

固体酸化物形燃料電池の多孔質電極に対するイメージベース解析

○東北大学工学部 学生員 高橋 健
東北大学大学院 正 員 加藤 準治
東北大学大学院 正 員 寺田 賢二郎
東北大学大学院 正 員 京谷 孝史

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は他の燃料電池に比べ、1000 °Cの高温で作動するため、排熱利用による発電システムの高効率化が期待されるエネルギーシステムである。一方で、高温稼動のために材料の強度特性が低下、Ni 粒子の焼結による化学的劣化も生じる。現在、様々なシミュレーションから SOFC 電極の高効率化、劣化の研究がされている。しかし、そのシミュレーションはミクロ構造の劣化のみを対象としており、マクロ物性評価のための解析は行われていない。そこで、本研究では、ミクロ構造分析データをマクロ物性評価にも用いられるようにボクセルモデリング手法を開発する。

2. ボクセルモデリング

本研究で、ボクセルモデル生成に用いたデータは実験により得られた FIB/SEM 画像データ・分子動力学シミュレータデータ・擬似的多孔質構造データの3つである。

まず、FIB/SEM 画像¹⁾は SOFC 燃料極を実験的に微細加工し、その断面形状を観察して得られたデータである。この断面のピクセルデータを輝度値により3値化を図り、**図-1**に示すように、ピクセルサイズと同じ間隔でピクセルデータを並べて、ボクセルデータ化する。

次に、分子動力学データ²⁾とは、分子動力学シミュレータにより生成された Ni, O, Zr, Y の四元素が三次元構造内に分布する原子の座標情報である。この O, Zr, Y はセラミックス YSZ を構成する元素であるので、これら3つの元素の座標データ全てを YSZ のものと見なし、モデリングを行う。このデータは三次元構造内に座標点として存在しており、さらにその点同士が離れているため、それぞれの粒子形状が把握できていない状態である。ボクセル FEM による均質化解析に適用するために、**図-2**のように粒子形状を持たせる。まず、原子同士が離れているためその間を埋めることを考える。Ni/YSZ の材料情報をもつボクセルを対象とし、 $1 \times 1 \times 1$ の材料ボクセルを $3 \times 3 \times 3$ ボクセルに拡大させる。その結果、実際のシミュレーションで仮定した空孔率 0.49 とは大きく離れた 0.21 になってしまう。ここで必要以上に大きくなった材料ボクセルの体積を小さくするために、空孔ボクセルを増やすことを考える。空孔ボクセルを $x \cdot y \cdot z$ 方向に1ボクセルずつ拡大して、材料ボクセルのボリュームを減らす。これにより空孔率は 0.50 となりシミュレータで仮定したデータに近い値となった。

最後に、擬似的に多孔質構造体を生成するシミュレータ³⁾、三次元多孔質シミュレータにより得られたデータをボクセル化する。これは構成粒子の空孔率・体積混合率・最大許容重複率により与えられた多孔質構造を有する粒子の座標データである。**図-3**のような手順で粒子形状データをボクセル化する。まず、この粒子形状データを CAD ソフトにより三次元セル構造内に無作為に発生させ、三角形メッシュソリッドの STL 形状データに変換する。そして、このデータをボクセルデータ生成ソフト (VOXELCON) によって、三次元ボクセルデータへと変える。このとき材料情報が存在しない領域は全て空孔としたが、無作為に発生させた粒子データであるので格子形状が存在しない。したがって、ボクセルデータへと変換した後に格子形状内に収まるボクセルデータだけを残し、多孔質構造体とする。また、このとき粒子同士が重複する領域は、YSZ 粒子を優先させ、モデル化を行う。

