MCFC における単極反応熱の解析*

(不可逆過程の熱力学を適用した電解質内温度分布解析)

吉 葉 史 彦^{*1}

Numerical Analysis of Single Electrode Heat Effect on Molten Carbonate Fuel Cell (Temperature Distribution in an Electrolyte Plate Applying Thermodynamics of Irreversible Process)

Fumihiko YOSHIBA^{*2}
^{*2} Central Research Institute of Electric Power Industry,
2 6 1 Nagasaka, Yokosuka shi, Kanagawa, 240 0196 Japan

A numerical model to analyze the internal conditions of a MCFC stack has been modified to estimate single electrode heating value. Magnitude of heat that evolves on the cathode and reabsorbed on the anode has similar order to an electrical output from MCFC. A temperature distribution in the electrolyte plate has been studied applying thermodynamics of irreversible process. Calculated temperature distribution has been compared with the temperature distribution without single electrode heat effect. Calculated absolute value of Thomson coefficient in the MCFC electrolyte plate has been evaluated to be lower than 0.1 mV/K. Finally, temperature differences between cathode and anode have been estimated for the different thermal conductivity of electrolyte plate. The temperature difference between two electrodes are calculated to be small value under the normal operating condition of MCFC.

Key Words: Molten Carbonate Fuel Cell, Single Electrode Heat Effect, Thermodynamics of Irreversible Process, Numerical Analysis

1. 結 言

熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)スタックは発電時にセル面内及び積層方向に温度分布を有するため、Ni 短絡防止、セル部材の腐食管理、並びにガス流路内における炭素析出防止等の観点から、内部の温度分布をセパレータの温度計測により実測するとともに、数値解析を用いてスタックの内部状態を把握することが有効となる。

MCFC スタック内部状態について、筆者らの研究グループは、スタック発電部分と同一要素を持ち合わせた単セル試験から、電流対電圧特性を精度良く表す性能表示式を導出し、この性能表示式をスタック局所の発電特性に適用することによりスタック内部の温度分布について実測と併せた解析を行ってきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。これらのスタック内部に関する詳細な解析モデル構築では、いくつかの仮定の元に解析を行ってきた。特に起電部である電極-電解質板解析の際には、これらを一つのコンポーネントとみなし、発電反応に伴う発熱は、厚さを持たない電極-電解質板から平面的に分布した状態で発熱するものと仮定してきた。しかしながら、実際の MCFC 発電状態では、電解質内部でトムソン効果による発熱もしくは吸熱反応が発生している。また、アノード及びカソードではそれぞれペルチェ効果により発熱もしくは吸熱反応が起きて

おり、電解質内部の温度分布に影響を与えているものと考えられる。従って、これらの電極及び電解質内部における単極反応熱や熱輸送状態を把握しておくことは、スタック解析モデルの妥当性並びに精度検証の観点から重要となる。

MCFC 単極反応に関して、Jacobsen と Broers⁽⁵⁾⁽⁶⁾は Thermo-cell を用いてカソード及びアノード反応のゼーベック係数を測定し、Li-K-Na 系炭酸塩の塩組成及び作動温度に関係なくゼーベック係数が一様であることを実験的に示した。またこれらのゼーベック係数を用いて MCFC 発電反応における単極反応熱量を定量化し、過電圧や内部抵抗ロスに伴う発熱以外の項として、アノードでの吸熱反応、カソードでの発熱反応量を明らかにした。しかしながらこの研究では、電池の抵抗を仮定し、温度及び電流密度に分布のない場を対象として単極反応熱を定量化しており、大面積セル面内での温度分布や電流分布を考慮した単極反応熱分布についての解析は行われていない。実用スタックでの起電部における単極反応熱解析のためには、筆者らの研究グループが開発してきたスタック内部解析手法との組み合わせにより各極の反応熱量分布を定量化することが必要である。

また、後述するように単極反応に伴う発熱及び吸熱量は大きく、電解質内部の温度分布に影響を与えている可能性が高い。単極反応熱に起因したアノード及びカソード間の熱流動特性について伊藤⁽⁷⁾は、熔融塩を対象とし、

