燃料極支持型 SOFC における燃料極内の水素濃度計測

泉 政明^{*1}, 尾田 京磨^{*2}

Measurement of hydrogen gas concentration in fuel electrode of fuel electrode-supported SOFC

Masaaki IZUMI^{*1} and Kyoma ODA^{*2}^{*1} Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu
1-1 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0135, Japan^{*2} Graduate School of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu
1-1 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0135, Japan

Received: 12 July 2017; Revised: 1 October 2017; Accepted: 28 December 2017

Abstract

Mass transfers in porous electrodes of fuel cells affect the performance of the fuel cells. The aim of this study is to verify effectiveness of a measurement method of a hydrogen gas concentration in a fuel electrode of a solid oxide fuel cell (SOFC) to clarify the mass transfer mechanism. This technique was applied to a SOFC which was composed of 8 mol % Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ) electrolyte and Ni-YSZ fuel electrode. A sensor which was made of a platinum wire coated with zirconia and alumina was inserted into the fuel electrode to measure the oxygen partial pressure. The hydrogen gas concentration was determined from the oxygen partial pressure which was obtained from an electromotive force of the sensor using Nernst's equation. The hydrogen gas concentration decreased with increasing the current density up to 0.45 A/cm^2 and also with increasing the operating temperature (1173 K to 1273 K) at the same current density. The measured values of the hydrogen gas concentration were proportional to the values calculated by three dimensional numerical simulation. These results indicated the measurement method had a potential for the measurement of hydrogen gas concentrations in fuel electrodes. Furthermore, the effective diffusivity of hydrogen gas in the fuel electrode could be obtained from the hydrogen gas concentration.

Keywords : Solid oxide fuel cell, Hydrogen gas concentration, Oxygen sensor, Effective diffusivity, Fuel electrode

1. 緒 言

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は各種燃料電池の中でも最も高い温度で動作するため、高い発電効率が得られ、白金などの貴金属が不要で、内部改質が可能などの利点を有し、更に液体を含まない完全固体であるために保守管理の容易性もある。近年、家庭用燃料電池“エネファーム”に SOFC が搭載され、また、業務用の分散電源用途として普及が進みつつある。しかしながら、普及が進むにつれセラミックス製 SOFC に対して更なる信頼性および耐久性の向上のみならず、急峻な負荷追従性および瞬時起動性なども求められている (江口, 2013)。このような課題に対して、周辺機器も含めた SOFC システムとしての対応が必要であるが、SOFC 本体のセル自体の機能向上も必要とされている。特にセルを構成する燃料極触媒材料として金属ニッケルを用いる場合、高負荷時の燃料ガス下流域あるいは急激な負荷変動や瞬時起動などで水素ガス供給不足が起きると、金属ニッケルの部分酸化により SOFC の寿命や性能に悪影響を及ぼす恐れがある (Sarantaridis et al., 2008, Hatae et al., 2009)。

SOFC は電解質の両面に燃料極および空気極を接合した構造であり、通常燃料となる水素ガスは多孔質の燃料極内を移動し、電気化学反応が起こっている電解質近傍 (電気化学反応場) へ円滑に供給され性能が維持される。しかし、何らかの原因で電気化学反応場への水素供給が滞ると、一時的な SOFC 発電性能の低下のみならず、酸素分圧の増加により燃料極材料の金属ニッケルの酸化が起こる可能性がある。負荷が下がり酸素分圧が再び低下すると、酸化されたニッケルは還元され再び金属ニッケルに戻るが、この酸化・還元が頻繁に起こると、体積変

化による電極微構造の破壊のみならず、ニッケル粒子径の増大による比表面積の減少、またはニッケル粒子間の連結の切断が発生し、SOFCに回復不可能な性能劣化を引き起こすと言われている (Matsui et al., 2012)。

