

LSCF 空気極の三次元数値解析による過電圧予測

Overpotential prediction of LSCF cathode by 3D numerical analysis

○正 松崎 勝久 (東大)
正 笠木 伸英 (東大)

正 鹿園 直毅 (東大)

Katsuhisa MATSUZAKI, Naoki SHIKAZONO and Nobuhide KASAGI,
The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

The overpotential in a three-dimensional $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode structure obtained by a dual-beam focused ion beam-scanning electron microscope is predicted by the lattice Boltzmann method. Gaseous, ionic and electronic transport equations with electrochemical reaction at LSCF/pore boundary are solved with an assumption of local equilibrium in the solid oxide. The gas transport is modeled by a so-called dusty gas model. The numerical simulation is performed under the current density conditions of 0.01, 0.05, 0.1 and 0.2 A/cm². The cathode overpotentials predicted by this method agreed well with the experimental results. Three-dimensional chemical potential distributions inside a cathode microstructure are presented. The proposed method can be used for predicting polarization in mixed ionic electronic conductor electrode.

Key Words: SOFC, 3D Numerical Analysis, Mixed Ionic Electronic Conductor, Cathode Polarization

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、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が、その信頼性向上や低コスト化のための作動温度の低温化が大きな技術課題の一つとなっている。その中で、混合導電性 (Mixed Ionic/Electronic Conductor: MIEC) 材料である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 系材料は、中低温作動 SOFC の空気極材料として注目されている。MIEC 材料の電極反応は、多孔質体中の電子、イオン、ガス種の輸送と、MIEC/気相界面における電気化学反応が連成した非常に複雑な現象となる。そのため、分極特性は電極微細構造に大きく依存する。Gostovic et al.⁽¹⁾により、収束イオンビーム装置付走査型電子顕微鏡 (Dual Beam Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope: FIB-SEM) を用いて、LSCF 多孔質空気極の実構造が取得されているが、電極微細構造から過電圧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、実際の複雑な多孔質電極構造に適応可能な過電圧予測手法を開発することを目的に、格子ボルツマン法を用いた混合導電性空気極の過電圧の三次元数値予測手法の検討を行う。

2. 空気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 : 40 wt%) 燃料極、GDC10 空気極中間層、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (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) を用いた。FIB-SEM (Carl Zeiss, Nvision40) を用いて LSCF 空気極の三次元構造を取得した。本研究では、2048 × 1536 ピクセルの断面画像 (1 ピクセルあたり 13.96 nm) を 59.18 nm ピッチで 228 枚取得し、輝度値により空隙と LSCF 相を二値化した。最終的に、数値解析を行うため 59.18 nm 立方のボクセルにリサイズし、401 × 179 × 228 ボクセルの三次元構造を再構築した。

本研究で用いる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、FIB-SEM により得られた三次元再構築構造のうち $y = 0 \sim 5.267 \mu\text{m}$ および $z = 0 \sim 6.747 \mu\text{m}$ の領域のみを用い、 $x = 0 \mu\text{m}$ 側に厚さ $1.243 \mu\text{m}$ の電解質層、 $x =$

$23.731 \mu\text{m}$ 側に厚さ $0.592 \mu\text{m}$ の集電層を設けた。図 1 に計算領域 ($432 \times 90 \times 115$ ボクセル) を示す。

3. 電極過電圧予測の数値解析手法

3.1 支配方程式 気相は酸素、窒素二種混合による拡散を考え、Dusty Gas Model (DGM)⁽²⁾を使用した。DGM は全圧一定を仮定すると以下のように表される。

$$\frac{\mathbf{N}_i}{D_{i,k}} + \sum_{j \neq i} \frac{y_j \mathbf{N}_i - y_i \mathbf{N}_j}{D_{i,j}} = -\nabla C_i \quad (1)$$

