

Three-dimensional simulation of SOFC anode polarization
based on electrochemical local equilibrium

○学 菅野 大輔 (東京大)
学 手島 久典 (東京大)
正 笠木 伸英 (東京大)

学 松崎 勝久 (東京大)
正 鹿園 直毅 (東京大)

Daisuke KANNO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo
Katsuhisa MATSUZAKI, The University of Tokyo
Hisanori TESHIMA, The University of Tokyo
Naoki SHIKAZONO, The University of Tokyo
Nobuhide KASAGI, The University of Tokyo

The scheme of calculating SOFC anode polarization based on electrochemical local equilibrium is proposed. The simulation uses three-dimensional structure, which is reconstructed from cross sectional images of Ni/YSZ cermet anode. The cross-sectional images are obtained by a dual-beam focused ion beam-scanning electron microscope (FIB-SEM). Gaseous, ionic and electronic transport equations, and the electrochemical reaction at three-phase boundary (TPB) are solved using the Lattice Boltzmann Method (LBM). In the LBM, the gas mole fraction, electron and ionic electrochemical potential distributions are considered. Gas transport is modeled using the Dusty Gas Model (DGM). The numerical simulation is performed under $0.7\text{A}/\text{cm}^2$. This numerical method is considered to be a promising tool for predicting SOFC electrode polarization.

Key Words: SOFC, Anodes, Polarization, Local equilibrium, Electrochemical potential

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は高温(700~1000°C)で作動し、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可能という特徴を有することから、次世代の重要なエネルギー変換機器として期待されている。このような中、実用化に向けた研究が精力的に行われており、8000時間以上の耐久性能を満たすSOFCも報告されている⁽¹⁾。しかしながら、依然として、その信頼性向上や低コスト化に向けて更なる努力が必要である。

SOFCは、酸素イオン導電性を有する固体電解質と多孔質体の燃料極と空気極から構成される。SOFCの発電では気体、電子、イオン、三種の化学種が関与し、電気化学反応はこれらが接する三相界面(Three Phase Boundary: TPB)において生じる。このため、SOFCの性能は多孔質内の物質輸送特性とTPB長さに強く依存することが知られている。この物質輸送やTPBでの反応は微細な電極中で生じることから、電極微細構造が信頼性や発電効率に与える影響は大きい。このため、電極微細構造に着目した研究が行われている。Costamagnaら⁽²⁾は電極を1次元でモデル化し、電極粒子径や厚みから最適な電極構造を提案している。また、Wilsonら⁽³⁾は実際の電極構造をFIB-SEMを用いて再構築し、そのTPB密度等を定量化した。このように、電極微細構造が電極性能に与える影響を定量的に把握する研究が進められているが、電極微細構造から性能を計算する詳細な数値計算手法は確立されていない。

そこで本研究では、FIB-SEMによって再構築した実際の電極の3次元構造を用いて、気相、電子、イオンの電気化学的局所平衡を仮定した3次元数値計算手法を開発する。

主な記号

C	体積モル濃度 [mol/m^3]
y	モル分率
N	モル流束 [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]
D	拡散係数 [m^2/s]
F	ファラデー定数 (9.6485×10^4 [C/mol])
R	気体定数 (8.314 [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$])
T	温度 [K]
σ	導電率 [S/m]
i	電流密度 [A/m^2]
i_0	三相界面あたり交換電流 [A/m^2]
i_{react}	体積あたり反応電流 [A/m^3]
L_{TPB}	体積あたり三相界面密度 [m^2]
p	圧力 [Pa]
w_i	単位時間反応生成量
μ	化学ポテンシャル [J/mol]
$\tilde{\mu}$	電気化学ポテンシャル [J/mol]
添字	
e^-	電子
O^{2-}	イオン
O	酸素
H_2	水素
H_2O	水蒸気

2. 電極構造取得方法

2.1 3次元構造取得方法

SOFCセルは、電解質(YSZ)支持のボタン型セルを使用した⁽⁴⁾。燃料極はNi/YSZの割合が体積比1:1のコンポジット

トをスクリーンプリント法によって塗布したものをを用いた。FIB-SEM(Carl Zeiss, NVision40)を用いて、1 pixel = 26 nm の断面画像を 62nm ピッチで 100 枚取得した。輝度値から空隙、Ni, YSZ 相を 3 値化し、数値計算を行うため 62nm 立方の Voxel にリサイズした 3 次元構造を再構築した。取得した断面画像を図 1 に、再構築した 3 次元構造を図 2 に示す。空隙率は 0.464 であった。

