

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14907

研究課題名(和文) SOFCの超高燃料利用率運転を可能にする非対称セラミックス多孔質燃料極の実現

研究課題名(英文) Fabrication of asymmetric ceramic porous anode of solid oxide fuel cells for ultra-high fuel utilization operation

研究代表者

岸本 将史 (Kishimoto, Masashi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10757636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形セル(SOC)の多孔質水素極支持体に、相転換法を用いて非対称空隙を導入することでガス輸送特性を向上させ、ガス拡散抵抗の大幅な低減と、発電・電解性能の間の非対称挙動を低減することに成功した。また、導入した非対称空隙の構造を電子顕微鏡で詳細観察することで、従来の多孔質電極に対する優位性を定量的に示した。また、高燃料利用率条件下における水素極電気化学活性の実験的評価とモデル化、および水素極へのGDC触媒ナノ粒子導入によるさらなる非対称挙動の低減を行うことで、SOCのリバースブル運転の実現のために有効となる知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SOCは水素を用いて高効率な発電ができるだけでなく、電力から水素を製造することもできるため、水素社会を実現するうえで重要な要素のひとつである。本研究で検討した相転換法をSOC作製に適用することで、SOCにおけるガス輸送抵抗の大幅な低減や、発電・電解運転間の非対称性挙動を抑制することに成功し、SOCの高効率運転やリバースブル運転を実現するための重要な知見を得た。また、相転換法によって形成される非対称な空隙構造を定量的に解析し、従来の多孔質構造に対する優位性を定量的に示したことに学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Phase-inversion tape-casting has been applied to the fabrication of solid oxide cell (SOC) to introduce asymmetric pore structures in the hydrogen electrode. The introduced pore structures are found to improve gas transport property of the hydrogen electrode, resulting in significant reduction of the gas diffusion resistance and of the asymmetric behavior of the SOCs between fuel-cell and electrolysis operation modes. Detailed microstructural analysis of the asymmetric pore structures is performed using scanning electron microscopy to quantitatively compare the structures with those of the conventional porous hydrogen electrode. In addition, electrochemical activity of the hydrogen electrode under various hydrogen concentration is experimentally investigated and modeled. GDC nano-particles are introduced in the hydrogen electrode to further reduce the asymmetric behavior of the cell. From these investigations, useful insights have been obtained to realize reversible operation of SOCs.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 相転換法 異方性空隙 ガス拡散

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、水素と酸素の電気化学反応から発電を行うデバイスであり、高効率かつクリーンな発電システムとして注目されている。SOFC のさらなる発電効率の向上を目指すうえで、燃料利用率の向上が求められている。高い燃料利用率で SOFC を運転すると、燃料側の電極 (燃料極) の下流部において水素濃度が低下し、ガス輸送に起因する抵抗が顕著になる。そのため、燃料極においてより円滑に電気化学反応が発生するためには、燃料極のガス輸送特性を改善する必要がある。

### 2. 研究の目的

(1) 燃料極支持型 SOFC の燃料極支持体の厚み方向に、異方性空隙構造 (マイクロチャネル) を導入し、燃料極表面から電気化学反応場である燃料極 - 電解質界面へのガス輸送特性を大幅に改善する。これにより高燃料利用率条件 (= 低水素濃度条件) における SOFC 性能の向上を目指す。

(2) 異方性空隙構造の詳細な微構造を観察し、輸送現象に関係する構造パラメータを定量化することで、従来の均質多孔質空隙構造を有する燃料極に対する優位性を定量的に示す。

### 3. 研究の方法

(1) 脱塩膜の製造に用いられる相転換法を SOFC の作製に応用することで、燃料極支持体中に異方性空隙構造を導入する。その上に電気化学反応場となる燃料極機能層を作製することで、非対称空隙構造を持つ燃料極を作製する。この燃料極を基にした SOFC セルを作製し、その電気化学特性を特に低水素濃度条件において実験的に明らかにする。

(2) 集束イオンビームを備えた走査型電子顕微鏡 (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope: FIB-SEM) などを用いて、異方性空隙構造をマルチスケールで観察する。得られた画像情報から、特に輸送現象に関係するパラメータを定量化する。従来の均質多孔質構造から得られる値と比較することで、異方性空隙構造が有する優れたガス輸送特性を定量的に示す。

