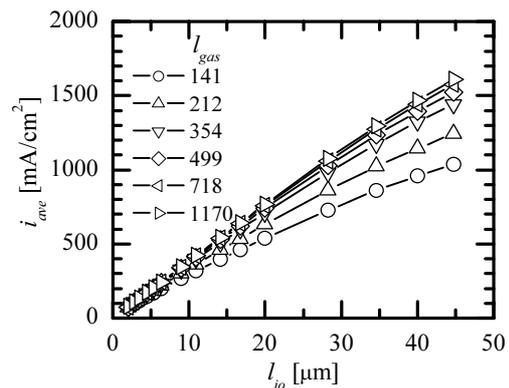


Fig. 5 Effects of the characteristic lengths on average current density.

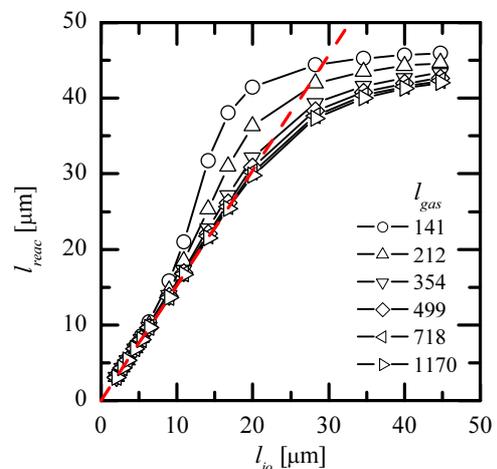


Fig. 6 Effect of the gas diffusion length on reaction thickness.

過電圧とともにオーム損失の増加にも寄与することを示唆している。

濃度過電圧の影響を確かめるために、図7にイオン伝導長さがともに $20\mu\text{m}$ で、ガス拡散長さが $426\mu\text{m}$ の場合 (図7(a)) と、 $141\mu\text{m}$ の場合 (図7(b)) の電位と電荷移動量の分布を示す。ガス拡散長さが減少することによって濃度過電圧が大きくなり電荷移動量の分布に影響を与えていることが確認できる。電気化学反応はどちらの条件でも電解質近傍で活発であり、電極-電解質界面から離れるに従って減少している。ガス拡散長さが小さい場合 (図7(b)) は、電極表面付近では電子とイオンの電位差はほぼ一定であるものの濃度過電圧が電極表面近くで小さいことを反映し、電気化学反応がわずかながら促進されている。反応領域は電極厚さ方向に渡って比較的なだらかに分布し、反応厚さは $41\mu\text{m}$ と電極厚さと同程度となる。このように極端にガス拡散性が悪くなると、反応領域は必ずしも電解質近傍に偏るわけではなく、片側端面からの距離という反応厚さの定義も必ずしも妥当ではなくなる。

反応領域が分離するほどの極端な拡散性の低下は、電極厚さに達するほどのイオン伝導パスの増大を招き、結果として濃度過電圧とイオン伝導による

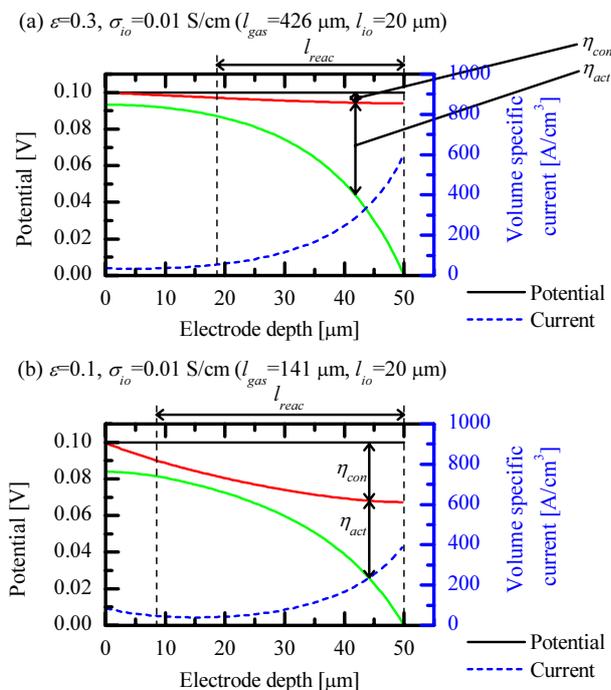


Fig. 7 Effect of gas diffusion characteristic length on electrochemical reaction area with high ionic characteristic length ($l_{io} = 20\mu\text{m}$).

