## <u>卒業論文</u>

# <u>SOFC 燃料極の製造プロセス解明に向けた</u> 三次元焼結解析

## <u>P.1~P.89 完</u>

# <u>平成 26 年 1 月 31 日提出</u> 指導教員 泉 聡志 准教授 <u>120243 村上陽一</u>

# 目次

図一覧	•••••	4
表一覧	•••••	7
第1章	序	≶論8
1.1	研究	:背景
1.2	研究	目的9
1.3	本論	〕文の構成9
第2章	S	OFC10
2.1	緒言	ř
2.2	燃料	l電池11
2.3	発電	原理12
2.4	SOF	℃燃料極13
2.4.	1	構造13
2.4.	2	焼結14
2.5	先行	研究15
第3章	角	科手法18
3.1	緒言	ř
3.2	解析	Fプログラム19
3.3	構造	<sup>5</sup> パラメータ20
3.3.	1	密度・空隙率21
3.3.	2	粒径21
3.3.	3	三相界面密度
3.3.	4	屈曲度ファクター22
3.4	解析	至条件
3.4.	1	基本解析条件
3.4.	2	体積分率・空隙率23
3.4.	3	粒径23
3.4.	4	粒成長頻度
3.5	解析	-構造
3.6	実構	造分布の導入
3.7	構造	至生成方法

第4章	角	释析結果	8
4.1	緒言	言2	8
4.2	実椲	冓造2	9
4.2.	1	実測データ2	9
4.2.	2	実構造解析3	1
4.3	単-	-粒径3	6
4.4	正規	見分布粒径5	1
4.5	実椲	<b>黄</b> 造粒径分布	7
4.6	まと	とめ・考察	8
第5章	糸	吉論7	0
5.1	総括	舌7	0
5.2	課題	直7	0
第6章	冇	寸録7	1
6.1	二片	気相関関数による構造生成	1
6.2	構造	告生成の改善及び合わせこみ7	4
6.2.	1	緒言7	4
6.2.	2	構造生成プログラム	4
6.2.	3	パッキングプログラム17	5
6.2.4	4	パッキングプログラム 27	8
6.2.	5	パッキングプログラム 3	2
参考文	献		7
謝辞	•••••	8	8

図一覧

义	2.1	燃料電池の模式図	12
义	2.2	SOFC の NI-YSZ 燃料極構造.	13
汊	2.3	燃料極の製造から運転までの流れ	14
汊	2.4	焼結過程のイメージ図	15
汊	2.5	FIB-SEM による構造観察のイメージ図[6]	16
汊	2.6	燃料極実構造の二次元 FIB-SEM 画像[6]	17
汊	2.7	燃料極実構造の三次元再構築図[10]	17
义	3.1	POTTS モデル[11]	19
汊	3.2	焼結による最外表面位置の変化[9]	20
义	3.3	三相界面のモデル図	22
义	3.4	NIの実構造粒径分布[7]	25
义	3.5	YSZの実構造粒径分布[7]	25
义	3.6	実構造 NIO-YSZ 分布画像[7]	26
义	3.7	実構造結晶粒画像[7]	26
义	3.8	構造生成プログラムフローチャート	27
义	4.1	実構造の空隙率に対する体積分率[7]	29
义	4.2	実構造の空隙率に対する粒径[7]	30
义	4.3	実構造の空隙率に対する三相界面密度[7]	30
义	4.4	実構造の空隙率に対する屈曲度ファクター[7]	31
义	4.5	実構造焼結解析前後の断面画像	32
义	4.6	解析実構造 NIO 粒径分布	32
义	4.7	解析実構造 YSZ 粒径分布	33
义	4.8	実構造の NiO 平均粒径変化	33
义	4.9	実構造の YSZ 平均粒径変化	34
义	4.10	実構造の NIO 屈曲度ファクター変化	34
义	4.11	実構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	35
义	4.12	実構造の有効三相界面密度変化	35
义	4.13	STRUCTURE1-Aの焼結構造変化断面図	37
义	4.14	STRUCTURE 1-Aの NIO 平均粒径変化	38
义	4.15	STRUCTURE 1-Aの YSZ 平均粒径変化	38
义	4.16	STRUCTURE 1-A の NIO 屈曲度ファクター変化	39
义	4.17	STRUCTURE 1-A の YSZ 屈曲度ファクター変化	39
义	4.18	STRUCTURE 1-A の有効三相界面密度変化	40

図 4.19	STRUCTURE1-B の焼結構造変化断面図	41
図 4.20	STRUCTURE1-Cの焼結構造変化断面図	41
図 4.21	粒径の異なる単一粒径三構造の NIO 粒径変化	42
図 4.22	粒径の異なる単一粒径三構造の YSZ 粒径変化	42
図 4.23	粒径の異なる単一粒径三構造の NIO 屈曲度ファクター変化	43
図 4.24	粒径の異なる単一粒径三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	43
図 4.25	粒径の異なる単一粒径三構造の有効三相界面密度変化	44
図 4.26	分率の異なる単一粒径三構造の NIO 粒径変化	45
図 4.27	分率の異なる単一粒径三構造の YSZ 粒径変化	45
図 4.28	分率の異なる単一粒径三構造の NIO 屈曲度ファクター変化	46
図 4.29	分率の異なる単一粒径三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	46
図 4.30	分率の異なる単一粒径三構造の有効三相界面密度変化	47
図 4.31	STRUCTURE1-G の焼結構造変化断面図	48
図 4.32	空隙率の異なる単一粒径二構造の NIO 粒径変化	48
図 4.33	空隙率の異なる単一粒径二構造の YSZ 粒径変化	49
図 4.34	空隙率の異なる単一粒径二構造の NIO 屈曲度ファクター変化	49
図 4.35	空隙率の異なる単一粒径二構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	50
図 4.36	空隙率の異なる単一粒径二構造の有効三相界面密度変化	50
図 4.37	粒径の分散の異なる三構造の NIO 平均粒径変化	51
図 4.38	粒径の分散の異なる三構造の YSZ 平均粒径変化.	52
図 4.39	粒径の分散の異なる三構造の NIO 屈曲度ファクター変化	52
図 4.40	粒径の分散の異なる三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	53
図 4.41	粒径の分散の異なる三構造の三相界面密度変化	53
図 4.42	分布を持つ相の異なる三構造の NIO 平均粒径変化	54
図 4.43	分布を持つ相の異なる三構造の YSZ 平均粒径変化	54
図 4.44	分布を持つ相の異なる三構造の NIO 屈曲度ファクター変化	55
図 4.45	分布を持つ相の異なる三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	55
図 4.46	分布を持つ相の異なる三構造の有効三相界面密度変化	56
図 4.47	実構造粒径分布構造の焼結変化断面画像	58
図 4.48	実構造粒径分布構造の NiO 平均粒径変化	59
図 4.49	実構造粒径分布構造の YSZ 平均粒径変化	59
図 4.50	実構造粒径分布構造の NiO 屈曲度ファクター変化	60
図 4.51	実構造粒径分布構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	60
図 4.52	粒径分布構造の有効三相界面密度変化	61
図 4.53	平均粒径の異なる粒径分布三構造の NIO 粒径変化	62
図 4.54	平均粒径の異なる粒径分布三構造の YSZ 粒径変化	62

义	4.55	平均粒径の異なる粒径分布三構造の NiO 屈曲度ファクター変化	63
义	4.56	平均粒径の異なる粒径分布三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	63
义	4.57	平均粒径の異なる粒径分布三構造の有効三相界面密度変化	64
义	4.58	分率の異なる実構造粒径分布構造の NiO 粒径変化	65
义	4.59	分率の異なる実構造粒径分布構造の YSZ 粒径変化	65
义	4.60	分率の異なる実構造粒径分布構造の NiO 屈曲度ファクター変化	66
义	4.61	分率の異なる実構造粒径分布構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	66
义	4.62	分率の異なる実構造粒径分布構造の有効三相界面密度変化	67
义	6.1	目標二次元実構造画像	72
义	6.2	目標実構造二点相関関数	72
义	6.3	生成二次元構造画像	73
义	6.4	生成二点相関関数	73
义	6.5	POCO <sup>2</sup> 構造生成プログラムフローチャート[14]	74
义	6.6	NIOの粒径に対するパッキングプログラム1構造確率分布	75
义	6.7	YSZの粒径に対するパッキングプログラム1構造確率分布	76
义	6.8	パッキングプログラム1による生成構造 NIO 粒径変化	76
义	6.9	パッキングプログラム1による生成構造 YSZ 粒径変化	.77
义	6.10	パッキングプログラム1による生成構造の NIO 屈曲度ファクター変化	.77
义	6.11	パッキングプログラム1による生成構造の YSZ 屈曲度ファクター変化	78
义	6.12	パッキングプログラム1による生成構造の有効三相界面密度変化	78
义	6.13	NIOの粒径に対するパッキングプログラム2構造確率分布	79
义	6.14	YSZの粒径に対するパッキングプログラム2構造確率分布	80
义	6.15	パッキングプログラム2による生成構造 NIO 粒径変化	80
义	6.16	パッキングプログラム2による生成構造 YSZ 粒径変化	81
义	6.17	パッキングプログラム2による生成構造の NIO 屈曲度ファクター変化	81
义	6.18	パッキングプログラム2による生成構造のYSZ屈曲度ファクター変化	82
义	6.19	パッキングプログラム2による生成構造の有効三相界面変化	82
义	6.20	NIOの粒径に対するパッキングプログラム3構造確率分布	83
义	6.21	YSZ の粒径に対するパッキングプログラム3構造確率分布	84
义	6.22	パッキングプログラム3による生成構造 NIO 粒径変化	84
义	6.23	パッキングプログラム3による生成構造 YSZ 粒径変化	85
义	6.24	パッキングプログラム3による生成構造の NIO 屈曲度ファクター変化	85
义	6.25	パッキングプログラム3による生成構造のYSZ屈曲度ファクター変化	86
义	6.26	パッキングプログラム3による生成構造の有効三相界面密度変化	86

