円筒型高温水蒸気電解セルの温度分布予測

正員 永田 進 (電総研)
 正員 春日 康弘 (電総研)
 正員 門馬 昭彦 (電総研)
 非会員 嘉藤 徹 (電総研)

Simulation of Temperature Distribution of Tubular Solid Oxide Electrolysis Cell

Susumu Nagata, Member, Yasuhiro Kasuga, Member, Akihiko Momma, Member, Tohru Kato, Non-member (Electrotechnical Laboratory)

In this paper, a mathematical simulation of the temperature distribution of a tubular solid oxide electrolysis cell (SOEC) is presented. In the method, the effects of Joule heating, heat-transfer, radiation and heat convection are taken into consideration. As examples, the temperature distributions in the SOEC with an internal high temperature heat-exchanger and with an external high temperature heat-exchanger are calculated. As a result, the temperature distribution with an external high temperature heat-exchanger is smoother, but the current density is kept lower because of the limit of a working temperature. It is also estimated that a lower electrolysis rate contributes to decrease the maximum temperature and to smooth the temperature distribution.

キーワード：高温水蒸気電解，SOEC，予測，内部熱交，電解率，電解効率

1. ま え が き

固体電解質を利用した高温水蒸気電解 (Solid Oxide Electrolysis Cell: 以下 SOEC と略記) による水素の製造は、高効率が予測されている。そのため SOEC はエネルギー貯蔵およびエネルギー輸送のための水素製造システムとして注目を集め始めている⁽¹⁾。

SOEC は、水素の酸化反応の際の化学エネルギーの一部を電気エネルギーとして取り出す固体電解質燃料電池 (SOFC) の逆の反応を行う装置で、水蒸気を電気分解し水素と酸素を取り出す装置である。SOFC では発電反応に伴うエントロピー変化は発熱で、これに電流が流れるための内部損失による発熱とが重なり、電池が加熱されるのでホットスポットがしやすい。これを避けるために、酸化剤を二重管構造によりリターンフローとして直接発電部分に導入し、発電部分の冷却 (酸化剤の加熱でもある) を行う構造が考えられている⁽²⁾。他方 SOEC は反応が吸熱反応であることから、内部損失による発熱は反応に必要な熱としてその場で回収されるのでホットスポットはできにくい。従って同じ構造でも SOEC は SOFC に比べて高い動作電流密度で運転できる。また、反応に必要な熱の一部を他の熱機関の排熱で賄えば、排熱回収が可能で、電力消

費だけからみた見掛けの電解効率を 100% 以上にすることができる。Donitz ら⁽³⁾ は、他の熱機関の排熱で 150°C 程度に予熱された蒸気を原料とすれば、電解電圧が 1.3V と低くなり、高い電解効率を得ることができるとしている。すなわち、SOEC はセル部分に着目すれば、SOFC の逆運転であるが、高効率な SOEC システムの建設のためには、SOEC システムが SOFC システムの単純な逆運転とはならず、システムが異なったものとなる可能性がある。

本論文では、コントロールボリューム法⁽⁴⁾を用いて SOEC システム構築のバリエーションを考える基礎となる温度分布を予測する方法を述べる。また予測例として、蒸気の加熱を電解容器の外部で行う場合と容器の内部に設けた熱交によって行う場合の温度分布の相違などを報告する。

2. 水蒸気電解システム

〈2・1〉 システム構成 図 1 に電解セルシステムの概略の構成を示す。原料である水は、低温熱交および予熱器によって、温度の低い蒸気へと加熱される。予熱には電力、産業廃熱、太陽熱などが用いられる。低温の蒸気は、高温熱交によって動作温度まで加熱され、

図 1 SOEC システムの模式図
Fig. 1. Schematic of SOEC system.

図 2 高温熱交方式による構造の違い
Fig. 2. Difference in structure between two types of high temperature heat-exchanger.

