

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14171

研究課題名（和文）固体酸化燃料電池の限界電流密度に向けた原子ラベリング計測

研究課題名（英文）Oxygen isotope-labelling imaging for high current density operation of solid oxide fuel cells

研究代表者

花村 克悟（Hanamura, Katsunori）

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：20172950

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究で考案されたヘリウムガス衝突噴流式冷却システム内蔵型発電装置を用いて、ボタン型燃料電池を800℃で発電中に、酸素同位体を導入後、300℃まで1秒以内に冷却し、2次電子イオン質量分析により、同位体酸素濃度分布マッピングを取得した。その結果、ScSZ粒子（酸素イオン伝導体）とLSM粒子（電子伝導体）の混合酸素極において、YSZ電解質との界面から数ミクロンの領域において、ScSZ粒子から電解質へ同位体酸素が拡散すること、さらにLSM粒子内部にも同位体酸素が多く拡散し、この狭い領域においてのみ電荷移動電流が高く、酸素極過電圧の要因となっていることが、初めて実電極により明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The active site distribution in an LSM/ScSZ composite SOFC cathode was visualized by oxygen isotope labeling and a rapid cooling system using a helium-impinging jet. Inhomogeneous active area distribution was clearly observed in a macroscopic level, which is caused by the non-uniform configuration of current collector. In addition, the expansion of the oxygen reduction sites from a triple phase boundary to a double phase boundary enables us to identify those positions in particle scale by slow oxygen tracer diffusion in the LSM bulk. Enhanced isotope diffusion into LSM observed only near the cathode/electrolyte interface indicates that reaction sites near the interface are more electrochemically active than those at other regions. This is the first experimental work to visualize active sites in an SOFC composite electrode in microstructure scale. This method makes it possible to link the microstructure, active site distribution, and electrochemical performance of the LSM-based cathode.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化燃料電池 同位体原子ラベリング クエンチ法 酸素拡散

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物燃料電池に係わる研究は近年大きく進歩しており、特に集束イオンビーム走査型電子顕微鏡技術の発達により、多孔質電極の3次元微細構造の取得及びそれを用いた数値シミュレーションが可能になっている。これにより、多孔質電極内部における電流密度分布や電位分布の解析が微細構造スケールで進められている。これらのシミュレーションではイオンや気体輸送は比較的正確な記述がなされるものの、3相界面における電気化学反応は経験的な式（Butler-Volmer型の式）と交換電流密度（過電圧-電流密度線図において過電圧ゼロまで外挿されたときの電流密度）によって簡易的に表現される例が多く、電極性能の正確な理解や予測のためには、素反応過程に基づく信頼性の高いモデルの構築が必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究は、固体酸化物燃料電池の酸素イオンの輸送を、同位体酸素を導入した原子ラベリング法により測定し、その輸送過程を第一原理計算や素反応過程に基づいた理論モデルへの有用な情報として提供するとともに反応過電圧の要因を明らかにしようとするものである。

### 3. 研究の方法

本研究において独自に考案されたヘリウムガス衝突噴流式冷却システム内蔵型発電装置を図1に示す。水冷ジャケットと断熱材にて覆われたノズルを装置内に組み込み、通常運転において、このノズルから酸素極側には通常酸素、燃料極側には加湿水素を供給し800において通常運転を行う。その後、酸素極側を同位体酸素に切り替える。それを導入して1分後、供給ガスを両側ともヘリウムに瞬時に切り替え、ノズル出口流速200m/s以上の速度でボタン電池に吹きつける。その後、ボタン電池を取り出し、エポキシで固めたのち断面を鏡面研磨する。この断面を2次電子イオン質量分析により、空間分解能50nm以下で同位体酸素の濃度分布マッピングを取得する。

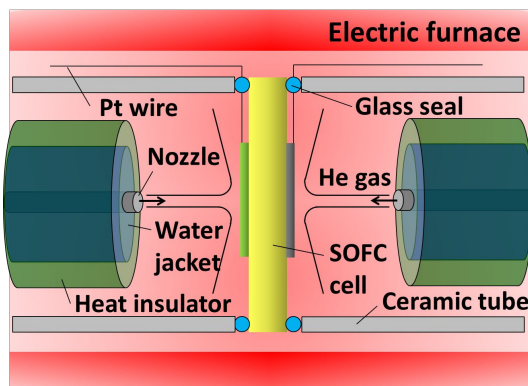


図1 冷却システム内蔵型 SOFC 発電装置

### 4. 研究成果

ボタン電池酸素極断面と電解質断面の2次元電子イオン質量分析結果を、図2には元素マッピング、図3には同位体酸素濃度分布マッピングとして示す。

図2において水色は酸素伝導体粒子材料に含まれるジルコニアを、赤色は電子伝導体粒子材料に含まれるマンガンを含んでいる。したがって、この断面の中で、赤色、水色、黒色の3相が出会う点が三相界面（三相界線）となる。

