固体酸化物形燃料電池の内部プロセス解析とエクセルギー損失評価*

西田 耕介^{*1}, 高城 敏美^{*1}, 木下 進一^{*1}

Process Analysis and Evaluation of Exergy Loss in Solid Oxide Fuel Cell

Kousuke NISHIDA^{*2}, Toshimi TAKAGI and Shinichi KINOSHITA^{*2}Department of Mechanophysics Engineering, Osaka University,
2-1 Yamada-oka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

A solid oxide fuel cell (SOFC) is expected to be applied to the distributed energy systems because of its high thermal efficiency and exhaust gas utilization. The exhaust heat from the SOFC can be transferred to the electric power by a gas turbine, and the high efficiency power generation can be achieved by constructing the SOFC and gas turbine hybrid system. In this study, we analyze the local processes in the electrodes and electrolyte of unit SOFC taking into account the heat conduction, mass diffusion, electrode reactions and the transport of electron and oxygen ion. The temperature and concentration distributions perpendicular to the electrolyte membrane are shown. The effects of the operating conditions on the cell performance are also shown. Furthermore, the entropy generation and exergy loss of each process in the electrodes and electrolyte are analyzed and the reason for generating the exergy loss in the SOFC is clarified. It is noted that two electrode reactions are responsible for the major exergy loss.

Key Words: Solid Oxide Fuel Cell, Process Analysis, Performance Evaluation, Entropy Generation, Exergy Loss

1. 結 言

近年, 固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC と記す) が, 分散型エネルギーシステムに導入されることが期待されている。SOFC は燃料電池の種類の中でも発電効率がよく, また高温の排熱を有することから, ガスタービンと組み合わせたハイブリッドシステムを構築することが可能となり, その発電効率は従来のガスタービンシステムよりも大幅に高くなる。

現在までに様々な SOFC の性能解析が行われており, Iwata ら⁽¹⁾, Yakabe ら^{(2),(3)} は平板型, Campanari⁽⁴⁾, Nagata ら⁽⁵⁾ は円筒型 SOFC について, セルの構造, 改質反応および作動条件がガス主流の温度, 濃度分布や発電効率に及ぼす影響を検討している。また, Ferguson ら⁽⁶⁾ は, 平板型と円筒型 SOFC の性能比較やセル内を流れるガスの流路様式の影響による性能評価を行っている。Bedringås ら⁽⁷⁾, Chan ら⁽⁸⁾ は, 燃料, 空気の予熱, 燃料改質, 余剰燃料の燃焼過程を含めた SOFC 発電システムの各要素におけるエクセルギー損失の定量的評価を

行っている。

しかしながら, これまでの SOFC 内温度分布解析の多くでは, 電極及び電解質は厚みを持たないものと仮定し, 電解質によって隔てられたアノード及びカソードの単極反応による発熱あるいは吸熱や, 電解質膜に対して垂直な方向の熱伝導が考慮されておらず, 電極, 電解質内部の温度分布は明らかにされていない。また, SOFC のエクセルギー解析については, モジュールを構成する各要素の損失評価はこれまでに行われているが, 発電に直接関わる電極及び電解質の内部におけるエクセルギー損失評価は行われていない。本研究では, 熱伝導, 物質拡散, 酸素イオン・電子の輸送および各極の電極反応を考慮した, SOFC の電極, 電解質局所の内部プロセスの解析を行うことにより, 電解質膜に対して垂直な方向の温度分布およびガス成分の濃度分布を示す。また, 燃料電池の性能は作動条件によって大きく変化することから, 温度, 圧力, ガス濃度が SOFC 単セルの熱効率, 端子電圧に及ぼす影響を示す。さらに, 上記の各プロセスに起因するエントロピー生成量およびエクセルギー損失を解析することにより, 電極, 電解質内部でエクセルギーが損失する原因を明らかにする。