* 原稿受付 2000 年 11 月 29 日。

*1 正員、(財)電力中央研究所(〒240 0196 横須賀市長坂 2 6 1)。

E mail: yoshiba@criepi.denken.or.jp

両極温度を同一の温度とした境界条件を与えることにより熱流動支配方程式を線形化した解析を行っている。しかしながら両極の温度は発電に伴う発熱状態により決まってくるものであり、電解質内部の温度分布解析には対流熱伝達により電極面が冷却されるモデルを導入し、非線形の支配方程式についての解析を行う必要がある。

本報告では大型スタックを対象とし、内部発熱分布をエントロピー変化も含めて単極ごとに分離し、発電状態における各極での発熱量を明確化する。また、アノード及びカソードの各極反応におけるエントロピー変化、並びに、電解質内でのエントロピー輸送状態が MCFC 起電部内の温度分布に与える影響について、不可逆過程の熱力学を適用した解析を行う。本報告の特徴は、ガス組成分布や温度分布を考慮した単極反応熱分布解析をスタックについて行ったこと、及び、不可逆過程の熱力学から導出された電解質内部に関する非線形支配方程式について数値解を求めることにより、発電時の両極間に存在する温度差及び電解質板内部のトムソン係数のオーダーを明らかにしたことである。

2 単極反応に伴う発生熱量の解析

2・1 MCFC 内部における熱物質移動状態 図1にMCFCスタックの発電要素である単セルの断面構造を示す。単セルはセパレータ板、波板、集電板、電極及び電解質板から構成される。燃料ガスはアノード流路を、酸化剤ガスはカソード流路をそれぞれ紙面に垂直な方向に、コルゲート板の間を通過して流れる。カソードガス中の CO_2 と O_2 は、多数の小孔を有する集電板を通り抜け、カソードで熔融炭酸塩中にとけ込み、 CO_3^{2-} イオンとなって電解質中をアノードまで移動する。アノードでは、燃料ガス中の H_2 が電解質中にとけ込み CO_3^{2-} と化学反応し CO_2 と H_2O を生成する。反応過程で放出される電子は各電極から集電板に集められ、ガス流路内に規則正しく配置されたコルゲート板及びセパレータ板を通じ、積層された次の単セルに導かれ、スタックの上下両端より外部負荷に取り出される。電解質板のマトリクス(リチウムアルミネート等)と電極(焼結ニッケル等)は多孔体であり、電解質板と電極の空隙には熔融塩(Li_2CO_3 と Na_2CO_3 等)が電解質として入っており密着した構造となっている。発電に伴う化学反応で発生した熱は、対流熱伝達及び物質移動によりアノードガス及びカソードガスへ伝わるとともに、熱輻射によりセパレータに直接伝わる。また、熱伝導により集電板と波板を経由してアノード、カソードガス及びセパレータに移動する。単極における反応熱は電解質、電極及び反応ガスの3相界面付近にて発生するため、電解質内部の温度分

布に影響を与える。本報告において、スタック内部単極反応熱量の分布を解析する際には、電極及び電解質板を一体として扱い、ガス流れ方向(図中x方向)のみを考慮することとする。

Fig.1 Conceptual mass and heat transfer in co-flow type MCFC.

2・2 ゼーベック係数の選定及びスタック性能解析に用いたパラメータ 電極表面のガス及び電極の境界面に電流が流れることに伴いペルチェ効果による発熱または吸熱反応が起きる。また、電解質内部にはゼーベック係数の温度依存性に起因したトムソン効果により発熱や吸熱が発生する。これらの発熱や吸熱は電解質板内部の温度分布に影響を与えることになるが、その熱移動形態は非常に複雑なものとなる。図2にMCFC内部におけるゼーベック効果により発生するペルチェ熱及びトムソン効果による熱発生概念図をイオンの移動する方向(y軸方向)について示す。

Fig.2 Schematic figure of heat evolution and absorption by Joule heating and entropy change.

