

確率的再構築・格子ボルツマン法を用いた固体酸化物形燃料電池 燃料極のモデリング*

鈴江祥典^{*1}, 鹿園直毅^{*2}, 笠木伸英^{*3}

Modeling of Solid Oxide Fuel Cell Anode Using Stochastic Reconstruction and Lattice Boltzmann Method

Yoshinori SUZUE^{*4}, Naoki SHIKAZONO and Nobuhide KASAGI

^{*4} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

A novel modeling scheme of SOFC anodes based on the stochastic reconstruction technique and the Lattice Boltzmann method (LBM) is proposed and evaluated for the performance assessment and optimization of anode microstructures. Cross-sectional microscopy images are processed to obtain two-dimensional phase maps (*i.e.*, Ni, YSZ and pore), of which two-point correlation functions are used to reconstruct a three-dimensional model microstructure. Then, the diffusivity, electrical conductivity and polarization resistance of the reconstructed anode are obtained through the LBM simulation. The predicted tortuosity factors of Ni phase are slightly larger than the experimental result. However, the predicted anodic polarization resistance is in good agreement with the literature data. Thus, the proposed method predicts the anode performance for a given microstructure, and is considered as a promising tool for designing SOFC anodes.

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell, Image Processing, Computational Fluid Dynamics, Electrode

1. 序 論

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、高い発電効率を有し多様な燃料を使用できるために次世代電源として期待されている⁽¹⁾。さらに、SOFC の高温排気をマイクロガスタービンに利用したハイブリッドシステムでは、システム全体で 65% 以上の高い発電効率が実現可能であることが示されている⁽²⁾。しかし、セルの信頼性向上と材料コスト低減のため作動温度の低下が求められており、低温作動時の発電効率の改善が課題である。

種々の SOFC の中で最も発電効率に優れるとされる燃料極支持型セル⁽³⁾では、燃料極多孔質体の微細構造が発電効率と信頼性に大きな影響を及ぼす。従来の研究では、燃料極材料である Ni, YSZ 粒子径やその組成比などを主なパラメータとし、燃料極微細構造最適化のための指針が提案されてきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかし、サーメット構造からなる SOFC 燃料極の微細構造は、焼成

時及び発電時の温度履歴により変化するため、電極微細構造の影響をこれらのパラメータのみから正確に議論することは困難である。

一方、SOFC 電極をモデル化し数値解析により性能を評価する研究も多数報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし、これらのモデルは比較的単純な電極微細構造を仮定しており、実際の電極での観察・測定結果⁽⁸⁾との一致は得られていない。

このような背景から、焼成後の燃料極微細構造を詳細に把握し、性能評価を行うことが求められる。しかし、対象とする燃料極は粒子径 1 μm 程度の微細かつ複雑な構造を有するため、三次元構造を直接的に観察することは困難であり、長い測定時間を要する⁽⁹⁾。一方、Quiblier⁽¹⁰⁾や Yeong and Torquato⁽¹¹⁾によって、二次元画像から得られた構造統計量を基に三次元構造を計算機上で再構築できることが示されており、多孔質体の解析に広く応用されている⁽¹²⁾。

本研究では、SOFC 燃料極の微細構造が発電性能に及ぼす影響を詳細に評価するための数値解析手法を提案する。即ち、多成分多孔質系に適した Yeong and Torquato⁽¹¹⁾の再構築手法を用いることで SOFC 燃料極の三次元構造を数値的に再構築する。さらに、複雑構造体内部の解析に適した格子ボルツマン法 (Lattice

*原稿受付 2007 年 4 月 2 日

^{*1} 学生員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

^{*2} 正員, 東京大学大学院工学系研究科.

^{*3} 正員, フェロー, 東京大学大学院工学系研究科.

E-mail: suzue@thtlab.t.u-tokyo.ac.jp

Boltzmann Method: LBM)⁽¹³⁾を用いて物質輸送と電気化学反応の連成計算を行い、燃料極構造モデル内の各成分のネットワークの連続性、発電性能の評価を行う。本報では、本解析手法の妥当性、有用性を検討するために、焼成温度が異なる燃料極試料の構造再構築と性能評価を行った。

主な記号

C	体積モル濃度 [mol/m ³]
D	拡散係数 [m ² /s]
E	再構築評価関数
f_i	速度分布関数
f_i^{eq}	平衡速度分布関数
i	電流密度 [A/m ²]
i_0	三相界面あたり交換電流 [A/m]
i_{reac}	体積あたり反応電流 [A/m ³]
L	計算領域長 (電極厚さ) [μm]
$L_i(r)$	Lineal-path function
$l_i(r)$	線要素数
L_{TPB}	体積あたり三相界面密度 [m ⁻²]
N_{pixel}	ピクセル数
p	圧力 [Pa]
$R_{ij}(r)$	二点相関関数
t^*	緩和時間
w_i	単位時間反応生成量
$Z(\mathbf{x})$	成分関数
ε	体積分率
ϕ	電位 [V]
Γ	Thiele 数
η	過電圧 [V]
ρ	抵抗率 [Ωm]
σ	導電率 [Sm ⁻¹]
τ	屈曲度ファクタ
添字	
eff	多孔質体内での実効値
elec	電子
ion	イオン
H ₂	水素
H ₂ O	水蒸気

