卒業論文

SOFC 燃料極における Ni 気相拡散を考慮 した三次元焼結解析

<u>P.1~P.57</u> 完

<u>平成 27 年 1 月提出</u> <u>指導教員 酒井 信介 教授</u> <u>130190 榊間大輝</u>

目次

図一覧		4
表一覧		6
第1章	序論	7
1.1	研究背景	7
1.2	研究目的	8
1.3	本論文の構成	8
第2章	SOFC 燃料極1	0
2.1	緒言1	0
2.2	SOFC	0
2.3	作動原理1	11
2.4	SOFC 燃料極1	2
2.5	焼結メカニズム1	2
2.5.	1 空孔拡散機構1	3
2.5.	2 蒸発凝集機構(気相拡散機構)1	3
2.6	微細構造変化に関する先行研究1	4
2.6.	 微細構造変化の観察実験 	4
2.6.	 水蒸気の影響を示唆する実験結果 	6
2.6.	3 モンテカルロ法を用いた構造変化予測1	17
第3章	解析手法1	9
3.1	緒言1	9
3.2	解析プログラム1	9
3.2.	1 Q-state POTTS モデル	9
3.2.	 気相拡散モデル	21
3.3	構造評価パラメータ2	23
3.3.	1 密度	23
3.3.	2 粒径2	23
3.3.	3 連結度	24
3.3.	4 有効 Ni-YSZ 接触面積2	24
3.4	解析構造・条件2	25
3.4.	1 単一粒径ランダムパック構造2	25
3.4.	2 実構造	25
第4章	ランダムパック構造モデル2	27

4.1	緒言		27
4.2	解机	斤結果	27
4.3	YSZ	Zによる拘束の影響	30
4.4	Ni ì	重結度の変化	32
4.4.	1	Ni 連結度の時間変化	32
4.4.	2	Ni連結度変化への界面エネルギーの影響	36
4.5	構造	造変化の特徴をもたらす要因	38
4.5.	1	Ni-YSZ 界面での Ni の YSZ からの剥離	38
4.5.	2	連結度の界面エネルギーJ _{Ni-YSZ} への依存性	40
4.6	まと	<u>-</u> め	41
第5章	Ę	ミ構造モデル	42
5.1	緒言		42
5.2	解机	行結果	42
5.3	Ni ì	車結度の変化	44
5.3.	1	Ni 連結度の時間変化	44
5.3.	2	界面エネルギーの影響の評価,考察	47
5.4	実懸	検結果との比較,考察	48
5.4.	1	Ni 連結度による比較,考察	48
5.4.	2	構造変化が気相拡散の影響を受ける条件に関する考察	50
5.5	まと	<u>-</u> め	51
第6章	糸	吉言	52
6.1	総括	5	52
6.2	課是	ē・展望	52
参考文	献		54
謝辞	•••••		56

図一覧

义	2.1	SOFC 模式図 [8]11
义	2.2	Ni-YSZ 燃料極模式図 [8]12
义	2.3	空孔拡散イメージ13
义	2.4	950℃, 1atm における湿度による Ni, Ni(OH)2のモル分率変化 [4]14
义	2.5	蒸気存在下で運転した場合の体積分率の変化 [4]15
义	2.6	蒸気存在下での Ni 連結度低下 [5]16
义	2.7	水蒸気の有無による微細構造変化の比較 [4]17
义	3.1	2 次元での Q-POTTS モデル [3]20
义	3.2	気相拡散アルゴリズムによる構造変化 [15]22
义	3.3	各モデルに含まれるアルゴリズム22
义	3.4	Ni 連結度イメージ
义	3.5	ランダムパック初期構造26
义	3.6	実験で取得された初期構造
义	4.1	Structure B の構造変化の様子
义	4.2	Structure B の Ni 平均粒径変化(3 サンプル平均値)
义	4.3	Structure B における Ni 連結度変化(3 サンプル平均値)
义	4.4	各構造における気相拡散モデルによる Ni 平均粒径の変化(各構造での平均
	値)	
义	4.5	各構造における空孔拡散モデルによる Ni 平均粒径変化(各構造での平均
	値)	
义	4.6	20 万 MCS における Ni 平均粒径
义	4.7	Structure B における Ni 連結度変化(各構造での平均値)
义	4.8	Structure B の Ni 相初期構造
义	4.9	各モデルによる Ni 連結構造の変化34
义	4.10	各構造における Ni 連結度の変化(各構造での平均値)
义	4.11	空孔拡散機構による Ni 連結度の変化(各構造での平均値)
义	4.12	Ni-YSZ 間の界面エネルギーを 1.0 とした場合の Ni 連結度変化(各構造で
	$\mathcal{O}^{\overline{1}}$	平均值)
义	4.13	Ni-YSZ の界面エネルギーを 1.0 とした時の Structure B の Ni 連結構造変
	化	
义	4.14	Structure B における各モデルでの Ni-YSZ 界面面積変化(3 サンプル平均
	値)	
义	4.15	モデルによる Ni 形状特徴の差異

义	4.16	界面エネルギーJ _{Ni-YSZ} の高低による微細構造形成の差異	. 40
义	5.1	実構造での Ni 平均粒径変化	. 43
义	5.2	実構造の構造変化の様子	. 43
义	5.3	実構造における Ni 連結度の変化	. 44
义	5.4	実構造における孤立 Ni 割合の変化	. 45
义	5.5	実構造における 0MCS 時の Ni 相初期構造	. 45
义	5.6	実構造モデルにおける Ni 相の構造変化	. 46
义	5.7	Ni-YSZ を 1.0 とした場合の Ni 連結度変化	. 47
义	5.8	Ni-YSZ を 1.0 とした場合の Ni 相連結構造変化	. 48
义	5.9	Ni 連結度に関する実験とシミュレーションの比較	. 49
义	5.10	粒成長メカニズムの有無による粒成長の差異	. 50

表一覧

表 3.1	界面エネルギーの設定値(正規化された値)	
表 3.2	単一粒径ランダムパック初期構造緒言	25
表 3.3	実験により取得された初期構造緒言(6 領域平均)	
表 5.1	実験取得データとシミュレーション結果の対応	

第1章 序論

1.1 研究背景

近年,クリーンな発電方法として燃料電池に注目が集まっている. その1種である固体酸化物形燃料電池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)は高価な白金触媒を必要とせず,運転温度が 600℃~1000℃と高いという特徴を有しており,発電効率が 45%~65%と高いことから低コストで高効率な次世代の発電装置として期待されている. また,その高い動作温度を利用して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ことが可能であるとされており [1], CO₂の排出及び燃料消費を抑えた次世代の火力発電技術 [2]としてその実現に向け精力的に研究が進められている.

しかしながら, SOFC は作動温度が高いため高温下での長時間運転によって生じる焼 結による微細構造の変化,それに伴う発電効率の低下が問題となっている.この問題に 対処するためには,劣化機構の解明が必要となり,運転条件下における微細構造変化の 正確な予測が重要となる.

現状では、ミクロンオーダの電極の微細構造を実験的に把握するためには走査型電子 顕微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)と集束イオンビーム加工観察装置(FIB, Focused Ion Beam)を組み合わせた FIB-SEM やX線解析を用いた高度な技術が必要であ り、様々な条件に応じた微細構造変化を実験的に取得してゆくことは非常に困難である. また構造の時間発展も実験的手法では数千時間ほどまでしか取得することができず、数 年単位の運転期間を目指している SOFC の構造変化を全期間にわたり実験的に獲得す ることは事実上不可能であると考えられる. そのため、構造の時間発展を低コストで得 ることができる数値計算技術を用いたシミュレーション手法の確立が不可欠である.

この要求に対応するため、Ni-YSZ の 2 相の固層焼結に対応した Q-POTTS モンテカ ルロ法を用いた三次元焼結シミュレータ [3]が開発された. しかしながら,特に水蒸気 が存在する条件下での微細構造変化に関して,本シミュレータでは再現できない特徴が 実験により報告されており,より正確なシミュレーションを行うためにはシミュレータ の改良が必要となる. 水蒸気存在時には、微細構造変化をもたらすメカニズムとして、従来シミュレータで 再現されてきた空孔拡散機構に加え Ni の揮発・凝着による気相拡散機構が働くとする 報告がある [4]. 一方で、SOFC の運転条件下では気相拡散機構は殆ど影響を与えない とする説 [5,6]も唱えられており、水蒸気存在下でどのような構造変化メカニズムが働 くかは未だ明確な答を得られていないのが現状である.

そこで本研究では、運転時の SOFC 燃料極の微細構造変化のより正確な把握へ向け た、気相拡散機構が構造変化に与えうる影響、特に水蒸気存在時の微細構造変化の特徴 を気相拡散機構がもたらしうるかについての評価を目的とする.そのために、これまで 考慮されていなかった気相拡散機構による構造変化を再現する新たなモデルをシミュ レータに導入し、従来用いられてきた空孔拡散モデル及び実験結果との比較を通じて気 相拡散機構を再現するモデルによる構造変化の特徴についての考察を行う.

