

修士論文

SOFC燃料極における Ni焼結過程予測に向けた 三次元モンテカルロ解析

P.1 ~ P.81完

平成25年2月7日 提出

指導教員 原 祥太郎 講師

116191

四方 健太郎

目次

図一覧	4
表一覧	7
第1章 諸言	8
1.1 研究背景	8
1.2 研究目的	9
1.3 本論文の構成	9
第2章 SOFC	11
2.1 SOFC とは	11
2.2 SOFC 燃料極	12
2.3 微細構造変化に関する先行研究	13
第3章 解析手法	15
3.1 Q-state POTTS モデル	15
3.2 新たな緻密化アルゴリズムの提案	19
3.3 最外表面の導入	20
第4章 クローズドパックモデル・ランダムパックモデル	21
4.1 構造パラメータ	21
4.1.1 密度・空隙率	21
4.1.2 Ni の平均結晶粒径	22
4.1.3 三相界面密度	22
4.2 クローズドパックモデル	24
4.2.1 初期構造作成	24
4.2.2 Ni 単体系での焼結計算	25
4.2.3 Ni-YSZ 混合系での焼結計算	28
4.3 ランダムパックモデル	36
4.3.1 初期構造作成	36
4.3.2 Ni 単体系での焼結計算	36

4.3.3	Ni-YSZ 混合系での焼結計算	41
4.4	まとめ	48
第 5 章	燃料極実構造モデル	49
5.1	構造パラメータ	49
5.1.1	三相界面密度	49
5.1.2	有効三相界面密度および連結度	50
5.1.3	Ni 平均結晶粒径	52
5.1.4	Ni 表面積密度・Ni-YSZ 接触面積密度	52
5.1.5	有効 Ni 表面積密度・有効 Ni-YSZ 接触面積密度	53
5.1.6	空隙率	53
5.2	初期構造作成	54
5.3	計算結果	58
5.4	YSZ による拘束の影響	62
5.5	実験結果との比較	67
5.6	連結度とサイズ効果	68
5.7	まとめ	76
第 6 章	結言	77
6.1	結言	77
	参考文献	79

図一覽

2-1	The model of SOFC Ni-YSZ anode	12
2-2	The image of FIB-SEM setting	13
2-3	Two dimensional FIB-SEM image of SOFC anode	14
3-1	POTTS model	15
3-2	Flow Chart	18
3-3	Prior method	19
3-4	Proposal method	19
3-5	The calculation area and the position of surface	20
4-1	The image of TPB	23
4-2	The close packed model of Ni	24
4-3	The close packed model of Ni-YSZ	25
4-4	The image of Structure A at 0 MCS	26
4-5	The image of Structure A at 1000 MCS	26
4-6	The image of Structure A at 2000 MCS	26
4-7	The image of Structure A at 3000 MCS	26
4-8	Time evolution of density of close packed model	27
4-9	Time evolution of average particle diameter of Ni of close packed model	27
4-10	Average particle diameter and density of close packed model	28
4-11	The structural image and cross sectional view of structure A after 2000MCS	29
4-12	The structural image and cross sectional view of structure B after 2000MCS	29
4-13	The structural image and cross sectional view of structure C after 2000MCS	30
4-14	The cross sectional view of Structure B at 0 MCS	31
4-15	The cross sectional view of Structure B at 1000 MCS	31
4-16	The cross sectional view of Structure B at 2000 MCS	31
4-17	The cross sectional view of Structure B at 3000 MCS	31

4-18	Time evolution of pore fraction of close packed model	32
4-19	Time evolution of average particle diameter of Ni of close packed model	33
4-20	Average particle diameter of Ni and pore fraction of close packed model	34
4-21	Average particle diameter of Ni and pore fraction in structure B, C and D	35
4-22	The random packed model of Ni	37
4-23	The random packed model of Ni-YSZ	37
4-24	The cross sectional view of Structure B at 0 MCS	38
4-25	The cross sectional view of Structure B at 1000 MCS	38
4-26	The cross sectional view of Structure B at 3000 MCS	38
4-27	The cross sectional view of Structure B at 5000 MCS	38
4-28	Time evolution of density of random packed model	39
4-29	Time evolution of average particle diameter of Ni of random packed model	40
4-30	Average particle diameter of Ni and density of random packed model	40
4-31	Average particle diameter of Ni and density of random packed model	41
4-32	The cross sectional view of Structure C at 0 MCS	43
4-33	The cross sectional view of Structure C at 2000 MCS	43
4-34	The cross sectional view of Structure C at 5000 MCS	43
4-35	The cross sectional view of Structure C at 10000 MCS	43
4-36	Time evolution of pore fraction of random packed model	44
4-37	Time evolution of pore fraction of random packed model	44
4-38	Time evolution of average particle diameter of Ni of random packed model	45
4-39	Average particle diameter of Ni and pore fraction of random packed model	45
4-40	Time evolution of TPB density of random packed model	47
5-1	The image of interconnectivity	51
5-2	The image of contiguity of Ni phase and effective TPB	51
5-3	The FIB-SEM image	54
5-4	The image of structure of Ni-YSZ anode	55
5-5	Initial pre-computational model of Ni-YSZ structure	56
5-6	Initial pre-computational model of Ni structure	56
5-7	Initial computational model of Ni-YSZ structure	57
5-8	Initial computational model of Ni structure	57

5-9	cross section view of SOFC anode at 0 MCS	59
5-10	cross section view of SOFC anode at 1000 MCS	59
5-11	cross section view of SOFC anode at 20000 MCS	59
5-12	cross section view of SOFC anode at 50000 MCS	59
5-13	Time evolution of TPB density of SOFC anode	60
5-14	Time evolution of the average particle diameter of Ni of SOFC anode	60
5-15	Time evolution of interconnectivity of Ni of SOFC anode	61
5-16	Time evolution of effective TPB density	61
5-17	Time evolution of average particle diameter of Ni of SOFC anode and Power law model	62
5-18	Time evolution of TPB density of SOFC anode	63
5-19	Time evolution of average particle diameter of Ni of SOFC anode . .	64
5-20	Time evolution of density of Ni surface area of SOFC anode	64
5-21	Time evolution of density of pore fraction of SOFC anode	65
5-22	Time evolution of density of average particle diameter of Ni and Charging Capacitor model	66
5-23	Time evolution of TPB density of SOFC anode	68
5-24	Time evolution of the average particle diameter of Ni of SOFC anode	69
5-25	Time evolution of the density of Ni surface area of SOFC anode . . .	69
5-26	Time evolution of interconnectivity of Ni of SOFC anode	70
5-27	Time evolution of the effective TPB density of SOFC anode	71
5-28	The image of contiguity of Ni phase of structure A at 0MCS	71
5-29	The image of contiguity of Ni phase of structure A at 5000MCS . . .	72
5-30	The image of contiguity of Ni phase of structure B at 0MCS	72
5-31	The image of contiguity of Ni phase of structure B at 5000MCS . . .	73
5-32	The image of contiguity of Ni phase of structure C at 0MCS	73
5-33	The image of contiguity of Ni phase of structure C at 5000MCS . . .	74

表一覽

3-1	Interfacial energy J_{ij} (Normalized value)	16
4-1	Particle diameter of Ni and Simulation size	25
4-2	YSZ fraction	30
4-3	Particle diameter of Ni	37
4-4	YSZ particle diameter	42
4-5	Porosity change	43
4-6	Porosity change	46
5-1	Time variation of various structural parameters during simulation . .	67
5-2	Time variation of various structural parameters during simulation . .	67
5-3	Time evolution of Interconnectivity of Ni and effective TPB density after 5000MCS	74
5-4	Time variation of various structural parameters during simulation . .	75

第1章

諸言

1.1 研究背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) は、複合火力発電のトッピングサイクルとして用いることで、60%以上のプラント発電効率を実現する次世代エネルギー技術として注目を集める一方、800~1000℃という高温下での長時間運転に向けて、信頼性・耐久性の確保が大きな課題となっている。

よく知られた SOFC の劣化機構の一つに、燃料極の通電中の微細構造変化が挙げられる。中でも、ミクロンオーダーの Ni 粒子と YSZ 粒子から構成される多孔質構造を持つ燃料極において、Ni 粒子が高温長時間作動中に粗大化する現象は、発電反応場である三相界面量の減少、あるいはイオン・電子の移動パスの変化を招き、SOFC 発電応答を大きく低下させるため、その機構解明には微細構造の正確な予測が重要となる。

一般的に固相焼結は、粒同士が合体してネックが成長する初期焼結過程、ポアの移動によりポアの孤立化が開始される中期焼結過程、ポアの消滅により粒成長と緻密化が促進される終期焼結過程にそれぞれ大きく分類される。すなわち、構造は各過程ごとに異なるカイネティクスを反映して時間発展する。固体で構成される SOFC 燃料極においても、類似した構造の時間発展を示すことが予想される。しかしながら SOFC 燃料極は、異なる拡散速度と焼結駆動力 (= 表面エネルギー) を有する Ni および YSZ の 2 相で構成されていること、燃料が流れる領域としてある程度の空隙率が確保されていること、ミクロンオーダーの平均サイズを持つ Ni, YSZ 粒子が空間的なばらつきを持って存在する不均質な系であること、といった固有の特徴を有するため、焼結現象の理解がより困難になっている。

現状では、ミクロンオーダーの電極の微細構造を把握するためには、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) と集束イオンビーム加工観察装置 (Focused Ion Beam, FIB) を組み合わせた FIB-SEM や X 線解析を用いた高度な実験技術に頼らざるを得ず、構造の時間発展を低コストに取得できる数値計算技術の確立が不

可欠であると言える。

そこで本研究では、SOFC 実構造における焼結がどの過程に進展しているかを把握することを目的として、POTTS モデルをベースにしたモンテカルロ法を用いた 3 次元実構造ベースのシミュレータを開発を行う。

1.2 研究目的

本研究の目的は、SOFC の劣化機構の一つである Ni の焼結現象に起因する燃料極の微細構造変化を予測するための数値計算シミュレータの開発である。

本研究では、POTTS モデルをベースにしたモンテカルロ法を用いた 3 次元実構造ベースのシミュレータの開発を目的とする。まず、緻密化を表現するアルゴリズムについて新たな手法を提案し、不均質な Ni-YSZ 構造において POTTS モデルをベースにしたモンテカルロシミュレーションを可能にする。次に、クローズドパックモデルおよびランダムパックモデルを用いて Ni 焼結シミュレーションを行い、Ni 焼結挙動を実験と比較することで提案手法の妥当性を検証する。次に、燃料極の二次元 FIB-SEM 画像から再構築した三次元実構造ベースモデルを直接取り扱うことで、構造特性の時間変化について実験との対応を可能にし、比較を行う。また、開発したシミュレータを用いて Ni 粒子の粗大化に与える YSZ 粒子の拘束の影響について検討を行う。

1.3 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と研究の目的、及び本論文の構成を述べた。

第 2 章「SOFC」では、まず SOFC および本研究で扱う燃料極の概要について述べる。次に、固相焼結について説明を行い、最後に、SOFC 燃料極の構造変化を扱った先行研究について触れる。

第 3 章「解析手法」では、まず、ベースとなる Q-state POTTS モデルについて説明する。次に、各焼結過程の支配因子である、粒成長・ポアの移動および消滅を表現するための各アルゴリズムについて説明する。次に、今回新たに提案する緻密化アルゴリズムについての説明を行う。最後に、新たに導入された緻密化アルゴリズムを用いるために行った、最外表面および構造計算領域と構造解析領域について説明する。

第 4 章「クローズドパックモデル・ランダムパックモデル」では、まず、本章で用いる構造パラメータの説明と計算方法を述べる。次に、クローズドパックモデルの初期構造作成方法を説明する。次に、クローズドパックモデルを用いて行った Ni 焼

結計算の結果について述べる。次に、ランダムパックモデルの初期構造作成方法を説明する。次に、ランダムパックモデルにおける Ni 焼結計算結果について述べる。最後に、各構造での Ni 焼結計算結果についてのまとめと考察を行う

第5章「燃料極実構造モデル」では、まず、本章で用いる構造パラメータの説明と計算方法を述べる。次に、Ni-YSZ 実構造モデルの作成方法について述べる。最後に、得られた構造パラメータの時間変化について実験結果との比較を行う。

第6章「結論」では、本研究を通して得られた結論を総括する。

第2章

SOFC

2.1 SOFC とは

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) とは, 電解質, 空気極, 燃料極の全てが固相で構成される, 燃料電池の一種である.

燃料電池はその電解質の種類などから

- 固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)
- リン酸形燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
- 熔融炭酸塩形燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)
- 固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

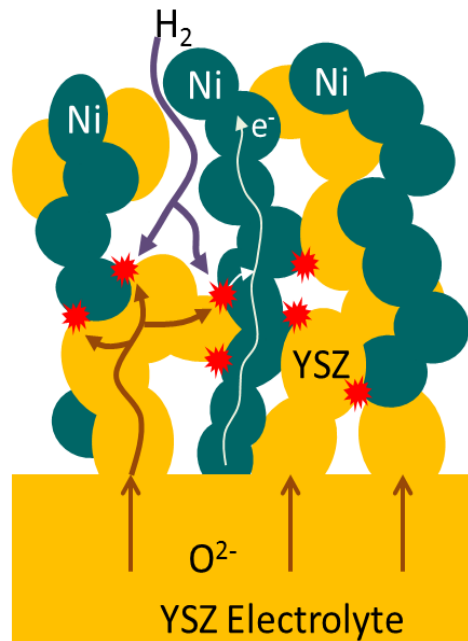
の四種類に分類される^[1]が, SOFCは

- PEFC や PAFC と異なり白金触媒不要
- MCFC の動作温度 (600 700 °C) より動作温度が高温 (800 1000 °C)

であり, 安価で高効率な発電が可能な燃料電池として期待されている.

SOFC の実用化例を挙げると, 2011 年 10 月に JX 日鉱日石エネルギー株式会社から家庭用 SOFC 型エネファームが発売された.

一方, 工業利用の分野ではその高い動作温度を活かす目的で, コンバインドサイクル火力発電において, 蒸気タービンの上流側に SOFC をトッピングサイクルとして設置するトリプル複合発電^[2]が考えられている. しかし, その高温長時間発電に向けて SOFC 自体の信頼性・耐久性を高める必要がある.



★ : TPB (Triple Phase Boundary)

Fig 2-1: The model of SOFC Ni-YSZ anode

2.2 SOFC 燃料極

本研究ではSOFCの燃料極に着目した。図2-1に燃料極のモデル図を示す。

図2-1に示されるように、燃料極は複雑な微細構造を有する多孔質体であり、主にYSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 電解質上に、NiとYSZが混ざったサーメット構造として存在している。図2-1の赤で示された点は三相界面 (Triple Phase Boundary, 以下TPB) と呼ばれ、Ni, YSZ, そしてPoreの三相が接している燃料極内の発電反応場である。三相界面上では反応式(2.1)のような発電反応が生じているが、動作温度が高温であるため、焼結現象によってNiの緻密化・粗大化が生じ、三相界面量の減少、ひいてはSOFC全体の発電応答が低下するという問題が知られている。そのため、焼結現象に起因する燃料極内の微細構造変化のメカニズムを明らかにすることが、SOFC全体の信頼性を確保する上で重要となっている。



2.3 微細構造変化に関する先行研究

SOFC 燃料極の微細構造変化の機構を明らかにし、変化予測を行うことは、SOFC セルの信頼性の確保をする上でも、セルの最適設計を行う上でも非常に重要であるが、実験的に構造変化を求めるには、技術的・時間的な困難が伴い、2012年現在その報告例は数限られたものとなっている。

燃料極の構造変化に関する先行研究例として、Jiao らによる、FIB-SEM 観察と phase field 法を組み合わせた燃料極構造変化予測の研究^[3] および、Nelson らによる、X線解析を用いた手法^[4]などが挙げられる。

Nelson らは、X線解析を用いて作動中の SOFC からナノスケール二次元断層画像を取得し、その断層画像から燃料極の三次元構造を再構築し構造解析を行った。1000 時間を超える運転中の実構造から各構造パラメータの時間変化を取得することに成功した数少ない報告例の一つである。

Jiao らは集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam, FIB) および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を組み合わせた FIB-SEM を用いて取得した SOFC 燃料極の二次元 FIB-SEM 画像から、燃料極の三次元微細構造再構築を行った。そして phase field 法を用いて、燃料極の構造変化予測を行うとともに、100 時間通電後・650 時間通電後の SOFC 燃料極の FIB-SEM 観察結果から得られた構造パラメータの比較を行った。

図 2-2 に FIB-SEM のイメージ図を、図 2-3 に燃料極の二次元 FIB-SEM 画像を示す^[5]。

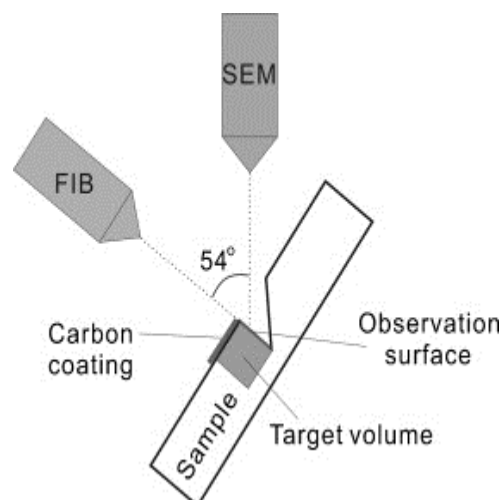


Fig 2-2: The image of FIB-SEM setting

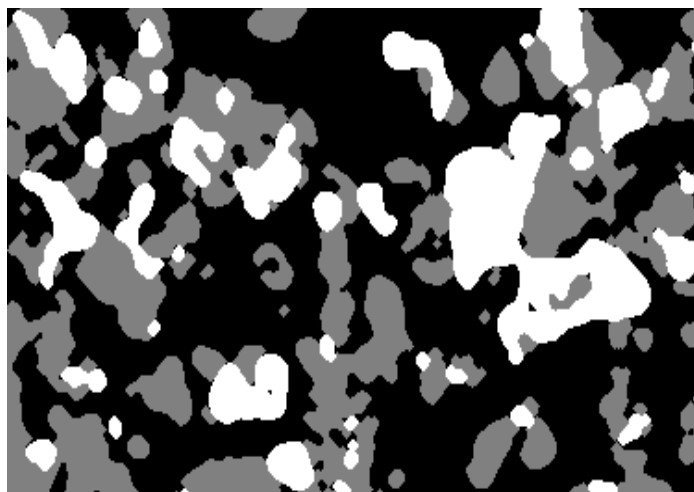


Fig 2-3: Two dimensional FIB-SEM image of SOFC anode

第3章

解析手法

この章では、まず、本研究で作成した3次元モンテカルロシミュレータのベースとなるQ-state Pottsモデルについて解説する。次に、新たな提案手法として導入した緻密化アルゴリズムについて述べる。最後に新たな緻密化アルゴリズムの導入に伴い設定した、最外表面および構造計算領域・構造解析領域について説明する。

3.1 Q-state Pottsモデル

Q-state Pottsモデル^[6]では、多数の立方格子で構成された三次元空間の各格子にQ値と呼ばれる仮想的な値を与え、同じQ値を持つ隣り合う格子群を一つの結晶粒として扱い、異なるQ値を持つ格子間には結晶粒界(あるいは結晶表面)が存在すると考える。以下の図3.1に二次元Pottsモデルの図^[7]を示す。正のQ値を割り振られたsiteが粒siteであり、0が割り振られたsiteがpore siteである

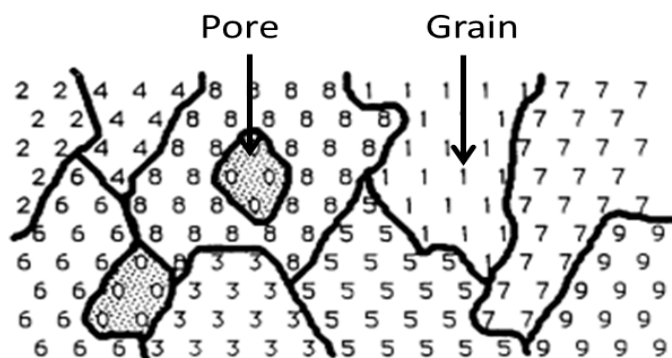


Fig 3-1: Potts model

この時、系全体のエネルギーは、式(3.1)で記述される。ここで N は空間内に存在する全格子数、 n は一つの格子の周りに存在する最近接格子数、 J_{ij} は格子間の界面

エネルギー, δ はクロネッカのデルタ, q_i および q_j は各格子の Q 値を示す. 本研究では Ni, YSZ, Pore に対して異なる Q 値を与える.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n J_{ij} (1 - \delta(q_i, q_j)) \quad (3.1)$$

界面エネルギー J_{ij} は, Sun らの Ni-YSZ 実構造を元に算出した Ni, YSZ, Pore の接触角の比データ [8] から以下の表 3-1 のように決定した.

Table 3-1: Interfacial energy J_{ij} (Normalized value)

$J_{ij}(\text{Ni-Pore})$	1.000
$J_{ij}(\text{YSZ-Pore})$	0.820
$J_{ij}(\text{Ni-YSZ})$	1.082
$J_{ij}(\text{Ni-Ni})$	0.705
$J_{ij}(\text{YSZ-YSZ})$	0.516
$J_{ij}(\text{Pore-Pore})$	0.000

結晶粒子の粗大化現象を表現するため, 本研究では, 粒成長・pore 移動・緻密化の異なる三つのアルゴリズムを導入した [6]. 粒成長ではランダムに粒 site を選択し, 選択した site の Q 値を, その周りに存在する最近接の粒 site の Q 値と交換する. そして交換前後での系のエネルギーを比較し, 式 (3.2) で示される確率 P によってその交換を行うかどうかを決定する. E は式 (3.1) で計算された系のエネルギーであり, k_B はボルツマン定数, T はシミュレーション温度を示す.

$$P = \begin{cases} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) & (\Delta E > 0) \\ 1 & (\Delta E \leq 0) \end{cases} \quad (3.2)$$

pore 移動では最近接 site に粒 site が存在する pore site を選択する. その後, 最近接粒 site と Q 値を交換し, 式 (3.1) により交換前後のエネルギーを計算し, 式 (3.2) により交換を行うかどうか決定する.

