

# 混合導電性多孔質空気極の3次元数値解析

## Numerical Simulation of Electrode Performance for Mixed Conducting Porous Cathode

○学 松崎 勝久 (東京大)  
正 鹿園 直毅 (東京大)

学 菅野 大輔 (東京大)  
正 笠木 伸英 (東京大)

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

A numerical simulation of SOFC mixed conducting cathode polarization based on electrochemical local equilibrium is conducted. Gaseous, ionic and electronic transport equations, and the electrochemical reaction at mixed conductor surface are solved using the Lattice Boltzmann Method (LBM). In the LBM, the gas mole fraction, electronic and ionic electrochemical potential distributions are considered. Gas transport is modeled using the Dusty Gas Model (DGM). The numerical simulation is conducted under 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 A/cm<sup>2</sup>. This numerical method can be applied to porous cathode, and it will be a promising tool for predicting SOFC electrode polarization.

*Key Words:* SOFC, Cathodes, Polarization, MIEC, 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、実用化に向けた実証試験<sup>(1)</sup>が精力的に行われているが、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となっている。混合導電性(Mixed Ionic/Electronic Conductor: MIEC)材料の一つである La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCF)系材料は、中低温作動 SOFC の正極材料として期待されている。

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。電気化学反応は、気体、電子、イオンの三種の化学種が接する場において生じる。MIEC 電極では、電子導電性だけでなくイオン導電性もあるため、MIEC/気相界面における反応が主要なものとなる。このため、MIEC/気相界面における反応現象の理解が必要不可欠である。Fleig<sup>(2)</sup>は吸着種のイオン化に伴う電子移動の活性化過程を速度式に取り入れることを試みている。一方、多孔質構造では反応箇所が広く分布するため、電極微細構造が発電効率に与える影響は大きい。LSCF 多孔質空気極の実構造の取得は Gostovic<sup>(3)</sup>らにより収束イオンビーム装置付走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)を用いて行われているが、このような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、複雑な多孔質電極構造に対しても適応可能な過電圧特性の3次元数値解析予測手法を開発することを目的に、格子ボルツマン法(Lattice Boltzmann Method: LBM)を用いた混合導電性空気極の過電圧の予測手法の検討を行う。

### 2. 電極性能計算手法

#### 2.1 支配方程式

対流を無視し、LSCF が混合導電体、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)、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。

$$\nabla(D\nabla C_{O_2}) = -\frac{i_{\text{react}}}{4F} \quad (1)$$

$$\nabla\left(\frac{\sigma_e}{F}\nabla\tilde{\mu}_e\right) = -i_{\text{react}} \quad (2)$$

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

ここで、 $C_{O_2}$  は酸素モル濃度、 $\tilde{\mu}_e$  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  $i_{\text{react}}$  は以下の Butler-Volmer 型の方程式で与えられる。

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

ここで、 $F$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $A_{2PB}$  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、 $i_0$  および  $\beta_a$ 、 $\beta_c$  には H. Zhu et al<sup>(4)</sup>の値を用いた。

また、気相は酸素、窒素二相混合による拡散を考え、等モル・等圧拡散を仮定した Dusty Gas Model<sup>(5)</sup>を使用し、反応に寄与する気体(O<sub>2</sub>)のみの拡散を扱った。Dusty Gas Model とは多孔質の壁を動かない粒子(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、式(1)の気相の支配方程式は

$$\nabla\left(\left[\frac{1-\alpha y_{O_2}}{D_{O_2,N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}}\right]^{-1}\nabla C_{O_2}\right) = -\frac{i_{\text{react}}}{4F} \quad (5)$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{M_{O_2}}{M_{N_2}}\right)^{1/2} \quad (6)$$

と書き換えられる。ここで、 $D_{O_2, N_2}$ と $D_{O_2, k}$ は相互拡散係数および Knudsen 拡散係数である。

また、LSCFにおける電子導電率、イオン導電率は Table 1 のように与えた。電子伝導率は酸素分圧に依存するため、数値計算の際は局所平衡<sup>(6)</sup>を仮定し、LSCF 内での酸素分圧を求めた。

$$\tilde{\mu}_{O_2} = 2\tilde{\mu}_e + \mu_{O_2} \quad (7)$$

$$\mu_{O_2} = \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2} \quad (8)$$

ここで、 $\mu_{O_2}$ は酸素の化学ポテンシャルである。

## 2.2 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<sup>(7)</sup>。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)( $i=1-6$ )で十分な計算精度が得られることが知られており<sup>(8)</sup>、本研究でも D3Q6 モデルを用いた。衝突項に LBGK 近似<sup>(9)</sup>を用いると支配方程式は以下ようになる。

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{x}, t) - \frac{1}{t^*} [f_i(\vec{x}, t) - f_i^{eq}(\vec{x}, t)] + w_i \Delta t \quad (9)$$

