溶融炭酸塩型燃料電池の性能評価VI. カレントインタラプター法におけるネルンストロス解析

森田 寛*, 麦倉 良啓, 伊崎 慶之, 渡辺 隆夫

(財)電力中央研究所横須賀研究所 (〒240-0196 横須賀市長坂 2-6-1)

Analysis of Performance of Molten Carbonate Fuel Cell VI. Analysis of Nernst Loss on Current Interrupt Wave

Hiroshi MORITA,* Yoshihiro MUGIKURA, Yoshiyuki IZAKI, and Takao WATANABE

Yokosuka Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry (2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa, 240-0196 Japan)

Received December 8, 1998; Accepted February 15, 1999

Estimation of the overpotentials due to internal resistance, polarization by electrode reaction and Nernst Loss in Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) was mainly carried out by analyzing the variation of equilibrium output voltage fixed a current density under several gas conditions till now. On the other hand, transient response analysis methods such as AC Impedance and Current Interrupt are being applied to the estimation in bench-scale cell level for the last few years. In connection with the Current Interrupt measurement, the potential relaxation after current interruption is observed the internal resistance, the reaction polarization and Nernst Loss in order. The relaxation due to Nernst Loss is continued during 10 sec range. The long time relaxation can not be explained from the values of gas velocity (10 cm/sec range) and gas phase diffusion (1 cm²/sec range) in a bench-scale cell (10×10 cm area). Therefore, we grasped the long time relaxation as the liquid phase diffusion process in electrolyte kept in porous electrode and estimated the apparent diffusion coefficients and diffusion layer in molten carbonate mixtures.

Key Words : Fuel Cell, Molten Carbonate, Nernst Loss, Current Interrupt

1 緒 言

溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) は、来世紀の電気事業用電源として、現在、実用化に向けた研究開発が行われている。この MCFC の性能解析としては、幾つかのガス組成下における定常状態での電池出力特性より、電池の性能低下要因である内部抵抗、反応過電圧、ネルンストロス等の分極特性を分離、評価する手法が、従来用いられてきた¹⁻³⁾。これに対し、交流インピーダンス法、カレントインタラプター法といった非定常測定から種々の分極特性を分離、評価しようとする試みが、ここ数年来、小型単セルレベルにおいて行われ始めている⁴⁻⁷⁾。この非定常測定は、従来の定常測定に比べて電池内部での情報を多く含んでおり、これらの内部情報を上手く解析することができれば、定常測定では数点の運転条件(ガス組成)を要した電池性能解析を、1つの運転条件下から行える可能性がある。このことは MCFC の単セルレベルの解析は勿論、大型化し電池の定常測定が限定されるスタックでの性能解析という点からみても、工学的に非常に有効な手法となりうる。これらの測定法のうちカレントインタラプター法による単セルの電圧緩和は、内部抵抗、反応過電圧、ネル

ンストロスの順で緩和していくとされており、中野らの解析結果^{8,9)}によれば、内部抵抗、反応過電圧による電圧緩和は、電流遮断後の 0.1 sec 程度で消失し、0.3 sec 以降はネルンストロスによる電圧緩和が、数 10 sec オーダにわたって続くことが確認されている。実際、筆者らによる小型単セルでのカレントインタラプター測定においても、数 10 sec オーダにわたる電圧緩和が観測されており、その電圧緩和は Fig. 1 に示すように、ネルンストロスの支配的因子である燃料利用率 U_f に大きく依存している。この数 10 sec オーダにわたる電圧緩和は、小型単セル (数 10 cm 角) での常圧におけるガス流速 (10 cm/sec オーダ) 及びガス相内での拡散係数 (1 cm²/sec オーダ) 値からでは説明がつかず、この領域での緩和は、電極内での電解液中における反応活性種 (アノード側では H₂, CO₂, H₂O, カソード側では O₂²⁻, O₂⁻ 等の酸素種, CO₂) の拡散過程を反映しているものと考えられる。そこで本論文では、このカレントインタラプター波形におけるネルンストロス領域電圧緩和を、上記活性種の拡散過程として捉え、反応活性種の電解液中での有効拡散係数及び電極内における有効電解液膜厚みを単セルのアノード側について検

Fig. 1 Effect of fuel utilization on current interrupt wave.