発電による通過電流に伴う各極での発熱及び吸熱量 Q_c , Q_a はゼーベック係数、電流値及び絶対温度の積として表される。

$$Q_c = -\varepsilon_c I T_c \quad (\text{カソード}) \quad Q_a = -\varepsilon_a I T_a \quad (\text{アノード}) \quad (1)$$

ここで、 I は発電反応に関与する電流密度、 T_c, T_a はそれぞれカソード及びアノード温度、 $\varepsilon_c, \varepsilon_a$ はそれぞれカソード及びアノードにおけるゼーベック係数である。MCFC 各極でのゼーベック係数について、Jacobsen と Broers⁽⁵⁾⁽⁶⁾ は熱起電力とゼーベック係数の関係を温度差に関して級数展開し、実測値との比較により求めた。彼らの研究では特にカソード反応に注目し、Li/K 系、Li/Na 系、及び Li/K/Na 系の電解質に対し、雰囲気ガス組成が $\text{CO}_2/\text{O}_2=65/35$ 近傍について Thermo-cell を用いたゼーベック係数測定を行った。Thermo-cell の構成概念図は図 3 に示す通りであり、両極間の温度差と起電力の関係がゼーベック係数となる。これらの結果、単極反応熱の電解質組成依存性は小さく、種々の組成による電解質の値を平均すると $217[\text{J/mol}\cdot\text{K}]$ のエントロピー変化を伴うことを明らかにした。本解析では、このエントロピー値を基にしてカソードゼーベック係数を求め、単極反応熱量の解析に用いることとした。なお、この単極反応に対応するゼーベック係数は $-1.12[\text{mV/K}]$ である。

Fig.3 Schematic measurement equipment of Thermo-cell.

一方、アノード反応に伴うペルチェエントロピーについて彼らの報告では、CO が燃料として直接発電反応に関与しているとの仮定のもと、トータルの発電反応エントロピー変化からカソードペルチェエントロピーを差し引いた値を用いている。つまり、以下の反応を考慮した単極反応熱を前提としている。

しかしながら、筆者らの研究グループによる石炭ガス化ガス用不純物添加試験等から、MCFC アノード反応には H_2 が直接発電反応に関わっていることが明らかとなって

いる⁽⁸⁾ため、CO のみから求めたゼーベック係数の採用はスタック内部のガス組成分布による単極反応熱分布を不当に解析することとなる。従って本解析では、水素の燃焼反応を仮定した上でアノードペルチェエントロピーを算出し直した。なお、以上の仮定から換算されたアノードゼーベック係数は $0.838[\text{mV/K}]$ である。表 1 に、各反応におけるエントロピー変化量とゼーベック係数についてまとめて示す。

Table.1 Entropy change and Zeebeck coefficient on each electrode at temperature of 650°C .

	Expression	Magnitude	Units
Entropy change of H_2O formation	ΔS	54.56	$[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$
Entropy change of cathode reaction	ΔS_c	216.2	$[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$
Entropy change of anode reaction	ΔS_a	-161.6	$[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$
Zeebeck coefficient of cathode	ε_c	-1.12	$[\text{mV/K}]$
Zeebeck coefficient of anode	ε_a	0.838	$[\text{mV/K}]$

以上が発電反応に伴うエントロピー部分についての表記であるが、スタック内部での発熱分布にはその他に、電池反応抵抗や電気抵抗に伴うジュール発熱が存在する。これらの発熱量は、電池性能を各反応抵抗及び内部抵抗に分離することにより表示することが可能である。本解析にあたっては Li/Na 系電解質単セル試験及び 10kW 級スタック発電試験により導出された性能表示式⁽⁹⁾をジュール発熱分布の解析に適用することとする。適用した性能表示式は式 (3) の通りである。また、表 2 には解析に用いた性能表示式のパラメータを示す。

$$V = E(x) - \{Rir(x) + Ra(x) + Rc(x)\} \cdot j(x)$$

$$E(x) = E^0 + \frac{RT(x)}{2 \cdot F} \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{a}}(x) \cdot p_{\text{CO}_2\text{c}}(x) \cdot p_{\text{O}_2\text{c}}(x)^{1/2}}{p_{\text{CO}_2\text{a}}(x) \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}(x)}$$

$$Rir(x) = Air \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Hir}{R \cdot T(x)}\right)$$

$$Ra(x) = Aa \cdot T(x) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Ha}{R \cdot T(x)}\right) \cdot P_{\text{H}_2}^{-0.5}(x)$$

$$Rc(x) = Ad \cdot T(x) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Hd}{R \cdot T(x)}\right) \cdot P_{\text{O}_2}(x)^{-0.75} \cdot P_{\text{CO}_2}(x)^{0.5}$$

$$+ Ae \cdot T(x) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta He}{R \cdot T(x)}\right) \cdot m_{\text{CO}_2}(x)^{-1.0} \quad (3)$$