### 4. 研究成果

まず相転換法を用いた燃料極支持型 SOFC セルの作製手法の確立を行った。作製プロセスの模式図を図 1 に示す。燃料極材料である NiO と YSZ の混合粉末を、高分子を溶剤によって溶かした高分子溶液と混合する。これをテープキャスト法を用いて厚み 1mm 程度の膜を得る。膜を浸水させると溶媒が水に溶出し、膜の上部において高分子が析出する。高分子が析出すると体積収縮が生じるので、膜の上部においてクラックが形成される。クラックを通じて水の侵入と溶媒の溶出が生じる。高分子の析出と体積収縮が徐々に進むことで、クラックの下部にマイクロチャネルが形成される。高分子溶液からすべての溶剤が水に溶出すると、結果的にマイクロチャネルを有する高分子の中に、燃料極材料が閉じ込められた膜が得られる。これを焼成して高分子を除去することで、燃料極が作製できる。本研究では、図 1 のプロセスによって作製された燃料極支持体に、スピコート法を用いて燃料極機能層、YSZ 電解質層、GDC バリア層を形成し、その後スクリーンプリント法を用いて LSCF もしくは LSCF-GDC 空気極を形成した。焼成条件等を調整し、反りやひび割れのないセルを作製することに成功した。

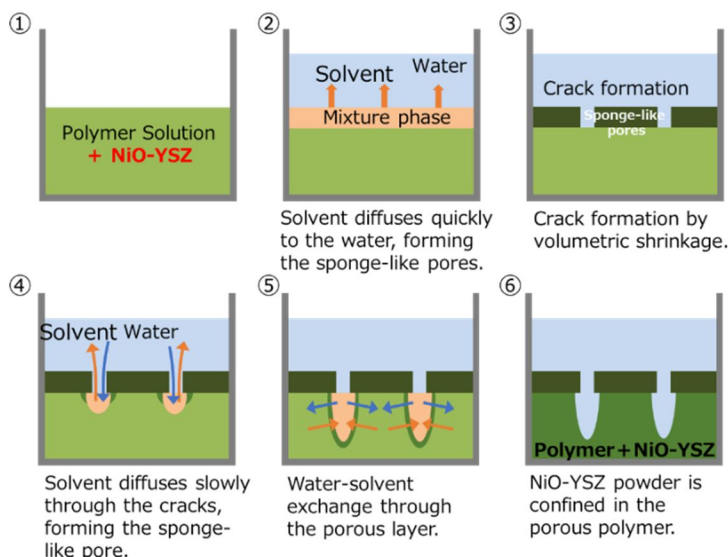


図 1 相転換法による異方性空隙を持つ燃料極支持体作製の模式図。

次に作製したセルの構造を電子顕微鏡を用いて観察した。図2にセルの厚み方向に沿った断面の観察結果の例を示す。一般的な均質多孔質電極の構造も比較として示す。図より、相転換法を用いて作製したセルの燃料極支持体中には、燃料極表面から燃料極—電解質界面に向かって直径 10~30 $\mu\text{m}$  程度のマイクロチャンネル（黒い部分）が形成されていることがわかる。これにより、燃料極中のガス輸送が促進されることが期待できる。次に、図3にセルの厚み方向に垂直な断面を観察した結果を示す。断面画像は、回転式研磨機による研磨と電子顕微鏡による観察を交互に繰り返すことで複数枚取得した。画像より、マイクロチャンネルは相転換プロセスにおける浸水面（上部）において発生し、成長に伴ってその直径が増大していくことがわかる。また、その数は浸水面から離れるほど少なくなることがわかる。マイクロチャンネルの分岐や合流は観察されなかったことから、一部のマイクロチャンネルが直径を増大させながら下部に向かって成長し、残りは途中で成長を停止することがわかった。さらに図4に、各断面におけるマイクロチャンネルの平均径、数密度、および空隙率を定量化した結果を示す。上述のことが定量的に示されたとともに、断面における空隙率（マイクロチャンネルによる空隙と、多孔質部分の空隙の和）が、浸水面からの距離によらずほぼ一定であることも明らかになった。

これまで相転換法によりマイクロチャンネルが形成されることは知られていたが、本成果のような詳細かつ定量的な構造解析の前例はなかったため、本成果の公表は相転換法のさらなる現象理解や適用例の拡大につながると期待される。

