

平成 30 年 4 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03926

研究課題名(和文) LSCF-GDCコンポジット空気極の性能向上メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of performance enhancement mechanism of LSCF-GDC composite cathode

研究代表者

鹿園 直毅 (Shikazono, Naoki)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：30345087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、混合導電体であるLSCFにイオン導電体のGDCを混合したSOFC空気極の性能向上メカニズムを明らかにすることを目的として実施した。LSCF-GDC粉末の混合比を変化させた空気極を作製し、その過電圧特性、および収束イオンビーム操作型顕微鏡(FIB-SEM)による3次元構造解析を行い、三相界面長、屈曲度ファクター、比表面積、粒径分布等の電極性能を特徴付ける構造パラメータを取得した。さらに、格子ボルツマン法による分極シミュレーションを実施し、その分極特性を予測した。その結果、LSCF-GDCコンポジット電極では、三相界面反応の局所活性を考慮しないと、実験結果を再現できないことを示した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the performance enhancement mechanism of LSCF-GDC composite cathode of SOFC is investigated. Cathodes with different LSCF-GDC volume fractions are fabricated, and their polarization characteristics and 3D micro structure parameters are measured. It is found that three phase boundary reaction must be considered in order to quantitatively reproduce the experimental trend.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池

1. 研究開始当初の背景

SOFC は高効率で多様な燃料に対応できる等のメリットを有するが、一方で、更なる高性能化・低コスト化・高信頼性が求められている。そのため、低コスト化を実現するための大電流密度化と、それに伴う劣化を抑制するための基礎研究が重要となる。特に、分極抵抗の大きな割合を占める空気極の性能および信頼性向上が欠かせない。La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) は、現在の空気極の代表的な材料であるが、酸化物イオンと電子の両者が導電する混合導電性を示す。イオンと電子の両者が固相中を導電するので、固相表面において気相中の酸素が電子と結びつき酸化物イオンとなる表面反応が主たる反応経路だと考えられている。一方で、混合導電性 LSCF 空気極に、酸化雰囲気において高いイオン導電性を有する Gd_{0.1}Ce_{0.9}O₂ (GDC)あるいは Sm_{0.1}Ce_{0.9}O₂ (SDC)を混合すると、LSCF 単体よりも性能が向上することが報告されている。LSCF-GDC-空隙の三相界面反応等の他の機構も寄与している可能性が示唆される。さらには、焼結過程においてセリア相の存在により、LSCF の粒成長が抑制され、LSCF が減少しても比表面積が大きいまま維持されている可能性もある。このように、LSCF-GDC コンポジット空気極において性能が向上するメカニズムは明らかではなく、その機構解明が待たれている。

2. 研究の目的

本研究では、混合導電体である LSCF に高イオン導電率の GDC を混合した際の、有効イオン導電率向上効果と、LSCF 表面および GDC-LSCF-空隙の三相界面反応による寄与を定量的に評価することで、その性能向上メカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

上記目的を達成するためには、多孔体電極の有効イオン導電率と局所反応活性領域の比を系統的に変化させた定量データが不可欠である。まず、LSCF-GDC 混合比と粒径を系統的に変化させた SOFC 空気極を作製し、その過電圧特性を評価することで基礎データを取得する。続いて、有効イオン導電率向上効果と電気化学的な活性向上効果を独立に評価するために、電解質表面に拡大フィンを設けることで有効イオン導電率を増加させたボタンセル実験を行う。微細加工技術による紫外線光硬化樹脂型を用いて、大面積の電解質表面に 10 ミクロンオーダーの微細フィンを作製する。そして、表面反応や三相界面反応の寄与を定量的に議論するために、収束イオンビーム操作型顕微鏡 (FIB-SEM) を用いた 3 次元構造解析を行い、体積分率、三相界面長、屈曲度ファクター、比表面積、粒径分布等の電極性能を特徴付ける構造パラメータを取得する。表面反応、三相界面反応、