2. 燃料極微細構造の観察

2・1 観察試料の作成 燃料極材料には NiO-YSZ 混合粒子 (セイミケミカル, 平均粒子径 1.5 μm) を用いた。NiO, YSZ 粒子の混合比は 60 : 40 wt% である。材料粒子をバインダと混練し、押し出し成形によりロッド状の試料を作成した (環境セラミックスリサー

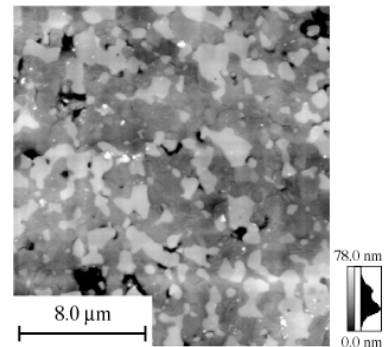


Fig. 1 Height image of a 1400 °C-sintered sample measured by a scanning probe microscope.

チ)。試料の作製は、現実的なセル作製条件を考慮して行った。各試料を 1000 °C で 3 時間仮焼した後、試料ごとに焼成温度を変えて 3 時間焼成した。焼成温度はそれぞれ 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C とした。焼成時の温度変化率は昇温, 降温ともに 10 °C/min とした。その後、高温水素雰囲気下 (750 °C, H₂ : N₂ = 67 : 33) で 10 時間還元を行った。各成分の原子量と密度から計算される還元後の Ni, YSZ の体積比は 42.4 : 57.6 である。観察試料の空隙率は、水銀ポロシメータ (島津製作所, オートポア IV9500) で測定した 1200 °C 焼結燃料極の空隙率の値から、各温度での収縮率を基に計算した。計算された 1300, 1350, 1400 °C 焼結試料の空隙率はそれぞれ 0.450, 0.393, 0.335 であった。

還元後、微細構造を損なわないよう低粘度エポキシ樹脂を空隙内に真空含浸した。さらに、後述の構造再構築法で平滑な二次元断面画像が必要となるため、ダイヤモンドペーストを用いて断面を研磨した。走査型プローブ顕微鏡 (島津製作所, SPM9600, ダイナミックモード AFM) を用いて研磨後の試料断面を測定し、その平滑度を評価した。1400 °C 焼結試料での測定結果を図 1 に示す。輝度が高い成分が YSZ 粒子であり、Ni 粒子と空隙は図からは識別できない。測定された試料の表面粗さは最大でも 80 nm 程度であり、粒子径と比較してほぼ平滑と見なせる。また、樹脂の含浸が不十分な空隙が確認されたが (図 1 黒色領域)、その周囲での粒子の変形が見られないためその影響は無視した。

2・2 試料の観察 試料断面の撮像には共焦点レーザ顕微鏡 (島津製作所, OLS3000, 1024 pixel × 768 pixel) を用いた。観察領域は 42 μm × 31.5 μm であり、空間解像度は 41 nm/pixel である。得られた電極断面画像の例を図 2(a)~(c) に示す。輝度の高い順に Ni, YSZ, 空隙 (樹脂) に対応する。高温焼結条件下で Ni, YSZ 粒子の粒成長が顕著に進むことが確認できる。

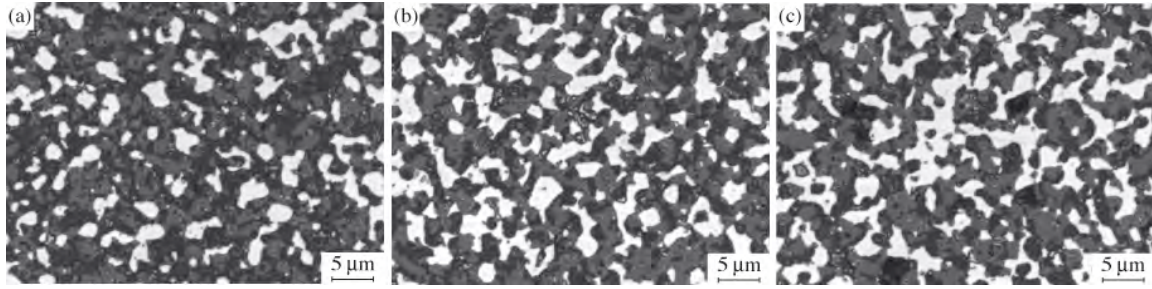


Fig. 2 Original cross-sectional images of sample anodes sintered at (a) 1300 °C, (b) 1350 °C and (c) 1400 °C.

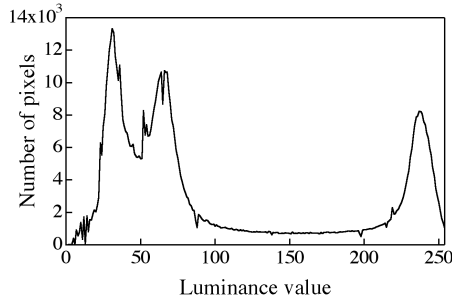


Fig. 3 Luminance histogram of a 1400 °C-sintered sample.