式 (3) で、 V は電池電圧、 $E(x)$ は起電力、 $j(x)$ は電流密度、 p_j はガス種 j の分圧、 E^0 は標準電極電位、 T は電極-電解質板温度、 R はガス常数、 F はファラデー常数をそ

それぞれ表す。 R_{ir} , R_a , R_c はそれぞれ内部抵抗、アノード及びカソード反応抵抗である。また、 ΔH_{ir} , ΔH_a , ΔH_d , ΔH_e はそれぞれ内部抵抗、アノード及びカソードの活性化エネルギーを表し、 A_{ir} , A_a , A_d , A_e は単セル試験から導かれる頻度係数である。なお、式中の x は図1に示した x 方向の位置に対応する。

Table 2 Applied parameter and activity energy.

Expression	Number	Unit
Air	12.6×10^{-3}	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
ΔH_{ir}	-23.8	kJ/mol
A_a	9.5×10^{-7}	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{0.5}/\text{K}$
ΔH_a	-27.9	kJ/mol
A_d	2.38×10^{-12}	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{0.25}/\text{K}$
ΔH_d	-133.8	kJ/mol
A_e	6.97×10^{-11}	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{K}$
ΔH_e	-97.0	kJ/mol

2・3 電流密度を一定とした場合の単極反応熱量

スタック内部の発熱分布を解析する前に、電流密度を一定とした場合の各極発熱状態について解析を行った。検討を行った電池発電条件は、運転圧力 0.49MPa、電流密度 $1500\text{A}/\text{m}^2$ 、燃料利用率 80%($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=56/14/30$)、炭酸ガス利用率 40%($\text{Air}/\text{CO}_2=70/30$)である。図4左側にはMCFC発電時における、電池出力、内部抵抗、アノード及びカソード反応抵抗、及びエントロピー分を積み上げて表示した。エントロピー分には発電反応によりガスが消費されることに伴って低下する起電力のロス、即ち、ネルンストロス分も含まれている。

Fig.4 Heat evolution rate in a single cell.

Operating pressure: 0.49MPa, current density: $1500\text{A}/\text{m}^2$, fuel utilization: 80%, cathode $\text{Air}/\text{CO}_2=70/30$, total enthalpy consumption rate: $1.92\text{kW}/\text{m}^2$.

このときの出力密度は $1.36\text{kW}/\text{m}^2$ であり、消費された燃料発熱量の内約 70%が電力として取り出されていることとなる。図4右側には、発電状態でのエントロピー部分に発熱反応であるカソードペルチェ熱を表示した。結果的に、カソードペルチェ熱から左側の発電反応に伴うエントロピー変化を差し引いたものがアノードペルチェ熱として吸熱されることとなる。本解析ではカソードにおける発熱量が $1.55\text{kW}/\text{m}^2$ であり、アノードでの吸熱量は $1.16\text{kW}/\text{m}^2$ となっている。以上の結果からカソードで発熱しアノードにて再吸収される熱量は、電池出力と同程度であり、電解質板内部にて大きな熱流が生じている可能性がある。またスタック内部においてはガス組成や温度に分布が生じており、スタック発電時の電極間における熱流はさらに複雑になっているものと考えられる。

2・4 スタック内部での発熱分布解析 次に、スタック内部温度分布解析モデルを改良し、スタック内部における発熱量の分布について解析可能なモデルとした。なお、解析対象としたスタックはアノードガスとカソードガスが同一方向に流れる並行流型を対象とした。図5にスタック中心セルのガス流れ方向中心軸に沿い、ガス入口から出口に向かって、内部抵抗、アノード及びカソード反応抵抗に伴うジュール発熱分布を示す。ガス出口側では電流密度が低下すると共に温度上昇により反応抵抗及び内部抵抗が減少したとことと相まって、発熱量が小さくなっている。

Fig.5 Distribution of Joule heat evolution in a stack.

