

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 23 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560222

研究課題名（和文）固体酸化物形燃料電池性能に及ぼす濃度境界層の影響に関する研究

研究課題名（英文）Study on Effect of Concentration Boundary Layer on Performance of Solid Oxide Fuel Cell

研究代表者

泉 政明（IZUMI MASAOKI）

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：50336939

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形燃料電池性能に及ぼす燃料ガス通路内の濃度境界層の影響を実験及び数値解析によって調査した。燃料極支持式セルに燃料ガスを 2 つの方法（噴流、並行流）で供給し、各々の方法において水素流量を変化させてセル性能を測定した。セル電圧は噴流の場合よりも並行流の場合の方が高電流密度域で高くなり、また各々の場合で水素流量を多くすると同様に高電流密度域でセル電圧が向上した。この違いは低周波数域に起因する過電圧によって引き起こされた。数値解析の結果、上記セル性能の差は燃料極表面の水素濃度によって決まる起電力と大きな相関があることが示された。

研究成果の概要（英文）：Effect of concentration boundary in a fuel gas channel on performance of a solid oxide fuel cell was investigated by experiments and numerical analyses. The fuel gas was supplied to anode-supported cells by two different methods: jet flow and parallel flow, and cell performance was measured as changing H₂ flow rate in each method. As a result, it was found that the cell-voltage in the case of the parallel flow was greater than that of the jet flow in the higher current density region. And the cell-voltage increased with H₂ flow rate in each case. These differences between the cell-performances were caused by overpotentials related to phenomena in the lower frequency region. Furthermore, the results of the numerical analyses indicated that these differences between the cell-performances had a significant correlation with the electromotive force that was determined by the H₂ concentration on the fuel electrode surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池，濃度境界層，燃料ガス流，噴流，過電圧

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は高い発電効率（種々の燃料電池の中でも最高位にあ

る）、多様な燃料の内部改質利用、更に静粛性、大気汚染物質の排出量削減などの利点から、小規模から大規模の発電設備、あるいは

一部では輸送機用途などにも期待され、その開発が進められている。

しかしながら、SOFC の実用化にはその耐久性向上が一つの大きな課題となっている。SOFC の耐久性を高めるためには、その内部で起こっている材料劣化を把握し、その対策を講じる必要がある。しかし、多数の単電池から構成される SOFC 内部では、温度、ガス組成及び電流密度の不均一が発生しており、これら環境因子と材料劣化を関連付けて分析する必要がある。SOFC 作動温度は 500°C ~ 1000°C と高温のため、SOFC 内部の温度、ガス組成および電流密度は数値シミュレーション解析により推定されているのが現状である。環境因子を制御したラボレベルの材料劣化試験結果と、SOFC 実機内の高い精度の数値シミュレーション結果が結合されて、初めて耐久性対策を議論することが可能になる。

SOFC 性能の数値シミュレーション解析は、電極反応、熱・物質移動、電気回路などの連成計算から成る。数値シミュレーション解析では、電極反応によるガスの消費・生成を考慮してガス流れ方向のガス種濃度分布は計算されるが、電極面垂直方向のガス種濃度の分布はこれまで厳密に考慮されていなかった。

SOFC 作動温度は 1000°C に近く、ガス通路内の流れはほぼ層流状態であり、電極表面近傍ではかなり厚い濃度境界層が発達している可能性が高い。厚い濃度境界層の存在のもとでは、ガス主流の酸素分圧値から計算した端子電圧（空気極と燃料極間の電圧）は真の端子電圧との差を生じ、数値シミュレーション解析の結果に誤差を生む。数値シミュレーション結果の精度を高めるためには、濃度境界層を考慮して正確な酸素分圧値を推定し、端子電圧を求める必要がある。しかし、高温での濃度境界層構造に関する情報が乏しいのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、作動温度 800°C ~ 1000°C において、SOFC 性能に及ぼす燃料極表面に形成される濃度境界層の影響を実験と数値シミュレーション解析を併用して詳細に調査し、その効果を定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、燃料極表面への燃料ガス供給法を並行流あるいは噴流に変えることにより、また同時にガス流量も変えることにより、種々のガス流速分布状態を形成した。各ガス流速分布下において、セル性能を交流インピーダンス法により評価した。

