

J081014

SOFC アノードにおける一次元数値計算の精度向上に関する研究

西 美奈^{*1}, 澄野慎二^{*2}, 鹿園直毅^{*3}, 笠木伸英^{*4}

Assessment of one-dimensional model for predicting SOFC anode overpotential

Mina NISHI^{*1} Shinji SUMINO^{*2}, Naoki SHIKAZONO^{*3} and Nobuhide KASAGI^{*4}

^{*1} National Institute of Advanced Industrial and Science Technology (AIST), Energy Technology Research Institute
AIST Central 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565 Japan

^{*2} YAMAHA Corporation, 7-8, Nakazawa-cho, Hamamatsu Shizuoka 430-8650, Japan

^{*3} Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505 Japan

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

The accuracy of one-dimensional calculation model for predicting SOFC anode overpotential was investigated. A focused ion beam scanning electron microscopy was applied to take three-dimensional construction parameters such as three phase boundary length and tortuosity factor etc. For comparison, a three-dimensional lattice Boltzmann calculation was also carried out, applied the same electro chemical reaction model as the one-dimensional model. Comparisons were made for 1D and 3D calculations. It was found that the tortuosity factor of YSZ is the most important parameter for the accurate prediction of 1D simulation.

Key Words : SOFC, One-dimensional simulation, Anode microstructure, Tortuosity factor, FIB-SEM

1. 緒 言

近年、化石燃料使用量の節減や二酸化炭素排出量削減の観点から、高い発電効率と多様な炭化水素燃料を利用できる固体酸化物型燃料電池(SOFC)への期待が高まっている。実用化に向けての開発とともに、性能や信頼性、耐久性の更なる向上に向けて多くの研究が行われている。本研究では、SOFC 燃料極の過電圧を低コストで精度よく数値予測する一次元モデルの構築を目的とし、集束イオンビーム電子顕微鏡(FIB-SEM)を用いて再構築した三次元構造から算出⁽¹⁾した微細構造パラメータを用いた計算を行う。また、同じ電気化学計算モデルを使用した三次元計算結果との比較を通じて、一次元モデルの予測精度を評価する。

2. 電気化学反応とガスの拡散の数値モデル

本研究では SOFC 燃料極を対象とし、各変数は電極厚み(x)方向にのみ変化すると仮定した 1 次元モデルを用いた計算を行った。支配方程式は、以下の水素、水蒸気、電子および酸化物イオンの拡散方程式である。

$$\frac{d}{dx} \left(D_{H_2} \frac{dp_{H_2}}{dx} \right) = \frac{i_{\text{reac}}}{2F} RT \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx} \left(D_{H_2O} \frac{dp_{H_2O}}{dx} \right) = -\frac{i_{\text{reac}}}{2F} RT \quad (2)$$

^{*1} 正員, (独)産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 (〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 第五事業所)

^{*2} ヤマハ株式会社

^{*3} 正員, 東京大学生産技術研究所

^{*4} 正員, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

E-mail: mina-nishi@aist.go.jp

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\sigma_{e^-}}{F} \frac{d\tilde{\mu}_{e^-}}{dx} \right) = -i_{\text{reac}} \quad (3)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \frac{d\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{dx} \right) = i_{\text{reac}} \quad (4)$$

ここで、 σ_{e^-} 、 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 、 μ_{e^-} 、 $\mu_{\text{O}^{2-}}$ 、 D_i 、 i_{reac} 、 F は、それぞれ電子伝導度、酸素イオン伝導度、電子、酸化物イオンの電気化学ポテンシャル、化学種 i の拡散係数、反応電流、ファラデー定数である。

一方、電極の電気化学反応は、三相界面での Butler-Volmer 式、交換電流密度 i_0 から次式のように与えた⁽²⁾。

$$i_{\text{reac}} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (5)$$

$$i_0 = 0.0013L_{\text{TPB}} \left(\frac{p_{\text{H}_2, \text{TPB}}}{p_{\text{bulk}}} \right)^{0.11} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{TPB}}}{p_{\text{bulk}}} \right)^{0.67} \exp\left(-\frac{0.85 \cdot 10^5}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\eta_{\text{act}} = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} + \left\{ \Delta G^0 + RT \log\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right) \right\} \right) \quad (7)$$

ここで R 、 T 、 p_i 、 p_{bulk} 、 ΔG^0 、 L_{TPB} は、それぞれガス定数、温度、化学種 i の分圧、バルクガス圧、標準ギブス自由エネルギー、三相界面長さである。三相界面長さや有効な拡散係数を求める際に必要な L_{TPB} や体積分率 ε_i と屈曲度 τ_i の等の三次元微細構造パラメータは FIB-SEM を用いて取得した⁽¹⁾。

3. 一次元および三次元数値計算結果の比較

図 1 に、一次元および三次元計算による過電圧の予測値と、ボタン型セルの実験結果⁽³⁾を示す。図 1 から分かるように、電流密度又は水蒸気濃度が高い程、それぞれの計算結果の差が大きくなる。また、図 2 と 3 に電流密度および水蒸気濃度をパラメータに予測を行った際の電子電流とイオン電流の電極厚み方向分布を示す。これから、反応に寄与する有効厚みが薄くなるほど、一次元と三次元の計算結果の差が大きくなることわかる。