表一覧

表	2.1	燃料電池の種類と特徴[1]	11
表	3.1	実構造の結晶粒平均粒径[7]	24
表	4.1	単一粒径分布での解析構造	36
表	4.2	正規分布粒径での解析構造	51
表	4.3	実構造分布粒径での解析構造	57

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

近年,化石燃料の枯渇や大気汚染などの環境問題が取り上げられ,環境に配慮したエ ネルギー源に注目が集まっている.その中で,燃料電池は排出ガスが比較的クリーンで あることに加えて,その高い発電効率から燃料を有効に利用できるため次世代の発電装 置として期待されている.特に固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) は,白金などの触媒が不要であるためコストを抑えられることや,その高い作動温度か ら複合発電のトッピングサイクルとして用いることで発電効率を 60%以上まで上げる ことが可能なことなどから精力的に研究が進められている.

SOFC の発電効率には電極の微細構造が大きく影響するが、その構造は SOFC 燃料極 を製造する際の焼結現象によって形作られる.製造プロセスでの焼結では燃料極中の NiO および YSZ が構造のエネルギーが減少するように動くことで粗大化・連結し、そ の後燃料極を還元し NiO を Ni とすることで燃料極が完成する.発電も高温環境下で行 われるため焼結は進展するが、運転時の温度は製造過程の焼結温度よりも低いため製造 過程ほどの大きな構造変化は生じない.そのため製造プロセスでの焼結が燃料極構造、 特に運転温度に対して融点の高い YSZ 構造の決定に大きな影響を与える.したがって 性能のいい燃料電池を開発するために焼結過程の解明は重要な課題である.

焼結の過程を実験し評価するために微細構造を観察する必要がある.そのためには現 状では集束イオンビーム(Focused Ion Beam, FIB)で試料表面を一定間隔で削り走査 型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)で観察することを繰り返す FIB-SEM によって構造の画像データを得て三次元に再構築する手法が主に用いられているが,観 察で試料を削る特性上試料の同一部分の構造を複数回観察し変化の過程を見るという ことはできない.また FIB-SEM や X 線による構造解析には大掛かりな設備を用いた高 度な実験技術と時間を必要とするため,いくつもの構造を頻繁に観察することは難しい. また製造プロセスにおける NiO-YSZ の焼結に限らず、二相系の焼結を扱った研究は数 少ない.

そこで本研究では、計算機により実構造に則した解析用初期構造を作り、それを用い て製造プロセスの焼結による微細構造変化をシミュレーションし、焼結シミュレーショ ン後の構造を評価することで焼結による燃料極性能変化に大きな影響を与える初期構 造パラメータを解明し、燃料電池の燃料極性能がいい構造を提案することを目的とする.

## 1.2 研究目的

本研究の目的は,SOFC の製造プロセスにおける,焼結現象に起因する燃料極の微細 構造変化を予測する数値計算シミュレータを用いた解析により,二相系の燃料極製造プ ロセスにおける焼結メカニズムの解明および発電性能のいい初期微細構造の提案であ る.

本研究では製造プロセスにおける焼結解析のためにShikataとHaraが開発したPOTTS モデルベースの三次元焼結シミュレータを用いる.まず実際のNiO-YSZ燃料極微細構 造を解析初期構造として、このシミュレータを用いて製造プロセスの焼結解析を行い、 実験で得られた値と比較してシミュレーションの妥当性を検証する.次に構造パラメー タの異なる解析用初期構造を計算機で作成し同様に解析を行い焼結後の構造を予測す る.構造パラメータとしては粒径や体積分率、粒径分布などに着目した.粒径分布には 単一粒径と正規分布を用いるほか、FIB-SEM 再構築実験によって得られる実構造デー タの代替として実構造から得られた粒径分布に従って生成する構造を用いて、より実際 に近い構造での解析の導入を試みる.最後に焼結解析後の構造を評価して比較し考察を 行う.これによって焼結メカニズムの解明、及び発電性能に関連する構造パラメータを 評価することで性能のいい SOFC燃料極となる材料の構造パラメータの提案を行う.構 造の性能評価には空隙率や粒径、屈曲度ファクター、三相界面密度を用いる.

### 1.3 本論文の構成

本論文は全5章で構成される.以下に各章の概要を述べる. 第1章では本研究の背景及び目的,本論文の構成について述べた. 第2章ではSOFCと先行研究について説明する. 第3章では解析の方針と手法について述べる. 第4章では解析結果を示し考察を行う. 第5章では本研究の結論と今後の展望を述べる. なお付録として構造生成で試みた二点相関関数による構造生成と,本研究で行った合

わせこみの過程及びその中で算出された解析データを加えた.

# 第2章 SOFC

## 2.1 緒言

SOFC 燃料極の焼結を扱うための事前知識として燃料電池,特に SOFC について理解 することが必要となる.本章においては燃料電池,SOFC の仕組み,その燃料極で生じ る焼結現象について説明し,焼結現象やそのシミュレーションについて扱った先行研究 を紹介する.

### 2.2 燃料電池

燃料電池は水素,一酸化炭素などの燃料と空気中の酸素の化学反応から電力を取り出 す発電装置である.火力発電などのように燃料の化学エネルギーをタービンの回転とい う運動エネルギーに変換した後電気エネルギーに変えるといった他のエネルギーの形 態を経由しないためロスが少なく,高い効率での発電が可能である.また燃料と空気を 供給し続けることによって継続的な発電が可能であるという点で,使いきったら交換す る必要がある一般的な乾電池やバッテリーなどと異なる.燃料を燃焼させないため硫黄 酸化物や窒素酸化物の有害物質の排出量が少ないことも大きな特徴である.燃料として 天然ガスの改質によって生成される水素や,種類によっては天然ガスをそのまま用いて 発電でき,主な排出物が水や二酸化炭素であるため,近年では装置を導入すれば各家庭 での発電も可能である.

燃料電池は電解質の種類によって,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),溶融炭酸塩形燃料 電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC),固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)の4種に分類される.表 2.1 に燃料電池の種類と特徴[1]を示す.

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC	
移動イオン	H+	H+	CO3 <sup>2-</sup>	02-	
電破燈	イオンな協問	コント	炭酸リチウム,	セラミックス	
电件貝	1A>父換族	リン酸	炭酸ナトリウム		
ナナンは米米に	ま	王妹ガフ	天然ガス, 石炭	天然ガス,石炭	
主な旅行	小糸	入窓カス	ガス	ガス	
主な触媒	白金	白金	なし	なし	
作動温度[℃]	80-100	170-200	600-700	700-1000	
発電効率	20.40	40.45	50 65	15 65	
[%HHV]	30-40	40-43	50-05	43-05	

表 2.1 燃料電池の種類と特徴[1].

この中でも SOFC と MCFC は、高価な白金などの触媒を必要としないためコストを 抑えることができる.またそのため触媒に吸着し性能を低下させる「被毒」を引き起こ す一酸化炭素を直接燃料として用いることができ、改質用の熱交換器などを PEFC や PAFC ほど必要とせず、システムを単純化することができる[2].

特に SOFC は単体での発電効率でも高いだけでなく,動作温度も高いため排熱を利用 して複合発電のトッピングサイクルとすることで非常に高い効率を実現することが可 能であり,大規模発電システムの研究も進められている[3].また燃料極,電解質,空 気極のすべてが固体でありセラミックスが主要な材料であるため形状を自由に作るこ とができるのも大きな利点である.

SOFC の実用化例としては 2011 年 10 月に JX 日鉱日石エネルギー株式会社が家庭用 コージェネレーションシステムの SOFC 型エネファームを発売している.

## 2.3 発電原理

义	図 2.1 に SOFC の模式図を,以下に電極での反応式を示す.					
	燃料極	:	$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^{-}$	(水素燃料時)	(2.1)	
			$2\text{CO} + 2\text{O}^2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^2$	(一酸化炭素燃料時)	(2.2)	
	酸素極	:	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$		(2.3)	
	全体	:	$2H_2O \ \rightarrow \ 2H_2 + O_2$	(水素燃料時)	(2.4)	
			$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	(一酸化炭素燃料時)	(2.5)	

カソードにあたる空気極において空気中の酸素が還元されて酸素イオンが生じ、イオン ジ導電体である電解質を通り、アノードにあたる燃料極において燃料と酸化反応する. その際に生じた電子は電解質を通ることができないため電極間に起電力が生じる.



図 2.1 燃料電池の模式図.