* 原稿受付 2002 年 12 月 12 日。

^{*1} 正員, 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)。

E-mail: nishida@tran.mech.eng.osaka-u.ac.jp

2. 記 号

D_i	: 細孔内拡散係数
$D_{i, free}$	: 自由空間におけるガス拡散係数
E	: 理論起電力
F	: ファラデー定数
ΔG	: ギブスの自由エネルギー変化
H	: 混合ガスのエンタルピー
ΔH	: エンタルピー変化
i_c	: 電流密度
j_i	: i 成分の質量流束
M_i	: 分子量
p_i	: 分圧
q	: 熱流束
R	: 気体定数
r_i	: 電極反応における反応量
S	: 混合ガスのエントロピー
S_i	: i 成分のエントロピー
s_{an}	: アノード電極界面の導電率
s_{ca}	: カソード電極界面の導電率
T	: 絶対温度
V_{act}	: 活性化分極
V_{cell}	: セル電圧
V_{conc}	: 濃度分極
V_R	: 抵抗分極
v	: 速度
z_{an}	: アノード厚さ
z_{ca}	: カソード厚さ
z_{el}	: 電解質厚さ
ε_p	: 電極の空隙率
η_{cell}	: セルの実用効率
η_{th}	: セルの理論熱効率
λ	: 熱伝導率
μ_i	: i 成分の化学ポテンシャル
$\tilde{\mu}_i$	: i 成分の電気化学ポテンシャル
ρ	: 密度
ρ_{an}	: アノード抵抗率
ρ_{ca}	: カソード抵抗率
ρ_{el}	: 電解質抵抗率
ρ_R	: 抵抗率
τ	: 粘性力
τ_T	: 細孔内屈曲率
ω_i	: i 成分の質量分率
上付き添字	
0	: 標準状態
下付き添字	
1	: カソードの主流側
2	: カソード・電解質界面
3	: アノード・電解質界面
4	: アノードの主流側
an	: アノード
ca	: カソード
el	: 電解質
i	: i 成分

3. 数値解析手法

3.1 SOFC 構成図 本研究で解析の対象とした

Fig.1 Configuration of unit SOFC

Table 1 Characteristics of cell components

Component	Thickness	Thermal conductivity
Anode (Ni/YSZ cermet)	$z_{an} = 100 \times 10^{-6}$ m	11.0 W/(m K)
Cathode (LaSrMnO ₃)	$z_{ca} = 2.0 \times 10^{-3}$ m	2.2 W/(m K)
Electrolyte (YSZ)	$z_{el} = 40 \times 10^{-6}$ m	2.7 W/(m K)

SOFC 単セルの構成図を図 1 に示す。セルの構造は、2つの電極（アノード、カソード）及び電解質から成る。反応に用いられる水素および酸素は、アノード、カソードにそれぞれ供給され、電極内を拡散する。カソードでは、酸素が電子と結合し、酸素イオンを生成する。酸素イオンは電解質内を移動し、アノードと電解質の界面に達すると水素と反応し、水蒸気を生成する。その際、電子は酸素から放出される。電極および電解質の厚み、熱伝導率は表 1 のように定める^{(5),(9)}。各要素の厚みは、Siemens-Westinghouse 社製カソード支持型の円筒型 SOFC の厚みとする。本解析では、電解質膜に対して垂直な z 軸方向の内部プロセスを考慮する。カソード材料は電子、酸素イオンの両方を通す混合導電体であるため、酸素のイオン化は、カソード内部およびカソード・電解質界面の両方で起こるが、その支配的な反応場は多孔の条件によって異なる。本解析では、カソード・電解質界面でのみカソード反応が起こると仮定する。また、境界条件として両電極の外側で同じ温度を与え、それにより電極、電解質内部

の温度変化は小さくなるため、ゼーベック効果による熱起電力および電極、電解質内部のトムソン効果は考慮しないものとする。

3・2 基礎方程式 SOFC 内部におけるプロセスの解析に用いる基礎方程式を以下に記す。

3・2・1 セル内の濃度分布・温度分布 次の質量保存式および Fick の拡散式より、電極内部の濃度分布を得る。

$$\nabla \cdot (\rho_i v_i) = 0 \quad (1)$$

$$j_i = -\rho D_i \nabla \omega_i \quad (2)$$

z 方向の各ガスの質量流束 $\rho_i v_{i,z}$ と電流密度には以下の関係があり、それらは式(1)を満たす。

$$\rho_{H_2} v_{H_2,z} = -M_{H_2} \cdot (i_c / 2F) \quad (3)$$

$$\rho_{O_2} v_{O_2,z} = M_{O_2} \cdot (i_c / 4F) \quad (4)$$

$$\rho_{H_2O} v_{H_2O,z} = M_{H_2O} \cdot (i_c / 2F) \quad (5)$$

また、細孔内拡散係数 D_i は式(6)により求めた^{(10),(11)}。

$$D_i = D_{i,free} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_T} \quad (6)$$

