

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12605

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05887・19K21067

研究課題名（和文）固体酸化物形燃料電池/電解セルの劣化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Degradation mechanism of solid oxide fuel cells and solid oxide electrolysis cells

研究代表者

志村 敬彬 (Shimura, Takaaki)

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・特任助教

研究者番号：70814143

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形セルのNi-YSZおよびNi-GDC燃料極の燃料電池モードおよび電解セルモードにおける性能変化と電極微細構造の相関を、三次元電極微細構造の定量評価により検証した。また、LSM-YSZ空気極の酸素同位体ラベリング試験と、三次元電極微細構造解析を組み合わせ、実電極構造における反応メカニズムを検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SOFCおよびSOECの技術は、多様な電源から構成される電力システムにおいて、需給バランスを向上させるために期待されている技術であり、長期間運転における電極性能の耐久性向上はSOFC/SOECシステムの大規模導入のために必須の課題である。本研究により、電極の両運転モードにおける性能変化と電極構造の相関、実電極における反応メカニズムに関して、より高性能な電極設計に必要な知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：The correlation between the electrochemical performance evolution of nicked-yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) composite and nickel-gadolinia doped ceria (Ni-GDC) composite and their microstructural evolutions are investigated during 100 hrs operations of solid oxide fuel cell (SOFC) mode and solid oxide electrolysis cell (SOEC) mode at 800 °C. Each electrode showed different evolutions of electrochemical performance. The three-dimensional microstructural analysis revealed their microstructural evolutions during each mode. Both Ni and ceramic (YSZ and GDC) phases showed different characteristics in microstructural evolution between SOFC and SOEC modes. Furthermore, electrochemical reaction mechanism in actual porous electrode was investigated by coupling oxygen isotope labeling experiment on lanthanum strontium manganese-YSZ composite air electrode and three-dimensional microstructural analysis.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 固体酸化物形電解セル 三次元電極微細構造再構築 酸素同位体ラベリング 二次イオン質量分析法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能なエネルギーシステム確立のため、世界的に再生可能エネルギーの急速な導入が進められている。再生可能エネルギーの出力変動を抑制し、系統電力出力を安定化させるためには、発電された電気エネルギーを貯蔵し、必要に応じて電気へと再変換する技術が必要である。電気分解による燃料合成は、電気エネルギーから化学エネルギーへの変換を行う技術であり、合成された燃料は、燃料電池を用いて化学反応をさせることにより電気へと再変換することが可能である。

固体酸化物形のセルを用いた固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)、および固体酸化物形電解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell: SOEC)は、発電、電気分解の両モードにおいて、これまで提案されてきたエネルギー変換デバイスの中でも最大の変換効率を有しており、また、多様な燃料、反応物が利用可能であることも大きな特徴である。そのため、SOFC/SOEC をリバーシブルに運転させるシステムの大規模な導入により、エネルギーシステムの効率を大きく向上させることが出来ると期待されている。SOFC/SOEC システムの本格的な導入を妨げている課題として、長時間運転におけるセル電極の性能劣化が挙げられる。劣化要因として、高温運転下での焼結の進行による電極微細構造の変化、材料のイオン伝導率の変化、不純物の影響による反応活性の現象などが検証されてきた。しかしながら、劣化はこれらの要因が複合的に影響するため複雑であり、個々の影響の評価はまだ不十分である。さらに、SOEC モードにおける劣化は SOFC モードにおける場合よりも早いことが報告されているが、その知見はまだ少ない。従って、SOFC、SOEC 両モードにおける劣化要因を詳細に検証することが求められている。

### 2. 研究の目的

SOEC モードにおける電極性能変化と電極微細構造の相関に関する知見は、SOFC モードにおける場合に比べ少ない。本研究では、燃料極に着目し、SOFC、SOEC モードにおける電気化学性能変化と電極微細構造の相関を検証することを目的とする。また、実際の多孔質電極内部における電気化学反応メカニズムを実験的に検証することを目的とし、代表的な空気極材料であるランタンストロンチウムマンガンナイト(LSM)-YSZ コンポジット電極を用いた酸素同位体ラベリング実験と、三次元電極微細構造解析を組み合わせることで、電気化学反応と微細構造の関係を検証した。

