

3次元再構築に基づくアノード微細構造の定量化

○ 岩井 裕¹, 鹿園直毅², 松井敏明³, 手島久典², 岸本将史¹, 岸田 遼³, 林 大甫¹,
松崎勝久², 菅野大輔², 齋藤元浩¹, 室山広樹³, 江口浩一³, 笠木伸英², 吉田英生¹

1 京都大学 工学研究科 航空宇宙工学専攻

2 東京大学 工学系研究科 機械工学専攻

3 京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

Quantification of Anode Microstructure Based on 3-D Reconstruction

○ Hiroshi Iwai¹, Naoki Shikazono², Toshiaki Matsui³, Hisanori Teshima²,
Masashi Kishimoto¹, Ryo Kishida³, Daisuke Hayashi¹, Katsuhisa Matsuzaki²,
Daisuke Kanno², Motohiro Saito¹, Hiroki Muroyama³,
Koichi Eguchi³, Nobuhide Kasagi², Hideo Yoshida¹

1 Department of Aeronautics and Astronautics, Kyoto University

2 Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,

3 Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University,

Abstract: The three-dimensional microstructure of an SOFC anode is quantified using a dual beam focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM) system equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy unit. The microstructure of the Ni-YSZ anode is virtually reconstructed in a computational field using a series of acquired two-dimensional SEM images. The three-phase boundary density and tortuosity factors are carefully evaluated by applying two different evaluation methods to each parameter. The TPB density is estimated by a volume expansion method and a centroid method, while the tortuosity factors are evaluated by a lattice Boltzmann method and a random walk calculation. Estimates of each parameter obtained by the two methods are in good agreement with each other, thereby validating the reliability of the analysis methods proposed in this study.

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池において、多孔質電極の微構造は電池の性能に大きな影響を与える。良好な電池性能を達成するためには、反応の場となる三相界面が高い密度で存在すること、電子伝導相であるNiおよびイオン伝導相であるYSZがそれぞれ良好なネットワークを形成していること、空隙部を通じたガス拡散性が高いことなどが求められる。また、発電中のさまざまな要因により電極の微構造が変化することが知られており、これはセルの劣化の一因と考えられる。微構造変化が起こりにくい電極を開発することは、セルの劣化抑制の観点からも重要であろう。

多孔質電極の微構造の観察は走査型電子顕微鏡等を利用して得られる2次元画像を基本として行われてきたが、近年、集束イオンビーム装置を備えた走査型電子顕微鏡 (Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope, FIB-SEM) システムを活用して3次元微構造データを取得する手法が提案され、これを用いた研究が活発に展開されている^(1,2)。これにより屈曲度ファクターなど3次元構造データが必須となる微構造パラメータの評価が可能になるなど、今後の発展が期待される。しかし現在のところ3次元構造データから微構造パラメータを定量化する方法が確立されているとは言えず、検討が必要である。

本研究では、FIB-SEMを利用してNi-YSZアノードの3次元構造データの取得を行い、アノードの構造面における性能を定量的に評価するため、代表的な微構造パラメータである三相界面密度、およびガス拡散・電子伝導・イオン伝導に関連する各相の屈曲度ファクターを見積もった。その際、両微構造パラメータに対してそれぞれ異なる2種類の手法で評価を行い、結果を相互比較することで評価手法の信頼性を併せて検討した。