討した。

2 実験

実験には、製作メーカーの異なる 10 cm 角又は 16 cm 角 Li/K, Li/Na 系小型単セル (A, B, C) を用い、主に、圧力 1 atm, 温度 650 °C, 電流密度 150 mA/cm² の条件下で運転した。カレントインタラプターガス条件としては、アノード側は、ガス組成 H₂/CO₂=80/20 %, 加湿量 20 % (バブラー温度設定)、燃料利用率 20~90 % とし、カソード側は、利用率 20 % の化学量論比ガス組成 (O₂/CO₂=33/67 %) で固定した。カレントインタラプター波形は、アノード、カソードでの電圧端子より 30 msec のサンプリング速度でデジタルオシロスコープに取り込みながら、約 15 sec 間にわたって測定した。取り込まれたデータは、フロッピーディスクに記録し、この記録されたデータ (30 msec×500 点) をカレントインタラプターデータとして解析した。

3 理論

3.1 ネルンストロスによる電圧緩和式

Fig. 2 に示すようなセル断面図において、入口から導入されたガスは、セル内での発電反応により、ガス流れ方向 x に沿ってそのガス組成が変化する。このガス組成変化による起電力の低下をネルンストロスと呼び、その様子を Fig. 3 に示す。このネルンストロスは一般に、アノード側の方が大きく、特に燃料として LNG 改質ガスを用いた場合には、アノード過電圧の大部分を占める。

カレントインタラプター波形における 0.3 sec 以降のネル

Fig. 2 Cross section of gas flow direction in a cell.

ンストロス時間領域では、内部抵抗及び反応過電圧による分極は既に消失しており、観測される電圧緩和 $V(t)$ は、(1)式で表されることが考えられる。

$$V(t) = E - \{\Delta E_{\text{Loss}}(t) + \eta_{\text{ir}}(\rightarrow 0) + \eta_{\text{re}}(\rightarrow 0)\} \\ = E - \Delta E_{\text{Loss}}(t) \quad (1)$$

t : 時間, V : 出力電圧, E : 開路電圧, η_{re} : 反応過電圧, ΔE_{Loss} : ネルンストロス, η_{ir} : 内部抵抗過電圧
カソードガスとして化学量論比ガスを用いた場合、カソードガス流れ方向には組成変化が生じないため、カソード開路電圧は一定値 E_c とみなせ、(1)式におけるネルンストロスは、アノード側のみとなる。(1)式での電圧緩和が、電極表面 ($z=0$) 濃度を反映したネルンスト式に従って緩和していくと仮定すれば、ガス流れ方向 x (Fig. 2) における電圧緩和 $E(x,t)$ は (2)式で表される。

$$E(x,t) = E^0 + E_c \\ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{H}_2, x}(z=0, t)}{P \cdot C_{\text{CO}_2, x}(z=0, t) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}, x}(z=0, t)} \quad (2)$$

E^0 : 式量標準電位, E_c : カソード開路電位, P : 圧力
 $C_{i, x}(0, t)$: ガス流れ方向 x におけるアノード i 成分電極表面濃度

実際に観測される緩和波形 $V(t)$ は、 $x (=0 \sim 1)$ 方向における (2)式の積分平均値と仮定すれば、(3)式となる。

$$V(t) = \int_0^1 E(x,t) dx = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E(x_i, t) \quad (3)$$

N : ガス流れ方向分割数

よって (2)式における各種アノード電極表面濃度緩和 $C_{i, x}(0, t)$ を決定できれば、(1)式で表される電圧緩和 $V(t)$ を計算することができる。

3.2 拡散方程式によるアノード側の濃度緩和式

MCFC における多孔質電極モデルとしては従来、薄膜モデル^{10,11)}、アグロメレートモデル^{12,13)}等が提案、検討されているが、ここでは Fig. 4 に示すような簡単な薄膜モデルを採用した。Fig. 4 において電極表面 ($z=0$) は、厚み δ の電解質薄膜を介してガス相に接しており、各反応活性種は、電解液

Fig. 3 Distribution of anode gas compositions and the potential by Nernst equation along gas flow direction.

