



あ・なるほど!ナレッジねっと

多孔質で構成される固体酸化物形燃料電池 電極中における気体の拡散現象

Gas Diffusion in a Porous Electrode of Solid Oxide Fuel Cells

三好航太*

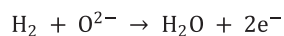
Kota Miyoshi

(原稿受付日2014年2月6日, 受理日2014年6月27日)

1. まえがき

近年のエネルギー問題を受け、カルノー効率に縛られることなく、高い効率で発電することのできる燃料電池は大きく期待されている。燃料電池の中でも、固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 以下SOFC)は、800~1,000°Cの高温で作動するため、白金などの高価な触媒を必要としない、水素だけでなく炭化水素を燃料とできる等の利点がある。しかし、その普及に際して、性能のさらなる向上、コスト、そして耐久性において依然課題が残されており、それらを改善するための研究が活発に行われている。

図1にSOFCの燃料極(陽極)での微構造の模式図と作動原理を示す。酸素イオン伝導性を有するセラミック—イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を電解質(燃料極と空気極(陰極)との間の隔壁を構成)とするSOFCにおいて、その燃料極は、電解質と同じYSZと、電子伝導性を有するニッケル(Ni)との混合多孔質で構成されることが多い。燃料極での電気化学反応は、



と表される。この反応は、水素と水蒸気の通り道となる空隙、酸化物イオンの通り道であるYSZ、そして電子の通り道であるNiの3つの相が接した反応場(3相界面とよばれる)で引き起こされる。典型的な電極では、厚さが10 μm ~100 μm 、空隙の寸法は粒子径によって大きく変わるが、数百nmから数 μm のオーダーである。反応を円滑に進めるためにはより多くの反応場が必要であるが、反応場を増やすために粒子径を小さくし過ぎると気体が拡散するための空隙も狭くなり、その結果電池性能が下がってしまう。つまり、燃料電池において最適な電極微構造が存在するということになる。最適な電極微構造を導き出すためには、

電極微構造パラメータから電極性能を予測する手法が必要となる。現在までに、電極微構造から電池性能を予測するシミュレーション手法が提案されているが、現状ではその精度において改善が必要である。特に、目指すべき高電流密度発電時には、電池性能はガス拡散律速となるため、ガス拡散モデルの精度は非常に重要となる。

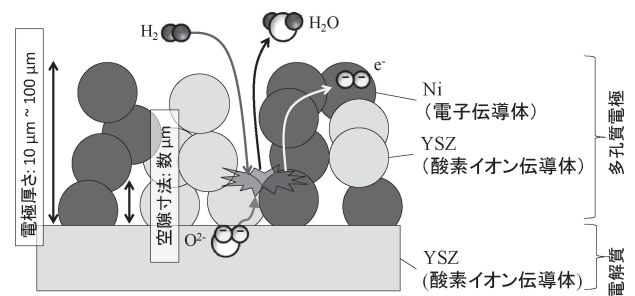


図1 SOFCの微構造の模式図と発電原理

本稿では、このような研究課題の基礎となる、多孔質中のガス拡散の表現方法について、関連図書や論文から得た知識をまとめることで自分の頭を整理し、新たなモデルを構築する際の礎としたい。

2. 物質拡散の基礎

2.1 マクロな視点から

ある気体が空間的に不均一に分布するとき、その気体は空間的に一様に分布しようとする。このとき気体の拡散モル流束は濃度勾配に比例することが経験的に知られている。これがFickの第一法則であり、以下の式で表される。

$$N_i = -\frac{D_i P}{RT} \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (1)$$

ここで N_i は化学種 i のモル流束、 D_i は拡散係数、 x_i はモル分率、 R は気体定数、 T は温度、 P は全圧を表す(物質の拡散に限らず、運動量や熱の拡散—すなわちNewtonの粘性法則やFourierの熱伝導法則—も同様に、流束を速度や温度の勾配と輸送係数の積で表している)。このFickの第一法則が、物質拡散を表現することのできる最も簡単な式

*京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻
博士後期課程2年

〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C3棟
E-mail: miyoshi.kota.22x@st.kyoto-u.ac.jp

