

令和 6 年 5 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01258

研究課題名（和文）固体酸化物形セル燃料極実運転環境下のin-operando観察

研究課題名（英文）In operando observation of solid oxide cells under real operating conditions

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） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：実際の多孔体電極構造を模擬したイットリア安定化ジルコニア（YSZ）電解質基板上にニッケルをパターン状にスパッタリングし、発電および電気分解状態におけるレーザー共焦点顕微鏡画像を取得するオペランド実験を実施した。燃料電池運転、電気分解運転、およびリバーシブル運転等の運転条件の影響、および電解質基板の影響等がニッケルのダイナミックな形状変化に及ぼす影響について、レーザー顕微鏡画像、光学顕微鏡画像等を活用して観察、評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、多孔体を模擬した微細凹凸つきパターン電極のoperando実験を行い、固体酸化物形セル多孔体燃料極中のニッケルの移動現象における、分極の向き（発電か電解か）、電流密度の大きさ、電解質材料、幾何学形状等の影響を系統的に実験評価した。実際の多孔体電極では得られない、ダイナミックな直接観察に成功しているのは当グループだけである。

研究成果の概要（英文）：Operando experiments were carried out in which nickel was sputtered in a pattern onto yttria stabilized zirconia (YSZ) electrolyte substrates, and laser confocal microscopy images were acquired during power generation and electrolysis conditions. The effects of operating conditions such as fuel cell operation, electrolysis operation and reversible operation, as well as the effect of the electrolyte substrate, on the dynamic shape change of the nickel were observed and evaluated using laser and optical microscopy images.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形セル (Solid oxide cell) は 700 ~ 800°C 程度の高温で作動するため、その燃料極において、ニッケル (Ni) の移動や凝集が劣化要因の一つとなっている。例えば、700 °C、0.5 kW で長期運転された固体酸化物形燃料電池 (SOFC) スタックにおいて、Ni が活性層から電解質界面側へ移動することを報告している。一方、同じ SOFC 実験において、電極/電解質界面付近で逆に Ni が減少するという事例も報告されている。また、固体酸化物形電解セル (SOEC) 運転においては、電解質界面近くにおいて Ni が減少することが広く報告されている。このような Ni の移動や凝集による電極微構造変化は、セルの劣化に重大な影響を及ぼすが、異なる研究からの結論の辻褃が合わないなど、そのメカニズムはまだ十分に解明されていない。ニッケルの融点は 1455°C であり、SOFC や SOEC の運転温度は融点よりかなり低いにも関わらず、ニッケルが移動することについて、電気化学的な作用が影響を及ぼしている可能性がある。研究開始当初は、様々な運転条件 (過電圧、電流密度、電流の向き)、ニッケルと他の遷移金属の合金化の影響、電解質表面粗さの影響等について、系統的な評価は実施されていなかった。

2. 研究の目的

ニッケルは固体ではあるもの、上述したように 800°C 程度の分極下においては非常に流動性が高く、これは熱工学、電気化学、材料科学に関わる現象が重畳した非常に複雑な系となっている。本研究では、多孔体を模擬した微細凹凸つきパターン電極のオペランド実験を行い、固体酸化物形セル多孔体燃料極中のニッケルの移動現象における、分極の向き (発電が電解か)、電流密度の大きさ、水蒸気分圧、電解質材料、幾何学形状等の影響を系統的に実験評価し、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。具体的には、ミクロンオーダーの規定された微細凹凸をナノインプリント技術により製作し、実際の多孔体電極を模擬した系で Ni 移動を観察する。また、レーザー共焦点顕微鏡の低い解像度と浅い焦点深度という課題を克服するために、機械学習を用いて SEM 並みの解像度と焦点深度でのオペランド観察を実現する。

3. 研究の方法

電解質基板には、二種類の電解質材料を用いた。まず、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 基板には、厚さ 0.5 mm のペレット (日本ファインセラミックス) を鏡面研磨したものを使用した。また、ガドリニアドープドセリア (GDC) 基板は、 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ 粉末 (信越化学工業) を一軸プレス (60 MPa) および油圧プレス (200 MPa) でペレット形状に加工し、空气中 1550 °C で 5 時間焼成し、化学機械研磨 (CMP) 研磨したものをを用いた。純度 99.9% の Ni ターゲット (Fe: 0.004 %, Mn: 0.002 %, Si: 0.002 %, 高純度化学研究所) を、電解質基板の表面に格子状にスパッタした。Ni の厚みは約 1 μm である。本試料を空气中 1450 °C で 3 時間焼成し、図 1 に示すような NiO パターンを得た。空気極には、GDC 中間層と LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}$, Fuel Cell Materials) を用いた。最後に、試料をオペランド観察用にダイヤモンドカッターで 10 mm 角に切断した。集電体には、燃料極、空気極ともに白金メッシュを用いた。