1.2 研究目的

本研究の目的は、気相拡散機構による燃料極微細構造変化の特徴についての知見の獲得、及び水蒸気が存在する条件下における特徴的な微細構造変化が、気相拡散機構によってもたらされている可能性についての評価である.

本研究では Shikata が開発し Hara が改良を加えた Q-POTTS モデルベースの三次元焼 結シミュレータを用い,まずシミュレータに気相拡散機構を再現する新たなアルゴリズ ムを導入する.次にランダムパック構造及び実構造を用いた焼結シミュレーションを行 い,気相拡散モデルによる微細構造変化の特徴を明らかにする.最後に明らかにした特 徴を元にシミュレーションと実験結果の比較を行い,水蒸気が存在する条件下において 気相拡散機構が微細構造変化に影響を与えているかについての考察を行う.

1.3 本論文の構成

本論文は全5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、まず本研究の対象となる SOFC と燃料極の概要について述べる. 次に、Ni 焼結のメカニズムについての説明を行い、最後に SOFC 燃料極の構造変化に 関する先行研究及び報告されている水蒸気存在下で微細構造変化の特徴について述べ る

第3章「解析手法」では、まずアルゴリズムのベースとなる Q-POTTS モンテカルロ 法について説明をする.次に、新たに作成した Ni 気相拡散を再現するモデルについて の説明を行う.次に、焼結計算の結果を評価する指標について説明し、最後に解析を行 った構造の説明を行う. 第4章「ランダムパック構造モデル」では、まずランダムパック構造を用いた焼結シ ミュレーションの結果を示す.次に、空孔拡散モデルによる焼結シミュレーション結果 との比較を通して、気相拡散モデルの特徴について述べる.最後に、空孔拡散モデルが 気相拡散モデルと異なる特徴を示した理由についての考察を行う.

第5章「実構造モデル」では、まず実構造を用いた焼結シミュレーションの結果を示 す.次に、ランダムパック構造の解析において得られた気相拡散モデルの特徴について の確認、考察を行い、最後に実験結果との比較を通じて水蒸気存在下で気相拡散が微細 構造変化に及ぼす影響に関しての評価、考察を行う.

第2章 SOFC 燃料極

2.1 緒言

本章では SOFC 燃料極の焼結を扱う上で必要となる SOFC 及び SOFC 燃料極につい て概説し、本研究において重要である焼結による構造変化メカニズム、水蒸気の存在下 で観測される構造変化の特徴、本研究で用いるシミュレータについて先行研究を交えて 説明する.

2.2 SOFC

固体酸化物形燃料電池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)は水素や一酸化炭素を燃料とし, 燃料と空気中の酸素との化学反応から電力を取り出す燃料電池の一種で,電解質,空気 極,燃料極の3つで構成されている.

燃料電池は用いる電解質の種類により,固体高分子形燃料電池(PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell),リン酸形燃料電池(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell),溶融炭酸形 燃料電池(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell),固体酸化物形燃料電池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)の4種に大別される.

SOFC の主な特徴としては

・PEFC や PAFC と異なり 白金 触媒 が 不要

・MCFC よりも動作温度が高温

・電極、電解質がすべて固体で構成されており取り扱いが容易

・燃料の多様性

などが挙げられる [7].

高価な白金を触媒として用いる必要がないため, PEFC や PAFC よりも低コストで製造することが可能であり,また白金触媒に吸着し性能低下を引き起こす一酸化炭素を燃料として使用することも可能である.

作動温度が高温なため、高温排熱を利用した燃料の改質や熱機関の作動が可能であり、 現在はガスタービンの上流に SOFC を配置することによる、高温排熱を利用した大規模 複合発電のトッピングサイクルとしての活用へ向けた研究開発も進められている [1]. この場合のプラント発電効率は 60%を超えるとされているが、高温長期間の発電に向 けた信頼性・耐久性の確保が課題となっている [2].

SOFC の実用化例としては JX 日光鉱石エネルギーや大阪ガス等から家庭用 SOFC 型 エネファームが発売されている.

2.3 作動原理

SOFC は酸化物イオンを透過する固体電解質の両面に多孔質形状の電極を取り付ける ことにより構成されている.空気極では空気中の酸素が電子と反応して還元され、この 反応により生じた酸化物イオンは電解質を通して燃料極へと移動し、燃料との酸化反応 を起こし電子を放出する.外部回路を通してこの2つの電極を接続することにより電子 の移動を取り出すことができ、SOFC は空気極を正極とした電池として作動する.

図 2.1 に SOFC の模式図を,以下に電極における化学反応式を示す.

空気極:		$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	(2-1)
燃料極:	(水素使用時)	$2H_2 + 2O^{2\text{-}} \rightarrow 2H_2O + 4e^{\text{-}}$	(2-2)
(—	酸化炭素使用時)	$2\text{CO} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^{-}$	(2-3)
全体:	(水素使用時)	$2H_2+O_2\ \rightarrow\ 2H_2O$	(2-4)
(酸化炭素使用時)	$2CO + O^2 \rightarrow 2CO_2$	(2-5)



2.4 SOFC 燃料極

本研究では材料として Ni と 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. Ni-YSZ 燃料極は YSZ 電解質上で Ni と YSZ が混ざったサーメット構造を形成しており, Ni, YSZ, Pore(空隙)の三相による複雑な 多孔質微細構造を有している. 図 2.2 に Ni-YSZ 燃料極の模式図を示す. Ni, YSZ, 空 隙はそれぞれ電子,酸化物イオン,燃料の伝達経路としての役目を果たしており,式(2-2), (2-3)で表される還元反応はこの三相が接している三相界面(Triple Phase Boundary, TPB)で進行する. この TPB の量(三次元構造においては線の長さ)が発電場の量に対応 するが,高温での長時間稼動によって生じる Ni の焼結・粗大化により TPB は減少し, SOFC の発電性能の低下につながるという問題がある. また,実際に発電を行うことの できるのは拡散パスの確保された TPB のみであるため, TPB の総量と共に Ni, YSZ, Pore の各相の連結度が重要となる. 本研究では Ni の連結度に重点を置いて構造分析を 行う.



H² + O²⁻ = H²O + 2e⁻ * : 三相界面で電気化学反応

図 2.2 Ni-YSZ 燃料極模式図 [8]

2.5 焼結メカニズム

SOFC の動作温度は YSZ が十分なイオン伝導性をもつ 700℃~1000℃である. 焼結は 物質の融点のおよそ半分以上の温度領域で生じることが経験的に知られており, SOFC の作動温度領域では Ni(融点 1453℃)が焼結による構造変化を示す一方で, YSZ(融点 1984℃)の構造変化は殆ど起こらないとされている. 燃料極中の Ni 焼結現象は固相焼結である.焼結は粒子の持つ表面ギブスエネルギー を駆動力としており、その表面エネルギーが小さくなる方向へと進む [9].この現象に より小さい粒子が凝集し粗大化する.SOFC 燃料極において Ni 粒子の粗大化を進行さ せる機構として主に以下の2つが考えられている [4].

2.5.1 空孔拡散機構

Ni 粒子同士の界面において生じる原子の移動・拡散機構で,多くの物質はこの機構 により焼結が進行する.Ni 結晶内には格子点に存在する原子空孔(vacancy)が存在して いる.この原子空孔は結晶内に多数存在しており,その濃度は温度上昇に伴って増加し 融点付近で最大となる.空孔と隣接している原子は空孔と位置交換をすることにより移 動してゆく.図2.3に原子と空孔の位置交換の様子を示す.この空孔と原子の位置交換 による移動を空孔拡散機構 [10]と呼ぶ.表面付近の空格子点濃度は曲率の関数として 表すことができ,曲率が大きいほど空格子点濃度も高くなる.固体内では曲率が大きい 領域から曲率が小さい領域へと空格子点濃度の勾配が生じるため,この勾配を緩和する 方向,即ち曲率が小さい領域から曲率が大きい領域へと原子の移動が起こり,粒子の形 状が変化してゆく.

この変化は原子レベルでの構造変化機構であり、セル単位がサブミクロンサイズであるモンテカルロ解析で直接再現することは難しいため、本研究で用いるシミュレータではより大きいスケールで構造変化機構を再現したモデル [11, 12]に基づくアルゴリズムを導入している. このモデルの詳細については 2.6.3 節にて述べる.



図 2.3 空孔拡散イメージ

2.5.2 蒸発凝集機構(気相拡散機構)

内部拡散が主に隣接する粒子同士の界面において生じる固体内部での現象であった のに対し、気相拡散は固体表面において生じる現象である.

燃料極で生じると考えられている気相拡散は以下のメカニズムにより進行する [4]. 気体中に H₂O が存在すると,Ni は H₂O と反応し Ni(OH)₂ となり揮発する.粒子表面の 蒸気圧は粒子の曲率半径に反比例するため曲率半径の小さい小粒ほど揮発しやすく,曲 率半径の大きい粒子ほど凝集しやすい.この蒸気圧の差によって Ni 粒子が移動し小粒の消滅,大粒の成長が生じる.