ここで、 y_i はモル分率、 \mathbf{N}_i はモル流束、 C_i はモル濃度を表す。添字 i, j はそれぞれガス種を表し、酸素および窒素を示す。また、全圧一定の場合 Graham's Law が成り立つ。

$$\sum_i \mathbf{N}_i \sqrt{M_i} = 0 \quad (2)$$

以上より、酸素の拡散方程式は

$$\nabla \left(\left[\frac{1 - \alpha y_{\text{O}_2}}{D_{\text{O}_2, \text{N}_2}} + \frac{1}{D_{\text{O}_2, k}} \right]^{-1} \nabla C_{\text{O}_2} \right) = -\frac{1}{4F} i_{\text{react}} \quad (3)$$

$$\alpha = 1 - \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{N}_2}}} \quad (4)$$

式(3)において、 $D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$ および $D_{\text{O}_2, k}$ はそれぞれ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⁽³⁾。

$$D_{\text{O}_2, \text{N}_2} = 0.018833 \sqrt{\frac{1}{M_{\text{O}_2}} + \frac{1}{M_{\text{N}_2}}} \frac{T^{2/3}}{P \Omega_D \zeta_{\text{O}_2, \text{N}_2}^2} \quad (5)$$

$$D_{\text{O}_2, k} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{O}_2}}} r \quad (6)$$

ここで、衝突積分 Ω_D は⁽⁴⁾

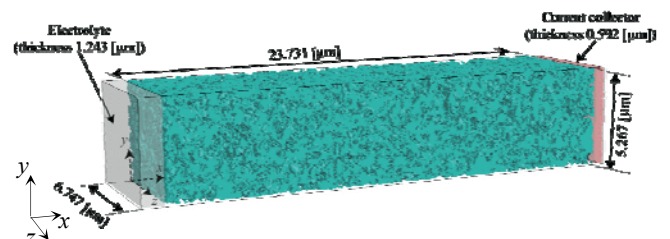


Fig. 1 Computational domain

$$\Omega_D = 1.1336 \left(\frac{Tk}{\varepsilon} \right)^{-0.1814} \quad (7)$$

と表される. 式(5), (7)における分子間力定数 ζ , ε は, 相互拡散係数の算出の際にはそれぞれ相加平均, 相乗平均で与えた. 気相における定数を表 1 に示す. また, 式(7)における r は平均空隙径であり, 本研究では Maximum Sphere Inscription method (MSI) (5)を前節で得られた三次元構造に適用した. MSI では, 気相である各ボクセルを中心に球を膨らませ固相が球内に含まれた際の半径を局所空隙径として逐次計算していく. また, これにより得られた球内の気相ボクセルのうち球の半径より小さな局所空隙径を持つボクセルについては, 局所空隙径を球の径に置き換える. この手法で得られた局所空隙径を領域内の空隙ボクセルで平均を取ることで局所空隙径を計算し, $r = 89 \text{ nm}$ とした.

LSCF が混合導電体, 集電面が完全な電子導電体, 電解質が完全な酸化イオン導電体と近似すると, 電子導電相 (LSCF, 集電面), 酸化イオン導電相 (LSCF, 電解質) の支配方程式は, それぞれ電子, 酸化イオンの拡散方程式で表される.

$$\nabla \left(\frac{\sigma_e}{F} \nabla \tilde{\mu}_e \right) = -i_{\text{react}} \quad (8)$$

$$\nabla \left(\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \right) = i_{\text{react}} \quad (9)$$

ここで, $\tilde{\mu}_e$ と $\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$ はそれぞれ電子と酸化イオンの電気化学ポテンシャル, σ_e と $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ はそれぞれ電子伝導度, 酸化イオン伝導度を表す. LSCF6428 における電子, 酸化イオン伝導度については様々な実験データがあるが, 本研究では温度および酸素分圧依存性を考慮した Bouwmeester, et al. (6)による実験値からフィッティングにより与えた. ただし, 各伝導度は局所の酸素ポテンシャルに依存するため, 局所平衡(7)を仮定し, 求めた.

$$\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = 2\tilde{\mu}_e + \mu_{\text{O}} \quad (10)$$