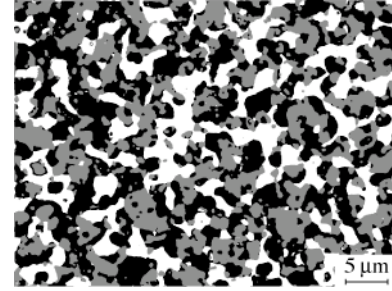


Fig. 4 Phase-distinguished image of a 1400 °C-sintered sample (Ni: white, YSZ: gray, pore: black).

3. 三次元構造の再構築

3・1 二次元画像処理 空隙, YSZ, Ni の三相は図 3 に示すような輝度値の差から判別を行う。しかし, 高輝度な Ni 粒子の境界が不鮮明であるために, 元画像から直接輪郭抽出を行うことは困難である。そのため, 従来研究⁽¹⁴⁾でも正確な輪郭抽出は成されていない。そこで, 本研究では重み付き微分フィルタによる輪郭強調を施した。この補正画像に対し, 三値化後の体積分率が空隙率及び Ni/YSZ 混合比から計算される各成分の体積分率に合うように輝度値の閾値を設定し, 成分判別を行った。1400 °C で焼結した試料の成分判別画像を図 4 に示す。図 2(c) の元画像との比較から, 上記の手法によって適切な相判別がなされていることが確認できる。

3・2 二次元画像解析 前節で相判別された二次元画像データから, 各ピクセル \mathbf{x} での成分関数 $Z(\mathbf{x})$ を次式により定義する。

$$Z(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & (\text{for } \mathbf{x} \in \text{pore, black}) \\ 1 & (\text{for } \mathbf{x} \in \text{YSZ, gray}) \\ 2 & (\text{for } \mathbf{x} \in \text{Ni, white}) \end{cases} \quad (1)$$

式(1)で定義した成分関数を用い, 任意の二相 i, j ($i, j = 0 \sim 2$) が距離 r に存在する確率として二点相関を定義する。

$$R_{ij}(r) = \frac{\overline{\delta(Z(\mathbf{x}), i) \delta(Z(\mathbf{x} + \mathbf{r}), j)}}{\overline{\delta(Z(\mathbf{x}), i)}} \quad (2)$$

ここで, δ はクロネッカーのデルタ関数を表す。また, 燃料極多孔質体は等方性を有し, 二点相関は距離のみの関数として表せると仮定した。

式(2)から計算された Ni-Ni 間, YSZ-YSZ 間の二点相関の分布を図 5 に示す。式(2)の定義から, 二点相関は十分遠方では各成分の体積分率に収束する。本研究では撮像領域が十分大きくなかったために二点相関が理論値 (体積分率) まで十分収束していないが, 体積分率に対する誤差は 5 % 以下と小さい。焼結温度による収縮率の差に伴う各相の体積分率の変化から, 高温で焼結された試料ほど固体成分の二点相関の値が大きくなる。また, YSZ-YSZ 間の二点相関がおよそ 2 μm でほぼ収束するのに対し, Ni-Ni 間の二点相関は 6 μm 程度離れた点でも大きく変動する。このことから, 燃料極内の YSZ は比較的均一に分散しているのに対し, Ni は特定スケールの不均一な構造を有していると考えられる。

3・3 三次元構造の確率的再構築 前節で求めた二点相関の値を用い, Yeong and Torquato の構造再構築法⁽¹¹⁾ を用いて三次元構造の再構築を行った。格子間隔 Δx は 0.178 μm である。計算領域は, 格子数 (及び計算領域長 L) が 50 (8.9 μm), 100 (17.8 μm) または 150 (26.7 μm) の立方体領域とし, 計算領域サイズの影響を評価した。境界条件として, 全方向に周期境界条件を課し

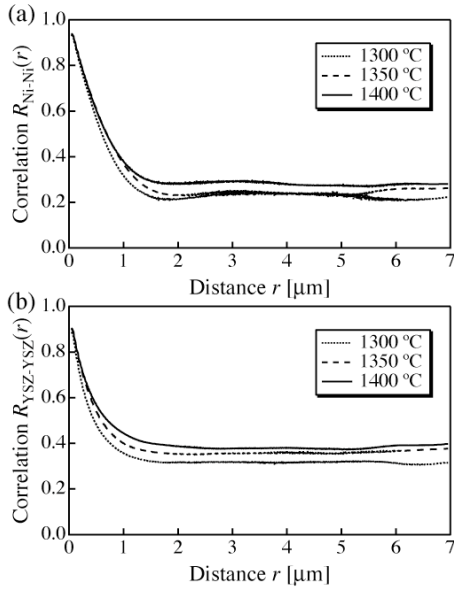


Fig. 5 Temperature dependence of two-point correlation functions of (a) Ni-Ni and (b) YSZ-YSZ.