有効イオン導電パスを考慮した格子ボルツマン法による LSCF-GDC コンポジット電極 3 次元分極シミュレーション技術を開発し、その過電圧を予測する。表面反応および三相界面反応の両者を考慮したモデル化を行い、有効イオン導電率、LSCF 比表面積、LSCF-GDC-空隙三相界面長等の影響を定量的に予測する。第五に、上記の実験や数値計算から得られた知見を用いて、より高性能な電極構造を提案し、実際に電極を作製し実証する。LSCF と GDC のコンポジット化による性能向上ポテンシャルを示すことで、その有効性を実証する。

4. 研究成果

本研究は、混合導電体である LSCF にイオン導電体の GDC を混合した際の、有効イオン導電率が向上する効果と、GDC-LSCF-空隙間の三相界面反応による寄与を定量的に区別して評価することで、その性能向上メカニズムを明らかにすることを目的として実施したものである。LSCF-GDC 粉末の体積混合比を変化させた SOFC 空気極を実際に作製し、その過電圧特性を取得したところ、図 1 に示すように、体積分率が LSCF:GDC = 30:70vol% のときに最も過電圧が減少した。LSCF 表面積は LSCF の体積分率とともに減少するので、LSCF 表面反応支配だとすればこの傾向は説明できない。続いて、作製した電極について収束イオンビーム操作型顕微鏡 (FIB-SEM) による 3 次元構造解析を行い、三相界面長、屈曲度ファクター、比表面積、粒径分布等の電極性能を特徴付ける構造パラメータを取得した。図 2 に再構築した 3 次元構造を示す。この構造を用いて、表面反応、三相界面反応、有効イオン伝導パスを考慮した格子ボルツマン法による 3 次元分極シミュレーションを実施し、LSCF-GDC コンポジット電極の分極特性を予測した。その結果、図 3 に示すように LSCF-GDC コンポジット電極では、三相界面反応の局所活性を考慮しないと、実験結果を再現できないことがわかった。

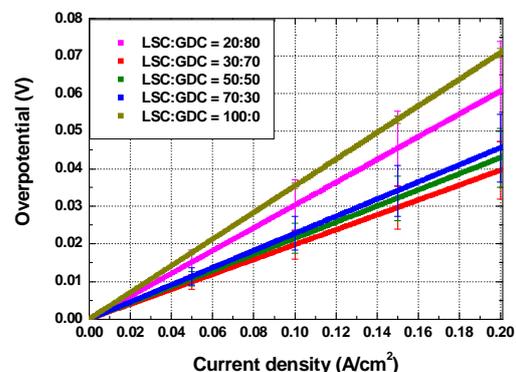


図 1 体積分率の異なる LSCF-GDC コンポジット空気極の過電圧測定結果

また、LSCF-GDC の混合割合だけでなく、電解質表面に微細凹凸を設けることで、有効イオン導電率を系統的に変化させた電極を作製するために、大面積の電解質表面に 10 ミクロンオーダーの微細凹凸を作製する名のインプリントリソグラフィ技術を開発した。光硬化樹脂と GDC 粉末を混合し、電解質上に転写した後、高温で焼成することで、世界に先駆けて図 4 に示すような 10 ミクロンオーダーの凹凸を実現することに成功した。