$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (11)$$

式(3), (8)および(9)において右辺に現れる反応電流 i_{react} は, 各ボクセルにおいて 6 面のうち気相/混合導電相界面それぞれで単位時間あたりに反応する電荷量 $i_{\text{react},2\text{PB}}$ の総和で表される. $i_{\text{react},2\text{PB}}$ は反応速度式より以下の Butler-Volmer 型方程式(8)で与えた.

$$i_{\text{react},2\text{PB}} = i_0 A_{2\text{PB}} \left\{ \exp \left(\frac{\theta_a F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) - \exp \left(-\frac{\theta_c F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) \right\} \quad (12)$$

ここで, 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, MIEC/気相界面面積を表す. また η_{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 は式(13)(9)で与え, $\theta_a = 1.2$, $\theta_c = 1.0$ (10)とした.

$$i_0 = 1.47 \times 10^5 \cdot p_{\text{O}_2}^{0.2} \cdot \exp \left(-\frac{10327}{T} \right) \quad (13)$$

局所における活性化過電圧 η_{act} はアノード分極方向を正とし, 電極内における局所 $\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$ と気相における局所 μ_{O} から局所平衡 (式(10)) を仮定して計算される電子の平衡電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_e^{\text{eq}}$ からのずれより式(14)で定義した.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{act}} &= -\frac{1}{F} \Delta \tilde{\mu}_e = -\frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-, \text{MIEC}} - \tilde{\mu}_e^{\text{eq}}) \\ &= -\frac{1}{2F} (2\tilde{\mu}_{e^-, \text{MIEC}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{MIEC}} + \mu_{\text{O}, \text{gas}}) \\ &= -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-, \text{MIEC}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{MIEC}} + \frac{1}{2} RT \log p_{\text{O}_2, \text{gas}} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

また, 本研究において予測する空気極全体の過電圧は, 図 2 より端子電圧がネルンスト起電力から過電圧分降下した値であること, 電極以外での過電圧は集電層, 電解質, 参照極におけるオーム過電圧に起因することから式(15), (16)により与えた.

$$E_{\text{CC/S}} - E_{\text{RE/S}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{cathode}} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \eta_{\text{cathode}} &= E_{\text{Nernst}} - (E_{\text{CC/S}} - E_{\text{RE/S}}) - \eta_{\text{ohm,CC}} \\ &\quad - \eta_{\text{ohm,lyte}} - \eta_{\text{ohm,RE}} \\ &= \frac{RT}{4F} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{CC}}}{p_{\text{O}_2, \text{RE}}} \right) - \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-, \text{RE/S}} - \tilde{\mu}_{e^-, \text{CC/S}}) \\ &\quad - \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-, \text{CC/S}} - \tilde{\mu}_{e^-, \text{cathode/CC}}) \\ &\quad - \frac{1}{2F} (\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{cathode/lyte}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{lyte/RE}}) \\ &\quad - \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-, \text{lyte/RE}} - \tilde{\mu}_{e^-, \text{RE/S}}) \\ &= \frac{RT}{4F} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{CC}}}{p_{\text{O}_2, \text{RE}}} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2F} (\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{cathode/lyte}} - 2\tilde{\mu}_{e^-, \text{cathode/CC}} - \mu_{\text{O}, \text{lyte/RE}}) \\ &= -\frac{1}{2F} \left(\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{cathode/lyte}} - 2\tilde{\mu}_{e^-, \text{cathode/CC}} - \frac{1}{2} RT \log p_{\text{O}_2, \text{CC}} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

3.2 数値解析手法 第 3.1 節で与えられた支配方程式を解く手法として, 本研究では格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method: LBM) (11)を用いた. これは LBM が境界条件の設定が容易で, 複雑な多孔質内の流れを解くことに適しているためである. また, 並列化計算に適しており, 並列化によって計算時間を短縮できるという利点がある. LBM とは格子点上で速度ベクトルを持った仮想粒子の速度分布関数 $f_i(\mathbf{x}, t)$ を定義し, 粒子の移動, 衝突および生成について格子ボルツマン方程式を解くものである. 衝突項に LBGK 近似を用いることで, 格子ボルツマン方程式は式(17)のようになる(12).