### 3. 研究の方法

まず、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を電解質としたボタンセルを作成し、それぞれのモードにおける運転を行う。代表的な燃料極材料であるニッケル-YSZ (Ni-YSZ) コンポジット、および Ni-ガドリニウム固溶セリア(GDC) コンポジットを用いて、SOFC および SOEC の両モードにおいて 800°C における 100 時間の運転を行った。ガス成分は、45% 水素、45% 水蒸気、10% の窒素であり、電流密度は 0.2 A/cm<sup>2</sup> とした。運転中に、交流インピーダンス法により電極性能の測定を行った。次に、運転前後のセル破片を用いて SEM サンプルを作成し、収束イオンビーム-走査型顕微鏡(FIB-SEM)を用いて燃料極断面の連続 SEM 像を撮影した。三次元構造を再構築し、三相界面量などの構造パラメータの定量化を行った。YSZ 電解質支持型のボタンセルを用いて、LSM-YSZ 空気極に酸素同位体 18O のラベリングを行った。運転温度 700°C において、18O を用いた酸素を 2 分間供給後、水冷したヘリウムを供給することで急冷した。電極破片をエポキシ樹脂に含浸し、観察面を研磨したのち、FIB-SEM にて連続断面画像の取得を行った。加工後の断面を二次イオン質量分析により解析したのち、再び FIB-SEM にて連続断面画像を取得した。

### 4. 研究成果

800°C において、45% 水素、45% 水蒸気、10% 窒素で構成されるガスを供給し、0.2 A/cm<sup>2</sup> の電流密度にて、100 時間の燃料電池モードおよび電解モードにおける運転を行った。図 1 に各運転モード間のインピーダンス計測結果を示す。Ni-GDC、Ni-YSZ どちらも、電解モードにおける運転の方が、大きな劣化が見られた。抵抗の内訳を見ると、オーム抵抗に関しては、両電極に関して FC モードよりも EC モードにおいて大きな上昇が見られた。また、分極抵抗に関しては、Ni-YSZ の場合は時間と共に収束する様子が見られた一方、Ni-GDC においては運転時間とともに増大を続ける様子が見られた。全体の抵抗としては、Ni-GDC の方が、Ni-YSZ に比べ、大きな劣化を示した。運転終了後の両電極を、エポキシ樹脂で含浸し研磨することで、電子顕微鏡試料を作成し、走査型電子顕微鏡(SEM)および収束イオンビーム FIB-SEM を用いて観察を行った。図 2 に取得した断面画像を示す。Ni-YSZ の EC モードおよび Ni-GDC の両運転モードにおいて、Ni が電解質界面から遠ざかっている様子が観察され、これがオーム抵抗の増加につながったと考えられる。特に、Ni-GDC の EC モードにおける電解質付近のニッケルの減少は顕著であった。また、電解質近傍以外においては、Ni-GDC 電極に関して、GDC が Ni 表面に薄い層となって覆う様子が観察された。これは、EC モードにおいてより顕著であった。さらに、集電層付近では、薄い GDC 相の中に Ni が小さな突起状になり入り組んでいる様子が観察された。一方、Ni-YSZ に関しては、このような構造変化の様子は観察されなかった。Ni-YSZ および Ni-GDC 電極の電気化学反応場である三相界面および GDC/空隙界面の二相界面は、各運転後に明らかな減少は見られず、むしろ

