

J081013

## SOFC 燃料極 3 次元構造を用いた交換電流密度の評価

澄野 慎二<sup>\*1</sup>, 鹿園 直毅<sup>\*2</sup>, 笠木 伸英<sup>\*3</sup>

### Evaluation of exchange current density using three dimensional SOFC anode

Shinji SUMINO<sup>\*1</sup>, Naoki SHIKAZONO<sup>\*2</sup> and Nobuhide KASAGI<sup>\*3</sup>

<sup>\*1</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

<sup>\*2</sup> Institute of Industrial Science, The University of Tokyo  
Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505 Japan

<sup>\*3</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505 Japan

Gas diffusion models in the lattice Boltzmann method simulation of SOFC Ni-YSZ anode are evaluated using the reconstructed three-dimensional microstructure by focused ion beam scanning electron microscope. Dusty Gas Model (DGM) and Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM) are applied and evaluated. The predicted overpotentials showed small differences between the models. The exchange current density per unit three phase boundary length is estimated from real electrode microstructure and polarization experiment.

**Key Words** : SOFC, Anode, Overpotential, Microstructure, Gas diffusion, Lattice Boltzmann Method

## 1. 結 言

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は燃料電池の中でも発電効率が最も高く、また多様な燃料を使用できるという特徴を有する。このため、次世代の有望なエネルギー変換機器として期待されている。SOFC の分極特性は、気体・電子・イオンの電極多孔質内の物質輸送特性と、これらの化学種が接する三相界面(Three Phase Boundary: TPB)密度に強く依存する<sup>(1)</sup>。SOFC の性能と信頼性を一層向上させるためには、電極微細構造と三相界面での局所の電気化学反応機構を分離して独立に評価することが不可欠であるが、実電極構造と局所電気化学反応を同時に扱うことのできる詳細な数値計算手法は依然として確立されていない。そこで本研究では、SOFC 数値計算手法の高度化を目的に、FIB-SEM により再構築した実燃料極三次元構造を用いた分極過程の三次元数値シミュレーションを行い、高クヌーセン数拡散モデルの評価を行うとともに、三相界面における局所交換電流密度について検討する。

## 2. 電極構造再構築および数値計算手法

### 2・1 実燃料極の 3 次元構造再構築

本研究では、直径 20 mm、厚さ 5 mm の円板状の 8YSZ 電解質上に、直径 10 mm の NiO-8YSZ(60:40vol%)燃料極、LSM 空気極をそれぞれ 1400,1150°C で焼結したボタンセル(日本ファインセラミックス(株)製)を用いた。FIB-SEM (Carl Zeiss, Nvision40)を用いて Ni-YSZ 燃料極の三次元構造を取得した。本研究では 986x448 pixels, 55.8 nm/pixel の断面画像を 74.7nm ピッチで 376 枚取得した。輝度値により空隙、Ni 相、YSZ 相を区別し、図 1 に示すような 200x114x114 個のボクセル構造(格子幅 124nm)を再構築した。

<sup>\*1</sup> 学生員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

<sup>\*2</sup> 正員, 東京大学生産技術研究所

<sup>\*3</sup> 正員, フェロー, 東京大学大学院工学系研究科

E-mail: sumino@feslab.t.u-tokyo.ac.jp

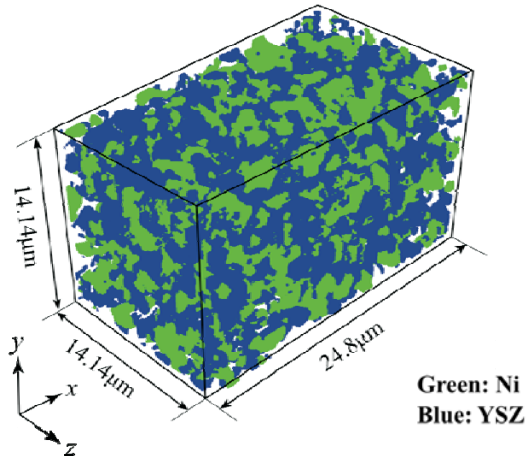


Fig. 1 Reconstructed 3D anode structure

## 2・2 支配方程式

集電面および Ni が完全な電子導電体、YSZ が完全なイオン導電体と近似すると、ガス種 ( $H_2$ ,  $H_2O$ ), 電子, 酸化物イオンの支配方程式は、以下の式で表される。