中を z 軸方向のみ拡散していくとする。この薄膜内 ($z = 0 \sim \delta$) において、電流遮断後 ($t \geq 0$) の濃度緩和は、Fick の第2法則に従うとすると、ガス流れ方向のある地点 x における拡散方程式は(4)式となる。

$$\frac{\partial C_{i,x}(z,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{i,x}(z,t)}{\partial z^2} \quad (4)$$

D_i : アノード i 成分 (H_2 , CO_2 , H_2O) の有効拡散係数
・境界条件

$z = \delta$ における濃度 $C_{i,x}(z = \delta, t)$ は、 x 地点におけるガス相濃度に常に一致し、そのガス相濃度はセル内でのガス滞留時間 (常圧において 1 sec 前後) から考えて $t = 0$ 近傍で既に開路電圧濃度、すなわち入口ガス組成濃度 $C_{i,x=0}$ になっていると仮定すれば、境界条件として(5)式が成り立つ。

$$C_{i,x}(\delta, t) \cong C_{i,0} \quad (5)$$

$C_{i,0}$: i 成分の入口ガス濃度

また電流遮断後のネルンストロス領域波形においては、ファラデー電流 I_f は既に消失していると考えられるので、電極表面 ($z = 0$) において、(6)式が成り立つ。

$$\frac{I_f}{nF} = D_i \frac{\partial C_{i,x}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (6)$$

Fig. 4 Schematic of thin film model in electrode for analysis of current interrupt wave.

I_f : ファラデー電流

・初期条件

電流遮断前 ($t < 0$) における電解質薄膜内の濃度分布は、 $z = \delta$ において x 地点におけるガス相濃度 $C_{i,x}^*$ に一致し、電極表面 ($z = 0$) における濃度は $C_{i,x}$ ($z = 0, t = 0$) とし、薄膜内での濃度分布は直線的であると仮定すれば、(7)式が成り立つ (Fig. 4)。

$$C_{i,x}(z,0) = \frac{C_{i,x}^* - C_{i,x}(0,0)}{\delta} z + C_{i,x}(0,0) \quad (7)$$

$C_{i,x}^*$: x 地点での混合ガス濃度, δ : 電解液厚み, $C_{i,x}(0,0)$: x 地点での負荷時 ($t < 0$) 電極表面濃度

(5)~(7)式の条件下で(4)式の拡散方程式を Laplace 変換により解くと、(8)式となる。

$$\begin{aligned} C_{i,x}(z,t) = & (C_{i,0} - C_{i,x}^*) \left\{ 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \right. \\ & \cos\left(\frac{(2n-1)\pi z}{2\delta}\right) \exp\left(-\frac{D_i(2n-1)^2 \pi^2 t}{4\delta^2}\right) \Big\} \\ & + \frac{8}{\pi^2} \{ C_{i,x}(0,0) - C_{i,x}^* \} \\ & \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n-1)^2} \sin\left(\frac{(2n-1)\pi(z-\delta)}{2\delta}\right) \right. \\ & \left. \left(\exp\left(-\frac{D_i(2n-1)^2 \pi^2 t}{4\delta^2}\right) - 1 \right) \right\} \\ & + \frac{C_{i,x}^* - C_{i,x}(0,0)}{\delta} z + C_{i,x}(0,0) \end{aligned} \quad (8)$$

(8)式より、電極表面 ($z = 0$) における濃度は(9)式となる。

$$\begin{aligned} C_{i,x}(0,t) = & (C_{i,0} - C_{i,x}^*) \\ & \left\{ 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(-\frac{D_i(2n-1)^2 \pi^2 t}{4\delta^2}\right) \right\} \\ & + \frac{8}{\pi^2} \{ C_{i,x}(0,0) - C_{i,x}^* \} \end{aligned}$$

$$\left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \left(\exp\left(-\frac{D_1(2n-1)^2 \pi^2 t}{4\delta^2}\right) - 1 \right) \right\} + C_{i,x}(0,0) \quad (9)$$

(9)式での右辺第1項はネルンストロスに起因する濃度 ($C_{i,0} - C_{i,x}^*$) 緩和であり, 第2項は反応過電圧に起因する濃度 ($C_{i,x}(0,0) - C_{i,x}^*$) 緩和である. (9)式において未知パラメータは, 「 $D_1, \delta, C_{i,x}^*, C_{i,x}(0,0)$ 」であるが, 沖合ガス濃度 $C_{i,x}^*$ は, セル内における燃料利用率分布 $U_f(x)$ (=電流密度分布 $j(x)$) が求まれば一意に決定でき, 更に電極表面濃度 $C_{i,x}(0,0)$ は, 電流遮断前 ($t < 0$) のマスバランス(10)式から, (11)式により求めることができる.