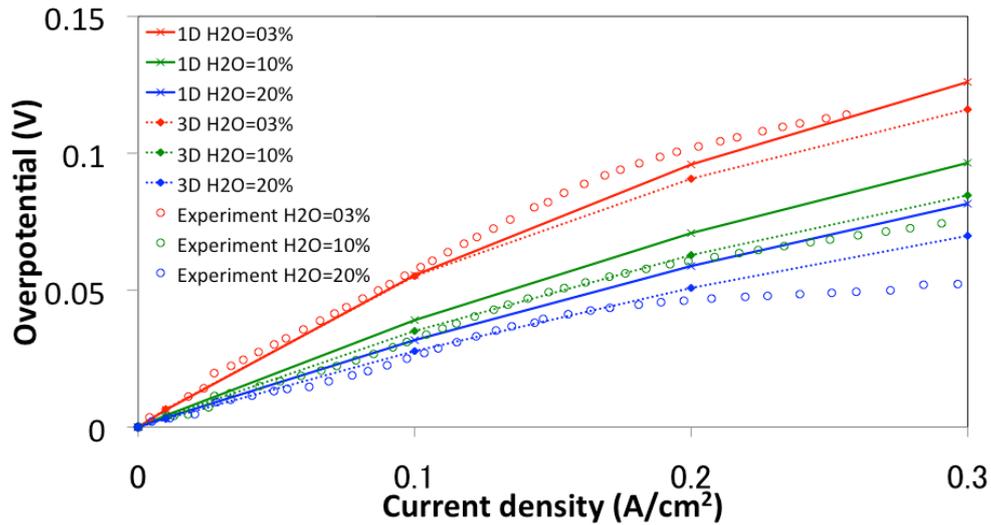


Figure 1. Predicted and measured anode overpotentials.

図 4 に、空隙、Ni、YSZ の屈曲度ファクターを、電解質からの厚みを変化させた拡散計算を行って求めた結果を示す。Matyka(2008)ら⁽⁴⁾は、測定領域と粒子径の比が小さくなると屈曲度ファクターが小さく見積もられることを報告している。本研究においても、空隙、Ni、YSZ それぞれの屈曲度ファクターが電解質からの厚みに依存す

る結果となった。このうち、イオン伝導体である YSZ の屈曲度ファクター τ_{YSZ} が過電圧の予測結果に最も強く影響する。電流密度や水蒸気濃度が高く電極有効厚みが薄くなる条件では、YSZ の屈曲度ファクターが過大評価されたものと考えられる。図 5 に、図 4 中に示される近似式から算出した電極厚み依存の屈曲度ファクターを用いて過電圧を一次元数値モデルで予測した結果を示す。この場合、過電圧は極端に過小評価される。これより、それぞれの相の拡散計算から求めた屈曲度ファクターは、実際の三相界面を経由する電気化学反応時の拡散に用いることが出来ないことが予想される。

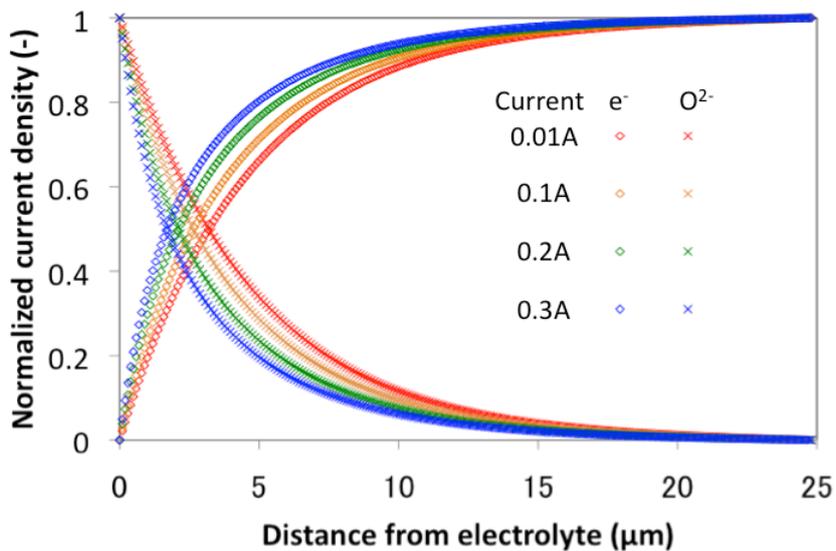


Figure 2. Ionic and electronic current profiles with different current loads.