る上昇する場合も見られた。これら反応場の増大は主に電解質から離れた場所で見られ、電気化学性能の向上にはあまり寄与しないと考えられる。

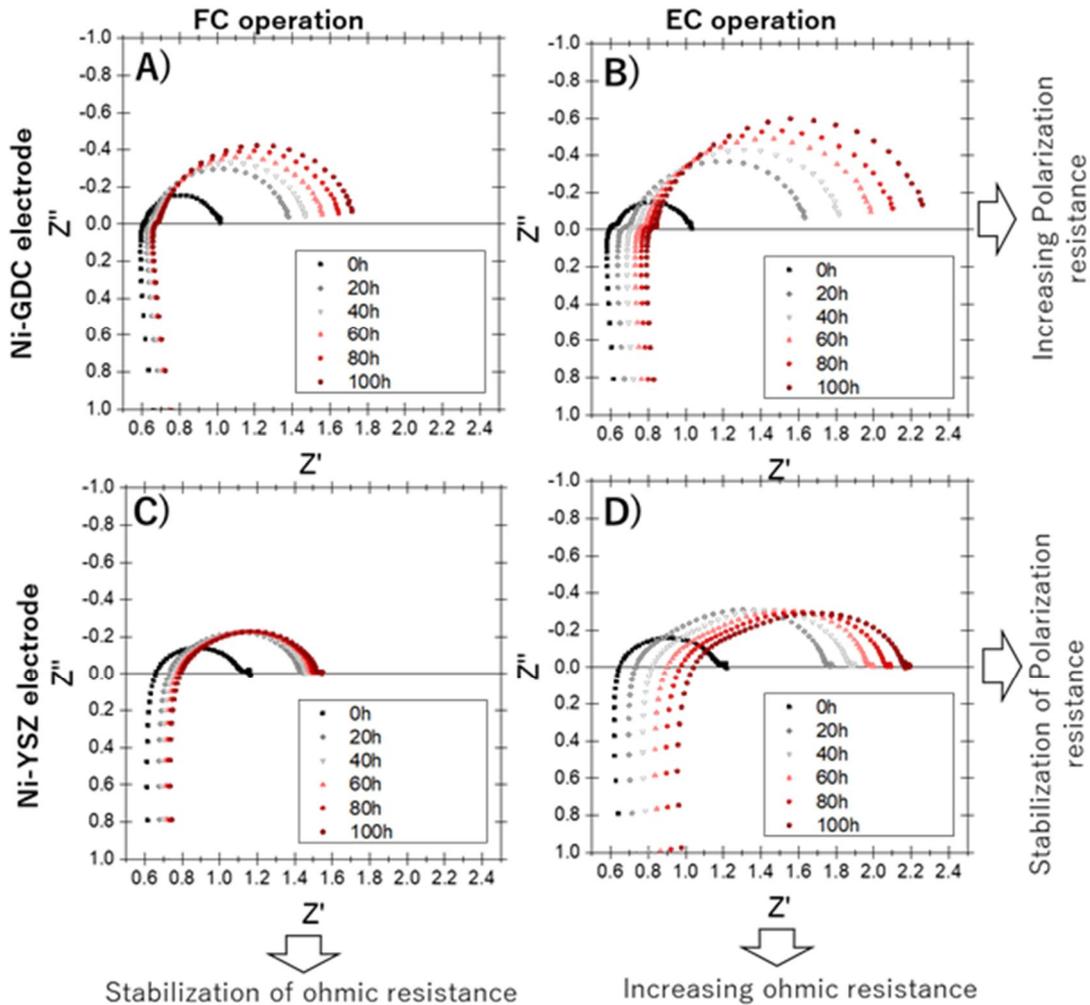


図 1 . SOFC,SOEC モードにおける Ni-YSZ , Ni-GDC 電極のインピーダンス計測結果

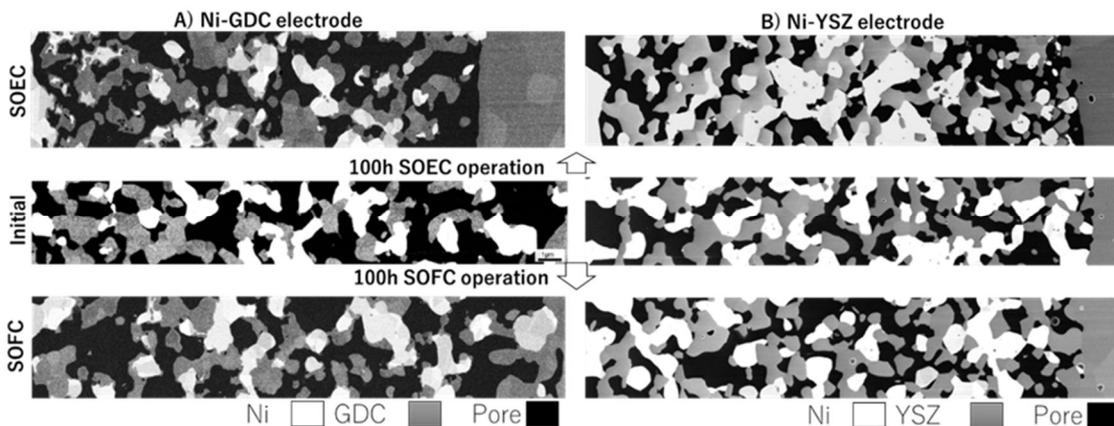


図 2 . Ni-YSZ および Ni-GDC 電極の燃料電池モードおよび電解セルモードにおける電極断面構造の変化 .