3. 電極性能計算手法

3.1 計算モデル

上記手法で取得した構造は、 z 方向の厚みが $6.2\mu\text{m}$ と小さいため、数値計算には再構築構造を 5 つ鏡像対称に繋げたものを使用した。また、燃料極の $z=0$ から $z=L$ の外側に電解質、集電材層を設け、それぞれ厚みを $1.302\mu\text{m}$, $0.62\mu\text{m}$ とした。図 3 に計算モデルを示す。

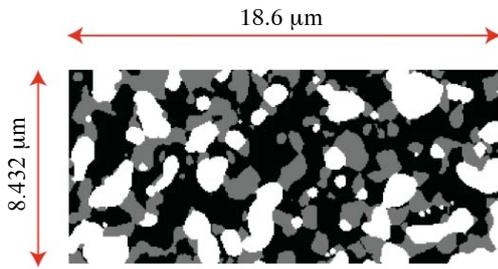


Fig.1 Cross-sectional images of sample anode.

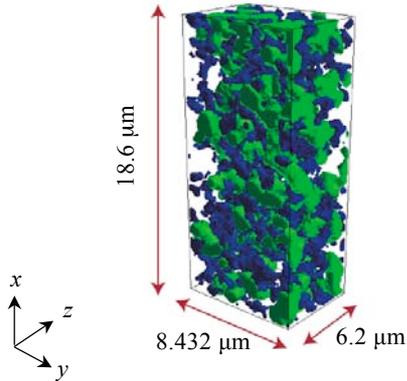


Fig.2 Reconstructed anode microstructure (Green: Ni, Blue: YSZ, Transparent: Pore).

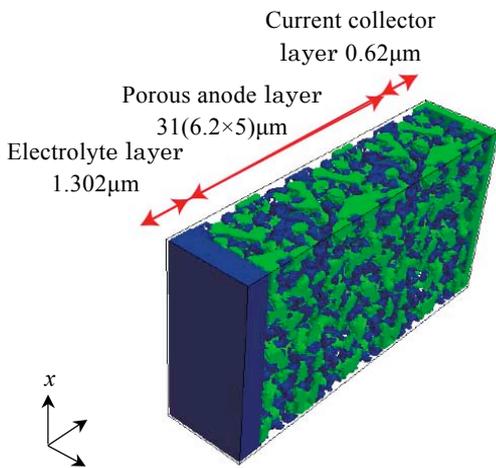


Fig.3 Schematic of computational domain.

3.2 支配方程式

対流を無視し、YSZ が完全なイオン導電体と近似すると空隙、Ni 相, YSZ 相の支配方程式は、それぞれ気体、電子、イオンの拡散方程式で表される。

$$\nabla(DVC_{H_2}) = \frac{i_{\text{react}}}{2F} \quad (1)$$

$$\nabla\left(\frac{\sigma_{e^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e^-}\right) = -i_{\text{react}} \quad (2)$$

$$\nabla\left(\frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}}\right) = i_{\text{react}} \quad (3)$$

ここで、 C_{H_2} は水素モル濃度、 $\tilde{\mu}_{e^-}$ 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。反応電流 i_{react} は Butler-Volmer 方程式により以下のように与えられる⁽⁵⁾。

$$i_{\text{react}} = i_0 L_{\text{TPB}} \left\{ \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (4)$$

ここで、 i_0 は単位三相界面長さあたりの交換電流密度を表し、de Bore⁽⁶⁾の実験結果から以下の値を与えた。

$$i_0 = 31.4 \times p_{H_2}^{-0.03} p_{H_2O}^{0.4} \exp\left(-\frac{1.52 \times 10^5}{RT}\right) \quad (5)$$

また、気相は水素、水蒸気二相混合による拡散を考え、Dusty Gas Model⁽⁷⁾を使用した。Dusty Gas Model とは多孔質の壁を動かさない粒子(Dust)とし、粒子の輸送を表したもので、全圧一定を仮定すると以下のように表される。

$$\frac{N_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{i,j}} = -\frac{1}{RT} \nabla p_i \quad (6)$$

ここで、 y_i はモル分率、 N_i は流束である。このとき、上式から Graham's law が導かれる。

$$\sum_{i=1}^n N_i \sqrt{M_i} = 0 \quad (7)$$

以上より、式(1)の気相の支配方程式は

$$\nabla \left(\left[\frac{1 - \alpha y_{H_2}}{D_{H_2, H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2, k}} \right]^{-1} \nabla C_{H_2} \right) = \frac{i_{\text{react}}}{2F} \quad (8)$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

