

SOFC 電極微細構造再構築と過電圧予測

(東京大学) ○鹿園直毅, 菅野大輔, 松崎勝久, 笠木伸英

Microstructure Reconstruction and Ovepotential Prediction of SOFC Electrodes

Dept. Mech. Eng., The University of Tokyo

1. 目的

固体酸化燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は、発電効率が高く、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 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、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 の発電効率や信頼性に与える影響は大きい。しかしながら、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定量的に予測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燃料極三次元構造を用いた三次元電極過電圧数値シミュレーション手法を開発する[1]。

2. 計算方法

2.1 三次元構造の再構築

集束イオンビーム走査電子顕微鏡 FIB-SEM(Carl Zeiss, NVision40)を用いて、SOFC 電極の断面画像を1サンプルあたり100~300枚程度取得し、3次元構造を再構築した[2]。輝度値およびEDX画像を用いて空隙や固相を2値化または3値化した。上記手法で取得した構造は本来の電極厚みに比べて小さいため、数値計算には取得構造を鏡像対称に連結したものを使用した。また、電極の両端面に電解質層、集電材層を設け計算領域とした。

2.2 数値計算手法

気体、電子、イオンの支配方程式は、以下のように表される。

$$i_{\text{react}} = 2F \cdot \nabla(DVC) = -\nabla \left(\frac{\sigma_{e^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \right) = \nabla \left(\frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} \right) \quad (1)$$

ここで、 C はガス濃度、 $\tilde{\mu}_{e^-}$ 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_{react} は、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[1, 3, 4]。

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

$$i_0 = 31.4 p_{\text{H}_2}^{-0.03} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.4} \exp\left(-\frac{152000}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\eta_{\text{act}} = -\frac{1}{2F} \left(2\tilde{\mu}_{e^-, \text{lyte/WE}} - \tilde{\mu}_{O^{2-}, \text{lyte/WE}} + \Delta G^\circ + RT \log\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right) \right) \quad (4)$$

混合導電性空気極の場合は、表面反応を仮定し与えた。数値計算手法には格子ボルツマン法(LBM)を用いた[4]。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三次元六速度モデル(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、本研究でもD3Q6モデルを用いた。

3. 結果および検討

図1に、FIB-SEMで取得されたNi-YSZ燃料極の断面画像および3次元再構築構造を示す。図2は、同構造を用いて格子ボルツマン法により予測した過電圧である[5]。ここで、解像度を変えた予測結果を示してあるが、解像度が62, 124 nm/pixelに比べ248 nm/pixelでの予測結果は大きな値となった。解像度が粗いと構造を十分再現できていないためだと考えられる。図3(a)に、124 nm/pixelの構造を用いて予測された酸化イオンの電気化学ポテンシャル分布、図3(b)に $z = 1.24 \mu\text{m}$ での断面分布を示す。三相界面やイオン導電パスが空間的に分布しているため、断面内にも大きなポテンシャル分布が生じていることがわかる。

図4に、混合導電性電極 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) 内の酸素化学ポテンシャル分布および電流分布を示す。LSCFでは反応領域が広く導電性も高いため、断面内のポテンシャル分布はほぼ一様となっていることがわかる。

4. まとめ

FIB-SEMによって得られた実際の電極三次元構造を用いて、LBMによる電極の過電圧手法を構築した。本手法によれば、経験的な

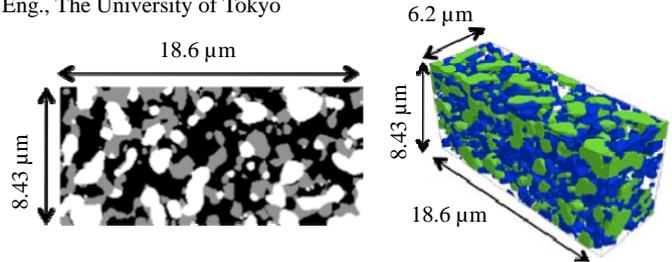


Fig.1 (a) Cross-sectional image of Ni-YSZ anode and (b) reconstructed structure

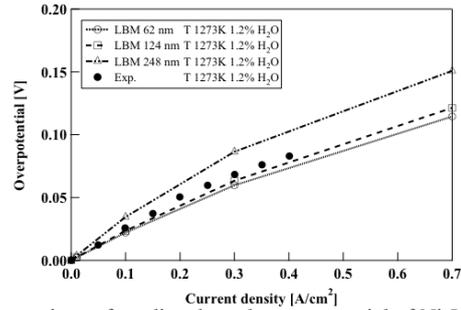


Fig.2 Comparison of predicted anode overpotential of Ni-YSZ anode.

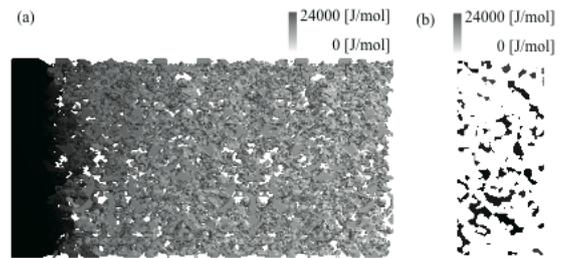


Fig.3 Oxide ion electrochemical potential distribution in the YSZ phase at $i = 0.7 \text{ A/cm}^2$. Potential distribution (a) at the YSZ surface and (b) at $z = 1.24 \mu\text{m}$ cross section.

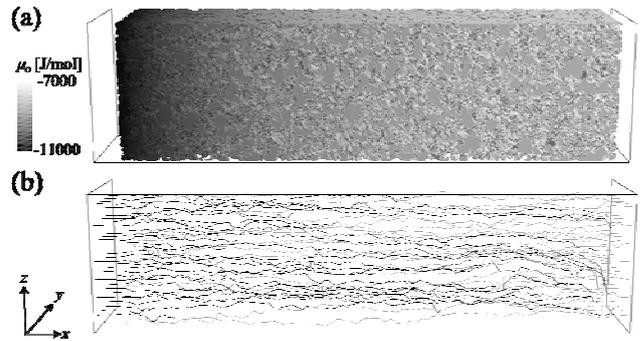


Fig. 4 Simulated result of LSCF cathode at 1023 K in air, 0.1 A/cm^2 . (a) Distribution of chemical potential μ_0 , and (b) current distribution (black: oxide ion, gray: electron).

電極微細構造パラメータを用いることなく、三次元局所ポテンシャル分布が予測可能である。過電圧低減や信頼性向上に向けて、電極構造や製法の提案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] N. Shikazono et al., *J. Electrochem. Soc.*, (2010), in press.
- [2] H. Iwai et al., *J. Power Sources*, 195 (2010), 955-961.
- [3] T. Kawada et al., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 3042-3047.
- [4] Y. Suzue et al., *J. Power Sources*, 184 (2008), 52-59.
- [5] T. Matsui, et al., *ECS Trans.*, 25 (2009), 2023-2030.