

SOFC 燃料極三次元数値解析における気体輸送モデルの評価

○澄野 慎二¹, 鹿園 直毅², 笠木 伸英¹

¹ 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

² 東京大学生産技術研究所

Evaluation of Gas Transportation Models in 3D SOFC Anode Simulation

○Shinji Sumino¹, Naoki Shikazono², Nobuhide Kasagi¹

¹ Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo

² Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Abstract

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. It is found that total pressure increased toward the anode electrolyte interface.

1. 緒言

近年、計測技術の向上により電極の実三次元構造を用いた電極微細構造の定量化、および三次元数値解析が可能となっている。SOFC 電極は多孔質構造であり反応箇所が広く分布するため、微細構造が発電効率に与える影響は大きく、イオン、電子、ガス種の輸送経路や反応サイトを詳細に解析する必要がある。しかしながら、多孔質である電極内の拡散は高 Knudsen 数の拡散になるため、気体輸送において適切なモデルの選択が必要になる。また、従来の研究では電極内圧力を一定と仮定したものが多く、圧力分布の影響については不明な点が多い。本研究では、Ni-YSZ 燃料極の FIB-SEM による再構築三次元構造を用い、Dusty Gas Model (DGM) と Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM) の 2 つの気体輸送モデルの評価を行う。

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(60:40vol%)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)を対象とする。FIB-SEM(Carl Zeiss, Nvision40)を用いて Ni-YSZ 燃料極を再構築した。本研究では、986 x 448 pixels、1 pixel あたり 55.8 nm 平方の断面画像を 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 200×114×114 個のボクセル構造(格子幅 124 nm)を再構築した。

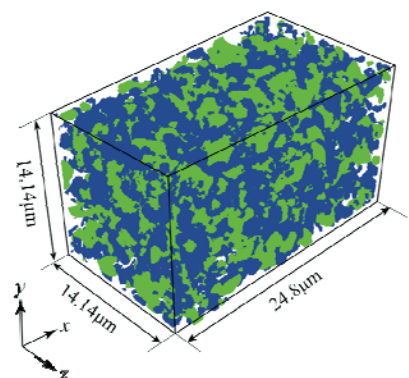


Fig. 1 Reconstructed 3D anode structure

3. 格子ボルツマン法による三次元数値解析

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、気相、電子導電相(Ni, 集電面)、イオン導電相(YSZ)の支配方程式は、以下のように表される。

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

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

ここで、 C_{H_2} 、 C_{H_2O} は水素、水蒸気のコル濃度、 $\tilde{\mu}_e$ と $\tilde{\mu}_{O_2}$ 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。 D_i 、 D_i' は気体輸送モデルを元に、相互拡散係数 D_{H_2, H_2O} 、Knudsen 拡散係数 $D_{i,k}$ を用いて表現される。反応電流 i_{reac} は以下の Butler-Volmer 型方程式で与えた。

$$i_{\text{reac}} = i_0 L_{\text{TPB}} \left\{ \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (5) \quad i_0 = 5.1 \times 10^{-5} \times p_{H_2}^{0.11} p_{H_2O}^{0.67} \exp\left(-\frac{8.48 \times 10^4}{RT}\right) \quad (6)$$

F 、 R 、 T 、 L_{TPB} はそれぞれファラデー定数、気体定数、温度、三相界面密度を表す。また η_{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、Bieberle^[1]の値を参考に式(6)より i_0 を算出した。

気体輸送モデルには Dusty Gas Model (DGM)^[2] および Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM)^[3] 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内拡散と近似し、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 は補完された拡散係数、 A_A は補完された圧力勾配係数、 M_i は分子量である。

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

$$C_i \nabla y_i = \sum_i \left[\frac{y_i N_j}{(D_A)_{ij}} - \frac{y_j N_i}{(D_A)_{ji}} \right] \quad (8) \quad \nabla p_i = -A_A \sum_i \sqrt{M_i} N_i \quad (9)$$

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、集電面境界面で水素分圧一定とした。また、 y 軸、 z 軸の計算領域境界面は勾配ゼロとした。

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)^[4]を用いた。

4. 結果

図 2 に、DGM (圧力一定)、DGM、CPIM の各気体輸送モデルを使用した場合の活性化過電の予測結果を示す。モデル間の差は小さい。図 3 に、Ni-YSZ 電極内各断面における全圧平均を示す。電解質近傍において全圧が増加することが分かる。

5. 結言

本研究では、Ni-YSZ 燃料極の三次元再構築構造を用いて、気体拡散モデルの変更による性能予測への影響の検討を行った。DGM と CPIM のモデル間の差は小さい。また、電解質近傍において全圧が増加することが示された。

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。記して謝意を表す。

参考文献

- [1] Bieberle, A. and Gauckler, L. J., 2000, *Solid State Ionics*, 135, pp. 337-345.
- [2] Krishna, R. and Wesselingh, J. A., *Chem. Eng. Sci.*, 52, 861-911, 1997.
- [3] Young, J. B. and Todd, B., *Int. J. Heat and Mass Trans.*, Vol.48, 5338-5353, 2005.
- [4] T. H. Zeiser et al., *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001), 1697-1704

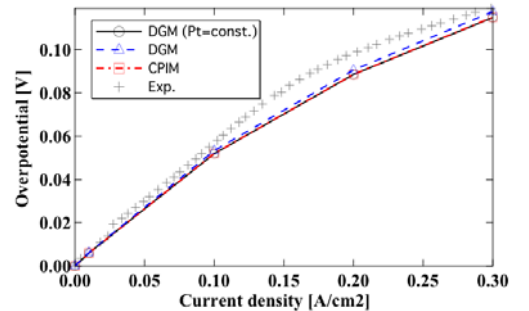


Fig. 2 Overpotential vs. Current density

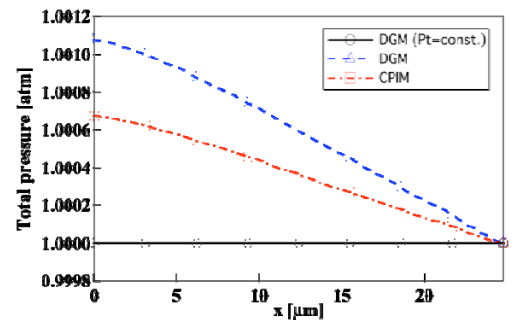


Fig. 3 Cross-sectional average pressure