図6にはガス流れ方向について、各極における単極反応熱分布を示す。また、図6には総発熱量から電池出力を差し引いた熱量、即ちスタック内部での発熱量も示した。この発熱量はスタック内部温度分布解析の際に電極-電解質板から発生する熱量として解析される熱量である。 $1500\text{A}/\text{m}^2$ 運転時でもガス入口部分付近では、カソー

ドにおいて最大約 2kW/m^2 の発熱とアノードにおいて最大約 1.5kW/m^2 の吸熱が起きているものと考えられる。

Fig.6 Distribution of Peltier heat in a stack

以上の解析結果から、スタック発電時においてカソードで発熱しアノードに再吸収される熱量は電池出力と同程度の大きさであり、電極-電解質内部の温度分布に影響を与えている可能性がある。従来のスタック解析モデルでは電極-電解質板を一定温度として扱ってきたが、電極間に大きな温度差が存在する場合には解析モデルを見直す必要がある。次章では、両電極間に存在する温度分布について、本節で解析したカソードでの発熱量及びアノードでの吸熱量を基に解析を行うこととする。

3. 電極間における温度分布解析

3・1 電解質内部の熱流モデル 定常発電状態における電極間の熱物質移動モデルについて、不可逆過程の熱力学を適用することにより、エントロピー生成量を定量化すると、最終的に電解質板内部について次の支配方程式を得る⁷⁾。

$$k \nabla \cdot \nabla T + \rho |\vec{i}|^2 - \vec{i} \cdot \chi \nabla T + \frac{\partial k}{\partial T} (\nabla T)^2 = 0 \quad (4)$$

$|\vec{i}|$: 電流密度 ($\text{A/m}^2 = \text{C/sm}^2$) ρ : 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{m} = \text{Vs/m/C}$)

k : 熱伝導率 (J/msK) χ : トムソン係数 (VK)

この式が電解質板内の温度分布を支配する式であり、式(4)を解くことにより、電解質内部の温度が場所の関数として求まることとなる。MCFCの各セルは(厚み/面積)の比率が非常に小さいため、熱流に関与する反応や物質移動は、電極を垂直に貫く軸(図1に示すy軸)に関する一次元で起きるものと仮定し、温度と位置に関する常微分方程式を解析対象とする。図7に本研究での解析対象について座標軸概念図を示す。支配方程式中の抵抗率に関しては、Li/Na系単セル試験から導かれた

値を用いることとする、また、熱伝導率に関しては、Li、K、Na系について単体での熱伝導率は実験的には測定されているものの、混合塩に関する測定値がないため、理論式に基づいて外挿した値¹⁰⁾を中心にパラメータサーベイを併用した解析を行うこととする。

Fig.7 Conceptual temperature distribution in generating component

一方、トムソン係数はゼーベック係数の温度依存性と絶対温度の積により表される。

$$\chi = T \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (5)$$

ゼーベック係数の温度依存性は熱電変換に用いる熱電素子 Bi-Te 等について詳しく測定されており、 $\pm 1 \sim 5 \mu\text{VK}$ 程度である。MCFCの場合作動温度が約 1000K 程度であるため、MCFCのゼーベック係数温度依存性が熱電素子と同程度のオーダーであると考えれば、トムソン係数は $\pm 0 \sim 5\text{mVK}$ 程度の値となる。前述したように Jacobson と Broers⁹⁾は異なる組成の熔融炭酸塩についてゼーベック係数を実測し、その値が測定温度に依存しないことを mV オーダーで明らかにした。しかしながら MCFC 作動温度が 10^3K 程度を考慮すると、ゼーベック係数の温度依存性についてはマイクロボルトオーダーの高精度測定を要する。以上の根拠から、トムソン係数については 1mVK 程度の概算値を採用しこの値を中心として、 $\pm 2\text{mVK}$ の範囲でパラメータサーベイを行うこととする。

3・2 支配方程式のオーダー検討 支配方程式は温度についての非線形非同次方程式となっているため、数値解析により解を求めなくてはならない。そこで数値解析を実施する前に、解くべき方程式に対しオーダー評価を行い、各項同士の数値的な重みについて評価することとした。オーダー検討に際し仮定した条件は表3に示す通りである。また、電解質内部支配方程式に対し、オーダー検討結果について表4に示す。

以上のオーダー検討の結果、 $10^3 \sim 10^6$ の範囲内に各項の値が含まれており、全ての項に関して無視することができない。従って、本研究では非線形支配方程式の全項を省略することなく解析に取り込むこととする。

Table 3 Applied value to the order estimation.