図 2.4 は気体中の H₂O の湿度による Ni, Ni(OH)₂のモル分率変化を示したグラフであ る.Ni, Ni(OH)₂の蒸気圧は気体中の H₂O の湿度により大きく依存し,水蒸気の割合が 10%の場合揮発量は 0%の時の 100 万倍に達する.このように Ni の揮発量は水蒸気の 量に強く依存するため,湿度の高い領域と湿度の低い領域が隣接する場合には Ni, Ni(OH)₂ の蒸気圧,即ち Ni の揮発しやすさが異なる領域が同時にすることになり蒸気 圧の高い領域から低い領域へと Ni 粒子が移動することが考えられる.水蒸気の存在下 では乾燥した燃料を用いた場合と異なる構造変化の特徴が確認されており,気相拡散に よる構造変化の影響が考えられる.気相拡散の影響が疑われる構造変化の特徴は 2.6.2 節で述べる.



図 2.4 950℃, 1atm における湿度による Ni, Ni(OH)2のモル分率変化 [4]

2.6 微細構造変化に関する先行研究

本項ではまず燃料極の微細構造観察に関する先行研究について水蒸気の影響という 観点から説明を行い,それらから示唆される水蒸気の存在下での構造変化に見られる特 徴についてまとめる.最後に本研究で用いるシミュレータの開発に関する先行研究を説 明する.

2.6.1 微細構造変化の観察実験

SOFC 燃料極の微細構造を把握することは、微細構造変化の予測、焼結機構の解明を 進める上で非常に重要ではあるが、実験的な把握は技術的・時間的に困難を伴い容易で はない.近年、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)を用いた FIB-SEM やX線解析を用いて微細構造を取得する 手法が確立され微細構造の観察結果の報告は増加してきてはいるが、10年に及ぶ運転 期間を想定して微細構造を実験的に取得することは非現実的である.

FIB-SEM を用いて燃料極の構造変化を実験的に取得した例として, Holzer らの研究 [4]が挙げられる. Holzer らは乾燥した燃料を流入させた場合と蒸気を混合させた燃料 を流入させた場合について構造変化の比較を行い,乾燥した燃料を流入させた場合には 構造取得領域中の Ni の体積分率は変化しない一方で,蒸気を混合した燃料を流入した 場合には Ni の体積分率が低下してゆくという結果を得た. 図 2.5 はこの実験での Ni 分 率低下を示したグラフである. この結果は蒸気が存在することで促進された気相拡散に よって Ni 粒子が飛散したことによるものであると結論付けている.



図 2.5 蒸気存在下で運転した場合の体積分率の変化 [4]

X線解析を用いて微細構造を取得した例としては, Nelson らによる研究 [5]が挙げら れる. Nelson らは X線解析を用いて作動中の SOFC 燃料極よりナノスケール 2 次元断 層画像を取得し, その画像より 3 次元微細構造の再構成を行い運転中の 3 次元微細構造 変化を直接得ることに成功した. その研究報告では, 図 2.6 のように運転中に Ni の連 結度が下がってゆくことが報告されている. 同様の結果が Lee らによっても報告されて いる [6]が, 2.6.3 節で述べるモンテカルロシミュレータでは Ni 連結度の低下は再現で きていない.



図 2.6 蒸気存在下での Ni 連結度低下 [5]

2.6.2 水蒸気の影響を示唆する実験結果

2.5.2 節及び 2.6.1 節でも触れたように、水蒸気が存在する状況で行われた実験においてはいくつか特徴的な現象が報告されている.以下、水蒸気の影響と考えられる構造変化の特徴、及びそれを示唆する実験結果について纏める.但し、Nelson ら及び Lee らはそれぞれの論文において、熱力学計算に基づくと Ni の揮発・凝着は構造変化の主な要因とは考えづらいと述べている.

・Ni 連結度の低下

Nelson らの実験 [5]では、図 2.6 のように実験開始時には平均 0.95 であった Ni 連結 度が 1130 時間後には平均 0.8 にまで低下している.実験は 3%の H₂O を含む燃料を 用いて行われ、セル内は水蒸気の比率は 20%近くに到達していると考えられる.同 様に Lee らの実験 [6]では、H₂O を 40%含む燃料を使用したところ初期には全体の 3.8%であった孤立 Ni が 50 時間後には 4.0~9.0%に増加したことが方向されている. またこの実験においては水蒸気存在下では Ni 相に大きな亀裂が入り Ni 連続構造が 断ち切られる構造変化も報告されている.

・Ni 体積分率の低下

Holzer らの実験 [4]において, H₂O を最大 60%含む燃料を用いると図 2.5 に示したように 1000 時間後から 2286 時間後にかけて Ni 相の体積分率が急激に低下する減少が 確認されている.

Ni-YSZ 界面の様子の変化
 Holzer らの実験 [4], Lee らの実験 [6]の両者において, Ni がセラミック粒子(CGO もしくは YSZ)のを囲むような形状を成すことが報告されている. 図 2.7 は Holzer らにより報告された,水蒸気の有無による微細構造変化の違いの様子である.



図 2.7 水蒸気の有無による微細構造変化の比較 [4]

以上のような現象が水蒸気存在下での構造変化の特徴として挙げられるが、従来用いてきた空孔拡散モデルによるシミュレーションではこれらの現象は再現できていない. 本研究ではこれらの特徴のうち、Ni 相の連結度の低下に注目して気相拡散の影響の

評価及び実験において気相拡散が影響を及ぼしている可能性についての考察を行う.

2.6.3 モンテカルロ法を用いた構造変化予測

燃料極の長期的な構造変化を予測するためにはシミュレーションが重要となる. Shikata により Q-Potts モデルをベースとした三次元モンテカルロ法による運転時の三次 元構造変化予測の研究 [3]が行われた.本研究では Shikata の研究により開発された焼 結シミュレータを Hara が改良したものをベースとし,これまで考慮されていなかった Ni の気相拡散を再現するアルゴリズムを組み込むことにより研究を進めた.シミュレ ータの基本アルゴリズムについては次章で説明する.

以下ではこのシミュレータで用いられている空孔拡散機構に基づく Ni の形状変化モ デル(空孔拡散モデル)を概説する.本シミュレータでは空孔拡散による構造変化を粒成 長, Pore 移動,空孔生成・消滅による緻密化の3つのメカニズム [11,12]で再現してい る.以下,隣接する2つの Ni 粒子を仮定して各メカニズムについて述べる.

1 つ目は粒成長と呼ばれる粒界の移動で、粒界における原子の相互拡散に対応する. この現象により 2 つの粒子間の界面は片方の粒子の中央へと移動し、Ni 粒子の成長・ 消失が起こる.界面の移動速度はその曲率によって決定され、この移動速度がギブス-トムソンの式に基づく空孔濃度の値、即ち原子の交換頻度に対応している. 粒界の移動 であるため、この現象により直接 Ni 相の幾何形状が変化することはない.

2 つ目は pore 移動である. 三次元形状において粒界の周は空隙(pore)と面しており, 三相の接する部分の形状は表面エネルギーに基づいて決まる 2 面角という角度を形成 している. 粒成長により Ni-Ni 界面の位置・形状が変わると表面エネルギーが不安定と なるため, 粒界周囲に存在した空隙は表面エネルギーが安定となるように移動する. こ の移動は粒子表面に沿って原子が移動することにより実現され, この空隙の移動により Ni 表面の形状が変化する. 通常はこの変化により Ni 粒子の曲率は緩和されてゆく.

3 つ目は(孤立した)空孔(vacancy)の生成・空孔消滅である. 粒成長, 空隙移動が行われる過程で, 空隙と粒子の表面において空孔が生成される. この生成頻度はギブス-トムソンの関係に基づき, 表面付近の粒子の曲率と比例する. 生成された空孔は粒界に沿って拡散していき, 消滅する. 空孔の拡散パス上の Ni 粒子は反対にこのメカニズムの影響により粒界に向け移動する. 付近にこの結果 Ni 原子の移動・空孔の消滅が発生し構造の緻密化が行われることとなる.

この粒成長を基本としたモデルは固相焼結のシミュレーションとの親和性が高く,多 くの研究がこのモデルに基づいて行われている.

第3章 解析手法

3.1 緒言

本研究は Shikata らにより開発された三次元モンテカルロシミュレータを元に、気相 拡散を再現するアルゴリズムを組みこむことにより行われた.本章ではシミュレータの 基本アルゴリズム及び解析構造について説明する.また、三次元構造の可視化ソフトウ ェアとして AtomEye を用いた.

3.2 解析プログラム

本項では、まず本シミュレーションの基本となる Q-state POTTS モデルによるモンテ カルロシミュレーションについて説明する.次に、本研究で新たに作成した気相拡散モ デル及びそのアルゴリズムについて説明する.