### 2.4 SOFC 燃料極

本研究では SOFC の燃料極について取り扱う.本項では燃料極の構造と,製造から運転までの過程およびその中で燃料極に生じる焼結現象について説明する.

#### 2.4.1 構造

SOFC の燃料極においては水素や一酸化炭素と酸素イオンが反応し,電子および水や 二酸化炭素が発生する.そのため燃料極は,電子が流れる金属と酸素イオンが移動する 電解質,燃料のガスや反応生成物が流れる空隙(Pore)の3つからなる複雑な微細構造と なる.本研究では電解質材料としてよく用いられる YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia, イ ットリア安定化ジルコニア)を用いた Ni-YSZ 燃料極を想定する.この燃料極は電解質 上で Ni と YSZ のサーメット構造をなす.図 2.2 に燃料極の微細構造の模式図を示す. 図の赤で示された点は三相界面(Triple Phase Boundary, TPB)と呼ばれる Ni, YSZ, Pore の三相が接する点(三次元構造上では線)であり,ここで反応式(2.1)や(2.2)の発電反応が 進行する.そのため三相界面がどれだけ存在するかが燃料極の性能に大きな影響を与え る.



図 2.2 SOFCのNi-YSZ 燃料極構造.

#### 2.4.2 焼結

SOFC 燃料極の製造から運転までの流れを図 2.3 に示す.

機械混合法や共沈法などを用いて NiO-YSZ 混合粉末を作り、その混合粉末を焼結さ せることによって NiO-YSZ 燃料極を作る.その後 NiO をより電気伝導性の高い Ni に 還元させるために還元環境下で高温保持することで燃料極は製造される.

SOFC 燃料極は製造過程と運転過程において焼結現象が生じる.焼結現象の中で粒子は構造のポテンシャルエネルギーが低くなるように連結・粗大化する.

製造過程では,NiO と YSZ の粉末を圧縮して作られた燃料極を加熱することで焼結 させ NiO と YSZ を凝固させる.YSZ の融点は 2600℃程度,NiO の融点は 1984℃であ るため 1400℃程度で加熱し焼結させる.本研究ではこのプロセスでの焼結を扱う.

運転過程では,SOFCの高い動作温度環境下で長時間発電する中で焼結現象が起こり, サーメット構造,特に1000℃近い運転温度に対して融点が1455℃と低いNiの粒子が緻 密化・粗大化する.したがってSOFCの性能低下を防ぎ,長時間安定的な電力供給を実 現するために,焼結現象による微細構造変化の起こりにくい燃料極構造の解明が必要と されている.

図 2.4 に焼結による粒子の粗大化のイメージ図を示す.図の赤い点が三相界面であり, このように焼結により三相界面量は減少し SOFC の発電性能は低下する.したがって焼 結現象は SOFC 燃料極の劣化メカニズムの一つとも言える.



図 2.3 燃料極の製造から運転までの流れ.



図 2.4 焼結過程のイメージ図.

### 2.5 先行研究

SOFCの初期構造および焼結後の構造を把握することはより現実に即した解析を行うための構造を生成する上で非常に重要であるが、燃料電池の焼結過程に時間が掛かることや Ni, YSZ, Pore の三相が複雑に配置された三次元の微細構造を観察することが困難であることなどからその報告数は少ない.

燃料極の構造変化に関する先行研究例として Nelson らによる,X線構造解析をもちいた研究[4]がある.Nelson らはX線によりSOFC燃料極のナノスケール二次元画像を取得し、その画像から三次元構造を再構築し解析することに成功している.

同様の先行研究例として Jiao らによる FIB-SEM を用いた構造観察および phase field 法による運転時の構造変化予測の研究[5]がある. 図 2.5 に FIB-SEM のイメージ図を, 図 2.6 に燃料極の二次元 FIB-SEM 画像を示す[6]. Jiao らは集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) と走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を組み合わせた FIB-SEM により SOFC 燃料極の三次元構造再構築を行い,得られた構造を用いて phase field 法により構造変化の予測および実験パラメータとの比較を行った. 図 2.7 に燃料極実構造の三次元再構築図を示す. 緑が Ni,青が YSZ を表す.

Oi によって SOFC 燃料極の焼結特性に関する研究[1]がなされている. 燃料極の製造 プロセス焼結ついて扱った数少ない論文であり, この研究で焼結時の温度や昇温速度と 微細構造の関係が示されている.また Oi と Hara らによって NiO-YSZ 燃料極の製造プロセスにおける焼結挙動の研究[7]がなされている.この研究で三次元構造データを FIB-SEM 二次元画像から再構築し,燃料極構造の粒径や屈曲度ファクターなどが分析 されている.今回はこの研究で得られた三次元構造やパラメータをもとに解析を行う.

Bjork らによるモンテカルロ法を用いた焼結シミュレーションを用いて粒径分布の焼 結への影響を扱った研究[8]がある.この研究では単相系で単一粒径,正規分布,対数 正規分布に従った粒径分布構造に対して焼結解析を行い,焼結特性や微細構造変化のメ カニズムを解明している.本研究では二相系で焼結計算を行う.

また Shikata により Q-Potts モデルベースの三次元モンテカルロ法による運転時構造変 化予測の研究[9]がある.この研究でも Jiao らによる FIB-SEM を用いて得られた構造を 用いて焼結解析を行い,実験と比較してシミュレータの妥当性が示されている.本研究 では Shikata と Hara によって開発されたシミュレータを用いて燃料極製造時の焼結解析 を行う.シミュレータの説明は次章において行う.





図 2.6 燃料極実構造の二次元 FIB-SEM 画像[6].



# 第3章 解析手法

## 3.1 緒言

本章では解析に用いるシミュレータの説明,初期構造の構造生成方法,生成される初期構造の紹介,解析条件の説明,構造の評価方法について具体的に述べる.

### 3.2 解析プログラム

本研究の焼結解析プログラムは Shikata によるシミュレータ[9]を元にした. ビジュア ライゼーションソフトウェアとして分子可視化プログラムの AtomEye を用いた.

Shikata の研究は 700°C~1000°Cの運転過程での焼結であり、燃料極を Ni と YSZ とし て Ni のみを動かし YSZ は動かないものと仮定していた. 対して本研究は 1400°Cの製造 過程での焼結であるため、燃料極を NiO と YSZ とし、また NiO と YSZ の両方が動く ものと仮定して焼結計算を行う.

Shikata のシミュレータに関して簡単な説明をする.

シミュレータは Tikare による Q-state POTTS モデル[11]をベースにしている.

Q-state POTTS モデルでは、三次元上の解析空間内の格子にQ値と呼ばれる仮想的な 値を与え、同じQ値をもつ隣り合った格子群を一つの結晶粒とみなし、異なるQ値を 持つ格子との間には結晶粒界や結晶表面が存在するものとする. に二次元 POTTS モデ ルの図を示す. 図で正のQ値を持つ格子が粒 site であり、Q値が0の格子が Pore site である.



図 3.1 POTTS モデル[11].

このプログラムでは粗大化を再現するために、粒成長, pore 移動, 緻密化の3つの異なるアルゴリズムを用いている. 粒成長ではランダムで選択した粒 site とその最近接の粒 tite のQ値を交換し, pore 移動では最近接に粒 site をもつ Pore site とその最近接の粒 site のQ値を交換することによって焼結現象を再現している. この時格子のQ値や相か

ら算出される系全体のエネルギーがそれぞれのアルゴリズムの実行確率に影響を与える.また緻密化アルゴリズムでは構造内部 Pore が粒界上に拡散経路をとり最外表面まで移動することで緻密化を再現している.これらのアルゴリズムを用いて全ての粒 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, MCS) として時間スケールの単位としている.

またこのシミュレータは緻密化アルゴリズムを用いるために構造計算領域の最外表 面を設定している.図 3.2 に焼結による構造計算領域の変化を示す.図の赤い線が最外 表面であり,焼結前の初期構造において解析領域の外側にシミュレータによって各方向 5site 分加えられた空隙が存在し,それによって最外表面を作り出す.焼結計算の緻密化 アルゴリズムによって,構造内部の Pore が解析領域外に押し出されることで緻密化を 再現しており,最外表面が構造内部へと変化していくことで構造の緻密化を表現してい る.そのため焼結解析が進むと Pore の体積分率(空隙率)が減少し NiO と YSZ の体積 分率は増大する.





図 3.2 焼結による最外表面位置の変化[9].

#### 3.3 構造パラメータ

構造パラメータとして密度・空隙率,粒径,三相界面密度,屈曲度ファクターを設定 し、これらによって構造を評価する.本項ではこれらの示す意味と計算方法について述 べる.また以下のパラメータの評価に用いるグラフにおけるプロットは 500MCS 間隔で ある.

#### 3.3.1 密度·空隙率

構造解析領域内における Ni の密度 D<sub>Ni</sub>は以下の式(3.1)によって表される.

$$D_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{N_{all}}$$
(3.1)

ここで N<sub>Ni</sub> は構造解析領域内における Ni 粒の site 数, N<sub>all</sub> は構造解析領域内の全 site 数である. YSZ の密度 D<sub>ysz</sub> も同様にして表される.