Thermal conductivity	2.3W/mK
Electrical resistivity	0.1mΩ
Current density	1500A/m ²
Temperature gradient of thermal conductivity	2×10 ⁻⁵ W/m ² K
Temperature difference between electrodes	5K
Thomson coefficient	1.0mV/K

Table 4 Order estimation results of regulating equation (unit is W/m³).

Term	$k\bar{\nabla} \cdot \bar{\nabla} T$	$\rho \bar{i} ^2$	$\bar{i} \cdot \chi \bar{\nabla} T$	$\frac{\partial k}{\partial T}(\bar{\nabla} T)^2$
Magnitude (log ₁₀)	6	5	4	3

3・3 解析方法と境界条件 本支配方程式は温度についての2階非線形方程式であるが、0階微分項が存在しないため、温度の一階微分を新たな変数と考えることにより解くべき式は温度勾配について一階非線形、非同次方程式となる。非線形方程式であるため、数値解析により解を求めるが、第一に非線形項（温度勾配の2乗項）については、片方の温度微分項を定数と考えることにより線形化し、そこで得られた一階非同次微分方程式について、ラグランジュの常数変化法を用いて解析解を求める。さらに、非線形項から定数として分離した項に温度分布の初期値を与え、繰り返しこの初期値を書き換えることにより温度を収束させる。収束した温度分布は支配方程式を収束条件の誤差範囲内で数値的に満たしており、非線形2階微分方程式の解に一致することとなる。なお、支配方程式中において非線形項の係数であり、電解質板熱伝導率の温度微分を表す項については、熔融炭酸塩の熱伝導率が温度の一次関数となっている⁽¹⁰⁾ことから一定値として取り扱う。

ラグランジュの常数変化法より求めた非同次線形微分方程式の解析解は以下ようになる。

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{B}{A} + C \cdot \exp(-Ay) \quad (6)$$

$$A = \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - i \cdot \chi \quad B = -\frac{\rho \cdot i^2}{k}$$

従って、y方向の温度分布は積分することにより以下のように得られる。

$$T = \frac{B}{A} y - \frac{C}{A} \exp(-Ay) + C_1 \quad (7)$$

ここで、C及びC₁は境界条件により定まる定数である。境界条件については両極上でガスに対し対流熱伝達、電解質側には熱伝導により伝熱されると考え、また単極上でペルチェエントロピー変化に伴う発熱及び吸熱が行われているものとする。

カソード電極上での境界条件

$$k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = \varepsilon_c IT + IR_c - h_{ac}(T_{ac} - T_c) \quad (8)$$

アノード電極上での境界条件

$$-k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L} = -\varepsilon_a IT + IR_a + h_{aa}(T_{aa} - T_a) \quad (9)$$

ここで、 h_{ac} 及び h_{aa} は電極とカソードガス及びアノードガス間の熱伝達率であり、 T_{ac} 、 T_{aa} はカソード及びアノードの温度、 T_c 、 T_a はカソードガス及びアノードガス温度、 R_c 、 R_a は前章で示した反応抵抗である。また、ガス温度についてはカソード及びアノードとも固定した条件を与えない限り無数の解が存在する。実際のスタック解析でガス温度は、隣接するセルとの相関により決まってくる温度となる。本解析では電極間における熱輸送に注目しているため、ガス温度はカソードの温度を与え、アノード側に向かって支配方程式を解き、最終的にアノードガス温度が設定した温度に収束するように数値解析を再度繰り返して解析する。このように解析解と数値解析を組み合わせ、境界条件の下に解くことにより発電状態での電解質内部温度分布を求めることが可能となる。なお、数値解析における領域分割数は、分割数依存性解析結果から50分割とし、収束条件は温度差の収束性検討結果より絶対温度の相対値で10⁻¹⁰を採用する。

3・4 発熱量の収支とトムソン係数 従来開発してきたスタック温度分布解析モデルでは、電極—電解質板温度を一定と仮定しており、電解質板内部に発生する温度分布については考慮されていない。しかしながら、従来の解析方法で得られる温度の絶対値に関しては全エンタルピー消費量と出力電圧の差から算出されており、発生熱量に関する取り扱いが厳密に行われている。