(1) 単噴流

図 1 に発電性能評価実験時のセルセッティ

ングの概略図を示す。幅 5 mm、高さ 1 mm、長さ 20 mm のガス通路に燃料ガスを噴流と並行流のいずれかの方法で供給した。噴流の場合、燃料ガスを $\phi 0.3$ mm の噴流孔から燃料極表面の中央部に向けて噴射した。一方、並行流の場合は燃料ガスを燃料極面に対して並行に流した。発電性能の評価は同一の燃料極支持型セルを用いて噴流と並行流を切り換えて行った。

セルの電解質は 8 mol $Y_2O_3-ZrO_2$ (YSZ)、燃料極は 34 vol.% Ni-YSZ、空気極は $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ である。セルの外寸は 32 mm × 24 mm で、各部の厚さは燃料極 1.2 mm、電解質約 30 μm 、空気極 100 ~ 200 μm で、空気極の面積は 1 cm^2 (10 mm × 10 mm) である。

セルの発電性能評価は、室温加湿した水素を流量 50 ml/min あるいは 150 ml/min で、酸化剤ガスとして空気 400 ml/min を供給して行った。

図 2 に燃料ガスおよび空気の流れと、性能評価に用いた測定機器の系統を示す。図に示すように、並行流と噴流はバルブによって切り換えが可能であり、並行流の場合は燃料ガスが Inlet 1 から流入して Exhaust 1 から排出される。噴流の場合は Inlet 2 から流入して Exhaust 1、2 の二方向から排出される。I-V 特性の測定にはポテンショスタット/ガルバノスタット（北斗電工製 HA-310）を用いた。また、交流インピーダンス測定はポテンショスタット/ガルバノスタットに接続された周波数特性分析器（エスエフ回路設計ブロック製 FRA5022）を用いて、1.0 A/cm² 時に振幅 0.042 A、周波数範囲 100 mHz ~ 100 kHz の

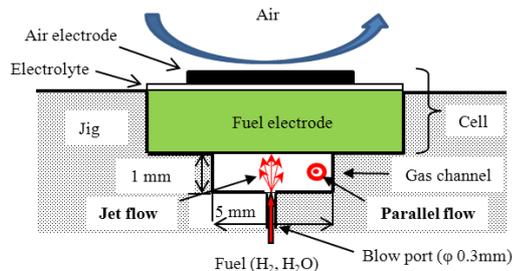


図 1 セルセッティング

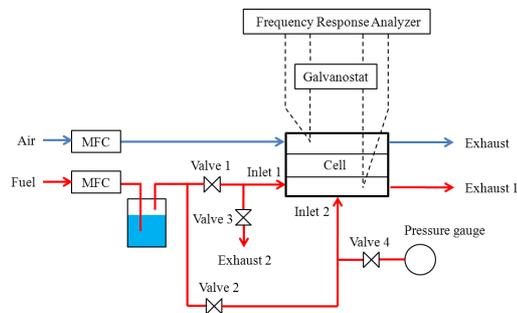


図 2 セル性能測定及びガスの系統図

条件下で測定した。

(2) 多噴流

多噴流の場合の効果を検証するため、図3に示すような、全長を70mm（空気極面積50mm×10mm）にスケールアップしたセルを用いた発電実験を実施した。セル構成は単噴流の場合のセルと同じで、φ0.3mmの噴流孔を5mmおきに9個直線状に配置した。単噴流の場合、噴流孔から噴出した燃料ガスは燃料極表面に衝突した後、2方向に分けて排出したが、多噴流の実験では、燃料極表面に衝突した燃料ガスは一方向に流し排出した。