$$j(x) = \pm \frac{2FD_1}{\delta} (C_{i,x}^* - C_{i,x}(0,0)) \quad (10)$$

$$C_{i,x}(0,0) = C_{i,x}^* \pm \frac{\delta}{2FD_1} j(x) \quad (11)$$

$j(x)$: ガス流れ方向での電流密度分布

よって, セル内における燃料利用率分布 $U_f(x)$ を求めることができれば, (9)式における各種有効拡散係数 D_1 , 及び電解液厚み δ をフィッティングパラメータとして(9)式の濃度変化を計算することができる.

3.3 燃料利用率分布 $U_f(x)$ の決定

負荷時 ($t < 0$) のセル面内ガス流れ方向 x において, (12)式の電圧バランスが成り立ち, 更にカソード側に化学量論比ガス ($O_2 / CO_2 = 33 / 67$ %) を用いた場合, $R_c(x)$ はセル面内で一定と見なせるため, (12)式は(13)式となる.

$$V \cong E(x) - (R_{ir} + R_c(x) + R_a(x)) \times j(x) \quad (12)$$

$$= E(x) - (R_{ir} + R_c + R_a(x)) \times j(x) \quad (13)$$

R_{ir} : 内部抵抗, R_c , R_a : カソード, アノード反応抵抗
(13)式での電流密度 $j(x)$ は, 燃料消費率分布 $DF(x)$ を用いて(14)式で表される.

$$U_f(x) = U_f \cdot DF(x), \quad 0 \leq DF(x) \leq 1 \quad (0 \leq x \leq 1)$$

$$j(x) = J \cdot N \cdot \frac{\partial DF(x)}{\partial x} = J \cdot N \{ DF(x_{i+1}) - DF(x_i) \} \quad (14)$$

$U_f(x)$: 燃料利用率分布, $DF(x)$: 燃料消費率分布,
 U_f : 設定利用率, J : 定格電流密度 (=150 mA/cm²),
 N : x 方向の分割数 ($i=1, \dots, N$)
(13), (14)式を用いて $DF(x_i)$ の漸化式を求めると, (15)式となる.

$$DF(x_{i+1}) = \left\{ \frac{E(x_i) - V}{J \cdot N \cdot R_p(x_i)} \right\} + DF(x_i) \quad (15)$$

$$R_p(x_i) = R_{ir} + R_c + R_a(x_i) \quad (16)$$

i : 分割線, I : 分割面

よって(16)式における電池抵抗分布 $R_p(x_i)$ が求まれば, (15)式を用いて燃料利用率分布 $U_f(x)$ を決定できる.

セル面内の水素分圧が, 0.15 atm 以上のガス条件 (LNG 改質ガス組成 $H_2 / CO_2 = 80 / 20$ %) にて $U_f < 60$ %) におい

て, アノード反応抵抗 $R_a(x)$ は, x によらず一定値 $R_{a,0}$ と見なせる²⁾. しかし, 0.15 atm 以下の低水素分圧ガス条件下では, $R_a(x)$ はガス流れ方向 x に沿って増加する³⁾. 低水素分圧ガス条件下における $R_a(x)$ が, x に関する2次の多項式で近似できるとすると (Fig. 5), (17)式となる.

$$R_a(x) \cong a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \quad (17)$$

低水素分圧ガス条件下においても, 電池入口付近では, $R_a(x) \cong R_{a,0}$ と見なせるならば (Fig. 5), (17)式より,

$$R_a(0) = a_0 = R_{a,0} \quad (18)$$

$R_{a,0}$: 水素分圧 0.15 atm 以上でのアノード反応抵抗定数
また(17)式の積分平均値は, 各利用率下においてアノード反応抵抗を定数として, (13)式上で収束計算した値 R_{a,U_f} に一致すると仮定すれば (Fig. 5), (17)式より,

$$\int_0^1 R_a(x) dx = R_{a,U_f} \quad (19)$$

$$a_0 + \frac{1}{2} a_1 + \frac{1}{3} a_2 = R_{a,U_f}$$

R_{a,U_f} : 低水素分圧下における平均アノード反応抵抗値
(18), (19)式より(17)式は(20)式となる.