また pore 移動とは別に, 空孔 (孤立した pore site) 生成・消滅アルゴリズムを導入する. 再度 pore 移動を行い, 空孔が粒界に生成された場合のみ交換を行うかどうかを判定し, その後後述する緻密化アルゴリズムによって空孔を拡散・消滅させる. 交換を行うかどうかを決定する確率 P は式 (3.2) で示されるが, 拡散・消滅を行う確率 P_{anni} は以下の式 (3.3) で示される. F_0 は系の初期状態における Ni の粒界の長さであり, F_t は時刻 t における Ni の粒界の長さである.

$$P_{anni} = \frac{F_0}{F_t} \quad (3.3)$$

シミュレーション温度は、Tikareらと同様、粒成長と空孔移動については、 $k_B T = 1.0$ とし、空孔生成については、 $k_B T = 13.0$ とした。また、Pore siteはすべて同一のQ値を与えた。一方、NiとYSZの拡散係数を比較すると大きな差があるため、本研究ではYSZは動かないものと仮定した。

以上のアルゴリズムを用いて全てのNi粒siteおよびpore siteに対して、Q値の交換を試みることを1モンテカルロステップ (Monte Carlo Step, 以下MCS) として、時間スケールの基本単位とした。

図3-2は本シミュレーションプログラムの1MCS内におけるフローチャート図である。

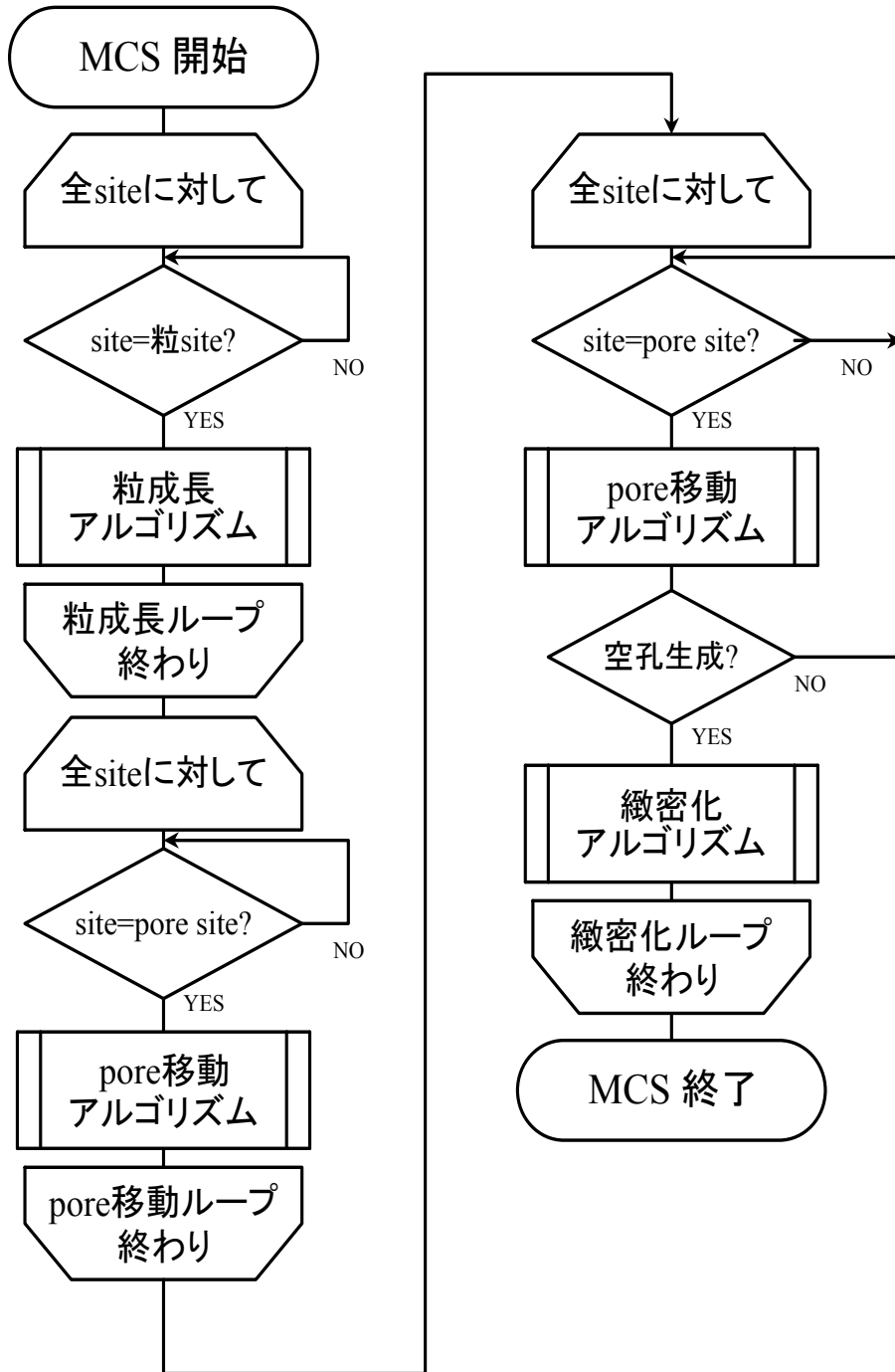


Fig 3-2: Flow Chart

3.2 新たな緻密化アルゴリズムの提案

Tikare らによる緻密化アルゴリズム^[6]は、まず、空孔に隣接する Ni 結晶粒をランダムに選択し、その粒子の重心と空孔を直線で結ぶ。その後、その直線状に存在し、空孔と隣り合う site と空孔の Q 値を交換する操作を、空孔が構造の最外表面に辿り着くまで繰り返す、という方法であった。しかしこの方法では、計算対象の系が単元系に限られ、SOFC 燃料極のような複数の相が複雑に混ざった系では用いることができないという問題があった。

そこで新たな緻密化アルゴリズムを提案する。空孔の拡散パスを Ni-Ni 粒界、Ni-YSZ 界面もしくは Ni 表面上に限り、空孔が別の粒界三重点に辿り着くたびに、その点に存在する Ni site と空孔 site の位置を交換し、空孔が構造の最外表面に辿り着くまで操作を繰り返す方法を提案する。この方法を用いることで、YSZ を動かすことなく緻密化過程を再現することに成功した。

以下の図 3-3 および図 3-4 は、Tikare らによる緻密化アルゴリズムを用いた場合と本研究での提案手法を用いた場合での空孔の挙動をモデル化した図である。

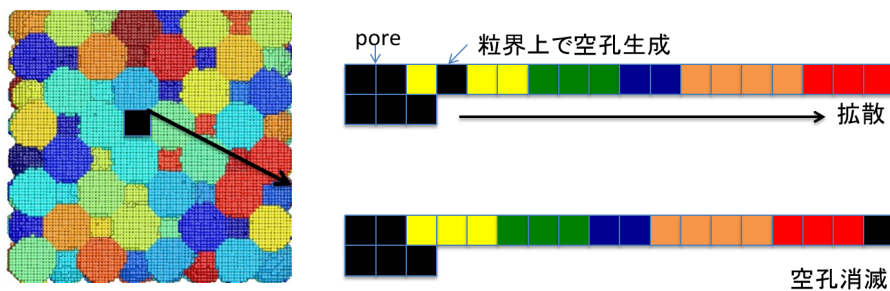


Fig 3-3: Prior method

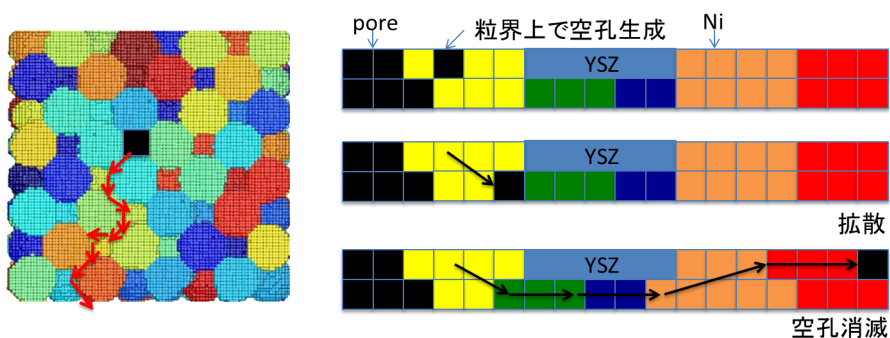


Fig 3-4: Proposal method

3.3 最外表面の導入

新たに導入した緻密化アルゴリズムを用いるため、シミュレーション計算を行う構造計算領域の最外表面の設定を行う。設定した最外表面上およびその外部は空孔消滅アルゴリズムの影響を受ける。そのため、モンテカルロシミュレーションは最外表面外部領域を含めた構造計算領域で行うが、表面の影響が構造解析結果に影響を与えないようにするため、構造解析をおこなう領域は最外表面内部に構造解析領域を設定して解析を行った。

構造計算領域の6面に設定する最外表面であるが、Ni表面もしくはNi界面上を伝って空孔が拡散してくるため、各面がNiと、ある程度の接触面積を有する必要がある。本研究では、構造計算領域の各6面の最外面から内側に向かって一面ずつ、その面に含まれるNi粒siteの割合を調べ、初めて10%を超えた面を最外表面とした。この位置は毎MCS更新を行い、Niの緻密化の進展に合わせて位置を変更する。

次の図3-5は、モンテカルロシミュレーションを行う構造計算領域および最外表面の位置の変化を示している。図中、黒い枠内がモンテカルロシミュレーションを行う構造計算領域であり、赤い枠が最外表面の位置である。Ni焼結計算によってNiの緻密化が進展するにしたがって、最外表面の位置も構造内部へと変化していることが分かる。

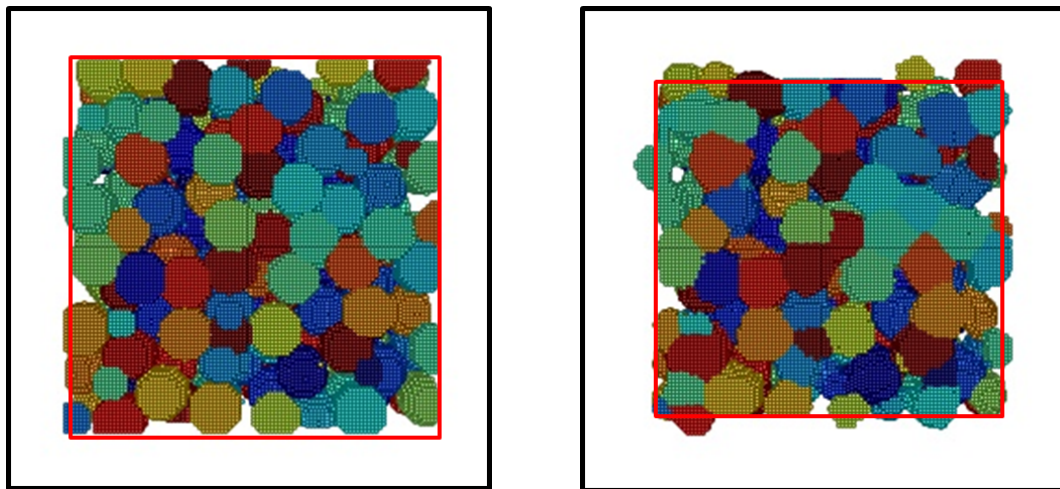


Fig 3-5: The calculation area and the position of surface

第4章

クローズドパックモデル・ランダム パックモデル

この章では、まず、本章で用いる構造パラメータの説明と計算方法を述べる。次に、クローズドパックモデルの初期構造作成方法を説明する。次に、クローズドパックモデルを用いて行った Ni 焼結計算の結果について述べる。次に、ランダムパックモデルの初期構造作成方法を説明する。次に、ランダムパックモデルにおける Ni 焼結計算結果について述べる。最後に、各構造での Ni 焼結計算結果についてのまとめと考察を行う。

4.1 構造パラメータ

最外表面は前の章で述べたとおり、空孔の拡散・消滅の影響を強く受ける。そのため、表面の影響を受けない構造解析領域内で構造解析を行った。本章における構造解析領域は、構造計算領域の中心から直径が構造計算領域の一辺の 80% の長さの球体内で行った。

本項では、密度、空隙率、Ni の平均結晶粒径、三相界面密度について、計算方法を述べる。

4.1.1 密度・空隙率

まず、密度および空隙率の計算方法について述べる。

密度 D は以下の式 (4.1) で表される..

$$D = \frac{N_{Ni}}{N_{site}} \quad (4.1)$$

ここで N_{Ni} は、構造解析領域内に存在する Ni 粒 site の総数、ここで N_{site} は、構造解析領域内に存在する site の総数である。

空隙率 P は以下の式 (4.2) で表される.

$$P = 1 - \frac{N_{Ni} + N_{YSZ}}{N_{site}} \quad (4.2)$$

ここで N_{Ni} は, 構造解析領域内に存在する Ni 粒 site の総数, ここで N_{YSZ} は, 構造解析領域内に存在する YSZ 粒 site の総数, ここで N_{site} は, 構造解析領域内に存在する site の総数である.

4.1.2 Ni の平均結晶粒径

Ni の平均結晶粒径 R_{Ni} は式 (4.3) で表される.

$$R_{Ni} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{Ni,i}^{\frac{1}{3}} \quad (4.3)$$

ここで, N は構造解析領域内に存在する全 Ni 結晶粒子数, $V_{Ni,i}$ は i 番目の Ni 結晶粒の体積を表す. 結晶粒の体積は同じ Q 値を持つ隣り合う Ni 粒 site の数の合計である.

4.1.3 三相界面密度

三相界面 (Triple Phase boundary, TPB) とは燃料極中の発電反応場であり, Ni, YSZ そして pore の三相が接する界面である. 図 fig:TPB-image^[12] に三相界面のモデル図を示す. 図中の青い立方体が Ni 粒 site, 緑の立方体が YSZ 粒 site, 透明な立方体が pore site, そして中心の赤い直線が三相界面である. このように Ni, YSZ, pore site の中心に存在する直線 1 本を 1 としして構造解析領域内に存在する三相界面の総数を数え, 構造解析領域内の三相界面総長さとした.

三相界面密度 D_{TPB} は式 (4.4) で表される.

$$D_{TPB} = \frac{L_{TPB}}{V_{box}} \quad (4.4)$$

ここで L_{TPB} は三相界面総長さ, V_{box} は構造解析領域の体積である.

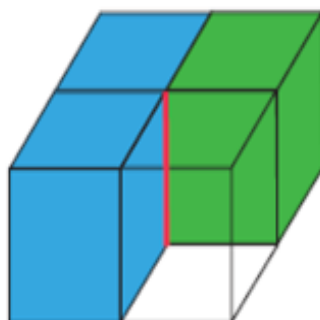


Fig 4-1: The image of TPB

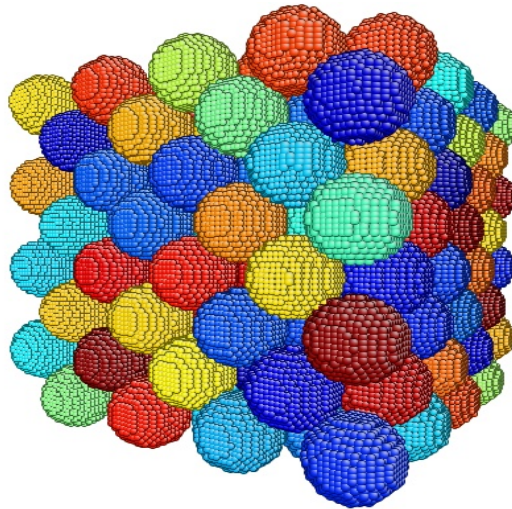


Fig 4-2: The close packed model of Ni

4.2 クローズドパックモデル

4.2.1 初期構造作成

クローズドパックモデルでは256個のNiもしくはYSZ球状結晶粒を用意し、面心立方構造になるように構造計算領域内に配置した。構造計算領域はx, y, z各方向100から175siteの立方領域とした。

Ni単体の系では、Ni初期結晶粒径が7site, 10site, 14siteである三種類の構造を作成し、Niの初期結晶粒径と密度の時間変化の関係を調べた。なお、初期密度はいずれの系も約74%である。

Ni-YSZ混合系では、構造計算領域はx, y, z各方向100siteの立方領域、NiおよびYSZの初期結晶粒径を7siteとした。YSZを混ぜる割合は0%・25%・50%・75%と変化させ、YSZ混合率と内部の空隙率の変化の関係を調べた。Ni結晶粒を256個構造計算領域内に配置したのち、ランダムにNi結晶粒を選択し定めた混合率になるまで、YSZ結晶粒に交換を行った。初期空隙率はいずれの系も約26%である。

以下の図4-2にNiのみのクローズドパックモデルの初期構造を、図4-3にYSZを50%混合したクローズドパックモデルの初期構造を示す。

図中の構造計算領域は $100 \times 100 \times 100$ siteであり、各結晶粒径は7siteである。同じQ値を持つsiteを同じ色で表している。また図4-3では、Ni粒siteが青、YSZ粒siteが赤で示されている。

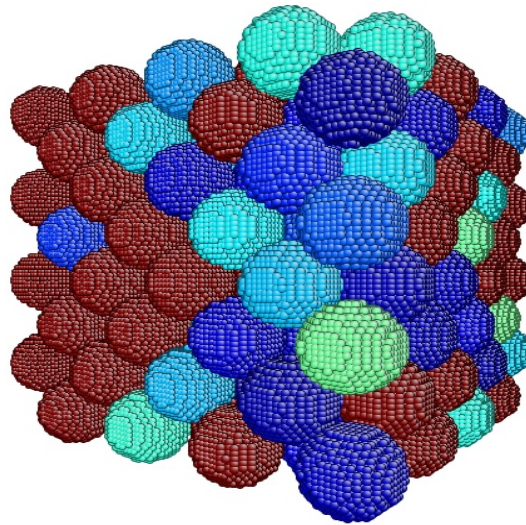


Fig 4-3: The close packed model of Ni-YSZ

4.2.2 Ni 単体系での焼結計算

Ni 単体系での焼結シミュレーション結果について述べる．次の Ni 結晶粒の初期結晶粒径を変化させた三構造 A, B, C についてそれぞれ 10000MCS の計算を行い，密度の時間変化を調べた．表 4-1 に，各構造の Ni 初期結晶粒径および構造計算領域のサイズを示す．

Table 4-1: Particle diameter of Ni and Simulation size

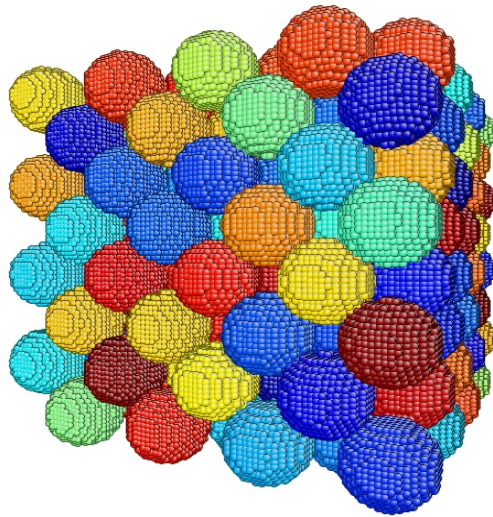
Structure	Particle diameter of Ni	Simulation size
Structure A	7 site	$100 \times 100 \times 100 \text{ site}^3$
Structure B	10 site	$130 \times 130 \times 130 \text{ site}^3$
Structure C	14 site	$175 \times 175 \times 175 \text{ site}^3$

図 4-4, 図 4-5, 図 4-6, 図 4-7 に構造 A の 0MCS, 1000MCS, 2000MCS, 3000MCS 時の構造を示す．

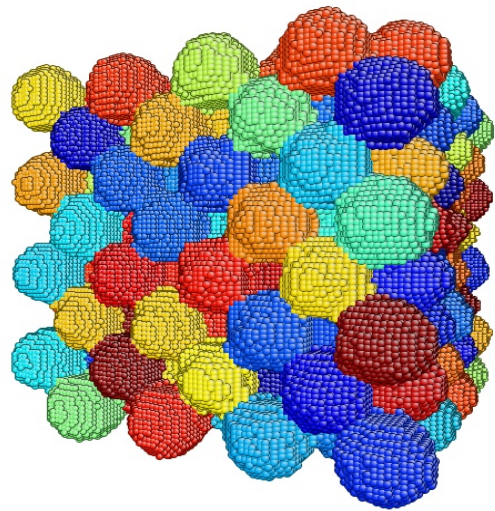
図 4-5, 図 4-6 において Ni 結晶粒同士の接触およびネックの成長が観察される．また，図 4-7 において Ni 結晶粒の粗大化が生じていることが観察される．

図 4-8 に縦軸に各構造の密度，横軸に MCS をプロットしたグラフを，図 4-9 に縦軸に各構造の Ni 平均結晶粒径，横軸に MCS をプロットしたグラフを，図 4-10 に縦軸に各構造の Ni 平均結晶粒径，横軸に各構造の密度をプロットしたグラフを示す．

図 4-8 より，構造 A は 2000MCS まで密度が上昇し最終的に 1 となる．しかし，構造 B, 構造 C と Ni の初期結晶粒径が大きくなるにつれて密度の上昇速度が低下し，



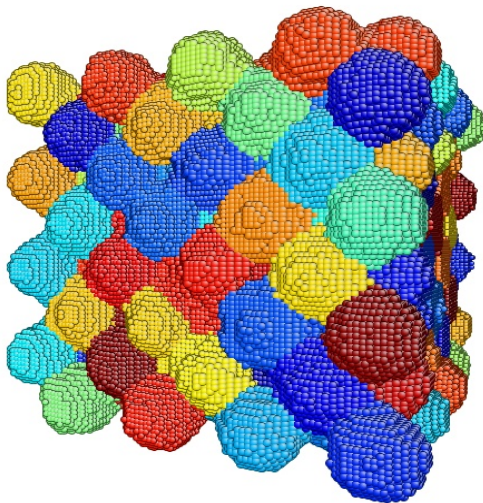
$\rho = 74\%$



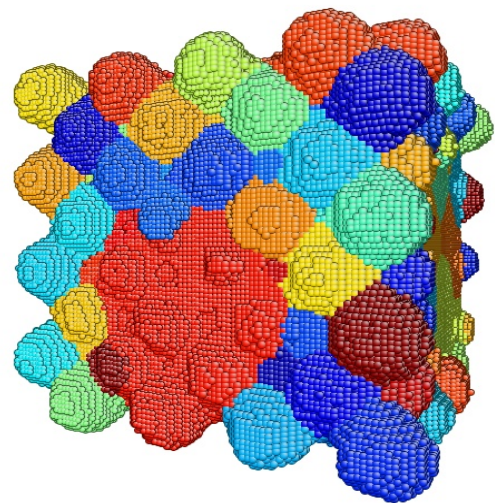
$\rho = 88\%$

Fig 4-4: The image of Structure A at 0 MCS

Fig 4-5: The image of Structure A at 1000 MCS



$\rho = 96\%$



$\rho = 99\%$

Fig 4-6: The image of Structure A at 2000 MCS

Fig 4-7: The image of Structure A at 3000 MCS

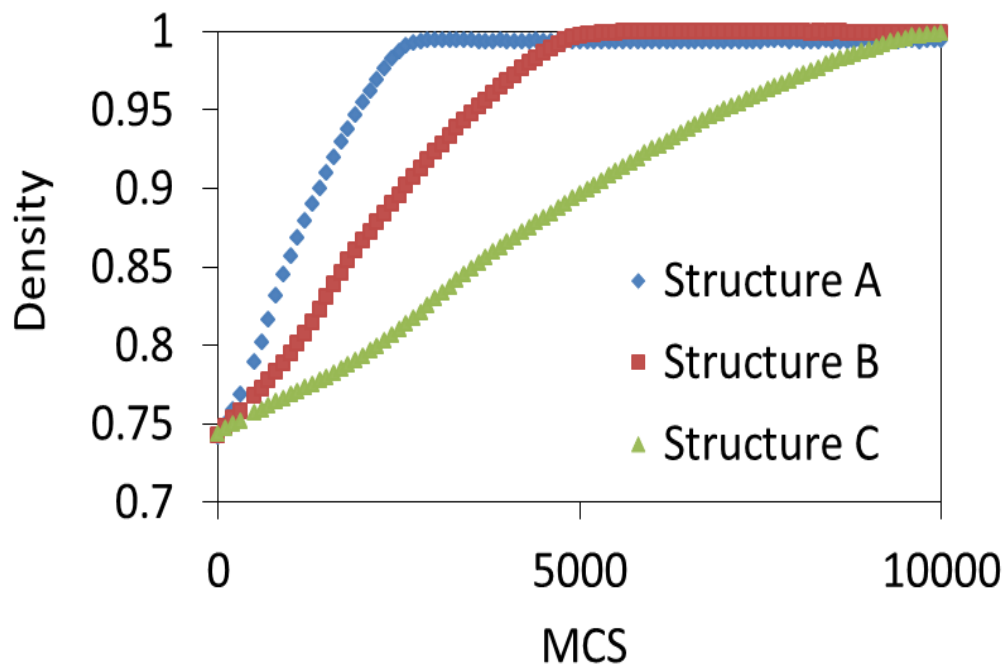


Fig 4-8: Time evolution of density of close packed model

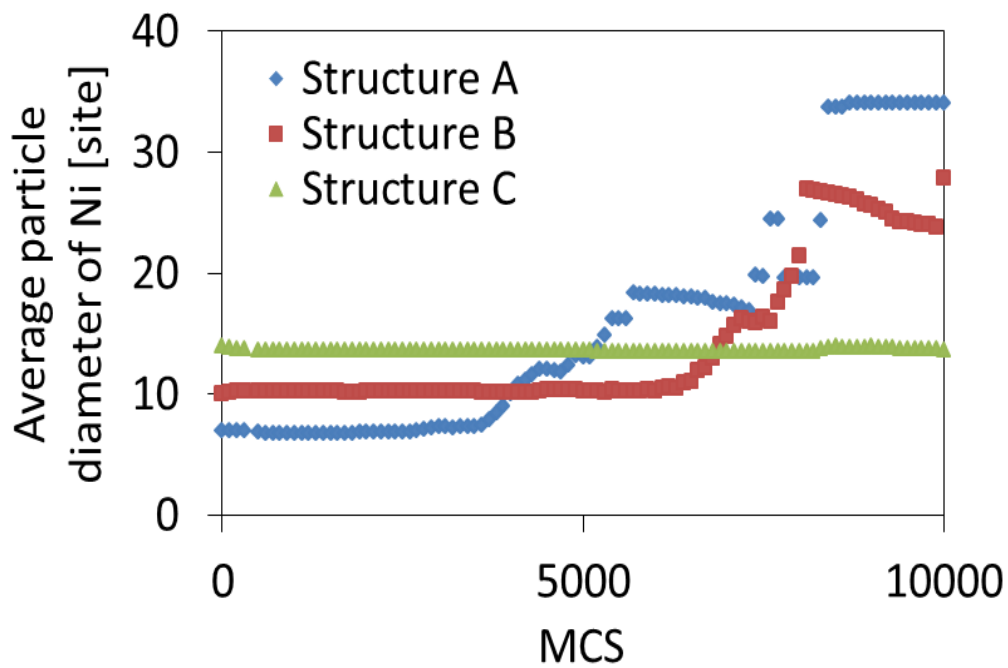


Fig 4-9: Time evolution of average particle diameter of Ni of close packed model

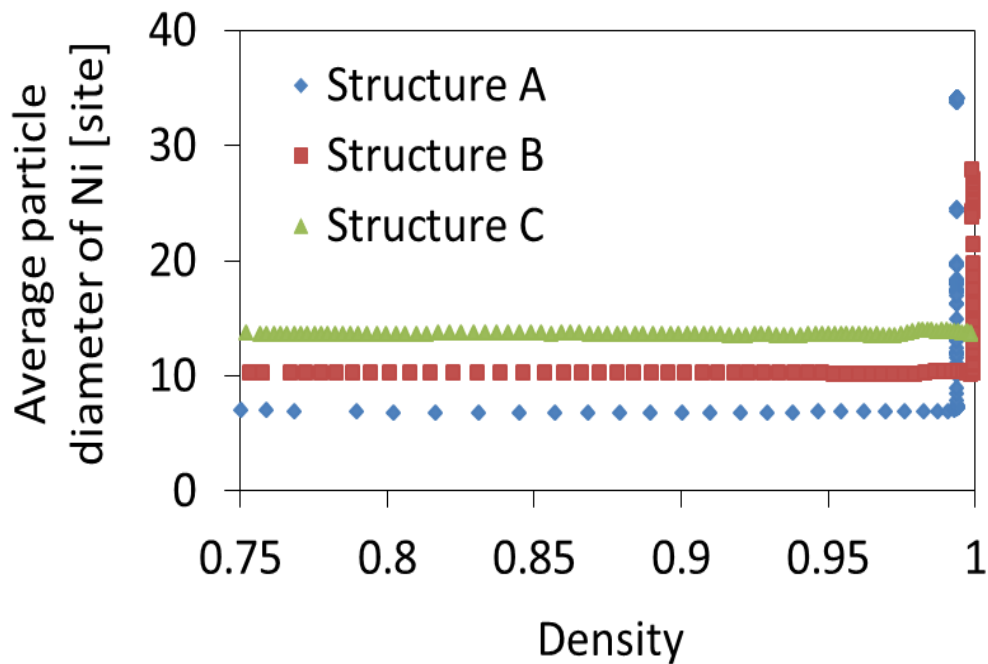


Fig 4-10: Average particle diameter and density of close packed model

構造 A の倍の初期結晶粒径である構造 C では密度が 1 になるまでに 10000MCS 経過している。

図 4-9 および図 4-10 より、クローズドパックモデルでは密度が約 97% に到達するまで Ni の粗大化は見られず、粗大化が始まると急激に Ni 結晶粒径が増大することが分かる。