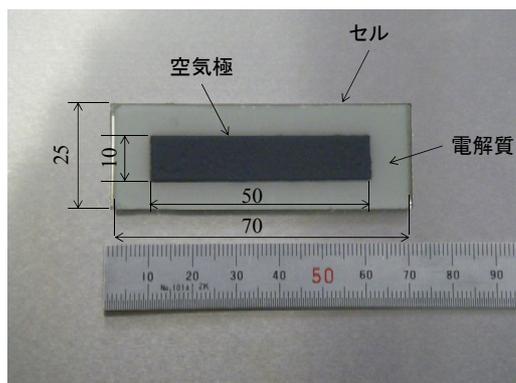


図3 多噴流実験に用いたセル

(3) ガス流速及びガス濃度の数値解析

数値解析ソフト (STAR-CCM+ Ver. 6.02) を用いて、燃料ガス通路内のガス流速分布と、ガス通路および燃料極内の水素および水蒸気の濃度分布を求めた。

解析モデルの寸法は発電実験に用いた燃料極およびガス通路の寸法に一致させている。電気化学反応部はセルの空気極部 (10 mm×10 mm) に限定されると仮定して、この部分から電流 1 A/cm² に相当する水素の流出および水蒸気の発生を均一に行わせた。座標原点は噴流孔出口部とし、ガス通路の長手方向を x 軸、高さ方向を y 軸、幅方向を z 軸とした。

燃料極の気孔率は 28%，燃料極内部の水素と水蒸気の有効相互拡散係数を 0.8067 cm²/s とし、ガスおよび固体の温度は 1273 K、ガス通路出口部の圧力を 101.3 kPa に設定した。メッシュはトリムメッシュ (最小サイズ 0.05 mm, 最大サイズ 0.1 mm) を用いた。解析対象内を移動する気体は水素と水蒸気の理想気体とし、流れは層流で壁面摩擦を考慮して解析を行った。解析に用いた水素と水蒸気の物性値を表1に示す。なお、ガス通路入口における水素/水蒸気の割合を 97.7/2.3 とした。

表1 水素ガスの物性値 (1273 K)

	Molecular weight [kg/kmol]	Viscosity coefficient [μPa s]
H ₂	2.015	19.11
H ₂ O	18.01	45.67

4. 研究成果

(1) 単噴流

図3に並行流と噴流の各々の場合において水素流量を変化させたときの $I-V$ (電流密度-セル端子電圧) 特性を示す。水素流量 Q を 50 ml/min から 150 ml/min に増やすと、並行流および噴流ともに高電流密度域での端子電圧が高くなる。各条件下における 1.0 A/cm² 時の Cole-Cole plot を図4に示す。並行流と噴流の各々において水素流量を増加させると、高周波数域 (約 500 Hz 以上) の円弧に差は見られないが、低周波数域 (約 500 Hz 以下) の円弧が小さくなるのが分かる。なお、高周波数域で並行流と噴流の円弧に差がみられるのは、両者の測定日が異なったため、経時変化の影響を受けたと考えられる。この影響を除くために、同じ日に両者の性能評価を行い、その結果を図5および図6に示す。図5に示す $I-V$ 特性から分かるように、並行流と噴流の発電性能を比較すると、高電流密度域において並行流の端子電圧が高くなっている

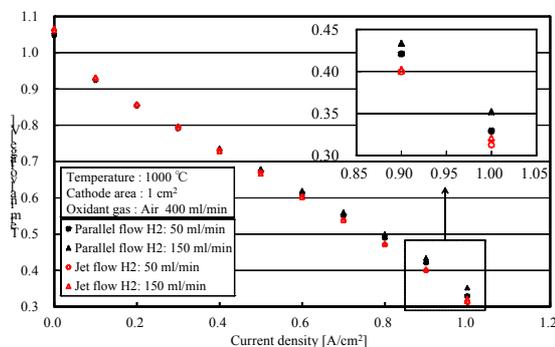


図3 $I-V$ 特性 (水素ガス流量の影響)