このような燃料極材料の酸化・還元現象においては、燃料極を構成する気孔内のガス移動が大きく影響する。近年 3 次元構造解析技術が発達し、各種電極の微構造が解明されつつある。SOFC の燃料極を対象とした研究においても、FIB-SEM を用いた研究 (Wilson et al., 2006, Shikazono et al., 2010, Kishimoto et al., 2012) や XCT を用いた研究 (Grew et al., 2010, Lu et al., 2017) など、3 次元情報を基にした気孔内のガス移動に関する知見が蓄積されつつある。また、発電環境下における電極内のガス移動に関する実験的な研究 (Matsuzaki et al., 2005, He et al., 2010, Payne et al., 2011) も実施されている。しかしながら、電極内のガス濃度を実測する研究はみあたらない。

本研究では、燃料極内部の水素ガス移動を直接測定することを目標に、燃料極内部に酸素センサを挿入して水素ガス濃度の計測を試みた。計測した水素ガス濃度値を熱流体解析ソフトにより求めた値と比較し、本手法による計測値の妥当性を検証した。更に測定点の水素ガス濃度から燃料極の気孔内の水素ガスの有効拡散係数を SOFC 発電環境下において求めた。

2. 計測原理

燃料極内の水素ガス濃度計測は、図 1 に示すように直径 150~200 μm のセンサを電極内に挿入する方法で行う。センサは $\phi 100 \mu\text{m}$ の白金線の先端 5 mm の部分を 8 mol % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ) 層でコートし、これ以外の部分を Al_2O_3 層でコートする。 Al_2O_3 層でコートされている部分はイオン伝導が遮断されるため、YSZ 層でコートされる長さ 5 mm のセンサ先端がその近傍の酸素分圧を感知することになる。電解質材料のみならず燃料極の構成材料にも YSZ が含まれるため、センサ先端部分と参照極の間は連続した YSZ 層で繋がっている。従って、参照極とセンサ部との間の起電力 E は次式のネルンストの式 (工藤, 笛木, 1986) で表される。

$$E = \frac{RT}{4F} \log \left(\frac{P'_{O_2}}{P_{O_2}} \right) \quad (1)$$

ここで、 R は一般ガス定数、 T は温度、 F はファラデー定数である。参照極近傍の酸素分圧 P'_{O_2} ($=0.21 \text{ atm}$) を一定に保持して、起電力を測定することによりセンサ部の酸素分圧 P_{O_2} が求まる。燃料ガスとして水素ガスと水蒸気を使用する場合、発電雰囲気では、 $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ の化学平衡状態 (K ; 化学平衡定数) が成り立ち、また雰囲気圧力がほぼ大気圧 P_o であることと、水素ガスを理想気体と仮定すると、測定した起電力 E からセンサ部の水素ガス濃度 C_{H_2} が次式より求まる。

$$C_{H_2} = \frac{P_o}{RT \left(1 + K \sqrt{P'_{O_2} \exp \left(-\frac{4EF}{RT} \right)} \right)} \quad (2)$$

Fig. 1 Schematic view for measuring hydrogen gas concentration. The sensor was made of a platinum wire coated with 8 mol % Y_2O_3 stabilized ZrO_2 and Al_2O_3 , and was inserted at the center of the fuel electrode.

3. 実験方法

3・1 SOFC 構造および製法

図2に本研究で用いた SOFC（単電池）形状を示す。SOFC の外寸は $32\text{ mm} \times 24\text{ mm}$ で、厚さ 1.2 mm の燃料極の片面に厚さ約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の電解質を成膜し、その中央に面積 1 cm^2 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)、厚さ約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の空気極を配置した。電解質に YSZ、燃料極に 34 vol.% Ni-YSZ、空気極に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 材料を用いた。なお、電解質と両電極の間には特別な中間層は設けていない。

この SOFC を以下のように作製した。NiO 粉末と YSZ 粉末を出発原料として混合・熱処理を繰り返した後、押出法により燃料極を成形した。成形体の長手方向の中央かつ厚さの中央に、センサ挿入用の $\phi 0.5\text{ mm}$ の孔を燃料極中心に達するようにあけた。その後、 1373 K で焼成し、この焼成体の表面にディップコート法により電解質を積層し、十分に乾燥後 1723 K で焼成した。一方の電解質表面にスクリーン印刷により空気極材料を塗布した後、 1623 K で焼き付け処理を施した。もう一方の電解質は研削により除去して燃料極面を露出させて SOFC を構成した (Izumi and Sasahara, 2010)。

Fig. 2 SOFC configuration and sensor position. The SOFC was composed of 8 mol % Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (YSZ) electrolyte of about $30\text{ }\mu\text{m}$ in thickness, Ni-YSZ fuel electrode of 1.2 mm and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ air electrode of about $50\text{ }\mu\text{m}$. The red broken line and circle show a position of a sensor.