3.2.1 Q-state POTTS モデル

Q-state POTTS モデル [5]は、多数の立方格子で構成された 3 次元空間に物質を配置 した上で、各格子に割り当てたれた物質を変更してゆくことで構造変化を再現している. 解析空間内の各格子にはそれぞれ異なる整数値(q 値)が設定され、同一の 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もしく は結晶表面が存在するものとみなす. 図 3.1 に 2 次元における Q-POTTS モデルの図を 示す.本研究では q 値として Ni 粒子は 1~200、YSZ は 201、空隙には-1 を設定してい る.運転時の構造変化速度は Ni と YSZ で大きな差があるため、本シミュレーションに おいて YSZ は動かないものと仮定した.



図 3.1 2次元での Q-POTTS モデル [3]

Q-POTTS モデルは界面エネルギーの変化を元に構造変化を行ってゆく.系全体のエネルギーは式(3-1)により表される.ここでNは解析空間内の全格子数,nは1つの格子に隣接する格子の数(2次元では8,3次元では26), J_{ij} は格子間の界面エネルギー, δ はクロネッカーのデルタ, q_i 及び q_j は各格子のq値である.

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{n} J_{ij} (1 - \delta(q_i, q_j))$$
(3-1)

隣接する格子間での q 値の交換など各試行の前後で式(3-1)に基づいてエネルギー変 化 ΔE を計算し式(3-2)に基づいてその試行を行うか棄却するかを決定する. この試行を 繰り返してゆくことにより構造変化が進行してゆく. k_B はボルツマン定数, T はシミュ レーション温度である.本解析では粒成長においては $k_BT = 0.8$ としている.

$$P = \begin{cases} \exp(\frac{-\Delta E}{k_B T}) & (\Delta E > 0) \\ 1 & (\Delta E \le 0) \end{cases}$$
(3-2)

エネルギー計算に用いる界面エネルギーの値については従来の固相焼結モデルと実験との比較結果 [13]を参考に以下の値を基本に設定した. 但し, Ni-YSZ の値は実験や計算結果により 0.2~3.0 程度の間でばらつきがあるため, 必要に応じて Ni-YSZ を 1.0 とした計算も行った. Ni-YSZ の値を 1.0 とした場合には該当結果において別途言及する.

$J_{\text{Ni-Pore}}$	1.4
$J_{\rm YSZ-Pore}$	1.4
$\mathbf{J}_{\mathrm{Ni-YSZ}}$	2.6 (or 1.0)
J _{Ni-Ni}	1.4
J _{YSZ-YSZ}	1.0
J _{Pore-Pore}	0

表 3.1 界面エネルギーの設定値(正規化された値)

3.2.2 気相拡散モデル

本研究では Tikare らが開発し [14]Lee らが三次元に拡張した [15]Q-POTTS モンテカ ルロ法による液相焼結シミュレーションのモデルを応用し, Ni の揮発・凝集を再現す るアルゴリズムを導入した.

このアルゴリズムではまずランダムに粒 site を選択し、この粒サイトと隣接する site からランダムに1つ選択する. 選択した粒 site が Pore-site でなかった場合は粒 site の選 択へと戻る. 選択された粒 site と Pore-site において q 値の交換を行い、交換後の粒 site にはランダムで新たな q 値を与える. 但し、交換後の粒 site の最近接 site に他の粒が存 在する場合(凝集に相当)にはその隣接 site の q 値を与え、交換後の粒 site と再隣接 site が同一の q 値を持つ場合(表面拡散に相当)には式(3.2)の k_BT の値を表面拡散時の値へと 変更する. 交換前後のエネルギー変化を式(3-1)に基づいて計算し、式(3-2)に基づいて交 換を行うか棄却するかを判定してゆく. このときに使用する値は k_BT=3.6 を基本に、前 述した表面拡散相当時のみ k_BT=1.8 とした.

以上のアルゴリズムを繰り返し行い,最初の粒 site の選択回数が全 site 数と位置した ところで1モンテカルロステップ(MCS)経過したものとみなす.この MCS が時間経過 の基本単位となるが,実時間と MCS を対応させるには解析と実験の結果に基づく判断 が必要となる.

図 3.2 に本アルゴリズムで再現される粒子移動を示す.太枠で囲われた粒子のペアの うち白が Pore-site,灰色が Ni-site に相当する.(a)から(b)への構造変化で Ni 粒子からの 揮発(中央上),気相中の移動(右上),Ni 粒子への凝着(下)が行われている.このアルゴリ ズムでは大きさが 1siteのNi 粒子は気相中を移動している揮発したNi として扱うため, 気相拡散を用いる場合には平均粒径等の算出において大きさ 1site の粒子は除外して計 算を行う必要がある.



図 3.2 気相拡散アルゴリズムによる構造変化 [15]

固相焼結のパラメータを本アルゴリズムに用いてそのままシミュレーションを行った場合,構造変化が非常に遅くなり殆ど構造変化は見られない.本研究ではNi揮発・凝着アルゴリズムと内部拡散のうち粒成長アルゴリズムを組み合わせたものを固相焼結 条件下の気相拡散による構造変化機構(気相拡散モデル)として採用した.

粒成長アルゴリズム [3, 11]は隣接する Ni 粒子の間で行われる.まずランダムに Nisite を選択し,選択した site のq値をランダムに選択した最近接 Ni-Site のq値と交換, 交換前後の系のエネルギーを比較し式(3-2)に基づいて交換を行うか棄却するかを決定 する.粒成長アルゴリズムは Ni 相内部での粒同士の界面の交換のみを行うため.この アルゴリズムにより直接 Ni 相全体の形状が変化することはないが,その他のアルゴリ ズムによる構造変化を促進する効果を持つ.

本研究ではそれぞれ空孔拡散,気相拡散を再現するアルゴリズムの纏まりを空孔拡散 モデル,気相拡散モデルと定義する.空孔拡散モデルについては再現される現象は2.6.3 節で既に述べた通りで,アルゴリズムは先行研究[3,11]のものを採用している.空孔拡 散モデル,気相拡散モデルそれぞれに含まれるアルゴリズムを図3.3に示す.



3.3 構造評価パラメータ

3.3.1 密度

解析領域内における粒子の密度 D 及び Ni の密度 D_{Ni}は以下に式によって表される. N_{site} は構造解析空間内の全 site 数, N_{Ni} は構造解析空間内の Ni-site 数, N_{YSZ} は構造解析 空間内の YSZ-site 数である.シミュレーションを行う空間全体では質量保存に従い Nisite 数も変化しないため、この値は構造解析領域境界における粒子の移動数に対応する 値となる.本研究ではシミュレーション空間と構造解析領域は一致させているため初期 設定値から変動することはなく、一定を保ち続ける.

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

$$D_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{N_{site}} \tag{4.2}$$

3.3.2 粒径

構造内の各結晶粒を同じ体積の立方体として近似し、その一辺の長さをその粒の粒径と定義する.

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

ここで $V_{Ni,i}$ は i 番目の Ni 結晶の体積である. 各粒の体積 V は(1site あたりの体積)× (その粒子の q 値を持つ site 数)によって定まる.

Ni の平均結晶粒径 $\overline{R_{Ni}}$ は以下の式により定まる. ここで N は解析領域内の全 Ni 粒子数である. 但し気相拡散モデルにおいては大きさが一辺 1site の単独粒子は揮発粒子とみなし N, $R_{Ni,i}$ 双方から除外して計算を行う. 揮発している Ni の体積は最大でも全 Ni 相の体積の 0.05%に満たないため, 揮発している Ni の扱いで値が有意に変化することはない.

$$\overline{R_{N\iota}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} R_{Ni,i}$$
(4.4)

3.3.3 連結度

発電は三相界面にて行われるが、電解質層からの O²及び燃料の供給、発電後の e⁻の 輸送がなされる事によって成立するため、その輸送場となる Ni, YSZ、空隙がそれぞれ 連続していることが重要となる.このことにより燃料極内の各相は燃料極外面から連続 している発電に寄与する active な部分と、孤立して発電には寄与しない inactive な部分 に分けられる.

本シミュレーションにおいては解析領域内のNiの連結度は以下の式にて定義する.

$$I = \frac{V_{eff}}{V_{vol}} \tag{4.5}$$

ここで V_{vol} は解析領域内の全 Ni-site 数, V_{vol} は解析領域内の有効 Ni-site 数である.有効 Ni は本来燃料極外部の集電層へとつながっている Ni 構造を指すが,本解析では電極内の一部領域を解析の対象としているため以下の定義を用いる.解析領域外面 6 面のうち2 面以上と接している Ni 構造を発電に寄与する有効 Ni, 1 面のみと接している Ni 構造を解析領域では発電に寄与するかどうか判定できない unknownNi, どの面とも接していない Ni 構造を発電に寄与しない孤立 Ni とする. 図 3.3 に Ni-site を有効 Ni, unknownNi, 孤立 Ni に分けた図を示す. 図中青で示されている領域が有効 Ni, 赤で示される領域が unknownNi, 黄色で示される領域が孤立 Ni である.



図 3.4 Ni 連結度イメージ

3.3.4 有効 Ni-YSZ 接触面積

有効 Ni-YSZ 接触面積は有効 Ni-site と有効 YSZ-site の接触面積の総数として定義する.