図3には、図2と同じ断面における、0.14A/cm<sup>2</sup>、0.57Vの発電時の同位体酸素濃度マッピングを示す。右下にある色スケールのように、赤いほど同位体酸素濃度が高く、青から黒になるに従い濃度が低いことを示している。図3において、酸素イオン伝導体である燃料極内部のスカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)粒子(図2の水色粒子)と電解質(左端の様な水色域)のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)膜内部はほぼ一様に赤い。これはジルコニア系の酸素イオン拡散係数が高く、800においてScSZ粒子内部

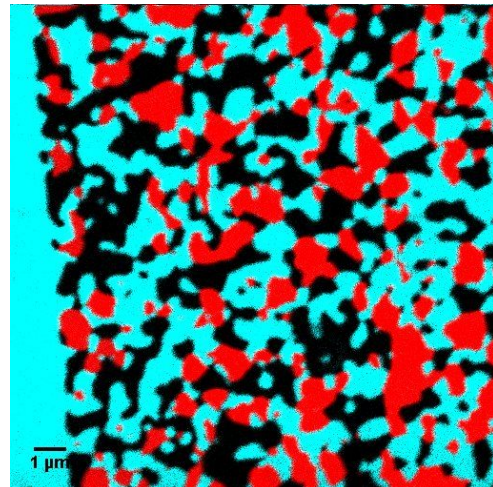


図2 酸素極断面元素マッピング

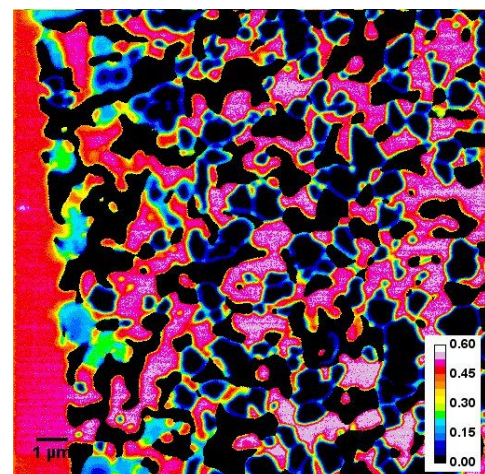


図3 同位体酸素濃度マッピング (800 )



や YSZ 電解質膜内部の濃度分布が瞬時に一様になるためと考えられる。一方、ここで用いたランタンストロンチウムマンガン酸化物(LSM)電子伝導体(図2の赤色粒子)においては、図3に示すように、電解質に近い領域において、粒子内部に同位体酸素濃度分布が生じていることがわかる。これは、過電圧が高くなる電解質近傍の酸素極では、LSM内のマンガンの価数が  $Mn^{3+}$  から  $Mn^{2+}$  へと還元されることにより酸素空孔が生じ、粒子表面において気体中の酸素分子から LSM 内部の酸素イオンへと電気化学反応が生じていることを意味する。いわゆる二相界面が生成されている。したがって、LSM 内部に同位体酸素が拡散している領域が、酸素極内部において反応過電圧が高くなっている領域、さらに言い換えると、電子から酸素イオンへの電荷移動が活発に生じている領域といえる。その領域は、図3左下のスケールバー(1 $\mu$ m)から、この0.14A/cm<sup>2</sup>の電流密度において、わずか3~4 $\mu$ mの狭い範囲であることがわかる。実電極において、この厚みを定量的に明らかにすることができ、理論解析への一助となる。その LSM 内部の濃度分布を図4に示す。