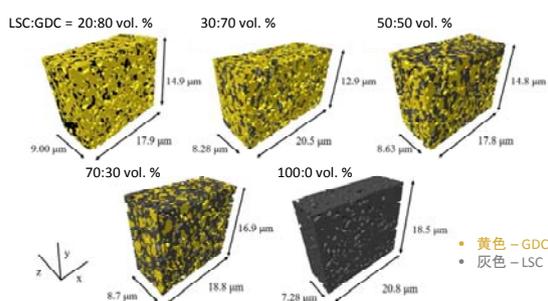


図 2 三次元再構築した LSCF-GDC コンポジット空気極

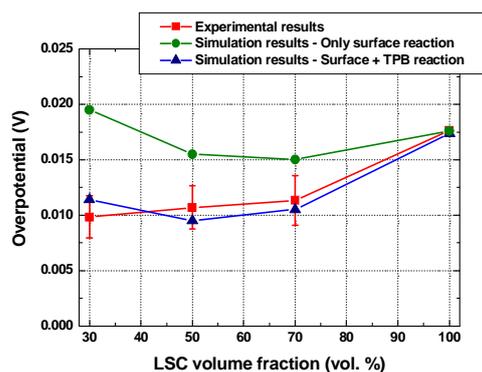


図 3 格子ボルツマン法による過電圧予測結果

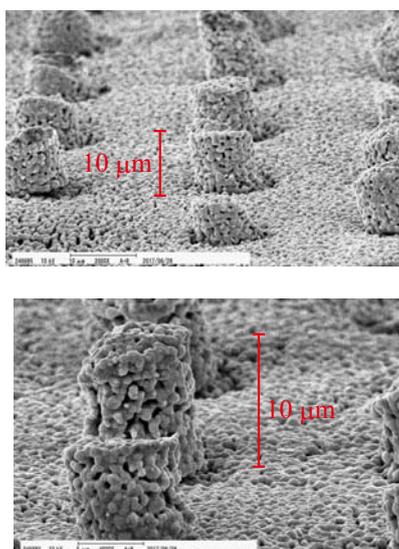


図 4 光硬化樹脂を用いたナノインプリントリソグラフィにより作製した微細 GDC 凹凸

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- Kim, Y. and Shikazono, N., Investigation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} Composite Cathodes with Different Volume Ratios by Three Dimensional Reconstruction, Solid State Ionics, 309, pp. 77-85 (2017).
- Kim, Y. T., Jiao, Z. and Shikazono, N., Evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ - Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} composite cathode with three dimensional microstructure reconstruction, J. Power Sources, 342, pp. 787-795 (2017).
- Kim, Y. and Shikazono, N., Evaluation of electrochemical reaction mechanisms of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} composite cathodes by 3D numerical simulation, Solid State Ionics, 319, pp. 162-169 (2018).

[学会発表] (計 5 件)

- Kim, Y., Ohi, A., He, A., Jiao, Z., Shimura, T., Klotz, D., Hara, S. and Shikazono, N., Microstructure and Polarization characteristics of LSCF-GDC Composite Cathode with Different Volume Fractions, ECS Transactions, 68 (1) 757-762 (2015).
- 金容兌, 焦震鈞, 鹿園直毅, LSC と GDC コンポジット空気極の電極性能評価, 第 24 回 SOFC 研究発表会講演要旨集, 24-155 (2015).
- Kim, Y., Ohi, A., Jiao, Z. and Shikazono, N., Investigation of Reaction Mechanism in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} Solid Oxide Fuel Cell Composite Cathode, Proc. 1st Pacific Rim Thermal Engineering Conference, PRTEC-14677, Waikoloa Beach, Hawaii, USA, March 13-17 (2016).
- Shikazono, N., Hara, S. and Jiao, Z., Numerical Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, PRTEC-PL7, First Pacific Rim Thermal Engineering Conference, PRTEC, Hawaii's Big Island, USA, March 14-17 (2016).
- Shikazono, N., Hara, S., Jiao, Z., Yan, Z. and Kim, Y., Numerical Simulation of Solid Oxide Fuel Electrodes, 229th ECS Meeting, San Diego USA, May 29 - June 3 (2016).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

鹿園直毅 (SHIKAZONO, Naoki)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：30345087

(2)研究分担者

谷口 淳 (TANIGUCHI, Jun)
東京理科大学・基礎工学部電子応用工学
科・教授
研究者番号：40318225

(3)連携研究者

()

研究者番号：