た。まず、計算領域内のセルを各相の体積分率に応じてランダムに三相に配分する。その後、Monte Carlo 法によって 2 点のセルを抽出し、その成分を交換する操作を繰り返すことによって、三次元構造の二点相関 (R_{ij}^{3D}) の値を目標とする二次元画像の二点相関 (R_{ij}^{2D}) に漸近させる。収束過程の評価関数 E は以下の形で定義した。

$$E = \sum_{i,j} \int_0^{r_0} \{R_{ij}^{3D}(r) - R_{ij}^{2D}(r)\}^2 dr \quad (3)$$

式(3)の積分区間 r_0 は $7.0 \mu\text{m}$ (40 格子相当) とした。また、等方性の仮定により、式(3)中の積分 dr は x, y, z 各軸一次元方向についてのみ計算した。

交換過程の各ステップにおいて、評価関数 E が前ステップから増加した場合には交換操作を棄却する。本研究では、交換操作が 50 Monte Carlo ステップ連続して棄却された時点で計算が収束したものと見なした。

上記の方法により統計的に再現された構造では、空隙内に固体が孤立して浮かぶなど、物理的に起こりえない形状も存在しうる。そのため、このような形状には Bentz and Martys⁽¹⁵⁾の曲率による修正を施した。

この操作によって得られた三次元多孔質構造を図 6 に示す。計算領域は各方向 100 格子である。上述の手法によって、元の二次元画像と定性的によく似た構造が得られることがわかる。

構造再構築の妥当性を評価するため、再構築構造と元画像の構造統計量を比較した。図 7 に示すように、今回の収束判定条件下で再構築された構造の二点相関は二次元画像のそれとほぼ一致しており、式(3)から計算される残差は 1 %以下であった。さらに、次式で定義される Lineal-path function $L_i(r)$ ⁽¹¹⁾の比較を行った。その結果を図 8 に示す。

$$L_i(r) = \frac{l_i(r)}{N_{\text{pixel}}} \quad (4)$$

ここで、 N_{pixel} は画素数もしくは格子数を表す。 $l_i(r)$ は成分 i 内部で長さ r を有する線要素の個数を表し、 $L_i(r)$ はその密度を意味する。図 8 から明らかなように、再構築後の Lineal-path function は元画像のものとほぼ一致する。以上から、本手法により燃料極試料の構造の統計的性質がよく再現されていると言える。

4. 電極性能計算手法

4・1 計算モデル 実際の電極の作動条件をモデル化するために、再構築した燃料極の $x=0, x=L$ の外側にそれぞれ集電材、YSZ 電解質の層を加えた。境界条件が計算結果に影響を及ぼさないよう、集電材、電解質の厚さはそれぞれ $1.78 \mu\text{m}$ ($10\Delta x$)、 $3.56 \mu\text{m}$ ($20\Delta x$) とした。また、スパン方向(y, z 方向)には周期的な構造を仮定した。

計算負荷を小さくするため、燃料は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の二成

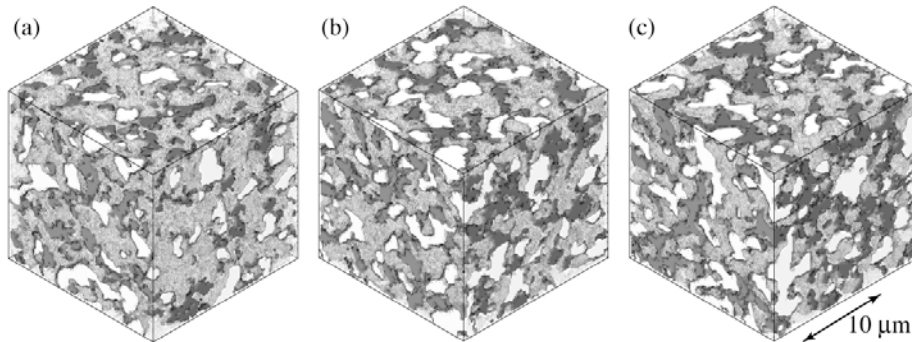


Fig. 6 Reconstructed anode microstructures sintered at (a) 1300 °C, (b) 1350 °C and (c) 1400 °C. White: Ni, gray: YSZ, transparent gray: pore.

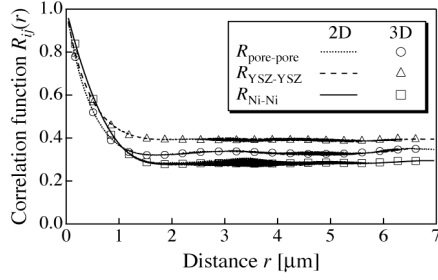


Fig. 7 Two-point correlation functions of original 2D image and reconstructed 3D structure (1400 °C-sintered sample).

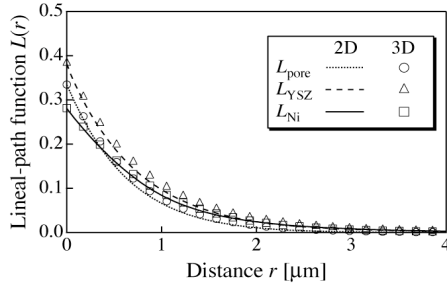


Fig. 8 Lineal-path functions of original 2D image and reconstructed 3D structure (1400 °C-sintered sample).