$$\begin{aligned} f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) &= \\ f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{t^*} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + w_i \Delta t \end{aligned} \quad (17)$$

ここで, \mathbf{c} , \mathbf{x} , t , t^* , w は, それぞれ格子速度, 空間座標, 時間, 緩和時間, 単位時間あたりの生成量を表し, 添字 i は格子速度のベクトル成分を示す. Navier-Stokes 方程式を解く場合は三次元 19 速度モデルが主に用いられているが, 拡散現象を扱う際には三次元 6 速度モデル (D3Q6) で十分

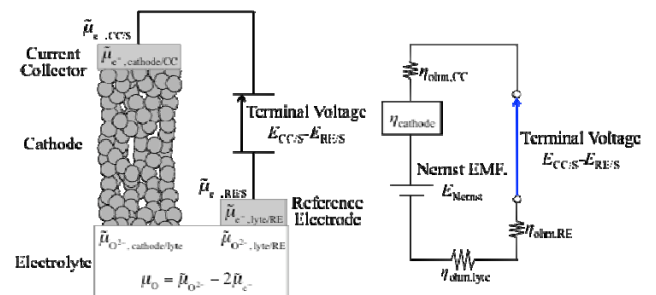


Fig. 2 Schematic of total cathode overpotential.

Table 1 Coefficient for gas diffusion.

Substance	M [kg/mol]	ζ [Å]	ε/k [K]
O ₂	31.9988×10^{-3}	3.54	88
N ₂	28.0314×10^{-3}	3.68	91.5

な計算精度が得られることが知られており⁽¹³⁾, 本研究でも D3Q6 モデルを用いた. 緩和時間 t^* は拡散係数 D , 格子幅 Δx , 時間刻み Δt の関数で表される. 本研究では, 気相の拡散係数, 電子伝導度, イオン伝導度全てが空間的に分布するため, 緩和時間を変化させることで計算した. このとき時間刻みは一定とし, 酸素モル分率が 1 の際の拡散係数の値と緩和係数 0.99 が対応するよう設定した. また単位時間あたり生成量 w は反応電流 i_{reac} を 6 方向に分配することにより与えた.

$$t^*(\mathbf{x}, t) = 0.5 + \frac{D(\mathbf{x}, t)\Delta t}{3\Delta x^2} \quad (18)$$

平衡速度分布関数 f_i^{eq} は, 対流項を無視し流速 $\mathbf{u} = 0$ とした場合, 式(19)により与えられる.

$$f_i^{eq} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 f_i(\mathbf{x}, t) \quad (19)$$

LBM により得られる速度分布関数 f_i 自体は無次元の値であるが, マクロな物理量である密度またはポテンシャル $\rho(\mathbf{x}, t)$, モル流束または電流密度 $\mathbf{N}(\mathbf{x}, t)$ と以下の関係が成立する.

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^6 f_i(\mathbf{x}, t) \quad (20)$$

$$\mathbf{N}(\mathbf{x}, t) = \frac{t^*(\mathbf{x}, t) - 0.5}{t^*(\mathbf{x}, t)} \sum_{i=1}^6 f_i(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{c}_i \quad (21)$$

また, 本研究では拡散係数が異なる 3 種の拡散方程式を同時に解く必要があるため, 式(8), (9)において両辺をガス組成および温度が集電面における条件の際の伝導度で除し, 酸素モル分率が 1 の際の気相における拡散係数で乗じることによって, 全ての拡散係数が同程度となるよう設定した.

3. 境界条件 3.3 境界条件 図 1 の計算領域のうち, 集電層と電極の境界面 ($x = 23.731 \mu\text{m}$) においてガス組成が一定となるよう Dirichlet 型境界条件を与えた. また集電層入口 ($x = 24.323 \mu\text{m}$) において電子電流密度が一定, 電解質層入口 ($x = -1.243 \mu\text{m}$) においてイオン電流密度が一定となるようそれぞれ Neumann 型境界条件を与えた. 一方, y 軸, z 軸方向の計算領域境界面, および各相の界面上においては勾配なし条件を課した. ただし勾配なし条件を課す手法として, 本研究では単純なアルゴリズムでかつ複雑な形状の解析に優れた Halfway Bounceback を適用することにより, 二次の空間離散化精度を得た⁽¹⁴⁾. 計算条件として表 2 の条件を与えた.

