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*

丸 本 健 二^{*1}, 綾 淳^{*1}, 松 井 安 次^{*1}

Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Components by Gas Permeability Measurement

Kenji MARUMOTO, Sunao AYA and Yasuji MATSUI

A binary gas permeation method is proposed to investigate the gas transportation characteristics of the components of solid oxide fuel cells. The properties of porous media, such as pore diameter, porosity and tortuosity factor, are obtained from the measured permeabilities for two different gases in this method. It is also confirmed experimentally that the permeabilities are predicted with a good accuracy for other gases as well as for nonisobaric binary gas diffusion systems. Moreover, we refer to the airtightness of plasma-sprayed yttria-stabilised zirconia films, and estimate the concentration polarization and the distribution of total pressure in porous media at a high temperature.

Key Words: Fuel Cell, Diffusion, Porous Media, Gas Permeation, Solid Oxide Electrolyte, Concentration Polarization, Plasma Spray

1. ま え が き

第3世代燃料電池といわれる固体電解質燃料電池(以下, SOFCと略記)に対する関心が, 近年急速に高まってきている⁽¹⁾。図1に固体電解質燃料電池の基本的な構造および動作原理を示す。酸素イオン導電性の固体電解質とそれを挟む二つの多孔電極が多孔支持体の上に形成されている。供給ガス中の反応種(図1では, 水素と酸素)は多孔支持体および多孔電極内を拡散し電極-電解質界面にいたる。酸素ガスはカソード-電解質界面で電子を供与され酸素イオンとなる。酸素イオンは電解質内を移動し, アノード-電解質界面で水素と反応し, 水蒸気と電子が発生する。このとき外部回路を流れる電子により電力が発生する。

SOFCの構成要素は, その構造から多孔質体と気密体に分類される。多孔質体(多孔支持体, 多孔電極)のガス透過特性は電極-電解質界面への反応ガスの供給速度を決定し, 濃度分極, 限界電流といった燃料電池の基本性能に大きく影響する。また気密膜(電解質, 中間接続子)の気密性の評価も燃料電池の発電効率(気

密性が不十分な場合, 燃料ガスと酸化剤ガスは直接燃焼反応を起こし, 電気エネルギーに変換されない)や信頼性に加え, その製膜法の選択にも関係して重要である。このような観点からSOFC構成要素の評価に, ガスの透過率計測を利用することが試みられている⁽²⁾。SOFCは通常1000°C程度の高温で運転されるが, 常温で計測されたガス透過特性から高温における物質輸送特性を正確に予測するには, さらに理論的な取扱いが必要である。

本報では, 多孔質体の特性因子を2種類のガスの透過率から求め, それらの値を用いて種々の条件での多孔質内ガス輸送を計算する方法(便宜上, 二元気体透

図1 固体電解質燃料電池の基本構造と動作原理

* 原稿受付 平成2年2月26日。

*1 正員, 三菱電機(株)中央研究所(〒661 尼崎市塚本町8-1-1)。

過法と称する；以下、BGP 法と略記）を提案する。

はじめに、この方法の原理・特長および 2 種の SOFC 用材料への適用結果について述べ、次いで得られた多孔材料の特性因子の二成分ガス拡散系での有効性について検討する。さらにイットリア安定化ジルコニア（以下、YSZ と略記）固体電解質のプラズマ溶射膜の気密性評価結果、および多孔質支持管の拡散抵抗による濃度分極などの予測計算結果を示す。

2. 二 元 気 体 透 過 法

2・1 原理と特長 多孔材料の体積基準ガス透過率 K は、円管内流れに関するクヌッセンの実験式⁽³⁾を用いた並列細孔モデルに基き、式(1)で表される。

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{d^2}{32} \cdot \frac{1}{\mu} + \frac{d}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{f}{\bar{p}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

この式はガスの物性値として粘性係数 μ と分子量 M を、また多孔材料の特性因子として空げき率 ε 、屈曲係数 τ 、細孔径 d を含み、第 1 項は粘性流を、第 2 項は分子流を表している。 R はガス定数、 T は温度、 $\bar{p}$ は平均圧力、 f は式(2)で表されるスリップ域・遷移域を表すための係数で 0.806 から 1 の値をとる。

$$f = \frac{1 + \sqrt{M/RT} \cdot (d\bar{p}/\mu)}{1 + 1.24 \sqrt{M/RT} \cdot (d\bar{p}/\mu)} \dots\dots\dots (2)$$

