



### 3. 電極性能計算手法

#### 3.1 数値計算手法

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<sup>(2)</sup>。

$$\nabla(2FD\nabla C_{H_2}) = \nabla\left(-\frac{\sigma_e}{F} - \nabla\tilde{\mu}_e\right) = \nabla\left(\frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} - \nabla\tilde{\mu}_{O^{2-}}\right) = i_{\text{reac}} \quad (1)$$

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<sup>(3)</sup> 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  $i_{\text{reac}}$  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  $L_{\text{TPB}}$ 、活性化過電圧  $\eta_{\text{act}}$  から以下のように表される<sup>(4)</sup>。

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

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。

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

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  $\alpha$ 、 $\beta$ 、活性化エネルギー  $E_A$  は表 2 に示す Bieberle et al.<sup>(5)</sup> 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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  $\text{A}/\text{cm}^2$  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

$i^*$ [A/m]	$\alpha$	$\beta$	$E_A$ [eV]
0.0013	0.11	0.67	0.88

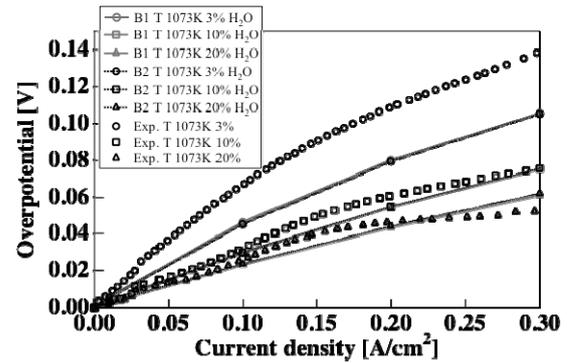


Fig. 2 Dependence of overpotential on steam concentration

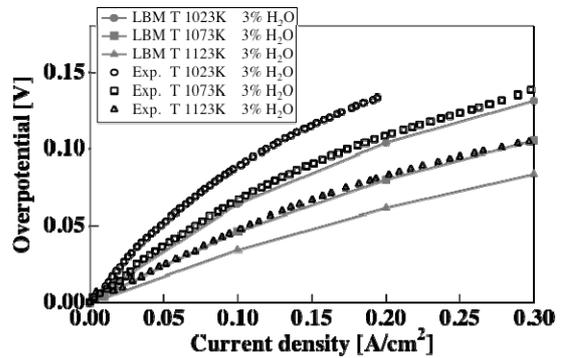


Fig. 3 Dependence of overpotential on temperature

### 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。

- 1) YSZ の屈曲度ファクタは、約 200  $\mu\text{m}^2$  以上の画像領域では、ばらつきが収束した。しかし、Ni は粒子径が大きいので、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。
- 2) 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。

### 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.