図 3 に、LSM-YSZ 電極内部の酸素同位体濃度を SIMS により観察した画像と、SIMS 観察面を含むように取得した FIB-SEM 連続画像から、各相の連結性を判定した結果を示す。SIMS 結果が示すように、YSZ 相内部は総じて高い同位体濃度を示す。これは、YSZ 内部では酸素の拡散が非常に速いためである。LSM 内部には、電気化学反応によりわずかに取り込まれた同位体分布の様子が見られる。これを、FIB-SEM による連結性の解析結果と比較すると、連結していない LSM 内部においては、同位体濃度は極めて低いか、ほぼ見られないことが分かる。このように、同位体ラベリング実験と三次元構造解析を組み合わせることにより、実際の電気化学反応メカニズムを実電極構造の観点から検証することができた。

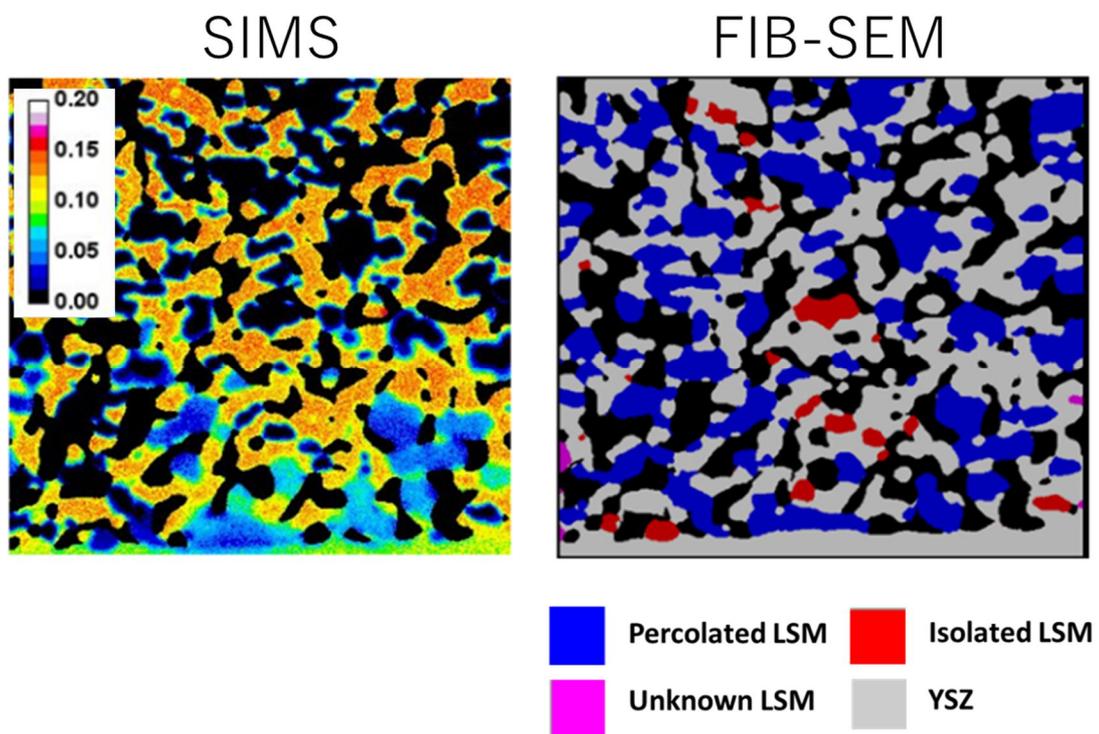


図 3 . SIMS による酸素同位体の分布と , FIB-SEM による各相の連結性の比較

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1 . 発表者名 T. Nagasawa, T. Shimura, N. Shikazono, and K. Hanamura
2 . 発表標題 Characterization of Active Sites in Solid Oxide Fuel Cell Composite Cathode thorough Oxygen Isotope Labeling combined with Three-dimensional Microstructural Analysis by Focused ion beam - Scanning Electron Microscopy
3 . 学会等名 ECS Transactions, Volume 91, Issue 1 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Anna Sciazko, Takaaki Shimura, Yosuke Komatsu, Naoki Shikazono
2 . 発表標題 Ni-GDC AND Ni-YSZ ELECTRODES OPERATED IN THE SOLID OXIDE ELECTROLYSIS AND SOLID OXIDE FUEL CELL MODES
3 . 学会等名 The Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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