電極、電解質内の温度分布は、次のエネルギー保存式により得る。

$$\rho v \cdot \nabla H = -(\nabla \cdot q) + \rho_R \cdot i_c^2 \quad (7)$$

各電極、電解質材料の抵抗率 ρ_R は後述の式(17), (18), (19)により求める。

3・2・2 理論起電力 セルの理論起電力 E は式(8)により求めることができる。

$$E = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (8)$$

3・2・3 セル電圧 SOFC の実際のセル電圧は、分極による電圧降下が生じるため、理論起電力よりも低くなる。実際のセル電圧は、式(9)で求める。

$$V_{cell} = E - (V_{conc,an} + V_{conc,ca} + V_{act,an} + V_{act,ca} + V_R) \quad (9)$$

3・2・4 濃度分極 濃度分極は、電極内のガスの濃度変化によって生じる電圧降下であり、電極・電解質界面と主流側のガス分圧による起電力の差である。アノードおよびカソードの濃度分極は、それぞれ式(10), (11)で求める。

$$V_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O,3} \cdot p_{H_2,4}}{p_{H_2,3} \cdot p_{H_2O,4}} \quad (10)$$

$$V_{conc,ca} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2,1}}{p_{O_2,2}} \quad (11)$$

3・2・5 活性化分極 活性化分極は、電極反応が活性化エネルギーを必要とするために現れるもので、反応の遅れによって生じる電圧降下である。アノード、カソード各電極における活性化分極を、電流密度に対してそれぞれ式(12), (13)により求める⁽¹²⁾。

$$i_c = \frac{RT}{3F} s_{an} \left[\exp\left(\frac{2FV_{act,an}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-FV_{act,an}}{RT}\right) \right] \quad (12)$$

$$i_c = \frac{RT}{4F} s_{ca} \left[\exp\left(\frac{2FV_{act,ca}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-2FV_{act,ca}}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

電極界面の導電率 s_{an} , s_{ca} は次式で与える^{(13),(14)}。

$$s_{an} = 125.6 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-138000}{RT}\right) \cdot p_{O_2,3}^{0.15} \quad (14)$$

$$s_{ca} = 62.7 \times 10^6 \exp\left(\frac{-136000}{RT}\right) \cdot p_{O_2,2}^{0.5} \quad (15)$$

3・2・6 抵抗分極 抵抗分極は、電極内の電気抵抗および電解質内の酸素イオン移動の際の抵抗による電圧降下である。抵抗分極は式(16)により求める。

$$V_R = i_c \cdot (\rho_{an} \cdot z_{an} + \rho_{ca} \cdot z_{ca} + \rho_{el} \cdot z_{el}) \quad (16)$$

各電極および電解質の抵抗率は、式(17), (18), (19)により与える⁽¹⁵⁾。

$$\rho_{an} = 0.00298 \exp(-1392/T) \quad (17)$$

$$\rho_{ca} = 0.008114 \exp(600/T) \quad (18)$$

$$\rho_{el} = 0.00294 \exp(10350/T) \quad (19)$$

3・2・7 熱効率 セルの熱効率は、内部に供給された水素の高位発熱量に対する電気出力の割合で定義し、次式で求める。

$$\eta_{cell} = \frac{\Delta G}{\Delta H^0} \cdot \frac{V_{cell}}{E} \times 100 \quad (20)$$

3・3 エントロピー保存式 エントロピー生成およびエクセルギー損失解析に用いるエントロピー保存式を以下に記す。

3・3・1 電極・電解質内のエントロピー保存式 電極内部のエントロピー保存式を式(21)に示す。

$$\rho \frac{DS}{Dt} = \frac{1}{T} \left[-(\tau : \nabla v) + \frac{\lambda}{T} (\nabla T)^2 - \sum_i (j_i \cdot \nabla \mu_i') + \rho_R \cdot i_c^2 \right] - \nabla \cdot \left[-\frac{\lambda}{T} (\nabla T) + \sum_i (j_i \cdot S_i) \right] \quad (21)$$