3・2 水素ガス濃度計測

水素ガス濃度測定用のセンサは図2中の赤色の破線および丸で示す位置に、そのセンサ先端が燃料極の中央に達するように挿入した。図3に発電時のセルのセッティング状態を示す。図2に記す A-A 断面および B-B 断面の模式図を示している。空気側の参照極として白金メッシュ ($5 \times 3\text{ mm}$) を白金ペーストで焼き付け、供給空気が最初に直接あたるよう配置した。空気極上には白金メッシュを介して耐熱金属プレート (SUS310S) を押しあてた。この耐熱金属プレートの空気極に接する面には、 $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ の凸部9個を等間隔に設けて、白金メッシュを介した電氣的な接続と空気極への空気の供給を可能にした。燃料極側については、高さ 1 mm 、幅 5 mm 、長さ 26 mm のガス通路に燃料ガスを SOFC の長手方向に流した。この通路を流れる燃料ガスに直接曝された燃料極表面以外は耐熱金属プレートに接しており、電氣的な接続を可能にした。空気極側および燃料極側のそれぞれの耐熱金属プレートの上に挟んだ SOFC を囲むように電氣絶縁性の複数枚の耐熱ガasket を挟んで、電氣的な短絡の防止とガスシールの両方を可能にした。センサの起電力測定および端子電圧測定用の白金線は、この複数枚

の耐熱ガスケットの間に挟んで外部に取り出した。なお、耐熱金属プレートにはパイプを接続し、燃料ガスおよび空気の供給・排出、および発電電流の取り出しに使用した。このように SOFC をセッティングした耐熱金属プレートごと電気炉内に置き、全体の温度を制御した。

SOFC の発電は、1173 K、1223 K および 1273 K の温度で、水素ガス 70 ml/min、空気 500 ml/min の条件において、端子電圧が 0.1 V に達するまで 0.05 A/cm^2 毎に電流を上げ、各電流値で 5 分間保持してセンサの起電力を 0.5 秒ごとに測定した。なお、水素ガスはマスフローコントローラで流量制御した後、室温と同温度の蒸留水中でバブリングすることにより加湿してセルへ供給した。

Fig. 3 Schematic view for power generation experiment. (a) and (b) show the the cross sections of A-A line and the B-B line drawn in Fig.2, respectively.

4. 計測結果および考察

4・1 起電力

図 4 に燃料極内に挿入したセンサの起電力 E の測定例を示す。図中の白丸で記した起電力の値は、各電流値で 5 分間保持した期間の最後の 1 分間を平均した値であるが、それでも発電ごとに変動があったため、測定を数回繰り返して、その平均値を黒丸で示している。なお、変動の原因はセルの温度維持のための電気炉への通電および電源の影響であろうと推定しているが、現時点で解決できていない。起電力の平均値 $\bar{E}$ は電流密度の増加に伴い低下する傾向にある。電流密度 0 A/cm^2 の定常状態において、平均起電力 $\bar{E}$ の値は両極間の開回路電圧に一致するはずであるが、実際には開回路電圧よりも約 30 mV 低い値を示した。この差は水素ガス濃度の精度に影響するが、現時点ではこの差の原因を特定できていない。以降、測定した平均起電力 $\bar{E}$ を用いて水素ガス濃度 C_{H_2} を求めた。

電流密度 0 A/cm^2 の平均起電力値を基準として、その値からの変化量 $-\Delta\bar{E}$ を図 5 に示す。 $-\Delta\bar{E}$ の値にはばらつきはあるが、本実験の条件内においては、作動温度によらず $-\Delta\bar{E}$ は電流密度 i の増加に伴い図中に示す 1 本の放物線に沿って増加した。