空隙率 P は構造解析領域内における Pore の密度であり以下の式(3.2)によって表される.

$$P = 1 - \frac{N_{Ni} + N_{YSZ}}{N_{all}}$$
(3.2)

ここで N<sub>Ni</sub> は構造解析領域内における Ni 粒の site 数, N<sub>YSZ</sub> は構造解析領域内における YSZ 粒の site 数, N<sub>all</sub> は構造解析領域内の全 site 数である.

焼結が進展すると粒子が緻密化し密度は高くなり,空隙率は減少する.本研究では空隙率 P=0.1 を焼結後の構造とし,この空隙率の構造を評価する.

#### 3.3.2 粒径

構造の中の結晶粒を同じ体積の立方体として近似し、その一辺の長さを粒径として定 義する.相i(iは Ni または YSZ)のj番目の結晶粒の粒径 R<sub>i,j</sub>は以下の式(3.3)によ って求められる.

$$R_{i, j} = V_{i, j}^{\frac{1}{3}}$$
(3.3)

ここで $V_{i,j}$ は相iのj番目の結晶粒の体積である.結晶粒の体積は同じ相で同じQ値を持つ隣り合う site 数の合計により算出される.

相iの平均粒径 $\overline{R_i}$ は $R_{ij}$ を用いて以下の式(3.4)によって求められる.

$$\overline{\mathbf{R}_{i}} = \frac{1}{\mathbf{N}_{i}} \sum_{j=1}^{\mathbf{N}_{i}} \mathbf{R}_{i, j}$$
(3.4)

ここで N<sub>i</sub>は構造解析領域内の相 i の全結晶粒数を表す.

また同程度の長さの粒径をもつ結晶粒が各粒径にどれくらい存在するかを構造の粒径分布とする.相iで粒径Rの結晶粒の分布確率を以下の式(3.5)に示す.

$$P_{i, R} = \frac{N_{i, R}}{N_i}$$
(3.5)

ここでNiは構造解析領域内の相iの全結晶粒数,Ni,Rは構造解析領域内の相iで粒径

#### 3.3.3 三相界面密度

三相界面は(Triple Phase Boundary, TPB)は燃料極中のNi, YSZ, Pore の三相が接 する界面であり、この場において発電反応が起こる.本研究では製造プロセスを扱うた めNiの還元前であるNiO, YSZ, Pore の三相が接する界面を三相界面とする.したが って電極の性能としては三相界面の量が大きい方が望ましい.図 3.3 に,解析における 三相界面のモデル図を示す.緑の立方体がNiO,黄色の立方体がYSZ,透明な立方体が Pore であり、赤い線が三相界面である.三次元構造において三相界面は線であり、単位 体積あたりの三相界面の長さを三相界面密度として定義する.

三相界面密度 D<sub>TPB</sub> を以下の式(3.6)で示す.

$$D_{\rm TPB} = \frac{L_{\rm TPB}}{V_{\rm box}} \tag{3.6}$$

ここで L<sub>TPB</sub> は三相界面の総長, V<sub>box</sub> は構造解析領域の体積である.



図 3.3 三相界面のモデル図

3.3.4 屈曲度ファクター

Ni の屈曲度ファクター  $\tau_{Ni}$ , YSZ の屈曲度ファクター  $\tau_{YSZ}$  は以下の式 (3.7) (3.8) によって算出される.

$$\sigma_{el}^{eff} = \frac{\varepsilon_{Ni}}{\tau_{Ni}} \sigma_{el}$$
(3.7)

$$\sigma_{io}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{YSZ}}}{\tau_{\text{YSZ}}} \sigma_{io} \tag{3.8}$$

ここで $\sigma$ は導電率,  $\sigma^{\text{eff}}$ は構造解析領域内の有効導電率, 下添え字 el は電子, 下添え 字 io はイオン,  $\epsilon_{Ni}$ は Ni の体積分率,  $\epsilon_{YSZ}$ は YSZ の体積分率を表す.

屈曲度ファクターは多孔質内部の物質輸送特性を表すほか、ネットワークの連続性の 評価にも用いられる[12]. Niの屈曲度ファクターが高い場合電子の伝導性が悪く、YSZ の屈曲度ファクターが高い場合酸素イオンの伝導性が悪い.したがって電極の性能とし ては屈曲度ファクターが低い方が望ましい.

#### 3.4 解析条件

3.4.1 基本解析条件

1site あたり 0.05µm とした 110×110×110site<sup>3</sup> (5.50µm×5.50µm×5.50µm) の立方体を基本解析サイズとする.この時,解析領域の上下左右前後の 6 方向の最外部分に 5site の空隙部分が存在し最外表面をなしている.また基本的に 30000MCS の解析を行い,空隙率が 0.1 程度まで下がらない構造に対してはステップ数を増やして解析した.

#### 3.4.2 体積分率・空隙率

初期構造における NiO, YSZ, Pore の体積分率を設定する. 今回の解析では NiO:YSZ を 60:40,初期空隙率を 0.4 とし,NiO:YSZ:Pore=36%:24%:40%を基準に,割合を変えて 分率による影響を考察する.

#### 3.4.3 粒径

初期構造の結晶粒の大きさや分布を設定する.実構造の平均粒径および粒径分布を参 考にして粒径や分布の異なる構造を生成して解析し,結晶粒粒径による影響を考察する.

#### 3.4.4 粒成長頻度

粒成長は、シミュレータのアルゴリズムの一つである. ランダムに選択した粒 site と その再近接の粒 site を選択し、それらの Q 値を交換する. そして交換前後の系のエネル ギーを比較して以下の式(3.9)で表される確率 P によって交換を行うかを決めるもの である.

$$P = \begin{cases} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_{\rm B}T}\right) & (\Delta E > 0) \\ 1 & (\Delta E \le 0) \end{cases}$$
(3.9)

Eは系のエネルギーであり、k<sub>B</sub>はボルツマン定数,Tはシミュレーション温度である.

今回の解析では粒成長においては  $k_BT=0.8$  で行っている. このアルゴリズムを実行する 頻度が NiO と YSZ に対してそれぞれ決められており、この頻度によって空隙率の減少 に対する粒径の成長速度が変化する. この頻度を変更して解析結果と実験の合わせこみ を行った結果、本研究では NiO の粒成長頻度を 3MCS に 1 回、YSZ の粒成長頻度を 10MCS に 1 回で解析するものとする.

#### 3.5 解析構造

解析に用いる構造として,全ての結晶粒の粒径が等しい単一粒径,粒径に正規分布を つけた正規分布粒径,粒径に実構造分布をつけた実構造分布粒径,FIB-SEM から再構 築した実構造の四種類を用いる.このうち単一粒径,正規分布粒径,実構造分布粒径は 計算機によって生成される構造であり,体積分率や粒径などのパラメータを変えて初期 構造を生成し解析する.

### 3.6 実構造分布の導入

本研究では Oi による三次元再構築構造[7]の粒径分布を計算機による生成構造に適用 することで、より現実に沿った解析を試みた.また単一粒径や正規分布粒径で用いる粒 径は実構造の平均粒径を基準として用いた.

表 3.1 に実構造から得られた平均粒径を示す. 図 3.4 に実構造の NiO 粒径分布を, 図 3.5 に YSZ 粒径分布の実構造を示す. 図 3.6 に実構造の NiO-YSZ 別画像を, 図 3.7 に実構造の結晶粒別画像を示す. 図 3.6 において赤い粒子が YSZ, 青い粒子が NiO で あり, 図 3.7 では結晶粒ごとに色分けして示されている. この構造は 1100℃から 100K/min で 1350℃まで昇温し焼結させた実構造であり,サイズは 275×129×381site<sup>3</sup>, 体積分率は NiO:YSZ:Pore=41%:25%:34% である. この粒径分布および平均粒径をもとに 初期解析構造を生成した.

相	平均粒径		
NiO	0.44µm		
YSZ	0.47µm		

表 3.1 実構造の結晶粒平均粒径[7].



図 3.4 Ni の実構造粒径分布[7].



図 3.5 YSZ の実構造粒径分布[7].



図 3.6 実構造 NiO-YSZ 分布画像[7].



図 3.7 実構造結晶粒画像[7].

## 3.7 構造生成方法

実構造以外の解析に用いる構造の生成には、ランダムパック[13]や三次元多孔質シミ ュレータ POCO<sup>2</sup>[14]のアルゴリズムをもとにしたプログラムを用いた.プログラムの改 善経緯については付録に示した.

プログラムの基本アルゴリズムフローチャートを図 3.8 に示す.



# 第4章 解析結果

## 4.1 緒言

本章では焼結解析の結果を示すとともに,解析結果を他の解析結果や実験結果と比較 し考察を行う.

### 4.2 実構造

本項では解析との比較に用いるためにまず Oi らによる実構造から得られたデータ(実験値)を示す.その後実構造を初期構造として焼結解析を行い,解析の妥当性を検証する.

#### 4.2.1 実測データ

解析との比較に用いる実測データとして, Oi らによる FIB-SEM 二次元画像の三次元 再構築研究によって得られた 5 つの空隙率の異なる焼結構造のデータを用いる[7].

図 4.1 に空隙率と体積分率の関係を示す. 空隙率は異なるがどのデータも NiO と YSZ の体積分率はほぼ 60:40 である.

図 4.2 に空隙率と粒径の関係を示す.空隙率の低い構造においては粒径が高く,空隙率の高い構造では粒径は低くなっている.またその傾向は YSZ よりも NiOの方が強い.