となる。ここで、 D_{H_2, H_2O} と $D_{H_2, k}$ は相互拡散係数および Knudsen 拡散係数であり、それぞれ以下のように与えられる⁽⁸⁾。

$$D_{H_2, H_2O} = 0.018833 \sqrt{\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}} \frac{T^{3/2}}{P \Omega_D \zeta_{H_2, H_2O}^2} \quad (10)$$

$$D_{H_2, k} = \frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_{H_2}} \right)^{1/2} r \quad (11)$$

ここで、衝突積分 Ω_D ⁽⁹⁾ は

$$\Omega_D = 1.1336 \left(\frac{Tk}{\varepsilon} \right)^{-0.1814} \quad (12)$$

と表される。分子間力定数 ζ と ε は、相互拡散係数を算出する際にそれぞれ相加平均、相乗平均によって算出した。

Table 1 Conditions of numerical simulation.

Properties	Value
Operating temperature T [K]	1273
Pressure p [Pa]	1.013×10^5
Fuel composition ($H_2:H_2O$) [mol/%]	98.8:1.2
Electronic Conductivity σ_e [Sm^{-1}] ⁽¹⁰⁾	$3.27 \times 10^6 - 1065.3T$
Ionic Conductivity σ_{ion} [Sm^{-1}] ⁽¹¹⁾	$3.34 \times 10^4 \exp(-10300/T)$
Gibbs free energy ΔG° [J/mol]	-177.99×10^3

Table 2 Properties of the gases.

Substance	M [g/mol]	ζ [Å]	ε/k [K]
H_2	2.016	2.93	37
H_2O	18.015	2.65	356

また、 r は平均空隙径であり、 $r = 0.75 \mu m$ とした。表 1 に計算条件を、表 2 に水素、水蒸気の物性定数を示す。

3.3 過電圧計算手法

図 4 に局所平衡を仮定した三相界面における局所過電圧の概念図を示す。後述する LBM 計算から、Ni 相での電子の電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_{e^-}$ 、YSZ 相での酸化イオンの電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_{O^{2-}}$ 、気相での酸素の化学ポテンシャル μ_O が得られる。局所平衡を仮定すると、酸化物内では式(13)が成り立つ⁽¹²⁾。

$$\tilde{\mu}_{O^{2-}} = 2\tilde{\mu}_{e^-} + \mu_O \quad (13)$$

過電圧は参照極(Reference Electrode: RE)と作動極(Working Electrode: WE)との電位差として計測され、次式のようになる。

$$\eta = E_{WE/S} - E_{RE/S} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,RE/S} - \tilde{\mu}_{e^-,WE/S}) \quad (14)$$

ここで、 $\tilde{\mu}_{e^-,RE/S}$ は参照極表面の電気化学ポテンシャル、 $\tilde{\mu}_{e^-,WE/S}$ は作動極表面での電気化学ポテンシャルを表す。参照極表面および作動極表面と電解質表面の電気化学ポテンシャル差はオーム損なので、式(14)は以下のように変形できる。

$$\eta = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,lyte/RE} - \tilde{\mu}_{e^-,lyte/WE}) + \eta_{ohm,RE} + \eta_{ohm,WE} \quad (15)$$

$$\eta_{ohm,RE} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,RE/S} - \tilde{\mu}_{e^-,lyte/RE}) \quad (16)$$

$$\eta_{ohm,WE} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,lyte/WE} - \tilde{\mu}_{e^-,WE/S}) \quad (17)$$

ここで、 $\tilde{\mu}_{e^-,lyte/RE}$ は参照極と電解質界面、 $\tilde{\mu}_{e^-,lyte/WE}$ は作動極と電解質界面の電気化学ポテンシャルを表す。局所平衡を仮定すると、式(15)は以下のように表される。

$$\eta = -\frac{1}{2F} (\mu_{O,lyte/RE} - \mu_{O,lyte/WE}) + \eta_{ohm,lyte} + \eta_{ohm,RE} + \eta_{ohm,WE} \quad (18)$$

$$\eta_{ohm,lyte} = \frac{1}{2F} (\tilde{\mu}_{O^{2-},lyte/RE} - \tilde{\mu}_{O^{2-},lyte/WE}) \quad (19)$$

ここで、式(18)の右辺第一項が活性化過電圧であり、三相界面での電子、酸化イオンの電気化学ポテンシャルおよ

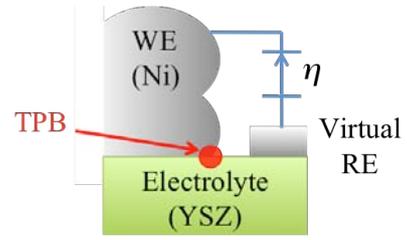


Fig. 4 Local overpotential at TPB.