である。化学種 i, j の 2 分子拡散における分子拡散係数 D_{i-j} は Chapman-Enskog 理論の分子パラメータを用いることで精密に計算することができる。この理論に基づいた以下の Fuller-Schettler-Giddings の式³⁾ から見積もられる。

$$D_{i-j} = \frac{0.01013 T^{1.75} \sqrt{(1/M_i \times 10^3) + (1/M_j \times 10^3)}}{P[(\Sigma v_i \times 10^6)^{1/3} + (\Sigma v_j \times 10^6)^{1/3}]^2} \quad (2)$$

ここで M_i は分子量、 Σv_i は化学種 i の拡散体積である。

しかしながら、燃料電池の電極のように数 μm オーダーの空隙が存在する多孔質中の拡散を表現する際には式 (1) と (2) だけでは不十分である。この理由は、次節で説明するようにミクロな視点から分子の振る舞いについて考えることにより明らかになる。

2.2 ミクロな視点から

(1) Knudsen 数

ミクロな視点から物質の拡散について考える前の基礎知識として、平均自由行程と Knudsen 数について説明する。平均自由行程は、ある分子が他の分子と衝突するまでに移動する平均の距離である。 λ を平均自由行程、 L を拡散する場の代表長さとする、この比は Knudsen 数と呼ばれ、 $Kn = \lambda/L$ はミクロな視点から分子の拡散を考える際に、非常に重要な無次元数となる。図 2 に平均自由行程と拡散空間の代表長さの概念図を示す。

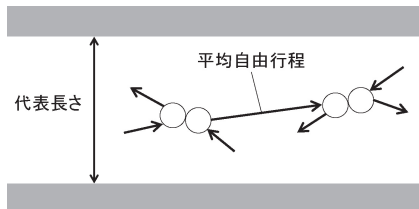


図 2 平均自由行程と拡散空間の代表長さ

(2) Boltzmann 方程式

ミクロな視点では、分子は、分子同士の衝突、壁面との衝突などを繰り返しながら運動していると考えられる。これらを考慮した分子運動論から分子運動を支配する式が Boltzmann 方程式である。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \cdot \frac{\partial f}{\partial X_i} = J(f, f) \quad (3)$$

ここで f は速度分布関数、 ξ_i は分子 i の速度、右辺は衝突項と呼ばれ、分子同士の衝突による運動量のやりとりを表している。この Boltzmann 方程式において、右辺の衝突項を無次元化すると $2/(Kn\pi^{1/2})$ を係数とする項が現れる。Knudsen 数が十分小さい数 ($Kn \leq 0.01$)、すなわち代表長さが十分大きい場合、衝突項が支配的、つまり分子同士の衝突が支配的になる。その結果、速度分布関数が局所平衡分布に近づき、系を巨視的変数 (密度・速度・温度) で記

述できるようになる。この領域では、分子拡散と呼ばれる拡散とみなすことができ、一般に、Fick の第一法則はこの領域で用いられる。

その反対に、Knudsen 数が十分大きい数 ($Kn \geq 10$)、すなわち代表長さが十分小さい場合やガスが希薄な場合には、上記の無次元化された衝突項の係数が無視できるほど小さくなり、分子同士の衝突というより、むしろ壁面との衝突が支配的となる。このような拡散のことを Knudsen 拡散と呼ぶ。

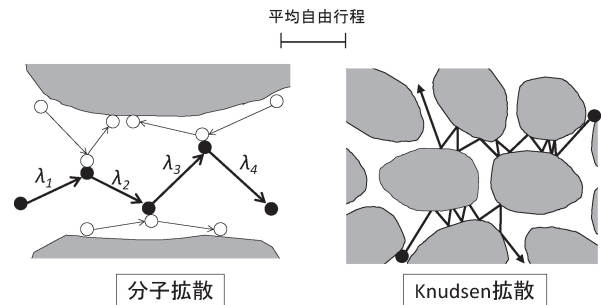


図 3 分子拡散と Knudsen 拡散の概念図

図 3 に分子拡散と Knudsen 拡散の概念図を示す。また、Knudsen 数が上記の間であるとき、Knudsen 拡散と分子拡散の両方が物質拡散に寄与する領域となる。筆者の研究室では電極を構成する粒子の混合・焼成から電極を手作りしている。我々の作製した SOFC 多孔質電極において、Knudsen 数はこの中間の領域に入る場合があるため、上記の 2 つの拡散について考慮する必要がある。