$$\nabla \cdot (D_1 \nabla C_{H_2}) + \nabla \cdot (D_1' \nabla p_t) = \frac{i_{\text{react}}}{2F} \quad (1) \quad \nabla \cdot \left( \frac{\sigma_{e^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \right) = -i_{\text{react}} \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (D_2 \nabla C_{H_2O}) + \nabla \cdot (D_2' \nabla p_t) = -\frac{i_{\text{react}}}{2F} \quad (2) \quad \nabla \cdot \left( \frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} \right) = i_{\text{react}} \quad (4)$$

ここで、 $C_{H_2}$ ,  $C_{H_2O}$  は水素、水蒸気のもル濃度、 $\tilde{\mu}_{e^-}$  と  $\tilde{\mu}_{O^{2-}}$  はそれぞれ電子と酸化物イオンの電気化学ポテンシャルを表す。 $D_b$ ,  $D_i'$  は気体輸送モデルを元に、相互拡散係数  $D_{ij}$ , Knudsen 拡散係数  $D_{i,k}$  を用いて表現される。反応電流  $i_{\text{react}}$  は以下の Butler-Volmer 型方程式で与えた。

$$i_{\text{react}} = i_0 L_{TPB} \left\{ \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (5) \quad i_0 = 0.0013 \times p_{H_2}^{0.11} p_{H_2O}^{0.67} \exp\left(-\frac{8.48 \times 10^4}{RT}\right) \quad (6)$$

ここで、 $R$ ,  $T$ ,  $L_{TPB}$  はそれぞれファラデー定数、気体定数、作動温度、三相界面密度を表す。また、 $\eta_{\text{act}}$  は活性化過電圧、 $i_0$  は単位三相界面長さあたりの交換電流密度を表す。本研究では、基準モデルとして式(6)の Bieberle *et al.*<sup>(2)</sup> のパターン電極実験結果から求めた交換電流密度  $i_0$  を与えた。

## 2・3 数値計算手法

数値計算手法には格子ボルツマン法(Lattice Boltzmann Method: LBM)を用いた。LBM とは格子点上で速度ベクトルを持った仮想の粒子の速度分布関数  $f_i$  を考え、これらの粒子を統計的に扱う手法である。本研究では、拡散現象を扱う場合には十分な計算速度が得られる 3 次元 6 速度(D3Q6)<sup>(3)</sup>を用いた。境界条件は、領域端( $x=0$ )に電解質層、反対端に集電層を設け、電解質層側境界面でイオン電流一定、集電層側境界面で電子電流一定とした。気相は集電層側境界面で一定の水素分圧を与えた。また、 $y$  軸、 $z$  軸の計算領域境界面は勾配ゼロとした。

## 2・4 数値計算手法

気相拡散モデルには Dusty Gas Model (DGM)<sup>(4)</sup> および Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM)<sup>(5)</sup> を用いた。DGM は式(7)で表され、相互拡散と Knudsen 拡散を互いに独立と考えるために左辺は両者の和となる。ここで、 $N_i$  はモル流束、 $y_i$  はモル分率、 $B_0$  は透過係数である。CPIM は空隙内の気体拡散を円筒拡散と近似し、Kn 数がゼロと無限大の両極限での拡散を考え、両者を補間することで式(8), (9)のように表現される。 $D_A$  は補間された拡散係数、 $A_A$  は補間された圧力勾配係数、 $M_i$  は分子量である。

$$\frac{N_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{i,j}} = -\frac{p_t}{RT} \nabla y_i - \frac{y_i}{RT} \left( 1 + \frac{B_0 p_t}{\mu D_{i,k}} \right) \nabla p_t \quad (7)$$

$$C_i \nabla y_i = \sum_j^n \frac{y_j N_j}{(D_A)_{ij}} - \frac{y_i N_i}{(D_A)_{ji}} \quad (8)$$

$$\nabla p_i = -A_A \sum_i^n \sqrt{M_i} N_i \quad (9)$$

$$D_{i,k} = \frac{2}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} r \quad (10)$$