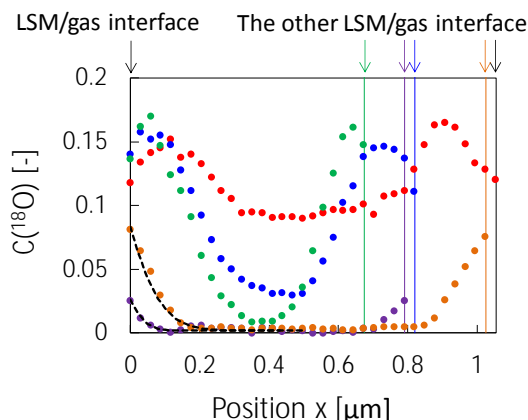


図4 LSM 電子伝導体内部の同位体酸素濃度分布

ここで、各粒子のサイズが異なるので、各粒子の左端(LSM/gas interface)を揃えて、反対側の端(the other LSM/gas interface)までの濃度分布を各粒子について示している。ここで、紫色と茶色の測定値は、電解質から離れた領域の LSM 内部の同位体酸素濃度分布であり、粒子周囲から内部に向かって拡散していることがわかる。点線により示された、フィックの法則に基づいた理論解析によるフィッティングから得られる拡散係数は過去の文献値に近い。一方、電解質に近い LSM 粒子内の濃度分布は、周囲から内側に向かって一旦濃度が上昇し、再び中心に向かって減少している。これは up-hill 分布として観測され、これが生ずる要因の1つとして粒子内部の結晶粒界における高速酸素イオン輸送といわれているが、詳細については十分わかっていないわけではない。

図5と図6には、発電温度を700 として、急冷させた場合の元素分布マッピングと同位体酸素濃度分布マッピングを示す。電流密度が0.09A/cm<sup>2</sup>と図3に比べて小さいので、電解質近傍においても過電圧は高くないため、LSM 粒子内部への同位体酸素の拡散は極めて少ない。一方、温度の低下とともにYSZ 電解質や酸素極の ScSZ 粒子内部の酸素イオン拡散係数が小さくなるので、電解質の酸素イオン拡散を定量的に算出できる。図6の Line 5 線上の濃度分布を図7に示す。図7より、酸素極から電解質へ酸素イオンが拡散している様子がよく理解できる。

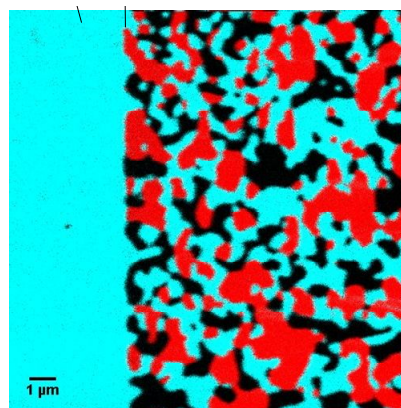


図5 酸素極断面元素マッピング

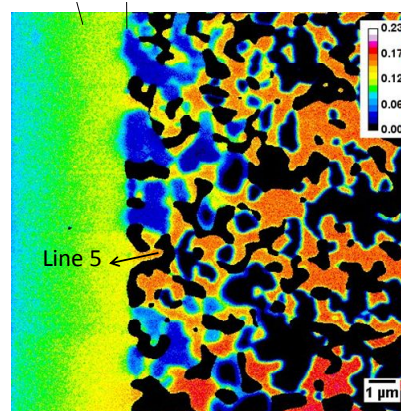


図6 同位体酸素濃度マッピング(700 )

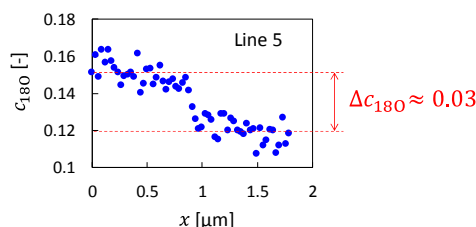


図7 酸素極酸素イオン伝導体粒子から電解質への同位体酸素濃度分布

図8には、開回路(OCV: Line 1)および閉回路(0.09A/cm<sup>2</sup>: Line 2 (Ag 電極外)、Line 3 (Ag 電極直下))における電解質内部の同位体酸素濃度分布を示す。図8において実線は、測定値に合うように拡散係数を与えてフィ

ックの法則を用いてフィッティングした濃度分布である。この拡散係数は OCV 条件においても発電条件においてもほぼ同じ値を示す。一方、酸素分子から酸素イオンに変換される際の表面交換係数は、OCV 条件に比べて、発電条件では、およそ 10 倍となることがわかった。