電解セルへ供給される。電解によって製造された水素と酸素は保有している熱を原料水と熱交換した後、酸素はそのまま貯蔵、水素は未電解の水と分離され、貯蔵される。分離された水は、原料水の一部として再度電解に使用される。なお電解で製造された水素と酸素の温度が約 $1,000^{\circ}\text{C}$ であるとする、その保有熱量の合計は、原料水を 100°C の蒸気にするために必要なエンタルピーにほぼ等しい。従って、一般的には、約 $1,000^{\circ}\text{C}$ の原料蒸気を得るためには、図 1 に示すように予熱器によって排熱以外の熱を供給する必要がある。

〈2・2〉 高温熱交の違いとその効果 図 2 に異なった高温熱交方式をもつ二つの電解セル部分を示す。電解の原料である蒸気を動作温度まで加熱する方法として、図 1 に示したようにセル容器外部に高温熱交を設ける方法 (ガスの流れは図 2 ①となる：外部高温熱交方式と呼ぶ)、と図 2 ②に示すように電解セルの内部まで原料蒸気を供給する管を伸ばしてその管に高温熱交機能をもたせる方法 (内部高温熱交方式と略称) が考えられる。

内部高温熱交方式では、大ききな電解電流によって発生する内部損失 (ジュール損失) の一部をセル内部に設けた熱交によって、蒸気の加熱に用いることができる。外部高温熱交の場合は 100°C の蒸気と電解温度の蒸気の熱落差を予熱で補う必要があるから、同じ電解電流 (ほぼ同じ内部熱損失が発生する) で比較すると、内部高温熱交の場合より容器に対する熱入力が増えるので動作温度が高くなる。換言すれば、セルの動作温度を耐久性からある温度範囲に限定する必要がある場合は、内部高温熱交方式としたほうが高い電流密度で電解を行える利点がある。従って内

部高温熱交方式と予熱を併用すれば、比較的低い動作温度と高い電流密度で SOEC システムの運転が可能となるものと予測される。次の第 3 章において、これらの定性的な予測を、定量的に議論するための予測モデルを構築し、第 4 章において現実的なパラメータを用いた場合の温度分布を議論する。

3. モデルの構築

〈3・1〉 電解セルおよび容器 電解セルとして、円筒型の SOEC を採用する。円筒型セルの場合、図 2 ②に示すように、セラミックなどによる蒸気導入管をセル内部に挿入し、熱交を構成することができる。この熱交によって低温蒸気を高温の動作温度まで加熱することができる。電解セルは図 2 に示すように、基体管の上に構成した円筒横編型⁽⁵⁾を用いるものとする。単スタックは 0.012 m の単位セル 30 個を 0.006 m のインタコネクタで直列に接続し、全長 0.54 m とする。温度分布は、完全に熱絶縁した容器に 1 本のスタックが置かれているものとして求める。

〈3・2〉 ガス成分の計算 簡単のため流れに沿ったガス濃度の変化を、ピストン流で近似する。また電極内の流れも径方向の一次元流で近似する。流れに沿ったガス成分のモル流量の変化は、酸素や水素と水蒸気の混合ガス (以下、電解ガスと呼ぶ) に対して間隔 $H=0.002\text{ m}$ のコントロールボリューム (以下 CV と略記) に分割し、CV 間のガス成分バランスから求める。なお隣り合った CV は、電解ガスの流れ方向に j によって付加番号し、 $\text{CV}(j-1)$ 、 $\text{CV}(j)$ 、 $\text{CV}(j+1)$ などと表示するものとする。いま図 3 に示す電解セルの区間 H の電解電流を $I_e(j)$ とすると、 $\text{CV}(j-1)$ と $\text{CV}(j)$ の水素、水蒸気、酸素のモル流量 (mol/s) の関係は、次のように与えることができる。

$$G_{\text{H}_2}(j) = G_{\text{H}_2}(j-1) + I_e(j)/2F_a \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}(j) = G_{\text{H}_2\text{O}}(j-1) - I_e(j)/2F_a \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$G_{\text{O}_2}(j) = G_{\text{O}_2}(j-1) + I_e(j)/4F_a \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 G_{H_2} ：水素のモル流量、 $G_{\text{H}_2\text{O}}$ ：水蒸気のモル流量、 G_{O_2} ：酸素のモル流量、 F_a ：ファラデー定数

〈3・3〉 電流分布と電解電力の計算 内部抵抗は図 3 に示すように、はしご型回路で近似して計算する。

いま図 3 の $I_e(j)$ 、 $I_e(j+1)$ を含む閉回路に着目すると枝路電流の関係は次式で与えられる⁽⁶⁾。

$$I_e(j+1) = [V_p(j) - \dot{V}_p(j+1) + I_e(j)R_e(j) + I_e(j) \times (R_c + R_a) - I_L R_a - E(j+1) + E(j)] / R_e(j+1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 I_e ：電解質を流れる枝路電流、 I_c ：陰極枝路電流、 I_a ：陽極枝路電流、 R_a 、 R_c 、 R_e ：枝路抵抗、 V_p ：分極電圧 = 濃度分極 V_c + 活性化分極 V_a 、 I_L ：電解電流 ($= I_c + I_a$)、 $E(j)$ ：局所起電力