$$R_a(x) = R_{a,0} + a_1 x + 3 \left(R_{a,U_f} - R_{a,0} - \frac{1}{2} a_1 \right) x^2 \quad (20)$$

(20)式より, (16)式の電池抵抗 $R_p(x)$ は(21)式となる.

$$R_p(x) \cong R_{ir} + R_c + R_{a,0} + a_1 x + 3 \left(R_{a,U_f} - R_{a,0} - \frac{1}{2} a_1 \right) x^2 \quad (21)$$

$R_{ir} + R_c + R_{a,0}$ を 0.15 atm 以上の水素分圧ガス条件下において(13)~(15)式を用いた収束計算により求めれば, (21)式は a_1 のみの関数となる. 更にこの a_1 は, 各低水素分圧条件下において, 2分探索法による(13)式での収束計算を用いて決定できる. よって各ガス条件下における電池抵抗分布 $R_p(x)$ は決定でき, 最終的には燃料利用率分布 $U_f(x)$ を求めることができる.

3.4 カレントインタラプター波形計算手順

Fig. 6 にカレントインタラプター波形の計算手順を示す.

Fig. 5 Distribution of anode reaction resistance along gas flow direction.

計算は 3.3 節, 3.2 節, 3.1 節順に行い, 最終的には, D_1, δ をフィッティングパラメータとしたシンプレックス法による収束計算を 100 回繰り返した時点で終了した. この際, (9)式における級数項は, n が大きくなると急激に小さくなるため, $n=5$ までの和を取ることにした. また, 計算を開始するサンプリング時間 t_1 としては, 後述する Table 1 の計算結果より,

$$\begin{aligned} V(t_1) &> V(t < 0) + \text{average } R_p(x) \times j(x) \\ &\cong E - \text{Nernst Loss} \end{aligned}$$

の関係式を最初に満たすサンプリング点を開始時間とした.

4 結果および考察

Fig. 6 の手順に従って, 各燃料利用率条件下におけるカレントインタラプターデータを解析した結果を Fig. 1 及び Table 1 に示す. 実測値との誤差は, 1 sec 以下の領域で顕著であるが, この原因としては, (5)式での境界条件において, セル内でのガス滞留時間を考慮していないことが挙げられる. 特に, 高燃料利用率あるいは加圧条件下でのカレントインタラプター波形は, ガス流速が遅くなる分, セル内での滞留時間効果を考慮する必要がある. Table 2 には, 各単セルにおけるカレントインタラプターデータより求めたフィッティングパラメータ D_1, δ 値及び実測値との誤差を示す.

Table 2 において, H_2 に関する有効拡散係数は $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ オーダであるのに対し, CO_2, H_2O に関する有効拡散係数は $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ オーダであり, CO_2, H_2O に関する有効拡散係数は, ほぼ同程度と見なせる. Table 2 における拡散係数値 ($D[\text{Red}] = D[H_2], D[\text{Ox}] = D[CO_2] = D[H_2O]$) は, 熔融塩中での H_2 に関する拡散を H_2 分子として Wilke-Chang 式より推算し ($D[\text{Red}] = 1.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$), この推算値を基に $D[\text{Ox}]$ 値をクロノクロメトリー法によって求めた仁科らの実験結果¹⁴⁾と良く一致する.

一方, 電極内における有効電解液厚み δ は, Table 2 において $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}$ オーダであり, 通常の電極反応場において形成されているとされる電解液厚み ($1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$)¹⁵⁾ に比べて 2 桁程度大きな値を示している. (9)式に基づいた濃度の時間緩和を考えた場合, 時定数は D_1 / δ^2 であり, この時定数を用いて数 10 sec オーダの電圧緩和を説明しようとすれば, 時定数は $D_1 / \delta^2 = 1.0 \times 10^{-1}$ オーダとなる. このため逆に, 有効厚み δ を $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ とした場合, 有効拡散係数値 D_1 は $D_1 = 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ オーダとならなければならず, 液中

Fig. 6 Calculation flow of diffusion coefficients and diffusion layer thickness, and current interrupt wave.

の係数値としては, 小さくなりすぎる. 液中の拡散係数値を $1.0 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ オーダと仮定するならば, (9)式における厚み δ は $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}$ オーダとならなければならず, この値は, もはや電極反応場における 3 相界面での液膜を示しているとは考えにくい. むしろ $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}$ オーダの値は, 電極内における電解液フィルレベル (電解液が電極細孔に占める割合) を厚みに換算した値に近いものとなる. フィルレベルの厚みを想定した場合, Fig. 4 における反応過電圧による濃度勾配は考慮する必要がないと考えられ, $C_{1,x}^* = C_{1,x}(0,0)$ が成り立つ. この場合, (9)式は(2)式となる.