多孔材料の特性因子からなる二つのパラメータ d および ε/τ は、2 種類の異なるガスに対する透過率計測から得られる二元連立方程式の解として求めることができる（屈曲係数 τ は、空げき率 ε を別に計測できれば分離できる）。2 種のガスとして大きな粘性係数と小さな分子量を有するガスと、その逆のガスを選べば上記の計算が精度よく行える。種々のガスの粘性係数と分子量の関係を図 2 に示す⁽⁴⁾。上記基準を考慮し、本研究ではヘリウムとプロパンを選択した。なお図 2 中黒い丸印で示したガスは本研究で用いたガス（ヘリウム、プロパン、水素、窒素、メタン）である。

式(1)から求めた、多孔材料の細孔径とヘリウムとプロパンの透過率比の関係を図 3 に示す。細孔径の変化に応じてこの比が 0.412 から 3.32 という広い範囲で変化する。したがって、この比の計測から多孔材料の細孔径が精度よく求められ、しかも推定できる細孔径はおよそ 0.1 から 10 μm と SOFC の材料評価に適切な範囲にある。

2・2 試料と実験装置および方法 下記の多孔質支持管と YSZ 溶射膜について試験を行った。溶射膜はアルミナ多孔質管上に形成されている。

- (1) アルミナ多孔質管：厚さ 3.05 mm
- (2) カルシア安定化ジルコニア多孔質管：厚さ

3.19 mm

(3) YSZ 大気圧溶射膜：厚さ 225 μm

(4) YSZ 低圧溶射膜：厚さ 65 μm

以下、それぞれアルミナ、CSZ、ATM、LPC と略記する。

ガス透過率計測の実験装置を図 4 に示す。ガラス容器内に設置された円筒状試料内側よりガスが供給され、試料壁を透過して容器内に流出する。容器内が供給ガスで満たされた後、試料内外の圧力差と流量をせっけん膜流量計と沈鐘式微差圧計で計測した。温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、圧力は大気圧、圧力差は 500 Pa 以下とした。ガス透過率 K は、体積流量 Q 、圧力差 Δp 、試料の通過断面積 A 、厚さ L から式(3)で求めた。溶射膜の場合には、支持管の流動抵抗はしかるべく差引いた。

$$K = Q \cdot L / (A \cdot \Delta p) \dots\dots\dots (3)$$

2・3 多孔材料の特性因子の計算 四つの試料について BGP 法によって求められた特性因子値を表 1 に示す。二つの支持管の空げき率 ε は液体置換法⁽⁵⁾により求めた。

図 5 は二つの多孔支持管について、水銀圧入法による細孔径分布と、BGP 法によって求めた細孔径を比較したものである。アルミナ管の場合は細孔径分布は

図 2 種々のガスの粘性係数と分子量の関係

図 3 細孔径とヘリウム-プロパン透過率比の関係

二つのピークを持ち、BGP 法により得られた細孔径はその間にある。一方、CSZ 管の場合はピークは一つで、BGP 法による値はそのピークに一致している。

なお図 5 中 bubbling とあるのは、完全に含水させた試料管内部を水中でガスにより加圧し、試料表面から気泡が発生する最小圧力差 $\Delta p_{\min}$ から次式⁽⁵⁾により求めた最大貫通細孔径である (σ は水の表面張力)。

$$d_{\max} = 4\sigma / \Delta p_{\min} \quad \dots\dots\dots (4)$$

これらの結果から BGP 法により得られた細孔径 d の値がおおむね妥当であると考えられる。

2.4 他ガスの透過率の計算および計測値との比較

BGP 法により求められた特性因子の値を用いて式 (1) から他のガスの透過率が計算できる。図 6 に計算結果と計測結果の比較を示す。四つの試料における水素、窒素、メタンの透過率に関し、両者はよく一致している。計算と実測の差は多孔支持管では 1% 程度、溶射膜では数% 以下であった。

3. 二成分系への展開

固体電解質燃料電池の多孔体内では少なくとも 2 成分以上のガスの拡散が生じている。ここでは BGP 法で求めた多孔材料の特性因子値が二成分拡散が生じる場合にも有効であるか否かを実験的に検討する。

3.1 実験装置および方法 図 7 に二成分系の実験装置を示す。図 7 中記号は図 4 と同様である。ここでは一つのガス (ガス 2: フローガス) が試料に供給され、多孔壁を通して他のガス (ガス 1: バッキングガス) で満たされたガラス容器内に流出する。実験ではバッキングガスの流量はフローガスの流量の 100 倍以上とした。