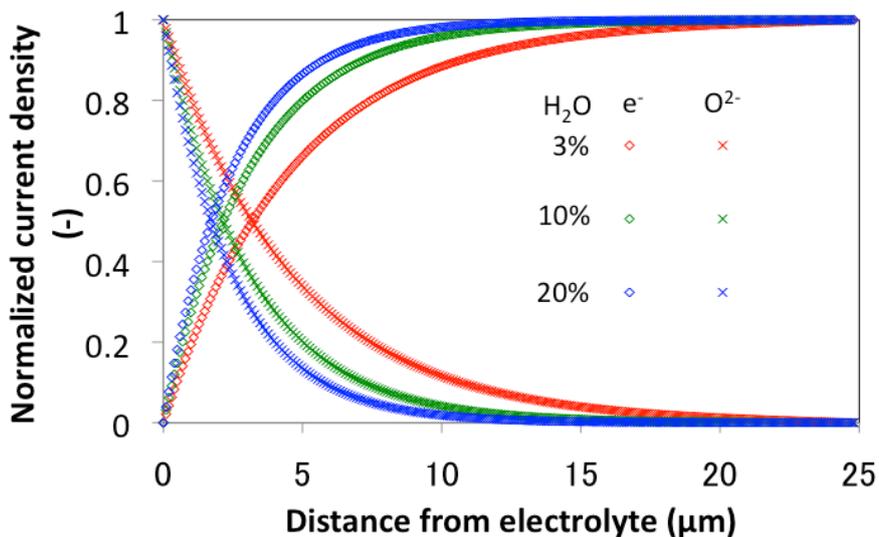


Figure 3. Ionic and electronic current profiles with different H₂O contents under the same current load, $i = 0.01A$.

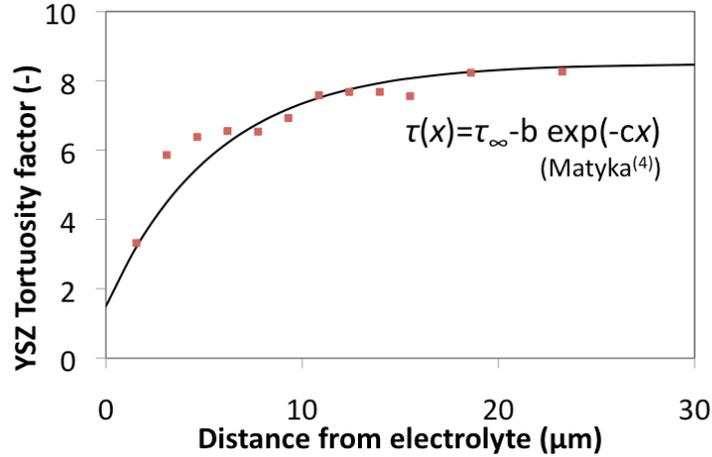


Figure 4 Tortuosity factor of YSZ with different thickness from the electrolyte.

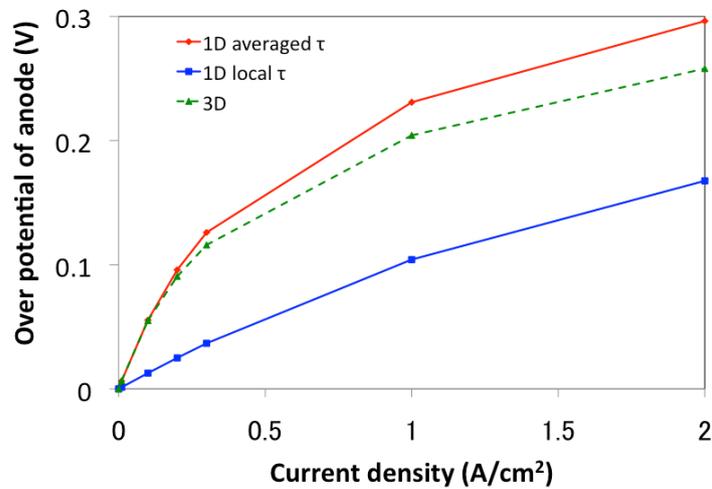


Figure 5 Anode overpotentials predicted with averaged and local tortuosity factors of YSZ.

4. 結 論

同種の電気化学反応及びガス拡散モデルを用いた一次元と三次元計算の過電圧予測結果の比較を行った。反応に寄与する電極有効厚みが薄くなるほど、一次元と三次元の計算結果の差が大きくなることが分かった。屈曲度ファクターは計算領域寸法に依存し、有効厚み内での YSZ 屈曲度ファクターは大きく減少する。一次元モデルによる SOFC 燃料極の数値予測の高精度化には、YSZ の屈曲度ファクターの正確な見積もりが不可欠である。

文 献

- (1) Iwai, H., et al., “Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique”, *J. Power Sources*, 195 (2010), 955–961.
- (2) Bieberle, A., et al., “The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, 148, No. 6 (2001), 646-656.
- (3) Kanno, D., et al., “ Evaluation of SOFC anode polarization simulation using three-dimensional microstructures reconstructed by FIB tomography ”, *Electrochim. Acta*, 56, No.11 (2011), 4015–4021.
- (4) Matyka, M., et al., “Tortuosity-porosity relation in porous media flow”, *Physical review E.*, 78 (2008), 026306.

謝 辞

本研究は NEDO の補助を受けた。ここに記して謝意を表す。