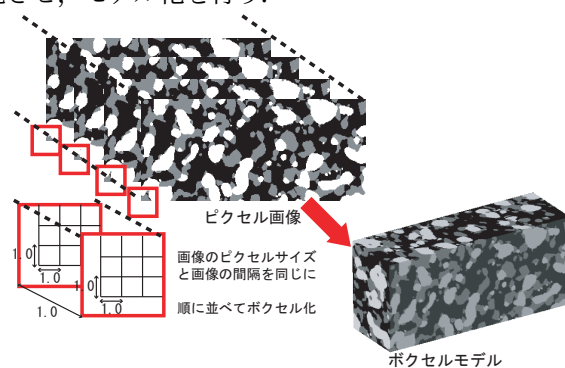


図-1 FIB-SEM 画像データのボクセル化

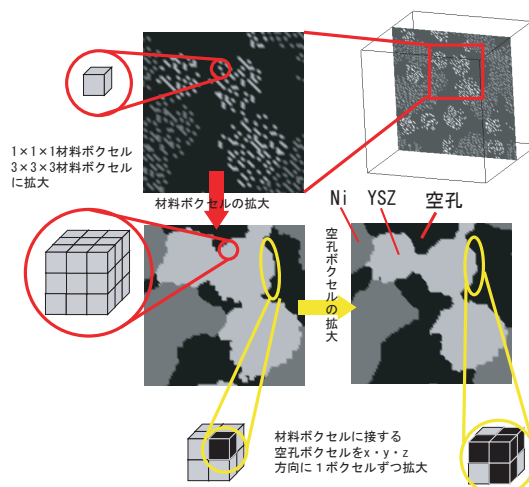


図-2 分子動力学シミュレーションデータのボクセル化

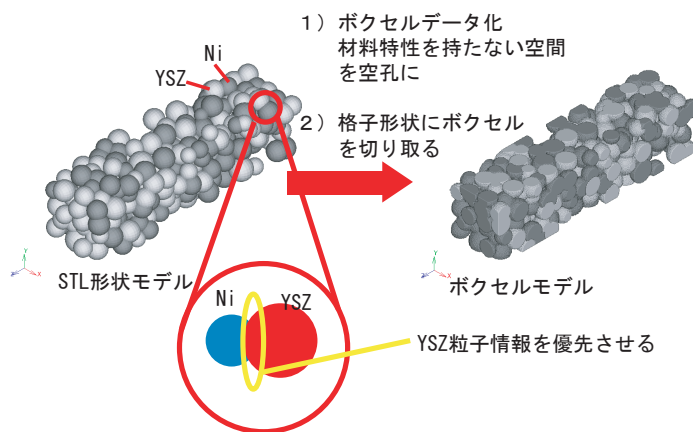


図-3 擬似多孔質体シミュレーションデータのボクセル化

3. 幾何特性分析

SOFC 燃料極セル内の Ni 粒子間で電子が移動することにより、SOFC セル内に電気が流れる。したがって、電極の電子導電性は多孔質電極内の Ni 粒子が幾何性状に依存する。そこで、全章で生成したボクセルモデルに対する解析例として、Ni 粒子が空間上において他の粒子群と結びついて導電しているのかを探索する。

まず、YSZ 粒子を空孔とし、Ni 粒子のみの幾何特性を観察できるようにする。図-5 に示すようにこのボクセルモデルの両端にポテンシャル $T_0 \cdot T_1$ を持たせて、ボクセルモデル内に温度勾配を発生させる。このとき空孔のポテンシャルを T_f とし、Ni 粒子から空孔に流束が生じないようにし、Ni 粒子のみを伝って熱が流れるようにする。これにより、ボクセル空間内にポテンシャルをもったそれぞれの Ni 粒子のボクセルデータが得られる。このポテンシャル値にしきい値を設けることで、熱が伝わらなかった Ni を孤立した Ni を提案することができる。得られた孤立している Ni の様子とその体積分率を図-6 に示す。