3.2 数学モデルと計算式 図 7 の実験系の数学モデルを図 8 に示す。ガス 2 が $z=L$ から $z=0$ の方向に流れる。 $z=0$ での全圧 p_0 とモル分率 ($x_1=1$, $x_2=0$) を境界条件とし、それにガス 2 のモル流束 J_2 を加え

図 4 ガス透過率計測装置

表 1 特性因子算出結果

Sample	Property	Pore diameter d μm	Tortuosity τ	Porosity ϵ
porous tube	Alumina	4.22	0.257	3.51
	CSZ	2.18	0.265	3.15
YSZ sprayed film	ATM	2.28	$\epsilon/\tau=0.00364$	
	LPC	0.452	$\epsilon/\tau=0.00446$

(a) Alumina

(b) CSZ

図 5 二元気体透過法による細孔径と水銀圧入法の結果の比較

図 6 ガス透過率の計算値と実測値の比較

た条件下で, $x=L$ における全圧 P_L とモル分率 (x_{1L} , x_{2L}) を解く. このような細孔内拡散系は全圧とモル分率に関する二つの微分方程式 (5), (6) で記述される⁽⁶⁾.

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{(J - \beta J_1)RT}{D_2[1 + (x_1/D_1 + x_2/D_2)Bp/\mu]} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{dx_1}{dz} = \frac{RT}{aDp} \left\{ -J_1 + x_1 a J + \frac{(J - \beta J_1)[aDx_1 + x_1(1-a)Bp/\mu]}{D_2[1 + (x_1/D_1 + x_2/D_2)Bp/\mu]} \right\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$J = J_1 + J_2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\alpha = D_1/(D_1 + D) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\beta = 1 - D_2/D_1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$B = (\epsilon/\tau) \cdot (d^2/32) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$D_i = d/3(8RT/\pi M_i)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta p = p_L - p_0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

上記条件下でこれらをルンゲ・クッタ法により数値積分して $z=L$ の状態を求め, 結果として式(12)より圧力差を得る. 計算にあたり二成分拡散係数 D および単一ガスの粘性係数は, Chapman-Enskog モデルの第1近似式から, 混合ガスの粘性係数は Wilke の近似式から与えた⁽⁷⁾. またクヌッセン拡散係数 D_i は式(11)によった. なお二つの微分方程式中の拡散係数は, 各種拡散係数に ϵ/τ を乗じて得られる有効拡散係数である. また計算に用いる多孔材料の特性因子を BGP 法から求める際, 二成分系の式に対応させ式(1)中の f 値を1とした.

図 7 二成分系ガス透過実験装置

図 8 二成分系の実験の数学モデルと条件

3.3 結果と考察 アルミナ多孔質管, CSZ 多孔質管に関する計算と実験の結果を図9に示す. 流量は 25°C/大気圧の条件の体積流速に換算した.

種々のフローガスとバックガスとの組合せに対する実験結果を, 図9中に表示した記号で示した. 実線は BGP 法により得た d と ϵ/τ を用いた二成分拡散系の計算結果であり, 破線は比較のために示した単一ガス系の結果である. 単成分系では, 圧力差と流量がほぼ比例する(このため図9中の破線は一部のみ示した)のに対し, 二成分系では非線形性を示し, かつ単成分系と透過率が大きく異なる. 計算結果が実験結果とよ

(a) Alumina

(b) CSZ

図 9 二成分系でのガス透過特性の実験と計算の比較

い一致を示していることから BGP 法で求めた多孔材料の特性因子の二成分非等圧拡散系に対する有効性が確認された。

4. 応 用

4.1 YSZ プラズマ溶射膜の評価 図 6 に示したように低圧溶射膜 (LPC) の透過率は大気圧溶射膜 (ATM) より 1 けた程度低い。表 1 に示した二つの膜に関する BGP 法の結果によれば、LPC 膜の細孔径 d は ATM 膜に比べてかなり小さいが、 ε/τ の値はむしろ ATM 膜より大きい。このことから LPC 膜が ATM 膜より気密性に優れているのは、気孔容量ではなく気孔径の差によると考えられる。

図 10 に YSZ 溶射膜の走査形電子顕微鏡写真を示す。ATM 膜ではもとの YSZ 粒子の形跡が見られるのに対し、LPC 膜では衝突の際に粒子が飛散しており、この作用で気孔径が小さくなったと推定される。以上のことから、溶射膜の評価に通常用いられる相対密度つまり気密性は、固体電解質膜のように気密性が問題となる場合には評価指標として不完全である。