図 4-11, 図 4-12, 図 4-13 にそれぞれ構造 A, B, C の 2000MCS 時の構造および、2000MCS 時の構造の二次断面図を示す。

図 4-11, 図 4-12, 図 4-13 より、均質な構造であるため、全ての構造において Ni の緻密化が均等に進行していることが分かる。しかし、構造 A ではすでに緻密化が進展しきっており、構造の一部で Ni の粗大化が観察されるが、構造 B および C ではこの時点では、Ni の結晶粒に大きな変化は観察されなかった。Ni の結晶粒径が小さいほど、Ni の緻密化が進みやすい傾向にあることが分かった。

4.2.3 Ni-YSZ 混合系での焼結計算

Ni-YSZ 混合系での Ni 焼結シミュレーション結果について述べる。YSZ の混合率を変化させた四構造 A, B, C, D についてそれぞれ 10000MCS の計算を行い、構造

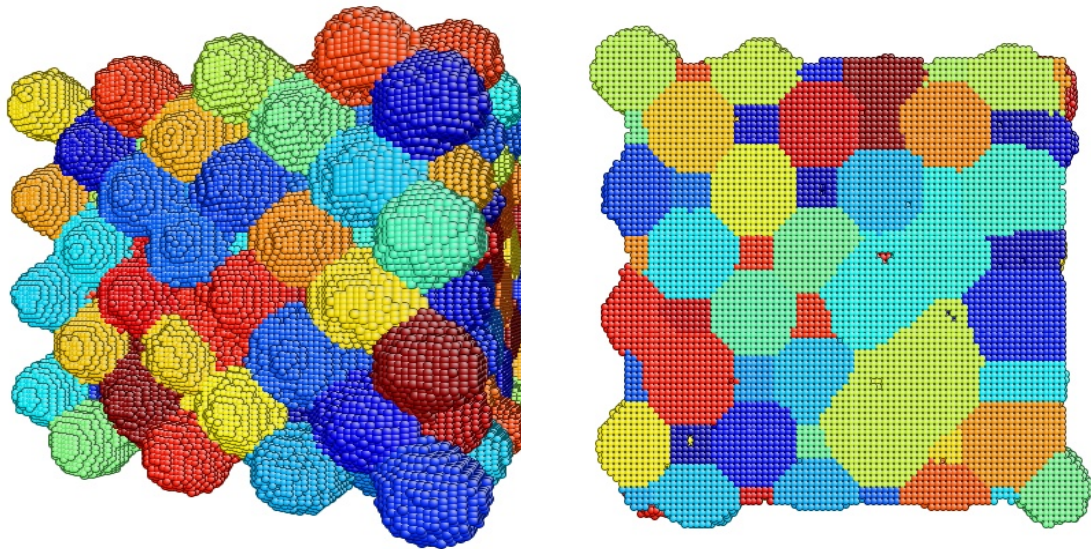


Fig 4-11: The structural image and cross sectional view of structure A after 2000MCS

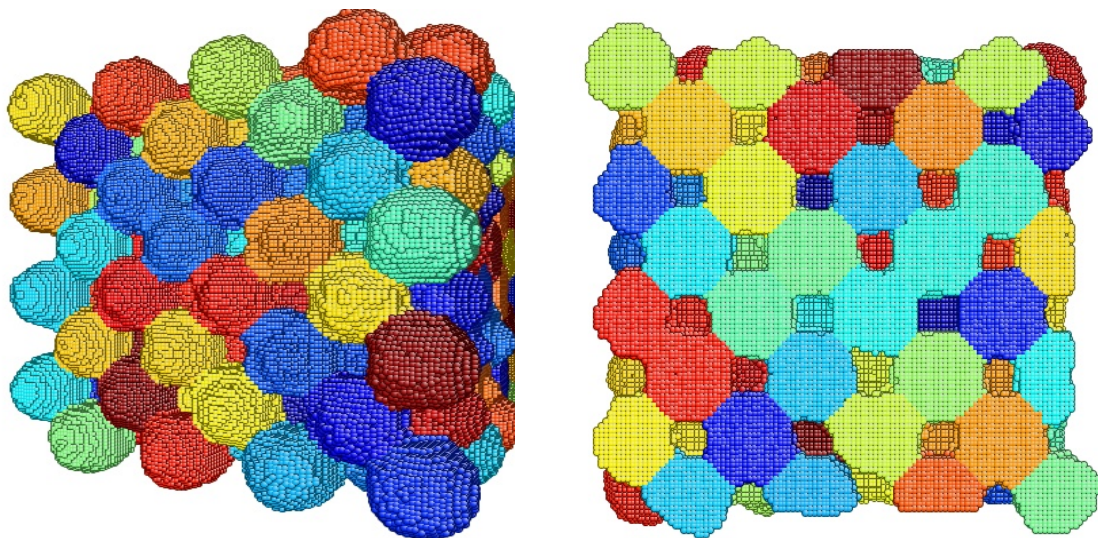


Fig 4-12: The structural image and cross sectional view of structure B after 2000MCS

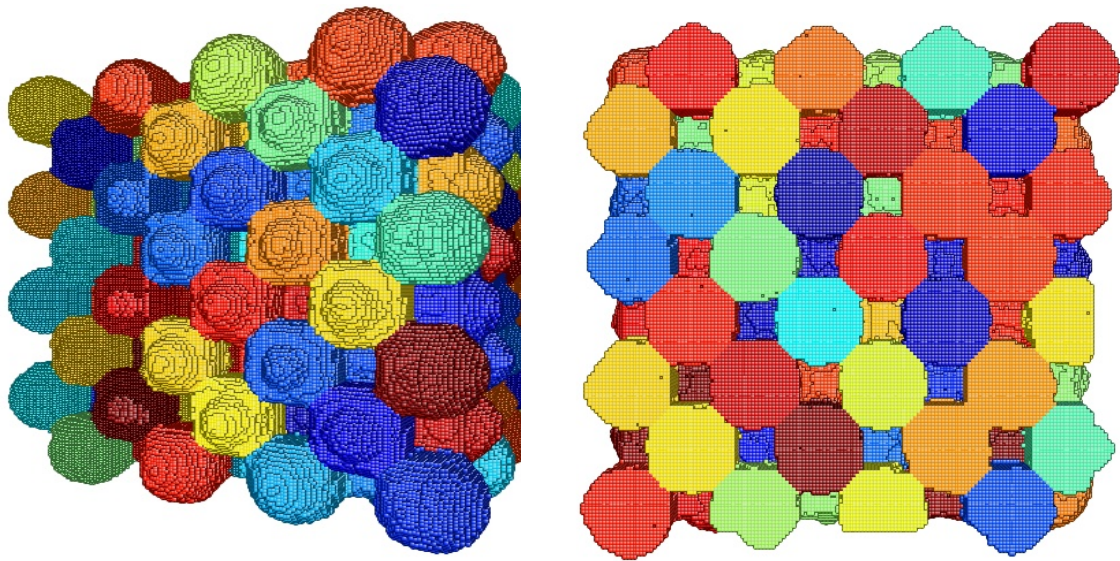


Fig 4-13: The structural image and cross sectional view of structure C after 2000MCS

解析領域内部の空隙率の時間変化を調べた。各構造の YSZ 混合率を表 4-2 に示す。

Table 4-2: YSZ fraction

Structure	YSZ fraction
Structure A	0 %
Structure B	25 %
Structure C	50 %
Structure D	75 %

図 4-14, 図 4-15, 図 4-16, 図 4-17 に構造 B の 0MCS, 1000MCS, 2000MCS, 3000MCS 時の構造の断面画像を示す。

図中, Ni 粒 site は青, YSZ 粒 site は赤で示している。図 4-15, 図 4-16 において Ni 結晶粒同士の接触およびネックの成長が観察される。しかし, Ni 単体での焼結挙動と異なり, 2000MCS 時でも構造内に多くの pore が観測される。また, 図 4-17 において構造の一部で Ni 結晶粒の粗大化が生じていることが観察されるが, 一方で YSZ 近辺に pore が残留していることが分かる。

図 4-18 に縦軸に各構造の空隙率, 横軸に MCS をプロットしたグラフを, 図 4-19 に縦軸に各構造の Ni 平均結晶粒径, 横軸に MCS をプロットしたグラフを示す。

図 4-18 より, YSZ の混合率が上昇するにつれて, 空隙率の低下速度が減少することが分かる。これにより YSZ が Ni の緻密化を阻害していることが示された。

図 4-19 より, NiYSZ 混合系である構造 B, C, D では Ni 平均結晶粒径の増大はほ

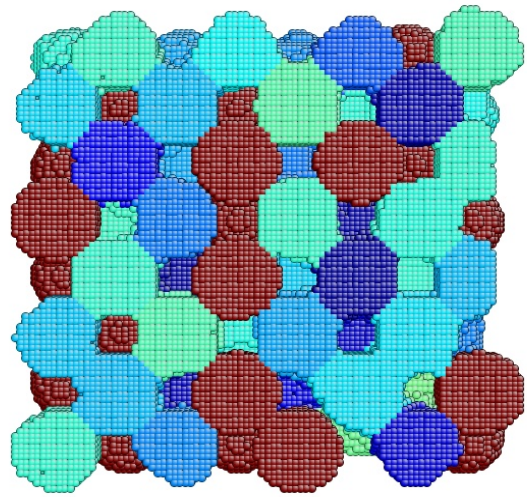
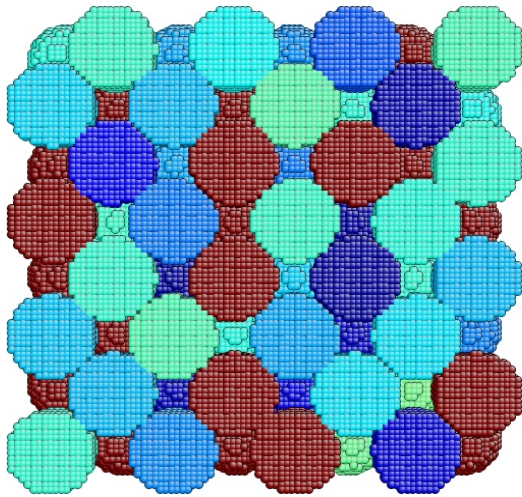


Fig 4-14: The cross sectional view of Structure B at 0 MCS

Fig 4-15: The cross sectional view of Structure B at 1000 MCS

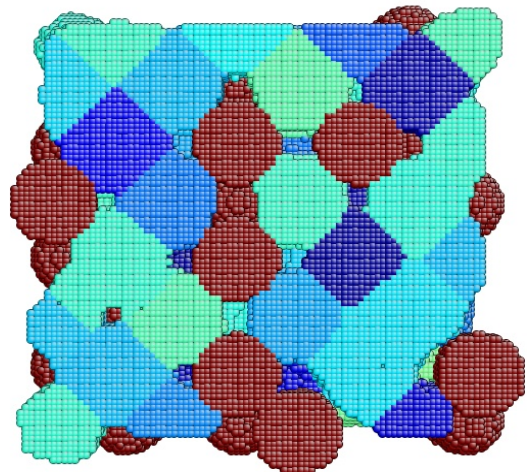
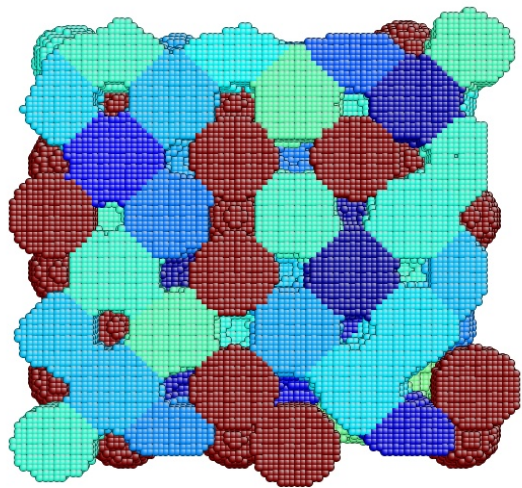


Fig 4-16: The cross sectional view of Structure B at 2000 MCS

Fig 4-17: The cross sectional view of Structure B at 3000 MCS

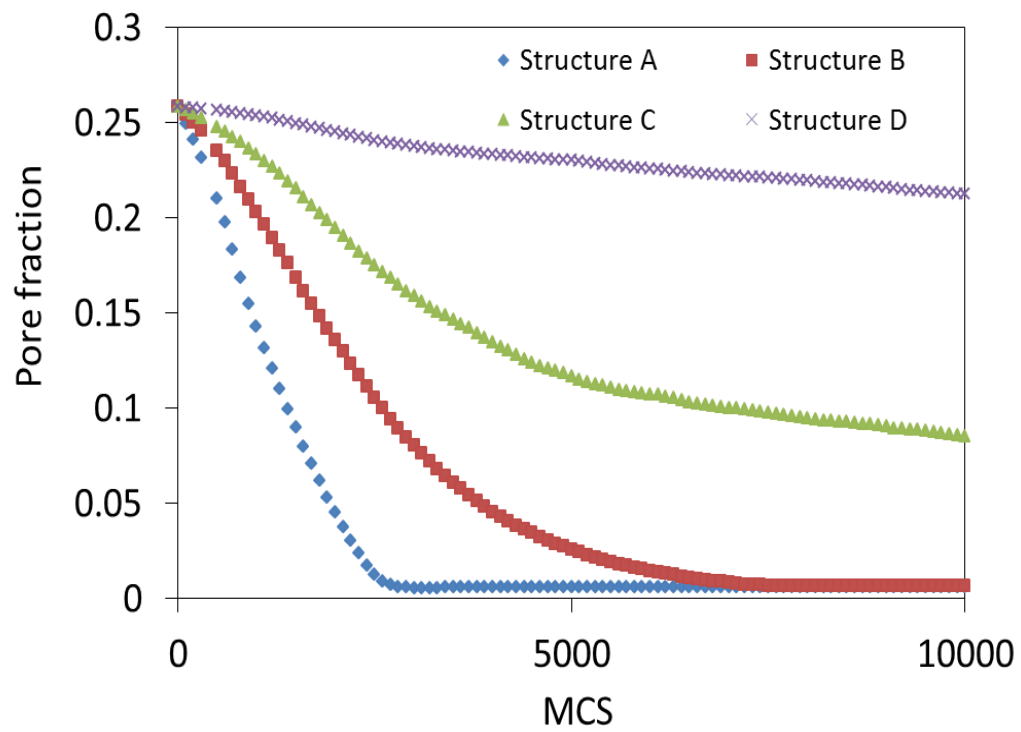


Fig 4-18: Time evolution of pore fraction of close packed model

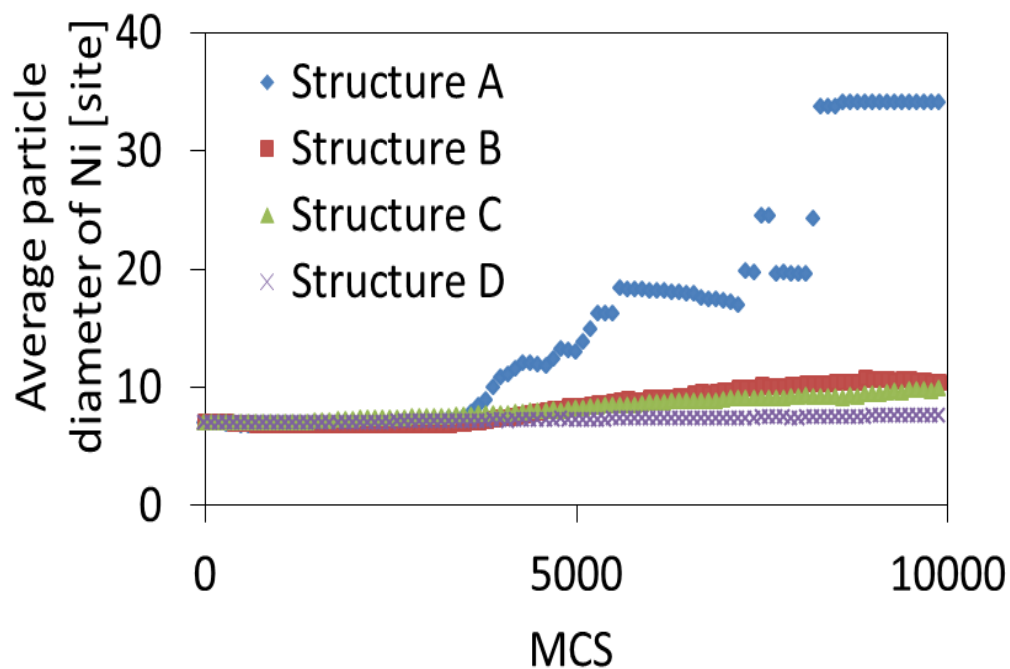


Fig 4-19: Time evolution of average particle diameter of Ni of close packed model

とんど見られなかった。これは、構造 C, D において空隙率が 0 近傍まで減少しておらず、構造 B の空隙率が 0 まで減少しているが、Ni のみの系においても密度が 1 になってから、Ni 結晶粒径の粗大化が観察されるまで、MCS で 2000 から 3000MCS を要しており、今回の計算長さでは粗大化の観察までには至らなかったと考えられる。

図 4-20 に、縦軸に各構造の Ni 平均結晶粒径、横軸に空隙率をプロットしたグラフを示す。図 4-21 は図 4-20 から NiYSZ 混合系である構造 B, C, D のみの結果を抽出したグラフである。

図 4-20 より、NiYSZ 混合系では、Ni 単体系と比較してより構造内部の空隙率が高い状態から Ni 結晶粒の粗大化が始まることが分かる。また、YSZ の混合率が大きい系ほど、その傾向は強まり、構造 C では空隙率 0.1 の状態で Ni の粗大化が始まっているといえる。

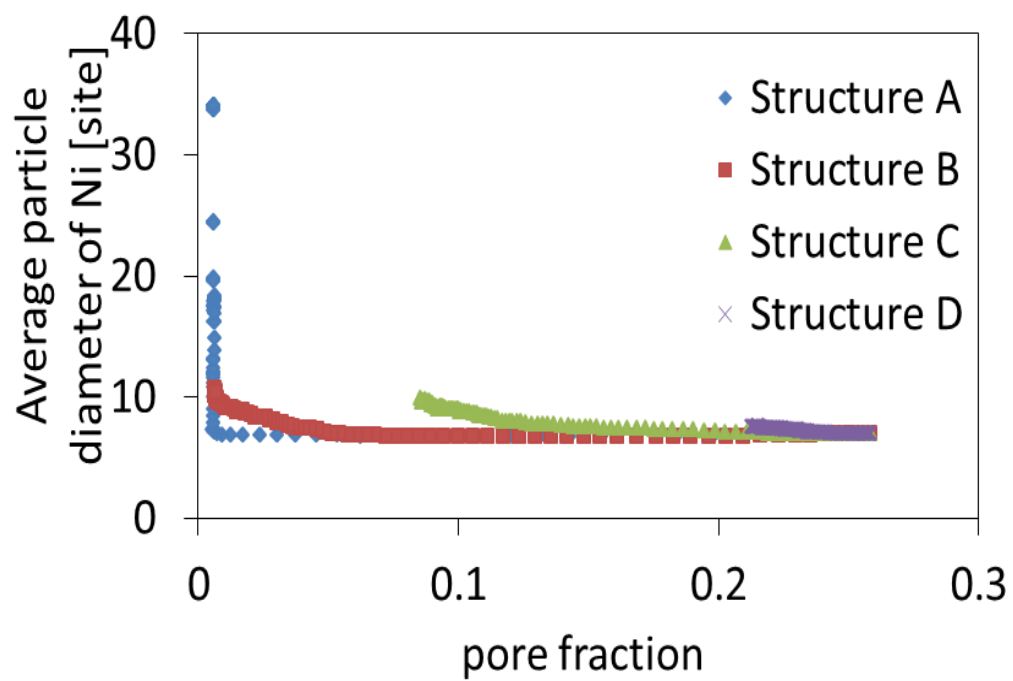


Fig 4-20: Average particle diameter of Ni and pore fraction of close packed model

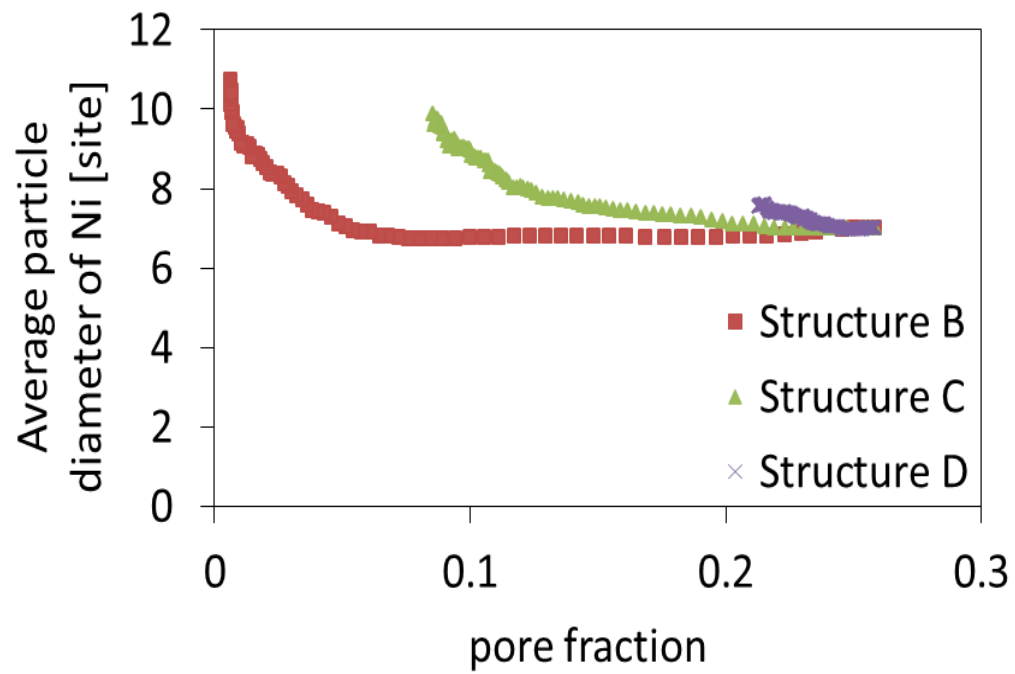


Fig 4-21: Average particle diameter of Ni and pore fraction in structure B, C and D