Table 1 Analysis of current interrupt wave under each fuel utilization condition in a cell. (No. A8).

Fuel utilization (%)	Measure data (1 atm, 650 °C)						
	40	50	60	70	80	85	90
Output voltage $V(t < 0)$ (mV)	961	946	930	913	891	873	857
Results of calculation							
Coefficient of $R_p(x)$: a_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	0	1.87×10^{-2}	4.62×10^{-2}	1.19×10^{-1}	2.33×10^{-1}	3.96×10^{-1}	5.07×10^{-1}
Average $R_p(x) \times j(x)$ (mV)	81	82	83	87	93	10	105
Nernst Loss (mV)	58	70	79	91	103	112	122
Average error (mV)	±5.33	±4.13	±2.67	±2.41	±1.01	±2.24	±1.76
Total							
±2.80							

Fitting parameters: $D[H_2] = 8.36 \times 10^{-6}$, $D[CO_2] = 1.01 \times 10^{-4}$, $D[H_2O] = 1.86 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$, $\delta = 1.74 \times 10^{-2} \text{ (cm)}$

Table 2 Diffusion coefficients($D[\text{H}_2]$, $D[\text{CO}_2]$, $D[\text{H}_2\text{O}]$) and thickness of electrolyte in electrode obtained by analysis of current interrupt waves according to Eq. (9) in each cell.

Cell No.	U_i condition	Fitting parameters				Total average error (mV)
		$D[\text{H}_2]$ (cm ² /sec)	$D[\text{CO}_2]$ (cm ² /sec)	$D[\text{H}_2\text{O}]$ (cm ² /sec)	δ (cm)	
A1 (Li / K)	20~90 %	9.79×10^{-6}	1.13×10^{-4}	2.69×10^{-4}	2.02×10^{-2}	± 3.62
A2 (Li / K)	20~90 %	4.43×10^{-6}	9.63×10^{-5}	3.40×10^{-5}	1.32×10^{-2}	± 3.21
A3 (Li / K)	20~80 %	2.26×10^{-5}	2.86×10^{-4}	4.07×10^{-4}	2.38×10^{-2}	± 3.82
A4 (Li / K)	20~80 %	5.84×10^{-6}	4.86×10^{-5}	1.66×10^{-4}	1.21×10^{-2}	± 3.34
A5 (Li / K)	20~80 %	7.97×10^{-6}	1.05×10^{-4}	1.43×10^{-4}	1.31×10^{-2}	± 2.42
A7 (Li / K)	40~90 %	6.21×10^{-6}	8.03×10^{-5}	8.45×10^{-5}	1.15×10^{-2}	± 3.77
B1 (Li / K)	20~80 %	1.02×10^{-5}	1.79×10^{-4}	1.67×10^{-4}	1.53×10^{-2}	± 2.70
B2 (Li / K)	30~80 %	6.34×10^{-6}	1.02×10^{-4}	9.03×10^{-5}	1.15×10^{-2}	± 2.78
B3 (Li / K)	30~80 %	6.63×10^{-6}	9.20×10^{-5}	1.05×10^{-4}	1.19×10^{-2}	± 3.14
B4 (Li / K)	30~80 %	1.03×10^{-5}	1.59×10^{-4}	1.35×10^{-4}	1.57×10^{-2}	± 4.11
B5 (Li / K)	30~80 %	7.08×10^{-6}	8.51×10^{-5}	8.45×10^{-5}	1.22×10^{-2}	± 3.07
B6 (Li / K)	40~90 %	1.26×10^{-5}	1.84×10^{-4}	2.57×10^{-4}	2.12×10^{-2}	± 3.18
Average		9.17×10^{-6}	1.22×10^{-4}	1.62×10^{-4}	1.51×10^{-2}	± 3.26
A6 (Li / Na)	20~80 %	2.25×10^{-5}	2.64×10^{-4}	7.63×10^{-4}	2.54×10^{-2}	± 3.37
A8 (Li / Na)	40~90 %	8.36×10^{-6}	1.01×10^{-4}	1.86×10^{-4}	1.74×10^{-2}	± 2.80
C1 (Li / Na)	20~80 %	1.17×10^{-5}	1.34×10^{-4}	1.34×10^{-4}	1.27×10^{-2}	± 2.14
C2 (Li / Na)	20~80 %	8.89×10^{-6}	1.06×10^{-4}	1.10×10^{-4}	1.16×10^{-2}	± 1.83
Average		1.29×10^{-5}	1.51×10^{-4}	2.98×10^{-4}	1.68×10^{-2}	± 2.54