オーム損失の著しい増加をもたらす。図7からイオン電位はガス拡散長さが小さいとき (図7(b)) ほど小さい値を維持しているため、一見するとイオン伝導によるオーム損失が減少しているように見える。しかし、これは図5からもわかるように平均電流密度自体が減少しているため、むしろ電極表面付近の反応量が増えることによって電極表面まで到達するためのオーム損失の寄与率が増加し、結果としてイオン伝導によるオーム損失が増大すると考えられる。

図8は図6におけるイオン伝導長さが最大 ($45\mu\text{m}$) の場合の電位と電荷移動量の分布を示している。イオンは電極表面付近でも十分低い電位を維持しており、その結果として電荷移動量は電極表面付近でも比較的大きな値を示している。このことはイオン伝導長さが電極厚さと同程度もしくはそれ以上になった場合には、反応領域が電極厚さに制限される状態となり、電極をさらに厚くすることで性能を向上させる可能性があることを示唆する。

5 結論

電極内の輸送現象に基礎としたスケール解析と電極内一次元数値計算により、反応領域に対して電子伝導長さ、イオン伝導長さ、ガス拡散長さが与える影響について検討した。

スケール解析では電子伝導、イオン伝導、ガス拡散に関する三種類の特性長さを導入し、電極内の律速過程、反応領域について議論し、以下のような知見を得た。

- (1) 一般的な SOFC の電極材料および作動条件においては、イオン伝導が電極反応に最も強い影響

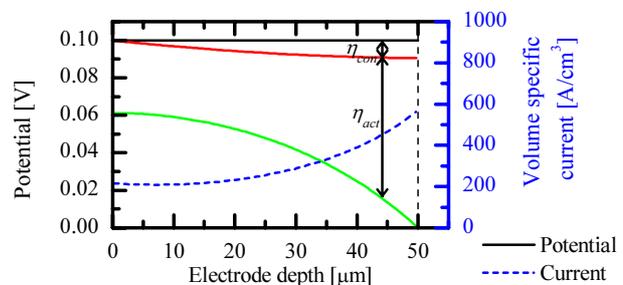


Fig. 8 Potential field and volume specific charge transfer current distribution with the highest ionic conductivities ($\epsilon=0.3$, $\sigma_{io}=0.05\text{ S/cm}$, $l_{gas}=426\mu\text{m}$, $l_{io}=45\mu\text{m}$).

を与える。

- (2) ガス拡散長さはイオン伝導性の高い材料や高い作動温度、拡散性の低下する条件下ほどイオン伝導長さと近いオーダーとなり、電極反応に影響を与えることが予測される。
- (3) 電子伝導長さは、他の二種の特性長さに比べて十分に大きく、電極反応にはさほど影響を与えない。
- (4) (1)-(3)に電極厚さを考慮に入れた議論から、三種類の反応領域が予測される。特にイオン伝導長さのみが電極厚さに比して小さい場合、反応領域が電解質界面からイオン伝導長さの範囲になると予想される。また全ての特性長さが電極厚さよりも大きい場合は、電極内の至るところで反応が起こると予想される。

イオン伝導長さとガス拡散長さを計算パラメータとした電極内一次元数値計算により、電極性能と反応領域の大きさ表す反応厚さに対して二つの特性長さが与える影響について考察し、次のような知見を得た。

- (5) ガス拡散長さが十分に大きい場合、電気化学反応は電極-電解質界面付近で活発に起こり、反応厚さはイオン伝導長さに比例する。このことはスケール解析による予測と一致する。
- (6) ガス拡散長さの減少は、濃度過電圧の増加による電極-電解質付近の反応量の減少とともに、濃度過電圧の小さい電極表面付近の反応量の相対的な増加をもたらす。その結果反応厚さが増加する。このときの平均電流密度は、イオン伝導長さの増加にともない反応領域が拡大する場合とは逆に低下する。
- (7) ガス拡散長さの減少による反応領域の増大は、濃度過電圧とともにイオン伝導パスの増加にともなう電圧損失を増加させ、電極性能を低下させる。

謝辞

本研究内容の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の燃料電池技術開発において実施された。ここに記して謝意を表す次第である。

参考文献

- [1] Ishihara, T. et al., "Doped LaGaO₃ perovskite type oxide new oxide ionic conductor", *Journal of the*