今回の解析モデルでは、電解質内部に発生する温度分布に注目した解析を行っていることが特徴であるが、たとえ単極における発熱及び吸熱反応を考慮に含める場合であっても、全体の水素の消費反応に伴う発熱量以上もしくはそれ以下の熱量が電解質内部で発生することは、エネルギー保存の法則からあり得ない。即ち、支配方程式(4)の解析結果として得られる温度分布を、電極間に亘って電流の方向に積分した値は、電極—電解質板を一定の温度として取り扱った場合の温度積分値に等しくなっていることが必要条件となる。本節では電解質板内部での発生熱量に注目し、MCFC内部におけるトムソン係数についての解析を試みる。

電解質板内部温度分布支配方程式(4)に注目すると、熱伝導項及びその他の熱発生項から成り立っている。このうち第1項の熱伝導項は温度勾配に影響を与える効果のみを有しており、電解質板内部の温度積分値に影響を

与えない。第2項の電流に伴うジュール発熱項に関しては、電解質内部での発熱量として解析に取り入れられている。さらに詳細については省略するが、第4項については、電解質内部の温度勾配が小さく、その勾配が2乗されていることから十分に無視しうる値であることが、数値解析を実施した結果から明らかとなった。従って最終的に第3項のトムソン効果を反映した項が、電解質板内部の温度分布積分値に影響を与えることとなる。即ち、電解質内部におけるトムソン係数の値は、電解質板内部の温度積分値を補償するような値となっていることが必要条件であり、この条件からトムソン係数を逆算することが可能である。前述したようにトムソン係数の実測は困難であると共に、測定においては非常に小さな値となることから、理論的に数値を予測することは電解質内部熱流の理解のためにも有効な指針となり得る。

以上に記した手法によりトムソン係数を求めるが、トムソン係数はゼーベック係数の温度依存性の実測を基に算出されるために実測精度は低く、両モデルの温度積分値からトムソン係数を精度良く算出しても工学的には大きな意味を持たない。従ってここではトムソン係数の感度解析から得られた温度分布を基に、電解質内温度を一定と仮定した従来のモデルによる温度分布とグラフ上で比較することにより、トムソン係数の概算値を算出することとする。

図8に各トムソン係数に対する電解質内部温度分布を、電極—電解質板温度を一定とした場合（従来の解析）の温度分布と共に示す。両者の比較から、単極反応熱を考慮した場合の電解質内部温度分布の積分平均値が、従来の解析の積分平均値と一致するのは、トムソン係数が約 $-0.1 \sim 0.1 \text{ mV/K}$ の範囲内であることが分かる。

Fig.8 Temperature distribution of different Thomson coefficient.
Cathode and Anode gas temperatures are 650°C

従って電解質板内部のトムソン係数はこのオーダーの数値であり、ゼーベック係数の温度依存性は $-0.1 \sim 0.1 \text{ mV/K}$ 程度の値となることが解析的に推測される。Jacobsen と Broers⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は電解質板のゼーベック係数について温度依存性が認められないことを実測結果として指摘しているが、本解析結果からもゼーベック係数の温度依存性は小さいことが推測されており、彼らの測定結果について精度を高めた測定を行っても、ゼーベック係数の温度依存性は上述のように微小な値であるものと考えられる。

3・5 熱伝導率に関する感度解析 前節における解析では、Li/Na系電解質の熱伝導率について Li_2CO_3 及び Na_2CO_3 単体の熱伝導率から算出された値を用いている。実際の燃料電池ではこの熔融塩が Li_2AlO_3 の多孔体等に含まれた状態で発電される。従って熱伝導率が電解質板内部の状態変化等により大きく変化した場合や、電解質ロスが著しく層状空隙が発生し、熱伝導率が低下した場合には前節と異なり単極反応熱を考慮しなくてはならない可能性がある。そこで、アルミナ板や電解質単体の熱伝導率等を参照にした範囲内で、電解質熱伝導率を変化させることにより電極間の温度差について感度解析を行った。表5に参考にした物質の熱伝導率を示す。ここでの解析では熱伝導率を $0.5 \text{ W/mK} \sim 10 \text{ W/mK}$ の範囲で変化させることとした。