4. 数値解析結果

4.1 実験値との比較 図 3 に, 数値解析および実験により得られた電極過電圧特性を示す. 図 3 (a) は酸素 20% 一定としたもの, 図 3 (b) は温度 1023 K 一定としたものである. 実験値として, 複数回測定した中で最も平均値に近い結果, および平均値を中心に上下に標準偏差を示す. 数値解析と実験の温度依存性は定量的にも良く一致した. しかし, 973 K, 0.2 A/cm^2 の際には数値解析が発散した. これは低温, 高電流域において LSCF 電極内の酸素ポテンシャルが大幅に低下し, 酸化イオン導電率が非常に小さな値となったことが原因である. また, 酸素分圧依存性については実験, 解析とも温度に比べて依存性が小さいが, いずれにおいても酸素分圧が増加するにつれて過電圧が減少する傾向が見られた. 以上より, 本研究で提案した過電圧予測手法の妥

Table 2 Numerical conditions.

Properties	Value
Operating temperature T [K]	973, 1023, 1073
Total pressure P [Pa]	1.013×10^5
Gas composition ($\text{O}_2 : \text{N}_2$) [mol%]	100 : 0, 50 : 50, 20 : 80
Current density [A/m^2]	100, 500, 1000, 2000

当性が示された.

4.2 数値解析結果及び考察 図 4 に, 温度 1023 K, 酸素 20%, 電流密度 0.1 A/cm^2 における LSCF 内の酸素の化学ポテンシャルの空間分布を示す. 電解質と平行な断面内の酸素の化学ポテンシャル分布は, 全体の変化量に対してわずかであり, 電極内の一様性が高い. これは, 電極内における LSCF の体積分率が 69% と非常に高いことに起因する. また, 図 5 に同条件における LSCF 内の電流線の空間分布を示す. 電子電流が電解質付近まで, またイオン電流も集電面付近まで達していることから, 電極全体に反応箇所が分布していることがわかる.

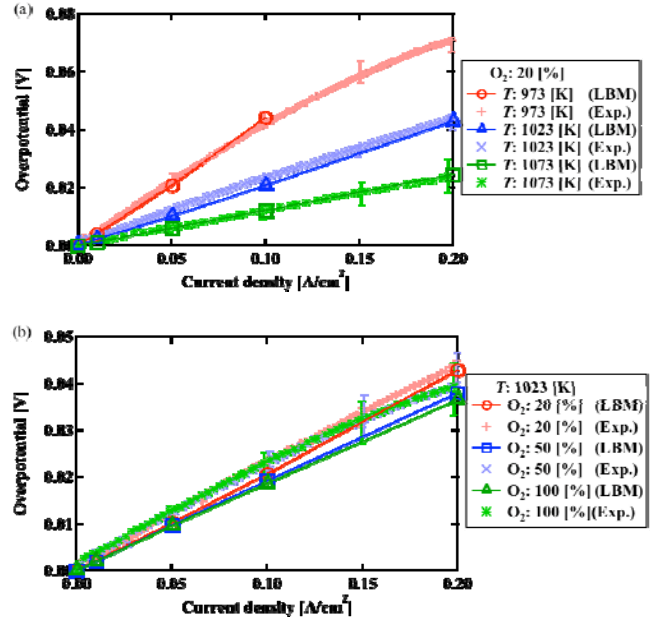


Fig. 3 Comparison of cathode overpotentials, (a) temperature dependence, (b) O_2 fraction dependence.