図 4.3 に空隙率と三相界面密度の関係を示す.空隙率の高い構造では三相界面密度は 高く,空隙率の低い構造においては三相界面密度が低い.

図 4.4 に空隙率と屈曲度ファクターの関係を示す. 空隙率の高い構造では屈曲度ファ クターは高く, 空隙率の低い構造では屈曲度ファクターは低い. これは焼結が進み空隙 率が下がることによって構造の中の空隙部分が少なくなり連結性が良くなるためだと 考えられる. また NiO と YSZ では NiO の方が屈曲度ファクターが低く, これは分率の 高いNiO の粒子は YSZ に比べて連結性がよくなり歪度が低いためであると考えられる.



図 4.1 実構造の空隙率に対する体積分率[7].



図 4.2 実構造の空隙率に対する粒径[7].



図 4.3 実構造の空隙率に対する三相界面密度[7].



図 4.4 実構造の空隙率に対する屈曲度ファクター[7].

#### 4.2.2 実構造解析

シミュレータの妥当性の検証のため実構造を初期構造として解析を行った.構造変化 の様子として図 4.5 に構造断面図を示す.左(a)は焼結前の解析初期構造であり,右(b) は空隙率が 0.1 となった 5000MCS 焼結解析後の構造である.焼結の進展により結晶粒 が粗大化するとともに,空隙部分が少なくなり緻密化しているのがわかる.図 4.6 に NiO 初期粒径分布,図 4.7 に YSZ 初期粒径分布を示す.図 4.8NiO 平均粒径の変化を示 す.図 4.9 に YSZ 平均粒径の変化を示す.図 4.10 に NiO 屈曲度ファクターの変化を 示す.図 4.11 に YSZ 屈曲度ファクターの変化を示す.図 4.12 有効三相界面密度の変 化を示す.下図では実構造焼結解析の値を Calc Structure,実験値を Real Structure と表 す.粒径変化に関しては最初の 1000step で急速な空隙率の減少が見られるもののそれ以 降は実験と同様な変化が見られる.NiO 屈曲度ファクターは実験とほぼ一致した変化を している.YSZ 屈曲度ファクターは実験よりも大きな値で推移している.三相界面密度 は空隙率の減少に比例して三相界面密度が減少している.また 5000MCS で空隙率 0.1, 30000MCS の解析で空隙率が0近くまで減少しており他の構造と比べて焼結進展が早い.



図 4.5 実構造焼結解析前後の断面画像. (a) 0MCS 時(空隙率 0.4). (b) 5000MCS 時(空隙率 0.1).







図 4.8 実構造の NiO 平均粒径変化.







図 4.10 実構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.11 実構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.12 実構造の有効三相界面密度変化.

## 4.3 単一粒径

単一粒径の構造は実構造の平均粒径を参考に下の表 4.1 のパラメータを持つ解析を 行った.

Structure	体積分率 NiO:YSZ:Pore	NiO 粒径(µm)	YSZ 粒径(µm)
Structure 1-A	36:24:40	0.44	0.47
Structure 1-B	36:24:40	0.34	0.37
Structure 1-C	36:24:40	0.54	0.57
Structure 1-D	42:18:40	0.44	0.47
Structure 1-E	30:30:40	0.44	0.47
Structure 1-F	24:36:40	0.44	0.47
Structure 1-G	30:20:50	0.44	0.47

表 4.1 単一粒径分布での解析構造.

単一粒径構造 Structure 1-A の焼結による変化の構造断面図を図 4.13 に示す. この図 において左上(a)が焼結前の空隙率 0.4 解析初期構造,右上(b)が空隙率 0.3 の 4000MCS 時構造,左下(c)が空隙率 0.2 の 10000MCS 時構造,右下(d)が空隙率 0.1 の 20000MCS 時構造を示す. 焼結が進展するに従って解析領域内の空隙部分がなくなるとともに結晶粒 同士がくっつき大きな結晶粒へと変化していくのがわかる. NiO 粒径変化を図 4.14 に, YSZ 粒径変化を図 4.15 に,NiO の屈曲度ファクター変化を図 4.16 に,YSZ の屈曲度 ファクター変化を図 4.17 に,有効三相界面密度の変化を図 4.18 に示す. 粒径変化から 特に YSZ の粒径は実験や実構造粒径分布を持つ構造よりも単一粒径分布構造のほうが 変化は小さいと言える.また三相界面密度も実験よりも高い値が出ている.30000MCS の解析によって空隙率は 0.05 程度まで下がった.


図 4.13 Structure1-A の焼結構造変化断面図. (a) 0MCS 時(空隙率 0.4). (b) 4000MCS 時(空隙率 0.3). (c) 10000MCS 時(空隙率 0.2). (d) 20000MCS 時(空隙率 0.1).



図 4.14 Structure 1-A の NiO 平均粒径変化.



図 4.15 Structure 1-A の YSZ 平均粒径変化.



図 4.16 Structure 1-Aの NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.17 Structure 1-A の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.18 Structure 1-A の有効三相界面密度変化.

粒径の異なる単一粒径構造 Structure1-A, 1-B, 1-C を比較し, 粒径による焼結の差異 を観察する.

1-A と比較して 1-B は 0.1 μm 粒径が小さく 1-C は 0.1 μm 粒径が大きい. 図 4.19 に 1-B の構造変化を示し, 左の図(a)は焼結前の 0MCS 時構造断面図, 右の図(b)は空隙率 0.1 まで焼結した 15000MCS 時構造断面図である. 図 4.20 に 1-C の構造変化を示し, 左 の図(a)は焼結前の 0MCS 時構造断面図, 右の図(b)は空隙率 0.1 まで焼結した 23500MCS 時構造断面図である. 2 つの図から 1-B と 1-C の同じ空隙率時における結晶粒粒径の差 異が観察される. また焼結後 1-B は空隙が分散しているのに対し, 1-C では空隙が大き くまとまっている.

三構造の NiO 粒径変化を図 4.21 に, YSZ 粒径変化を図 4.22 に, NiO の屈曲度ファ クター変化を図 4.23 に, YSZ の屈曲度ファクター変化を図 4.24 に, 有効三相界面密度 の変化を図 4.25 に示す. 粒径はほぼ平行に推移しており屈曲度ファクターにほぼ差は ない.しかし三相界面密度の値は 1-B が大きく, 1-C が小さい.これは粒径が小さいこ とにより体積あたりの表面積が増えるとともに, NiO 相と YSZ 相が複雑に絡み合った 構造となることで三相界面量が上昇するためであると考えられる。このことから粒径が 小さい方が電極の発電性能としては高いということが言える.これらの解析は 30000MCS までおこなったが, 粒径の小さい構造ほど最終的な空隙率が小さくなってお り,同じ焼結時間での空隙率の減少は粒径の小さい構造の方が顕著であるとわかる.こ のことより粒径の小さい構造は焼結によって緻密化が進展しやすいということが言え る.



図 4.19 Structure1-B の焼結構造変化断面図. (a) 0MCS 時(空隙率 0.4). (b) 15000MCS 時(空隙率 0.1).



図 4.20 Structure1-C の焼結構造変化断面図. (a)0MCS 時(空隙率 0.4). (b) 23500MCS 時(空隙率 0.1).



図 4.21 粒径の異なる単一粒径三構造の NiO 粒径変化.



図 4.22 粒径の異なる単一粒径三構造の YSZ 粒径変化.



図 4.23 粒径の異なる単一粒径三構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.24 粒径の異なる単一粒径三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.25 粒径の異なる単一粒径三構造の有効三相界面密度変化.

分率の異なる単一粒径構造 Structure 1-A, 1-D, 1-E, 1-F を比較し, 分率による焼結 の差異を観察する.

1-Aと比較して1-DはNiOの体積分率が大きくYSZの体積分率が小さい.対して1-E, 1-FはYSZの体積分率が大きくNiOの体積分率が小さい.1-EはNiOとYSZの体積分 率が等しい.なお初期空隙率は四構造でほぼ変わらない.四構造のNiO粒径変化を図 4.26に、YSZ粒径変化を図 4.27に、NiOの屈曲度ファクター変化を図 4.28に、YSZ の屈曲度ファクター変化を図 4.29に、有効三相界面密度の変化を図 4.30に示す.図 4.26、図 4.27 より分率が大きくなるとその相の平均粒径が増大しやすくなることがわ かる.また図 4.28、図 4.29より分率が小さい相の屈曲度ファクターは大きくなる. 三 相界面密度の値はNiOとYSZの体積分率が等しい1-Eが最も高い.また最終的な空隙 率は1-Eが最も低く1-Aが最も高いため、体積分率が偏ると緻密化進展が促進されるこ とがいえる.



図 4.26 分率の異なる単一粒径三構造の NiO 粒径変化.



図 4.27 分率の異なる単一粒径三構造の YSZ 粒径変化.



図 4.28 分率の異なる単一粒径三構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.29 分率の異なる単一粒径三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.30 分率の異なる単一粒径三構造の有効三相界面密度変化.

Structure 1-G を Structure 1-A と比較し初期密度による焼結の差を観察する.

