

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名（専門分野） Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	大森 一樹	指 導 教 員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5217B026-1		
研究題目 Title	SOFC アノードの三相界面における微細構造経時変化の要因分析				

1. 緒言

分散型電源を導入した双方向型システムへの転換が求められている中、高度なエネルギー利用の可能な燃料電池コージェネレーションシステムが注目されている。その中でも固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cells)は発電効率が高く、有望なパワーソースとして期待されている。SOFCの更なる普及にはコスト削減が必要不可欠であり、この要求を達成するためには発電の高効率化や高寿命化が挙げられている。高効率化についてはSOFCの反応場である三相界面(TPB: Triple Phase Boundary)の有効度の格段の向上が必要であり、本研究室において μm レベルでの制御が可能なマテリアルプリンタを用いて微細構造の作製に取り組んでいる。高寿命化については、焼結や不純物の影響など性能劣化要因の解明が重要であるが、既往研究では定量的な議論やモデル構築までには至っていない。また、実験的なアプローチでは膨大な試行回数と時間を要するため、数値解析による微細構造の経時変化の予測が有効である。そこで本研究では、固相内における粒子焼結の模擬が可能なQ-state POTTSモデルを用いて、アノードTPBにおける微細構造経時変化の要因を分析・考察した。

2. 焼結現象のモデリング

2.1 微細構造経時変化の主要因特定

アノードTPB中には電子輸送パスであるNi、イオン輸送パスであるGDC(Gadolinia Doped Ceria)およびガス拡散パスである空隙の三相が介在しているためSOFCの運転中には様々な現象の発生が考えられる。文献[1]によると、微細構造の経時変化は、①物質移動による影響、②触媒の不活性化による影響、③熱機械的なメカニズムによる影響の3つの機構に大別される。これらの影響は運転条件にも依存するため、感度が高い要因を特定すべく、異なる条件における劣化現象の報告[2]から各劣化機構の主要因と性能への影響を図1に整理した。

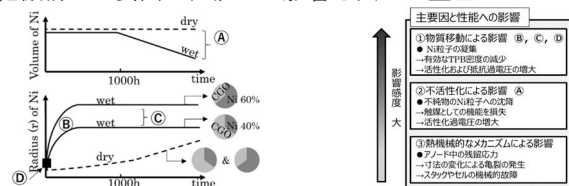


図1(a) 異なる条件での劣化現象の報告[2]

図1(b) 主要因と性能への影響[1]

図1(a)の①～⑥の各現象が、図1(b)においてどの要因に該当するかを整理すると、物質移動による影響が最も支配的であると推察される。NiとGDCの焼結温度には大きな差があるため、経時変化の主要因は“Ni粒子の凝集”であると考えられる。

2.2 Ni粒子凝集機構とその解析手法

粒子同士の界面において、表面張力を駆動力として低いエネルギー状態に推移する方向へ原子の移動/拡散が生じ、粒子同士の焼結が進行することで凝集が促進される。この現象を固相内での粒子焼結のモデル化に使用されるQ-state POTTSモデルを用いて解析した。このモデルは多数の立方格子で構成された三次元空間における各格子(以下, site)にq値と呼ばれる仮想的な値を付与し、各焼結アルゴリズムにおいてq値を交換し粒子の焼結および空隙の生成・消滅を模擬し構造変化をモデル化する手法である。各アルゴリズムにおいて、site交換前後におけ

る系全体のエネルギーの差分を計算し、ギブス-トムソンの式によってその交換頻度を定義する。図2は計算領域内に出力した初期構造を示し、黒枠内は断面を表す。各アルゴリズムすべての過程を1モンテカルロステップ(以下, MCS)とし、各条件に設定した初期構造にモデルを適用することで微細構造パラメータの経時変化を取得した。

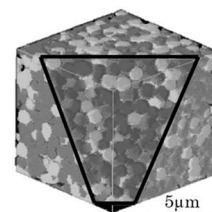


図2 初期構造の概観

3. 数値計算による微細構造経時変化の考察

各微細構造パラメータの内、有効なTPB密度はアノード-電解質層界面の抵抗および交換電流密度に影響を与えるため評価関数として設定した。

3.1 Ni/GDC体積比に起因する有効なTPB密度への影響

代表径 $1.00\mu\text{m}$ 、Ni/GDC粒径比1:1および空隙率25%を固定し、Ni:GDC=3:7～7:3の間で初期構造を変化させ、有効なTPB密度の経時変化に与える影響を評価した。図3より、Niの体積比が高いほどより焼結が進行し、Ni:GDC=4:6の場合に最も高い有効なTPB密度を維持することが分かる。

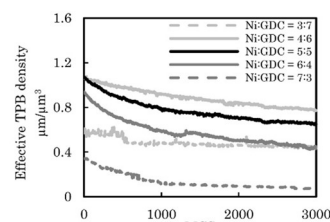


図3 有効なTPB密度の変化

3.2 代表径に起因する有効なTPB密度への影響

前項と同様に代表径以外のパラメータを固定し、代表径を $0.25\mu\text{m}$ 刻みで $0.50\sim 1.50\mu\text{m}$ の間で初期構造を変化させた。図4より、粒径が小さい構造ほど初期の有効なTPB密度は高いが、減少率も高いことが分かる。

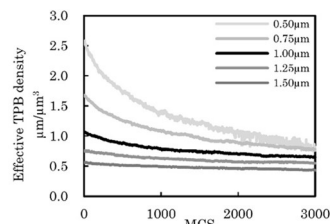


図4 有効なTPB密度の変化

3.3 各因子の感度解析による微細構造経時変化の予測

3.1および3.2項で述べた各因子の最適な組み合わせによって有効なTPB密度を高く維持することが可能であると考えられる。そこで、3000MCS前後で得られた各因子と減少率の関係(図5)から感度解析を実施し、経時変化後の有効なTPB密度を予測した。図6より、体積比をNi:GDC=4:6、かつ代表径を $0.50\sim 0.75\mu\text{m}$ とした構造が長期間運転において最も高い性能を維持できると考えられる。

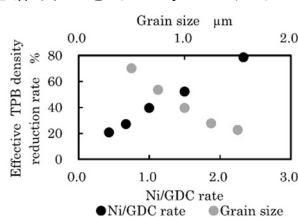


図5 各因子と減少率の関係(3000MCS前後)

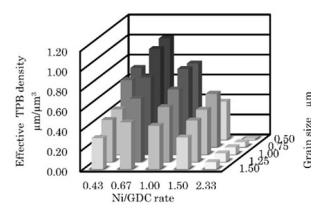


図6 3000MCSにおける有効なTPB密度の予測