びガス分圧を用いて表すと次式となる。

$$\eta_{act} = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-,lyte/WE} - \tilde{\mu}_{O^{2-},lyte/WE} + \Delta G^\circ + RT \log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) \right) \quad (20)$$

また、燃料極全体の過電圧は集電面端面と電解質端面の間の電子の電気化学ポテンシャル差から電解質のオーム損を引いたものとして表され、集電面端面をバルクとすると、次のように表される。

$$\eta_{anode} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,bulk} - \tilde{\mu}_{e^-,lyte}) + \frac{1}{2F} (\tilde{\mu}_{O^{2-},lyte} - \tilde{\mu}_{O^{2-},bulk}) = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-,bulk} - \tilde{\mu}_{O^{2-},lyte} + \Delta G^\circ + RT \log \left(\frac{p_{H_2O,bulk}}{p_{H_2,bulk}} \right) \right) \quad (21)$$

ここで、 $\tilde{\mu}_{e^-,bulk}$ は集電層での電子の電気化学ポテンシャル、 $\tilde{\mu}_{O^{2-},lyte}$ は電極-電解質界面での酸化イオンの電気化学ポテンシャルを示す。

3.4 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⁽¹³⁾。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。拡散現象を扱う際には 3 次元 6 速度モデル(D3Q6)で十分な計算精度が得られることが知られており⁽¹⁴⁾、本研究でも D3Q6 モデルを用いた。衝突項に LBGK 近似⁽¹⁵⁾を用いると支配方程式は以下のようになる。

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{x}, t) - \frac{1}{t^*} [f_i(\vec{x}, t) - f_i^{eq}(\vec{x}, t)] + w_i \Delta t \quad (22)$$

ここで、 f_i^{eq} は Maxwell の平衡分布を表す。

$$f_i^{eq}(\vec{x}, t) = \frac{1}{6} \sum_{i=1,6} f_i(\vec{x}, t) \quad (23)$$

また、緩和時間 t^* は拡散係数、格子幅、時間刻みで表される。

$$t^* = 0.5 + \frac{3D\Delta t}{\Delta x^2} \quad (24)$$

このとき、緩和時間を 0.99 となるよう、時間刻みを設定した。一方、気相では拡散係数が空間で変化するので、緩和時間を変化させることで計算した。また、式(22)右辺第二項は生成項を表し、反応電流を各方向 (6 方向) に分配することで与えられる⁽¹³⁾。境界条件は、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を仮定した。気相は、集電面境界面でモル分率一定と仮定した。また、計算モデルの x - z 面、 y - z 面には断熱面を仮定した。

Table 3 Total and connected TPB lengths.

Properties	Value
TPB length [m] (Total)	1.26×10^{-2}
TPB length [m] (Connected)	7.61×10^{-3}
TPB density [m/m^3] (Total)	2.59×10^{12}
TPB density [m/m^3] (Connected)	1.56×10^{12}

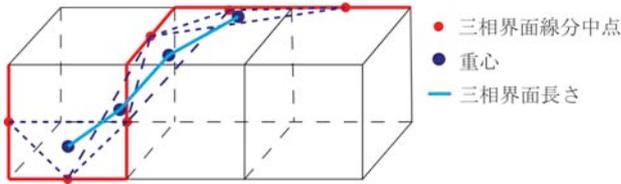


Fig. 5 TPB length by centroid method.

3.5 三相界面判別手法

隣接する4格子において、空隙、Ni、YSZの各相が全て存在し、かつ同じ相が対面していない4格子に囲まれた線分を三相界面線分と定義した。三相界面長さ(L_{TPB})は、三相界面線分の隣接する中点3点で定義される三角形(直線に並ぶ場合は直線)の重心間距離として定義した。重心間距離によって定義された三相界面長さを図5に示す。表3に、得られた三相界面長さ、および三相界面密度を示す。ここで、接続された三相界面とは、空隙とNi相が集電層と接続しており、YSZが電解質層に接続している三相界面を意味する。約60%の三相界面が有効に接続されている。