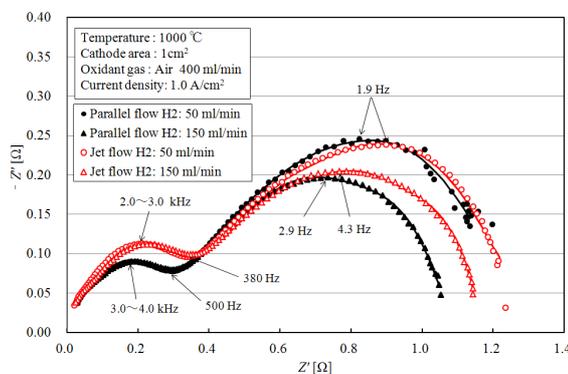


図4 コール・コールプロット (水素ガス流量の影響)

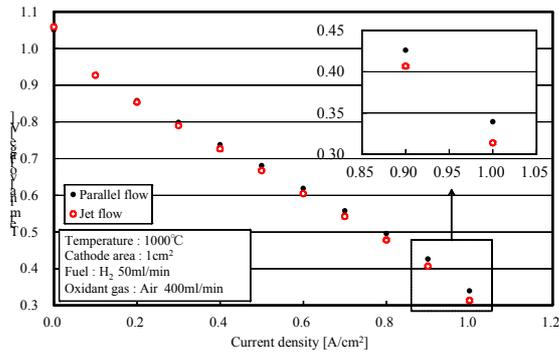


図5 I-V特性（並行流と噴流の比較）

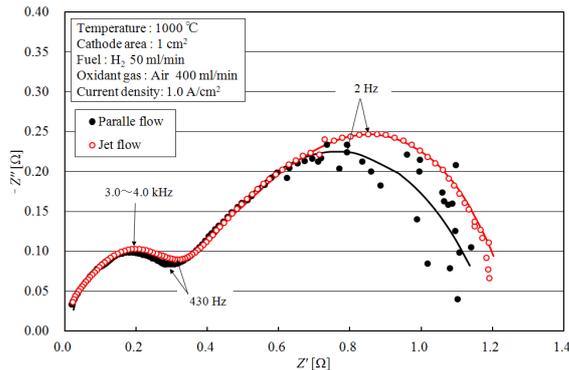


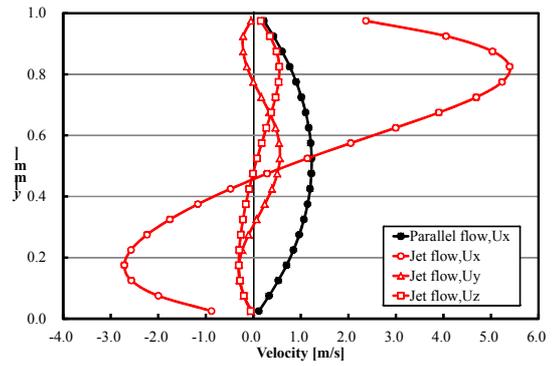
図6 コール・コールプロット
（並行流と噴流の比較）

る。また、図6に示す Cole-Cole plot より、高周波数域の円弧に差は見られないが、低周波数域で並行流の円弧が小さいことが分かる。

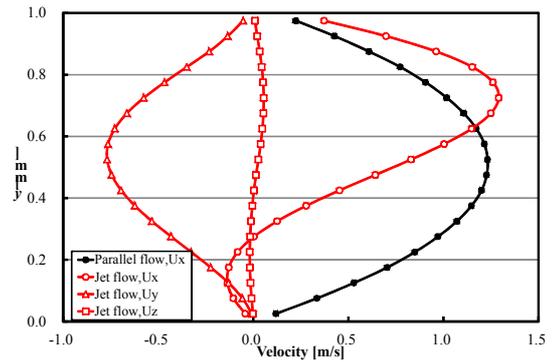
図7にガス通路内の流速分布の解析例（水素流量 $Q = 50 \text{ ml/min}$ 、発電電流 1 A/cm^2 ）を示す。並行流の場合、ガス通路入口から出口までガス流速分布はほぼ同じである。一方、噴流の場合、噴流孔出口直上の燃料極面（ $y = 1.0 \text{ mm}$ ）近傍での x 方向流速は並行流に比べて大きな値となっているが、 x 方向に流れるに従って急激に減衰し、 $x = 1.0 \text{ mm}$ 近傍では両者はほぼ同じ値となり、 $x = 5.0 \text{ mm}$ では並行流の約半分の流速になっていることがわかる。