センサの起電力の応答性を調べるために、電流密度 0.5 A/cm^2 の発電中に電流を遮断した時の起電力変化を測定した。その結果を図 6 に示す。水素ガス供給量は 50 ml/min 、空気供給量は 400 ml/min と他の発電実験条件と若干異なる。電源の影響と推測される約 60 Hz の周期的なノイズが重なっているが、大きな変化でみれば、起電力は電流遮断後急激に増加し、徐々に変化速度を落としながら約 400 ms で一定値に到達する。この緩和時間には燃料極内の水素ガスおよび水蒸気の濃度の均一に係わる時間も含まれるため、センサの応答性を直接示すものではないが、起電力測定上の待機時間の目安になると考えている。

Fig. 4 An example of the electromotive force E measured at 1273 K with the sensor and its average value $\bar{E}$. Since the measured values of E fluctuated intensely, the average value $\bar{E}$ was calculated at the same current density. The average value decreased with increasing the current density.

Fig. 5 The variation of electromotive force $-\Delta\bar{E}$ against the current density. The value of $-\Delta\bar{E}$ increased parabolically with increasing the current density regardless of the operating temperature.

4・2 水素ガス濃度

図7に、測定した起電力の平均値 $\bar{E}$ から式(2)を用いて水素ガス濃度に変換した結果を示す。なお同図中には、図5中に示した放物線式で計算した値を結んだ曲線も示している。水素ガス濃度は電流密度の増加に伴い低下している。これは電流密度の増加にともない水素ガスの消費量と水蒸気の生成量が増加するために水素ガス濃度が減少したためである。一方、温度が下がるとガス密度が増加するために、水素ガス濃度は増加することになる。

Fig. 6 The transient responsibility of the sensor at 1273 K. The value of E increased steeply after the current interruption and amounted to a constant value after 400 ms.

Fig. 7 The change of hydrogen gas concentration C_{H_2} as a function of the current density. The value of C_{H_2} decreased with increasing the current density and the operating temperature.

本手法により計測した水素ガス濃度値の妥当性を、熱流体解析ソフト Star-CCM+ (Ver. 6.02) を用いて求めた値 (神山他, 2012) と比較し検討した. 解析モデルの寸法および境界条件は発電実験条件と一致させた. 電気化学反応部は空気極部 (10 mm×10 mm) とし電流値に相当する水素ガスの消費と水蒸気の生成を均一に行わせた. ガスおよび固体の温度をともに均一とし, ガス通路出口部のガス圧力を 101.3 kPa に設定した. 水素ガスおよび水蒸気は理想気体とし, ガス通路内のガス流れは層流で壁面摩擦を考慮して解析を行った. 各温度でのガスの粘性係数の値を表 1 に示す.

燃料極の気孔率は 28 % とした. この値は発電実験後のセルから空気極および電解質を削り取り, 燃料極の嵩密度から求めた気孔率で, 閉気孔も含んだ値である. 各温度における水素ガスと水蒸気の相互拡散係数 D_{12} は Chapman-Enskog 理論を基礎として導かれた次式 (化学工学会, 2011a) から求めた.

$$D_{12} = 1.883 \times 10^{-2} \frac{\left[T^3 (M_{r,1} + M_{r,2}) / M_{r,1} M_{r,2} \right]^{1/2}}{P_o \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (3)$$

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4)$$

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{T_N^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T_N)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T_N)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T_N)} \quad (5)$$

$$T_N = \frac{kT}{(e_1 e_2)^{1/2}} \quad (6)$$

ここで、 M_r は分子量、 σ は分子のサイズパラメータ、 Ω_D は衝突積分、 e は Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルのエネルギーパラメーター、 k はボルツマン定数、下付添字 1, 2 はそれぞれ水素ガスと水蒸気を表す。表 1 に計算に用いた値を示す。この D_{12} 、燃料極の気孔率 ε および屈曲係数 τ を用いて燃料極の気孔内の水素ガスと水蒸気の有効相互拡散係数 D_e を次式より求めた。なお、屈曲係数は気孔率の逆数とした (化学工学会, 2011b)。

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{12} = \varepsilon^2 D_{12} \quad (7)$$

Table 1 Physical properties of fuel gases

	M_r [kg/kmol]	σ [10^{-10} m]	e/k [K]	Viscosity coefficient [$\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$]		
				1173 K	1223 K	1273 K
H ₂	2.015	2.827	59.70	18.17	18.65	19.12
H ₂ O	18.01	2.641	809.1	41.95	43.81	45.68

Fig. 8 The comparison between the measured C_{H_2} and the simulated C_{H_2} . The value of the measured C_{H_2} was almost proportional to the value of the simulated C_{H_2} . The simulated C_{H_2} was calculated with computational fluid dynamics software Star-CCM+.