4.3 ランダムパックモデル

4.3.1 初期構造作成

ランダムパックモデルの作成においては、三次元多孔質シミュレータ POCO²[11] のアルゴリズムを参考に以下の方法で構造作成を行った。

- 構造計算領域の用意
- 事前に決定した粒子サイズの分布に従い、構造を構成する Ni および YSZ 単結晶を発生させる。
- 発生させた結晶を大きいものから順番に、座標をランダムに決定し構造計算領域内に挿入する。
- 結晶粒同士が重複した場合、事前に定めた重複率をまでであれば挿入し、それを超過する場合再度座標を指定し挿入を試みる。
- 発生させた結晶粒を全て挿入し終わったら、構造作成を終了する。

構造計算領域は $110 \times 110 \times 110$ site であり、Ni 初期結晶粒径を 5, 7, 10 site, YSZ 初期結晶粒径は対 Ni 比で 0.7 倍, 1.0 倍, 1.5 倍に変化させた。Ni および YSZ 初期結晶粒形状は球状とし、Ni, YSZ, Pore の体積分率は、Ni:YSZ:Pore=1:0:1 の Ni のみの系と、Ni:YSZ:Pore=1:1:2 の Ni-YSZ 混合系の二種類を作成した。いずれの構造も初期空隙率は約 50% である。

以下の図 4-22 に Ni のみのランダムパックモデルの初期構造を、図 4-23 に Ni-YSZ 混合系のランダムパックモデルの初期構造を示す。

図中の Ni および YSZ 結晶粒径は 7 site である。図中同じ Q 値を持つ site を同じ色で表している。また図 4-23 では、Ni 粒 site が青、YSZ 粒 site が赤で示されている。

4.3.2 Ni 単体系での焼結計算

Ni 単体系での焼結シミュレーション結果について述べる。次の Ni 結晶粒の初期結晶粒径を変化させた三構造 A, B, C についてそれぞれ 10000 MCS の計算を行い、密度の時間変化を調べた。表 4-3 に、各構造の Ni 初期結晶粒径を示す。

図 4-24, 図 4-25, 図 4-26, 図 4-27 に構造 B の 0 MCS, 1000 MCS, 3000 MCS, 5000 MCS 時の構造の断面画像を示す。

図 4-25, 図 4-26 より、不均質な系であるため、Ni 結晶粒同士の接触やネックの成長が生じる領域と大きな pore が占めている領域とが存在していることが分かる。

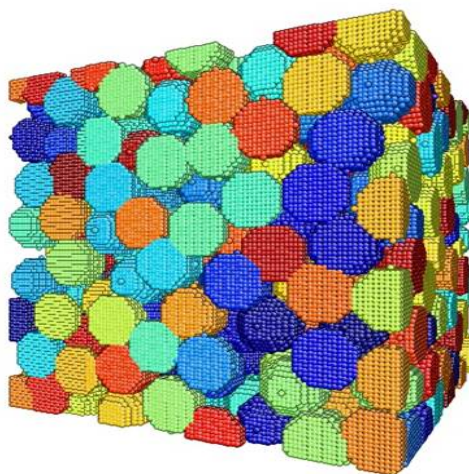


Fig 4-22: The random packed model of Ni

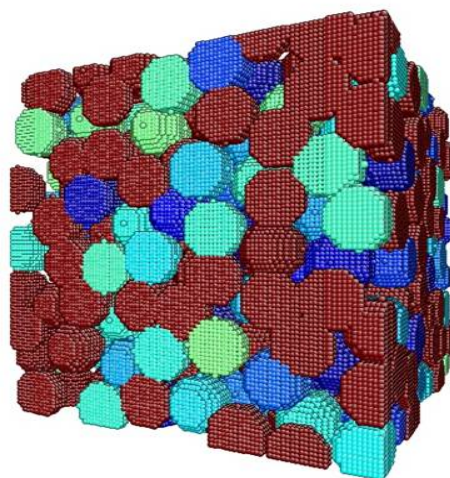


Fig 4-23: The random packed model of Ni-YSZ

Table 4-3: Particle diameter of Ni

Structure	Particle diameter of Ni
Structure A	5 site
Structure B	7 site
Structure C	10 site

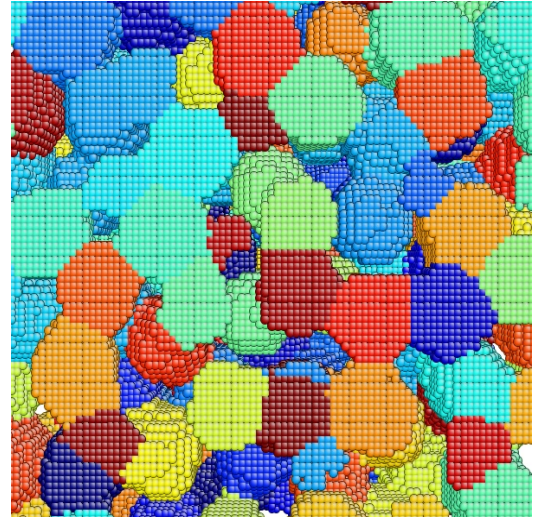
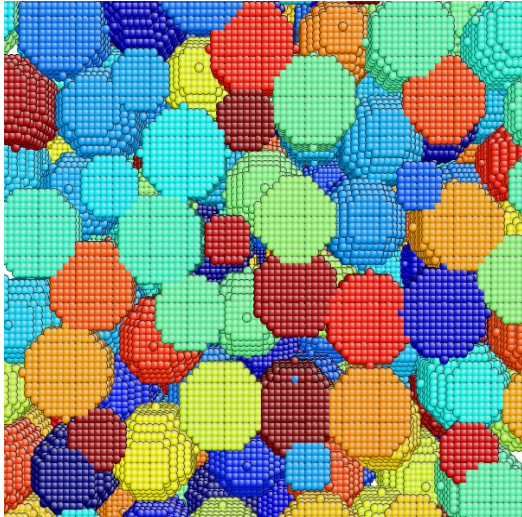


Fig 4-24: The cross sectional view of Structure B at 0 MCS

Fig 4-25: The cross sectional view of Structure B at 1000 MCS

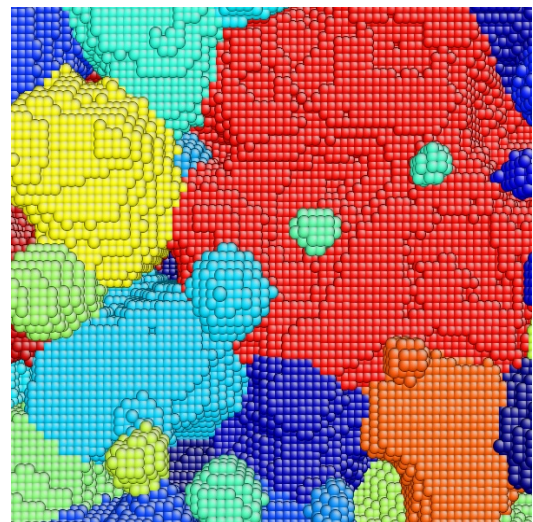
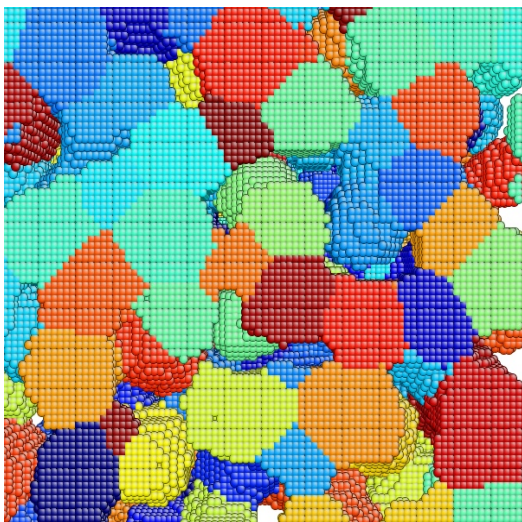


Fig 4-26: The cross sectional view of Structure B at 3000 MCS

Fig 4-27: The cross sectional view of Structure B at 5000 MCS

また、図4-27においてNi結晶粒の粗大化が生じていることが観察されるが、その粒径には大きなばらつきが存在する。

図4-28に縦軸に各構造の密度、横軸にMCSをプロットしたグラフを示す。図4-29に縦軸に各構造のNi平均結晶粒径、横軸にMCSをプロットしたグラフを示す。図4-30に縦軸に各構造のNi平均結晶粒径、横軸に密度をプロットしたグラフを示す。

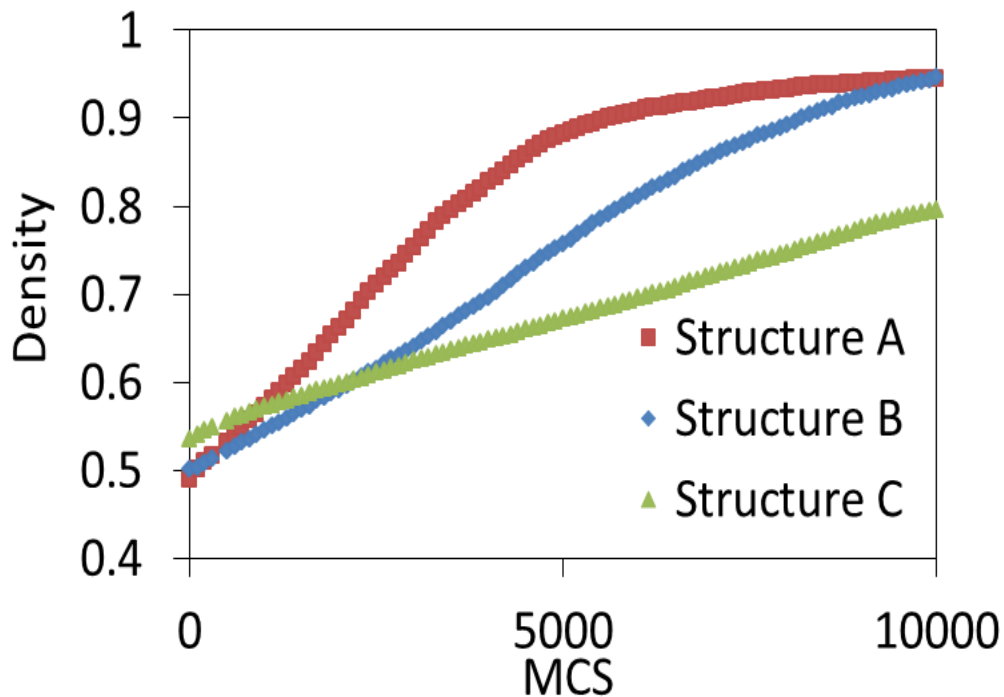


Fig 4-28: Time evolution of density of random packed model

図4-28より、クローズドパックモデル同様ランダムパックモデルにおいてもNiの初期結晶粒径が小さい構造ほどNiの緻密化が進展しやすいことが示された。しかし、ランダムパックモデルでは密度が1まで上昇せず、約95%程度で一定値となった。

図4-29より、Niの初期結晶粒径が小さい構造ほど、Niの緻密化が進展しやすいため、粗大化も起こりやすいことが分かる。しかし、クローズドパックモデルと異なり、ランダムパックモデルでは、密度が70%から80%程度からNi結晶粒の粗密化が観察された。一方、Ni結晶粒サイズが大きい構造CではNiの粗大化はほとんど観察されなかった。これは図4-30よりも分かる。構造AおよびBは密度が低い状態からNi平均結晶粒径が増加していき、密度が約90%を超えると、急激な上昇傾向が観察できる。構造CにおけるNi平均結晶粒径もわずかながら増加しているが、今回の計算時間では、その後構造A、B同様Ni結晶の粗大化が観察されるかどうかは不明である。

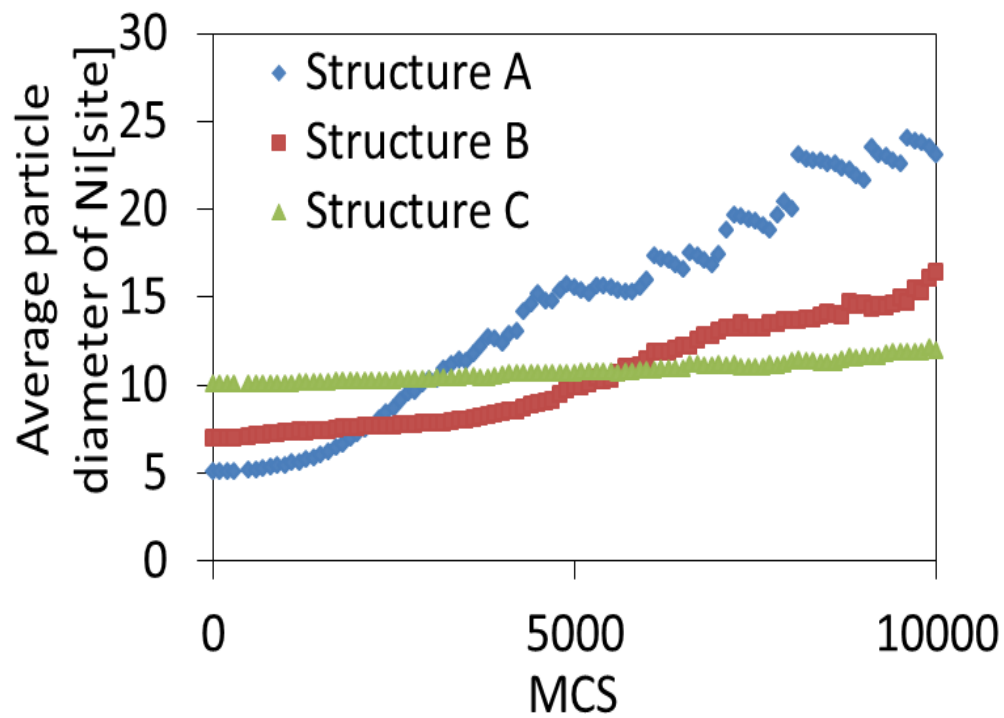


Fig 4-29: Time evolution of average particle diameter of Ni of random packed model

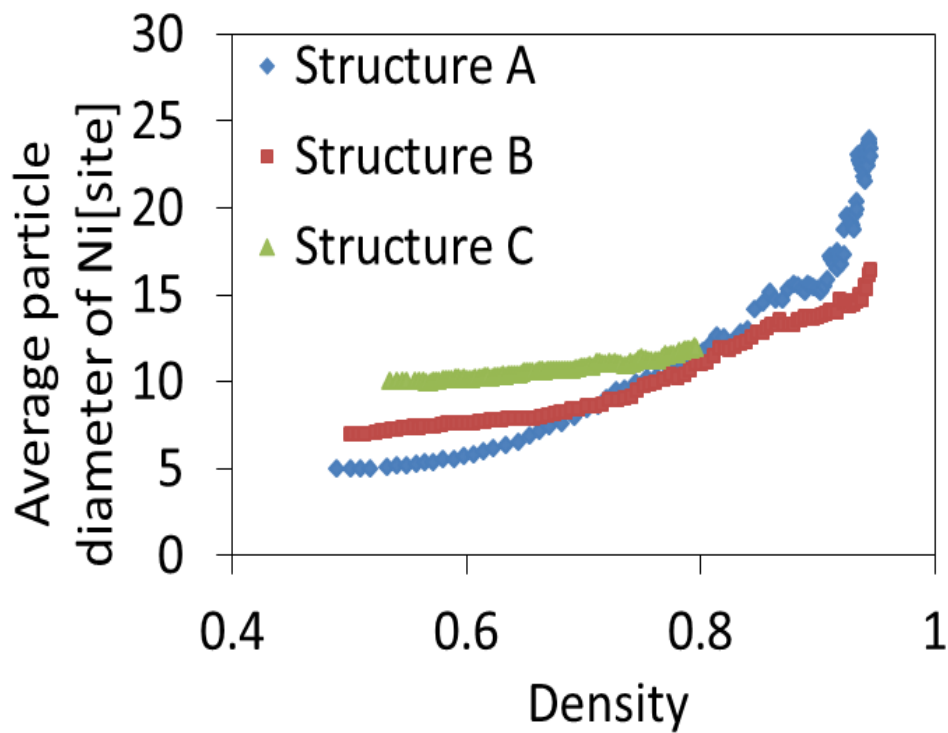


Fig 4-30: Average particle diameter of Ni and density of random packed model

また、ランダムパックモデルにおいて、Niのみの系でのNiの平均結晶粒径と密度の相関関係について次の式(4.5)が成り立つことがEvansらの実験^[9]によって報告されている。

$$\frac{G}{G_0} = \frac{\alpha}{\sqrt{1-\rho}} \quad (4.5)$$

ここで、 G および G_0 はNiの平均結晶粒径および初期平均結晶粒径、 α は比例定数、 ρ は密度である。構造AおよびBにおいて、この関係をプロットしたグラフを図4-31に示す。

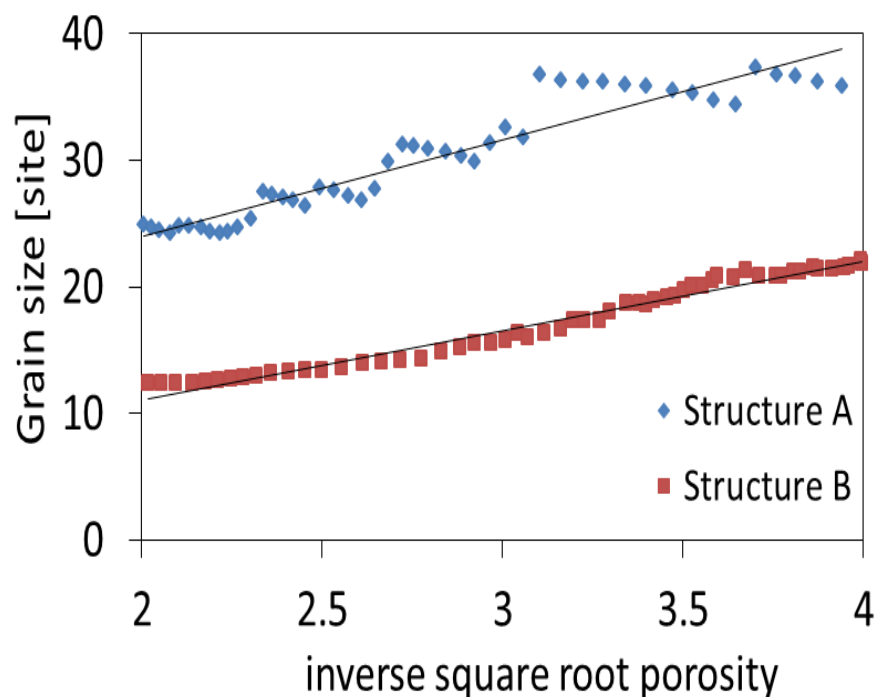


Fig 4-31: Average particle diameter of Ni and density of random packed model

図4-31より本計算においても実験結果同様Niの平均結晶粒径と密度が式(4.5)の関係を満たすことが示され、本手法は妥当であると考えられる。

4.3.3 Ni-YSZ 混合系での焼結計算

Ni-YSZ混合系でのNi焼結シミュレーション結果について述べる。まずNi初期結晶粒径を7siteとした系において、Ni単体構造Aおよび、Ni結晶のうち半数をYSZ結晶に置き換え、YSZの結晶粒径を変化させた三構造B、C、Dについてそれぞれ10000MCSの計算を行い、構造解析領域内部の空隙率の時間変化を調べた。

各構造の Ni 初期結晶粒径および YSZ 初期結晶粒径を表 4-4 に示す。

Table 4-4: YSZ particle diameter

Structure	Initial particle diameter of Ni	Initial particle diameter of YSZ
Structure A	7 site	none
Structure B	7 site	5 site
Structure C	7 site	7 site
Structure D	7 site	10 site

図 4-32, 図 4-33, 図 4-34, 図 4-35 に構造 C の 0MCS, 2000MCS, 5000MCS, 10000MCS 時の構造の断面画像を示す。

図中, Ni 粒 site は青, YSZ 粒 site は赤で示される。不均質な系であるため, 図 4-33 より, Ni 結晶粒同士の接触やネックの成長が生じる領域と大きな pore が占めている領域とが存在していることが分かる。図 4-34 より, Ni 結晶粒の粗大化が観察されるが, YSZ 近傍にはまだ pore が残留していることが分かる。また, 図 4-35 より, Ni 結晶粒の粗大化により巨大な Ni 結晶粒に成長する結晶と, 画像中心にある赤丸で示した Ni 結晶粒のように, YSZ に囲まれていることで, 孤立化する Ni 結晶粒が存在することが分かる。

図 4-36 に縦軸に各構造の空隙率, 横軸に MCS をプロットしたグラフを示す。図 4-37 は図 4-36 から Ni-YSZ 混合系である構造 B, C, D のみの結果を抜き出したものである。また, 図 4-38 に縦軸に各構造の Ni 平均結晶粒径, 横軸に MCS をプロットしたグラフを, 図 4-39 に縦軸に各構造の Ni 平均結晶粒径, 横軸に空隙率をプロットしたグラフを示す。

図 4-36 よりランダムパックモデルにおいても, YSZ の影響によって Ni の焼結挙動が大きく変化し, 緻密化の進展が阻害されることが示された。図 4-38 から, YSZ の有無によって, Ni の平均結晶粒径の時間発展の傾向が大きく異なることが分かる。

一方, 図 4-37 より, YSZ の結晶粒径によっても Ni の焼結挙動が若干の変化を示すことが分かる。また, 図 4-39 より, Ni 単体系よりも, NiYSZ 混合系の方がより低空隙率の状態から Ni の粗大化が観察された。

次の表 4-5 に構造 B, C, D それぞれの YSZ 初期結晶粒径および 10000MCS における空隙率の変化率を示す。

表 4-5 より, YSZ の結晶粒径が小さい方が, Ni の緻密化を阻害する効果が強い事が分かる。また, Ni の結晶粒径を変化させた場合も YSZ の結晶粒径が小さい系の方が, Ni の緻密化進展速度が遅いかどうかを調べるため, Ni 結晶粒径 5site および 10site の系においても, Ni 結晶の半数を YSZ 結晶に置き換え, YSZ 結晶粒径を変

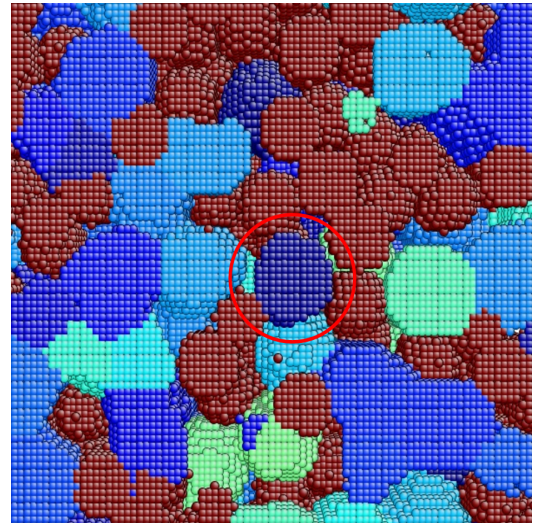
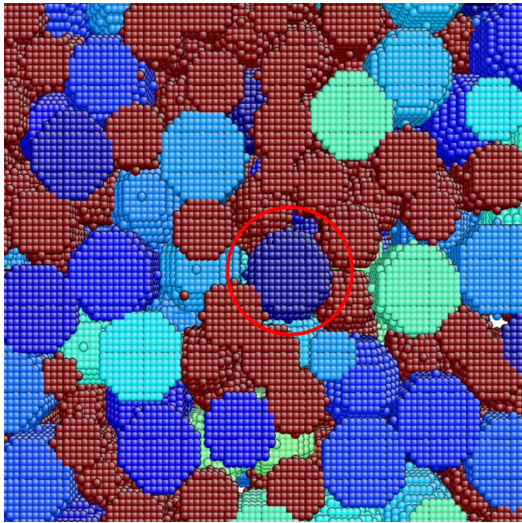


Fig 4-32: The cross sectional view of Structure C at 0 MCS

Fig 4-33: The cross sectional view of Structure C at 2000 MCS

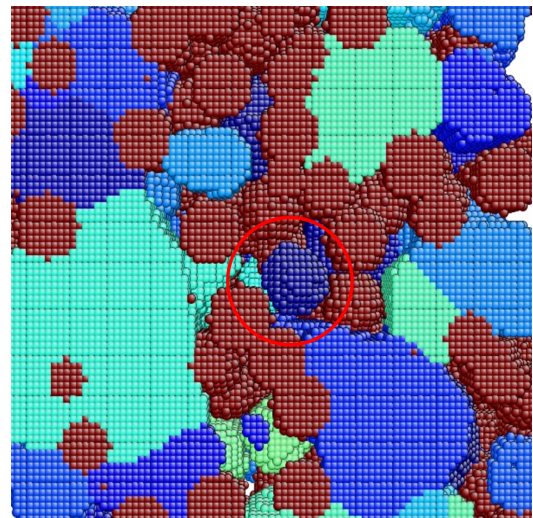
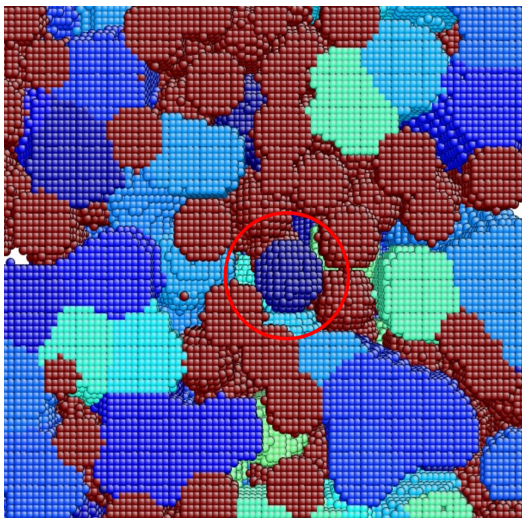