図8にガス通路（ $0 \text{ mm} < y < 1.0 \text{ mm}$ ）および燃料極内（ $1.0 \text{ mm} < y < 2.2 \text{ mm}$ ）の水素ガス濃度分布の解析例（流量 50 ml/min 、発電電流 1 A/cm^2 ）を示す。並行流の場合、上流にあたる $x = -5.0 \text{ mm}$ から下流にいくに従って水素ガス濃度が低下している。一方、噴流の場合、噴流出口付近（ $x = -0.5 \text{ mm}$ 、 0.5 mm ）で水素ガス濃度が最も高く、下流にいくに従って低下する。なお、解析領域の全圧はほぼ一定であるため、水蒸気濃度は水素濃度のほぼ逆の分布を示す。

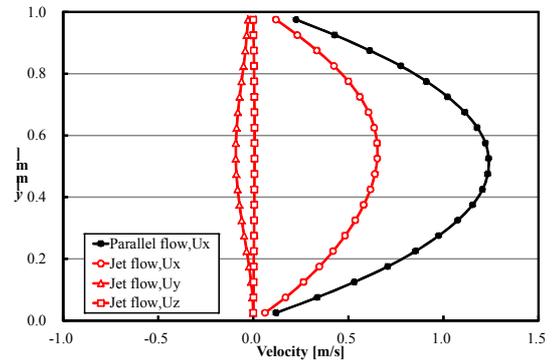
このような燃料極内部の水素および水蒸気濃度から平衡状態にあるとして酸素分圧を求め、更なるその酸素分圧から起電力 E (式(1))、濃度過電圧 η_{con} (式(2))および活性化過電



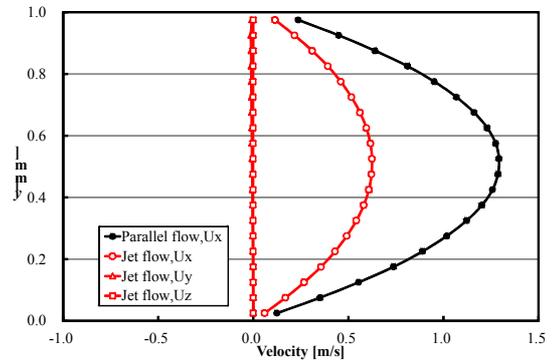
(a) $x = 0.5 \text{ mm}$



(b) $x = 1.0 \text{ mm}$

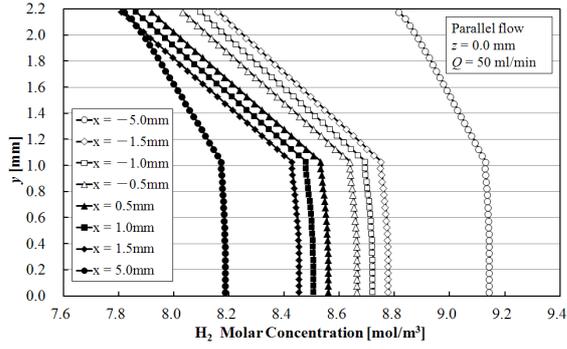


(c) $x = 1.5 \text{ mm}$

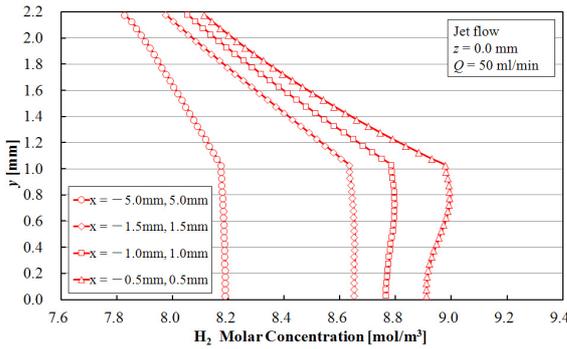


(d) $x = 5.0 \text{ mm}$

図7 燃料ガスの流速分布
（ガス流量 50 ml/min 、 $z = 0 \text{ mm}$ 、 1 A/cm^2 ）



(a) 並行流の場合



(b) 噴流の場合

図8 水素ガス濃度分布
(ガス流量 50 ml/min、 $z = 0$ mm、 1 A/cm^2)