分系を仮定し, Chan and Xia⁽¹⁶⁾の等モル拡散の仮定を用いて H_2 の拡散のみを陽的に解いた. また, 計算領域内で温度は一様とした. 計算条件, 及び計算に用いた物性値を表 1 に示す. なお, バイアス電流を印可しない交流インピーダンス法による電極性能評価の文献⁽¹⁹⁾との比較を行うため, 印加電流は微量とした.

4・2 支配方程式 空隙, Ni, YSZ 各相における支配方程式は気体 (H_2) の拡散方程式, 電子, イオン導電方程式であり, それぞれ以下の形で表される.

$$\nabla(D\nabla C) = -\frac{1}{2F} i_{\text{reac}} \quad (5)$$

$$\nabla(\sigma_{\text{elec}} \nabla \phi_{\text{elec}}) = -i_{\text{reac}} \quad (6)$$

$$\nabla(\sigma_{\text{ion}} \nabla \phi_{\text{ion}}) = i_{\text{reac}} \quad (7)$$

ここで, C は体積モル濃度 [mol/m^3], ϕ は電子またはイオンの電位を表す. 各式の右辺は反応生成項を表し, 体積あたりの反応電流 i_{reac} は以下の Butler-Volmer 方程式により与えられる⁽²⁰⁾.

$$i_{\text{reac}} = i_0 L_{\text{TPB}} \left[\exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \right] \quad (8)$$

ここで, η は過電圧 ($\phi_{\text{elec}} - \phi_{\text{ion}}$) である. 三相界面長あたりの交換電流密度 i_0 は, 多孔質 Ni 電極を用いた

Table 1 Simulation condition and physical properties.

Properties	Value or expression
Operating temperature T [°C]	1000
Pressure p [Pa]	1.013×10^5
Fuel composition ($H_2:H_2O$) [mol%]	97:3
Current density i [A/cm^2]	1.0×10^4
Electronic conductivity σ_{elec} [Sm^{-1}] ⁽¹⁷⁾	$3.37 \times 10^6 - 1065.3T$
Ionic conductivity σ_{ion} [Sm^{-1}] ⁽¹⁸⁾	$3.34 \times 10^4 \exp\left(-\frac{10300}{T}\right)$
Diffusion coefficient D_{H_2} [m^2s^{-1}]	5.59×10^4
Diffusion coefficient D_{H_2O} [m^2s^{-1}]	3.47×10^4
Equimolar diffusion coefficient D [m^2s^{-1}]	$\frac{p_{H_2}}{p} D_{H_2O} + \frac{p_{H_2O}}{p} D_{H_2}$

de Boer⁽²¹⁾の実験結果から次式により与えた.

$$i_0 = 31.4 \times p_{H_2}^{-0.03} p_{H_2O}^{0.40} \exp\left(-\frac{1.83 \times 10^4}{T}\right) \quad (9)$$

また, 式(8)中の L_{TPB} は体積あたり三相界面(TPB)長さを表し, 再構築構造から算出した. その際, 滑らかな曲線をボクセル外周と近似することで L_{TPB} が過大に評価されるため, 三相界面長さはボクセル周長の 80% と仮定した.

4・3 計算手法 解析手法として, 境界条件の定式化が容易な LBM⁽¹³⁾を用いた. これは立方体格子上に離散化された速度ベクトル \mathbf{c}_i を有する粒子 (気体, 電子またはイオン) の速度分布関数 f_i を追跡する計算手法である. 拡散方程式の計算においては 3 次元 6 速度 (D3Q6) モデル ($i = 1 \sim 6$) で十分な計算精度が得られることが知られており⁽²²⁾, 本研究でも D3Q6 モデルを用いた. 衝突項に BGK 近似を用いると, 支配方程式である格子ボルツマン方程式は以下の形で表される.

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{t^*} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + w_i \Delta t \quad (10)$$

ここで, f_i^{eq} は Maxwell の平衡分布を表す.

$$f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{6} \sum_{i=1-6} f_i(\mathbf{x}, t) \quad (11)$$

また, 右辺の $w_i \Delta t$ は反応生成項であり, 式(5)~(7)右辺の生成項を各方向に対し分配することで計算される. また, t^* は拡散係数 D (または導電率 σ), 時間刻み及び格子幅により定義される緩和時間であり, 本研究では $t^* = 0.99$ となるように時間刻みを設定した.

境界条件として, y, z 方向には周期境界条件を課した. また, 集電材側では気体の濃度を一定とし, 集電材, 電解質境界面上でそれぞれ電子, イオン電流一定の境界条件を課した. また, 各相の境界面上では Halfway bounceback 則⁽²³⁾を用いて二次精度の勾配なし

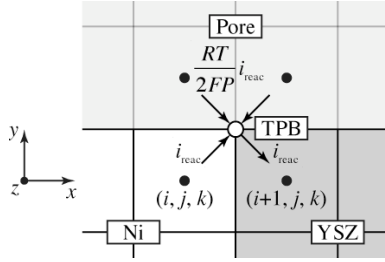


Fig. 9 Schematic of reaction production at TPB.