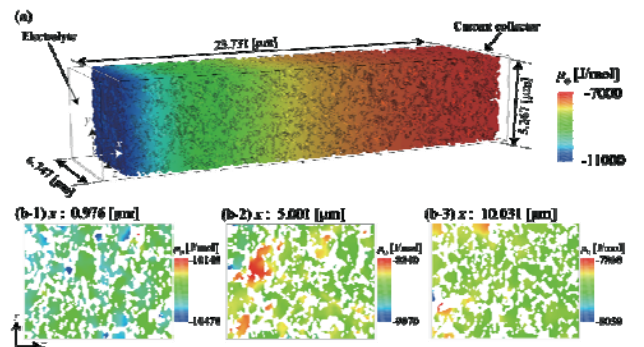


Fig. 4 Chemical potential distribution in LSCF cathode, (a) three-dimensional, (b) cross-sectional distributions

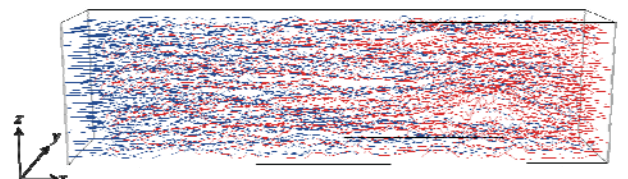


Fig. 5 Three-dimensional current distribution in LSCF cathode.

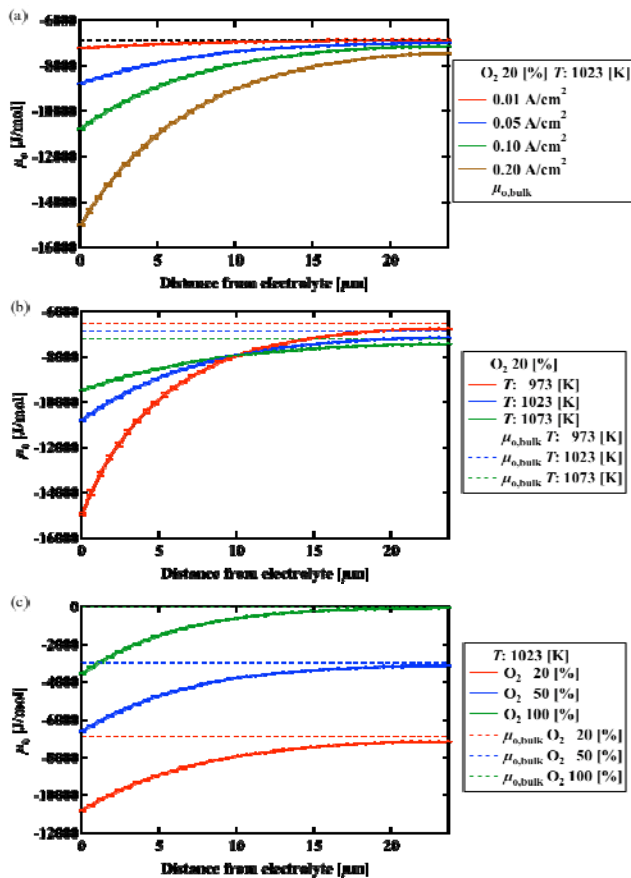


Fig. 6 Chemical potential distribution in LSCF cathode, (a) current density dependence, (b) temperature dependence, (c) O_2 fraction dependence.

図6に、電極厚み方向のLSCF内の酸素化学ポテンシャル分布を示す。電流密度を増加するにつれて、電解質付近だけでなく全体的に酸素の化学ポテンシャルが減少し、電極全体に反応が分布する。また、温度の低下に伴い、電解質付近でのポテンシャル降下量が大きくなる。これは、温度低下に伴ってLSCFの酸化物イオン伝導度が低下し、酸化物イオンの輸送が悪化して電解質付近の酸素の化学ポテンシャルが低下するためである。また、酸素分圧が増加するにつれて電解質近傍での変化が急峻になるが、集電面近傍での降下量は減少した。これは、酸素分圧増加に伴って電解質近傍での反応量が増加する一方で、集電面近傍での反応量が減少したためである。

図7に、電極厚み方向の電流密度分布を示す。電流密度を変化させた場合の影響は小さいが、図7(b), (c)に示されるように、温度が低下、あるいは酸素分圧が増加するにつれて、イオン電流と電子電流が交換する領域が薄くなる。LSCFのイオン伝導度が電子伝導度に比べ4~5オーダー低いため、伝導度の高い電子の形で電荷を電解質付近まで輸送し、電解質近傍で酸化物イオンに交換していると考えられる。