また、SOFC 燃料極セル内の電気化学反応は、三相界面 (Triple Phase Boundary, TPB) と呼ばれる空孔・金属・セラミックスとが接する界面で起こる。この反応界面を調べることで、SOFC 燃料極の電気化学反応の効率が評価できる。空孔・Ni・YSZ ボクセルが接する線を TPB とし、ボクセルデータ単位で TPB を探し出した。得られた TPB 界面と界面長さを図-6 に示す。

この2つの幾何学分析から、SOFC 燃料極の導電性・反応効率をイメージベースで解析するためのボクセルデータを生成できたといえる。

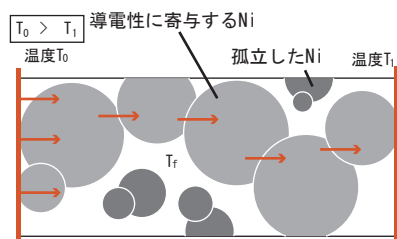


図-4 孤立した Ni 探索手法

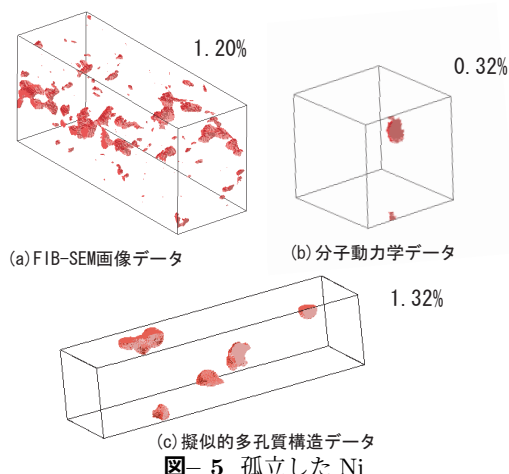


図-5 孤立した Ni

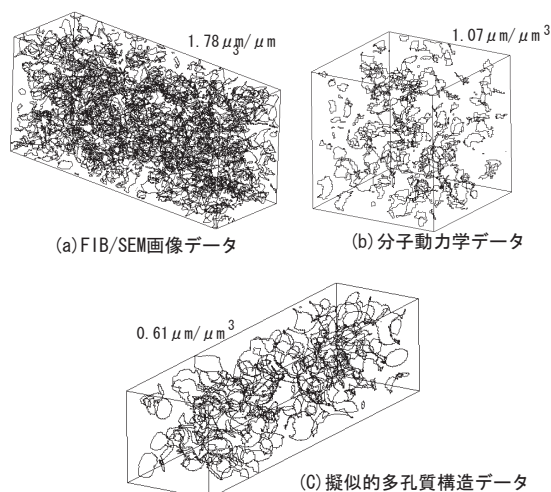


図-6 TPB 界面

4. おわりに

3つの異なる手法により、実験結果・シミュレーション結果から得られた多孔質電極のミクロ構造の形状モデルデータをボクセルデータ化する手法を提示し、生成したデータを用いて、幾何学的特性及び均質化特性を求めるためのイメージベース解析を行うことで、提案手法の適用性について検証した。

参考文献

- 1) 鈴江洋典, 鹿園直毅, 笠木伸英: 確率的再構築・格子ボルツマン法を用いた固体酸化物形燃料電池燃料極のモデリング. 日本機械学会論文集, Vol.73B, No.739, pp.2557-2567, 2007
- 2) 松山健男, 中村美穂, 島崎智実, 久保百司: 固体酸化物形燃料電池における機械特性分子シミュレーション. 化学工学会研究発表論文集, Vol.2009f, pp.985, 2009
- 3) 古山通久, 扇谷恵, 服部達哉, 福永博, 鈴木愛, S.Riadh, 坪井秀行, 畠山望, 遠藤明, 高羽洋充, 久保百司, A.D.C.Carlos, 宮本明: 不規則性多孔質体微細構造最適化のための三次元多孔質シミュレータ POCO² の開発と応用. Journal of Computer Chemistry, Japan, Vol.7, No.2, 2008