式(10)に示す通り Knudsen 拡散係数は空隙径に比例する。ここで  $r$  は空隙径である。本研究では、三次元実構造での計算を行うため、Maximum sphere inscription (MSI) Method<sup>(6)</sup>を用い、ボクセル毎における局所の空隙径を用いた。

### 3. 数値解析結果

#### 3・1 気相拡散モデルの評価

まず、気相拡散モデルの影響を評価した。図2に全圧一定を仮定した DGM、全圧変動を考慮した DGM、全圧変動を考慮した CPIM の各拡散モデルを使用した場合の活性化過電圧予測結果を示す。モデル間の差は小さく、拡散モデルが予測結果に与える影響は小さい。そこで以降の計算には、壁面滑り流れをより厳密に考慮している CPIM を使用した。

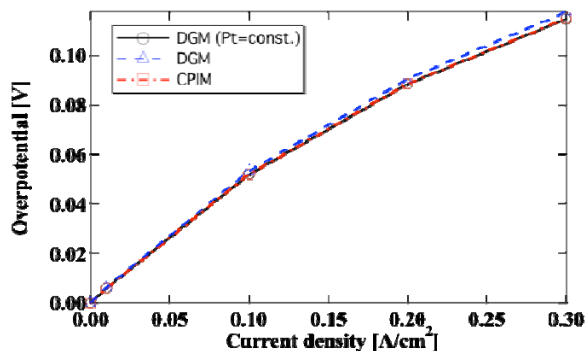


Fig. 2 Comparison of diffusion models

#### 3・2 水蒸気分圧および温度依存性

数値シミュレーションの水蒸気分圧および温度依存性を評価するために、Kanno *et al.*<sup>(7)</sup>の実験との比較を行った。図3にバルクにおける水蒸気分圧を3%、10%、20%と変化させた場合の結果を示す。作動温度は1073Kである。比較的良好な一致が得られているが、水蒸気分圧が高く、かつ高い電流密度において実験との乖離が見られた。これは数値計算において水蒸気分圧依存性を過少評価、すなわち交換電流密度の水蒸気依存性が正しく見積もられていないことが原因と考えられる。

図4に水蒸気3%条件下での1023K、1073K、1123Kにおける結果を示す。計算結果と実験結果は、絶対値は一致していないが、温度依存性の傾向は良く予測されている。つまり、Bieberle *et al.*の交換電流密度の活性化エネルギーは、Kanno *et al.*の実験結果にも適用できる。