5. 結論

実際の混合導電性空気極(LSCF)の多孔質電極構造を用いた三次元過電圧予測を行い、以下の知見を得た。

- ・計算結果は、実験値の温度依存性を定量的にも良く予測し、本手法の妥当性が示された。
- ・酸素の化学ポテンシャル分布は、電解質と平行な断面内でほぼ同様であった。LSCF電極の体積分率と導電率が高いためと考えられる。

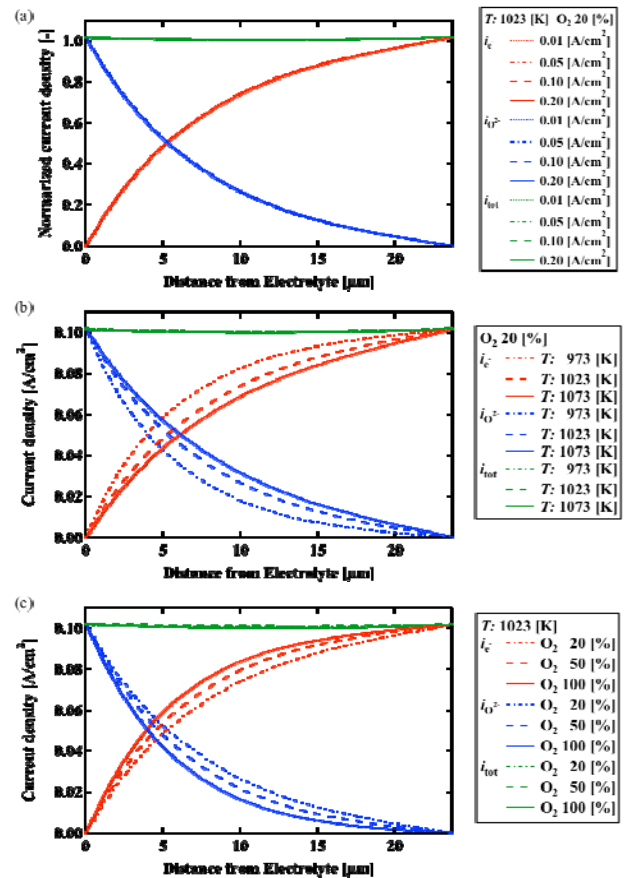


Fig. 7 Current density distribution in LSCF cathode, (a) current density dependence, (b) temperature dependence, (c) O_2 fraction dependence.

- ・電子電流が電解質近傍まで、酸化物イオン電流が集電面近傍まで到達しており、電極全体に反応が分布している。本手法を用いて様々な構造を対象とした計算を行うことで、最適な電極構造の指針を与えることが可能である。
- 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) D. Gostovic et al., *Electrochemical and solid-state letters*, 10 (2007), B214-B217.
- (2) R. Krishna et al., *Chem. Eng. Sci.*, 52 (1997), 861-911.
- (3) 蒔田, 培風館, 粘度と熱伝導率.
- (4) 化学工学協会, 丸善, 物性定数(第二集).
- (5) V. Novák et al., *Chem. Eng. Sci.*, (2009), IN PRESS.
- (6) H. J. M. Bouwmeester et al., *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004), 599-605.
- (7) J. Mizusaki et al., *Solid State Ionics*, 22 (1987), 313-322.
- (8) J. Fleig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005), 2027-2037.
- (9) A. Esquirol et al., *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004), A1847-A1855.
- (10) J. Fleig et al., *Proc. SOFC-IX*, (2005), 1636-1644.
- (11) Y. Suzue, N. Shikazono and N. Kasagi, *J. Power Sources*, 184 (2008), 52-59.
- (12) D. A. Wolf-Gladrow, Springer, Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models.
- (13) T. H. Zeiser et al, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001), 1697-1704.
- (14) M. A. Gallivan et al., *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, (1997), 249-263.