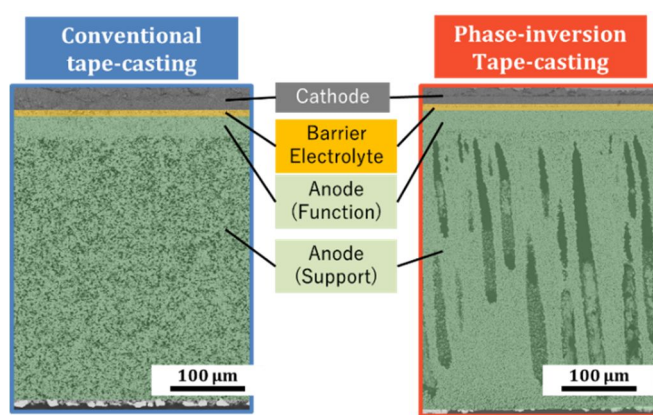


図2 燃料極支持体の断面構造の比較。左：従来電極，右：相転換法により作製した電極

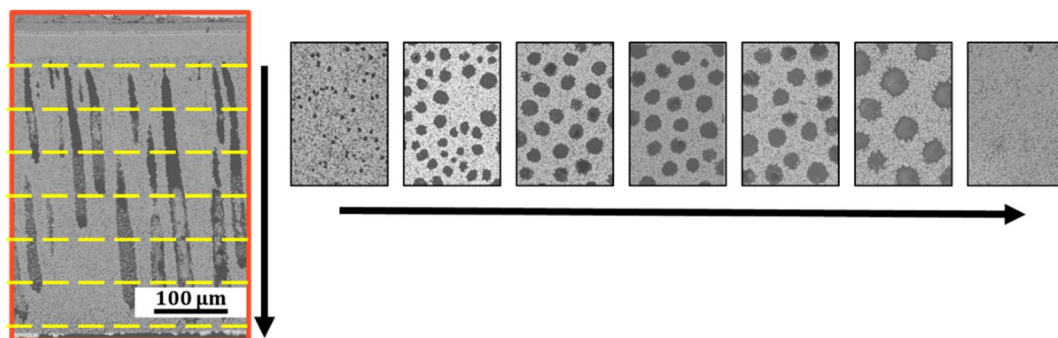


図3 相転換法により作製した燃料極の厚み方向に垂直な断面の観察

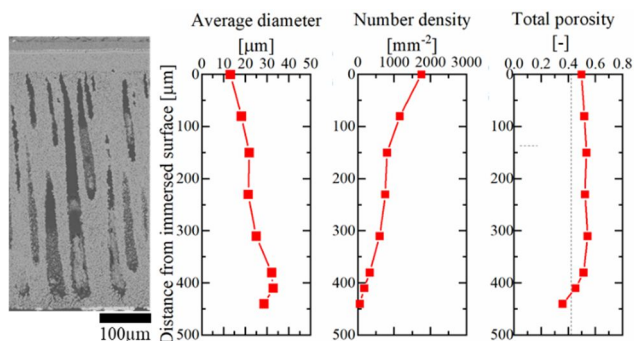


図4 異方性空隙構造の構造パラメータ。右から平均空隙径，空隙の数密度，総空隙率。次に、作製したセルの電気化学性能を評価した。図5に700 $^{\circ}\text{C}$ における電流 - 電圧特性を示す。

比較のために従来の均質多孔質構造を有するセルの性能も示す。また、発電モードだけでなく電解モードの振る舞いも示す。同じ端子電圧で比較すると、相転換法で作製したセル(相転換セル)は、従来セルよりも10%程度大きな電流が得られることがわかった。また、水素濃度が低い条件において両者の差は大きくなった。また、電解モードでは発電モードよりも過電圧(電圧損失)が大きくなることもわかった。