抵抗 R_a 、 R_c 、 R_e は、表 1 に示すウエスチングハウス社で SOFC に採用されている材料のデータ⁽⁷⁾を用いて求

図 3 SOEC セルの電氣的等価回路
Fig. 3. Equivalent circuit of SOEC.

表 1 抵抗パラメータ
Table 1. Resistance parameter.

基体管：直径 $D_s=0.014$ m 厚み $t_s=0.002$ m 細孔径 $d=3\cdot10^{-6}$ m 基体管中心間隔 $=D_s+t_s+0.002$ m			
電解セル部品の 1,273 K における抵抗			
構成材料	導電率 (S/m)	膜厚 (10^{-6} m)	抵抗パラメータ (1/S)
陽極	$S_a=0.78$	$t_a=1,000$	$r_a=1/S_a t_a$
陰極	$S_c=10$	$t_c=150$	$r_c=1/S_c t_c$
電解質	$S_e=0.001$	$t_e=50$	$r_e=t_e/S_e$
インタコネクタ	$S_i=0.02$	$t_i=50$	$r_i=t_i/S_i$

める。

$$R_a=r_a H/\pi D_a, R_c=r_c H/\pi D_c, R_e=r_e/H\pi D_e \quad (5)$$

ここに、 D_a ：陽極の平均直径、 D_c ：陰極の平均直径、 D_e ：電解質の平均直径

(4)式を各回路に展開し、 I_L 、 E および V_p を既知とすれば枝路電流 I_e 、 I_c 、 I_a を求めることができる。なお表 1 の中で S_e のみが温度 T (K) に対して次式のように依存性があるものとする⁽⁸⁾。

$$S_e(T)=2.8\cdot\exp(-10,100/T) \quad (6)$$

活性化分極 V_a は電流密度 $J_e(=I_e/\pi D_e H)$ に対し次式の Tafel の式⁽⁹⁾ で近似する。

$$V_a=0.074\cdot(T/1273)\cdot\ln(J_e/J_0) \quad (7)$$

ただし、係数および、交換電流密度 J_0 は実測から求めた。

$$J_0=10^{(-7520/T+8.51)} \quad (8)$$

多孔質電極（あるいは基体管）中では、電解電流に対応した水素・水蒸気の対向流が発生し、拡散係数が主流の 1 割程度（付録参照）であるから、大きなガス濃度分布が発生する。この濃度分布の起電力に及ぼす効果が電解におけるガス濃度分極 V_c である。電極内のガスの流れを径方向（ r で表す）の一次元流で近似し、濃度分布を並列細孔モデル⁽¹⁰⁾ を用いて求める。水素と水蒸気が多孔質材料中を対向して流れるときの圧力および濃度の分布は以下のように近似できる。

成分 1（水素）の単位面積当たりのモル流量を J_1 、成分 2（水蒸気）のそれを J_2 とすると、電極の厚み方向（径方向）の全圧 P の変化は次式で与えられる。

$$dP/dr=-(J_t-\beta J_1)RT/D_{22} \quad (9)$$

ここに、 $J_t=J_1+J_2$ 、 $\beta=1-D_2/D_1$ 、 $D_i=\phi(d/3)\times(8RT/\pi M_i)^{0.5}$ 、 ϕ ：拡散低減率、 d ：多孔質の細孔径、 M_i ：ガス i の 1 mol 当たりの質量、 $D_{22}=D_2(1+(X_1/D_1+X_2/D_2)BP/\mu)$ 、 X_i ：成分 i のモル分率、 R ：気体常数、 $B=\phi d^2/32$ 、 μ ：ガス 1, 2 の混合粘性率、 $X_2=1-X_1$

また成分 1 のモル分率 X_1 の変化は次式で与えられる。

$$(dX_1/dr)aP\mathcal{D}/RT=-J_1+X_1aJ_t+(J_t-\beta J_1)[a\mathcal{D}X_1+X_1(1-a)BP/\mu]/\mathcal{D}_{22} \quad (10)$$