3.4 解析構造·条件

本シミュレーションでは初期構造として単一粒径ランダムパック構造と,FIB-SEM に よる微細構造により得られた実構造データを用いる.各構造,条件に対して気相拡散モ デル(本研究で新たに作成したモデル)で解析を行うが,必要に応じて同一構造,条件で 空孔拡散モデル(従来のモデル)用いたシミュレーションも行い,結果の比較・考察を行 う.以下,解析構造及び各構造における解析条件について述べる.

3.4.1 単一粒径ランダムパック構造

ランダムパック構造は Murakami により作成された任意の分率,粒径分布に基づいて 初期構造を作成するプログラム [8]を用いて計算機により作成する.構造生成時の粒子 配置の影響によるばらつきを抑えるため,同一の初期条件を用いた構造を3領域作成し, 結果は別途言及がない限り3領域の平均を用いる.表 3.2 に解析構造一覧を,図 3.4 に structure B の初期構造を示す.図 3.4 において青い粒子が Ni,赤い粒子が YSZ である.

1 site(voxel)のあたりの1辺の長さは 0.05 μmに相当する.構造計算領域は 100×100 ×100 site³(1辺あたり5 μm)であり, 境界条件は周期境界条件を用いる.

Structure	Ni 粒径 <i>r_{Ni}</i> (µm)	Ni 体積分率	YSZ 粒径 r _{YSZ} (µm)	YSZ 体積分率
Structure A	0.5	0.29	0.3	0.29
Structure B	0.5	0.29	0.5	0.29
Structure C	0.5	0.29	0.7	0.29
Structure D	0.5	0.29	0.9	0.29
Structure E	0.5	0.29	1.1	0.29

表 3.2 単一粒径ランダムパック初期構造緒言

3.4.2 実構造

実構造として東京大学生産技術研究所鹿園研究室により取得された FIB-SEM データ を再構成した構造を用いる.取得された構造は製造直後通電前の初期構造である.計算 負荷の観点から、本シミュレーションでは同一の取得構造から、1辺75μmの立方体領 域を3領域切り出し、結果には3領域の平均値を用いた.初期構造の緒言を表 3.3 に、 初期構造の概観を図 3.5 に示す.

1site(voxel)のあたりの1辺の長さは 0.05 μmに相当する.構造計算領域は 150×150×150 site³(1辺あたり 7.5 μm)であり,境界条件はミラー境界条件を用いる.

Structure	Ni 粒径 Tni (µm)	Ni 体積分率	YSZ 粒径 Trysz (µm)	YSZ 体積分率
平均	0.72	0.24	0.56	0.34

表 3.3 実験により取得された初期構造緒言(3領域平均)



図 3.5 ランダムパック初期構造



図 3.6 実験で取得された初期構造

第4章 ランダムパック構造モデル

4.1 緒言

この章ではランダムパック構造を用いた気相拡散モデルによるシミュレーション結 果を示し考察を行う.まず、粒成長についての結果を示し、YSZによる拘束の影響につ いて空孔拡散モデルとの比較を行う.次に、Ni 連結度の変化についての結果を示すと 共に、空孔拡散との比較を行う.最後に、気相拡散モデルにおける Ni 連結度変化の界 面エネルギーへの依存性を示し、この原因についての考察を行う.

4.2 解析結果

気相拡散モデルを用いたシミュレーションにより得られた Structure B の構造変化の 様子を図 4.1 に示す. 左上の(a)が 0MCS 時の初期構造,右上の(b)が 50000 MCS 時,左 下の(c)が 10万 MCS 時,右下の(d)が 20万 MCS 時の構造である. 焼結シミュレーショ ンが進行するにつれて,粒子数が減少しそれぞれの粒子径が増加しているのがわかる. 図 4.2 に Ni 平均粒径変化の様子を示す. 焼結初期に平均粒径が急上昇した後,50000 MCS 前後から増加速度がなだらかになっていることがわかる.このことは図 4.1 の(b), (c),(d)において Ni 粒子配置にあまり変化が見られないことと対応しており,焼結が進 行するにつれて構造が変化しづらくなることを示している.図 4.3 に Structure B での Ni 連結度の変化を示す. 焼結が進行するにつれて連結度が低下していることがわかる.

(a) OMCS 時



(b) 100000MCS 時

(a) 50000MCS 時



(c) 200000MCS 時





図 4.1 Structure B の構造変化の様子



図 4.2 Structure B の Ni 平均粒径変化(3 サンプル平均値)



図 4.3 Structure B における Ni 連結度変化(3 サンプル平均値)

4.3 YSZ による拘束の影響

YSZ 粒径の異なる Structure A~E 各構造に対して気相拡散モデルシミュレーションを 適用した場合の Ni 平均粒径の変化を図 4.4 に,比較対象として同一条件で各構造に空 孔拡散モデルシミュレーションを適用した場合の Ni 平均粒径変化を図 4.5 に示す.

シミュレーションの各時点において,気相拡散モデルによる構造変化では Structure A(YSZ 粒径 0.3 μm)を除いてほぼ同様の変化を示していることがわかる.一方空孔拡散 モデルによるシミュレーションでは焼結初期の段階で Ni の粒径変化に大きな差が生じ, 焼結の進行に応じてその差が徐々に拡大してゆくことがわかる.

図 4.6 に Structure A~E 各構造における YSZ 粒径と 20 万ステップ時での Ni 平均粒 径の関係を示す.赤で示された各点が気相拡散シミュレーションにより得られた値,赤 の点線がその平均値をそれぞれた点が空孔拡散シミュレーションにより得られた値, 青の点線がその平均値をそれぞれ表している.焼結が十分に進行した時点での Ni 平均 粒径は YSZ の粒径に依存し YSZ 粒径が小さいほど焼結後の Ni 粒径も小さくなる [5] と考えられており,空孔拡散モデルでのシミュレーションでは YSZ 粒径が 1.1 µmの場 合を除きこの傾向に合致している. YSZ が 1.1 µmの場合において平均 Ni 粒径が低下し ている原因については解析サイズが不十分なためスムーズな構造変化に十分な Ni-site 数が足りていないことや,解析ステップ数が不足しており十分に Ni 粒子が成長してい なかったことが考えられるが詳しい原因は不明である.

一方,気相拡散モデルでのシミュレーションでは YSZ 粒径が 0.5 µm以上の場合には Ni 平均粒径は YSZ 粒径には依存せず,0.9 µm付近で一定となっていることがわかる.

これらより,気相拡散モデルは空孔拡散モデルと比較すると Ni 粒子の粒成長速度及 びその成長量が YSZ 粒子の粒径の差異による拘束の影響を受けにくいという特徴を持 つということがわかる.



図 4.4 各構造における気相拡散モデルによる Ni 平均粒径の変化(各構造での平均値)



図 4.5 各構造における空孔拡散モデルによる Ni 平均粒径変化(各構造での平均値)



図 4.6 20 万 MCS における Ni 平均粒径

4.4 Ni 連結度の変化

本項では Ni の連結度の時間変化について、まず気相拡散モデルと空孔拡散モデルの 解析結果の比較を行いそれぞれの傾向をまとめる.次に Ni-YSZ 間の界面エネルギーの うち J_{Ni-YSZ} の値を変更することにより得られた Ni 連結度の変化傾向の差異について述 べる.

4.4.1 Ni 連結度の時間変化

図 4.7 は Structure B における各モデルによる連結度(有効 Ni の割合)変化の比較を示 したグラフである.空孔拡散モデルではシミュレーションが進行しても連結度はほとん ど低下することがないが,気相拡散モデルにおいてはシミュレーションの進行に応じて 連結度が低下していることがわかる.

図 4.8 に Structure B の Ni 相のみの初期構造を,気相拡散,空孔拡散各モデルによる Structure B の Ni 連結構造変化を図 4.9 に示す. 左側の列にある(a-1),(a-2)が空孔拡散モ デルによる構造変化の様子を,右側にある(b-1),(b-2)が気相拡散モデルによる構造変化 の様子を示している.青い領域が発電に寄与する有効 Ni を,赤い領域が発電に寄与す るか不明である unknownNi を,黄色い領域が発電に寄与しない孤立 Ni をそれぞれ示し ている. 左側(a-1),(a-2)の空孔拡散モデルでは焼結画進行するに従い全体が1つの大き な連結構造を成すのに対し,右側(b-1),(b-2)の気相拡散モデルでは Ni 粒子が集まり複 数の独立した塊を形成しており,解析領域中央部では連結していない孤立 Ni が複数生 じている.この孤立した Ni の塊の生成が図 4.7 での連結度の低下に対応していると考 えられる.