3. Fick の第一法則の拡張

3.1 Knudsen 拡散

Fick の第一法則は、Knudsen 数が十分小さい場合、つまり系の代表長さが分子の平均自由行程に比して十分大きい場合の物質拡散を表現する。前節で述べたような、分子同士の衝突による相互作用といったミクロな現象が、“分子拡散”係数 D という一つの係数に押し込められて、マクロな視点から表現されていることになる。では Knudsen 数が大きい場合、つまり系の代表長さが小さく分子と壁面との衝突の影響が支配的である場合の物質拡散はどのように表現してやればよいであろうか。

最も正確な方法は、式 (3) の Boltzmann 方程式を解くことである。しかし、Boltzmann 方程式の衝突項が非常に複雑であり、これを基にして物質拡散を計算するためには、莫大な計算負荷がかかる。そのため、前述の Fick の第一法則や、それを拡張したモデルなどでマクロに計算することが多い。例えば、気体の拡散モル流束が濃度勾配に比例するという Fick の第一法則と同じ形で Knudsen 拡散を扱えるように、分子と壁面との衝突というミクロな現象を濃

度勾配の係数として押し込めたKnudsen拡散係数を用いることがよくされる。その際化学種 i のKnudsen拡散係数 $D_{i,K}$ は、

$$D_{i,K} = \frac{d_{\text{pore}}}{2} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (4)$$

と表される。ここで d_{pore} は平均空隙径である。

SOFC電極中のような、分子拡散とKnudsen拡散のどちらも物質拡散に寄与する際に、以下のBosanquet式を用いて拡散係数 D_i を評価し、Fickの第一法則に適用する手法が最も簡単である。

$$D_i = \left(\frac{1}{D_{i-j}} + \frac{1}{D_{i,K}} \right)^{-1} \quad (5)$$

これにより分子拡散とKnudsen拡散の両方を考慮した拡散係数を得ることができる。

3.2 屈曲度ファクター

多孔質中の物質拡散は、多孔質の存在により阻害される。Fickの第一法則を多孔質に適用するために、多孔質の影響を考慮したみかけの拡散係数である、有効拡散係数 D^{eff} を導入する。明らかに、 D^{eff} は多孔質の微構造に依存するので、その評価には微構造を定量化したパラメータを用いる。すぐに思いつくパラメータが空隙率であるが、それだけでなく、拡散経路の複雑さを示す「屈曲度」が重要であるということが、土壌中のガス拡散の研究を通じて分かっている。空隙率はその名の通り、全体の体積における空隙体積の割合であるが、屈曲度については馴染みのない読者も多いと思う。簡単な言葉にすると以下のように説明できる。多孔質構造においては、物質が拡散する通り道が、直線的な流路と比較して長くなってしまふ。それにより巨視的に見たときの拡散流束が減少してしまう。この効果を屈曲度という概念を用いて表現している。より解析的に屈曲度の意味を理解するために、図4のような1次元の拡散を考える。灰色部は多孔質の固体部分を模している。

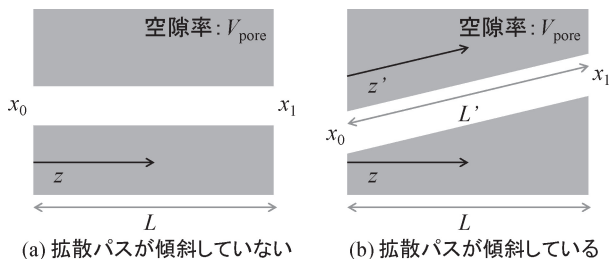


図4 屈曲度の概念図

注目するのは z 方向の拡散である。空隙率を V_{pore} とすると、図4 (a) の場合には、空隙を通る拡散モル流束は多孔質がない場合の V_{pore} 倍となり、有効拡散係数 $D^{eff} = DV_{\text{pore}}$ とすることで拡散を評価できる。