圧 η_{act} (式(3))を算出した。なお、活性化過電圧は燃料極および空気極の両極において求めたが、本研究では空気極厚さが薄いため空気極における濃度過電圧は無視した。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2,c}}{P_{O_2,a}} \right) \quad (1)$$

$$\eta_{con} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2,a}'}{P_{O_2,a}} \right) \quad (2)$$

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{2F\eta_{act}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha F\eta_{act}}{RT} \right) \right\} \quad (3)$$

ここで、 R はガス定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 $P_{O_2,c}$ は空気極表面の酸素分圧、 $P_{O_2,a}'$ は電解質と燃料極界面での酸素分圧、 $P_{O_2,a}$ はガス通路側の燃料極表面での酸素分圧、 i は電流密度である。また、交換電流密度 i_0 は以下の式から求めた。

$$i_0 = \frac{\sigma_0 RT}{(2 + \alpha)F} \quad (4)$$

$$\sigma_0 = \beta \exp \left(\frac{-\Delta G_{act}}{RT} \right) (P_{O_2,a}')^\gamma \quad (5)$$

ここで、 α 、 β 、 γ 、及び ΔG_{act} の各値を表2に示す。

表3に発電電流 1 A/cm^2 時の活性化過電圧、濃度過電圧および起電力の計算結果を示す。並行流と噴流で流量を変化させた比較、あるいは同流量で並行流と噴流の比較をみると、濃度過電圧および活性化過電圧の差よりも、起電力に大きな差が発生していることがわかる。更に、空気極における過電圧および電解質でのオーム過電圧を求め、起電力から全過電圧を引いて求めた端子電圧の値を同表中に示している。この端子電圧の値は、水素流量 Q を 50 ml/min から 150 ml/min に増やすと、並行流の場合 0.009 V 、噴流の場合 0.014 V 増加している。また、流量 50 ml/min で並行流から噴流に変えると 0.011 V 低下することがわかる。これらの傾向は発電実験とも一致している。

従って、ガス流速分布を変えた時のセル端子電圧の変化は、Cole-Cole plot から明らかのように低周波数成分に起因する過電圧による影響であり、数値解析結果からその過電圧は起電力に強く依存しているものと考えられる。ただし、現状の数値解析技術が十分に高いものではなく、特に燃料極内部のガス移

表2 交換電流密度に係る変数

	α [-]	β [$1/(\text{cm}^2\Omega)$]	γ [-]	ΔG_{act} [J/mol]
Fuel electrode	1	$10^{7.79}$	0.133	120×10^3
Air electrode	2	$10^{6.02}$	0.500	130×10^3

表3 数値解析結果 (1 A/cm^2 時)

	Activation overpotential in fuel electrode [V]	Concentration overpotential in fuel electrode [V]	Electromotive force [V]	Terminal voltage [V]
Parallel flow $Q = 50$ [ml/min]	0.087	0.022	0.968	0.676
Parallel flow $Q = 150$ [ml/min]	0.091	0.027	0.987	0.685
Jet flow $Q = 50$ [ml/min]	0.085	0.020	0.954	0.665
Jet flow $Q = 150$ [ml/min]	0.091	0.027	0.981	0.679