水素ガス濃度 C_{H_2} の計測値と数値解析値の比較を図 8 に示す。数値解析では電極の気孔内のガス移動に関する仮定が含まれており、必ずしも正確な値ではない。したがって絶対値の比較はできないが、計測した水素ガス濃度は数値解析値とほぼ比例関係にあることから、妥当な値であると判断した。

4・3 有効相互拡散係数

燃料極内の水素ガスと水蒸気の移動が燃料極厚さ方向の 1 次元等圧相互拡散だけに支配されると仮定すると、定常状態の水素ガス濃度 $C_{H_2}(x)$ は、SOFC 中央の燃料極表面を原点とし燃料極の厚さ方向を x 軸にとると次式で表される。

$$C_{H_2}(x) = -\frac{i}{2FD_e}x + C_{H_2,S} \quad (8)$$

ここで、 i は電流密度、 $C_{H_2,S}$ は $x=0$ (燃料極表面) の水素ガス濃度である。この $C_{H_2,S}$ の値が求まれば、式 (8) から D_e の値を求めることが可能であるが、現在この $C_{H_2,S}$ の正確な値を測定することが不可能であるので以下のようにして求めた。図 3 に示すように、燃料ガスは燃料極面に平行にガス通路内を一方方向に流れており、この流れ方向に水素ガス濃度の分布が発生する。ガス流れに垂直方向の水素濃度の分布はなく、発電反応が空気極と電解質界面で均一に起こっていると仮定すると、燃料極表面の水素ガス濃度はガス流方向に線形な分布となる。また、センサの位置が燃料ガスの流れ方向の燃料極の中央にあることから、電流値から計算した消費水素量と生成水蒸気量から求まるガス通路内の水素ガス濃度の平均値を $C_{H_2,S}$ とした。

図 7 中の曲線上の水素ガス濃度の値を用いて求めた有効相互拡散係数 D_e を図 9 中のシンボルで示す。各々の温度において電流密度に対してほぼ一定の D_e 値が得られた。温度増加にともない D_e 値が増加しているのは分子運動によるものと解釈できる。

更に、これらの D_e 値を式 (7) に代入して求めた気孔率 ε の値は 13~16% となり、嵩密度から求めた気孔率の値 28% よりもかなり小さい値となった。この差は、燃料極表面の水素ガス濃度 $C_{H_2,S}$ の求め方、屈曲係数を気孔率の逆数とした仮定、あるいは水素ガスおよび水蒸気の移動に寄与しない閉気孔の存在などが原因と考えられ、

Fig. 9 The effective diffusivity D_e determined from the hydrogen gas concentration in the fuel electrode. The values of D_e were almost constant regardless of the current density at each operating temperature. The values of D_e increased with increasing the operating temperature.

今後、燃料極表面の水素ガス濃度の計測方法の考案、および燃料極の微構造の3次元解析を実施し、本研究で得られた気孔率値を検証したい。

本計測法では、燃料極内部にセンサを挿入するために、SOFC 発電性能に影響を及ぼす恐れがある。電流-電圧 (I - V) 特性で判断する限りでは、SOFC の個体差による I - V 特性の変動内に、センサを挿入した SOFC 性能が収まっているが、種々の過電圧へのセンサ挿入の影響を今後慎重に検討したい。また、センサについても、その先端の酸素分圧感知部の白金および YSZ コート層の寸法および構造が水素ガス濃度の精度および再現性に及ぼす影響は不明であり、今後検討する予定である。