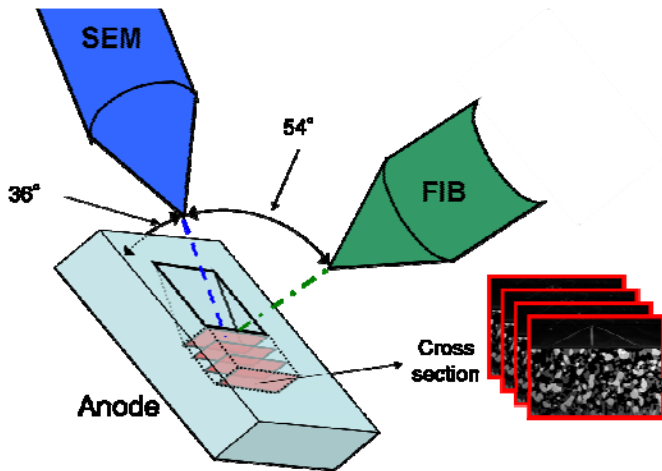


Fig. 1 Schematic of FIB-SEM data acquisition

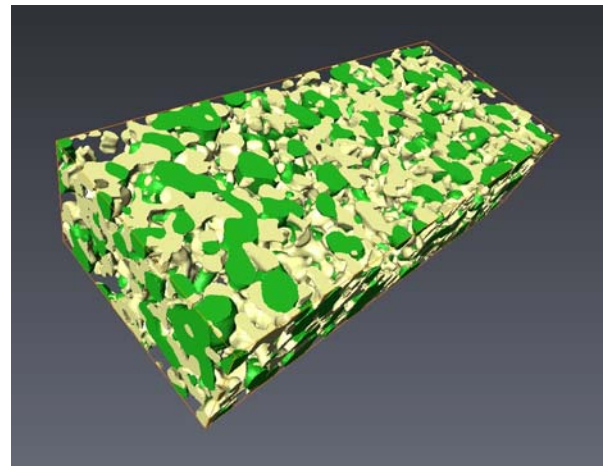


Fig. 2 Example of 3-D reconstruction

2. 試料作製と3次元再構築データの取得

試料は Ni-YSZ アノード (Ni:YSZ = 50:50 vol%, YSZ: 8mol% Y₂O₃-ZrO₂) である。原材料である NiO, YSZ に PEG を加えてスラリーを作製しこれを YSZ 基板にスクリーン印刷したのち 1400°C で 5 時間焼成した。1000°C で還元した後に降温し、真空含浸法により室温で空隙部を樹脂埋めした。観察領域を CP 研磨し、FIB-SEM による観察に供した。

FIB-SEM による画像取得を模式的に図 1 に示す。はじめに FIB を用いて測定対象であるアノードを微細加工し観察面を作製する。作製された観察面の SEM 画像を取得した後に、FIB により観察部表面をわずかに削り、新たな観察面を作製する。SEM での画像取得と FIB による加工の操作を繰り返すことで、測定領域における一連の 2 次元 SEM 画像が得られる。SEM 画像取得の前後に EDX による観察を行い、SEM 画像における輝度値と Ni, YSZ, 空隙 (樹脂) の三相を対応づける。この対応付けを全 SEM 画像に適用し三相の分離 (三値化) を行う。三値化された SEM 画像をもとに、計算機を用いて仮想空間内にアノードの 3 次元構造を再構築する。3 次元再構築された Ni-YSZ アノードの例を図 2 に示す。

3. 微構造の定量化

3 次元再構築データからアノード微構造パラメータの中でも重要な体積分率、三相界面密度、屈曲度ファクターを定量化した。3 次元データからの微構造定量化は近年精力的に進められているが、定量化手法に関する明確な議論はほとんど見当たらない。評価方法が確立していない三相界面密度と屈曲度ファクターについては、異なる 2 つの手法を適用し結果の相互比較を行った。

3. 1 体積分率

同一アノード試料において場所を変えて 3 つの 3 次元再構築データを得た。それらの再構築領域の大きさと空間解像度を表 1 に、三相の体積分率を表 2 に示す。アノード試料は Ni:YSZ = 50:50 vol% となるように作製されたものであるため、Ni 相と YSZ 相の体積分率の比は 1 となることが期待されるが、表 2 からは 3 つのサンプルについてその値が 1.09, 1.01, 0.97 と見積もられる。理論値 1 からの隔たりは大きくはないものの、より大きな観察領域を設定することが望ましいと考えられる。

以下では Ni 相と YSZ 相の体積分率比がもっとも 1 に近かった Sample 2 について定量化を行う。3 次元データは最小要素である多数の直方体 (ボクセル) の集合として構成されている。表 1 に示したとおり、Sample 2 のデータセットは縦・横・奥行きが約 26 nm × 26 nm × 62 nm の直方体ボクセルで構成されているが、以下で採用する定量化手法のいくつかは、ボクセル

Table 1 Sample size and space resolutions

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sample 1	Sample dimension (μm)	26.095	10.906	4.74
	Voxel dimensions (nm)	26	26	60
Sample 2	Sample dimension (μm)	25.722	11.624	6.572
	Voxel dimensions (nm)	26	26	62
Sample 3	Sample dimension (μm)	26.341	10.768	6.048
	Voxel dimensions (nm)	26	26	72

Table 2 Volume fractions [%]

	Ni	YSZ	Pore
Sample 1	27.4	25.1	47.5
Sample 2	25.3	25.1	49.6
Sample 3	24.5	26.0	49.5

が立方体であることを必要とする．そこでボクセルサイズが 62 nm×62 nm×62 nm となるようにデータをリサンプルし 18.600 μm×8.432 μm×6.200 μm の領域について定量化を行った．

3. 2 三相界面密度

領域拡張法 3次元再構築データにおいて Ni 相, YSZ 相, 空隙の三相それぞれを独立に仮想的に外側へ拡張させる．拡張後に三相すべてが重なり合う線状の領域を抽出する．この線状領域の中には三相界面が含まれており, 本手法ではこの線状領域の中心線が三相界面を近似するものとしてその長さを求めた．空間解像度が十分に高く, 領域拡張の幅を微小とした極限では, 上記の中心線は三相界面と一致する．

重心法 隣接する4つのボクセルが三相全てを含みかつ対角にあるボクセル同士が同一相でない場合に, 注目の4ボクセルに囲まれている辺を三相界面とみなす．このようにして得られた辺の集合において, 隣接する3つの辺の中点が形成する三角形の重心をつなぎその長さを計測することで, 三相界面長さとする．

