

固体酸化物形燃料電池の燃料極におけるシンタリング特性に関するマルチスケール解析スキームの構築

中尾, 和英

<https://doi.org/10.15017/1500730>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 中尾 和英

論 文 名 : 固体酸化物形燃料電池の燃料極におけるシンタリング特性に関するマルチスケール解析スキームの構築

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は 2011 年に市販化され、高い動作温度によって得られる排熱を利用した高効率なシステムを構築することができ低炭素社会の実現への貢献が期待されている。SOFC セルは様々な機構によって劣化が進行することが知られているが、その中の一つである燃料極中の Ni 粒子の形状の変化や成長によって生じる劣化は長期的な劣化に関係しており、このような Ni のシンタリングによる劣化に関する詳細な解析は今後の SOFC 高耐久化に向けて重要となると考えられる。Ni のシンタリングによって生じる劣化の解析は実験により数多く行われ、酸化還元サイクルや燃料中の水蒸気量などの様々な要因によりその挙動が変化することが報告されている。しかし、実験のみでは求められる長期間の耐久性を実際に保証できるのかといった問題や詳細な機構の解析が難しいといった問題により、シミュレーションによる解析が重要となる。シミュレーションによる解析は様々な手法により行われているが、Ni のシンタリングを生じさせる Ni 拡散機構に関して様々な仮定の下で行われており使用されるパラメータも異なっているという問題や雰囲気の違いによって挙動の変化が生じる機構や程度は十分に解析されていないといった問題がある。拡散機構の解析には原子スケールでの解析が有効な手段として考えられるが、実際に燃料電池内で生じる Ni のシンタリング現象の時間・空間的スケールを原子シミュレーションで直接取り扱うことは難しいため、原子スケールシミュレーションによって得られる情報を取り込んだマルチスケール解析が重要となる。そこで本研究では、分子動力学(MD)法を用いた多孔構造シンタリング機構特定の為に解析手法の開発と密度汎関数理論(DFT)計算を用いたシンタリングの主要な拡散機構である表面拡散への表面吸着種との Ni 複合体形成による影響の解析と Ni 表面自己拡散係数の算出を行った。さらに、これらの原子スケールでの解析によって得られたパラメータを考慮したフェーズフィールド(PF)法によるメソスケールシミュレーションを行い、マルチスケールでのシンタリング特性解析のためのスキーム構築を行った。

本論文は全 6 章からなる。

第 1 章では、SOFC 燃料極の Ni のシンタリングによる劣化に関して実験と理論両方の先行研究をまとめ、研究課題の抽出を行った。そして、各課題に対して適切なシミュレーション手法の選出を行い、本研究の目的を明らかにした。

第 2 章では、本研究で使用した計算・解析の理論と計算条件に関するまとめを行った。具体的には、本研究で使用したシミュレーション手法である MD、DFT と PF 法に関する理論、多孔構造シンタリングに関する解析手法であるマスターシンタリングカーブ (MSC)理論と MD を用いた多孔構造シンタリングシミュレーション解析への MSC 理論の適用方法、DFT 計算を用いた表面拡散係数の計算方法に関する説明と、多孔質構造モデリング、MD シミュレーション、DFT 計算と PF シ

ミュレーションの各種条件のまとめを行った。

第3章では、多孔質構造を用いたMDシミュレーションのMSC理論を用いた解析によるシタリング機構の特定を行った。MDシミュレーションでは、成形体から緻密体までのシミュレーションを一度に行うことが困難であるため、本研究では初期密度の異なる複数のモデルを用いたシミュレーション結果を足し合わせることで長時間の緻密化を模擬した。MSC理論を用いた解析により得られた活性化エネルギーの値と各拡散機構での実験値や1粒子モデルを用いたNi表面自己拡散の計算との比較から、Niナノ粒子のシタリング機構は表面拡散であることが明らかとなった。

第4章では、Ni表面上におけるNiアドアトムと表面吸着種との複合体形成がNi表面拡散へ与える影響をDFT計算により求めた。本研究では、Ni(111)表面上に吸着した水素、酸素と硫黄の各原子とNiアドアトムとの複合体の形成と拡散を考慮した。その結果、硫黄と結合することで形成したNiS複合体によるNi表面拡散は、1 ppm以下のごく微量なH₂S分圧下においても1000 K以下の温度で大きなNi表面自己拡散係数を持つことを明らかにした。

第5章では、表面拡散係数の変化を考慮したPFシミュレーションを行った。無次元化された移動度パラメータを変化させることで表面拡散係数の変化を考慮し、表面拡散の促進がシタリングを促進させることを示した。これにより、MD+MSCによるシタリングでの主要な拡散機構の解析、DFTによる燃料極内の雰囲気の違いを考慮したNi自己拡散係数の算出、計算によって得られた機構とNi自己拡散係数を考慮したPFシミュレーションというシタリング特性のマルチスケール解析スキームの提案を行った。

第6章では、本研究のまとめを行い結言とした。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。