図 9 には、電解質への同位体酸素流入モデル(a)と同位体酸素濃度分布(b)を示す。本研究

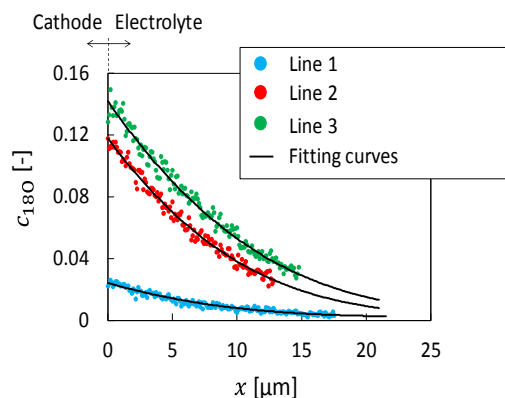


図 8 電解質内部の同位体酸素濃度分布

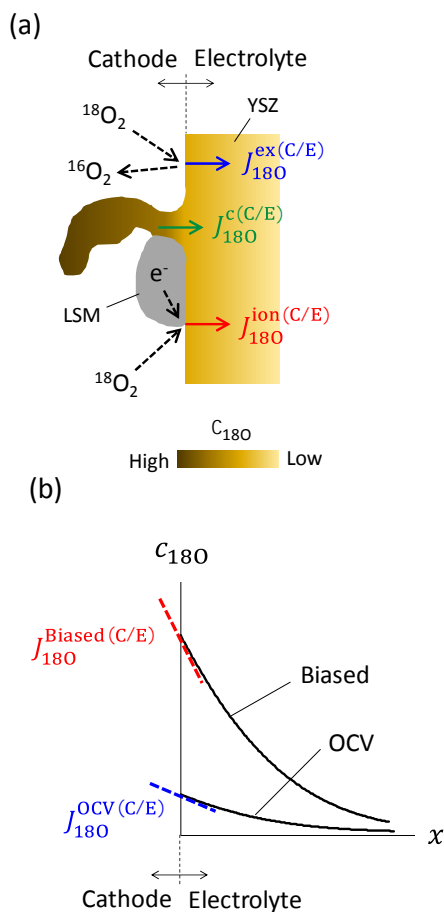


図 9 電解質への同位体酸素流入モデル(a)と同位体酸素濃度分布(b)

における電解質内部を拡散する同位体酸素は、図 9(a) に示すように、電解質自由表面から自然交換として流入する経路 (青色矢印)、酸素極伝導体から流入する経路 (緑色矢印)、電気化学反応を介して LSM と電解質と気相の三相界面から流入する経路 (赤色矢印) が考えられる。また、図 9(b)あるいは図 8 に示すように、OCV 条件と発電条件における同位体酸素濃度勾配が得られる。さらに、電流密度  $0.09\text{A}/\text{cm}^2$  から、発電条件における全酸素イオン流束を算出することができる。これらを総合すると、発電時において、電気化学的に電解質と酸素極界面から流入する酸素イオン流束 (図 9(a)の赤色矢印) はおよそ 22~31%、多孔質酸素極から流入する酸素イオン流束 (図 9(a)の緑色矢印) は 78~69%であることがわかる。従来、数値シミュレーションにおいてのみ示されていた、酸素イオン流束の流入経路の比率が初めて実験的に明らかとなった。

図 3 および図 6 において、酸素極の酸素イオン伝導体である ScSZ 粒子内部が同位体酸素による一様に満たされていることがわかる。これと比較のために図 10 には、700 の OCV 条件における同位体酸素濃度マッピングを示す。色スケールのレンジが異なることに注意が必要であり、OCV 条件においては、同位体酸素濃度が低い、つまり ScSZ 粒子表面における自然交換はそれほど激しくないことがわかる。

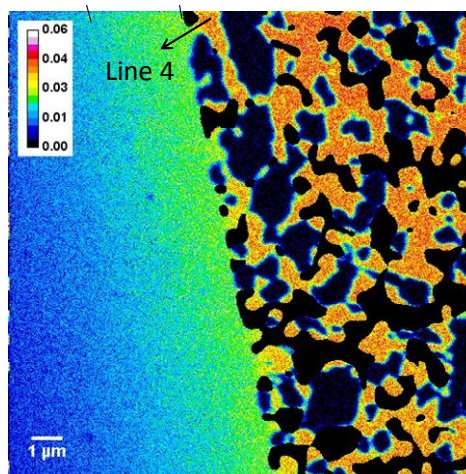


図 10 同位体酸素濃度マッピング (700 °C , OCV 条件)

一方、図 6 に示したように、発電条件においては、過電圧が高くなる、電解質近傍領域のみではなく、その界面から離れた領域においても同位体酸素が一様に拡散していることがわかる。図 6 と図 10 の色スケールのレンジからすると、表面の自然交換のみではなく、電気化学的な反応により、気相中の同位体酸素と ScSZ 伝導体内部の通常酸素とが交換されているものと考えられる。すなわち、三相界面において、気相中の同位体酸素が