右辺第1項は生成項、第2項は拡散項であり、生成項は、粘性消散、熱伝導、物質拡散、電気抵抗によるジュール発熱の各プロセスに起因するエントロピー生成を表す。なお、 $\nabla \mu_i'$ は式(22)により求める。

$$\nabla \mu_i' = \nabla \mu_i + S_i \nabla T \quad (22)$$

電解質内部のエントロピー保存式を式(23)に示す。

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\lambda}{T} (\nabla T)^2 + \rho_R \cdot i_c^2 \right] - \nabla \cdot \left[-\frac{\lambda}{T} (\nabla T) \right] = 0 \quad (23)$$

左辺第1項は生成項、第2項は拡散項であり、生成項は、熱伝導およびイオンの移動の際のジュール発熱に起因するエントロピー生成を表す。

3・3・2 電極・電解質界面の反応によるエントロピー一生成 電極・電解質界面で起こる電極反応に起因

Table 2 Typical calculation condition

Fuel	H ₂
Current density	3000 A/m ²
Anode side :	
Pressure	1 atm
Temperature	1273.15 K
H ₂ /H ₂ O mole fraction	0.9/0.1
Cathode side :	
Pressure	1 atm
Temperature	1273.15 K
O ₂ /N ₂ mole fraction	0.21/0.79

Table 3 Heat generated by electrode reactions
(*p*_{O₂}: 0.21atm, Temperature: 1000°C)

Anode	-14832.3 [J/mol-H ₂]
Cathode	74352.0 [J/mol-H ₂]
Total	59519.7 [J/mol-H ₂]

するエントロピー生成量は、式(24)により求まる。

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_i (\tilde{\mu}_i \cdot r_i) \quad (24)$$

3・4 解析手法 SOFCの内部プロセス解析では、熱伝導、物質拡散、イオン・電子の移動、各極の電極反応を考慮した。また、各ガス成分の物性値は、CHEMKIN データベース^{(16),(17)}を用いた。解析手順を以下に記す。

(1) セルの電流密度を仮定する。また、境界条件として、両電極の外側で圧力、温度、濃度を仮定する。燃料は水素とし、両電極の外側で同じ温度、圧力を与えた。また、圧力は電極内部で一定とした。本論文では、典型的な計算条件を表2のように定める。

(2) 手順(1)で仮定した電流密度より、質量保存式に基づいて各ガス成分の流量を求める。さらに式(2)の拡散式を解き、電極内部の濃度分布を得る。濃度分布は、拡散式で ρD_i を一定値とすることにより、解析的に算出した。

(3) 手順(1)で仮定した圧力、温度、電流密度および手順(2)で得た濃度分布を用いて、理論起電力および濃度、活性化、抵抗分極を計算する。また、各分極から、セルの端子電圧、電気出力、熱効率を算出する。

(4) 手順(2)で求めた濃度分布及び手順(3)で求めた活性化分極、抵抗分極による発熱を考慮して、エネルギー保存式を解き、電極および電解質内部の温度分布を得る。ただし電極・電解質界面における境界条件は、後述の式(25)、(26)を与える。

(5) 上記までの解析から求めた電極、電解質内部の圧力、温度、濃度、電位分布からエントロピー保存式を解き、各場所でのエントロピー生成量をプロセスごと

に算出する。また、エントロピー生成量をセルの内部で積分し、セル全体のエントロピー増加量を求めることにより、エクセルギー損失を算出する。

3・5 境界条件 温度分布を求める際の電極・電解質界面における境界条件を式(25)、(26)に示す。

アノード・電解質界面：

$$\left[\lambda_{an} \frac{dT_{an}}{dz} - \lambda_{el} \frac{dT_{el}}{dz} \right] + V_{act,an} \cdot i_c + (\Delta G_{an} - \Delta H_{an}) \cdot \frac{i_c}{2F} = 0 \quad (25)$$