$$C_{i,x}(0,t) = (C_{i,0} - C_{i,x}^*) \left\{ 1 + \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(-\frac{D_i(2n-1)^2 \pi^2 t}{4\delta^2}\right) \right\} + C_{i,x}^* \quad (22)$$

(22)式は(9)式における右辺第1項(ネルンストロスに起因する濃度緩和)のみを考慮した緩和式となっており、この(22)式を用いて再度、Fig. 6に基づいた計算を行うと、Table 3となる。Table 3において各拡散係数値は、 $D[\text{Red}] = D[\text{H}_2]$ 、 $D[\text{Ox}] = D[\text{CO}_2] = D[\text{H}_2\text{O}]$ として計算した。(22)式を用いても、(9)式と同程度の精度が得られていることがわかる。

Fig. 1のカレントインタラプター条件では、カソードガスを化学量論比ガスとしているため、ネルンストロス領域における電圧緩和は、アノード側のみと見なすことができるが、カソードガスとしてAir/CO₂(=70/30%)を用いた標準ガスの場合には、酸化剤利用率40%においてカソード側にも10 mV前後のネルンストロスが生じる。Fig. 7にアノードガス条件は同一とし、カソードガスとして化学量論比ガス、標準ガスを用いた場合のカレントインタラプター波形を示す。Fig. 7より両者の波形は、電流遮断後0.3 sec程度までは、カソードガス組成の違いによる影響が認められるが、それ以降の波形については、ほぼ同じと見なせる。これよりカソード側におけるネルンストロス緩和は、アノード側に比べて速く、この差を拡散係数の大小に求めるとすれば、カソード側の酸素種(O₂²⁻, O₂⁻など)およびCO₂の拡散係数もアノード側のCO₂, H₂Oの拡散係数と同程度であることが予想される。

よって単セルにおけるカレントインタラプター波形が、数10 secオーダにわたって緩和していく1つの理由として、アノードでのH₂に関する電解液中のみかけの拡散が、他の活

性種の拡散に比べて遅いことが考えられる。

5 結 論

多くの単セル試験に対してカレントインタラプター測定を行い、この波形緩和でのネルンストロス領域電圧緩和過程を、電極内における電解液中での拡散過程として捉え、主にアノード側での有効拡散係数及び有効電解液厚みについて検討した。この結果、以下の知見が得られた。

- 1) アノードにおけるH₂の有効拡散係数は 1×10^{-5} cm²/sec オーダであるのに対し、CO₂, H₂Oの有効拡散係数は 1×10^{-4} cm²/sec オーダであり、CO₂, H₂Oの係数に関しては、ほぼ同じと見なせる。
- 2) カソード側でのネルンストロス緩和は、アノード側に比べて速く、カレントインタラプター波形に顕著な影響を与えない。
- 3) 上記の結果より、単セルにおけるカレントインタラプター波形が、長期にわたって緩和(数10 secオーダ)していく理由として、アノードでのH₂に関する拡散が、他の活性種の拡散に比べて遅いことが考えられる。
- 4) 有効電解液厚みに関しては、 1×10^{-2} cm オーダと通常の反応場における液膜厚みに比べて約2桁大きな値を示しており、この理由については、今後、検討していく必要がある。

謝 辞

本論文における単セルデータは、「当所と各スタックメーカー、電力会社等の共同研究」あるいは、「熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合(MCFC研究組合)からの分担研究」において得られたものである。ここに謝意を表すとともに、実際の単セル試験に関してご協力頂いた協力会社の

Table 3 Diffusion coefficients ($D[\text{Red}]$, $D[\text{Ox}]$) and thickness of electrolyte obtained by analysis of current interrupt waves according to Eq. (22) in each cell.