ここに、 $a=D_1/(D_1+D)$ 、 $\mathcal{D}$ = 成分 1, 2 の電極内におけるガス拡散係数

水素、水蒸気、酸素の単位面積当たりのモル流量の関係は次式で与えることができる。

$$J_{H_2}=-J_{H_2O}=-2J_{O_2}=-J_e/2F_a \quad (11)$$

(11)式を(9)、(10)式に代入し、微分方程式を解き $P(r)$ 、 $X_i(r)$ を求めることができたとなると、ガス成分 i の分圧 $P_i(r)$ は次式で与えられる。

$$P_i(r)=P(r)X_i(r) \quad (12)$$

酸素を成分 1 とする場合は、 $J_2=0$ 、 $\mathcal{D}_1=\mathcal{D}_2$ 、 $X_2=0$ とし、(9)式のみ考慮する。

起電力 E は、電解ガスの水蒸気分圧 P_{H_2O} 、水素分圧 P_{H_2} 、生成酸素ガス分圧 P_{O_2} に対して次式で与えられる。

$$E=\frac{\Delta G_r^\circ+RT\ln(P_{H_2}\cdot(P_{O_2})^{0.5}/P_{H_2O})}{2F_a} \quad (13)$$

ここに、 $G_r^\circ=-\Delta G_{H_2O}^\circ(T)$ 、 $\Delta G_{H_2O}^\circ(T)$ ：水蒸気 T における標準生成自由エネルギー

濃度分極 V_c は、電極と電解質界面のガス分圧による起電力と主流のガス分圧による起電力との差である。

CV(j) 内に供給される電力は、電流分布の計算から求めたジュール損、活性化損、濃度分極損および電解電力の合計 Q_{gene} で与えることができる。

$$Q_{gene}=I_e(j)[E(j)+V_p(j)+I_e(j)R_e(j)]+R_c[I_c(j)^2+I_c(j-1)^2]/2+R_a[I_a(j)^2+I_a(j-1)^2]/2 \quad (14)$$

3.4 熱移動の計算 等価電気回路に合わせて分割した CV に対し、図 4 に示すように、左右上下の CV 間の熱移動を求める。ガスの CV 間の熱移動は、対流と熱伝導の両方を考慮した。流速の遅い酸素では、酸素ガスの濃度 C_{O_2} (mol/m³)、速度 V (m/s)、熱伝導率 k_{O_2} (W/m/K)、熱容量 O_{pO_2} (J/K/mol) とすると、酸素の熱移動に対するペクレ数 $=C_{pO_2}\cdot C_{O_2}\cdot V\cdot H/k_{O_2}$ は約 2 以下であるので、対流による熱移動と熱伝導による熱移動の両方を考慮する。水素水蒸気の混合ガスではペクレ数が約 8 と大きいので、対流による熱移動のみを考慮し熱伝導の効果は無視する。

温度 T_0 (K) を基準にした温度 T (K) のガス i のエンタルピー $H_i(T)$ は次式によって与えられる⁽¹¹⁾。

$$H_i(T)=\Delta H_i(T_0)+L_{v,i}^0+\int_{T_0}^T C_{p,i}(T)dT \quad (15)$$

図 4 CV 間の熱移動の相関
Fig. 4. Relation of heat migration among CVs.

ここに、 $\Delta H_i(T_0)$: T_0 におけるガス i の生成エンタルピー、 $L_{v,i}^0$: 基準温度 T_0 における蒸発熱
ガスの流れによって、ガスの風上の CV($j-1$) から風下の CV(j) へ移動する熱移動 Q_{conv} は、風上法⁽⁴⁾を用いて、
 $Q_{conv} = \Sigma G_i(j-1) \cdot H_i(T_{j-1}) + Q_k$ (16)
ここに、 $G_i(j-1)$: ガス成分 i の CV($j-1$) におけるモル流量、 Q_k : ガスの熱伝導による熱移動
ただし