カソード・電解質界面：

$$\left[\lambda_{el} \frac{dT_{el}}{dz} - \lambda_{ca} \frac{dT_{ca}}{dz} \right] + V_{act,ca} \cdot i_c + (\Delta G_{ca} - \Delta H_{ca}) \cdot \frac{i_c}{2F} = 0 \quad (26)$$

左辺第1項は熱伝導による熱収支、第2項は活性化分極による発熱、第3項は電極反応における反応前後のエントロピー変化による発熱あるいは吸熱を表す。

アノード、カソード単極反応を総括した、水素の燃焼反応における反応前後のエントロピー変化は、水素、酸素、水蒸気の熱力学データベースを用いて計算で求めることができるが、それぞれの単極反応のエントロピー変化の内訳は、実験で求める必要がある⁽¹⁸⁾。各電極反応のエントロピー変化による発熱量は、文献(18)よりカソード側を仮定すると、表3のようになる。

4. 電極・電解質内部の温度分布と濃度分布

電極、電解質の内部プロセスを解析することにより、電極、電解質内の温度分布および電極内のガス成分の濃度分布を求める。解析を行う際の計算条件は、表2に示した典型的な条件を用いた。

図2にカソード、電解質、アノードにおける温度分布および濃度分布を示す。電極、電解質内部の温度は、カソード側の電極反応が発熱反応であるため、カソード・電解質界面で最大となるが、セル内部の最大温度差は約0.03Kと小さく、電極、電解質の内部プロセスが温度分布に及ぼす影響は小さい。電極内部の濃度については、アノードの水素濃度はほとんど変化しないが、カソードの酸素濃度は、拡散によってモル分率が0.21から0.16まで減少し、アノードの水素濃度に比べて濃度の変化が大きい。この原因は、電極の厚みがアノードに比べてカソードのほうが厚いこと、および酸素の拡散係数が水素の拡散係数に比べて小さいことによると考えられる。

5. 作動条件のセル性能に及ぼす影響

温度、圧力および電極外側のガス濃度とセルの熱効率の関係を図3～6に示す。各図中には、理論効率お

Fig.2 Temperature and concentration distributions in electrodes and electrolyte

よび実効率を示すと同時に、表 2 の典型的な条件で解析した際に得られた熱効率がプロットした。また、グラフの右軸には、セルの熱効率に対する電圧値を記した。

図 3 にセルの温度と熱効率の関係を示す。図中の記号は、(a)は濃度分極、(b)、(c)はカソード、アノードの活性化分極、(d)、(e)、(f)はカソード、電解質、アノードの抵抗分極を示す。理論効率は温度の上昇とともに低下するのに対し、実効率は、約 1400K まで温度の上昇とともに向上する。セルの損失の大部分は、電極反応による活性化分極が占める。

Fig.3 Effect of temperature on thermal efficiency (Current density: 3000A/m², Pressure: 1atm, Mole fraction: H₂/H₂O = 0.9/0.1, O₂/N₂ = 0.21/0.79)

Fig.4 Effect of pressure on thermal efficiency (Current density: 3000A/m², Temperature: 1273.15K, Mole fraction: H₂/H₂O = 0.9/0.1, O₂/N₂ = 0.21/0.79)

圧力と熱効率の関係を図 4 に示す。圧力を高めると熱効率は上昇し、各電極側の圧力を 1atm から 10atm に上げると、実効率は 56.6% から 64.3% まで、およそ 8% 向上する。

アノード、カソード各電極外側の水素、酸素濃度とセルの熱効率の関係を図 5、図 6 に示す。アノード側の水素濃度を高めることにより、熱効率は向上する。水素のモル分率が 0 および 1.0 付近のところでは、効率が著しく変化する。また、カソード側の酸素濃度を高めることにより、熱効率は上昇する。酸素のモル分率が 0.1 以下に低下すると、効率は著しく低下し、電流密度 3000A/m² の場合、酸素のモル分率 0.064 以下ではカソード・電解質界面に酸素が供給されなくなり、カソード側の電極反応が生じなくなる。

表 2 の典型的な条件に対する SOFC 単セルの性能を表 4 に示す。実際に作動している Siemens- Westinghouse 社製円筒型 SOFC 単セルの端子電圧は、作動温度