Fig 4-34: The cross sectional view of Structure C at 5000 MCS

Fig 4-35: The cross sectional view of Structure C at 10000 MCS

Table 4-5: Porosity change

Structure	Particle diameter of YSZ	Porosity change	Grain size change
Structure B	5 site	-14.3%	+15.5%
Structure C	7 site	-19.0%	+16.9%
Structure D	10 site	-24.6%	+28.8%

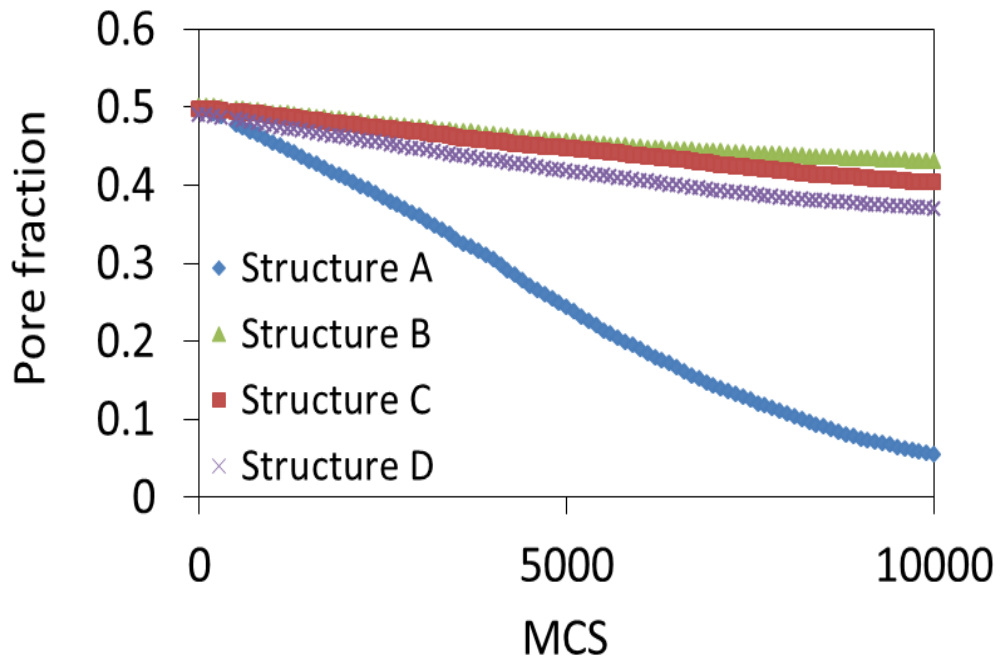


Fig 4-36: Time evolution of pore fraction of random packed model

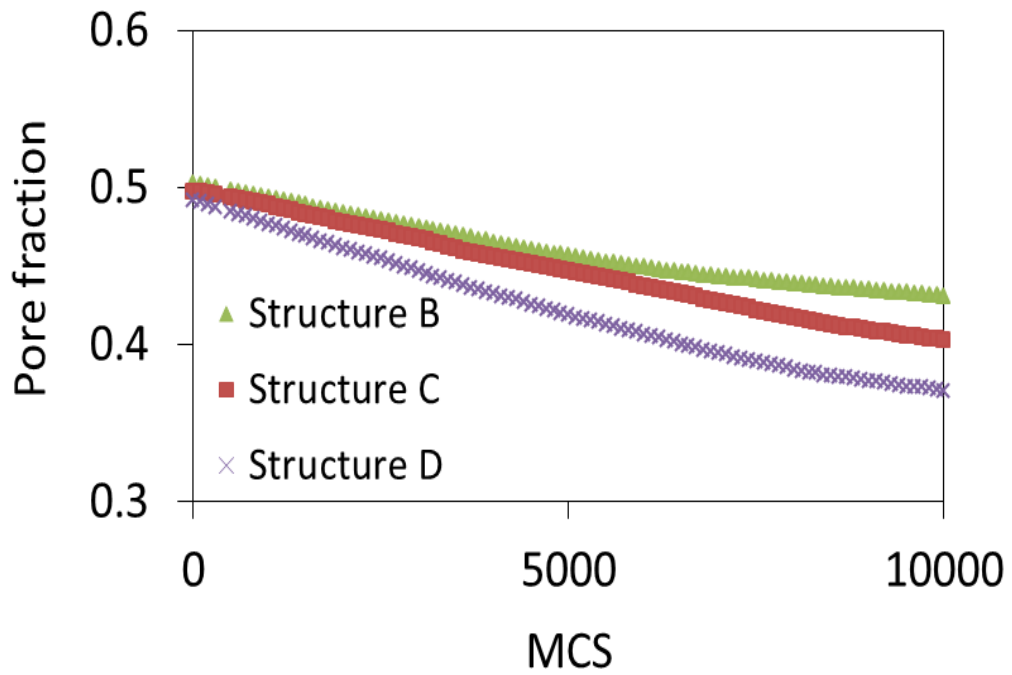


Fig 4-37: Time evolution of pore fraction of random packed model

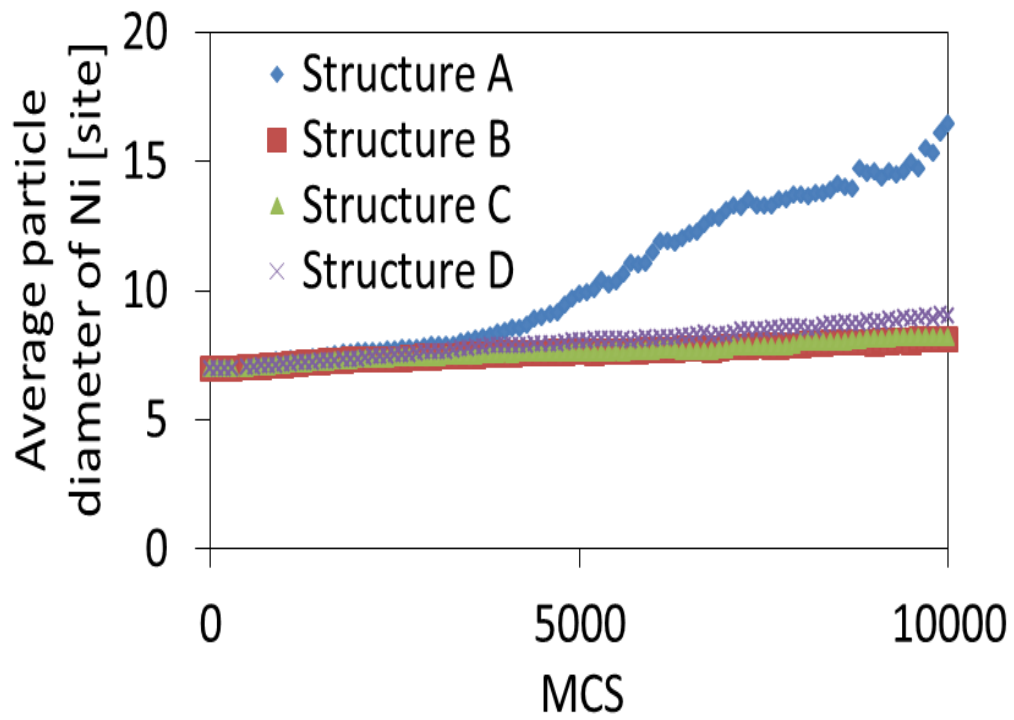


Fig 4-38: Time evolution of average particle diameter of Ni of random packed model

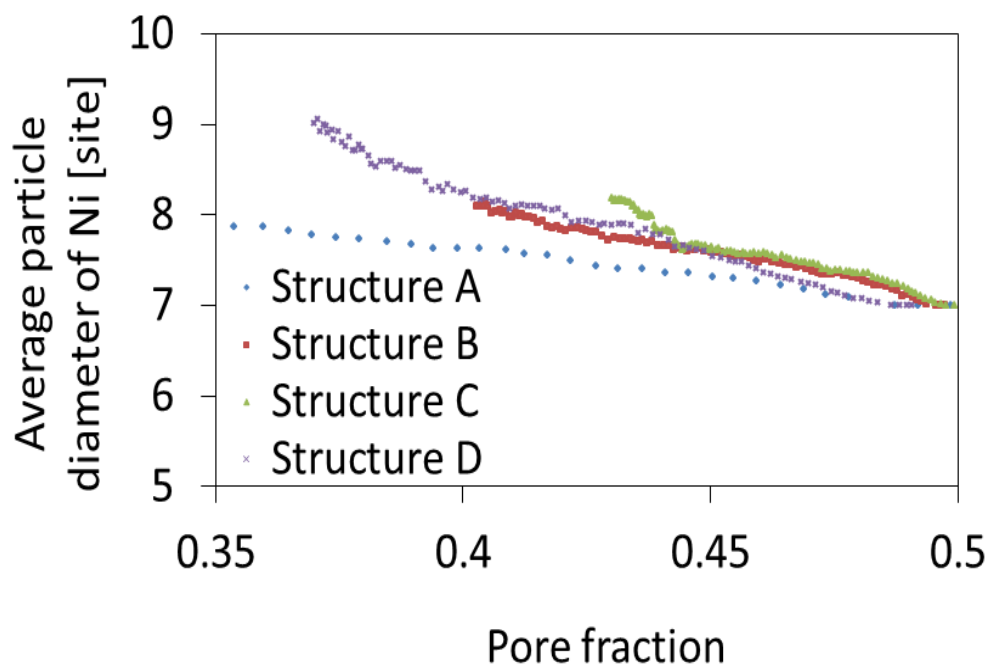


Fig 4-39: Average particle diameter of Ni and pore fraction of random packed model

化させた三構造をそれぞれ作成し、計算を行った。表4-6に各構造のNi初期結晶粒径、YSZ初期結晶粒径および10000MCSにおける空隙率の変化率を示す。

Table 4-6: Porosity change

Particle diameter of Ni	particle diameter of YSZ	Porosity change	Grain size change
5 site	3 site	-16.9%	+34.8%
5 site	5 site	-18.5%	+40.3%
5 site	8 site	-34.9%	+64.6%
10 site	7 site	-9.75%	+1.15%
10 site	10 site	-11.1%	+1.96%
10 site	15 site	-19.7%	+3.71%

表4-6よりNiの初期結晶粒径を変えた場合もYSZ結晶粒径が小さい系の方が、Niの緻密化進展速度が遅いことが示された。これは、YSZ結晶粒径が小さくなるとNiとの接触面積が増大し、その結果Ni結晶同士の接触面積の増加を妨げ、ネックの成長を阻害していると考えられる。

また、Ni結晶粒とYSZ結晶粒の接触面積が増加することは、構造内の三相界面密度の増大にもつながるため、燃料極設計の指針としても有用であると考えられる。図4-40に構造B、C、Dの三相界面密度の変化量を示す。

図4-40より、YSZが小さくなると三相界面密度の総量は増加する。しかし、構造BおよびCの三相界面密度は時間とともに減少するが、構造Dの三相界面密度は増加することが分かった。

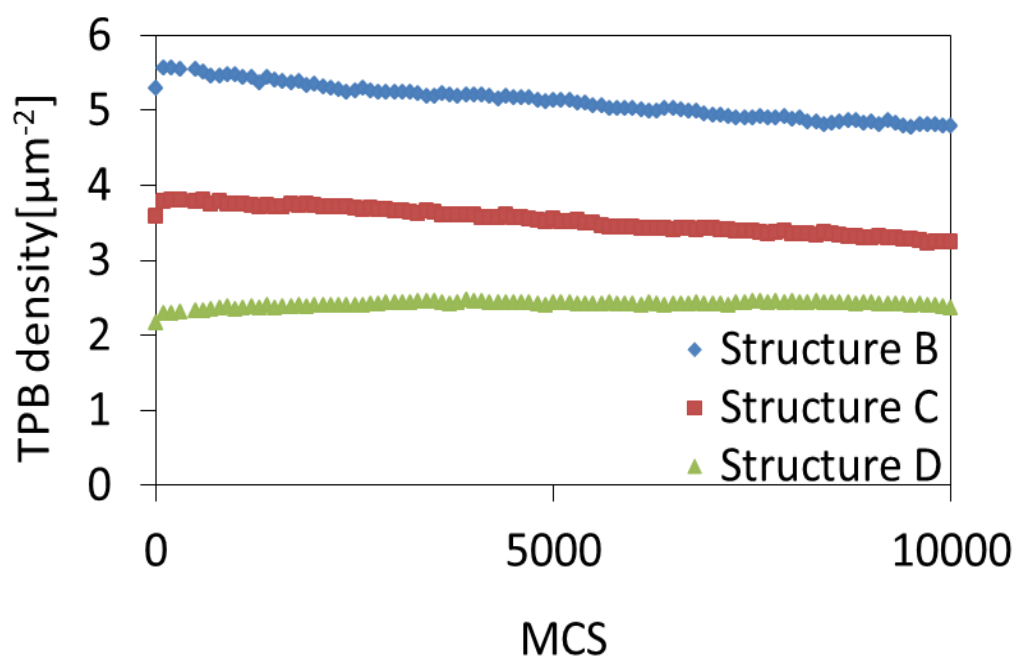


Fig 4-40: Time evolution of TPB density of random packed model

4.4 まとめ

本章ではクローズドパックモデルおよびランダムパックモデルを用いて本研究の提案手法および作成した焼結計算シミュレータの妥当性の検証を行うとともに、YSZがNiの焼結挙動に与える影響についての検討を行った。

クローズドパックモデルを用いたNi焼結計算では、焼結シミュレーションによってNiの密度が最終的に1になることを確かめ、提案手法および開発シミュレータの妥当性を示した。また、Niの初期結晶粒径の大小によって、緻密化進展速度が変化することを示すと同時に、YSZによってNiの緻密化が阻害されることを示した。

ランダムパックモデルを用いたNi焼結計算では、実験によって報告されたNiの平均結晶粒径と密度の関係式を満たす計算結果を得ると同時に、YSZの結晶粒径によってNiの緻密化を抑制する効果が異なることを示した。

SOFCのNi-YSZ燃料極において、その発電反応場である三相界面密度を高めることは重要であるが、Ni結晶粒径を小さくすると、緻密化の進展速度が速くなり、性能劣化につながる可能性がある。一方、YSZ結晶粒径を小さくするとNiの緻密化をより抑制する効果があり、かつ三相界面密度を高めることも期待される。

第5章

燃料極実構造モデル

この章では、燃料極中の微細構造変化を調べるため、SOFC燃料極実構造ベースのモデルを用いて行ったNi焼結シミュレーションとその結果について述べる。まず、本章で用いる構造パラメータの説明と計算方法を述べる。次に、実構造ベースモデルの初期構造作成方法を説明する。次に、Ni焼結計算結果および構造パラメータの変化を実験結果と比較した結果について述べる。最後に、本章で得られた結果についてまとめと考察を行う。

5.1 構造パラメータ

本計算では以下の構造パラメータについて時間変化を調べた。各構造パラメータの説明と計算方法を説明する。

なお、構造解析領域は最外表面から3site分内部の6面で構成される立方体もしくは直方体領域とした。実構造ベースモデルでは1siteを $65[\text{nm}^3]$ 立方格子として扱っている。

5.1.1 三相界面密度

三相界面密度 D_{TPB} は式 (5.1) で表される。

$$D_{TPB} = \frac{L_{TPB}}{V_{box}} \quad (5.1)$$

ここで L_{TPB} は三相界面総長さ、 V_{box} は構造解析領域の体積である。siteの解像度を考慮すると三相界面密度は式 (5.2) となる。

$$D_{TPB}[\mu\text{m}^{-2}] = \frac{L_{TPB} * 0.065[\mu\text{m}]}{V_{box} * 0.065^3[\mu\text{m}^3]} \quad (5.2)$$

5.1.2 有効三相界面密度および連結度

燃料極で発電反応を起こすためには、発電反応場である三相界面が存在することが必要であるが、その三相界面へ燃料ガスや酸素イオンが到達し、発生した電子がNi内を拡散し燃料極の外側にある集電層に到達する必要がある。つまり、燃料極内には物質輸送を行う拡散パスが存在し、実際に発電に寄与する active な連結部分と、拡散パスが存在せず不活性になってしまっている inactive な孤立部分が存在する^[13]。

Ni, YSZ, pore の連結度 I は式 (5.3) で表される。

$$I = \frac{V_{eff}}{V_{vol}} \quad (5.3)$$

ここで、 V_{eff} は拡散パスを有する連結部分の体積、 V_{vol} はそれぞれの構造解析領域内に存在する総体積である。

また、有効三相界面とは三相界面を形成する 4site が全て拡散パスを有する site である三相界面である。有効三相界面密度は式 (5.4) で表される。

$$D_{eff-TPB} = \frac{L_{eff-TPB}}{V_{box}} \quad (5.4)$$

ここで $L_{eff-TPB}$ は有効三相界面総長さ、 V_{box} は構造解析領域の体積である。site の解像度を考慮すると三相界面密度は式 (5.5) となる。

$$D_{eff-TPB}[\mu m^{-2}] = \frac{L_{eff-TPB} * 0.065[\mu m]}{V_{box} * 0.065^3[\mu m^3]} \quad (5.5)$$

本研究では、実構造の二次元 FIB - SEM 画像を元に実構造ベースモデルを作成した。そのため Ni 粒 site および pore site は、実際の集電層が存在していた位置である $z=0$ 面に、平行かつ最も近い位置に存在する構造解析領域面上に集電層が存在すると仮定し、その面上に存在する Ni 粒 site もしくは pore site と連続的な繋がりを有していれば拡散パスが存在する連結部分と見なし、YSZ 粒 site は電解質が存在していた $z=100$ 面に平行かつ最も近い位置に構造解析領域面上に電解質が存在すると仮定し、その面上に存在している YSZ 粒 site と連続的な繋がりを有していれば拡散パスが存在する連結部分とした。

また、拡散パスは存在しないが、拡散パスの有無の判定に用いた面以外の 5 面上のいずれかと連続的な繋がりを有している site は構造計算領域外にまで観察領域を広げた場合、新たな拡散パスが見つかる可能性もあるので、孤立部分とは別に unknown 部分とした。

図 5-1 に Ni 粒 site を連結部分、孤立部分、unknown 部分に分けた図を、図 5-2 に有効三相界面図を示す。

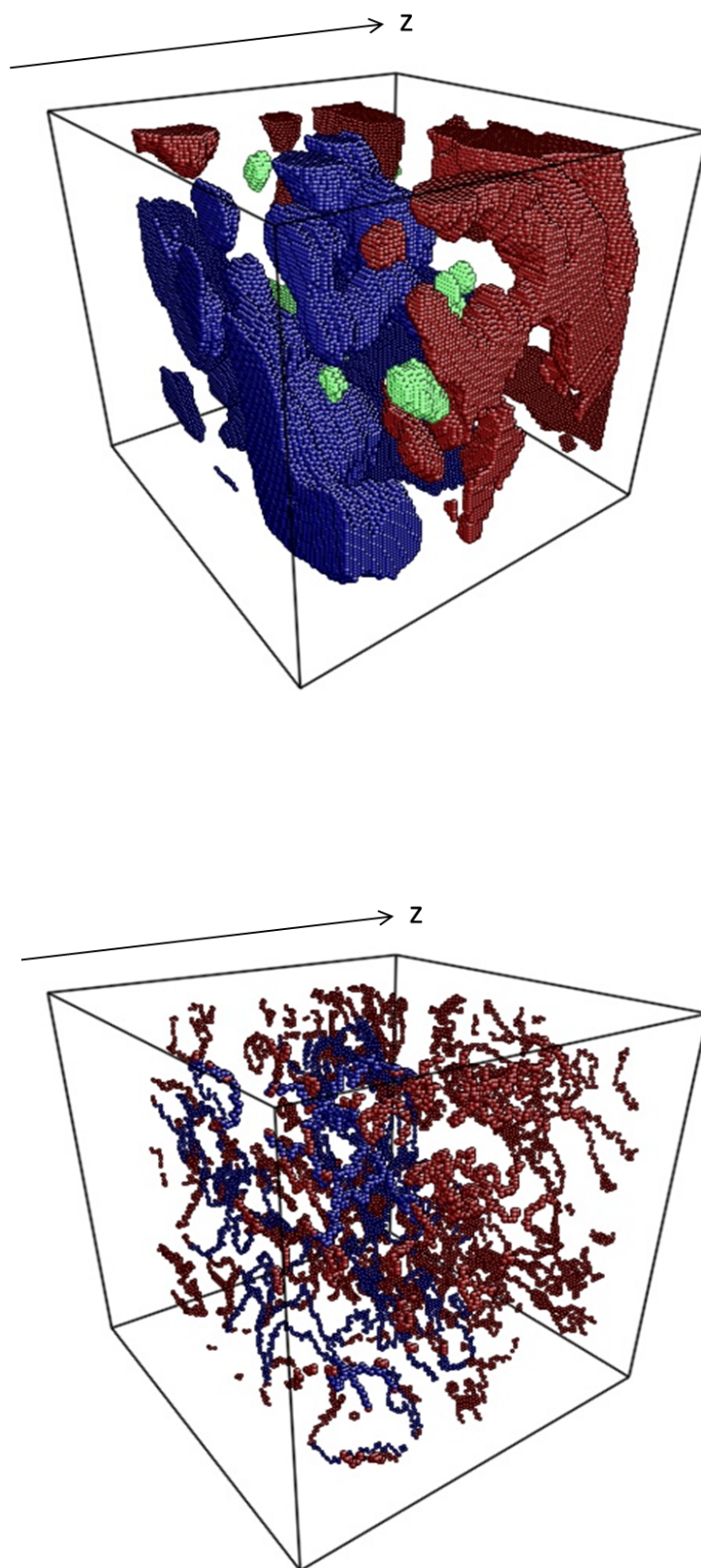


Fig 5-2: The image of contiguity of Ni phase and effective TPB

図5-1において外側の黒い枠内が構造解析領域であるが、表示したNi粒siteは全て構造解析領域内に含まれている。図中、青で示される粒site群が連結部分、緑が孤立部分、赤がunknown部分である。

図5-2においても同様に、外側の黒い枠内が構造解析領域であるが、表示した三相界面は全て構造解析領域内に含まれている。図中、青で示される三相界面群が有効三相界面、赤が不活性三相界面である。

5.1.3 Ni 平均結晶粒径

Niの平均結晶粒径 R_{Ni} は式(5.6)で表される。

$$R_{Ni} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{Ni,i}^{\frac{1}{3}} \quad (5.6)$$

ここで、 N は構造解析領域内の全Ni結晶粒子数、 $V_{Ni,i}$ は*i*番目のNi結晶粒の体積を表す。結晶粒の体積は同じQ値を持つ隣り合うNi粒siteの数の合計である。Niの平均結晶粒径もsiteの解像度を考慮して式(5.7)で表される。

$$R_{Ni}[\mu m] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_{Ni,i} * 0.065^3 [\mu m^3])^{\frac{1}{3}} \quad (5.7)$$

5.1.4 Ni 表面積密度・Ni-YSZ 接触面積密度

Ni表面積密度 $D_{Ni-pore}$ は式(5.8)で表される。

$$D_{Ni-pore} = \frac{N_{ANi-pore}}{V_{box}} \quad (5.8)$$

ここで、 $N_{ANi-pore}$ はNi粒siteとpore siteの接触面積の総数、 V_{box} は構造解析領域の体積である。siteの解像度を考慮して式(5.9)で表される。

$$D_{Ni-pore}[\mu m^{-1}] = \frac{N_{ANi-pore}[\mu m^2]}{V_{box}[\mu m^3]} \quad (5.9)$$

Ni-YSZ接触面積 D_{Ni-YSZ} も同様に式(5.10)および式(5.11)で表される。

$$D_{Ni-YSZ} = \frac{N_{ANi-YSZ}}{V_{box}} \quad (5.10)$$

$$D_{Ni-YSZ}[\mu m^{-1}] = \frac{N_{ANi-YSZ}[\mu m^2]}{V_{box}[\mu m^3]} \quad (5.11)$$

5.1.5 有効 Ni 表面積密度・有効 Ni-YSZ 接触面積密度

有効 Ni 表面積密度 $D_{eff, Ni-pore}$ は式 (5.12) で表される.

$$D_{eff, Ni-pore} = \frac{N_{eff, ANi-pore}}{V_{box}} \quad (5.12)$$

ここで, $N_{eff, ANi-pore}$ は有効 Ni 粒 site と有効 pore site の接触面積の総数, V_{box} は構造解析領域の体積である. site の解像度を考慮して式 (5.13) で表される.

$$D_{eff, Ni-pore} [\mu m^{-1}] = \frac{N_{eff, ANi-pore} [\mu m^2]}{V_{box} [\mu m^3]} \quad (5.13)$$

有効 Ni-YSZ 接触面積 $D_{eff, Ni-YSZ}$ も同様に式 (5.14) および式 (5.15) で表される. ここで, $N_{eff, ANi-YSZ}$ は有効 Ni 粒 site と有効 YSZ 粒 site の接触面積である.

$$D_{eff, Ni-YSZ} = \frac{N_{eff, ANi-YSZ}}{V_{box}} \quad (5.14)$$

$$D_{eff, Ni-YSZ} [\mu m^{-1}] = \frac{N_{eff, ANi-pore} [\mu m^2]}{V_{box} [\mu m^3]} \quad (5.15)$$

5.1.6 空隙率

空隙率の計算方法について述べる. 空隙率 P は以下の式 (5.16) で表される.

$$P = 1 - \frac{N_{Ni} + N_{YSZ}}{N_{site}} \quad (5.16)$$

ここで N_{Ni} は, 構造解析領域内に存在する Ni 粒 site の総数, ここで N_{YSZ} は, 構造解析領域内に存在する YSZ 粒 site の総数, ここで N_{site} は, 構造解析領域内に存在する site の総数である.