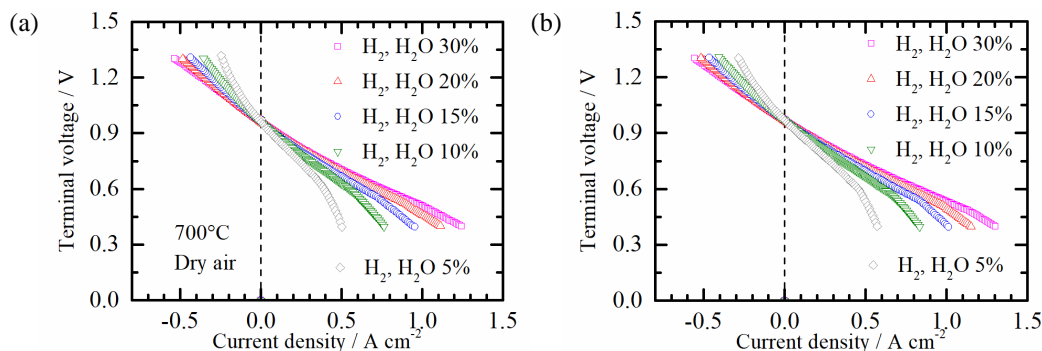


図5 700°Cにおける電流—電圧特性。(a)従来セル,(b)相転換セル。

図6, 7にセルの電気化学インピーダンスから等価回路フィッティングによって得られた活性化抵抗およびガス輸送抵抗のガス濃度依存性を示す。まず活性化抵抗については、ガス濃度が低くなるほど大きくなることがわかる。これは電極中の反応サイト近傍における電気化学反応素過程のガス濃度依存性に起因すると考えられる。また、電解モードの抵抗が発電モードの抵抗よりも大きく、性能に非対称性が見られた。この非対称性は、ガス濃度が低く、かつ電流値が大きいほど顕著になることがわかる。活性化抵抗の絶対値を見ると、相転換セルの方が条件によっては10%以上大きくなっている。セル作製時において、燃料極機能層の作製プロセスは同一であったため、この差の原因は現状では不明である。相転換セルでは燃料極支持層中にマイクロチャネルが存在するため、それにより電子やガスの輸送がセル面内において不均一になり、その結果機能層における反応も不均一になったことが要因のひとつとして予想される。これについては本課題終了後も数値シミュレーション等の検討を続けることで明らかにする予定である。

次にガス輸送抵抗については、相転換セルにおいて大幅に低減できることが示された。ガス濃度が低い条件や、電流量が大きい条件においてもガス輸送抵抗は低い値を維持し、また発電モードと電解モードの間の非対称性も発現しなかった。このことは、SOFCを高燃料利用率で運転したり、電解により水素を製造するリバーシブル運転をしたりするうえで望ましい特徴であり、本研究で導入したマイクロチャネルによる非対称構造を持つ燃料極の有効性が示された。