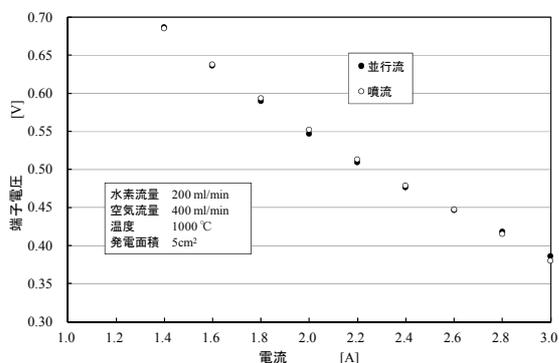
動については、今後更に詳細に検討を行い濃度過電圧および活性化過電圧の推定値の高精度化を必要とする。

以上の研究成果から、ガス通路断面の流速分布がセル性能に影響を及ぼすこと、また、この影響は濃度境界層によって誘起されることを、実験及び数値シミュレーション解析を併用することによって明らかとした。この研究結果は新しい知見であり、今後の燃料電池の性能向上に寄与するものである。

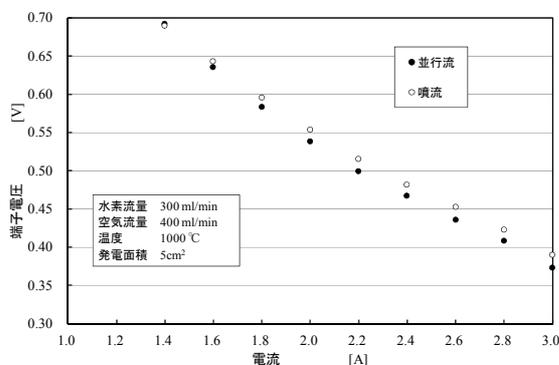
(2) 多噴流

図9に噴流孔数 9 個一間隔 5 mm の条件でのセル発電実験結果を示す。電流とセル両極間の端子電圧の関係 ($I-V$ 特性) で示している。燃料ガス流量が少ない 200 ml/min の場合、噴流と並行流で性能差は表れなかったが、300 ml/min に増やすことによって、噴流の性能が並行流を上回ることが分かった。

現時点で、多噴流の場合、噴流間の流れの干渉が発生することが分かっているが、水素及び水蒸気濃度分布の解析結果が得られていない。そのため、性能差が表れた理由は不明であるが、多噴流で燃料ガスの排出方向を 1 方向とすることにより、並行流の場合よりも発電性能が向上する場合があることが分かった。今後、この性能差の原因を追究することにより、燃料電池の性能向上の技術の一



(a) $Q = 200$ ml/min



(b) $Q = 300$ ml/min

図 8 多噴流における $I-V$ 特性

つとして活用できると期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 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、査読有、Vol.78, No.789, 2012, pp. 1160-1164. https://www.istage.ist.go.jp/article/kikaib/78/789/78_1160/pdf

[学会発表] (計 5 件)

- ① 笹原昇, 神山雄斗, 塩釜大貴, 泉政明, 固体酸化物形燃料電池性能に及ぼす燃料ガス噴流の影響、第 18 回 SOFC 研究発表会、2012 年 12 月 12 日、科学技術館サイエンスホール。
- ② Y.Koyama, M.Izumi, Y.Kobayashi, Y.Tesen, T.Inomoto, Effect of Gas Jet on Performance of Solid Oxide Fuel Cell, 2010 Fuel Cell Seminar & Exposition, October 18-21, 2010, San Antonio, TX, USA.
- ③ 神山雄斗, 小林裕貴, 手銭雄輝, 猪本俊成, 泉政明, 固体酸化物形燃料電池性能に及ぼすガス流動の影響、第 19 回 SOFC 研究発表会、2010 年 12 月 16 日、科学技術館サイエンスホール。
- ④ 神山雄斗, 小林裕貴, 手銭雄輝, 猪本俊成, 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 2011 年度年次大会、2012 年 9 月 12 日、東京工業大学。
- ⑤ 手銭雄輝, 小林裕貴, 神山雄斗, 泉政明, SOFC 発電性能と強制対流との関連に関する研究、第 20 回 SOFC 研究発表会、2012 年 12 月 12 日、科学技術館サイエンスホール。

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

泉 政明 (IZUMI MASAOKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：50336939

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし