

# LSCF 空気極過電圧の三次元数値解析

○松崎 勝久, 鹿園 直毅, 笠木 伸英  
東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

Numerical Simulation of Electrode Performance for LSCF Porous Cathode

○Katsuhisa Matsuzaki, Naoki Shikazono, Nobuhide Kasagi

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo

## Abstract

The overpotential in the three-dimensional cathode structure of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), which is obtained by a dual-beam focused ion beam-scanning electron microscope, is predicted by lattice Boltzmann method. Gaseous, ionic and electronic transport equations with electrochemical reaction at the LSCF/pore boundary are solved with an assumption of local equilibrium in the solid oxide. This method is found to be a useful tool for predicting the polarization characteristics of mixed ionic and electronic conducting electrodes.

## 1. 緒言

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)は混合導電性を有し, 中低温形 SOFC の空気極材料として注目されている. その過電圧を予測する際には LSCF 表面における反応特性が重要である. また, SOFC 電極構造は多孔質構造であり, 反応箇所が広く分布するため, その微細構造が発電効率に与える影響は大きい. しかしながら, 表面反応や微細構造の相違を考慮した詳細な過電圧予測手法は確立されていない. 本研究では, 収束イオンビーム装置付走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)により観察された  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428)多孔質電極の三次元構造を対象として, 電極内における化学ポテンシャル分布および電極過電圧予測の数値解析を行う.

## 2. 電極三次元構造の観察

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(60:40wt%)燃料極, GDC10 空気極中間層, LSCF6428 空気極をそれぞれ 1300, 1500, 1100°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)を対象とする. FIB-SEM(Carl Zeiss, Nvision40)を用いて LSCF 空気極を観察した. 本研究では, 2048 x 1536 pixels, 1 pixel あたり 13.96 nm 平方の断面画像を 59.18 nm ピッチで 228 枚取得した. 輝度値により空隙, LSCF 相を区別し, 数値解析を行うため 59.18 nm 立方の voxel にリサイズした 401×179×228 voxels の三次元構造を再構築した(図 1).

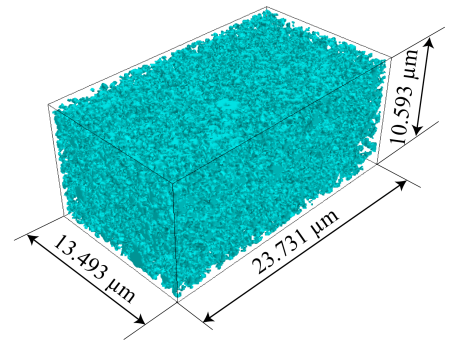


Fig. 1 Reconstructed 3D cathode structure

## 3. 電極実構造を対象とした三次元数値解析

対流を無視し, LSCF が混合導電体, 集電面が完全な電子導電体, 電解質が完全なイオン導電体と近似すると, 気相, 電子導電相(LSCF, 集電面), イオン導電相(LSCF, 電解質)の支配方程式は, それぞれ気体, 電子, イオンの拡散方程式で表される.

$$\nabla \cdot \left( \left[ \frac{1 - \alpha y_{\text{O}_2}}{D_{\text{O}_2, \text{N}_2}} + \frac{1}{D_{\text{O}_2, \text{k}}} \right]^{-1} \nabla C_{\text{O}_2} \right) = -\frac{i_{\text{react}}}{4F}, \quad \alpha = 1 - \left( \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} \quad [1] \quad (1)$$

$$\nabla \left( \frac{\sigma_{e^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \right) = -i_{\text{react}}, \quad \log_{10} \sigma_{e^-} = -0.0294(\log_{10} p_{\text{O}_2})^2 + 0.0421(\log_{10} p_{\text{O}_2}) + 4.5717^{[2]} \quad (2)$$

$$\nabla \left( \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \right) = i_{\text{react}}, \quad \sigma_{\text{O}^{2-}} = 1.037 \times 10^{10} \exp(-15086/T)/T \quad [3] \quad (3)$$

ここで、 $C_{\text{O}_2}$  は酸素モル濃度、 $\tilde{\mu}_{e^-}$  と  $\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$  はそれぞれ電子とイオンの電気化学ポテンシャルを表す。反応電流  $i_{\text{react}}$  は以下の Butler-Volmer 型方程式で与えた。

$$i_{\text{react}} = i_0 A_{2\text{PB}} \left\{ \exp\left(\frac{\beta_a F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_c F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (4)$$

$F$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $A_{2\text{PB}}$  はそれぞれファラデー定数, 気体定数, 温度, LSCF 表面積を表す。また  $\eta_{\text{act}}$  は活性化過電圧,  $i_0$  は単位表面積あたりの交換電流密度を表す。本研究では,  $i_0 = 71.2 \text{ [A/m}^2\text{]}^{[4]}$ ,  $\beta_a = 1.5$ ,  $\beta_c = 0.5^{[5]}$  を与えた。

三次元数値解析の解析対象として, 計算時間の短縮のため, 前述の三次元再構築構造の  $y$  および  $z$  方向にそれぞれ 1/2 の長さの構造を用いた(図 2)。境界条件は, 領域端( $x=0$ )に電解質層, 反対端に集電面を設け, 電解質境界面上でイオン電流一定, 集電面境界面上で電子電流一定とした。気相は, 集電面境界面で酸素分圧一定とした。また,  $y$  軸,  $z$  軸の計算領域境界面は勾配ゼロとした。

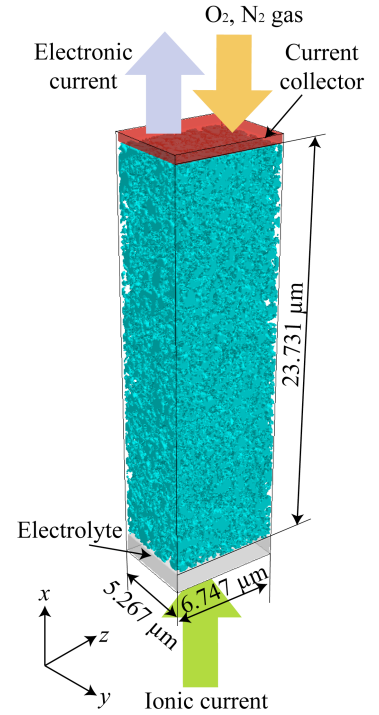


Fig. 2 Schematic of computational domain

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粒子の速度分布関数  $f_i$  を考え, 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十分な計算精度が得られる 3 次元 6 速度モデル(D3Q6)<sup>[6]</sup>を用いた。

#### 4. 結果

図 3 に, 負荷電流密度を変化させた際の LSCF 電極内各断面における酸素の化学ポテンシャル, およびその標準偏差を示す。どの電流密度においても断面内の化学ポテンシャルに大きなばらつきが無いことから電極の一様性が高いことがわかる。これは電極内における LSCF の体積分率が 69%と高いことに起因すると考えられる。

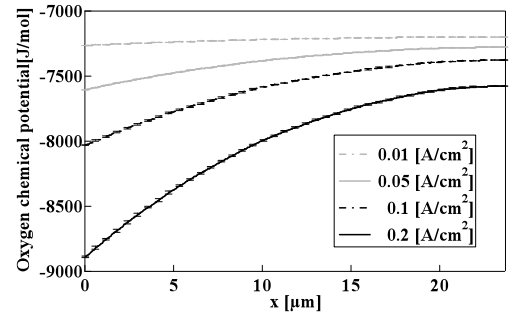


Fig. 3 Oxygen chemical potential distribution in LSCF cathode

#### 5. 結言

本研究では, 格子ボルツマン法を用いて LSCF 多孔質空気極内の気体, 電子, イオンの拡散, 反応の三次元数値解析を行った。本手法を用いることで, 電極内における酸素の化学ポテンシャル分布を予測することができ, 電極有効厚みの検討や劣化箇所の予測等の設計ツールとして有用である。

#### 謝辞

本研究は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けた。記して謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] R. Krishna and J. A. Wesselingh, *Chem. Eng. Sci.*, 52 (1997), 861-911
- [2] J. A. Lane et al., *Solid State Ionics*, 121 (1991), 201-208
- [3] J. W. Stevenson et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), 2722-2729
- [4] A. Esquirol et al., *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004), A1847-A1855.
- [5] H. Zhu and R. J. Kee, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006), A1765-A1772.
- [6] T. H. Zeiser et al., *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001), 1697-1704