図 4.7 Structure B における Ni 連結度変化(各構造での平均値)



図 4.8 Structure BのNi 相初期構造



図 4.9 各モデルによる Ni 連結構造の変化 (a) 空孔拡散モデル (b) 気相拡散モデル 図 4.10 に Structure A~E 各構造における気相拡散モデルによる Ni 連結度の変化を示 す. どの構造においても焼結の進行により Ni 相の連結度が低下している様子がわかる. 20 ステップ時の連結度は 0.65~0.95 と構造により大きな差があるが, YSZ 粒径との依存 関係はみられなかった.空孔拡散モデルでは図 4.11 に示すようにどの構造においても 連結度は 0.97 以上を維持したまま低下しなかった.このことより Ni 連結度が低下する 傾向は空孔拡散モデルでは見られない気相拡散モデルの特徴であるといえる.



図 4.10 各構造における Ni 連結度の変化(各構造での平均値)



図 4.11 空孔拡散機構による Ni 連結度の変化(各構造での平均値)

4.4.2 Ni 連結度変化への界面エネルギーの影響

3.2.1 節でも述べたように Ni-YSZ 間の界面エネルギー J_{Ni-YSZ} の値は 1.0~3.0 程度の間 でばらつきが存在する. 図 4.12 は J_{Ni-YSZ} を 1.0 と変更した場合の Ni 連結度変化の様子 を示したものである. J_{Ni-YSZ} を 2.6 とした図 4.10 と比べ, どの構造においても Ni 連結度 が変化せずに 0.95 以上を維持し続けいている. 図 4.13 に J_{Ni-YSZ} を 1.0 とした場合の Ni 連結構造変化を示す. J_{Ni-YSZ} の値が 2.6 であった場合は図 4.9 のように複数の粒塊が独 立して存在する構造を生成していったのに対し, J_{Ni-YSZ} を 1.0 と低い値に設定した場合 には図 4.13 のように全体が連結した 1 つの大きな構造を形成している.



図 4.12 Ni-YSZ 間の界面エネルギーを 1.0 とした場合の Ni 連結度変化(各構造での 平均値)

(a) 0 MCS 時

(b) 50000 MCS 時



(c) 10万MCS時

(d) 20 万 MCS 時



図 4.13 Ni-YSZ の界面エネルギーを 1.0 とした時の Structure B の Ni 連結構造変化

4.5 モデル間での構造変化の差異をもたらす要因

4.5.1 モデルに含有する機構の差異

本節では、空孔拡散モデルと気相拡散モデルで Ni 平均粒径, Ni 連結度の変化傾向に 差異が生じた原因について考察する.原因の1つと考えられるのが、各モデルの含有す る機構による粒界での挙動の違いである.

図 4.14 に有効 Ni-YSZ 接触面積の変化を示す. ランダムパック構造は実構造と異なり 初期構造では Ni-YSZ 間の接触面積(Ni-YSZ 界面の面積)が非常に狭いという特徴がある ため,気相拡散モデル,空孔拡散モデル共に初期段階では接触面積が増加する傾向があ る. 50000 MCS までは空孔拡散,気相拡散共に同様の変化を示しており,この区間につ いては初期構造及び粒成長アルゴリズムという両者で共通した要素の影響が大きいと 考えられる.

空孔拡散と気相拡散の差異は、50000 MCS 以後に現れる. 有効 Ni-YSZ 接触面積は空 孔拡散モデルでは引き続き増加傾向にあるのに対し、気相拡散モデルでは一定で推移し ている. このことより気相拡散モデルは空孔拡散モデルに比べ、Ni-YSZ 界面の面積を 小さくする効果を有していることがわかる. これは気相拡散では空孔拡散に比べ Ni が YSZ から剥離しやすいということを示している. 気相拡散モデルではこの Ni-YSZ 界面 の面積の差異が生じ始めた 50000 MCS 以後、Ni 連結度が大きく低下しており、Ni-YSZ 界面での剥離と Ni 連結度の低下には関係があると考えられる.



図 4.14 Structure B における各モデルでの Ni-YSZ 界面面積変化(3 サンプル平均値)

気相拡散モデルにおいて粒界での剥離が生じる原因については以下のように考えられる.二つの粒子の界面と空隙の接触面において Ni と Pore の位置交換が行われその領域における界面エネルギーの合計が一時的に上昇した場合を考える.

空孔拡散モデルでは、2.6.3 説で述べた空孔生成・消滅による緻密化により Ni が粒界 へと移動し空隙を消滅させることでエネルギーを低下させようと働く. この機構により 界面の面積は維持もしくは上昇し、2 つの粒子間の重心距離が短くなる緻密化が行われ る. 一方で、気相拡散モデルは付近に拡散している Ni 粒子がない場合には不安定な Ni を気相中に飛ばして拡散させることでエネルギーの安定化を図っている. つまり、空孔 拡散モデルでは空孔に Ni を充填することによって、気相拡散モデルでは Ni を飛散させるによってエネルギーの安定化を図っている. この挙動の差により、気相拡散では Ni-YSZ 界面の面積の低下が生じていると考えられる. 空孔拡散モデルと気相拡散モデル での界面での挙動の差は、Ni-Ni 粒同士の界面においても発生する. しかしながら、Ni 粒界では粒成長の影響も受けるため、Ni-YSZ 界面に比べ剥離は発生しづらい.

J_{Ni-YSZ}が 2.6 の場合, Ni-YSZ 間の界面エネルギーは他の界面エネルギーに比べ高いた め, Ni-YSZ 接触面積が広い領域では接触面積が狭くなるように Ni 構造は変化しようと する. 気相拡散では Ni 間でも接触面積の低下が生じるため, 図 4.15(a)のように Ni 粒子 間の連結が途切れたということが考えられる.一方で,空孔拡散では緻密化により Ni の重心距離は短くなるように構造変化を行うため, 図 4.15(b)のように粒子間の接触面 積は上昇し Ni 連結構造も維持される.



図 4.15 モデルによる Ni 形状特徴の差異 (a) 空孔拡散モデル (b)気相拡散モデル

4.5.2 連結度の界面エネルギーJ_{Ni-YSZ}への依存性

4.4.2 節で示したように Ni-YSZ 間の界面エネルギーJ_{Ni-YSZ}の値を低くすると Ni 相は 網目状の構造を作り非常に高い連結度を維持する.この結果の原因についても Ni-YSZ 界面で生じる現象に注目すると以下のように考えられる.

この結果は、界面エネルギーJ_{Ni-YSZ}の値を低く設定したことにより、4.5.1節で述べた Ni-YSZ 界面での接触面積を低下させる効果が打ち消され、YSZ 表面への Ni の付着が 生じ、YSZ 粒子間の狭い隙間においても Ni 粒子同士の連結が行われた結果であると考 えられる. 界面エネルギーJ_{Ni-YSZ}の値が高いと Ni は YSZ に付着し辛く、反対にこの値 が低い場合には Ni は YSZ 表面へと付着しやすくなる. このことを踏まえ、図 4.16 の ような YSZ 粒子で囲まれた狭いトンネルへ Ni が侵入する場合を考える. Ni-YSZ が高 い場合にはこのトンネル内に Ni 粒子が残りにくいため、(a)に示すようにトンネル両側 の粒子は連結が途切れることとなる. 一方界面エネルギーJ_{Ni-YSZ} が低い場合には Ni は YSZ 表面に付着してトンネル内に進入できるため、(b)に示すようにトンネル内の Ni に よって両側の Ni 粒子が連結される. この現象により、図 4.13 のような目の細かい網目 状の構造ができたと考えられる.

このことよりランダムパック構造における気相拡散モデルでは構造変化及び Ni 連結度の値は界面エネルギーの値に大きな影響を受けることがわかる.



4.6 まとめ

本章では YSZ 粒径の異なる単一粒径ランダムパック構造を用いて焼結シミュレーションを行った結果を示した. 従来用いてきた空孔拡散機構と比較すると気相拡散機構には次の 2 つの特徴があると考えられる.

- 1. 空孔拡散機構に比べて、Ni 平均粒径の成長は YSZ 粒径の違いによる抑制効果を受けにくい.
- 2. 気相拡散機構が働く場合,構造変化に Ni 連結度の低下という空孔拡散では現れない特徴がみられた. Ni 粒子が複数の独立した塊を形成し,それに応じて Ni 連結度が低下したが,その低下量や変化傾向は Ni-YSZ 間の界面エネルギーの値に強く依存する. この値を低くした場合には YSZ 表面への Ni の付着により Ni の連結度は維持されたままとなる.変化傾向は初期構造の影響も受けていると考えられるが,今回の解析では YSZ 粒径に対して依存性は見られなかった.
- 3. Ni 連結度に関する特徴を形成する要因として各モデルに含有する機構の粒子界面 における挙動の差異が考えられる. 空孔拡散モデルでは緻密化を行う空孔生成・消 滅アルゴリズムにより粒界面積は増加するが,気相拡散モデルでは気相拡散アルゴ リズムにより界面の Ni が飛散するため粒界は減少しやすい. Ni-YSZ 界面面積の変 化と Ni 連結度の低下が空孔拡散モデルと異なる結果を示し始めるタイミングはほ ぼ一致しており,気相拡散モデルではこの粒界の接触面積を低下させる挙動により これらの特徴が現れていると考えられる.