$$Q_k = k_{gas} \cdot A_{gas} \cdot [T(j-1) - T(j)] / H \text{ (17)}$$

ここに、 A_{gas} : ガス CV の流れに直行する部分の断面積、 k_{gas} : ガスの熱伝導率

固体とガス間の熱伝達による熱移動、例えば電解セルから電解ガスへの熱移動 Q_{trans} は次式によって与える。

$$Q_{trans} = A_{cell} \cdot h_{gas} (T_{cell} - T_{gas}) \text{ (18)}$$

ここに、 A_{cell} : CV のガス側面積、 h_{gas} : セルとガス間の熱伝達係数

電解セル (電極、電解質および基体管は熱的に一体化したブロックとして近似) や蒸気導入管の CV($j-1$) から CV(j) への熱伝導による熱移動 Q_{cond} は

$$Q_{cond} = A_{solid} [T_{solid}(j-1) - T_{solid}(j)] k_s / H \text{ (19)}$$

ここに、 A_{solid} : 隣接した固体 CV 間の断面積、
 $T_{solid}(j)$, $T_{solid}(j-1)$: 隣接した固体 CV の温度 (K)、 k_s : 固体の熱伝導率

ガスを挟んで向かい合った固体間の熱移動には、輻射も考慮する (ガス自体の輻射は無視する)。例えば、蒸気導入管 (アルミナ) からセルへの熱移動 Q_{rad} は次式で計算する。

$$Q_{rad} = \frac{5.67 \cdot 10^{-8} (T_{al}^4 - T_{cell}^4) \epsilon}{1/A_{al} + (1-\epsilon)/A_{cell}} \text{ (20)}$$

ここに、 ϵ : 放射率 = 0.6、 A_{al} : アルミナ管のガス側 CV 断面積、 T_{al} : アルミナ管の温度 (K)、
 T_{cell} : セルの温度 (K)

〈3・5〉 CV の熱バランスと温度分布の計算 図 4 に示すように、ガスおよび固体の各 CV の温度は、その左右上下に隣接する (輻射の場合はガスの向こうの固体との熱も考慮する) CV との熱バランスから求めることができる。ある着目した CV に流入する熱の総和は定常状態では零である。

表 2 熱物性値
Table 2. Thermophysical properties.

構成材料	熱伝導率 (W/m・K)	拡散係数 ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)
陽極	6.0 at ~1,273 K	自由空間の 10%
陰極	11 at ~1,273 K	自由空間の 10%
電解質	2.7 at ~1,273 K	
アルミナ	2.6 at ~1,273 K	(低純度品)
インタコネクタ	6.0 at ~1,273 K	
基体管	1.1 at ~1,273 K	自由空間の 10%
水素	0.305 ($T/600$) ^{0.78}	8.83 ($T/1,272$) ^{1.84}
水蒸気	0.097 ($T/1,000$) ^{1.44}	
酸素	0.073 ($T/1,000$) ^{0.76}	2.36 ($T/1,273$) ^{1.86}

$$0 = \Sigma (Q_{rad} + Q_{trans} + Q_{cond} + Q_{gene} + Q_{conv}) \text{ (21)}$$

ただし、CV の特性によって (21) 式の中で用いる熱移動の項目と正負の符号は適宜選択するものとする。

ガスあるいは固体において、熱伝導および熱伝達は (18)、(19) 式に見るように、温度の一次関数である。また流れによる熱移動は (15) 式の右辺第 3 項の積分を、熱力学データ⁽¹²⁾により温度の近似関数として与え、更に次式によって温度の関数として与えれば、

$$\langle C_{pi}(T) \rangle = \frac{1}{(T - T_0)} \int_{T_0}^T C_{pi}(T) dT \text{ (22)}$$

流れによる熱移動も温度の一次関数となる。ただし、 $\langle C_{pi}(T) \rangle$ の中の温度 T は、初期値としてあらかじめ与える必要がある。(21) 式において着目した CV の温度 T の一次項を含む項とそれ以外の項に分ければ、隣接した CV の温度および T の高次項に対して逐次的に着目した CV の温度 T を求めることができる。

この方法で着目すべき CV を順次移動させながら全体の温度分布を計算し、計算が一巡したところで、各 CV の温度によって $\langle C_{pi}(T) \rangle$ などの熱定数を修正し、再度 CV の温度を計算し直す。この操作を繰り返し、各 CV の温度変化が微小となった時点で、全体の温度分布を得たものとする。