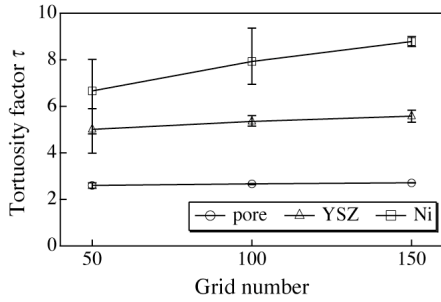


Fig. 10 Grid number dependence of tortuosity factors (1300 °C-sintered sample).

条件を課した。

生成項の計算には、Mukherjee and Wang⁽¹²⁾と類似の手法を用い、三相界面局所での反応電流を計算した。その概念図を図9に示す。図9の場合、 $(i+1/2, j+1/2, k)$ の三相界面で生じる反応電流は次式により計算される。

$$i_{\text{react}} \left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) = i_0 \times L_{\text{TPB}} \left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) \times \left\{ \exp \left(\frac{2F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{F}{RT} \eta \right) \right\} / \Delta x^3 \quad (12)$$

$$\eta = \phi_{\text{elec}} \left(i, j, k \right) - \phi_{\text{ion}} \left(i + 1, j, k \right) \quad (13)$$

式(12), (13)により計算された反応電流を隣接するセルに分配することで、各セルでの反応生成量を計算した。

5. 解析結果

5・1 ネットワーク形成の評価 計算により得られた有効拡散係数 D^{eff} 、有効導電率 σ^{eff} 、及び各成分の体積分率 ϵ から、多孔質体の歪さを表す屈曲度ファクタ τ を算出した。従来、屈曲度ファクタは多孔質内部の物質輸送特性を評価するために用いられる値であるが、ネットワークの連続性を評価するために有用な指標であるため、本研究では固体内の電気伝導の評価にも τ を用いた。 D^{eff} または σ^{eff} と τ の関係は次式で表される。

$$D^{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} D \quad (14)$$

$$\sigma^{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} \sigma \quad (15)$$

定義より明らかなように、 τ の値が小さいほど良好な

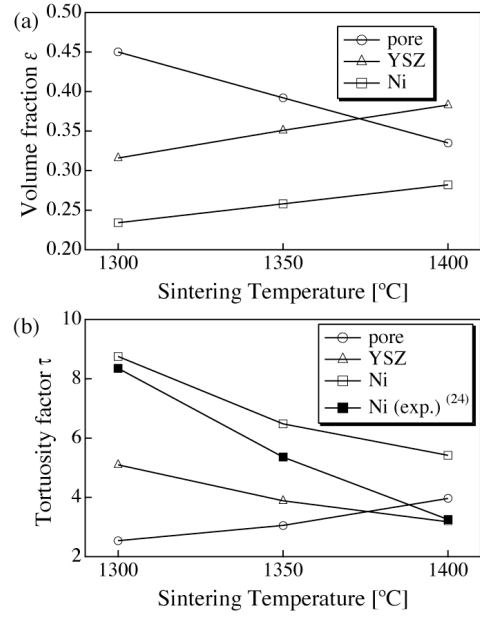


Fig. 11 Effect of sintering temperature upon (a) the volume fraction and (b) the tortuosity factor of each phase.

ネットワークが形成されていることを示す。

まず、計算領域長 L の異なる試料での拡散、導電計算の結果から、計算領域長 (格子数) の影響を評価した。計算対象は 1300 °C 焼結燃料極であり、全ての格子数に対して 4 通りの異なる初期場から構造再構築を行い、それぞれに対する屈曲度ファクタを LBM により求めた。計算結果を図 10 に示す。図中記号が 4 通りの初期場に対する平均値を表し、エラーバーが得られた結果の範囲を表す。計算領域が小さい 50 格子 (8.9 μm) の場合は計算領域サイズと Ni クラスターのサイズがほぼ等しいため、計算結果が大きくならつきを示す。これに対し、計算領域を 150 格子 (26.7 μm) まで拡大することにより、全成分に対して屈曲度ファクタのばらつきを 5 % 以下まで低減できた。そのため、以下の計算は全て 150 格子で行うものとする。

解析結果から得られた屈曲度ファクタの焼結温度依存性を図 11 に示す。図から、体積分率の増加とともに屈曲度ファクタの値が減少し、粒子間ネットワークの連続性が向上していることがわかる。また、1400 °C 焼結時の Ni における屈曲度ファクタの値は体積分率に比して小さく、焼結時の粒成長によりネットワークが成長していることが確認できる。

比較のため、四端子法により測定した実際の試料における Ni 相の屈曲度ファクタ⁽²⁴⁾を図 11 に併記する。本手法により推測された Ni 相の屈曲度ファクタは実測値より大きな値を示すが、高温焼結によるネットワークの成長が定性的に良く再現されていると言える。また、空隙の屈曲度ファクタに関しても、文献値(2.5~

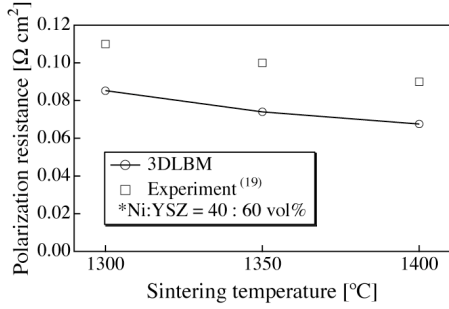


Fig. 12 Effect of sintering temperature upon the anodic polarization resistance (comparison with literature data).

