

固体酸化物形燃料電池の電極微細構造再構築と過電圧予測

(東大生研) ○鹿園 直毅*

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は発電効率がよく、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 電極の分極特性は、気体、電子、イオンの電極多孔質内の物質輸送特性と、電気化学反応場の密度に強く依存する。また、構成材料の反応、拡散、物性等は、複雑な電極構造中の局所ポテンシャルによって支配される。従って、電極の三次元微細構造を定量化し、その中の局所ポテンシャル分布を予測することは、SOFC の効率や信頼性を向上させる上で非常に重要な課題である。実際の電極構造は非常に微細で複雑なため、その三次元構造の評価には大きな困難が伴うが、近年になって収束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) やナノ X 線 CT 等による評価事例が報告されるようになってきた⁽¹⁾。また、実際の電極微細構造を用いて過電圧特性や局所ポテンシャル分布を予測する詳細な数値計算手法も開発が進められている⁽²⁾。本報では、FIB-SEM による電極三次元構造の再構築、およびそれを用いた三次元電極過電圧数値シミュレーション手法について紹介する。

2. 実験および計算方法

2.1 FIB-SEM による電極構造再構築 FIB-SEM (Carl Zeiss, NVision40) を用いた電極三次元構造の再構築手法について解説する⁽¹⁾。図 1 に FIB-SEM の測定原理を示す。サンプルは、前処理として空隙を判別するために樹脂を真空中で含浸し、Ar イオンビームにより研磨した。電極の断面画像は 1 サンプルあたり 50nm 程度のピッチで 100~300 枚程度取得した。EDX 元素分析結果と SEM 像の輝度値とを対応させることで、空隙や固相を 2 値化または 3 値化した。図 2 に、3 次元再構築された Ni-YSZ アノードの例を示す。この場合の解像度は 62nm である。

2.2 格子ボルツマン法による数値シミュレーション 電子、イオン、ガス種の拡散方程式は、以下のように表される。

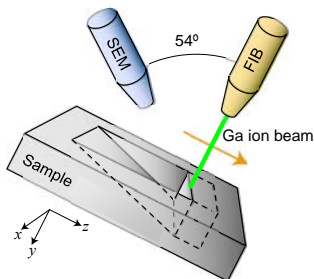


図 1 FIB-SEM の原理

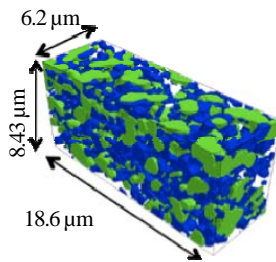


図 2 再構築された Ni-YSZ 燃料極

$$\nabla \left(\frac{\sigma_e}{F} \nabla \tilde{\mu}_e \right) = -i_{\text{react}} \quad (1)$$

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

$$\nabla(D\nabla C_i) = -\frac{i_{\text{react}}}{nF} \quad (3)$$

ここで、 $\tilde{\mu}_e$ と $\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$ はそれぞれ電子とイオンの電気化学ポテンシャル、 C_i はガス種 i の濃度を表す。反応電流 i_{react} は、Ni-YSZ 燃料極の場合は三相界面で定義され、以下のように与えた⁽²⁾。

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

$$i_0 = 31.4 p_{\text{H}_2}^{-0.03} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.4} \exp\left(-\frac{152000}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで、 L_{TPB} は三相界面長さ、 η_{act} は活性化過電圧、 i_0 は三相界面長さあたりの交換電流である。一方、混合導電性空気極 (LSCF6428) の場合は、表面反応を仮定し、以下の式で与えた⁽³⁾。

$$i_{\text{react}} = i_0 A_{2\text{PB}} \left\{ \exp\left(\frac{1.2F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{1.0F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right\} \quad (6)$$

$$i_0 = 1.47 \times 10^6 \cdot p_{\text{O}_2}^{0.2} \cdot \exp\left(-\frac{8.59 \times 10^4}{RT}\right) \quad (7)$$

ここで、 $A_{2\text{PB}}$ は電極表面積を表す。活性化過電圧は、三相界面または混合導電性電極表面において、次式で定義される。

$$\eta_{\text{act}} = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_e - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} + \frac{1}{2} RT \log p_{\text{O}_2, \text{gas}} \right) \quad (8)$$

支配方程式は格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method: LBM) を用いて解いた⁽²⁾。LBM 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 $f(\mathbf{x}, t)$ 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り、境界条件の複雑な流れや並列化計算に適した計算手法である。

3. 結果

図 3 に、Ni-YSZ 燃料極過電圧の計算結果と実験結果の比較を示す。再構築して得られた解像度 62 nm/pixel の構造に加え、解像度を粗くした 124, 248 nm/pixel の結果も併せて示す。解像度が粗くなるにつれて、過電圧の予測結果が大きくなるが、これは解像度が粗い場合に三相界面密度が小さく見積もられるためである。解像度 62, 124 nm/pixel における計算結果は実験結果と良い一致を示したが、今後、異なる条件下での比較を通じて、交換電流密度や気相拡散のモデル、および計算領域の影響等についてさらに検証する必要がある。