〈3・6〉 熱物性値 計算に用いた熱物性値のうち、固体の熱伝導率⁽¹³⁾は温度変化に対する実測データがないので温度変化にかかわらず一定とした。気体の熱伝導率は熱物性表⁽¹⁴⁾の値をべき乗で近似した。拡散係数は Chapman-Enskog の式⁽¹⁵⁾により温度依存性を求め、これをべき乗で近似した。これらの熱物性値を表 2 に示す。(9) 式で用いる混合気体の粘性率は次式⁽¹⁶⁾によって求めた。

$$\mu = \Sigma \frac{X_i \mu_i}{\Sigma X_i \phi_{ij}} \text{ (23)}$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0.25} \right]^2}{2^{1.5} (1 + M_i/M_j)^{0.5}} \quad (\phi_{ii} = 1) \text{ (24)}$$

平均熱伝達係数は、流路の相当直径 d_e 、流体の熱伝導率 k 、ヌッセルト数 Nu が既知であれば、次式によって与えられる。

$$h = \text{Nu} \cdot k / d_e \quad \dots\dots\dots (25)$$

ここに、 $d_e = 4S/\Sigma l$ 、 Σl ：濡れぶち全長、 S ：流路面積

生成ガス（ H_2 と H_2O の混合ガスあるいは O_2 ガス）の流れは、壁温一定の発達した層流として近似し、 $\text{Nu} = 3.66^{(17)}$ を用いる。ただし、電解ガスの熱伝導率は、次式⁽¹⁸⁾で求める。

$$k = \Sigma \frac{X_i k_i}{\Sigma X_i \phi_{ij}} \quad (\phi_{ii} = 1) \quad \dots\dots\dots (26)$$

ここに、 k_i ：ガス i の熱伝導率、 ϕ_{ij} は

$$\phi_{ij} = 0.25 \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i (M_i/M_j)^{3/4}}{\mu_j} \frac{1 + (S_i/T)^{0.5}}{1 + (S_j/T)^{0.5}} \right]^2 \right\} \times \left[\frac{1 + (S_{ij}/T)}{1 + (S_i/T)} \right] \quad \dots\dots\dots (27)$$

ここで、 S_i = ガス i のサザランド数、 $S_{ij} = .733(S_i S_j)^{0.5}$

原料の水蒸気は、温度変化が大きいので熱流束一定の発達した層流として近似し、 $\text{Nu} = 4.36^{(16)}$ とする。

4. 温度分布計算例

基本的には図2の構造を用いるものとし、入り口部分0.02 m（位置0～0.02 m）、電解セル部分0.54 m（位置0.02～0.56 m）、セル下流部分0.1 m（0.56～0.66 m）の温度分布を計算した。低温熱交へ供給する原料水の温度を25℃、低温熱交からのガス（一部水を含む）出口温度を25℃と仮定（容器からの熱損失を無視した）した。高温熱交への蒸気入り口温度は、高温熱交の出口温度、予熱器入力、低温熱交からのガス出口温度、原料水供給温度、各部の流量などのエネルギーバランスから求めた。また入り口水素濃度を3%，水蒸気の電解率 U_f を80%とした。

図1のように、図2の①に示すように内部に高温熱交構造がなく、1,273 Kまで予熱した蒸気を上流（図2①の左端）からセルに供給した場合の、電解セルおよび下流の温度分布の予測を図5に示す。

セルとガスの温度がほとんど差がないので、図5ではセルの温度のみ示す（セルの左端の境界条件は熱絶縁としたので、入り口水蒸気温度1,273 Kとは若干違っている）。電解電流密度が2 kA/m²と低い場合は、入り口付近では水蒸気濃度が高く電解反応の吸熱が内部損失による発熱に勝るので、温度が下がっている。出口付近では、水蒸気濃度が減り吸熱が減少するので温度は回復してくるが、出口温度は、入り口温度より約90℃下がっている。電解反応の吸熱は電流に比例する（温度の分布を考えない場合）のみであるが、内部損失の内の電流の2乗に比例する部分が大きいので、電流密度を増やすと電解反応の熱に比べ内部損失が相対的に増え出口温度が上昇する。電流密度4 kA/m²で出入口温度がほぼ同じとなり、6 kA/m²では、出口温度が入り口温度より約90℃増加している。すなわちセルの耐熱温度を考慮すれば、電流密度をある値以下に押さえる必要があると予測される。この例では、耐熱温度の上

図5 外部高温熱交の場合の温度分布
Fig. 5. Calculated temperature distribution using pre-heated vapor (1,273 K) with external high temperature heat-exchanger.