一方、拡散パスが z 方向に対して傾斜している時、

図4 (b) のように正味の拡散パスが長くなる。図4 (b) における z' 方向の拡散モル流束 $N_{z'}$ と濃度勾配には以下の関係、

$$N_{z'} = - \frac{DV_{\text{pore}}P}{RT} \frac{\partial x}{\partial z'} = - \frac{DV_{\text{pore}}P}{RT(L'/L)} \frac{\partial x}{\partial z} \quad (6)$$

が成り立つ。さらに $N_z = (L/L')N_{z'}$ であるため、以下のように書き換えられる。

$$N_z = - \frac{DV_{\text{pore}}P}{RT(L'/L)^2} \frac{\partial x}{\partial z} \quad (7)$$

すなわち、この場合の有効拡散係数は $DV_{\text{pore}}/(L'/L)^2$ で表され、 DV_{pore} よりも小さな値となる。直線距離に対する正味の拡散の距離の比 L/L' を屈曲度と呼び、気体の通り道がどれだけ複雑かを表す。上記の1次元拡散の例では有効拡散係数を幾何的に求めることができたが、経路が3次元に複雑に絡み合う実際の多孔質では困難である。そもそも拡散経路を特定することも難しい。そこで、まず拡散に寄与する体積が減ってしまう影響を空隙率 V_{pore} で考慮し、それ以外の拡散パスの複雑さによる影響を取り込む「屈曲度ファクター τ 」を導入する（屈曲度とは別物なので注意のこと）、次の表現がよく使われる。

$$D^{eff} = \frac{V_{\text{pore}}}{\tau} D \quad (8)$$

図4 (b) の1次元拡散の例では、屈曲度ファクターは屈曲度の2乗、つまり $(L'/L)^2$ に一致する。多孔質の構造を幾何的に τ と結び付けるモデル化も検討されているが、前述の通り容易ではない。むしろ有効拡散係数と空隙率を測定し、(8)式から屈曲度ファクターを評価することが行われる。

近年、X線コンピュータ断層撮影や集束イオンビーム加工観察装置等の、微構造を3次元観察する技術の発展により、実際の微構造に基づいた屈曲度ファクターを取得することが可能になってきた。具体的には、3次元的に取得した微構造から有効拡散係数を見積もり、既知のバルク拡散係数・空隙率を式(8)に当てはめることで、屈曲度ファクターを見積もるといった手法である。詳しい導出方法については、Kishimoto et al.⁴⁾を参照されたい。以上のようにして見積もった屈曲度ファクターを用いて、Fickの第一法則において微構造を考慮することができる。

3.3 Darcyの法則

多孔質中を満たす流体に全圧勾配がかかる場合には、その全圧勾配を駆動力に物質輸送(粘性流れ)が生じる。Darcyの法則は、多孔質中の全圧勾配とそれによる流体の速度の関係を示したものであり、式(9)で表される。

$$u = - \frac{K}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad (9)$$

u は流速、 K は透過係数、 μ は粘度である。これをモル流

束の表記に直すと以下ようになる。

$$N_i = -\frac{1}{RT} \frac{K x_i P}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad (10)$$

透過係数 K は、例えば以下のKozeny-Carmanの式で表される。

$$K = \frac{V_{\text{pore}}^3}{k_k (1 - V_{\text{pore}})^2} \left(\frac{V_{\text{solid}}}{S} \right)^2 \quad (11)$$

ここで k_k はKozeny定数、 V_{solid} は固体の体積、 S は固体の表面積である。このように全圧勾配のある多孔質電極中の拡散を表現する際には、それによる物質輸送を考慮する必要がある。

4. 多孔質中の拡散モデル

以上のこと踏まえ、Fickの第一法則を基に、多孔質中の拡散を表現できるように拡張したモデルを紹介する。

4.1 Fick Model (FM)

Knudsen拡散、有効拡散係数、そして全圧勾配を式 (1) のFickの第一法則において考慮することで、多孔質中の物質拡散をシンプルな形で表現できるモデルとなる。

$$N_i = -\frac{1}{RT} \left(D_i^{\text{eff}} P \frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{K x_i P}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \right) \quad (12)$$