4. 結果

電流密度を $0.7 [\text{A}/\text{cm}^2]$ とし、電気化学反応の計算を行った。図6に酸化物イオンの $y = 4.22 \mu\text{m}$ 断面のYSZ相内の電気化学ポテンシャル分布を示す。また、図7に $z = 6.21 \mu\text{m}$ 断面での分布を示す。図6より、電解質端面から集電面に向けて、酸化物イオンの電気化学ポテンシャルが低下することが分かる。図7に示すように、電解質-電極界面から同じ距離であっても、イオン導電パスによって酸化物イオンポテンシャルの値に差が見られ、断面内のポテンシャルは一樣ではない。また、それぞれのYSZ粒子内においても、三相界面での反応により、酸化物イオンポテンシャルの値に差が見られ、その分布は一樣ではない。

5. 結言

FIB-SEMによって撮像した実際の電極3次元構造を用いて、LBMによる局所平衡を仮定した電気化学反応計算を行った。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 全三相界面密度は $2.59 \times 10^{12} [\text{m}/\text{m}^3]$ 、有効に接続されている三相界面密度は $1.56 \times 10^{12} [\text{m}/\text{m}^3]$ であった。約60%の三相界面が有効に接続されている。
- 2) 電解質-電極界面から同じ距離であっても、イオン導電パスによって酸化物イオンポテンシャルの値に差が見られ、断面内のポテンシャルは一樣ではない。
- 3) 同一のYSZ粒子内においても、三相界面で生じる反応のため、酸化物イオンポテンシャルは一樣ではない。

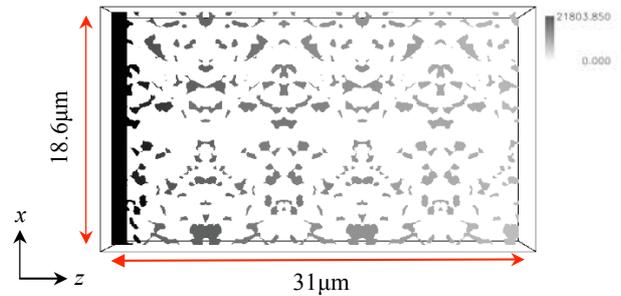


Fig. 6 Electrochemical potential distribution of oxygen ion $\Delta\mu_{\text{O}^{2-}}$ in YSZ phase ($y = 4.22 \mu\text{m}$).

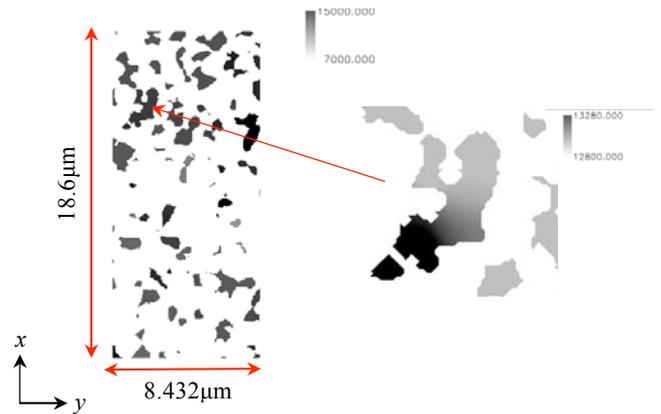


Fig. 7 Electrochemical potential distribution of oxygen ion $\Delta\mu_{\text{O}^{2-}}$ in YSZ phase ($z = 6.21 \mu\text{m}$).

6. 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) (財) 新エネルギー財団, 平成20年度固体酸化物形燃料電池実証研究 成果報告会(2009)
- (2) P. Costamagna et al., *Electrochimica Acta*, Vol.43 Nos3-4 (1998), 375-394.
- (3) J. R. Wilson et al., *ECS Transactions*, 7 (1) (2007), 1879-1887.
- (4) 江口, 松井, 私信(2009).
- (5) T. Kawada et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 10, October (1990), 3042-3047.
- (6) B.De Boer, SOFC Anode, Ph. D. thesis, Univ. of Twente, The Netherland (1998)
- (7) R.Krishna and J.A. Wesselingh, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No.6 (1997), 861-911.
- (8) 蒔田, 培風館, 粘度と熱伝導率
- (9) 化学工学協会, 1964, 物性定数2集
- (10) U. Anselmi-Tamburini et al., *Solid State Ionics*, 110 (1998), 35-43.
- (11) J. R. Ferguson et al., *J. Power Sources*, 58 (1996), 109-122.
- (12) J. Mizusaki et al., *Solid State Ionics*, 22 (1987), 313-322.
- (13) Y. Suzue, N. Shikazono and N. Kasagi, *J. Power Sources*, 184 (2008), 52-59.
- (14) D. A. Wolf-Gladrow, Springer, Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models
- (15) 蔦原, コロナ社, 格子気体法・格子ボルツマン法