1-Gは1-Aよりも密度が低く空隙率が高い初期構造である.1-Gの構造変化断面図を 図 4.31に示す. 左(a)は空隙率0.5の解析初期構造であり,右(b)は空隙率0.1の51500MCS 焼結後構造である.初期密度を低くしたことで焼結に必要なステップ数が大幅に伸びた. NiO 粒径変化を図 4.32 に,YSZ 粒径変化を図 4.33 に,NiO の屈曲度ファクター変化を 図 4.34に,YSZの屈曲度ファクター変化を図 4.35 に,有効三相界面密度の変化を図 4.36 に示す.1-G は粒径の増大が高い空隙率の時点から始まり,空隙率 0.1 の時点では 1-A の構造よりも粒径が大きくなった.焼結開始直後屈曲度ファクターはどちらも高い値を 示しており,焼結が進み空隙率が下がると減少するが不安定である.これは,焼結開始 直後はPoreの体積分率が高いためだと考えられる.また初期は三相界面密度が低いが, 焼結が進むことで三相界面密度は上昇し,空隙率 0.2 程度で 1-A と同程度となりその後 は減少している.



図 4.31 Structure1-G の焼結構造変化断面図. (a) 0MCS 時(空隙率 0.5). (b) 51500MCS 時(空隙率 0.1).



図 4.32 空隙率の異なる単一粒径二構造の NiO 粒径変化.



図 4.33 空隙率の異なる単一粒径二構造の YSZ 粒径変化.



図 4.34 空隙率の異なる単一粒径二構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.35 空隙率の異なる単一粒径二構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.36 空隙率の異なる単一粒径二構造の有効三相界面密度変化.

### 4.4 正規分布粒径

正規分布粒径の構造は実構造の平均粒径を参考に、分散の大小による影響を見るため に下の表 4.2 のパラメータを持つ解析を行った.

Structure	体積分率	NiO 粒径	<b>YSZ</b> 粒径	NiO 粒径	<b>YSZ</b> 粒径
	NiO:YSZ:Pore	平均(μm)	平均(μm)	標準偏差(μm)	標準偏差(µm²)
Structure 2-A	36:24:40	0.44	0.47	0.2	0.2
Structure 2-B	36:24:40	0.44	0.47	0.1	0.1
Structure 2-C	36:24:40	0.44	0.47	0.2	0
Structure 2-D	36:24:40	0.44	0.47	0	0.2

表 4.2 正規分布粒径での解析構造.

分布の分散の大きさの異なる Structure1-A, 2-A, 2-B を比較し、粒子の分散が焼結 に与える影響を観察する.

三構造の NiO 粒径変化を図 4.37 に, YSZ 粒径変化を図 4.38 に, NiO の屈曲度ファ クター変化を図 4.39 に, YSZ の屈曲度ファクター変化を図 4.40 に, 有効三相界面密度 の変化を図 4.41 に示す. 粒径変化より粒径の分散が大きければ大きいほど構造は焼結 による粒径の粗大化が顕著となることがわかる. 屈曲度ファクターには大きな差は見ら れない。三相界面密度は粒径の分散の小さい構造の方が大きいことがわかる.



図 4.37 粒径の分散の異なる三構造の NiO 平均粒径変化.



図 4.38 粒径の分散の異なる三構造の YSZ 平均粒径変化.



図 4.39 粒径の分散の異なる三構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.40 粒径の分散の異なる三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.41 粒径の分散の異なる三構造の三相界面密度変化.

分布を持つ相の異なる Structure1-A, 2-C, 2-D を比較し、一方の相の分布によるも う一方の相への影響を観察する.

2-C は NiO が分布を持ち YSZ は単一粒径であり, 2-D は NiO が単一粒径であり YSZ が分布を持つ. 三構造の NiO 粒径変化を図 4.42 に, YSZ 粒径変化を図 4.43 に, NiO の屈曲度ファクター変化を図 4.44 に, YSZ の屈曲度ファクター変化を図 4.45 に, 有効 三相界面密度の変化を図 4.46 に示す. 図 4.42, 図 4.43 より粒径の分散を持つ相の粗

大化が顕著であることとともに、片方の相の分散はもう片方の粗大化にほぼ影響を与え ないことがいえる. NiO 屈曲度ファクターは相の分散によってそれほど変化はないが、 YSZ 屈曲度ファクターは YSZ 粒径分布を持つ構造で大きい値を示すことがわかる. ま たこの解析からも三相界面密度は単一粒径のものの方が大きいことがいえる. 最終的な 空隙率にはそれほど違いは見られない.



図 4.42 分布を持つ相の異なる三構造の NiO 平均粒径変化.



図 4.43 分布を持つ相の異なる三構造の YSZ 平均粒径変化.



図 4.44 分布を持つ相の異なる三構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.45 分布を持つ相の異なる三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.46 分布を持つ相の異なる三構造の有効三相界面密度変化.

#### 4.5 実構造粒径分布

単一粒径や正規分布粒径よりも実際の構造に近い構造として、実構造の粒径分布に従った粒径分布を持つ構造を作り解析を行った.下の表 4.3 に示す構造に対して解析を行い,その影響を調べた.

Structure	体積分率 NiO:YSZ:Pore	NiO 平均粒径(µm)	YSZ 平均粒径(µm)
Structure 3-A	36:24:40	0.44	0.47
Structure 3-B	36:24:40	+2	$\pm 0$
Structure 3-C	36:24:40	$\pm 0$	+2
Structure 3-D	30:30:40	$\pm 0$	$\pm 0$
Structure 3-E	42:18:40	$\pm 0$	$\pm 0$

表 4.3 実構造分布粒径での解析構造.

図 4.47 に Structure 3-A の構造の変化を示す. この図において左上(a)が焼結前の空隙 率 0.4 解析初期構造,右上(b)が空隙率 0.3 の 6000MCS 時構造,左下(c)が空隙率 0.2 の 15000MCS 時構造,右下(d)が空隙率 0.1 の 26000MCS 時構造を示す.単一粒径の焼結時 よりも緻密化進展にかかったステップ数は多い.粒径の大きい結晶粒に粒径の小さい結 晶粒がくっつきより大きな結晶粒へと粗大化している様子が観察できる. 3-A を実構造 解析および実験値と比較する. NiO 粒径変化を図 4.48 に,YSZ 粒径変化を図 4.49 に, NiO の屈曲度ファクター変化を図 4.50 に,YSZ の屈曲度ファクター変化を図 4.51 に, 有効三相界面密度の変化を図 4.52 に示す.粒径の変化は実構造の解析や実験と同様に 進展しているといえる.屈曲度ファクターは NiO,YSZ ともに大きめに算出されており, これは計算機により作られた構造であるために実際と比べて粒子同士の連結性が悪い ことが要因であると考えられる.三相界面密度は実験値や実構造の値よりも低い値を示 している.これは実構造粒径分布解析において結晶粒を球形で近似して生成することに より表面積が同体積の他の複雑な形状よりも少なく,結晶粒の表面に存在する三相界面 の量が少なくなっていることに起因すると考えられる.



図 4.47 実構造粒径分布構造の焼結変化断面画像. (a) 0MCS 時(空隙率 0.4). (b) 6000MCS 時(空隙率 0.3). (c) 15000MCS 時(空隙率 0.2). (d) 26000MCS 時(空隙率 0.1).



図 4.48 実構造粒径分布構造の NiO 平均粒径変化.



図 4.49 実構造粒径分布構造の YSZ 平均粒径変化.



図 4.50 実構造粒径分布構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.51 実構造粒径分布構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.52 粒径分布構造の有効三相界面密度変化.

実構造粒径分布の粒径をずらした構造である structure 3-B, 3-C を 3-A と比較する. 3-B は実構造粒径分布から NiO の粒径を 0.2 μm 大きくした構造であり, 3-C は YSZ の 粒径を 0.2 μm 大きくした構造である. 三構造の NiO 粒径変化を図 4.53 に, YSZ 粒径変 化を図 4.54 に, NiO の屈曲度ファクター変化を図 4.55 に, YSZ の屈曲度ファクター変 化を図 4.56 に, 三相界面密度の変化を図 4.57 に示す. 粒径変化は 3-A との比較により もう一方の相の粒径が高くシフトしていても同様の増大を見せている. 一方の相の粒径 の大小によるもう一方の層の粒成長への影響はあまりないと考えられる. NiO 屈曲度フ ァクターは 3-B で小さくなっており, YSZ 屈曲度ファクターは 3-C で小さくなっている. これは相の結晶粒が, 全体的に粒径が大きくなることで連結性が良くなったことに起因 すると考えられ, 屈曲度ファクターは粒径を大きくすることで改善すると言える. 三相 界面密度の値は 3-A が最も高く, これは他の二構造に比べて粒径が小さいためであると いえる.



図 4.53 平均粒径の異なる粒径分布三構造の NiO 粒径変化.



図 4.54 平均粒径の異なる粒径分布三構造の YSZ 粒径変化.



図 4.55 平均粒径の異なる粒径分布三構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.56 平均粒径の異なる粒径分布三構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.57 平均粒径の異なる粒径分布三構造の有効三相界面密度変化.