- American chemical society*, **116** (1994), 3801-3803.
- [2] Kenjo, T. and Nishiya, M., "LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, **57** (1992), 295-302.
- [3] Murray, E.P. et al., "Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study", *Solid State Ionics*, **110** (1998), 235-243.
- [4] Haanappel, V.A.C. et al., "Optimization of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs", *Journal of Power Sources*, **141** (2005), 216-226.
- [5] Kenjo, T. et al., "High temperature air cathodes containing ion conductive oxides", *Journal of Electrochemical Society*, **138**-2 (1991), 349-355.
- [6] Sakamoto, S. et al., "Effective electrode reaction area of cofired type planar SOFC", *DENKI KAGAKU*, **64**-6 (1996), 609-613.
- [7] Abudula, A. et al., "Oxidation mechanism and effective anode thickness of SOFC for dry methane fuel", *Solid State Ionics*, **86**-88 (1996), 1203-1209.
- [8] Brown, M. et al., "Structure/Performance relations for Ni/Yttria-stabilized Zirconia anodes for solid oxide fuel cells", *Journal of Electrochemical Society*, **147**-2 (2000), 475-485.
- [9] Koyama, M. et al., "The mechanism of porous Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes used in solid oxide fuel cells", *Journal of Electrochemical Society*, **148**-7 (2001), 795-801.
- [10] Costamagna, P. et al., "Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes", *Electrochimica Acta*, **43**-3-4 (1998), 375-394.
- [11] Chan, S.H., and Xia, Z.T., "Anode micro model of solid oxide fuel cell", *Journal of the Electrochemical Society*, **148**-4 (2001), 388-394.
- [12] Nam, J.H. and Jeon, D.H., "A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 3446-3460.
- [13] Veldsink, J.W. et al., "The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media", *The Chemical Engineering Journal*, **57** (1995), 115-125.
- [14] Østergård, M.J.L. and Mogensen, M., "ac impedance study of the oxygen reduction mechanism on La_{1-x}SrMnO₃ in solid oxide fuel cells", *Electrochimica Acta*, **38**-14 (1993), 2015-2020.
- [15] Yasuda, I. et al., "Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3±δ}", *Solid State Ionics*, **86**-88 (1996), 1197-1201.
- [16] Anselmi-Tamburini, U. et al., "Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis", *Solid State Ionics*, **110** (1998), 35-43.
- [17] Ferguson, J.R. et al., "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells", *Journal of the Power Sources*, **58** (1996),

- 109-122.
- [18] Bessette II, N.F. et al., "A mathematical model of a solid oxide fuel cell", *Journal of the Electrochemical Society*, **142-11** (1995), 3792-3800.
- [19] Minh, N.Q. and Takahashi, T., *Science and technology of ceramic fuel cells*, Elsevier, (1995).
- [20] Mason, E.A. et al., "Flow and diffusion of gases in porous media", *The Journal of Chemical Physics*, **46-8** (1967), 3199-3216.
- [21] Arnost, D. and Schneider, P., "Dynamic transport of multicomponent mixture of gases in porous solids", *The Chemical Engineering Journal*, **51** (1995), 91-99.
- [22] Suwanwarangkul, R. et al., "Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode", *Journal of Power Sources*, **122** (2003), 9-18.
- [23] Berger, C., *Handbook of fuel cell technology*, Prentice-Hall, (1968).
- [24] Bieberle, A. et al., "The electrochemistry of ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **148-6** (2001), 646-656.
- [25] De Boer, B., "SOFC anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes", Ph.D Thesis, University of Twente, Netherlands, (1998).
- [26] Suzue, Y. et al., "Micro modeling of solid oxide fuel cell anode based on stochastic reconstruction", *Journal of Power Sources*, **184** (2008), 52-59.
- [27] Radhakrishnan, R. et al., "Estimation of charge-transfer resistivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode on $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ electrolyte using patterned electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **152-1** (2005), 210-218.
- [28] Wilson, J.R. et al., "Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode", *Nature materials*, **5-7** (2006), 541-544.
- [29] Iwai, H. et al., "Quantification of Ni-YSZ anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique", *11th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XI)*, (2009).
- [30] Wincewicz, K.C. and Cooper, J.C., "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *Journal of Power Sources*, **140** (2005), 280-296.
- [31] Yang, Y.-J. et al., "Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process", *Solid State Ionics*, **135** (2000), 475-479.
-