5.2 初期構造作成

燃料極実構造ベースモデルの作成は以下の手順で行った。

- 通電前(初期還元後)のNi-YSZ実構造の二次元FIB-SEM画像^[5]を積み重ね、燃料極の三次元微細構造の再構築を行う。計算負荷の観点から、FIB-SEMによる実構造領域($19.5[\mu\text{m}] \times 13.0[\mu\text{m}] \times 13.0[\mu\text{m}]$)を12分割した。実構造領域を12分割して作成した各構造計算領域は、x, y, z各方向をそれぞれ $100 \times 100 \times 100$ siteに分割し、1格子の解像度はFIB-SEM画像の解像度である $65[\text{nm}]$ とした。

図5-3に二次元FIB-SEM画像を、図5-4に再構築した三次元微細構造を示す。図5-3において、FIB-SEM画像はxy面で6分割し、z方向に2分割することで12分割を行った。図5-4中、Ni粒siteは青、YSZ粒siteは赤で示されている。

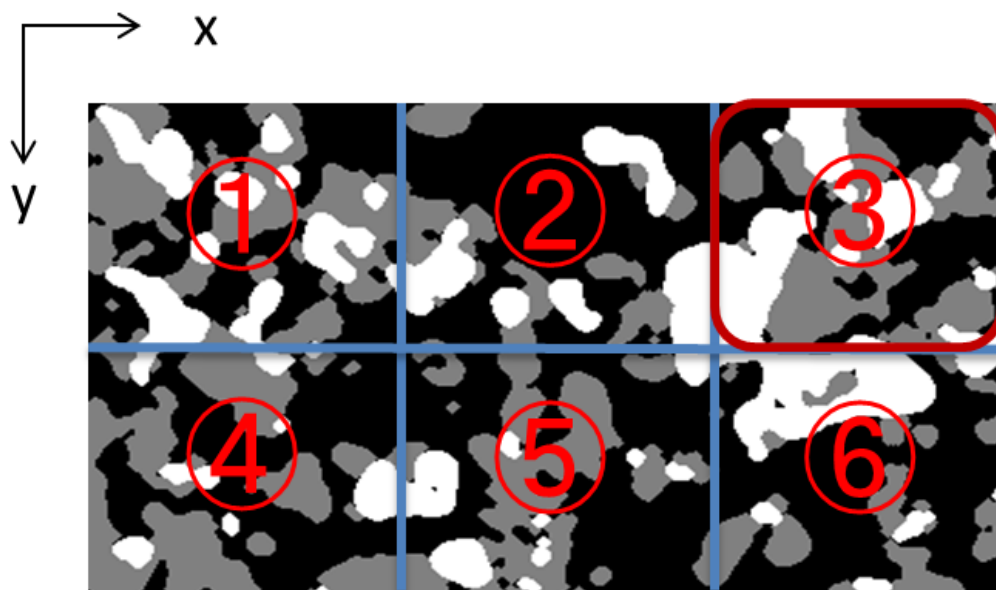


Fig 5-3: The FIB-SEM image

- Ni粒site, YSZ粒site, pore siteにQ値を振る。今回の計算では、Ni粒siteに1-50までのQ値をランダムに振り、pore siteには一律-1の負のQ値を与えた。なお、YSZは動かないものとして扱っているため、YSZ粒siteのQ値は全て100とした。

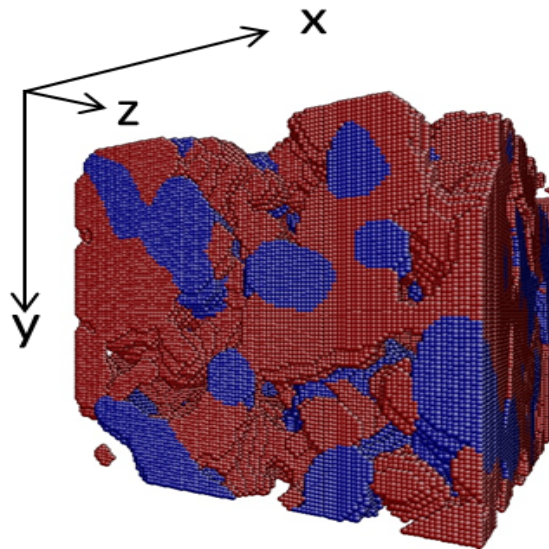


Fig 5-4: The image of structure of Ni-YSZ anode

図 5-5 に Q 値を振った直後の Ni-YSZ 構造, 図 5-6 にその中の Ni 粒 site のみを示す. 図 5-4 中, Ni 粒 site は青, YSZ 粒 site は赤で示されている.

- 二次元 EBSD 画像の観察から, Ni の初期結晶粒径は通電前の状態で約 $0.6[\mu\text{m}]$ であった. この状態を計算上のモデルでも再現するため, 粒成長アルゴリズムのみを用いて Ni 平均結晶粒径が約 $0.6[\mu\text{m}]$ になるように Ni のみを粒成長させる.

図 5-7 に粒成長させた後の Ni-YSZ 構造, 図 5-8 にその中の Ni 粒 site のみを示す. 図 5-7 中, Ni 粒 site は青, YSZ 粒 site は赤で示されている.

以上が, 燃料極実構造をベースとした計算初期構造の作成方法である. これら 12 領域について 50000MCS のモンテカルロシミュレーションを行い構造パラメータの時間変化を計算・実験との比較を行った.

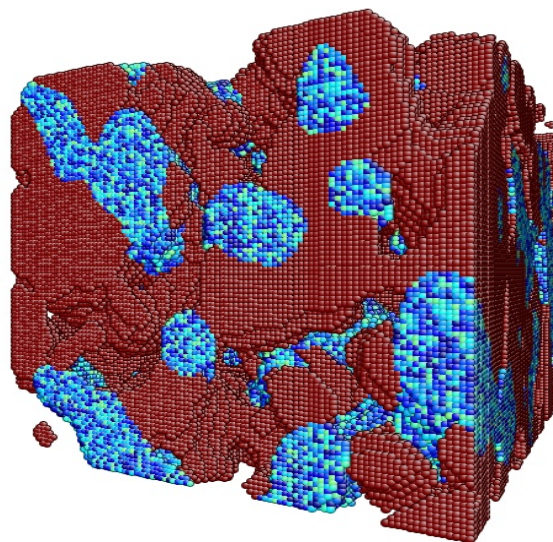


Fig 5-5: Initial pre-computational model of Ni-YSZ structure

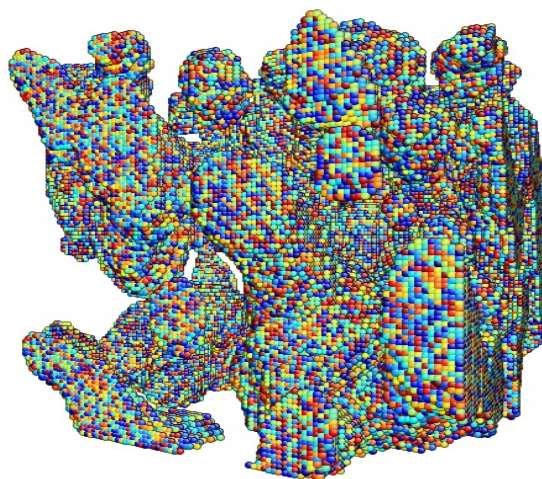


Fig 5-6: Initial pre-computational model of Ni structure

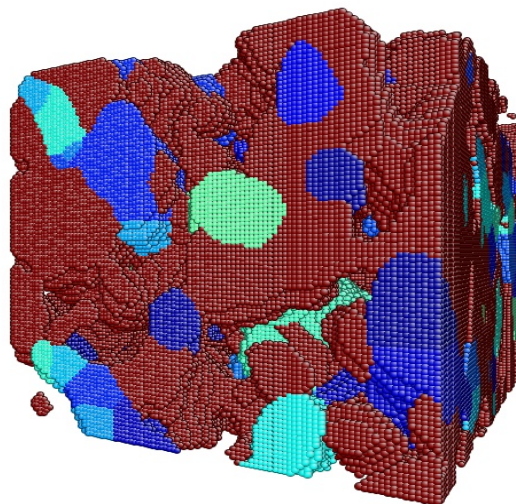


Fig 5-7: Initial computational model of Ni-YSZ structure

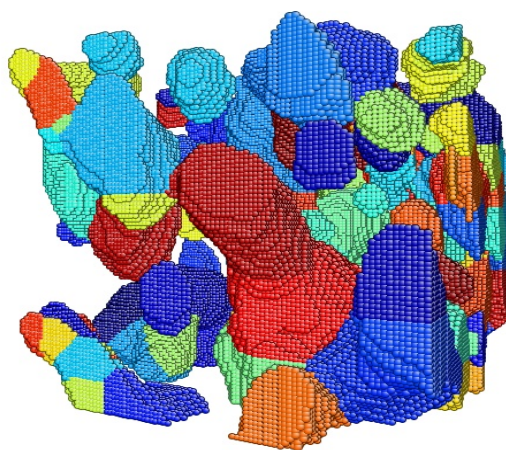


Fig 5-8: Initial computational model of Ni structure

5.3 計算結果

図5-9, 図5-10, 図5-11, 図5-12に0MCS, 1000MCS, 20000MCS, 50000MCS時の燃料極構造の変化の様子を示す。

図中, Ni粒siteは青, YSZ粒siteは赤で示されている。焼結によって, Niが緻密化し構造内部へと凝集していく様子が観察された。

図5-13に三相界面密度の時間変化を, 図5-14にNi平均結晶粒径の時間変化を, 図5-15にNi連結度の時間変化を, 図5-16に有効三相界面密度の時間変化を示す。図中, 値は全12領域の平均値を示す。

図5-13より, 三相界面密度は, 初期1000MCS間において20%程度大きく減少した後, その減少率は急激に小さくなる。しかし, その後も減少は続き45000MCSに至るまでに合計39%程度減少した後, 一定値に推移していることが分かる。同様の傾向が, Ni平均結晶粒径変化(図5-14)からも観測された。すなわち, 初期1000MCS間において平均粒径が, 10%程度増加した後, その増加率は急激に小さくなり, その後はわずかに増加が続くものの, ほぼ一定値に落ち着く結果となった。これは, 前の章で述べたYSZによるNi緻密化抑制効果によるものであると考えられる。また, 今回得られた結果は実験と定性的には同様の傾向を得た^{[4][10]}。一方, 図5-15, 図5-16よりNiの連結度は変化量が小さく, 有効三相界面密度は増加と減少を繰り返しており, 三相界面密度やNi平均結晶粒径とは異なり, 時間発展の傾向が読み取れなかった。

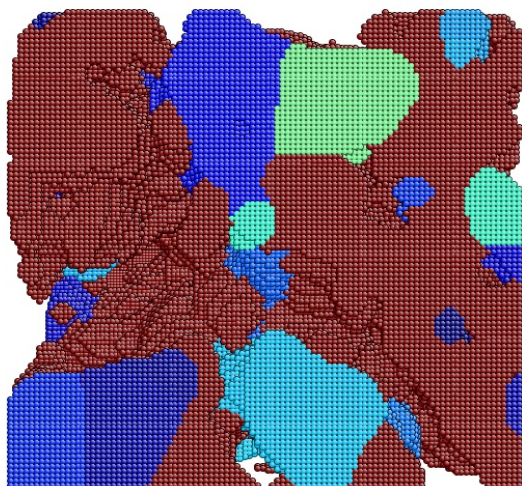


Fig 5-9: cross section view of SOFC anode at 0 MCS

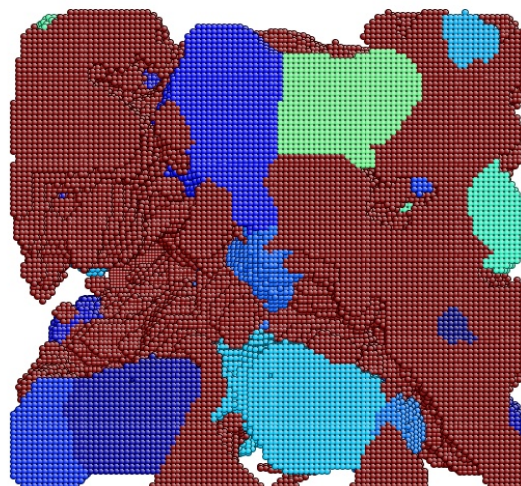


Fig 5-10: cross section view of SOFC anode at 1000 MCS

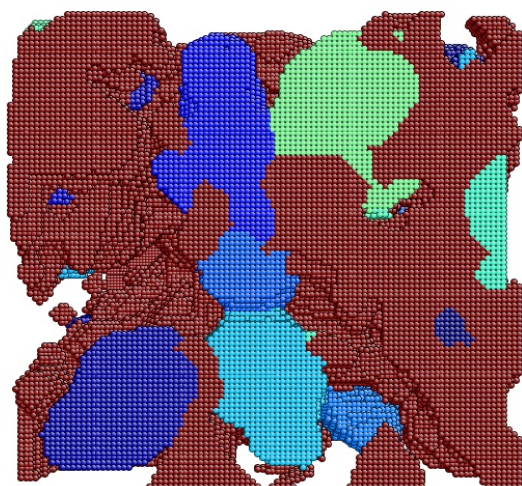


Fig 5-11: cross section view of SOFC anode at 20000 MCS

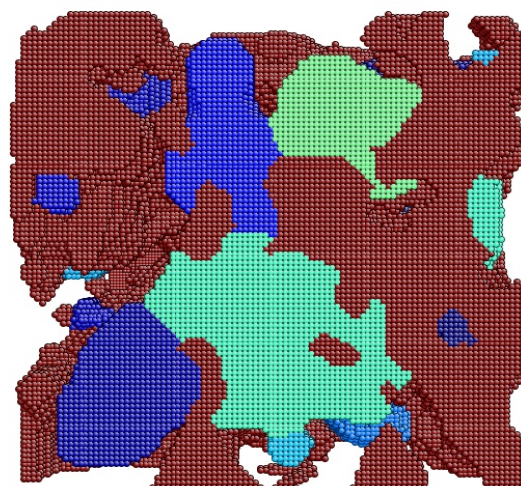


Fig 5-12: cross section view of SOFC anode at 50000 MCS

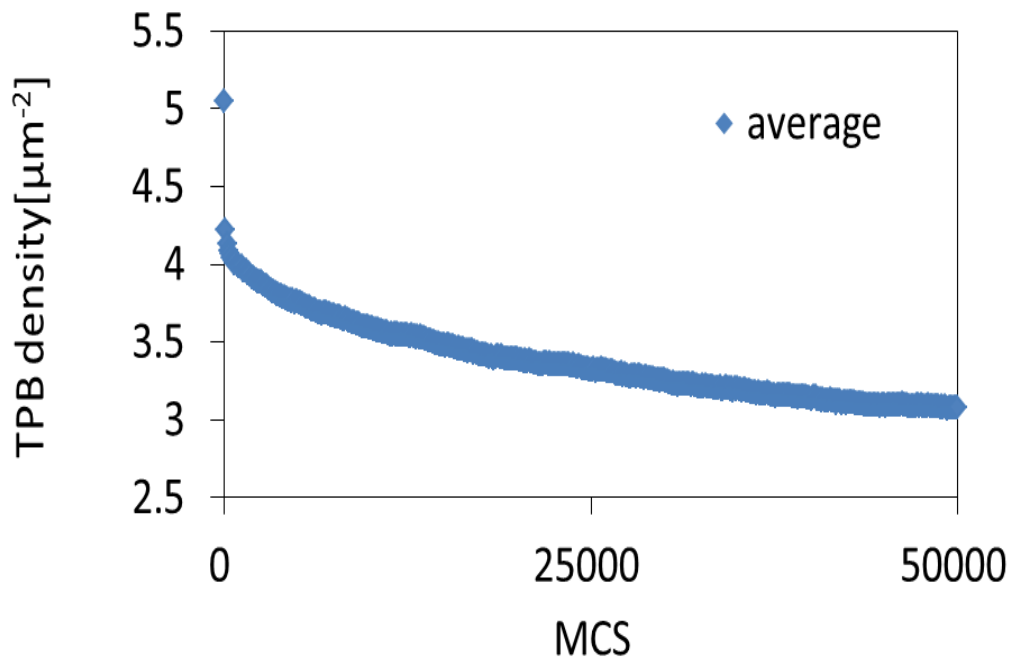


Fig 5-13: Time evolution of TPB density of SOFC anode

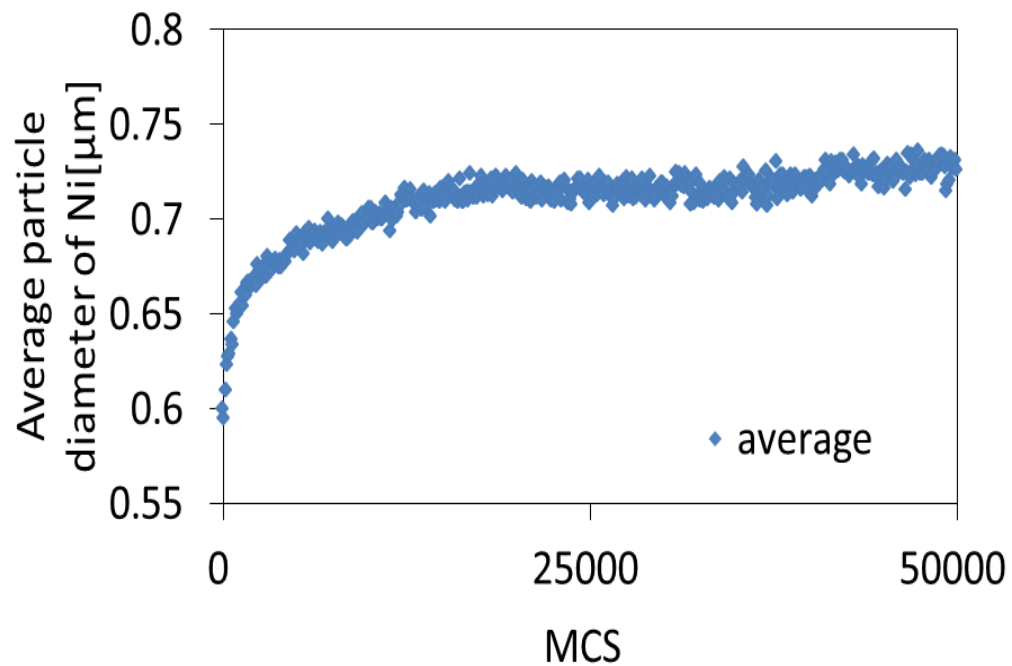


Fig 5-14: Time evolution of the average particle diameter of Ni of SOFC anode

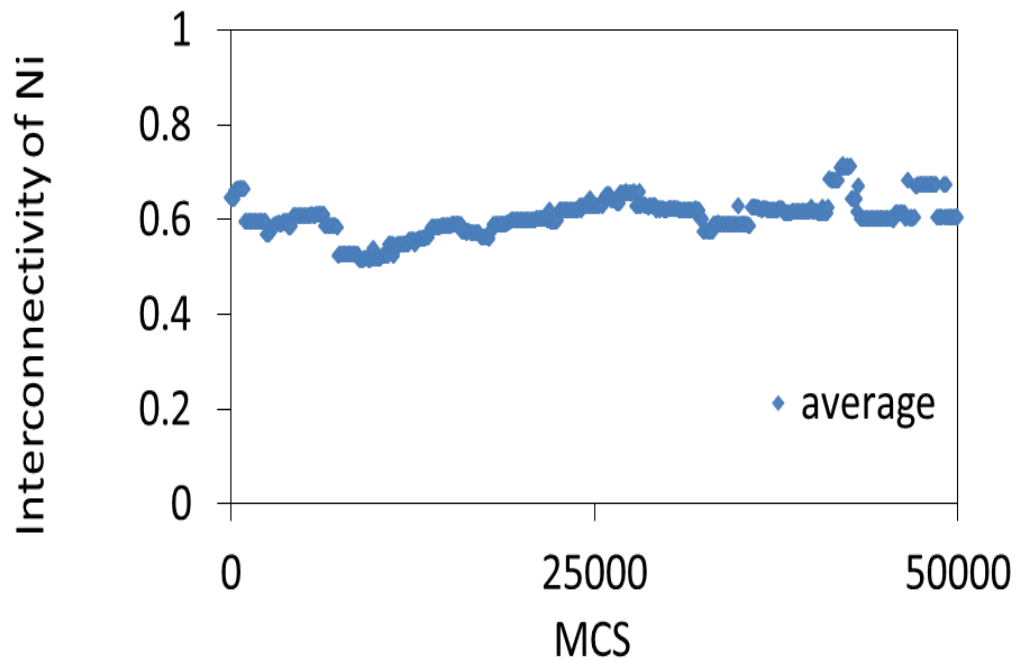


Fig 5-15: Time evolution of interconnectivity of Ni of SOFC anode

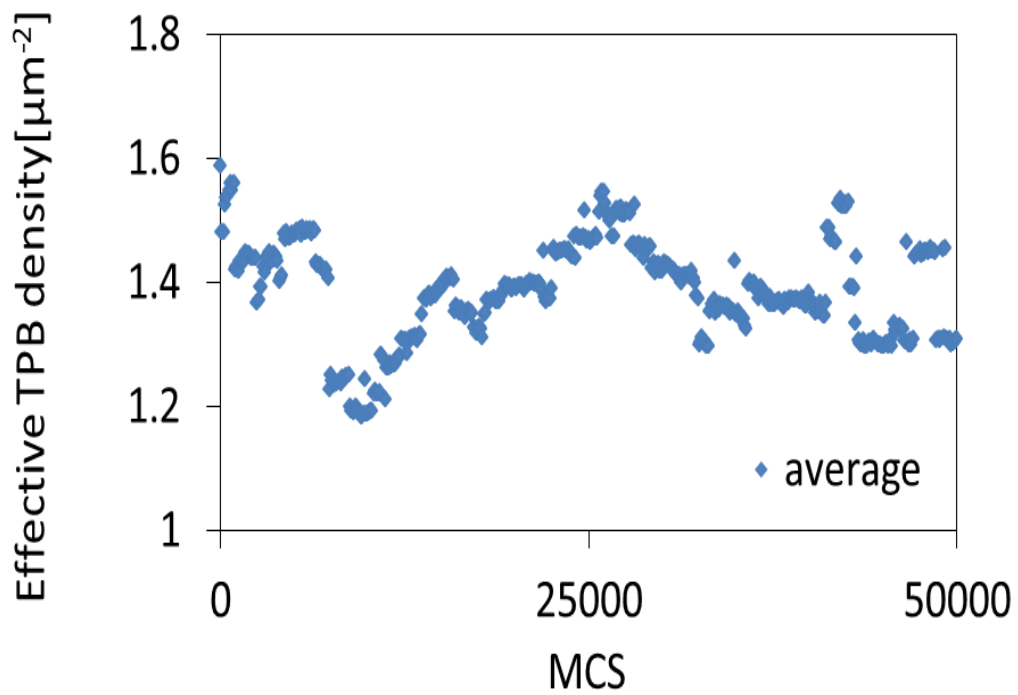


Fig 5-16: Time evolution of effective TPB density

5.4 YSZによる拘束の影響

Faesらは、通電中SOFC燃料極中のNi結晶粒の粗大化が止まり、古典的な粒成長モデルを外れて一定値に近づいていく現象から、YSZのNi緻密化現象の抑制効果を予想した^[10]。