実構造粒径分布で体積分率の異なる structure 3-A, 3-D, 3-E を比較する. 3-A と比べ て 3-D は YSZ の体積分率が大きく NiO の体積分率が小さい構造であり,対して 3-E は NiO の体積分率が大きく YSZ の体積分率が小さい構造である. 三構造の NiO 粒径変化 を図 4.58 に,YSZ 粒径変化を図 4.59 に,NiO の屈曲度ファクター変化を図 4.60 に, YSZ の屈曲度ファクター変化を図 4.61 に,有効三相界面密度の変化を図 4.62 に示す. NiO 粒径変化は単一粒径で行った解析と同様に NiO 分率が最も大きい 3-E が一番増加し ている.YSZ 粒径変化も単一粒径で行った解析と同様に YSZ 分率が最も高い 3-D が一 番増加している.しかし単一粒径で行った解析と同様に YSZ 分率が最も高い 3-D が一 番増加している.しかし単一粒径と比べて焼結による粒径変化が不安定であり変化量も 大きいため,粒径変化に関しては単一粒径ほど分率による影響は顕著には見られない. NiO 屈曲度ファクターは NiO 体積分率が低い構造で多少不安定であるものの特に高く はないが,YSZ 屈曲度ファクターは YSZ 体積分率が低い 3-E において非常に高い値を 示した.これは体積分率が低いため連結性が悪くなっている上に,構造に分布が付いて いることによって生成された連結しにくい小さい粒径の結晶粒の影響が顕著に出てし まったためだと考えられる.三相界面密度は単一粒径と同様 NiO と YSZ の体積分率が 同程度の構造で最も大きな値を示したが,実験によって得られた値よりは低い.



図 4.58 分率の異なる実構造粒径分布構造の NiO 粒径変化.



図 4.59 分率の異なる実構造粒径分布構造の YSZ 粒径変化.



図 4.60 分率の異なる実構造粒径分布構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 4.61 分率の異なる実構造粒径分布構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 4.62 分率の異なる実構造粒径分布構造の有効三相界面密度変化.

#### 4.6 まとめ・考察

・分率

分率を変えた解析結果としては分率が NiO:YSZ=50:50 のときに三相界面が最も大き くなった.しかしこの焼結の後 NiO を還元することによって NiO の体積分率は減少し Ni となり,それに応じて三相界面量も変化するため,NiO:YSZ=50:50 が最も燃料極性 能のいい体積分率であるとはこの解析のみでは言えない.分率の低い相の屈曲度ファク ターは大きな値を示した.NiO と YSZ のどちらかに分率が極端に偏ると焼結は進展し やすくなる.

・粒径の大小

粒径の小さい構造では反応場の量を表す三相界面密度は高くなるとともに,空隙率の 減少に対して粒径の粗大化は阻害される傾向が見られた。しかし焼結による緻密化の進 展が促進された.製造プロセスでの焼結は運転過程と異なり,適当な時間で焼結を止め ればいいため,粒径が小さいことで焼結しやすいというのは製造プロセスにおいてはさ して問題にならないと考えられる.

・粒径の分散

屈曲度ファクターの値は単一粒径では粒径の違いではそれほど影響が出なかった.ま た粒径が単一である構造や粒径分布の分散が小さい構造は,焼結による結晶粒の粗大化 の阻害や高い三相界面量が見られ,屈曲度ファクターも低い.対して粒径分布の幅の広 い構造は粒径の粗大化が顕著で屈曲度ファクターも高く,三相界面量は低くなる傾向が ある.また任意の相の分散の大小はもう一方の相の粒径変化にそれほど影響を与えない ことが示された.

以上のことから分散のない単一粒径で、粒径の小さい材料を用いて適当な時間の焼結 を行うことで性能のいい SOFC 燃料極を作ることができるのではないかと考えられる.

また正規分布構造解析や単一粒径構造解析,実構造解析において三相界面密度は空隙 率に比例して減少する傾向が見られた.

実構造粒径分布でも単一粒径と同様の傾向を持つ結果が得られた.しかし実構造粒径 分布を用いて生成した構造の YSZ 屈曲度ファクターは同じ条件でも解析によってかな り値に振れ幅があり不安定であった.これは構造生成時に生成確率は低いが全体に及ぼ す影響の大きい,粒径の大きい結晶粒が生成されるかどうかにあると考えられる.この 問題はより大きな解析サイズで計算することで解決できると考えられる.

今回の構造生成では結晶粒を球形として近似し構造生成したが実際ではよりフラク

タルで複雑な構造である.同体積の結晶粒を考える時,球形は他の形状よりも表面積が小さいため界面の面積が少なく,そのため生成構造の三相界面量が実験値よりも小さく 算出される傾向があるのではないかと考えられる.

# 第5章 結論

本章では、本研究で行った得られた結果をまとめ、今後の課題と展望を述べる.

#### 5.1 総括

本研究では製造段階における焼結による燃料極微細構造変化の把握およびそれによ る性能のいい燃料極微細構造の提案を目的とし解析をおこなった.解析では合わせこみ の後,実構造データをもちいて焼結シミュレーション解析を行い実験と同様の変化をし ていることを確かめ、シミュレータの妥当性を示した.その後様々なパラメータを持つ 構造の生成および解析を行い、構造パラメータと焼結の関係をまとめ考察した.またよ りよい性能の燃料極を作る構造パラメータの提案を行った。

#### 5.2 課題

構造生成に球形結晶粒を用いるために三相界面密度が実験値よりも低い値を示した ことが考えられる.また今回の構造生成では構造生成時に粒子の相に関係なくランダム でパッキングを行っているが実際では焼結前の結晶粒の位置関係に相が影響している ことも考えられる.したがって球形以外の形状で構造の生成,および初期配置での結晶 粒同士の影響を考慮したパッキングプログラムの開発によってより現実に近い構造生 成及び解析ができるのではないかと考えられる.

本研究では製造プロセスの焼結現象のみを扱った.しかし還元時の NiO 結晶粒の挙動が未解明であり還元によって体積分率も変化するため,この焼結解析でいい値を示した構造でも一概にいい燃料極になると言えるか疑問が残る.還元の過程まで含めた解析が必要であると考えられる.

FIB-SEM による再構築実験データが少ないため、分率や粒径を変えた解析の裏付け となる実験データを得て比較する進んだ妥当性の検証が必要であると言える.

解析サイズを拡大して解析することで不安定な YSZ 屈曲度ファクターは改善され, 特に実構造粒径分布構造においてより精度の高い解析を行えると考えられる.

## 第6章 付録

### 6.1 二点相関関数による構造生成

構造統計量として各相の体積分率および次式で定義される二点相関関数 R<sub>i,j</sub> および Teshima, H.の提案する評価関数 E<sub>i,j</sub>[15]を用いて構造の生成を試みた.

二点相関関数 R<sub>i.j</sub> および評価関数 E<sub>i.j</sub>を以下の式(6.1)(6.2)に示す.

$$R_{i,j}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\mathbf{Z}(\mathbf{x}), i)\delta(\mathbf{Z}(\mathbf{x}+\mathbf{r}), j)}{\overline{\delta(\mathbf{Z}(\mathbf{x}), i)}}$$
(6.1)

$$E_{i,j}(r) = \left[\frac{\int (R_{ij}(r) - R_{i,j:target}(r))^2 dr}{\int (R_{i,j:target}(r))^2 dx}\right]^{1/2}$$
(6.2)

Z(x)は位置 x における成分を表し、二点相関関数R<sub>ij</sub>(r)は、二成分 i、 j が距離 r に存在する確率を表す. E<sub>ij</sub>(r)は目標の実構造の二点相関関数 R<sub>i,j:target</sub> と、構築最中の構造の二点相関関数 R<sub>i,j</sub> との標準内積を基準関数で正規化した評価関数である.

構造の2つの格子をランダムに抽出・交換することで構造を変化させ、E<sub>ij</sub>の各成分の和 が小さくなる場合のみ交換操作を採択する手法により構造を変化させていく. まず二次元平面上で構造生成を行った.図 6.1 に目標とした 5×5μm<sup>2</sup>実構造画像を,図 6.2 に実構造の,二点間の距離に関する二点相関関数グラフを示す.



図 6.1 目標二次元実構造画像.



図 6.2 目標実構造二点相関関数.
この構造を目標として交換を 100000 ステップ行い構築した構造が図 6.3 の 5×5µm<sup>2</sup>の構造画像と図 6.4 の二点相関関数グラフである.

当初この手法で構造を生成しようと試みたが、三次元構造の評価計算に時間がかかり現 実的でないとしてランダムパックによる生成方法に切り替えた.



図 6.3 生成二次元構造画像.



図 6.4 生成二点相関関数.

### 6.2 構造生成の改善及び合わせこみ

#### 6.2.1 緒言

初期構造の生成に際して構造生成プログラムを改良し合わせこみを行った.本項ではその経緯を示す.

#### 6.2.2 構造生成プログラム

解析構造の生成プログラムには,最初三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup>[14]のアルゴリズ ムをもとにしたものを用い,その後ランダムパック[13]をもとに改良し,解析結果に応じて 合わせこみを行った. POCO<sup>2</sup>のアルゴリズムフローチャートを図 6.5 に示す.



図 6.5 POCO<sup>2</sup>構造生成プログラムフローチャート[14].

#### 6.2.3 パッキングプログラム1

まず図 6.5 に示す POCO<sup>2</sup> アルゴリズムをもとに半径の格子数の入力から球形の結晶粒を 生成しパッキングする構造生成プログラムを用いた.

