Three-dimensional numerical simulation of reconstructed SOFC anode using FIB-SEM

〇学	菅野	大輔	(東京大)	学	松崎	勝久	(東京大)
IE.	鹿園	直毅	(東京大)	正	笠木	伸英	(東京大)

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

Different samples of Ni-YSZ anode were reconstructed by using a dual beam focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM). In these samples, tortuosity factors were calculated to evaluate area dependency. Tortuosity factors of pore and YSZ phases converged as cross sectional area increased, but that of Ni phase did not. This is because Ni particles were larger than the others. The overpotential calculations showed nearly the same results for different samples. Overpotential calculations were also conducted under different steam (3, 10, 20% H_2O), and temperature conditions (1023K, 1073K, 1123K). The results for different steam conditions showed that diffusion and exchange current density models must be modified. On the other hand, activation energy used in the model reproduced well the temperature dependence of the experimental data.

Key Words: SOFC, Anodes, Numerical Simulation, Polarization, FIB-SEM

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は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できる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. SOFCの分極特性は、気体、電子、イオンの電極多孔質内の物質輸送特性と、これらの化学種が接する三相界面(Three Phase Boundary: TPB)長さに強く依存するため、電極微細構造がSOFC の信頼性や発電効率に与える影響は大きい. このため、FIB-SEM を用いて電極微細構造の TPB 密度を定量化する研究⁽¹⁾が近年精力的に行われている. しかしながら、再構築構造から電極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 によって撮像した複数の燃料極再構築構造を用い、三次元数値シミュレーションを行い、数値計算手法の妥当性を検証する.

2. 燃料極再構築構造

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用いた. 燃料極は Ni/YSZ の割合が体積比 1:1, 0.47:0.53 のサーメッ トをスクリーンプリント法によって塗布したものを用い, 試料名をサンプル A, B とした. FIB-SEM(Carl Zeiss, NVision40)を用いて、電極断面画像を複数枚取得し、3 次元 構造を再構築した. 解像度はサンプル A が 62 nm/pixel, サ ンプル B が 124 nm/pixel である.表1に、取得領域および 体積分率を示す.ここで、サンプル B においては同一サン プル中で 3 つの領域の断面画像を取得し、それぞれをサン プル B1, B2, B3 とした.取得領域の体積はサンプル A<B1<B2<B3 となるよう撮像した.

2.2 屈曲度ファクタ

図1に、サンプルA, B1, B2, B3の屈曲度ファクタの拡散 方向断面積依存性を示す.ここで屈曲度ファクタとは、多 孔質内での拡散長の伸展とフラックスの増加の影響を表す

Table 1 Volume sizes and fractions of sample A and B

Sample	Size($x \times y \times z \ [\mu m]$)	Pore	YSZ	Ni
А	18.6×8.43×6.20	0.465	0.238	0.297
B1	22.3×8.56×12.7	0.487	0.270	0.243
B2	22.6×10.8×16.0	0.469	0.292	0.239
B3	45.8×14.5×26.2	0.498	0.284	0.218



Fig.1 Tortuosity factor dependency on cross-section area

指標である.空隙の屈曲度ファクタは断面積の大きさによ らず,ばらつきも小さいことから,画像取得領域への依存 性は小さい.YSZの屈曲度ファクタは断面積が小さい場合 にばらつきが大きいが,断面積が 200µm² 以上において, ばらつきは収束した.一方,Niの場合は断面積が大きくな るにつれて屈曲度ファクタが小さくなる傾向にはあるが, 収束するには至らなかった.これは,Niが空隙,YSZ 粒 子に比べ,粒子径が大きいためだと考えられる.

2.3 三相界面密度

サンプル A, B1, B2,B3 の三相界面密度は, それぞれ 2.56, 2.11, 1.92, 2.05 µm/µm³となった. サンプル B の三相界面密 度の値から同サンプル中での三相界面密度は撮像場所, 撮 像領域によらなかった. また, 有効三相界面は 60~70%程 度であった.