第5章 実構造モデル

5.1 緒言

本章ではまず FIB-SEM により取得された燃料極実構造に対して気相拡散シミュレー ションを行った結果を示し,次にランダムパック構造モデルの解析によって確認された 連結度の低下に関する特徴と実構造で得られた結果とを比較し,得られた結果に対する 考察を行う.最後に,2.6.1 節及び 2.6.2 節で示した Ni 連結度の低下と比較することに より水蒸気存在下での気相拡散機構の影響について考察を行うと共に,気相拡散アルゴ リズムで水蒸気の存在時の実験結果と同様の特徴が見られたことに関して,Niの揮発・ 凝着を主な理由とする構造変化は考えにくいとする意見 [5,6]を踏まえた考察を行う.

5.2 解析結果

図 5.1 に実構造での平均 Ni 粒径の変化を, 図 5.2 に気相拡散モデルによる実構造全体 の構造変化の様子を示す. Ni 平均粒径はシミュレーションを通して 0.1µm程度の変化 しか確認されず, ランダムパック構造の変化と比べ非常に変化量が小さくなっている. これはランダムパック初期構造が球形の粒子を配置した表面エネルギーの高い不安定 な系であるのに対し, 実構造は電極製造段階で焼結が行われ表面エネルギーが安定な状 態になっており, 構造変化が起こりにくいことに起因すると考えられる. この平均粒径 が変化し辛いという傾向は気相拡散モデルと空孔拡散モデルで共通であることが確認 された.



図 5.1 実構造での Ni 平均粒径変化

(a) OMCS 時



(c) 10万 MCS 時

(b) 50000MCS 時



(d) 20万 MCS 時





図 5.2 実構造の構造変化の様子

5.3 Ni 連結度の変化

本項ではまず,実構造における Ni 連結度の変化についての結果を示す.次にランダム パック構造で確認された Ni-YSZ の値による傾向の変化に関して実構造での結果を示し, 実構造とランダムパック構造の間に見られる差異の原因についての考察を行う.

5.3.1 Ni 連結度の時間変化

実構造解析によって得られた Ni 連結度の変化を図 5.3 に,孤立 Ni の割合の変化を図 5.4 に示す. ランダムパック構造モデルと同様,空孔拡散モデルでは Ni 連結度は変化せず,気相拡散モデルは焼結の進行と共に低下してゆく傾向が見られた.この傾向に合わせ孤立 Ni の割合も増加してゆく.

図 5.5 に Ni 相の初期構造を,図 5.6 に気相拡散,空孔拡散モデルによる Ni 連続構造 変化の様子を示す.ランダムパック構造と同様,気相拡散モデルでは空孔拡散モデルに 比べ Ni 粒子の塊が孤立してゆき,Ni 相の連結度が下がる様子がわかる.またランダム パック時と比較して解析領域中央部に孤立 Ni が多く存在していることも実構造におけ る特徴であるといえる.この傾向は図 5.4 で孤立 Ni の割合が増加していることからも わかる.尚,気相拡散モデルにおいて大きさ 1site の Ni 粒子が見られるが,これは 3.2.2 節で述べたとおり気相中に揮発している Ni とみなす.揮発している Ni の体積は最大で も全 Ni 相の体積の 0.05%に満たないため,揮発している Ni の扱いで値が有意に変化す ることはない.



図 5.3 実構造における Ni 連結度の変化



図 5.4 実構造における孤立 Ni 割合の変化



図 5.5 実構造における 0MCS 時の Ni 相初期構造

(a-1) 5 万 MCS 時



(a-2) 10 万 MCS 時



(a-3) 20 万 MCS 時

(a-1) 5 万 MCS 時



(b-2) 10 万 MCS 時



(b-3) 20 万 MCS 時



図 5.6 実構造モデルにおける Ni 相の構造変化 (a) 空孔拡散モデル (b) 気相拡散モデル

5.3.2 界面エネルギーの影響の評価、考察

実構造モデルにおいて界面エネルギーJ_{Ni-YSZ}を 2.6 から 1.0 へと変化させた場合の Ni 連結度変化を図 5.7 に, Ni 相の構造変化の様子を図 5.8 に示す. J_{Ni-YSZ}を 1.0 とした場 合,図 4.12 に示したランダムパック構造での場合と同様に Ni 連結度の低下は確認され ず,J_{Ni-YSZ}を 1.0 とした場合には Ni 連結度が低下しないという特徴は構造が異なっても 一致することが確認された.一方で,Ni 相全体の形状はランダムパック構造の場合に は図 4.13 に示したように目の細かい網目状の形状を形成したのに対し,実構造では図 5.8 に示したように Ni は初期の構造を維持し新たに連結して網目状になるような形状 変化は確認されず,また Ni 連結度の値も実構造では 0.9 程度を維持し 0.97 以上という 非常に高い値が見られたランダムパック構造よりは低い値となった.

この差異の原因として考えられるのが YSZ の構造の違いである.4.5.2 節でも述べた ように、J_{Ni-YSZ} の値が低いと YSZ で囲まれた狭い空間においても Ni の連結構造が維持 される.ランダムパック構造では図 3.4 のとおり解析領域には球形の YSZ 粒子が充填 されており、粒子間には細かな隙間が多数存在する構造となっている.この隙間を通し て Ni 粒同士が細かく結合してゆくことにより、図 4.13 に見られるような目の細かい網 目のような構造をもつ Ni 相の連結構造が生成されていると考えられる.一方、実構造 では製造時の焼結による構造変化により YSZ 相は図 3.5 のような滑らかな表面を持つ 連続した構造になっているため、ランダムパックに比べ細かい隙間が少ない.このこと によりランダムパック時のような小さい隙間を通じた Ni 粒子同士の結合が行えず、網 目状の構造は生成されなかったと考えられる.

体積分率や形状等,実構造とランダムパック構造には異なる点が多く存在するためより詳細な分析は必要ではあるが,このことより気相拡散モデルにおいて YSZ 相の構造,特に細かな隙間の有無は Ni の連結構造の変化に大きな影響を与える可能性があることがわかる.



図 5.7 Ni-YSZ を 1.0 とした場合の Ni 連結度変化



(a) 10万 MCS 時
 (b) 20万 MCS 時
 図 5.8 Ni-YSZ を 1.0 とした場合の Ni 相連結構造変化

5.4 実験結果との比較,考察

5.4.1 Ni 連結度による比較,考察

Ni 連結度の変化について, Nelson らの実験結果 [5]と本シミュレーションによる結果の比較を図 5.9 に、本比較に用いた実験結果とシミュレーション結果の対応を表 5.1 に示す. 但し、実験値はグラフの値から目視により読み取った値である. 時間方向のスケールは、1 h = 159 MCS としている. ただし、この時間対応は比較を容易にするためのものであり、物理的意味は無い.

シミュレーションでは 50000 MCS 経過後に連結度が急激に低下し、その他では値の 変化は緩やかでグラフは階段状となっている.一方、実験結果ではグラフは直線状にな っているが、実験により取得されたデータは 0h, 158h, 240h, 1130h の 4 時点のみであ る.シミュレーションにおいて経過時間が 0h, 158h, 240h, 1130h に相当する点をプロ ットして結ぶと、シミュレーションにおいてもほぼ直線のグラフを得ることができた. このことより、連結度が直線的に下がってゆくという実験結果は測定した経過時刻、サ ンプル数が少ないゆえに導かれた結論であり、実際には連結度は図 5.9(b)が示すように 断続的に大きな変化を伴いながら減少していると考えることができる.この現象は解析 構造の領域の狭さ(本シミュレーションでは 1 辺 7.5 µm, 実験では 1 辺 6.625 µm)や、 サンプル数の少なさに起因するものと考えられるため、燃料極全体での連結度変化の傾 向把握のためには解析領域を拡大すると共に、より多くの領域について解析を行ってゆ くことが必要である. 図 5.3 で示した通り,空孔拡散によるシミュレーションでは Ni 連結度の低下は見られなかった. これらを考慮すると, Nelson らによるこの実験結果は水蒸気存在下(実験 条件ではセル内は H₂O が 20%存在している)において Ni の気相拡散が働いたことによるものであると結論付けることができる.



図 5.9 Ni連結度に関する実験とシミュレーションの比較 (a) 実験結果 [5] (b) シミュレーション結果

実験	ŧ [5]	シミュレーション		
構造取得時	Ni 連結度	MCS	Ni 連結度	
Oh	0.94	0	0.90	
158h	0.96	28000	0.88	
240h	0.92	42000	0.87	
1130h	0.78	200000	0.80	

表 5.1 実験取得データとシミュレーション結果の対応

また,Lee らの実験 [6]では H₂O が 40%含まれる燃料,作動温度が 1000~1200℃という非常に構造変化速度の速い特殊な条件下において,通電 50 時間後に孤立が増加するという結果が報告されている.図 5.4 で示したように,孤立 Ni の増加も空孔拡散モデルでは見られなかった気相拡散モデルの特徴であり,この結果も空孔拡散の影響を受けた構造変化によるものであると考えることができる.

これらの結果より,水蒸気の存在下では空孔拡散機構だけでなく気相拡散機構も構造 変化に影響を及ぼしていると考えられる.