Fig.5 Effect of anode concentration on thermal efficiency
(Current density: 3000A/m^2 , Pressure: 1atm, Temperature: 1273.15K, Mole fraction: $\text{O}_2/\text{N}_2=0.21/0.79$)

Fig.6 Effect of cathode concentration on thermal efficiency
(Current density: 3000A/m^2 , Pressure: 1atm, Temperature: 1273.15K, Mole fraction: $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}=0.9/0.1$)

Table 4 Performance of unit SOFC (Typical condition)

Electromotive force [V]	0.997
Concentration polarization [V]	9.0×10^{-3}
Anode	9.0×10^{-4}
Cathode	8.1×10^{-3}
Activation polarization [V]	0.137
Anode	0.044
Cathode	0.093
Ohmic polarization [V]	0.013
Anode	3.0×10^{-6}
Cathode	7.8×10^{-4}
Electrolyte	0.012
Cell voltage [V]	0.838
Power density [kW/m^2]	2.51
Thermal efficiency (HHV)	
Theoretical	67.3 %
Practical	56.6 %

1000℃, 電流密度 3000A/m^2 の条件で, 0.7V 程度であり⁽⁹⁾, 本解析で得られた単セルの電圧のほうが高くなる. この原因は, 条件として仮定したアノード側の水素濃度が, 実際のセルの流れ方向で平均した水素濃度

(a) Cathode

(b) Electrolyte

(c) Anode

Fig.7 Entropy generation rate of each process in electrodes and electrolyte

よりも高いと考える. 各分極を比較すると, 活性化分極が最も大きく, 中でもカソード側で大きくなる. また, 抵抗分極の大部分は電解質で生じる.

6. 電極・電解質のエントロピー生成量とエクセルギー損失

電極, 電解質内部プロセスの解析から得られた濃度, 温度, 電位分布をもとに, エントロピー生成解析を行

Table 5 Entropy generation of electrode reactions

Cathode/Electrolyte	2.19×10^{-1} [J/(K m ² s)]
Electrolyte/Anode	1.04×10^{-1} [J/(K m ² s)]
Total	3.23×10^{-1} [J/(K m ² s)]

い、電極、電解質内部におけるエクセルギー損失を求める。計算条件は、4節と同様、表2の典型的な条件を用いた。

6・1 電極・電解質内部のエントロピー生成量 電極、電解質内部における各プロセスのエントロピー生成速度を図7に示す。エントロピー生成速度 $\dot{\phi}/T$ は、常用対数で示されている。

電極でのエントロピー生成の起因となるプロセスは、粘性消散、熱伝導、物質拡散、電気抵抗によるジュール発熱がある。カソードにおける各過程のエントロピー生成量を比較すると、物質拡散に起因するエントロピー生成が最も多く、その順序は、ジュール発熱、熱伝導、粘性消散である。

電解質では、酸素イオン移動時の抵抗によるジュール発熱および熱伝導に起因するエントロピー生成があり、ジュール発熱に起因するエントロピー生成量が大きく、セルの全構成要素の中でも最も大きくなる。

アノードのエントロピー生成の起因となるプロセスはカソードと同様であり、アノードにおいても物質拡散に起因するエントロピー生成が最も大きくなる。アノードはカソードに比べて温度勾配が著しく、熱伝導に起因するエントロピー生成量はカソードよりも大きくなる。

6・2 電極・電解質界面のエントロピー生成量 各極の電極・電解質界面の電極反応によるエントロピー生成量を表5に示す。カソード側のほうがエントロピー生成量が大きくなる。

6・3 エクセルギー損失 図8に、燃料電池で消費される全エクセルギーに対する、各プロセスのエクセルギー損失および出力の内訳を%値で示す。粘性消散および熱伝導による損失は無視できるほど小さいため、図中における表示は省略した。燃料電池で消費されるエクセルギーとは、電池に供給される燃料および空気が保有するエクセルギーと、電池から排出される水蒸気が保有するエクセルギーの差であり、ギブスの自由エネルギー変化で求めることができる。消費されるエクセルギーのうちの約16%は損失となり、その大部分は電極反応によることがわかる。物質拡散やジュール発熱に起因する損失は電極反応による損失に比べて極めて小さい。また、物質拡散、電極反応、ジュー