Table 5 Thermal conductivity of materials⁽¹⁰⁾

	Thermal conductivity (W/mK)
Li_2CO_3	1.97
Na_2CO_3	1.68
Al_2O_3	31.0

図9に解析を行った各熱伝導率に対する電極間温度差を高電流密度運転時も含めて示す。熱伝導率が上昇するとカソードからアノードへの熱流に対する抵抗が小さくなるため、極間温度差が小さくなっていくことが分かる。また、電解質板の熱伝導率が 2 W/mK 程度以上、運転電流密度が 2000 A/m^2 程度の実用域であれば、極間温度差は約 2°C 以下になると考えられる。以上の検討から通常のMCFC運転状態（電解質板の熱伝導率が 2 W/mK 程度以上、運転電流密度が 2000 A/m^2 程度以下）であれば、単極反応熱が電解質内部の温度分布に与える影響は小さく、スタック内部状態解析時の発熱分布は電極—電解質板を一体と考えた2次元平面からの発熱として取り扱うことが可能であることが分かった。

Fig.9 Temperature difference between cathode and anode for different thermal conductivity.

4. 結 言

MCFC発電時の単極反応に伴うジュール発熱以外の発熱量及び吸熱量について、スタック温度分布解析モデルを拡張した解析を行った。また、単極反応熱が電解質内部の温度分布に与える影響について、不可逆過程の熱力学を適用した解析により検討を行った。その結果以下のことが明らかとなった。

(1) MCFCスタックの発電時には内部抵抗及び過電圧に起因するジュール発熱以外に、カソードで発熱、アノードで吸熱反応を伴っており、カソードで発熱し再びアノードにて吸収される熱量は電池出力密度と同程度の熱量となる。このことは単極反応でのエントロピー変化に起因し発生した電解質内部の熱流が大きいことを示している。

(2) MCFC発電状態について、従来モデルを用いた総発生熱量の解析結果及び今回の単極反応熱を考慮して解析した電解質内部温度分布との比較から、電解質内部のトムソン係数は $-0.1 \sim -0.1 \text{ mV/K}$ の値であることが推測される。このことから従来測定されていた通り、電解質のゼーベック係数は温度依存性が小さく、ゼーベック係数の温度依存性の絶対値は $0.1 \mu \text{V/K}^2$ 程度以下であると推算される。

(3) 電解質の熱伝導率が 2 W/mK 程度以上、電流密度が 2000 A/m^2 程度以下であれば、MCFC発電時に電解質内部の温度はほぼ一定温度として扱うことが可能である。従

って、発電に伴う発熱量は消費燃料のエンタルピーから電気出力を差し引いたものと考え、スタックを構成するセル平面内で2次元的に分布するものと仮定することにより十分な精度が得られる。

謝 辞

本論文において不可逆過程の熱力学を適用するにあたり適切な御指導を頂いた、京都大学大学院エネルギー科学研究科の伊藤靖彦教授、Norwegian University of Science and TechnologyのSigne Kjelstrup教授、並びにLeiden Institute of ChemistryのDick Bedeaux教授に謝意を表する。

文 献

- (1) 吉葉史彦・阿部俊夫・曹広益・渡辺隆夫, 機論, 63-606, B(1997), 675-682.
- (2) 小野憲文・吉葉史彦・渡辺隆夫, 機論, 63-616, B(1997), 4061-4068.
- (3) F. Yoshida, N. Ono, Y. Izaki, T. Watanabe, T. Abe, Journal of Power Sources 71, (1998), 328-336.
- (4) F. Yoshida, T. Abe, T. Watanabe, Journal of Power Sources 87, (1999), 21-27.
- (5) Jacobsen, G.H.J. Broers, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, Vol. 124, No. 2, (1997), 207-210.
- (6) T. Jacobsen, G.H.J. Broers, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, Vol. 124, No. 2, (1997), 210-214.
- (7) 伊藤靖彦 MOLTEN SALTS 溶融塩及び高温化学 1991, Vol. 34, No. 1.
- (8) 河瀬誠, 麦倉良啓, 伊崎慶之, 渡辺隆夫, 福田淳, DENKI KAGAKU 66, No. 4, (1998), 449-455.
- (9) H. Morita, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, T. Abe J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 5, (1998).
- (10) Mamantov, Braunstein, "ADVANCES IN MOLTEN SALT CHEMISTRY", 257-260.
- (11) Y. Hori, D. Kusano, T. Ito, K. Izumi 17th International Conference on Thermoelectrics (1998), 445-448.