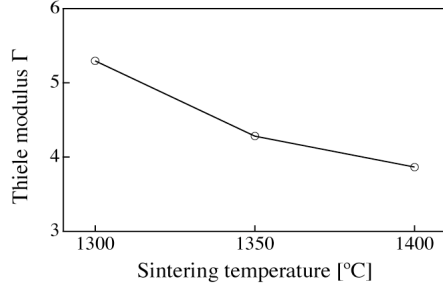


Fig. 13 Sintering temperature dependence of the Thiele modulus Γ .

4.0)⁽²⁵⁾との良好な一致が得られており、これらの結果から本手法の妥当性が示される。

5・2 燃料極過電圧の評価 計算結果から得られた燃料極活性化抵抗の焼結温度依存性を図 12 に示す。図から、今回の焼結温度範囲では焼結温度とともに活性化抵抗が減少することがわかる。これは、焼結温度の影響を実験的に調べた研究例⁽¹⁹⁾⁽²⁶⁾と一致し、特に燃料極組成が近い Primdahl *et al.*⁽¹⁹⁾の実験結果(Ni : YSZ = 40 : 60 vol%)と良い一致が得られた。

上述の過電圧の変化を、次式で定義される無次元数 Γ ⁽²⁷⁾を用いて考察する。

$$\Gamma^2 = \frac{3i_0 L_{TPB} F (\rho_{ion}^{eff} + \rho_{elec}^{eff})}{RT} L^2 \quad (16)$$

ここで、 L は電極厚さである。式(16)は式(6)~(8)を過電圧に関して連立、線形化することで導出され、オーム抵抗と活性化抵抗の比を表す。また、物質輸送とのアナロジーから Γ は Thiele 数と呼称される。一般に、 $\Gamma > 3$ の場合はオーム抵抗支配となり、反応に有効な電極厚さは Γ に反比例する。そのため、この場合には過電圧と各パラメータの間に次の関係式が成り立つ⁽²⁷⁾。

$$\eta \propto \Gamma / L_{TPB} i_0 \propto \sqrt{\rho_{ion}^{eff} / L_{TPB} i_0} \quad (17)$$

なお、SOFC 燃料極において電子抵抗はイオン抵抗に比して十分小さいため無視した。

Thiele 数の焼結温度依存性を図 13 に示す。今回の計算条件下では、いずれの試料とも $\Gamma > 3$ となりオー

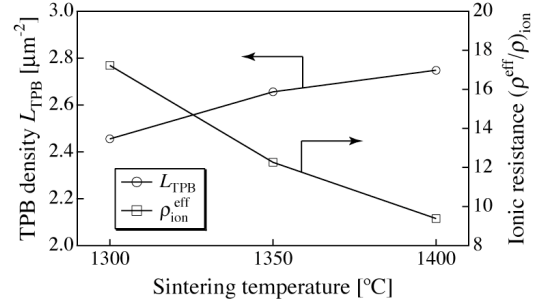


Fig. 14 Sintering temperature dependence of the TPB density and the ionic resistance.

ム抵抗が支配的となっていることがわかる。式(17)に示したように、この条件下では過電圧は三相界面密度と有効イオン抵抗率に依存する。本解析により得られた各試料の三相界面密度、及び有効イオン抵抗率を図 14 に示す。焼結温度とともに三相界面密度が増加し、有効イオン抵抗率は減少する。式(17)から、これにより活性化抵抗が低減するものと考えられる。

また、浸透理論、配位数理論に基づく Nam and Jeon のモデル⁽²⁸⁾、及び今回の材料条件から計算される三相界面密度は 1.7 ~ 2.1 μm^2 であり、今回の結果と比較的良好く一致していると言える。

6. 結 論

焼結温度の異なる燃料極試料の微細構造を再現し、その電極性能を評価するため、確率的構造再構築法と格子ボルツマン法を組み合わせた新たな電極シミュレーションを行い、以下の知見を得た。

- 1) 重み付き輪郭強調演算を施したレーザ顕微鏡画像から、SOFC 燃料極の各成分の判別が可能である。さらに、収束演算による構造再構築手法を用いることで、二点相関と Lineal-path function を再現した三次元構造の再構築が可能である。
- 1) 再構築された三次元構造を用いて、LBM による数値シミュレーションを行ったところ、屈曲度ファクタの焼結温度依存性が再現できた。LBM から得られた Ni 相の屈曲度ファクタは実験値より大きな値を示すが、高温焼結によるネットワークの成長が定性的に良く再現された。
- 1) 本報の焼結温度範囲では、高温焼結試料ほど高い発電性能を示すことが確認された。これは、焼結温度の上昇とともに三相界面密度が増加し、有効イオン抵抗率が減少したためである。また、本解析結果は材料組成の近い類似の実験結果と良好な一致を示し、本手法の妥当性が示された。本報で提案した解析手法では、従来の解析手法と