49

5.4.2 構造変化が気相拡散の影響を受ける条件に関する考察

2.6.2 節でも触れたように Nelson ら, Lee らはそれぞれ熱力学計算では Ni の揮発・凝 着は Ni 粒子の粗大化の主たる原因ではないと述べている. このことはシミュレーショ ンにおいても気相拡散を再現するアルゴリズムのみでは Ni の粗大化が非常に遅かった ことに対応していると考えられる.参考として,ランダムパック構造 Structure B のうち の1 つを用いて粒成長の有無による粒径変化の差異を比較した結果を図 5.10 に示す. 実構造に比べ構造変化速度が早くなる傾向のあるランダムパック構造においても,Niの 揮発・凝着のみを再現した結果では Ni 粒子の成長は非常に遅く,変化が殆ど見られない ことがわかる.

本シミュレーションでは内部拡散機構の一つである粒成長メカニズムと気相拡散を 再現するアルゴリズムを組み合わせることにより初めて十分な構造変化が見られた.こ とから,気相拡散は内部拡散と組み合わせることにより初めて構造変化に影響を与える ことのできる機構であると考えられるため,Niの揮発・凝着のみに基づく議論では気相 拡散による構造変化への影響を適切に評価することはできないと考えている.



図 5.10 粒成長メカニズムの有無による粒成長の差異

5.5 まとめ

本章ではランダムパック構造モデルの解析で得られた特徴を元に,実構造モデルについての気相拡散シミュレーションを行い,結果の比較を行った.また得られた結果実験 と比較することで,気相拡散機構が水蒸気の存在下での特徴的な構造変化を生み出している可能性ついての考察を行った.

ランダムパック構造とは程度に差異はあるものの,実構造においても気相拡散モデル によるシミュレーションでは Ni 連結度が低下し,その変化量は界面エネルギーJ_{Ni-YSZ}の 値に依存することが確認された.

また,実験との比較において実験結果と気相拡散モデルによる Ni 連結度変化の特徴 が合致する可能性を示した.空孔拡散モデルでは再現できなかった結果を再現できたこ とにより気相拡散機構が水蒸気存在下での特徴的な構造変化をもたらしていると考え ることができる.

第6章 結言

本章では、本研究により得られた知見をまとめ、今後の課題と展望について述べる.

6.1 総括

本研究では、水蒸気が存在する条件下で SOFC を作動させた場合の特徴的な現象が が、空孔拡散モデルを用いた従来のシミュレーションでは再現できなかったことを起点 とし、水蒸気の存在によって励起されると考えられる気相拡散機構が微細構造変化に与 える影響の解明を目的として、まず気相拡散を再現するシミュレーションモデルの作成 を行った.次に作成したモデルを用いてランダムパック構造及び FIB-SEM で取得さ れた実構造についてのシミュレーションを行い、気相拡散による微細構造変化の特徴を 把握し、空孔拡散モデルとの差異が生じる原因について各モデルの含有するメカニズム の差異に基づく考察を行った.気相拡散モデルでは Ni 連結度の低下,孤立 Ni の上昇と いう Ni の連結構造を断ち切る現象が確認された.これらは水蒸気存在下での構造変化 の特徴とされる一方、空孔拡散機構のみを考慮したシミュレーションでは再現すること ができなかった.最後に実験との比較を行い、水蒸気の存在下では Ni の気相拡散が特 徴的な微細構造変化をもたらしている可能性を示した.

6.2 課題·展望

本研究では水蒸気の存在下では気相拡散が構造変化に影響を与えている可能性について示した. Ni 連結度の低下というこの特徴は発電性能の低下につながるため. 長期間にわたる発電性能の維持,信頼性の確保に対して障壁となりうる. この機構に関するより詳細な解析を引き続き行ってゆくことにより,燃料極劣化を抑制するための知見が得られる可能性がある.本研究では気相拡散の他の特徴と考えられる Ni 分率の低下,YSZ 表面への Ni の付着について確認が行えなかった. これらについての知見も得ることができれば水蒸気の存在が構造変化に及ぼす影響をより詳細に解明できると考えられる.

本研究では気相拡散モデルと空孔拡散モデルを切り離しての解析を行ったが,現実に おいて微細構造変化は空孔拡散機構と気相拡散機構は複合的に働いているはずであり, シミュレーションについても両者をまとめたモデルの作成,解析を行ってゆく必要があ る.

解析においては、ランダムパック構造と実構造では解析結果に若干の差異が見られた. これはランダムパック構造において全ての粒子が球形であることに起因していると考 えられるため、計算機における構造生成では初期の粒形状や粒子配置がより現実に近い ような構造生成法を作成する必要がある.

実験との比較では、実験結果、解析結果共にサンプル数がまだ少なく、解析領域も狭いため、各サンプルのばらつきの影響が無視できない.より詳細な解析を行うためには 解析領域を拡大すると共に実験、シミュレーション共にサンプル数を増やし統計的な分析も行ってゆく必要がある.

参考文献

- [1] 小林由則, 安藤喜昌, 加幡 達雄, 西浦雅則, 冨田和男, 眞竹徳久, 三菱重工技報, vol. 48, no. 3, pp. 16-21, 2011.
- [2] 金子祥三, "燃料電池(SOFC)の動向とトリプル複合発電に向けた技術課題," 日本機 械学会誌, vol. 116, no. 1133, pp. 228-231, 2013.
- [3] 四方健太郎, "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," 東京大学工学系研究科機械工学専攻修士論文, 2012.
- [4] L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, B. Münch, M. prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, O. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, Th. Graule, "Microstructure degradation df cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 1279-1294, 2010.
- [5] G.J. Nelson, K.N. Grew J.R. Izzo Jr., J.J. Lombardo, W.M. Harris, A. Faes, A. Hesseler-Wyser, J.V. herle, S. Wang, Y.S. Chu, A.V. Virkar, W.K.S. Chiu, "Three-dimensional microstructural changes in the Ni-YSZ solid oxide fuel cell anode during operation," *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 3491-3500, 2012.
- [6] Y.H Lee, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, "Degradation of nickel—yttria-stabilized zirconia anode in solid oxide fuel caells under changing temperture and humidity conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 451-456, 2014.
- [7] 岩原弘育, "固体酸化物型燃料電池(SOFC)入門," *燃料電池*, vol. 2, no. 3, pp. 65-75, 2003.
- [8] 村上陽一, "SOFC 燃料極の製造プロセス解明に向けた三次元焼結解析," 東京大 学工学部機械工学科卒業論文, 2014.
- [9] 田川博章, 著: 固体酸化物燃料電池と地球環境, 1998, pp. 102-104.

- [10] 金子純一, 須藤正俊, 菅又信, 著: *基礎機械材料学*, 朝倉書店, 2004, pp. p127-p128,p130.
- [11] V. Tikare, M. Braginsky, D. Bouvard, A.Vagon, "Numerical simulation of microstructural evolution during sintering at the mesoscale in a 3D powder compact," *Computational Materials of Science*, vol. 48, pp. 317-325, 2010.
- [12] M. Braginsky, V. Tikare, E. Olevsky, "Numerical simulation of solid state sintering," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 42, pp. 621-636, 2005.
- [13] S. Hara, A. Ohi, N. Shikazono, "Sintering analysis of sub-micron-sized nickel powders: Kinetic Monte Carlo simulation verified by FIB-SEM reconstruction," *Journal of Power Sources*, vol. 276, pp. 105-112, 2015.
- [14] V. Tikare and J. D. Cawley, "Numerical Simulation of Grain Growth in Liquid Phase Sintered Materials," *Acta Materialia*, vol. 46, no. 4, pp. 1333-1342, 1998.
- [15] S.-B. Lee, J.M. Rickman and A.D. Rollet, "Three-dimensional simulation of isotropic coarsening in liquid phase sintering I: A model," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 615-626, 2006.

謝辞

本研究は筆者が東京大学工学部機械工学科在中, 酒井信介教授の指導の下行われたも のです. 酒井教授, 泉聡志教授には素晴らしい研究環境を提供していただくとともに, 研究会等での研究に関する討議,本論文作成でのアドバイスなど多くの場でご指導を頂 きました. 心より感謝いたします. また,田中展助教,波田野明日可助教には研究に関 するご意見をいただくと共に,非常に居心地のよい空間を作り出していただいたことに 心より感謝しております. 私が研究を続けてこられたのは教職員の方々が作り出して下 さった皆様のおかげです.

生産技術研究所鹿園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くと共に,SOFCの分野に関する多くのことを学ばせていただきました.この 卒業論文が完成したのも原先生のお力あってこそです.心より感謝しております.

最後になりますが研究の相談に乗っていただくと共に充実した楽しい研究生活を過ごさせていただいた高本さんをはじめとする先輩方,愉快な同期,そして暖かく支えて くれた家族へ感謝の意を捧げます.

以上

P.1~P.57 完

卒業論文

平成27年1月提出

指導教員 酒井 信介 教授 130190 榊間大輝