図6 内部高温熱交のある場合の温度分布
Fig. 6. Temperature distribution with internal high temperature heat-exchanger.

限を1,273 K近傍とすれば、電流密度の限界は4 kA/m²となる。

図6は、図2の②に示すような内部高温熱交方式で、下流（図2②の右端）から蒸気を供給する場合の温度分布を予測したものである。この場合、原料は低温熱交から予熱器を経て電解セル中の高温熱交に入り、リターンフローとしてセルへ供給される。容器内部で蒸気を加熱するために、電流密度を6 kA/m²とし、内部損失を増やしている。しかし、高温熱交に供給される出口ガスの熱量は十分ではなく、出口付近の温度は急激に下がっている。また高温熱交への入り口付近では（図6の右端）、原料水は完全に水蒸気になりきっていない状況である。この例は蒸気導入管に熱衝撃を与えるので、現実的でない。

図7は、図6の場合において電解率 U_f を80%から40%へ変えた場合の水蒸気とセルの温度を示す（繁雑を避けるため水蒸気とセルの温度のみ示す）。電解率を下げることによって全体の温度が少し下がるが、出口電解ガスの中の水蒸気の濃度が増えるため、入り口蒸気と熱交換してもそれほど出口ガス温度は下がりず、また供給蒸気も入り

電流密度 $J_e = 6 \text{ kA/m}^2$, 予熱なし

図7 電解率を40%にした場合の温度分布
Fig. 7. Temperature distribution at $U_f = 40\%$.

50%予熱, $J_e = 6 \text{ kA/m}^2$

図8 予熱と内部高温熱交のある場合の温度分布
Fig. 8. Temperature distribution with pre-heating and internal heat-exchanger.

口で水を含まない乾き蒸気になる。従って、電解率を40%以下にすれば高温熱交へは蒸気のみが入ってくることが予想される。

図8は、原料水を蒸気にするに要する熱量の50%の電力で予熱し、ほかは図6と同じとした場合の温度分布の予測である（繁雑を避けるため水蒸気とセルの温度のみを示す）。この場合は高温熱交入り口の原料水蒸気の温度は約700 Kまで高められ、セル温度の最高値も図6の場合に比較し約60 K高くなっている。

5. ま と め

熱の移動、内部熱損失、輻射、電流分布などを考慮した高温水蒸気電解セルの温度分布予測モデルを製作し、熱交換方式、電解率および原料水の予熱などによるセルの温度分布の特徴を数量的に検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 電解容器の外部に設けた高温熱交で原料蒸気を動作温度まで加熱する場合、容器内部に高温熱交を設ける場合に比べて温度分布が平滑であるが、電解セルの耐久温度を考慮した場合、電解電流が低く押さえられる。

(2) 予熱を行わないで、容器内部に設けた高温熱交のみで原料蒸気を動作温度まで加熱する場合は、電解率を

80%程度に高くすれば、原料水が完全に蒸気になりきらないで高温熱交に入る可能性がある。

(3) 前記(2)項の場合でも電解率を40%程度に下げれば、高温熱交への入り口で原料水を蒸気とすることができる。

(4) 予熱器で原料水の蒸発熱の50%程度の熱を供給すれば、セルの平均動作温度はわずかに上昇するが、この場合も(2)項で述べた現象は避けることができる。

(平成7年11月1日受付, 同8年2月26日再受付)