図 6.6 に NiO の粒径に対する生成された構造の初期粒径分布グラフを,図 6.7 に YSZ の 粒径に対する生成された構造の初期粒径分布グラフを示す.図 6.8 に NiO の焼結による粒 径変化グラフを,図 6.9 に YSZ の焼結による粒径変化グラフを示す.図 6.10 に NiO の焼 結による屈曲度ファクターの変化グラフを,図 6.11 に YSZ の焼結による屈曲度ファクター の変化グラフを示す.図 6.12 に焼結による三相界面密度変化のグラフを示す.粒径分布の グラフにおいて確率分布が 0 になっている粒径が存在するが、これは球形の結晶粒を生成 する際半径の格子数に従って球を作っており、結晶粒生成時の球の体積の刻み幅が、出力 の粒径の刻み幅よりも粗いことに起因する.そのためより実構造の分布に近い構造を生成 できるアルゴリズムが求められた.

焼結による粒径の粗大化は実験で得られた粒径と同様な変化をしているといえる.しかし 屈曲度ファクターの値が NiO では実験と同様の値を示しているものの YSZ では実験と比べ て非常に高くなってしまい,これでは YSZ の構造が重要である製造プロセスの焼結を再現 出来ているとは言いがたい.この値はパッキング時に結晶粒同士の連結性が悪いこと起因 することと考えられる.



図 6.6 NiO の粒径に対するパッキングプログラム1構造確率分布.



図 6.7 YSZ の粒径に対するパッキングプログラム1構造確率分布.



図 6.8 パッキングプログラム1による生成構造 NiO 粒径変化.



図 6.9 パッキングプログラム1による生成構造 YSZ 粒径変化.



図 6.10 パッキングプログラム1による生成構造のNiO 屈曲度ファクター変化.



図 6.11 パッキングプログラム1による生成構造の YSZ 屈曲度ファクター変化.



図 6.12 パッキングプログラム1による生成構造の有効三相界面密度変化.

### 6.2.4 パッキングプログラム2

次にランダムパック[13]をもとにアルゴリズムを改良した構造生成プログラムを用いた. 球形結晶粒の生成の際に,粒径の入力から立方体体積を計算しその体積と同じ体積を持っ た球形の結晶粒を生成することで,結晶粒の刻み幅を細かくしている.またこのプログラ ムでは基本アルゴリズムを元に,結晶粒をその大きさに関係のない順番で系に挿入しパッ キングしている.このプログラムは結晶粒を球形の剛体と仮定しており重なりあって干渉 することはない.

図 6.13 に NiO の粒径に対する生成された構造の初期粒径分布グラフを,図 6.14 に YSZ の粒径に対する生成された構造の初期粒径分布グラフを示す.図 6.15 に NiO の焼結による 粒径変化グラフを,図 6.16 に YSZ の焼結による粒径変化グラフを示す.図 6.17 に NiO の 焼結による屈曲度ファクターの変化グラフを,図 6.18 に YSZ の焼結による屈曲度ファクタ ーの変化グラフを示す.図 6.19 に焼結による三相界面密度変化のグラフを示す.

結晶粒同士の連結性が悪く、特に小さい粒径の結晶粒が連結しにくいため、粒径が低目 の結晶粒数は少なく、逆に粒径が高めの結晶粒数は多く出てしまったと考えられる.その ため初期平均粒径が高いが、粒径の変化は実験と同様であると言える.粒径は高いが YSZ の屈曲度ファクターが非常に高く出ており、また変化が不安定である.これもまた粒子同 士の連結性の悪さに起因するものと考えられる.三相界面密度の変化も実験と同様ではあ るが全体的に低く出ている.



図 6.13 NiO の粒径に対するパッキングプログラム 2 構造確率分布.



図 6.14 YSZ の粒径に対するパッキングプログラム 2 構造確率分布.



図 6.15 パッキングプログラム2による生成構造 NiO 粒径変化.



図 6.16 パッキングプログラム2による生成構造 YSZ 粒径変化.



図 6.17 パッキングプログラム 2 による生成構造の NiO 屈曲度ファクター変化.



図 6.18 パッキングプログラム2による生成構造のYSZ 屈曲度ファクター変化.



図 6.19 パッキングプログラム2による生成構造の有効三相界面変化.

6.2.5 パッキングプログラム3

屈曲度ファクターが実験値と大きくずれるため,系に結晶粒を挿入し終わった後結晶粒 を一定の割合で拡大膨張させることによって結晶粒同士の連結性を改善する.今回は結晶 粒の半径を2%膨張させるものとし,図 3.8に示すようなプログラムとなった.また NiOの 粒成長頻度を1MCSに1回,YSZの粒成長頻度を1MCSに1回で行った.

図 6.20 に NiO の粒径に対する生成された構造の初期粒径分布グラフを、図 6.21 に YSZ

の粒径に対する生成された構造の初期粒径分布グラフを示す.図 6.22 に NiO の焼結による 粒径変化グラフを,図 6.23 に YSZ の焼結による粒径変化グラフを示す.図 6.24 に NiO の 焼結による屈曲度ファクターの変化グラフを,図 6.25 に YSZ の焼結による屈曲度ファクタ ーの変化グラフを示す.図 6.26 に焼結による三相界面密度変化のグラフを示す.

粒径分布は概ね改善したといえる. また YSZ の屈曲度ファクターも実験と同様の推移 をしており,これは連結性が改善したためと考えられる.しかし解析によっては安定しな い場合もあり,分布をもつ構造の屈曲度ファクター解析値はある程度振れ幅があるものと 考えられる. 三相界面密度も最初期は低いものの解析を進めると実験値よりは低いが安定 した.しかし YSZ の平均粒径の粗大化が顕著であった.そのため,解析における粒成長頻 度の値を小さくすることによって合わせこみを行う.本研究第4章の解析では構造生成に パッキングプログラム3を用い,NiOの粒成長頻度を3MCSに1回,YSZの粒成長頻度を 10MCSに1回で行った.



図 6.20 NiO の粒径に対するパッキングプログラム3構造確率分布.



図 6.21 YSZ の粒径に対するパッキングプログラム3構造確率分布.



図 6.22 パッキングプログラム3による生成構造 NiO 粒径変化.





図 6.24 パッキングプログラム3による生成構造のNiO 屈曲度ファクター変化.



図 6.25 パッキングプログラム3による生成構造のYSZ 屈曲度ファクター変化.



図 6.26 パッキングプログラム3による生成構造の有効三相界面密度変化.

## 参考文献

[1] 大井彰洋 学位論文 学士(工学)「固体酸化物型燃料電池燃料極の焼結特性に関する研究」(2013).

[2] 大野陽太郎 et. al, NKK 技報, 174, 12-18 (2001).

[3] 小林由則 et. al, 三菱重工技報, 48.3 16-21 (2011).

[4] G. J. Nelson et. al, Acta Materialia., 60.8 3491-3500 (2012).

[5] Z Jiao et. al, Journal of The Electrochemical Society 160.6 F709-F715 (2013).

[6] H. Iwai et. al, J. Power Sources., 195, 955 (2010).

[7] 大井彰洋 et. al, 第22 回 SOFC 研究発表会講演論文集, pp. 60-63 (2013).

[8] R. Bjørk et. al, Journal of the American Ceramic Society 96.1 103-110 (2013).

[9] 四方健太郎 学位論文 修士 (工学)「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」(2013).

[10] N. Shikazono et. al, Journal of The Electrochemical Society 157.5 B665-B672 (2010).

[11] V. Tikare et. al, Computational Materials Science 48.2 317-325 (2010).

[12] 鈴江祥典 et. al, 日本機械学会論文集, 73.736 2557-2564 (2007).

[13] Robert S. Farr, *Powder Technology*, Vol 245, p28-34 (2013).

[14] 古山 通久 et. al, Journal of Computer Chemistry, Japan 7(2): 55-62 (2008).

[15]手島久典 学位論文 修士(工学)「SOFC 電極の三次元微細構造構築手法に関する 研究」(2009).

## 謝辞

本研究は,筆者が東京大学工学部機械工学科在学中,泉聡志准教授のご指導のもと行ったものです.本研究を進めるにあたり,指導教官の泉聡志准教授には本論文のチェックなど丁寧なご指導をいただきました.心より感謝いたします.また研究会などでご指摘やご意見をいただきました酒井信介教授,田中展助教,波田野明日可助教に深謝いたします.

生産技術研究所鹿園研究室の鹿園直毅教授からは SOFC の現状や背景など,研究の土台 となる知識の説明をいただきました.同研究室の原祥太郎特任講師には研究に関する相談 に頻繁に乗っていただき,また構造生成や解析用のプログラムの開発や修正,論文のチェ ックなど研究をする上で様々な点で助けていただきました.心より感謝しております.

最後になりますが,研究を進めるにあたってご意見をいただいた研究室の先輩方,相談 に乗ってくれた同期に心から感謝いたします.

簡単ではありますが、感謝の気持ちとお礼を申し上げたく、謝辞にかえさせて頂きます.

## 以上

## P.1~P.89 完

### 卒業論文

## 平成26年1月31日提出

# 指導教員 泉 聡志 准教授 120243 村上陽一