異なり、三相界面長さあたりの交換電流密度の他には経験式を用いることなく電極性能を直接計算することが可能である。そのため、今回提案した手法は燃料極微細構造の最適化に向けた有用な手法と言える。

謝辞

本研究は文部科学省 21 世紀 COE プログラム“機械システム・イノベーション”の支援を受けた。また、本研究を進めるにあたり、東京大学大学院鈴木雄二助教授、同深淵康二助手に有益なご助言を頂いた。また、試料の作成、データ取得に関しては東京大学大学院修士課程山口悠氏、坂本雄祐氏にご協力頂いた。記して謝意を表す。

文 献

- (1) Singhal, SC. and Kendall, K., High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier (2002).
- (2) Uechi, H. *et al.*, Cycle Analysis of Gas Turbine-Fuel Cell Hybrid Micro Generation System, *ASME J. Eng. Gas Turbines and Power*, 126 (2004), pp. 755-762.
- (3) Chan, SH. *et al.*, A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness, *J. Power Sources*, 93 (2001), pp. 130-140.
- (4) Abe, H. *et al.*, Microstructural control of Ni-YSZ cermet anode for planar thin-film solid oxide fuel cells, *Thin Solid Films*, 496 (2006), pp. 49-52.
- (5) Koide, H. *et al.*, Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC, *Solid State Ionics*, 132 (2000), pp. 253-260.
- (6) Costamagna, P. *et al.*, Micro-modeling of solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta*, 43 (1998), pp. 375-394.
- (7) Sunde, S., Monte Carlo Simulations of Polarization Resistance of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), pp. 1930-1939.
- (8) Lee, JH. *et al.*, Quantitative analysis of micro structure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet, *Solid State Ionics*, 148 (2002), pp. 15-26.
- (9) Wilson, JR *et al.*, Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide-fuel-cell anode, *Nature Materials*, 5 (2006), pp.541-544.
- (10) Quiblier, JA., A New Three-Dimensional Modeling Technique for Studying Porous Media, *J. Colloid and Interface Sci.*, 98 (1984), pp. 84-103.
- (11) Yeong, CLY. and Torquato, S., Reconstructing random media. II. Three-dimensional media from two-dimensional cuts, *Phys. Rev. E.*, 58 (1998), pp. 224-233.
- (12) Mukherjee, PP. and Wang, CY., Stochastic Microstructure Reconstruction and Direct Numerical Simulation of the PEFC Catalyst Layer, *J. Electrochem Soc.*, 153 (2006), pp. A840-A849.
- (13) Chen, S. and Doolen, GD., Lattice Boltzmann Method for Fluid Flows, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 30 (1998), pp. 329-364.
- (14) Lee, KR. *et al.*, Viable image analyzing method to characterize the microstructure and properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC, *J. Power Sources*, 140 (2005), pp. 226-234.
- (15) Bentz, DP. and Martys, NS., Hydraulic Radius and Transport in Reconstructed Model Three-Dimensional Porous Media, *Transport in Porous Media*, 17 (1994), pp.221-238.
- (16) Chan, SH. and Xia, ZT., Anode Micro Model of Solid Oxide Fuel Cell, *J. Electrochem Soc.*, 148 (2001), pp. A388-A394.
- (17) Anselmi-Tamburini, U. *et al.*, Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis, *Solid State Ionics*, 110 (1998), pp. 35-43.
- (18) Ferguson, JR. *et al.*, Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 110 (2002), pp. 91-95.
- (19) Primdahl, S. *et al.*, Effect of Ni Oxide/Yttria-Stabilized Zirconia Anode Precursor Sintering Temperature on the Properties of Solid Oxide Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000), pp. 489-494.
- (20) Kawada, T. *et al.*, Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem Soc.*, 137 (1990), pp. 3042-3047.
- (21) De Boer, B., SOFC Anode, Ph. D. thesis, Univ. of Twente, The Netherland (1998).
- (22) Zeiser, TH. *et al.*, CFD-calculation of flow, dispersion and reaction in a catalyst filled tube by the lattice Boltzmann method, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001), pp. 1697-1704.
- (23) Gallivan, MA. *et al.*, An evaluation of the bounce-back condition for Lattice Boltzmann simulations, *Int. J. for Numerical Methods in Fluids*, 25 (1997), pp. 249-263.
- (24) Yamaguchi, Y., private communication (2007).
- (25) Williford, RE. *et al.*, Diffusion Limitation in the Porous Anodes of SOFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003), pp. A1067-A1072.
- (26) Jiang, SP., A Comparative Study of Fabrication and Performance of Ni/3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ and Ni/8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ Cermet Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003), pp. E548-E559.
- (27) Costamagna, P. *et al.*, Some more considerations of the optimization of cermet solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta*, 43 (1998), pp. 967-972.
- (28) Nam, JH. and Jeon, DH., A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), pp. 3446-3460.