しかし、このモデルでは多成分拡散を表現できない。この問題を解決するモデルが次のStefan-Maxwell Modelである。

4.2 Stefan-Maxwell Model (SMM)

Fick Modelでは、ある成分の拡散モル流束はその成分の濃度勾配のみの影響を受けるという仮定の下に成り立っている。しかしながら実際には、ある成分の拡散モル流束には、その成分の濃度勾配だけでなく、他の成分の濃度も影響する。Stefan-Maxwell Modelでは、その影響を考慮してFick Modelを拡張しており、多成分系について、拡散モル流束を以下のように表す。

$$-\frac{P}{RT} \frac{\partial x_i}{\partial z} = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{D_{i-j}^{\text{eff}}} \quad (13)$$

この式では、ある化学種の拡散に、他の成分のモル流束とモル濃度が関与している。成分1, 2の2成分系の理想気体において、圧力勾配がない場合には、 $x_1 + x_2 = 1$ 、 $N_1 + N_2 = 0$ を代入することで式 (14) が得られる。これは式 (12) の圧力勾配が無い場合の式と一致する。

$$-\frac{P}{RT} \frac{\partial x_1}{\partial z} = \frac{N_1}{D_{12}^{\text{eff}}} \quad (14)$$

つまりStefan-Maxwell ModelはFick Modelの自然な拡張であることがわかる。さらにこのモデルにKnudsen拡散を考慮に入れて拡張したモデルがStefan-Maxwell-Knudsen Modelであり、以下の式で表される。

$$-\frac{P}{RT} \frac{\partial x_i}{\partial z} = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{D_{i-j}^{\text{eff}}} + \frac{N_i}{D_{i,K}^{\text{eff}}} \quad (15)$$

Knudsen拡散が右辺第二項で表現されている。

4.3 Dusty Gas Model (DGM)

Stefan-Maxwell-Knudsen Modelを、全圧勾配を考慮できるように拡張したモデルがDusty Gas Modelである。

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{RT} \left(P \frac{\partial x_i}{\partial z} + x_i \frac{\partial P}{\partial z} \left(1 + \frac{KP}{D_{i,K}^{\text{eff}} \mu} \right) \right) \\ & = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{D_{i-j}^{\text{eff}}} + \frac{N_i}{D_{i,K}^{\text{eff}}} \end{aligned} \quad (16)$$

左辺第二項により、全圧勾配による物質輸送の影響を表現している。詳しい導出については文献^{5, 6)}を参照されたい。このモデルが、SOFC電極内部の物質拡散を表現する際によく用いられている。FM, DGMともに、各化学種のモル流速を求めるために、式 (16) の連立方程式を解く必要がある。その際の逆行列の計算において、大きな計算負荷がかかる。そのためFick Modelを基にした比較的計算負荷の小さいモデルで、拡散をより正確に表現できるモデルの開発も求められている。

5. おわりに

多孔質中の物質拡散現象について、筆者の知るところをまとめることで、拡散モデルの理論的背景に対する理解を深めることができました。本原稿を査読していただきました先生には、自分の考えていない程に奥深い視点からの鋭いご指摘と細かなご説明をいただきました。自身の理解の浅さを反省するとともに、課題に対する姿勢をも学ばせていただきました。またこのような機会を与えてくださったことにも本当に感謝しています。ありがとうございました。

参考文献

- 1) 曾根, 青木; 分子気体力学, (1994), 朝倉書店.
- 2) Clifford K. Ho et al.; Gas Transport in Porous Media, (2006), Springer.
- 3) E. N. Fuller et al.; New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficient, Industrial and Engineering Chemistry Research, 58 (5), (1966), 19-27.
- 4) M. Kishimoto et al.; Quantitative evaluation of solid oxide fuel cell porous anode microstructure based on focused ion beam and scanning electron microscope technique and prediction of anode overpotentials, Journal of Power Sources, 96, (2011), 4555-4563.
- 5) E. A. Mason et al.; Flow and diffusion of gases in porous media, Journal of Chemical Physics, 46, (1967), 3199-3216.
- 6) D. Arnost et al.; Dynamic transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids", The Chemical Engineering Journal, 57, (1995), 91-99.