ここで、 $f_i^{eq}$ は Maxwell の平衡分布を表す。

$$f_i^{eq}(\vec{x}, t) = \frac{1}{6} \sum_{i=1,6} f_i(\vec{x}, t) \quad (10)$$

また、緩和時間  $t^*$ は以下のように拡散係数、格子幅、時間刻みで表される。

$$t^* = 0.5 + \frac{D \Delta t}{3 \Delta x^2} \quad (11)$$

このとき、緩和時間を 0.99 となるように時間刻みを設定した。一方、気相の拡散係数および電子伝導率は空間内で一様ではないので、緩和時間を変化させることで計算した。また、式(9)右辺第三項は生成項を表し、反応電流を各方向(6方向)に分配することで与えられる<sup>(9)</sup>。

計算領域を Figure 1 に示す。境界条件は、電極領域  $z=0$  端に電解質層、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、 $x$  軸、 $y$  軸の計算領域境界面は勾配ゼロとした。

## 2.3 計算結果

本研究では LSCF 緻密電極を仮定し、温度 1073K、酸素分圧 0.2atm、電極厚さ 30 $\mu$ m、電流密度 0.01, 0.05, 0.1, 0.3A/cm<sup>2</sup> で数値解析を行った。Figure 2 に各電流密度における酸素ポテンシャル分布を示す。電極/気層界面における電荷移動が律速となり、酸素ポテンシャルのステップが生じる。また電極内ではオーム損により電解質に近づくにつれ酸素ポテンシャルが減少する様子が再現されている。

## 3. 結言

本研究では、格子ボルツマン法を用いて混合導電性緻密電極の三次元数値解析を行った。電極/気層界面で酸素ポテンシャルの不連続や混合導電性電極内のポテンシャル勾配の予測が可能となった。本3次元数値解析手法を用いることで、FIB-SEM 等で得られる実際の電極3次元構造における過電圧を予測することが可能となる。また、電極内における酸素の化学ポテンシャル分布を得ることができ、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。

Table 1 LSCF Conductivity.

Properties	Value
Electronic Conductivity $\sigma_e^-$ [Sm <sup>-1</sup> ] <sup>(10)</sup> (1073K)	$\log_{10} \sigma_e^- = -0.0294(\log_{10} p_{O_2})^2 + 0.0421(\log_{10} p_{O_2}) + 4.5717$
Ionic Conductivity $\sigma_{O_2^-}$ [Sm <sup>-1</sup> ] <sup>(11)</sup>	$1.037 \times 10^{10} \exp(-15086 / T) / T$

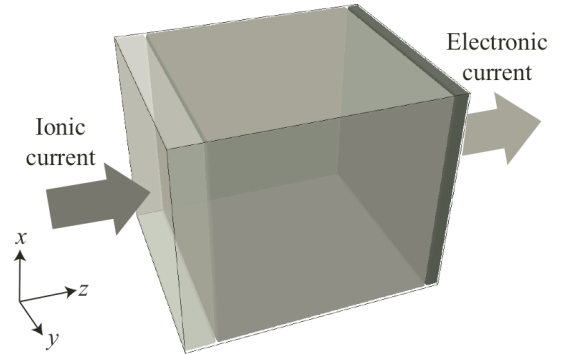


Fig. 1 Schematics of computational domain, gray: electrolyte, dark gray: porous cathode, black: current collector

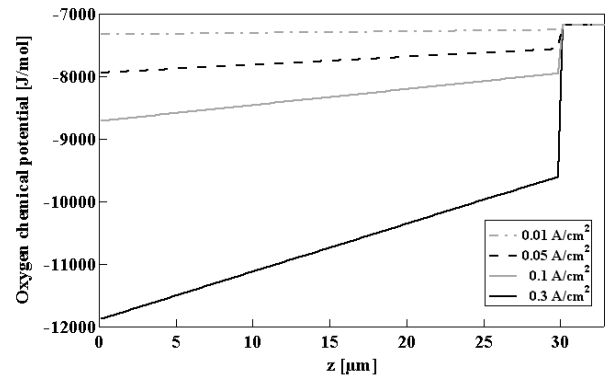


Fig. 2 Oxygen chemical potential distribution

## 4. 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) J. Fleig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005), 2027-2037.
- (3) D. Gostovic et al., *Electrochemical and solid-state letters*, 10 (2007), B214-B217.
- (4) H. Zhu and R. J. Kee, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006), A1765-A1772.
- (5) R. Krishna and J. A. Wesselingh, *Chemical Engineering Science*, 52 (1997), 861-911.
- (6) J. Mizusaki et al., *Solid State Ionics*, 22 (1987), 313-322.
- (7) Y. Suzue, N. Shikazono and N. Kasagi, *J. Power Sources*, 184 (2008), 52-59.
- (8) T. H. Zeiser et al, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001), 1697-1704.
- (9) D. A. Wolf-Gladrow, Springer, Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models.
- (10) J. A. Lane et al, *Solid State Ionics*, 121 (1999), 201-208.
- (11) J. W. Stevenson et al, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), 2722-2729.