5. 結 言

燃料極支持型の固体酸化物形燃料電池の燃料極内部にセンサを挿入し、その起電力から測定部の水素ガス濃度を 1173K から 1273K の温度範囲、電流密度 0.45 A/cm^2 以下の条件で求めた。起電力の変動の問題は残されたが、起電力から求めた水素ガス濃度は発電電流の増加とともに減少し、また温度の低下とともに増加する妥当な傾向が得られた。更に計測した水素ガス濃度の値が3次元熱流体解析から求めた水素ガス濃度の値と比例関係にあることなどから、本計測法が燃料極内部の水素ガス濃度を計測できる手法と判断した。一方、この水素ガス濃度から1次元ガス拡散を仮定した有効拡散係数および燃料極の気孔率等の値を推定したが、燃料極表面の正確な水素ガス濃度および燃料極微構造の3次元的情報の必要性を示す結果となった。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 26420154 の助成を受けたものです。関係各位に感謝申し上げます。

文 献

- 江口浩一, 固体酸化物形燃料電池の開発と展望, セラミックス, Vol.48 (2013), pp.146-152.
- Grew, K. N., Chu, Y. S., Yi, J., Peracchio, A. A., Izzo, J. R., Hwu, Y., Carlo, F. D. and Chiu, W. K. S., Nondestructive nanoscale 3d element mapping and analysis of a solid oxide fuel cell anode, Journal of The Electrochemical Society, Vol.157 (2010), pp.B783-B792.
- Hatae, T., Matsuzaki, Y., Yamashita, S. and Yamazaki, Y., Initial damage to anode microstructure caused by partial redox cycles during electrochemical oxidation, Journal of The Electrochemical Society, Vol.156 (2009), pp.B609-B613.
- He, W., Yoon, K. J., Eriksen, R. S., Gopalan, S., Basu, S. N. and Pal, U. B., Out-of-cell measurements of H_2 - H_2O effective binary diffusivity in the porous anode of solid oxide fuel cells (SOFCs), Journal of Power Sources, Vol.195 (2010), pp.532-535.
- Izumi, M. and Sasahara, N., Effect of pre-sintering of raw material powder on properties of solid oxide fuel cell electrolyte prepared by dip-coating method, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.118, No.10 (2010), pp. 944-947.
- Kishimoto, M., Iwai, H., Saito, M. and Yoshida, H., Three-dimensional simulation of SOFC anode polarization characteristics based on sub-grid scale modeling of microstructure, Journal of The Electrochemical Society, Vol.159 (2012), pp.B315-B323.
- 神山雄斗, 小林裕貴, 手銭雄輝, 泉政明, 固体酸化物形燃料電池性能に及ぼす燃料ガス流速分布の影響, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.78, No.789 (2012), pp.1160-1164.
- 工藤徹一, 笛木和雄, 固体アイオニクス(1986), p.123, 講談社.
- Lu, X., Tjaden, B., Bertei, A., Li, T., Li, K., Brett, D. and Shearing, P., 3d characteristics of diffusivities and its impact on mass flux and concentration overpotential in SOFC anode, Journal of The Electrochemical Society, Vol.164 (2017), pp.F188-F195.
- Matsui, T., Kishida, R., Muroyama, H. and Eguchi, K., Comparative study on performance stability of Ni-oxide cermet anodes under humidified atmospheres in solid oxide fuel cells, Journal of The Electrochemical Society, Vol.159 (2012), pp.F456-F460.
- Matsuzaki, Y., Baba, Y. and Sakurai, T., Diffusion characteristics in anode-substrates for anode-supported SOFCs, Electrochemistry, Vol. 73, No.7 (2005), pp.484-488.

- Payne, R. U., Zhu, Y., Zhu, W. H., Timper, M. S., Elangovan, S. and Tatarchuk, B. J., Diffusion and gas conversion analysis of solid oxide fuel cells at loads via ac impedance., *International Journal of Electrochemistry*, Vol.2011 (2011), DOI:10.4061/2011/465452.
- Sarantaridis, D., Rudkin, R. A. and Atkinson, A., Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol.180 (2008), pp.704-710.
- Shikazono, N., Kanno, D., Matsuzaki, K., Teshima, H., Sumino, S. and Kasagi, N., Numerical assessment of SOFC anode polarization based on three-dimensional model microstructure reconstructed from FIB-SEM images, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157 (2010), pp.B665-B672.
- 化学工学会編, 改訂七版化学工学便覧 (2011a), p.75, 丸善出版.
- 化学工学会編, 改訂七版化学工学便覧 (2011b), p.80, 丸善出版.
- Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B. and Bennett, S. A., Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode, *nature materials*, Vol.5 (2006), pp.541-544.