文 献

- (1) 楠 啓・菊岡泰平・馬腰俊光・上田三男・宮本 均・中森信夫: 「電力貯蔵用 SOE/SOFC リバースプルセルの開発」, 動力・エネルギー技術シンポジウム (神戸), A 17 (平6)
- (2) K. Shinozaki, S. Washio, T. Satomi & S. Koike: "VERIFICATION TEST OF 25 kW CLASS SOFC COGENERATION SYSTEM", 3rd Inter. Sympo. on SOFCs, 684-689 (1993)
- (3) W. Donitz, G. Dietrich, E. Erdle & R. Streicher: "ELECTRO-CHEMICAL HIGH TEMPERATURE TECHNOLOGY FOR HYDROGEN PRODUCTION OR DIRECT ELECTRICITY GENERATION", *Int. J. Hydrogen Energy*, 13, No. 5 283-287 (1988)
- (4) スハス V. バタンカー (水谷・香月訳): コンピュータによる熱と流れの数値解析 (昭60) 森北出版
- (5) S. Kaneko, T. Gengo, S. Uchida & Y. Yamauchi: "RESEARCH AND DEVELOPMENT OF SOLID OXIDE FUEL CELL", 2ND Int. Sympo. on SOFCs, 35-42 (1991)
- (6) 永田進・春日康弘: 「二次元ガス拡散を考慮した円筒型固体電解質燃料電池の出力特性の予測」, 電学論 B, 112, 271-274 (平4-3)
- (7) R. J. Bratton, P. Reicher & L. W. Montgomery: "FUEL CELL PRODUCTION PROGRESS CONTROL AND QUALIFICATION OF FINISHED CELLS", Fuel Cell Seminar Abs., p. 80 (1986)
- (8) 大野吉弘・加賀保男・永田 進: 「固体電解質燃料電池の製作と動作特性に関する研究」, 電学論 B 106, 694 (昭61-8)
- (9) 井上・相沢・藤嶋: 電気化学測定法, p. 143 (昭60) 技報堂出版
- (10) 丸本健二・綾 淳・松井安次: 「ガス透過率計測による固体電解質燃料電池構成要素の評価」, 機会学論, 56, No. 532, 268-273 (平2)
- (11) 浅野: パソコンで解く化学工学 p. 156 (平3) 丸善
- (12) D. R. Stull, et al.: JANAF Thermochemical Tables (1965)
- (13) K. Kanamura & Z. Takehara: "Temperature and Thermal Stress Distribution in a Tubular Solid Oxide Fuel Cell", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, No. 10 2800 (1993)
- (14) 日本機械学会編: 伝熱工学資料 (改訂4版) p. 329 (昭61)
- (15) R. B. Bird, W. e. Stewart & E. N. Lightfoot: TRANSPORT PHENOMENA, Wiley Int. Ed p. 511 (1960)
- (16) L. A. Bromlly & C. R. Wilke: *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1641 (1951)
- (17) 日本機械学会編: 伝熱工学資料 (改訂4版) p. 51 (昭61)
- (18) L. A. Bromlly & C. R. Wilke: *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1508 (1950)
- (19) 化学工学学会編: 化学工学便覧 p. 154: 1111 (昭63) 丸善
- (20) 加賀・大野・中島: 「固体電解質燃料電池構成要素のガス透過性評価に関する研究」, 電学論 B, 109 146 (平元-4)

付 録

電極内の有効ガス拡散係数 $\mathcal{D}$ は、自由空間におけるガス拡散係数を $\mathcal{D}_{\text{free}}$ 、電極 (あるいは基板) の空隙率を ε_a 、細孔の屈曲係数を q とすると次式で与えられる⁽¹⁹⁾。

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_{\text{free}} \times \varepsilon_a / q \quad \text{..... (付1)}$$

基体管および電極では $\varepsilon_a = 0.3 \sim 0.4$ である⁽²⁰⁾。

また q は3~6とされる⁽¹⁹⁾。従って $\mathcal{D}/\mathcal{D}_{\text{free}}$ は0.05~0.13程度となる。そのため本論文では $\mathcal{D}/\mathcal{D}_{\text{free}}$ を0.1とした。

永田 進 (正員) 1941年7月15日生。1966年3月広島大学大学院工学研究科修士課程(電気工学専攻)修了。同年4月電気試験所(現、電子技術総合研究所)入所。MHD発電の研究開発を経て、現在、固体電解質燃料電池の研究開発に従事。1982年電気学会進歩賞受賞。

門馬 昭彦 (正員) 1956年1月9日生。1985年東京工業大学大学院博士課程(金属工学専攻)修了。1989年4月電子技術総合研究所入所。固体電解質燃料電池の研究開発に従事。

春日 康弘 (正員) 1944年4月5日生。1967年3月東京電機大学II部電子工学科卒業。1963年4月電気試験所(現、電子技術総合研究所入所)。原子力発電の安全性、熱電子発電の研究開発を経て、現在、固体電解質燃料電池および脱硝の研究開発に従事。

嘉藤 徹 (非会員) 1963年2月20日生。1991年東北大学大学院博士課程(電子工学専攻)修了。1992年電子技術総合研究所入所。固体電解質燃料電池の研究開発に従事。