LSM から電子を受け取り、ScSZ 内部の同位体酸素イオンとなり、同時に ScSZ 内部の通常酸素イオンが電子を LSM に戻し、通常酸素分子として気相中に拡散する。これらが平衡状態にあれば、電池の出力に関わる電荷移動はないものの、電解質から離れた位置においても、同位体酸素が ScSZ 内部に多く拡散することが説明できる。

このように、本研究において開発した同位体クエンチ法により、過電圧が大きくなる領域、すなわち電子から酸素イオンに電荷移動する領域が実験的に明確となり、その範囲は数ミクロンオーダーであることが明らかとなった。一方、その過電圧に関わることがない、電荷室から離れた領域においても電気化学反応が活発に進んでおり、平衡状態にあると考えられる。電流密度が高くなるにつれ、過電圧が大きくなる領域が広がるが、何がこの範囲を決定づけ、さらに局所的な過電圧の値を決めているのか、といった新たな課題が生じてきた。

#### 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 2 件)

1. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Microstructure-scaled active sites imaging of a solid oxide fuel cell composite cathode, *Journal of Power Sources*, Vol.367, pp.57-62, 2017. (査読有)  
(<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.042>)
2. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Prediction of overpotential and effective thickness of Ni/YSZ anode for solid oxide fuel cell by improved species territory adsorption model, *Journal of power sources*, Vol. 353, pp.115-122, 2017. (査読有)  
(<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.154>)

[学会発表](計 14 件)

1. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Imaging Technique of Ionic Diffusion in LSM-based Composite Cathode of Solid Oxide Fuel Cell, 21st International Conference Solid State Ionics, Proc., 21st Int. Conf. Solid State Ionics, pp. 164, 2017.
2. Chanthanumataporn Merika, Katsunori Hanamura. Preparing of High Performance Solid Oxide Cells by Electrochemical Switching Method under Pure Carbon Dioxide, The Sixth

Int. Education Forum on Environment and Energy Science, 2017.

3. Katsunori Hanamura. A sustainable conversion systems through nano/micro scaled phenomena, Invited Lecture in Johns Hopkins Univ., 2017.
4. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Quenching of Chemical Species Transport in SOFC by He Impinging Jet for Visualization of Oxide Ion Path in Composite Electrodes, Proc. 9th Thermal and Fluid Engineering Conf., TFEC9-1072, 2017.
5. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Nano-micro scaled active site imaging of porous composite cathode in solid oxide fuel cell by quenching and oxygen isotope labeling, 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, pp. 7, 2017.
6. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Particle-scaled Visuallization of Active Sites in LSM/ScSZ Composite Cathode of SOFC through Oxygen Isotope Labeling, 15th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV), ECS Transactions, The Electrochemical Society, Vol.78, No.1, pp.855-859, 2017.
7. Katsunori Hanamura. Thermal engineering approach for high efficiency energy conversion systems using nanoscaled technologies, Invited Lecture in St. Andrews Univ., 2017.
8. 長澤 剛, 花村 克悟. SOFC 多孔質電極における電気化学反応: 吸着種領域モデル及び反応サイトイメージングに基づく研究, 第 26 回 SOFC 研究発表会, No. 209, 2017.
9. 長澤 剛, 花村 克悟. 同位体ラベリングによる SOFC 空気極の酸素イオンパス粒子スケール可視化, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, 2017.
10. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Electrochemically Effective Area of Solid Oxide Fuel Cell Cathode, The 5th Int. Education Forum on Environmental and Energy Science, 2016.
11. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Thermodynamic and kinetic study of hydrogen oxidation at Ni/YSZ anode in SOFCs based on species territory adsorption model, Asian SOFC Symposium pp.16, 2016.
12. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Insights into Hydrogen Oxidation Process at Ni/YSZ anode in Solid Oxide Fuel Cells based on Species



- Territory Adsorption Model, 4th UK-Japan Engineering Education League Joint Workshop, pp. 35, 2016.
13. Tsuyoshi Nagasawa, Katsunori Hanamura. Reduction of fitting parameters of species territory adsorption model for SOFC anode reaction based on thermodynamic consideration, 10th Korea-China-Japan Student Symposium, pp. 21-22, 2016.
  14. 長澤 剛, 花村 克悟. ヘリウム衝突噴流によるSOFC燃料極内の化学種輸送クエンチング, 熱工学コンファレンス, 一般社団法人 日本機械学会, pp.10, 2016.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mep.titech.ac.jp/~TANSO/hanamura/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

花村 克悟 (HANAMURA KATSUNORI)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：20172950