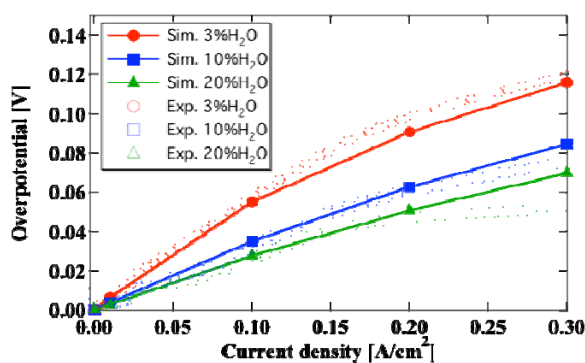


Fig. 3 Humidity dependency of overpotentials

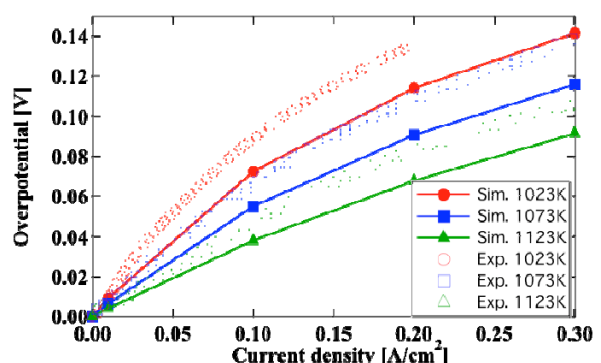


Fig. 4 Temperature dependency of overpotentials

#### 3・3 交換電流密度

図3に示したように、Bieberle *et al.*のパターン電極実験結果から求めた交換電流密度では、実燃料極の水蒸気分圧依存性を精度よく再現できないことが分かった。そこで、実構造における交換電流密度のパラメータを調べるために、式(6)の交換電流密度におけるガス分圧の指数 $\alpha$ ,  $\beta$ , および活性化エネルギー $E_A$ を変えて計算を行った。ここで、水素分圧の指数が $\alpha$ , 水蒸気分圧の指数が $\beta$ である。図5に水蒸気分圧が3%と20%の条件での活性化過電圧の比, および動作温度1073Kと1123Kの条件での活性化過電圧の比を示す。電流密度によってその値は変わるものの、本研究で用いた燃料極については、交換電流密度の分圧依存性が $\alpha \approx 0 \sim 0.2$ ,  $\beta \approx 0.8$ , 活性化エネルギーが $E_A \approx 9 \times 10^4$  [J]において実験値と良く一致することが分かった。

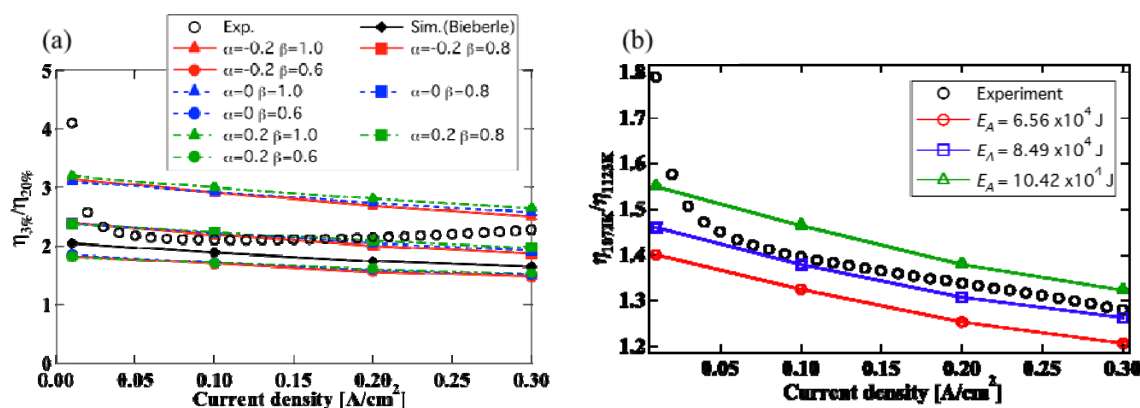


Fig. 5 Comparison of exchange current density parameters, (a) pressure dependence (b) temperature dependence

#### 4. 結 語

本研究では、燃料極三次元再構築実構造を用いて活性化過電圧解析を行い、以下の結論を得た。

- DGM および CPIM の両拡散モデルの予測結果の差は小さく、過電圧予測に及ぼす影響は小さい。
- 従来ではパターン電極実験でしか求められなかった三相界面あたりの交換電流密度を、実燃料極を用いて推定する手法を構築した。本研究で用いた燃料極については、分圧依存性は $\alpha \approx 0 \sim 0.2$ ,  $\beta \approx 0.8$ , 活性化エネルギー $E_A \approx 9 \times 10^4$  [J]となった。

本手法を用いることで、例えば燃料極の耐久性を評価する際に、電極構造変化と三相界面での反応機構変化を独立に評価できるようになり、SOFCの信頼性向上に寄与することが期待される。

#### 文 献

- (1) Shikazono, N. *et al.*, "Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images", *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010), pp. B665-B672.
- (2) Bieberle, A. *et al.*, "The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001), pp. A646-656.
- (3) 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.
- (4) Krishna, R. and Wesselingh, J. A., "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 52 (1997), pp. 861-911.
- (5) Young, J. B. and Todd, B., "Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids", *Int. J. Heat and Mass Trans.*, 48 (2005), pp. 5338-5353.
- (6) Novák, V. *et al.*, "Evaluation of local pore sizes and transport properties in porous catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010), pp. 2352-2360.
- (7) Kanno, D. *et al.* "Evaluation of SOFC Anode Polarization Simulation using Three-Dimensional Microstructures Reconstructed by FIB Tomography", *Electrochimica Acta*, 56 (2011), pp. 4015-4021.