4.2 濃度分極と発生圧力差の予測 多孔支持管により反応ガスの電極-電解質部への供給が妨げられるため、燃料電池の電圧はガス流路内のガス濃度から期待される値よりも濃度分極分だけ低くなる。本節では、この濃度分極と、細孔内拡散によって多孔質内に

発生する全圧分布の予測を行う。計算は支持管が燃料極 (アノード) 側にある場合 (Case 1) と、酸素極 (カソード) 側にある場合 (Case 2) の 2 とおりについて行った。

図 11 に、数学モデルと計算条件を示す。いずれの場合もガス流路内 ($z=0$) の圧力は大気圧とした。Case 1 では支持管壁内で水素と水蒸気の二成分等モル相互拡散が生じ、Case 2 では酸素と窒素の二成分一方拡散が生じ、両場合とも非等圧拡散となる。計算式は 3 章に示したものと同様であるが、電流密度 i に対する濃度分極を計算するにあたり、反応ガスのモル流束 J_i は電流密度からファラデーの法則により換算した。 F はファラデー定数である。

$$J_{H_2} = -J_{H_2O} = i/(2F) \dots\dots\dots (13)$$

$$J_{O_2} = i/(4F) \dots\dots\dots (14)$$

濃度分極は数値積分によって求められた電極部 ($z=L$) におけるガスの分圧から次式で計算する。

$$\eta_a = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}/p_{H_2,L}}{p_{H_2O}/p_{H_2O,L}} \dots\dots\dots (15)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2,L}} \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 η_a 、 η_c はそれぞれ Case 1, 2 の濃度分極で、添字 L は $z=L$ を表す。

濃度分極の計算結果を図 12 に示す。Case 1, 2 の間の大きな差は、水素と酸素の拡散速度の差によると考えられる。これに対しアルミナと CSZ の差はわずかで、いずれの支持管でも限界電流が小さく空けき率、厚さ、細孔径などに改善が必要である。

図 13 は電極部での全圧 p_L のガス流路の全圧 p_0 (大気圧) に対する比を、電流密度の関数として示したものである。電流密度にほぼ比例して圧力差は増加し Case 1 では正圧を、Case 2 では負圧を示す。濃度分極

(a) 大気圧溶射膜

(b) 低圧溶射膜

図 10 YSZ 溶射膜の走査形電子顕微鏡写真

図 11 濃度分極計算モデルと条件

図 12 濃度分極の計算結果

図 13 電極部での全圧の計算結果

とは異なり、アルミナとCSZの差は大きい。この結果は、電解質の気密性の基準化や、燃料電池へのガスの供給圧力の決定などに関係重要である。

5. む す び

(1) 固体電解質燃料電池材料の評価法として、二元気体透過法を提案した。この方法では細孔径、空げき率、屈曲係数といった多孔材料の特性因子が2種のガス（ヘリウムとプロパン）の透過率計測値から求められる。他のガスの透過率も上記の因子を用いて精度よく計算できること、この特性因子が非等圧二成分ガス拡散系においても有効であることを実験的に確認した。

(2) イットリア安定化ジルコニアのプラズマ溶射膜にこの方法を適用し、低圧プラズマ溶射膜が気孔径が小さいがゆえに大気圧プラズマ溶射膜より気密性に優れていることを明らかにした。同時に固体電解質膜を気密性のみで評価することの不完全性を示した。

(3) 計測に用いた二つの多孔支持管について、こ

れによる濃度分極を計算し、ガス透過性に関し改善が必要であることを明らかにした。また細孔内拡散によって多孔質内に大きな圧力差が発生することを示した。この結果は固体電解質膜の気密性の基準を考える際に重要であると考えられる。

文 献

- (1) Singhal, S. C., *Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, 89-11 (1989), The Electrochemical Society.
- (2) 加賀・中島・大野, 固体電解質形燃料電池構成要素のガス透過特性評価に関する研究, 電学論, B, **109**-4 (1989), 145.
- (3) 化学工学会, 化学工学便覧, (1988), 丸善.
- (4) 日本機械学会, 流体の熱物性値集, (1983), 日本機械学会.
- (5) 近藤, 多孔材料, (1973), 技報堂.
- (6) Mason, E. A., Marinkauskas, A. P. and Evans III, R. B., Flow and Diffusion of Gases in Porous Media, *J. Chem. Phys.*, **46**-8 (1967), 3199.
- (7) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, (1977), McGraw-Hill.