前章において、YSZのNi緻密化抑制効果を検証したが、本章の計算結果においても、Niの平均結晶粒径の時間変化の傾向はFaesらの結果と定性的に一致する。

そこで、古典的な粒成長モデルであるpower lawモデルによるフィッティングを行った。power lawモデルとは、粒成長モデルの一つであり、時刻 t における結晶粒径 R は以下の式5.17で表される。

$$R = R_0 + at^n \quad (5.17)$$

ここで R_0 は初期結晶粒径、 n はべき乗数、 a は比例定数である。

図5-17に縦軸にNi平均結晶粒径、横軸にMCSをプロットし、実験結果および古典的な粒成長モデルであるpower lawモデルでフィッティングを行った結果を示す。単体系での焼結では、結晶粒の粒成長曲線は $n = 3$ に従うため、今回のフィッティングでも $n = 3$ とした。

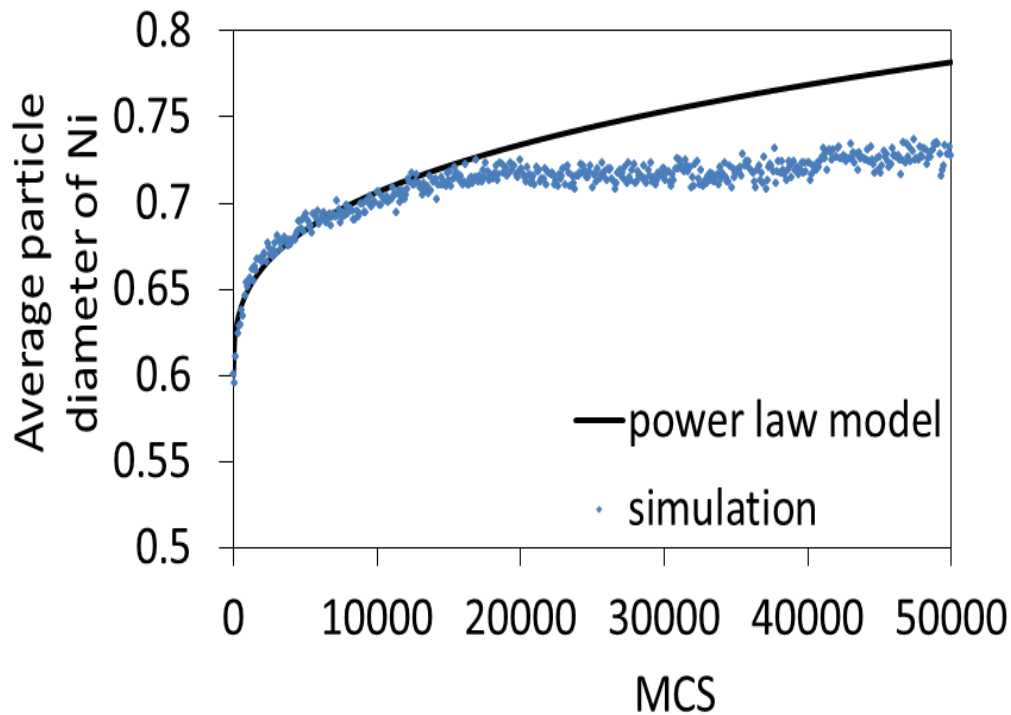


Fig 5-17: Time evolution of average particle diameter of Ni of SOFC anode and Power law model

図より、計算によって得られた Ni 平均結晶粒径の時間発展曲線は、約 12000MCS 近傍にて、power law モデルの成長曲線から外れ、その後一定値に近づいていくことが分かる。

次に、図 5-18 に縦軸に三相界面密度、横軸に MCS をプロットした両対数グラフを、図 5-19 に縦軸に Ni 平均結晶粒径、横軸に MCS をプロットした両対数グラフを、図 5-20 に縦軸に Ni 表面積密度、横軸に MCS をプロットした両対数グラフを、図 5-21 に縦軸に空隙率、横軸に MCS をプロットした両対数グラフを示す。図中の値は 12 分割構造の平均値である。

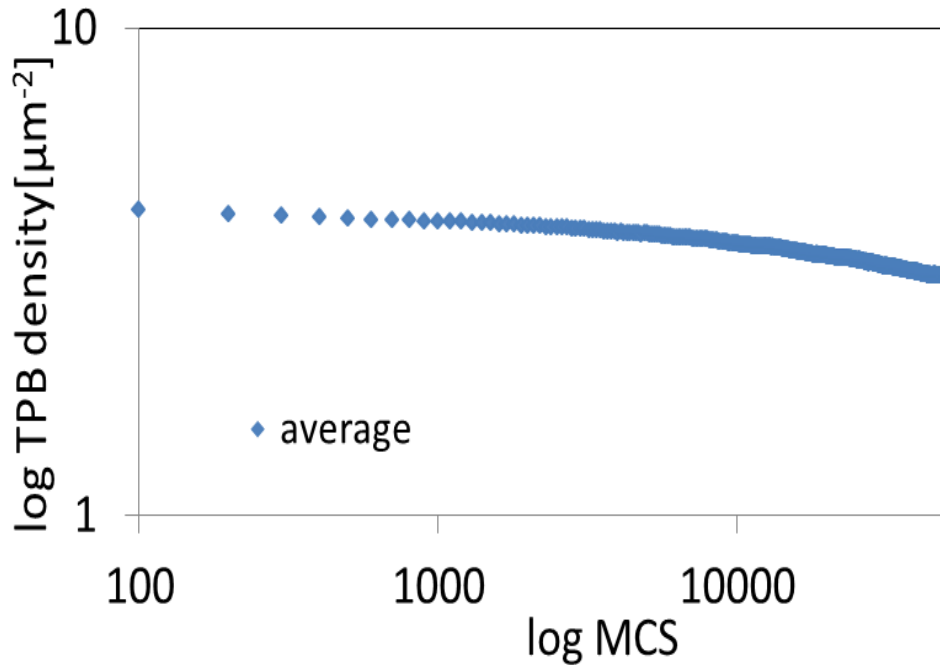


Fig 5-18: Time evolution of TPB density of SOFC anode

図 5-18、図 5-19、図 5-20 よりいずれの構造パラメータの時間発展傾向もやはり系内のエネルギー変化同様 10000MCS 近傍において変化傾向が変化することが分かる。

そこで、Faes らによって提案された、粒径が一定値に収束すると仮定した Charging Capacitor Model^[10] を用いて、計算結果とのフィッティングを行った。なお、Charging Capacitor Model において、時刻 t における結晶粒径 $R(t)$ は以下の式 5-18 で示される。

$$R(t) = (R_{max} - R_0)(1 - \exp(\frac{-t}{\tau})) + R_0 \quad (5-18)$$

ここで、 R_{max} は最大結晶粒径、 R_0 は初期結晶粒径、 τ は時定数を示す。図 5-22 に結果を示す。

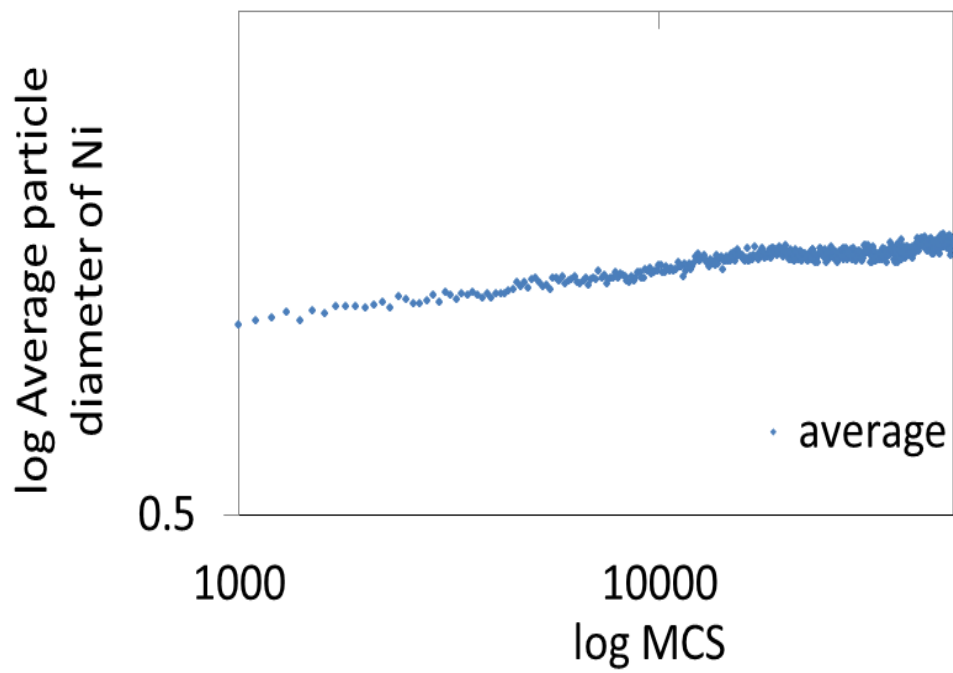


Fig 5-19: Time evolution of average particle diameter of Ni of SOFC anode

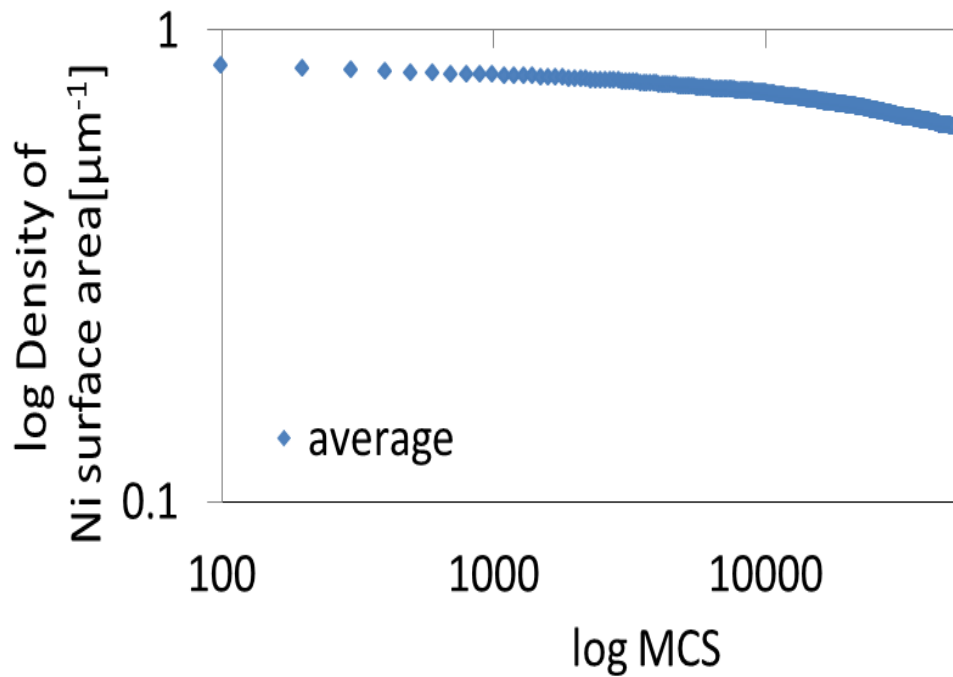


Fig 5-20: Time evolution of density of Ni surface area of SOFC anode

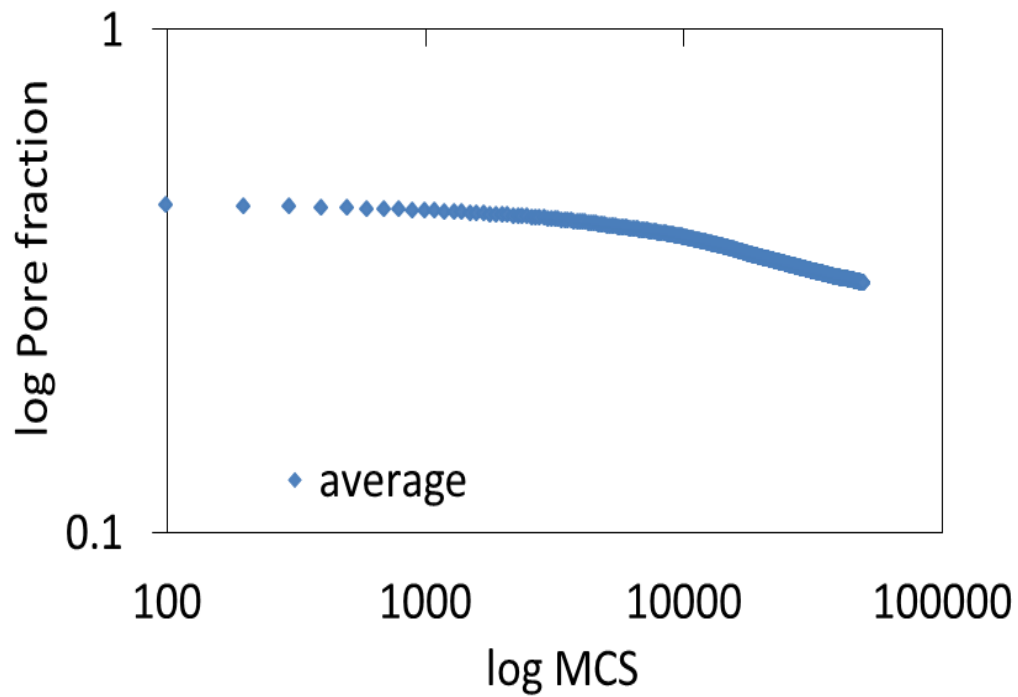


Fig 5-21: Time evolution of density of pore fraction of SOFC anode

フィッティングの結果時定数 $\tau = 5082[\text{MCS}]$ であった。Tikareらによると Q-state POTTS モデルを用いた焼結計算シミュレーションでは、MCS と実時間は比例関係にあることが報告されている [6]。Feas らの実験結果では、時定数 $\tau = 151[\text{h}]$ であり、およそ $1[\text{h}] = 33.66[\text{MCS}]$ であると考えられる。この時定数を比較することで、本研究結果と実験結果の比較を行った。

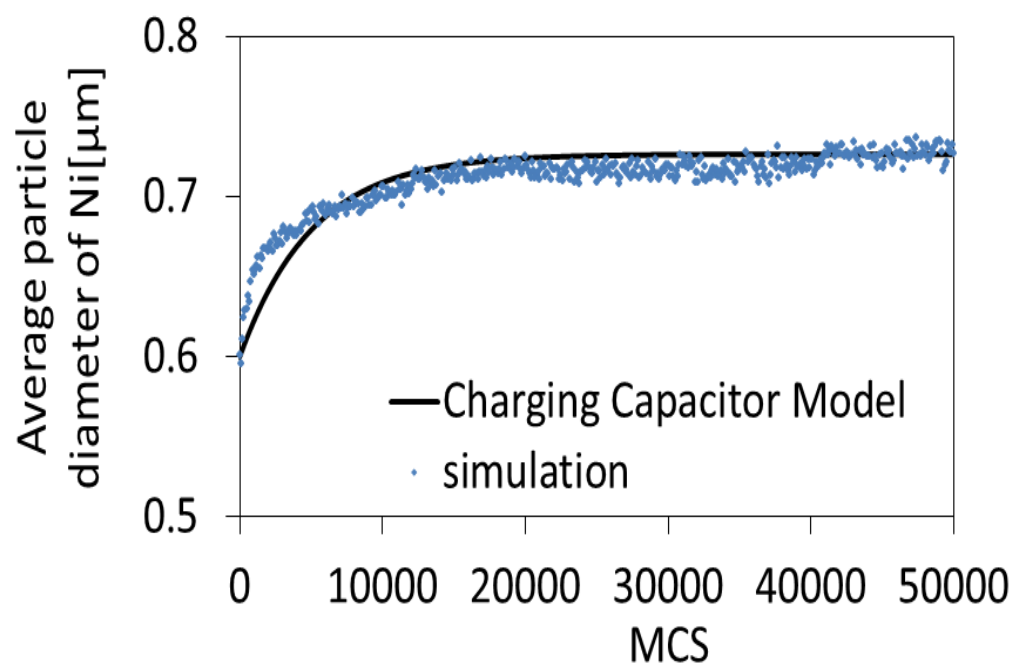


Fig 5-22: Time evolution of density of average particle diameter of Ni and Charging Capacitor model

5.5 実験結果との比較

Ni 焼結シミュレーションで得られた構造パラメータ変化と Nelson らの実験結果^[4]との比較を行った。結果を表 5-1 に示す。なお、前項において得られた時定数を用いて、 $1[h] = 33.66[MCS]$ とした。

Table 5-1: Time variation of various structural parameters during simulation

	Nelson et.al ^[4] after 1130h	This work after 38000MCS
TPB density	-28%	-37%
effective Ni-YSZ contact area	-30%	-19%
Ni connectivity	-18%	-4%

計算によって求めた三相界面密度の変化量は実験における変化量と同程度変化しているが、有効 Ni-YSZ 接触面積および Ni 相の連結度ともに、実験の変化量に比べ変化量が小さいことが分かる。この理由については後述する。

また、Jiao らによる燃料極の FIB-SEM 観察結果^[14]との比較も行った。Jiao らは、初期還元後・100 時間通電後・250 時間通電後の燃料極セルを FIB-SEM を用いて観察し、三相界面密度や Ni 表面積密度、連結度についての時間変化を調べた。

本研究で得られた構造パラメータ変化と Jiao らの実験結果^[14]との比較を行った。結果を表 5-2 に示す。

Table 5-2: Time variation of various structural parameters during simulation

	Jiao et.al ^[14] after 100h	This work after 3300MCS
TPB density	-21%	-24%
Ni surface area	-15%	-15%
Ni connectivity	-10%	-9%
	Jiao et.al ^[14] after 250h	This work after 8400MCS
TPB density	-24%	-28%
Ni surface area	-20%	-25%
Ni connectivity	-41%	-19%

Jiao らの結果との比較において、三相界面密度および Ni 表面積密度の変化量は同程度であったが、Nelson らとの比較と同様、連結度の減少率は低く見積もる値を示した。そのため、構造解析領域へのサイズ効果を次節で検討する。

5.6 連結度とサイズ効果

Ni相の連結度の減少率が実験結果と比較して小さい理由の一つに、構造解析領域のサイズの影響が考えられる。つまり、集電層が存在すると仮定した面と電解質が存在すると仮定した面との間に十分な幅の構造解析領域を設定できていないため、各構造ごとのばらつきが大きくなっていると考えられる。

そこで、FIB-SEMによる実構造領域 ($19.5[\mu\text{m}] \times 13.0[\mu\text{m}] \times 13.0[\mu\text{m}]$) を z-y 平面に平行に2分割した構造および、x-y平面に平行に2分割した構造の4構造 (A,B,C,D) を作成した。構造 A および B は、x,y,z 方向を $150 \times 200 \times 200$ site に分割し、構造 C および D は、x,y,z 方向を $300 \times 200 \times 100$ site に分割した。1 格子の解像度は FIB-SEM 画像の解像度である $65[\text{nm}]$ とした。この4構造を用いて 5000MCS の Ni 焼結シミュレーションを行い構造パラメータの時間変化を求めた。1 格子の解像度および構造解析領域の設定方法は12分割構造と同様である。

図5-23に、縦軸に三相界面密度の変化率、横軸にMCSをプロットしたグラフ、図5-24に、縦軸にNi平均結晶粒径の変化率、横軸にMCSをプロットしたグラフ、図5-25に、縦軸にNi表面積密度変化率、横軸にMCSをプロットしたグラフを示す。

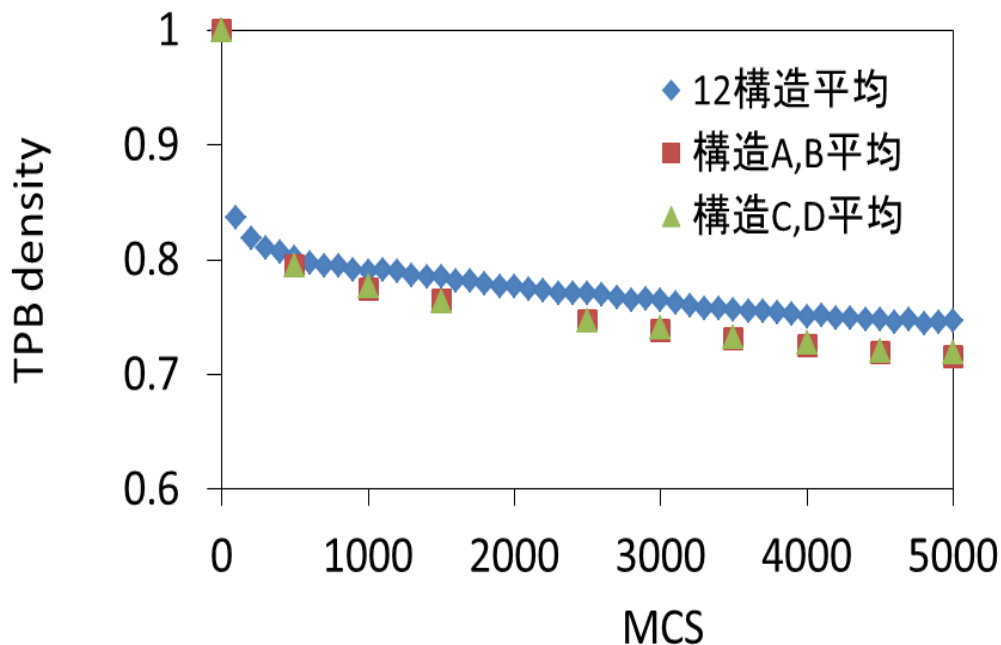


Fig 5-23: Time evolution of TPB density of SOFC anode

図中の値はそれぞれ、12分割構造の平均値、構造 A および B の平均値、構造 C および D の平均値を示す。0MCS 時の各値を 1 としている。

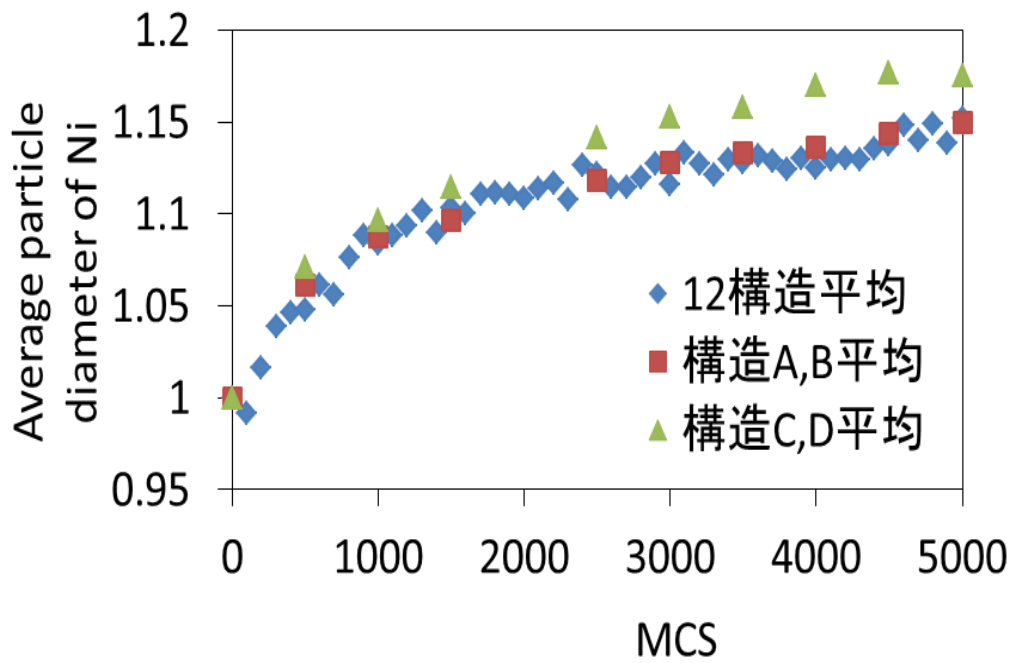


Fig 5-24: Time evolution of the average particle diameter of Ni of SOFC anode

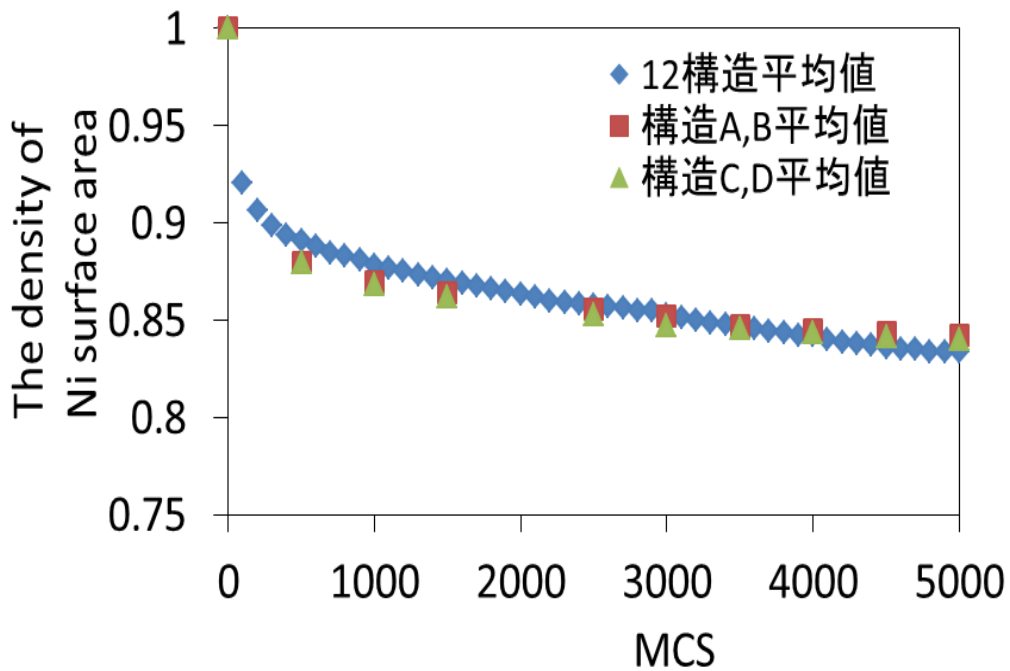


Fig 5-25: Time evolution of the density of Ni surface area of SOFC anode

それぞれのグラフより，三相界面密度，Ni 表面積密度は構造分割数に限らず同様の变化傾向であることが分かる．Ni の粒径変化は構造 C および D の平均値が他の二つの平均値に比べ 3000MCS 以降の上昇率が大きい，大きな差異はない．