Fig.8 Exergy loss of each process in SOFC

Fig.9 Exergy loss in cell components

ル発熱によるエクセルギー損失比率は、表4における濃度分極、活性化分極、抵抗分極の比率にそれぞれ等しくなる。

図9に電極、電解質の内部および電極・電解質界面におけるエクセルギー損失をプロセスごとに示す。図8と同様、粘性消散および熱伝導による損失の表示は省略した。カソード・電解質の界面およびアノード・電解質の界面における各極の電極反応に起因するエクセルギー損失が支配的で、全損失の約86%を占める。中でも、カソード・電解質界面での損失のほうが大きくなる。カソードでは物質拡散によるエクセルギー損失、電解質内部ではジュール発熱による損失が支配的であるが、全体に占める割合は小さい。

7. 結 言

本研究では、SOFCの電極、電解質内部におけるプロセスの解析を行うことにより、温度分布およびガス成分の濃度分布を求め、また、作動条件がセルの性能

に及ぼす影響を示した。さらに、内部プロセスに起因するエントロピー生成を解析することにより、電極、電解質でエクセルギーが損失する原因を明らかにした。主な結果を以下に記す。

(1) 電極、電解質内において、電解質膜に対して垂直な方向の温度変化は小さく、内部プロセスが温度分布に及ぼす影響は小さい。また、電極内部のガスの濃度変化は、電極の厚さやガスの拡散係数によって影響を受け、カソードの厚みが大きい場合では、酸素濃度の変化が大きくなる傾向がある。

(2) 温度、圧力の上昇とともにセルの実用効率は向上する。また、電極外側の水素、酸素濃度の増加により、効率は上昇する。カソード側の酸素濃度が大幅に減少すると、一定の電流密度を維持してセルを作動させることができなくなる。

(3) 電極、電解質内部におけるエクセルギー損失の大部分は、電極・電解質界面における電極反応の損失によって占められる。中でもカソード・電解質界面での反応に起因するエクセルギー損失が最も大きくなる。電極では物質拡散に起因する損失、電解質ではジュール発熱に起因する損失が支配的であるが、電極反応による損失に比べると小さく、熱伝導や粘性消散による損失は無視できるほど小さくなる。

最後に、本研究は文部科学省戦略的基礎研究推進事業(CREST)の一環として行われた研究であることを記し、謝意を表する。

文 献

- (1) Iwata, M., et al., *Solid State Ionics*, **132** (2000), 297-308.
- (2) Yakabe, H., et al., *J. of Power Sources*, **86** (2000), 423-431.
- (3) Yakabe, H., et al., *J. of Power Sources*, **102** (2001), 144-154.
- (4) Campanari, S., *J. of Power Sources*, **92** (2001), 26-34.
- (5) Nagata, S., et al., *J. of Power Sources*, **101** (2001), 60-71.
- (6) Ferguson, J.R., et al., *J. of Power Sources*, **58** (1996), 109-122.
- (7) Bedringås, K.W., *Energy*, **22-4** (1997), 403-412.
- (8) Chan, S.H., *J. of Power Sources*, **103** (2002), 188-200.
- (9) U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook, Fifth Edition* (2000).
- (10) 化学工学会編, 化学工学便覧(改訂 6 版) (1999), 705.
- (11) 加賀・他 2 名, 電気学会誌 B, **109-4** (1989), 145-152.
- (12) Sawata, A., et al., *Solid State Ionics*, **40/41** (1990), 415-420.
- (13) Setoguchi, T., et al., *J. of Electrochem. Soc.*, **139-10** (1992), 2875-2880.
- (14) 山本・他 3 名, 日本化学会誌, No.8 (1988), 1324-1328.
- (15) Massardo, A.F. and Lubelli, F., *ASME J. of Engineering for Gas Turbine and Power*, **122** (2000), 27-35.
- (16) Kee, R.J., et al., Sandia report SAND89-8009B (1991).
- (17) Kee, R.J., et al., Sandia report SAND86-8246 (1986).
- (18) 竹原・金村, 表面, **26** (1988), 910-920.