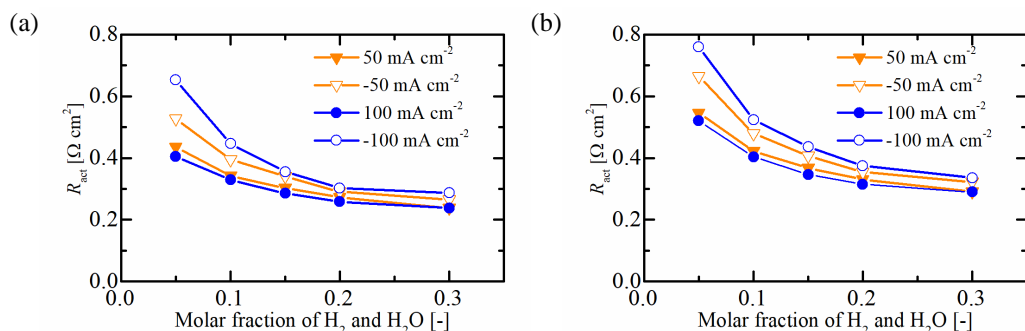


図6 700°Cにおける活性化抵抗。(a)従来セル,(b)相転換セル。

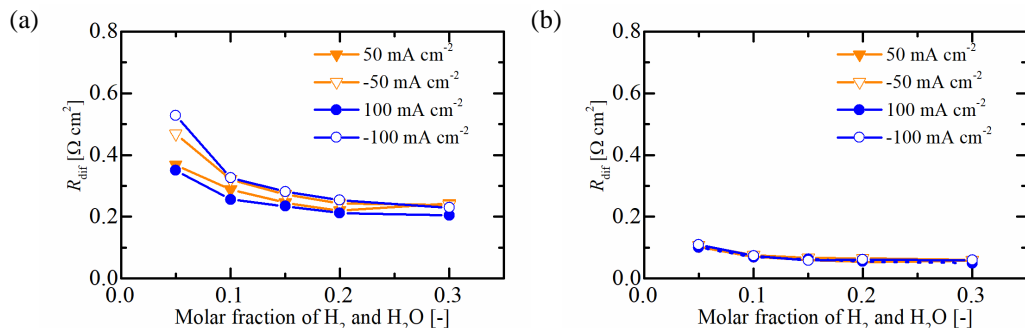


図7 700°Cにおけるガス輸送抵抗。(a)従来セル,(b)相転換セル。

本研究により、相転換法を用いてSOFC燃料極にマイクロチャネルを導入することで、SOFC

中の輸送現象に起因する非対称挙動が抑制できることがわかった。しかし、SOFC のリバーシブル運転を実現するうえでは、図 6 で見られたような反応に起因する非対称挙動の抑制も必要であるため、追加的な検討として燃料極へのナノ粒子含浸を検討した。ナノ粒子として酸化物イオン伝導性を持つ GDC ( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_3$ ) およびプロトン伝導性を持つ SZY ( $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-a}$ ) を導入した。図 8 に、電解質支持型セルのインピーダンス試験から得られた発電モードと電解モードの反応抵抗の比を示す。通常のセルでは電解モードにおける抵抗が大きく、顕著な非対称性が見られるが、含浸によりそれが抑制できることが明らかになった。また、GDC の方がより効果が高く、ほぼ非対称性が消失したことがわかる。

以上から、SOFC の非対称挙動の抑制を目指すうえで、本研究で検討した相転換法とナノ粒子含浸は、相互補完的な効果を発揮することが明らかになった。

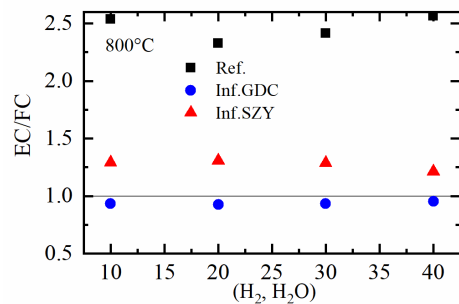


図 8 800 における発電モード(FC)と電解モード(EC)の反応抵抗の比。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kishimoto Masashi, Masuyama Asuto, Iwai Hiroshi, Yoshida Hideo	4. 巻 91
2. 論文標題 Dual-Resolution Microstructural Analysis of Anisotropic Pore Structure in SOFC Anode Fabricated by Phase-Inversion Tape Casting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1861 ~ 1869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09101.1861ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishimoto Masashi, Higuchi Kazuhiro, Seo Haewon, Masuyama Asuto, Iwai Hiroshi, Yoshida Hideo	4. 巻 103
2. 論文標題 Enhanced Gas Diffusion in Reversible Solid Oxide Cell Fabricated by Phase-Inversion Tape Casting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 653 ~ 662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/10301.0653ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 岸本将史, 益山明日登, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生
2. 発表標題 SOFC用燃料極の異方性空隙構造が発電性能に及ぼす影響 -相転換法による作製-
3. 学会等名 第56回伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Kishimoto, Asuto Masuyama, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida
2. 発表標題 Dual-Resolution Microstructural Analysis of Anisotropic Pore Structure in SOFC Anode Fabricated by Phase-Inversion Tape Casting
3. 学会等名 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口和宏, 岸本将史, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田 英生
2. 発表標題 SOFC多孔質燃料極におけるガス透過率の測定
3. 学会等名 第24回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Kishimoto, Kazuhiro Higuchi, Haewon Seo, Asuto Masuyama, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida
2. 発表標題 Enhanced Gas Diffusion in Reversible Solid Oxide Cell Fabricated by Phase-Inversion Tape Casting
3. 学会等名 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三和勇太, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 SOC の Ni YSZ 水素極への触媒粒子含浸が発電・電解性能の非対称性に与える影響
3. 学会等名 日本機械学会関西学生会 2021 年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田滉也, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 機械学習を用いたSOFC燃料極における交換電流密度のモデル化
3. 学会等名 日本機械学会関西学生会 2021 年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学熱システム工学研究室ウェブサイト  
<http://thermal.me.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------