References

- Eguchi, K., Perspective view on the development of solid oxide fuel cells, *CERAMICS JAPAN*, Vol.48 (2013), pp. 146-152 (in Japanese).
- Grew, K. N., Chu, Y. S., Yi, J., Peracchio, A. A., Izzo, J. R., Hwu, Y., Carlo, F. D. and Chiu, W. K. S., Nondestructive nanoscale 3d element mapping and analysis of a solid oxide fuel cell anode, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157 (2010), pp.B783-B792.
- Hatae, T., Matsuzaki, Y., Yamashita, S. and Yamazaki, Y., Initial damage to anode microstructure caused by partial redox cycles during electrochemical oxidation, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.156 (2009), pp.B609-B613.
- He, W., Yoon, K. J., Eriksen, R. S., Gopalan, S., Basu, S. N. and Pal, U. B., Out-of-cell measurements of H₂-H₂O effective binary diffusivity in the porous anode of solid oxide fuel cells (SOFCs), *Journal of Power Sources*, Vol.195 (2010), pp.532-535.
- Izumi, M. and Sasahara, N., Effect of pre-sintering of raw material powder on properties of solid oxide fuel cell electrolyte prepared by dip-coating method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.118, No.10 (2010), pp. 944-947.
- Kishimoto, M., Iwai, H., Saito, M. and Yoshida, H., Three-dimensional simulation of SOFC anode polarization characteristics based on sub-grid scale modeling of microstructure, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.159 (2012), pp.B315-B323.
- Koyama, Y., Kobayashi, Y., Tesen, Y. and Izumi, M., Effect of distribution of fuel gas velocity on performance of solid oxide fuel cell, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.78, No.789 (2012), pp.1160-1164 (in Japanese).
- Kudo, T. and Fueki, K., *Solid state ionics* (1986), p.123, Kodansha Ltd. (in Japanese).
- Lu, X., Tjaden, B., Bertei, A., Li, T., Li, K., Brett, D. and Shearing, P., 3d characteristics of diffusivities and its impact on mass flux and concentration overpotential in SOFC anode, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.164 (2017), pp.F188-F195.
- Matsui, T., Kishida, R., Muroyama, H. and Eguchi, K., Comparative study on performance stability of Ni-oxide cermet anodes under humidified atmospheres in solid oxide fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.159 (2012), pp.F456-F460.
- Matsuzaki, Y., Baba, Y. and Sakurai, T., Diffusion characteristics in anode-substrates for anode-supported SOFCs, *Electrochemistry*, Vol. 73, No.7 (2005), pp.484-488.
- Payne, R. U., Zhu, Y., Zhu, W. H., Timper, M. S., Elangovan, S. and Tatarchuk, B. J., Diffusion and gas conversion analysis of solid oxide fuel cells at loads via ac impedance., *International Journal of Electrochemistry*, Vol.2011 (2011), DOI:10.4061/2011/465452.
- Sarantaridis, D., Rudkin, R. A. and Atkinson, A., Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol.180 (2008), pp.704-710.
- Shikazono, N., Kanno, D., Matsuzaki, K., Teshima, H., Sumino, S. and Kasagi, N., Numerical assessment of SOFC anode polarization based on three-dimensional model microstructure reconstructed from FIB-SEM images, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157 (2010), pp.B665-B672.

- The Society of Chemical Engineering, Japan ed., Revised seventh edition of Chemical Engineering Handbook (2011a), p.75, Maruzen publishing Co., Ltd. (in Japanese).
- The Society of Chemical Engineering, Japan ed., Revised seventh edition of Chemical Engineering Handbook (2011b), p.80, Maruzen publishing Co., Ltd. (in Japanese).
- Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B. and Bennett, S. A., Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode, *nature materials*, Vol.5 (2006), pp.541-544.