次に，図 5-26 に，縦軸に Ni の連結度，横軸に MCS をプロットしたグラフを示す．図 5-27 に，縦軸に有効三相界面密度，横軸に MCS をプロットしたグラフを示す．

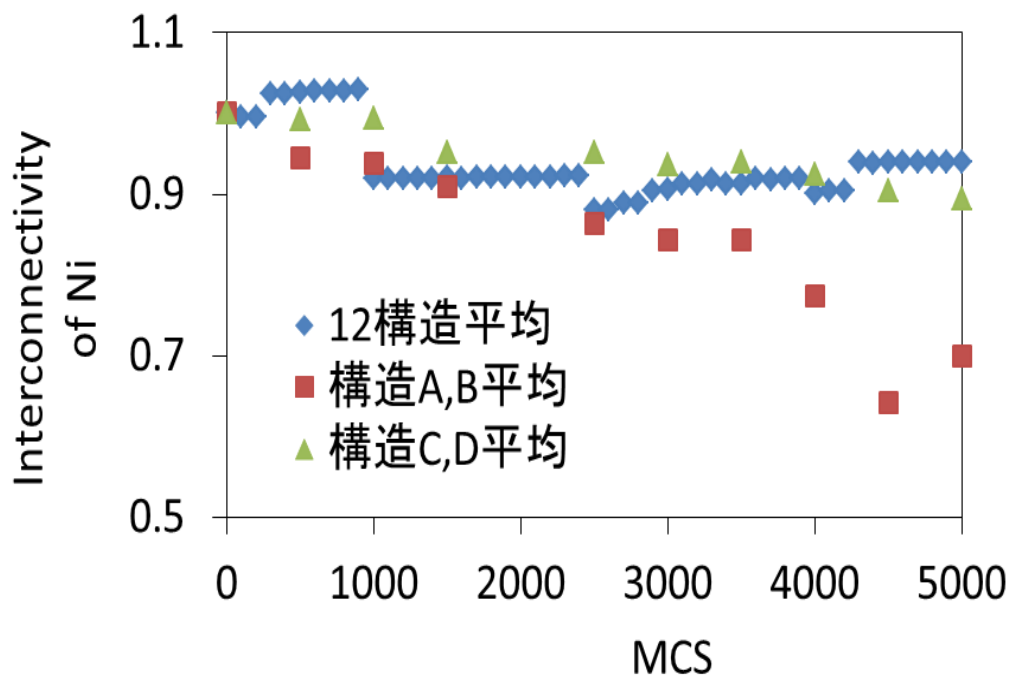


Fig 5-26: Time evolution of interconnectivity of Ni of SOFC anode

図中の値はそれぞれ，12分割構造の平均値，構造 A および B の平均値，構造 C および D の平均値を示す．0MCS 時の Ni の連結度を 1 としている．構造解析領域を大きくとった構造 A から D の四構造は，Ni 連結度および有効三相界面密度が時間とともに減少する傾向にあることが読み取れる．また構造解析領域を z 軸方向に二倍設定した構造 A および B の平均値は変化割合も大きくなっていることが分かる．

図 5-28，図 5-29 に，初期状態と 5000MCS 時の 12 分割構造の Ni 結晶粒の連結度の分布，図 5-30，図 5-31 に，初期状態と 5000MCS 時の構造 A の Ni 結晶粒の連結度の分布，図 5-32，図 5-33 に，初期状態と 5000MCS 時の構造 C の Ni 結晶粒の連結度の分布を示す．

図中，外側の黒い枠内が構造解析領域であるが，表示した Ni 粒 site は全て構造解析領域内に含まれている．青で示される粒 site 群が連結部分，緑が孤立部分，赤が unknown 部分である．

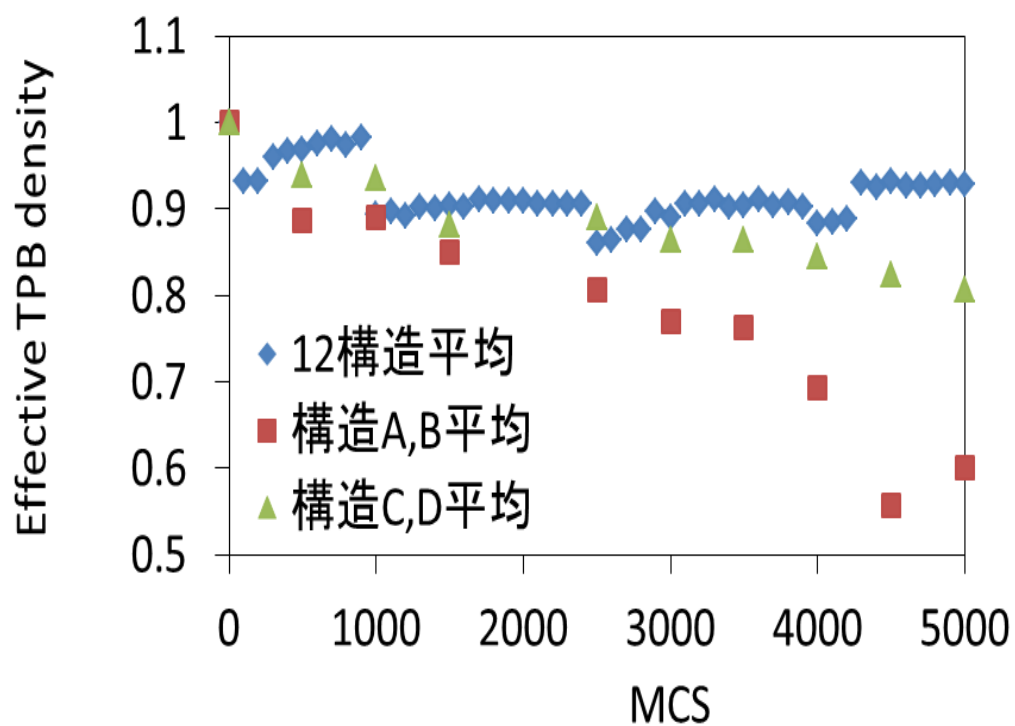


Fig 5-27: Time evolution of the effective TPB density of SOFC anode

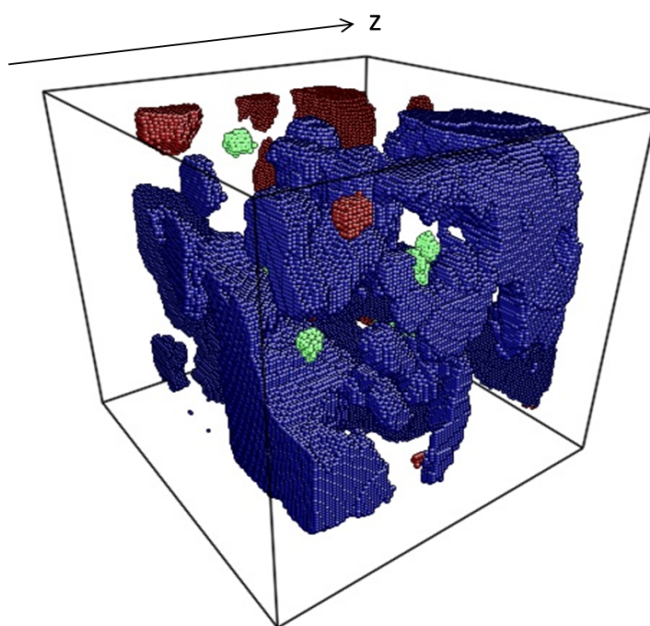


Fig 5-28: The image of contiguity of Ni phase of structure A at 0MCS

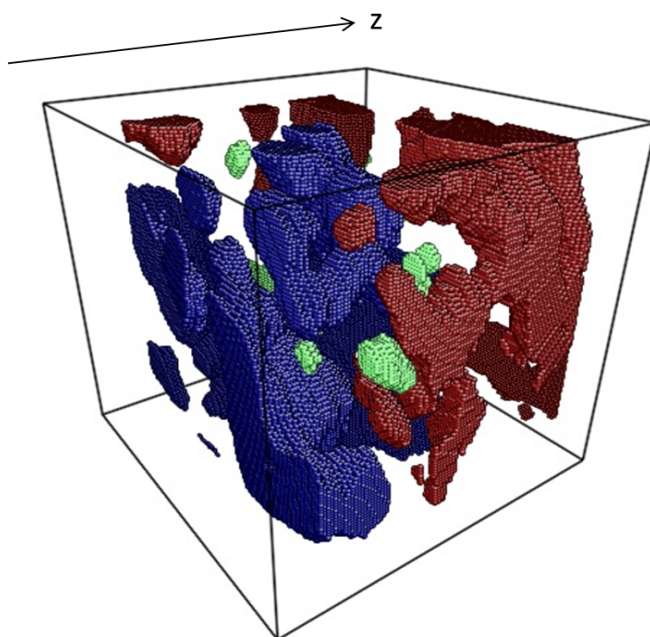


Fig 5-29: The image of contiguity of Ni phase of structure A at 5000MCS

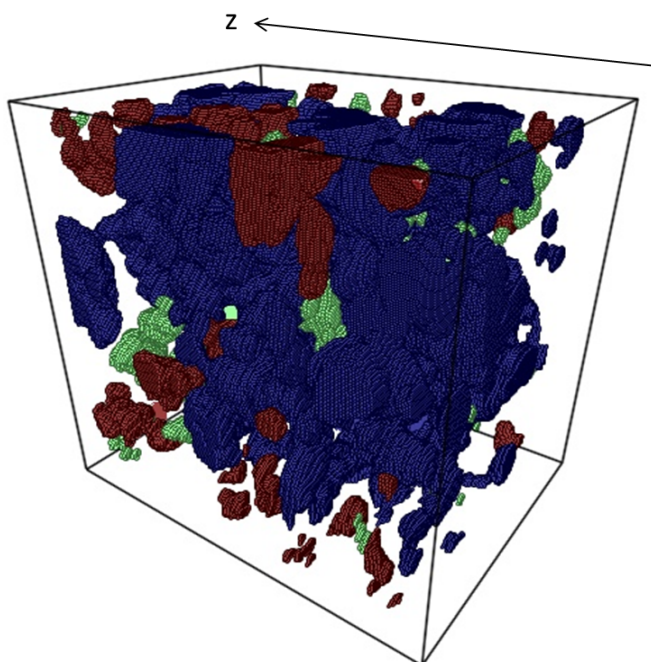


Fig 5-30: The image of contiguity of Ni phase of structure B at 0MCS

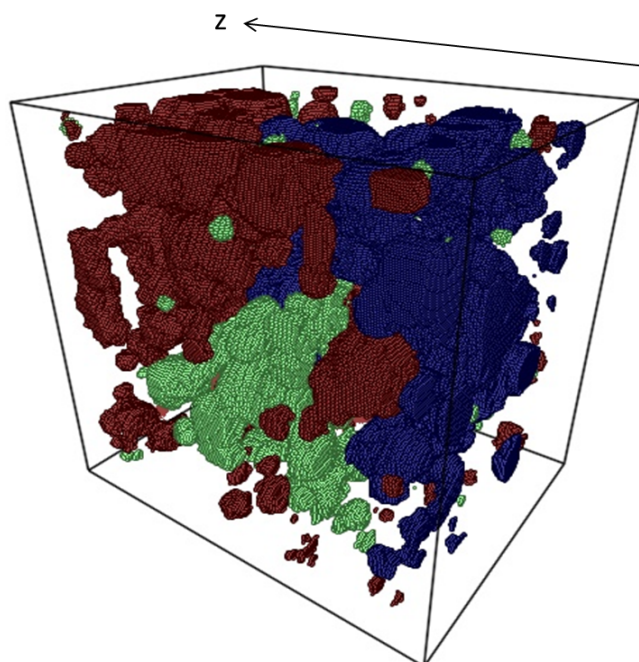


Fig 5-31: The image of contiguity of Ni phase of structure B at 5000MCS

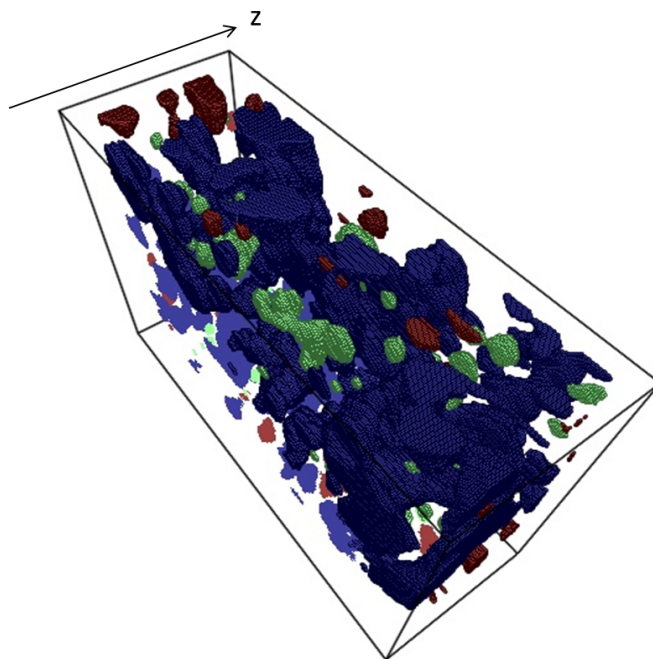


Fig 5-32: The image of contiguity of Ni phase of structure C at 0MCS

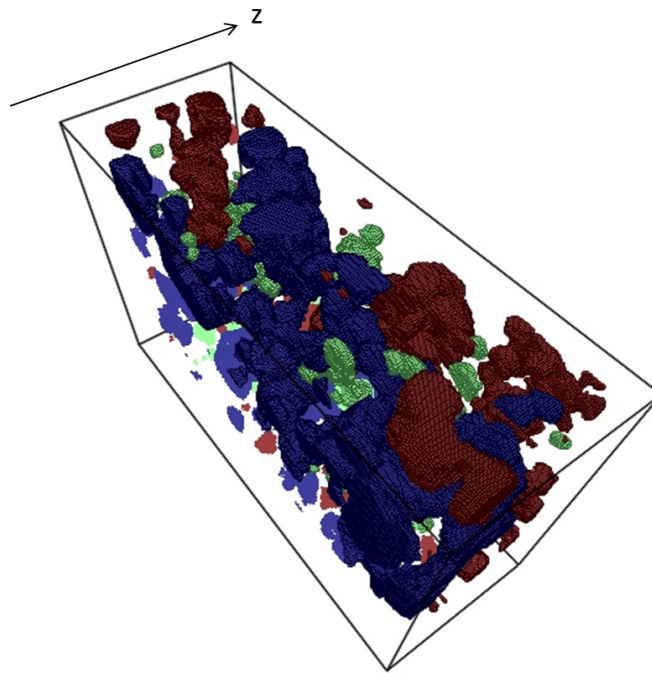


Fig 5-33: The image of contiguity of Ni phase of structure C at 5000MCS

表 5-3 に各平均値の 5000MCS 時の変化量を示す.

Table 5-3: Time evolution of Interconnectivity of Ni and effective TPB density after 5000MCS

	interconnectivity of Ni	effective TPB density
12 分割構造平均値	-6.00%	-8.06%
構造 A,B 平均値	-31.2%	-40.0%
構造 C,D 平均値	-11.7%	-19.3%

表 5-3 より, 集電層が存在すると仮定した面と電解質が存在すると仮定した面との間に存在する構造解析領域の幅を他の二倍に設定した構造 A および B の Ni 連結度減少量は, 12 分割構造平均, 構造 C および D の平均値と比べて非常に大きくなっている.

以上より, 燃料極の構造パラメータは, 構造解析領域のサイズに依存しないパラメータとサイズ依存性が強いパラメータが存在することが分かる. そして, 実際の発電性能を調べる際に重要となる, 連結度は構造解析領域のサイズや形状に対する依存性が有るパラメータであることを示した.

以上より, 構造 A および B の平均値と, 先ほど行った Jiao らによる FIB-SEM 観

察結果をまとめる。

構造 A および B から得られた構造パラメータ変化の平均値と Jiao らの実験結果^[14]との比較を行った。結果を表 5-4 に示す。なお構造 A および B は計算が 5000MCS までしか終わっていないため、ここでは、250 時間通電後のセルの観察結果と 5000MCS 時の構造解析結果を比較した。

Table 5-4: Time variation of various structural parameters during simulation

	Jiao et.al ^[14] after 100h	This work after 3000MCS
TPB density	-21%	-27%
Ni surface area	-15%	-15%
Ni connectivity	-10%	-16%
	Jiao et.al ^[14] after 250h	This work after 5000MCS
TPB density	-24%	-29%
Ni surface area	-20%	-16%
Ni connectivity	-41%	-30%

連結度の減少割合が大きく減少するようになり、実験値に近い値となった。また、その他の構造パラメータにおいても実験値と同程度の変化割合であり、良好な結果を得ることができた。

5.7 まとめ

FIB-SEM 画像を用いて再構築された実構造ベースのモデルを用いて燃料極中の Ni 焼結シミュレーションを行った。また、計算結果から得られた構造パラメータを二つの実験結果とそれぞれ比較を行った。

計算初期に三相界面密度や Ni 平均結晶粒径といった構造パラメータが大きく変化し、その後一定値に近づいていく傾向は、YSZ による Ni 緻密化抑制効果によるものであると考えられる。

また、実験結果との比較では、構造パラメータによって定性的に一致するパラメータと一致しないパラメータが存在した。しかし、構造計算領域および、構造解析領域のサイズを変化させることによって、時間発展の傾向が変化し、良好な結果を得た。領域のサイズ依存性を持つ構造パラメータは、発電性能に直接かかわるものであり、今後さらに大規模な系での焼結シミュレーションを行う必要があることが分かった。

第6章

結言

本章では、本研究で得られた知見についてまとめ、その後今後の展望について述べる。

6.1 結言

本研究では SOFC 実構造における焼結による微細構造変化のおよびそのメカニズムの把握を目的として、POTTS モデルをベースにしたモンテカルロ法を用いた 3 次元実構造ベースのシミュレータを開発を行った。また、緻密化を表現するアルゴリズムについて新たな手法を提案し、不均質な Ni-YSZ 構造において POTTS モデルをベースにしたモンテカルロシミュレーションを可能にした。次に、クローズドパックモデルおよびランダムパックモデルを用いて Ni 焼結シミュレーションを行い、Ni 焼結挙動を実験と比較することで提案手法の妥当性の検証を行った。また、Ni 粒子の粗大化に与える YSZ 粒子の拘束の影響を示した。最後に、燃料極の二次元 FIB-SEM 画像から再構築した三次元実構造ベースモデルを直接取り扱うことで、構造特性の時間変化について実験との対応を可能にし、比較を行った。

新たな緻密化アルゴリズムの提案によって、Ni の緻密化過程において YSZ を動かすことなく空孔の拡散・消滅を表現できるようになり、不均質な Ni-YSZ 系においても Q-state POTTS モデルを用いたモンテカルロシミュレーションが可能となった。

クローズドパック・ランダムパックモデルを用いた Ni 焼結シミュレーションでは、新たに提案した緻密化アルゴリズムの妥当性を確認した。また、Ni 初期結晶粒径が小さくなるほど Ni の緻密化が進展しやすくなるという、Herring のスケール則に矛盾しない結果を得るとともに、YSZ 初期結晶粒径が Ni の焼結挙動に与える影響を考察した。YSZ 初期結晶粒径を小さくすると、Ni との接触面積が増大し、Ni 結晶同士の接触およびネックの成長を妨げ、Ni の緻密化を抑制すると考えられる。また三相界面密度も上昇するため、発電性能を上昇させるうえでも有効であると考えられる。

実構造ベースモデルにおけるNi焼結シミュレーションでは、各種構造パラメータの時間変化を求め、Nelson および Jiao らによる二つの異なる実験結果と比較を行った。燃料極内の微細構造変化は、YSZの抑制効果によって異なる時間発展をしていくと考えられる。また、時間変化の傾向が定性的に一致する構造パラメータと、異なる変化傾向を示す構造パラメータが存在することが分かった。

後者のパラメータが実験結果と異なる変化傾向を示す理由として、構造計算領域へのサイズ依存性が考えられたため、より大きな構造計算領域でのNi焼結シミュレーションを行った。その結果、三相界面密度やNi平均結晶粒径といった構造パラメータの時間変化は構造計算領域のサイズに依存せず実験と一致した。一方、連結度や有効三相界面密度は、構造計算領域サイズへの依存性があり、構造計算領域を拡大することで、実験結果と同程度の値を得ることができた。

参考文献

- [1] H. Yokokawa, *AIST-TODAY.*, Vol. 03, No. 02, pp. 20-23
- [2] Y. Kobayashi et. al, 『三菱重工技報』 Vol. 48, No. 3 (2011)
- [3] Z. J. Jiao et. al, *J. Electrochem. Soc.*, 159, F278-F286 (2012)
- [4] G. J. Nelson et. al, *Acta Mater.*, 60, 3491-3500 (2012)
- [5] H. Iwai et. al, *J. Power Sources.*, 195, 955-961 (2010)
- [6] V. Tikare et. al, *Computational Materials Science.*, 48 317-325 (2010)
- [7] G. Hassold et. al, *AM. Ceram. Soc.* (1990)
- [8] X. Sun et. al, *Chapter-14 EFCF-2012*, 89-96 (2012)
- [9] P. E. Evans et. al, *J. Powder Metal.*, (1965)
- [10] A. Faes et. al, *FUEL CELLS.*, 6, 841-851 (2009)
- [11] M. Koyama et. al, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 7, No. 2, pp. 55-62 (2008)
- [12] 菅野 大輔 他 学位論文 修士(工学)「FIB-SEM再構築構造を用いたSOFC燃料極の三次元数値シミュレーション」
- [13] M. Kishimoto et. al, *Journal of Power Sources*, 196, 4555-4563 (2011)
- [14] Z. Jiao, et. al, *J. Power Sources*, 196, pp. 1019-1029 (2010)

謝辞

本研究は、筆者が東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻修士課程在学中、原祥太郎特任講師のご指導のもと行ったものです。原祥太郎特任講師には、素晴らしい研究環境を提供していただくとともに、研究に関する日々のご指導はもとより、研究を発表する貴重な機会を多数与えていただきました。原先生の粘り強いご指導のおかげで、この度修士論文を完成させることができました。深く感謝いたします。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の酒井信介教授には、お忙しい中研究への貴重なアドバイスを賜りましたことに深く感謝いたします。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の泉聡志准教授には、日々研究に限らず様々なご意見をいただきましたことに深く感謝いたします。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の田中展助教には、研究に対する姿勢や、研究者の心構えなど様々なことを学ばせていただきましたことに深く感謝いたします。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻酒井・泉研究室の学生の皆様には、充実した研究生生活を支えていただきました。皆様のおかげで充実した二年間を送ることができました。皆様には深く感謝いたします。

最後に、筆者の研究活動を温かく支えてくださった家族へ深い感謝の意を捧げます。

平成 25 年 2 月 6 日

以上

P.1 ~ P.81 完

修士論文

平成25年2月7日 提出

指導教員 原祥太郎 講師

116191 四方健太郎