領域拡張法, 重心法それぞれを, 形状がよく定義された問題に適用し, 解析対象となる3次元データの空間解像度がそれらの結果に与える影響を系統的に検討した結果, いずれの手法においても代表長さが10ボクセル以上である構造については良好な結果が得られることを確認した．両手法を本研究の再構築データに適用したところ, 三相界面密度は領域拡張法において 2.487 μm/μm³, 重心法において 2.556 μm/μm³と見積もられた．両者の差異は3%未満であった．Ni と YSZ の比率は異なるものの, 本研究で得られた三相界面密度は, 3次元再構築法によるこれまでの報告に比して小さな値であった(文献(1): 4.28 μm/μm³, 文献(2): 10.58 μm/μm³および 9.36 μm/μm³)．

3. 3 屈曲度ファクター

多孔質体中の多成分混合気体の拡散現象を扱う際には, 物理量を多孔質体中の一定領域内でマクロ平均化し, 有効拡散係数を用いてしばしばモデル化される⁽³⁾．Ni 相, YSZ 相中の電子, イオンの輸送を考える際にも, これと同様の有効輸送係数を考えることが可能である．

$$D^{\text{eff}} = \frac{V_{\text{Pore}}}{\tau_{\text{Pore}}} D, \quad \sigma_{\text{el}}^{\text{eff}} = \frac{V_{\text{Ni}}}{\tau_{\text{Ni}}} \sigma_{\text{el}}, \quad \sigma_{\text{io}}^{\text{eff}} = \frac{V_{\text{YSZ}}}{\tau_{\text{YSZ}}} \sigma_{\text{io}} \quad (1)$$

ここで D は自由空間での拡散係数, σ_{el} , σ_{io} はバルク材での電子およびイオン伝導度, V_{Pore} , V_{el} , V_{io} は各相の体積分率, また τ_{Pore} , τ_{el} , τ_{io} は各相の屈曲度ファクターである．屈曲度ファクターは多孔質構造の複雑さに関連する輸送量の減少を表す指標であるが, 実測された例は少ない．そこで本研究で得られた3次元データセットを用いて屈曲度ファクターを求める．

格子ボルツマン法による算出 式(2)で表される各相における拡散方程式を、3次元データセット内の各相において格子ボルツマン法を用いて解き⁽⁴⁾、有効拡散係数、有効電子伝導率、有効イオン伝導率をそれぞれ求め、式(1)に代入することで各相の x , y , z 方向屈曲度ファクターを求めた。

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(D \frac{\partial C}{\partial x_\alpha} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\sigma_{el}}{F} \frac{\partial \eta_e}{\partial x_\alpha} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\sigma_{io}}{2F} \frac{\partial \eta_{O^{2-}}}{\partial x_\alpha} \right) = 0 \quad (2)$$

ランダムウォーク計算による算出 注目する相内に多数の仮想的な移動点（ウォーカー）配置し、計算ステップとともにランダムに移動させる。ウォーカーの初期位置からの平均二乗変位は計算ステップ数に比例する。多孔質体ではウォーカーの移動は相の境界面において妨げられるため、平均二乗変位は自由空間のそれと比べて小さな値となる。この減少の割合を屈曲度ファクターとして定量的に評価することができる⁽³⁾。平均二乗変位を各方向について計算することで、屈曲度ファクターの異方性を検出することも可能である。

格子ボルツマン法とランダムウォークの2種類の方法で見積もられた各相、各方向の屈曲度ファクターを表3にまとめて示す。両手法による結果は差異3%以内で良好に一致した。空隙の屈曲度ファクターの値に比してNi相、YSZ相のそれは値が大きく、また顕著な異方性が見られた。固体相について信頼性の高い情報を得るためにはより大きな観察領域を設定して解析を行う必要があると考えられる。

Table 3 Anisotropic tortuosity factors

		Lattice Boltzmann Method	Random walk
τ_{pore}	x	2.03	2.05
	y	2.06	1.99
	z	1.83	1.78
τ_{Ni}	x	21.68	22.10
	y	29.45	29.46
	z	6.94	6.91
τ_{YSZ}	x	27.66	27.89
	y	14.82	14.95
	z	9.84	9.86

4. 結言

Ni-YSZアノードを対象とし、FIB-SEMを用いて2次元SEM画像データセットを取得した。得られた画像からアノード微構造を計算空間内に3次元再構築した。再構築データを解析することにより、アノードを特徴づける微構造パラメータである体積分率、三相界面密度、屈曲度ファクターを定量的に求めた。三相界面密度については、領域拡張法と重心法の二手法を提案し、両者の結果が差異3%以内で一致することを示した。屈曲度ファクターについては、格子ボルツマン法による拡散解析の結果に基づく方法と、ランダムウォークに基づく拡散シミュレーションによる方法を提案し、両者の結果が差異3%以内で一致することを示した。電極微構造と電極性能との相関を解明するための基礎情報が得られた。

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。ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) J.R. Wilson et al., *Nature Materials*, **5-7** (2006), pp. 541-544.
- (2) P. R. Shearing, J. Golbert, R. J. Chater, and N. P. Brandon, *Chem. Eng. Sci.*, **64** (2009), pp. 3928-3933.
- (3) Y. Nakashima et al, *J. Nuclear Science and Technology*, **44** (2007), pp.1233-1247.
- (4) Y. Suzue, N. Shikazono, and N. Kasagi, *J. Power Sources*, **184** (2008), pp. 52-59.