3. 電極性能計算手法

3.1 数值計算手法

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⁽²⁾.

$$\nabla(2FD\nabla C_{\mathbf{H}_{\mathcal{I}}}) = \nabla\left(-\frac{\sigma_{\mathbf{e}^{-}}}{F}\nabla\tilde{\mu}_{\mathbf{e}^{-}}\right) = \nabla\left(\frac{\sigma_{\mathbf{O}^{2-}}}{2F}\nabla\tilde{\mu}_{\mathbf{O}^{2-}}\right) = i_{\text{reac}} \quad (1)$$

ここで、 C_{H_2} は水素モル濃度、 $\tilde{\mu}_e$ 、 $\tilde{\mu}_o$ 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.式(1)の気相拡散係 数 D は Dusty Gas Model⁽³⁾に基づき表され、本計算では水 素と水蒸気の 2 成分系を考え、全圧は一定と仮定した.ま た、反応電流 i_{reac} は Butler-Volmer 型の式から交換電流密度 i_0 、単位体積当り三相界面長さ L_{TPB} 、活性化過電圧 η_{act} か ら以下のように表される⁽⁴⁾.

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

交換電流密度は水素,水蒸気分圧,温度依存性があり,次 式として表される.

$$i_0 = i^* \times p_{\rm H_2}{}^{\alpha} p_{\rm H_2O}{}^{\beta} \exp\left(-\frac{1.602 \times 10^{-19} E_A N_A}{RT}\right)$$
(3)

ここで, N_A はアボガドロ定数を表す.式(3)における係数 i^* ,指数 $\alpha_{,..,B}$,活性化エネルギー E_A は表 2 に示す Bieberle et al.⁽⁵⁾の値を用いた

3.2 数値計算条件

数値計算手法にはLattice Boltzmann Method (LBM)を用いた.計算に用いる構造は電極厚みを 30 μ m 程度確保するため,再構築した構造を鏡像対象に連結し,全電極厚みを 30 μ m 以上にしたものを用いた.また,燃料極のz=0およびz=Lの外側に,それぞれ 21 ボクセル,10 ボクセル分の電解質と集電材層を設けた.境界条件は,電解質境界面z=0でイオン電流一定,集電面境界面z=Lで電子電流一定を与えた.気相は,集電面と電極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面に勾配ゼロ条件を仮定した.

4. 電気化学反応結果

4.1 撮像領域依存性

図2に、1 atm, 1073 K, 水蒸気3, 10, 20%条件下でのサンプルB1, B2の過電圧計算結果と実験結果を示す. 両サンプルの結果は良く一致したことから, 今回の計算では, 過電圧予測結果の撮像領域依存性は小さいと言える.

4.2 水蒸気分圧依存性

一方,図2に示すように計算における水蒸気分圧依存性 は実験値より小さくなった.これは、交換電流の係数と指 数が適切でない可能性が考えられる.一方で、10,20%の加 湿条件においては結果が良好な一致を示していることから、 全圧一定の仮定に基づく気相拡散モデルも結果に影響して いると考えられる.

4.3 温度依存性

図3に、1 atm, 水蒸気 3%条件下において温度を変化させた場合のサンプル B1 の計算結果と実験結果を示す.実験は、セル劣化を防ぐため 1023 K のときのみ 0.2 A/cm²以下の条件で実施した.絶対値の一致は得られていないが、計算結果は温度上昇に伴う過電圧上昇の傾向を定性的に予測している.このことは、交換電流密度において温度依存性を示す活性化エネルギー E_A の値が妥当であったためと考えられる.

Table 2 Exchange current density model constants of sample B



Fig. 2 Dependence of overpotential on steam concentration



Fig. 3 Dependence of overpotential on temperature

5. 結言

FIB-SEM によって撮像した燃料極3次元再構築構造を用いて,構造量の計算,LBM による電気化学反応計算を行った.その結果,以下の結論を得た.

- YSZの屈曲度ファクタは、約 200 μm²以上の画像領域では、ばらつきが収束した.しかし、Ni は粒子径が大きいため、屈曲度ファクタのばらつきが大きい.さらに広い領域を撮像する必要がある.
- サンプル B1, B2 の過電圧計算結果の差は小さいことから,過電圧予測に対する撮像領域の影響は小さい.
- 3) 過電圧予測において、水蒸気分圧依存性は実験よりも小 さくなった.一方、温度依存性は計算と実験とで定性的 に一致した.一層の精度向上には気相拡散モデルおよび 交換電流密度の再検討が必要である.

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.記して謝意を表する.

参考文献

- (1) H. Iwai et al., J. Power Sources, 195(4), 955-961, 2010.
- (2) N. Shikazono et al., J. Electrochem. Soc., 157(5),B665-B672, 2010.
- (3) R. Krishna et al., Chem. Eng. Sci., 52(6), 861-911, 1997.
- (4) T. Kawada et al., J. Electrochem. Soc., 137(10), 3042-3047, 1990.
- (5) A. Bieberle et al., J. Electrochem. Soc., 148(6), A646-656, 2001.