Cell No.	U_i condition	Fitting parameters			Total average error (mV)
		$D[\text{Red}]$ (cm ² /sec)	$D[\text{Ox}]$ (cm ² /sec)	δ (cm)	
A1 (Li / K)	20~90 %	6.26×10^{-6}	8.88×10^{-5}	1.63×10^{-2}	± 3.81
A2 (Li / K)	20~90 %	7.07×10^{-6}	1.16×10^{-4}	1.69×10^{-2}	± 3.15
A3 (Li / K)	20~80 %	8.57×10^{-6}	1.17×10^{-4}	1.47×10^{-2}	± 3.80
A4 (Li / K)	20~80 %	8.73×10^{-6}	9.70×10^{-5}	1.51×10^{-2}	± 3.47
A5 (Li / K)	20~80 %	8.91×10^{-6}	1.26×10^{-4}	1.40×10^{-2}	± 2.40
A7 (Li / K)	40~90 %	8.42×10^{-6}	1.10×10^{-4}	1.34×10^{-2}	± 3.74
B1 (Li / K)	20~80 %	7.16×10^{-6}	1.24×10^{-4}	1.29×10^{-2}	± 2.67
B2 (Li / K)	30~80 %	7.99×10^{-6}	1.25×10^{-4}	1.30×10^{-2}	± 2.76
B3 (Li / K)	30~80 %	7.97×10^{-6}	1.15×10^{-4}	1.32×10^{-2}	± 3.11
B4 (Li / K)	30~80 %	8.00×10^{-6}	1.18×10^{-4}	1.39×10^{-2}	± 4.08
B5 (Li / K)	30~80 %	8.34×10^{-6}	1.01×10^{-4}	1.34×10^{-2}	± 3.06
B6 (Li / K)	40~90 %	7.26×10^{-6}	1.13×10^{-4}	1.63×10^{-2}	± 3.16
Average		7.89×10^{-6}	1.13×10^{-4}	1.44×10^{-2}	± 3.27
A6 (Li / Na)	20~80 %	7.24×10^{-6}	1.43×10^{-4}	1.77×10^{-2}	± 2.37
A8 (Li / Na)	40~90 %	7.05×10^{-6}	9.43×10^{-5}	1.61×10^{-2}	± 2.79
C1 (Li / Na)	20~80 %	9.07×10^{-6}	1.06×10^{-4}	1.13×10^{-2}	± 2.12
C2 (Li / Na)	20~80 %	8.68×10^{-6}	1.04×10^{-4}	1.16×10^{-2}	± 1.82
Average		8.01×10^{-6}	1.12×10^{-4}	1.42×10^{-2}	± 2.28

Fig. 7 Effect on cathode gas composition on current interrupt wave.

方々にも感謝致します。

文 献

- 1) 麦倉良啓, 阿部俊夫, 渡辺隆夫, 伊崎慶之, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **60**, 124 (1992).
- 2) 森田 寛, 麦倉良啓, 伊崎慶之, 渡辺隆夫, 阿部俊夫, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **63**, 1053 (1995).
- 3) 森田 寛, 麦倉良啓, 伊崎慶之, 渡辺隆夫, 阿部俊夫, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 740 (1997).
- 4) C. -G. Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida, Y. Izaki, and S. Kuroe, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **64**, 486 (1996).
- 5) C. -G. Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida, and S. Kuroe, *Electrochem. Soc.*, **PV 97-4**, 92 (1997).
- 6) T. Nishina, C. -G. Lee, H. Nakano, I. Uchida, and S. Kuroe, *Electrochem. Soc.*, **PV 97-4**, 101 (1997).
- 7) C. -G. Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida, and S. Kuroe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2747 (1998).
- 8) 中野 広, 李 忠坤, 仁科辰夫, 内田 勇, 黒江 聡, 第 37 回電池討論会講演要旨集, 2B05 (1996).
- 9) 中野 広, 東北大学修士学位論文 (1998).
- 10) G. Wilemski, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 48 (1983).
- 11) J. Jewulski and L. Suski, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 135 (1984).
- 12) C. Y. Yuh and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2062 (1984).
- 13) H. R. Kunz, L. J. Bregoli, and S. T. Szymanski, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2815 (1984).
- 14) T. Nishina, M. Takahashi, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1112 (1990).
- 15) 黒江 聡, 竹内将人, 西村成典, 大塚馨象, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **58**, 928 (1990).