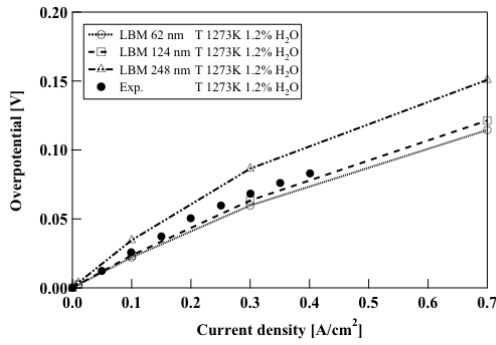


図3 Ni-YSZ 燃料極過電圧予測結果

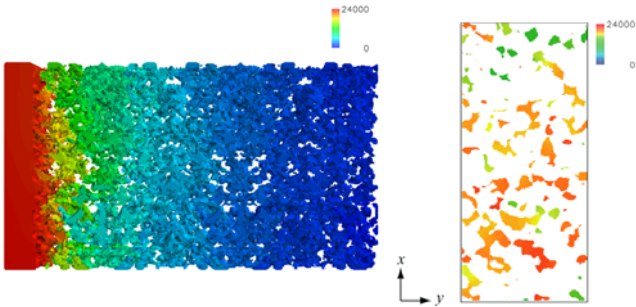


図4 燃料極内の酸化物イオン電気化学ポテンシャル

次に、図4(a)に124 nm/pixelの構造で電流密度0.7 A/cm²での酸化物イオンの電気化学ポテンシャル分布を、図4(b)に $z=1.24\mu\text{m}$ での断面分布を示す。図4(a)から、反応と輸送によって酸化物イオンのポテンシャルが電解質面(左側)から集電面(右側)に向かって低下する様子が分かる。また図4(b)から、同一断面内において大きなポテンシャル分布が生じていることが観察される。

続いて、図5にLSCF空気極の過電圧予測結果を示す。図5(a)は酸素20%一定、図5(b)は温度1023 K一定での結果である。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/cm²の条件で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、酸化物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。図6に、温度1023 K、酸素20%、電流密度0.1 A/cm²におけるLSCF内の酸素化学ポテンシャルの空間分布を示す。混合導電性電極の場合は、断面内の酸素化学ポテンシャルの分布は非常に小さい。また、図7に同条件におけるLSCF内の電流の空間分布を示す。電子電流(赤)が電解質付近(左側)まで、またイオン電流(青)も集電面付近(右側)まで達していることから、反応領域が電極全体に分布していることが分かる。

4. 結言

格子ボルツマン法を用いて、FIB-SEMによって得られた実際の電極3次元構造内のポテンシャル分布を予測した。本手法によれば、経験的な電極構造を仮定することなく、局所のポテンシャル分布を知ることがで

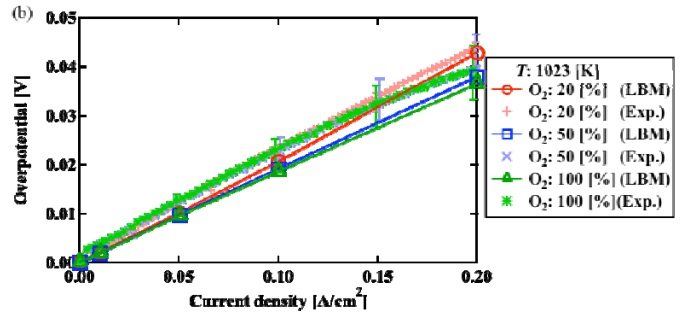
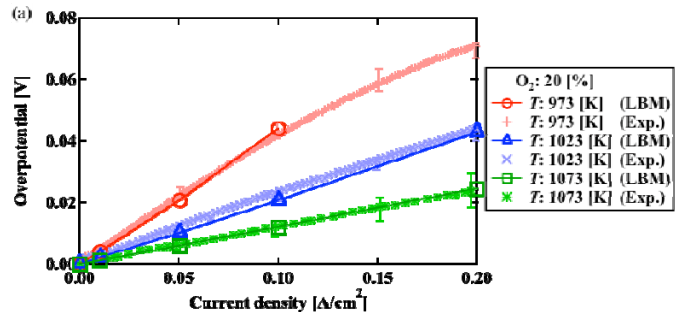


図5 LSCF 空気極の過電圧予測結果。
(a) 温度依存性, (b) O₂ 分圧依存性

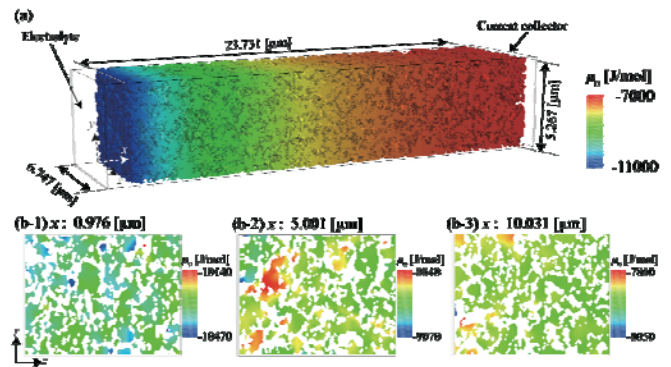


図6 LSCF 空気極内酸素ポテンシャル分布

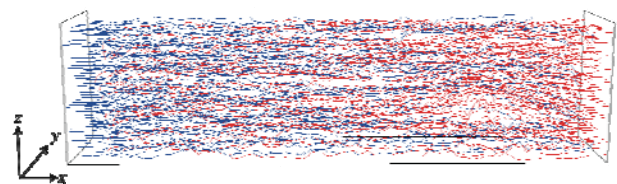


図7 LSCF 内イオン電流(青)および電子電流(赤)

きる。電極反応や劣化機構の解明、電極構造最適化等に有益な情報を提供できるようになるものと期待される。

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) H. Iwai, et al., *J. Power Sources*, 195 (2010), 955.
- (2) N. Shikazono, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010), B665.
- (3) 松崎ら, 第15回動エネシンポジウム講演論文集(2010).