

局所平衡に基づく固体酸化物形燃料電池燃料極の 3次元数値シミュレーション手法の開発

菅野大輔^{*1}, 松崎勝久, 手島久典, 鹿園直毅, 笠木伸英

Three-dimensional simulation of SOFC anode polarization based on electrochemical local equilibrium

Daisuke KANNO^{*2}, Matsuzaki KATSUHISA, Hisanori TESHIMA, Naoki SHIKAZONO, Nobuhide KASAGI

^{*2} The University of Tokyo Dept. of Mechanical Engineering
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

The scheme of calculating SOFC anode polarization based on electrochemical local equilibrium is proposed. The simulation uses three-dimensional structure, which is reconstructed from cross sectional images of Ni/YSZ cermet anode. The cross-sectional images are obtained by a dual-beam focused ion beam-scanning electron microscope (FIB-SEM). Gaseous, ionic and electronic transport equations, and the electrochemical reaction at three-phase boundary are solved using the Lattice Boltzmann Method. Gas transport is modeled using the Dusty Gas Model. The predicted overpotential shows good agreement with the experimental data when the structure resolution is finer than 124 nm/pixel. Non-uniformity of oxide ion electrochemical potential distribution in the main flow cross-section is observed.

Key Words : SOFC, Anodes, Polarization, Local equilibrium, Electrochemical potential

1. 緒 言

固体酸化物形燃料電池は高温で作動し、発電効率がよく、多様な燃料を使用可能なことから、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、電極微細構造が電極性能に与える影響を定量的に把握する研究が進められているが、電極微細構造から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によって再構築した電極3次元構造を用いて、気相、電子、イオンの電気化学的局所平衡を仮定した3次元数値計算手法を開発する。

2. 電極構造取得方法

SOFCセルは、電解質(YSZ)支持のボタン型セルを使用した⁽¹⁾。FIB-SEM(Carl Zeiss, NVision40)を用いて、断面画像を100枚取得した。輝度値から空隙、Ni, YSZ相を3値化し、62 nm立方のVoxelにリサイズした3次元構造を再構築した。

*原稿受付 2009年9月10日

^{*1} 学生員, 東京大学大学院 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

E-mail: kanno@feslab.t.u-tokyo.ac.jp

3. 電極性能計算手法

3・1 計算モデル

上記手法で取得した構造は、 z 方向の厚みが6.2 μm と小さいため、数値計算には再構築構造を5つ鏡像対称に繋げたものを使用した。また、燃料極の $z=0$ から $z=L$ の外側に電解質、集電材層を設け、それぞれ厚みを1.302 μm , 0.62 μm とした。図1に計算領域を示す。

3・2 支配方程式

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。

$$\begin{aligned} i_{\text{reac}} &= 2F \cdot \nabla(D\nabla C_{\text{H}_2}) \\ &= -\nabla \left(\frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \right) = \nabla \left(\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 C_{H_2} は水素モル濃度、 $\tilde{\mu}_{\text{e}^-}$ 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を表す。反応電流 i_{reac} はButler-Volmer方程式から以下のように与えられる⁽²⁾。

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

i_0 は単位三相界面長さあたりの交換電流密度を表し、

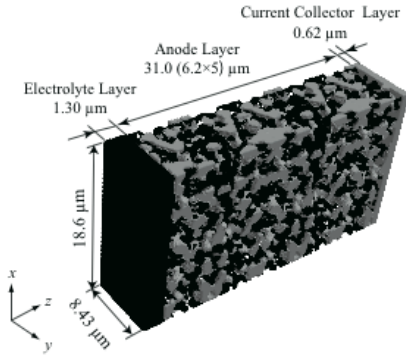


Fig.1 Schematic of the computational domain

L_{TPB} は体積あたり三相界面密度を表す。また、気相は水素、水蒸気二相混合による拡散を考え、Dusty Gas Model を使用し、全圧は一定と仮定した。

3・3 過電圧計算手法

局所平衡⁽³⁾を仮定したとき、局所での活性化過電圧は式(5)と表される。

$$\eta_{act} = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-,lyte/WE} - \tilde{\mu}_{O^{2-},lyte/WE} + \Delta G^\circ + RT \log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) \right) \quad (5)$$

このとき、 $\tilde{\mu}_{e^-,lyte/WE}$ 、 $\tilde{\mu}_{O^{2-},lyte/WE}$ は電子、イオンの作動極と電解質表面での電気化学ポテンシャルを表す。ここで、燃料極全体の過電圧は式(6)と表される。

$$\eta_{anode} = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-,bulk} - \tilde{\mu}_{O^{2-},lyte} + \Delta G^\circ + RT \log \left(\frac{p_{H_2O,bulk}}{p_{H_2,bulk}} \right) \right) \quad (6)$$

$\tilde{\mu}_{e^-,bulk}$ は集電層での電子の電気化学ポテンシャルを、 $\tilde{\mu}_{O^{2-},lyte}$ は電極-電解質界面での酸化物イオンの電気化学ポテンシャルを表す。

4. 数値計算結果

図 2 に、過電圧の計算結果と実験結果⁽¹⁾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 で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。解像度が 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。次に、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 3(a)に、その $z=1.24\mu\text{m}$ での断面分布を図 3(b)に示す。図 3(a)から、反応、輸送によって酸化物イオンのポテンシャルが電

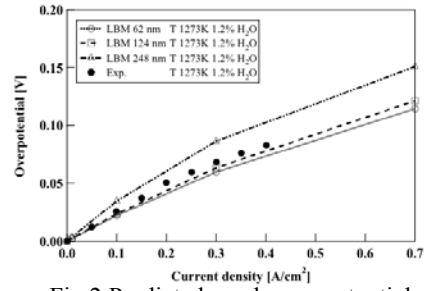


Fig.2 Predicted anode overpotential

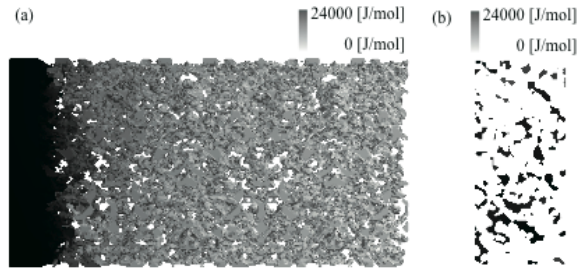


Fig.3 Oxide ion electrochemical potential distribution in the YSZ phase: Potential distribution (a) at the YSZ surface, (b) at $z = 1.24 \mu\text{m}$ cross section

解質面から集電面に向かって低下することが分かる。また、図 3(b)から同断面内においてもポテンシャル分布が生じることが観察された。このとき、電極中で酸化物イオンのポテンシャル分布は 10~30%程度存在するということが分かった。

5. 結 言

FIB-SEM によって撮像した実際の電極 3 次元構造を用いて、LBM による局所平衡を仮定した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) 実際の 3 次元構造を再現するには格子解像度が少なくとも 100 nm/pixel 程度必要である。
- 2) 62, 124 nm/pixel の解像度においては過電圧計算結果と実験結果は良い一致を示した。
- 3) 同断面内においても酸化物イオンポテンシャルは一樣でなく、断面内のポテンシャル分布は 10%~30% 程度存在する。

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。

文 献

- (1) T. Matsui et al., *ECS Trans.*, 25 (2009), 2023-2030.
- (2) T. Kawada et al., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 3042-3047.
- (3) J. Mizusaki et al., *Solid State Ionics*, 22 (1987), 313-322.