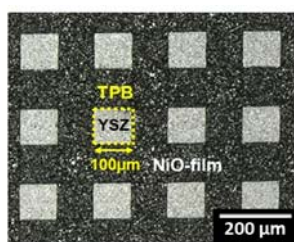


図 1 Ni パターン電極。

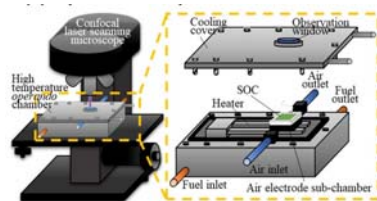


図 2 オペランド観察装置。

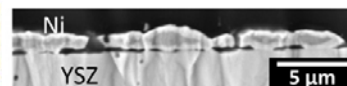


図 3 Ni-YSZ 界面。

図 2 に示す高温オペランド試験装置内で、SOFC および SOEC 運転下におけるパターン電極のオペランド観察実験を実施した。セルはセラミックペースト (CERAMABOND 552, AREMCO Inc.) を用いてステンレス製のチャンバーに固定した。2本の炭化ケイ素 (SiC) 製ロッドヒーターにより加熱し、熱電対でチャンバー内温度を計測した。セル表面温度は、観察窓から赤外線温度計 (MDH-012, 富士電機産業) を用いて測定した。ステンレス製の反射板により熱放射を遮蔽し、セル表面温度を 800 °C に保った。発電および電解実験の前に、窒素希釈 4 vol.% H₂ ガスを用いて 800 °C で 1 時間、NiO を還元した。図 3 に、還元後の燃料極の SEM 断面図を示す。燃料極側に希釈加湿水素 (4% H₂: 4% H₂O: 92% N₂) を供給し、酸素極側には 30% O₂: 70% N₂ 混合ガスを供給して試験を行った。ポテンショスタット (SH287W, ソーラトロン) を用いて、それぞれ 0.5 V と 1.5 V のアノード/カソード (A-C) 電位差にて、SOFC と SOEC の定電位実験を行った。

4. 研究成果

図 4 に、SOFC 運転時の YSZ 基板上的 Ni 挙動を示す 7)。レーザー共焦点顕微鏡で測定された高さコンターマップも併せて示す。各画像の左上には、運転開始からの時刻を表示してある。燃料電池運転すると、Ni が初期の TPB 位置から YSZ 表面を内側に向かって移動し、60 時間後には YSZ 表面はほぼ Ni で覆われた状態となった。Ni は単純に広がるのではなく、連続した Ni 膜が濡れ広がった後に多数の孤立した Ni 粒子に分裂し、また連続層となって濡れ広がるというサイクルが繰り返された。Ni は、電流パスから切り離されると動きを止め、球状に変化した。孤立した Ni 粒子は、集電層に連結された Ni ネットワークに接続されると、再び移動し始める。図 4 右側の高さコンターマップからも、Ni が YSZ 上を濡れ広がる様子がわかる。平面上では、60 時間で約 50 μm という非常に長い距離を高速に移動することが分かる。

図 5 に、SOFC 運転時の電流密度と三相界面長さの時間変化を示す。図 5(a)~(h) の白線は、図 5(i)の青点の時刻における活性な三相界面 (TPB) を示している。Ni 膜が YSZ 表面を広げると(図 5(a)~(b)), 活性 TPB 長さと電流密度がともに減少する。そして、Ni 膜の前縁が孤立した Ni 粒子に分裂すると(図 5(b)~(c)), 活性 TPB と電流密度が急激に増加する。このサイクルが繰り返された。Ni 膜が拡大する時間間隔は 1~2 分程度であり、その後の Ni 分裂は非常に速く、約 10 秒である。電流密度と活性 TPB が連動していることから、動的な Ni 移動が電流変動の原因だと推察される。

一方、SOEC 運転においては、SOFC 運転時とは異なり、図 6 に示すように Ni の移動は観察されない。Ni の粗大化と凝集に起因すると思われる亀裂や空孔が、Ni 膜の表面に徐々に現れる程度である。共焦点レーザー顕微鏡の分解能の範囲内では、高さコンターの变化も見られない。図 7 に、60 時間運転後の SOFC 運転後、および SOEC 運転後における上面図と断面図を示す。SOFC 運転後は、Ni と YSZ 基板は非常によく密着しているのに対し、SOEC 運転後は Ni と YSZ の間に空隙が観察され、濡れにくくなっていることが分かる。図 8 は、収束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) により運転後のサンプルの 3 次元構造を再構築した結果である。レベルセット法を用いて同構造の局所接触角を算出したところ、SOFC 運転後の接触角は約 100 度であるのに対し、SOEC 運転後は 157~158 度であった。燃料電池運転後は濡れ性が向上し、電気分解運転後は逆に濡れ性が減少することが定量的に確認された。

電解質基板を GDC に変更して SOFC 運転した結果を図 9 に示す。図 4 に示した Ni-YSZ 燃料電池運転時の Ni 挙動とは大きく異なる結果となった。Ni-GDC の場合は、約 51 時間運転しても GDC 基板全体が Ni で覆われることはなく、中央部に GDC 表面がそのまま残されている。高さコンターマップおよび図 10 から、その周辺には環状に盛り上がった Ni 層が観察された。

図 11 に、Ni-GDC サンプルの断面 SEM 画像、および高解像度の直交型 FIB-SEM による 3 次元再構築構造を示す。Ni 表面に非常に細かい GDC 微粒子が存在していることが分かる。もちろん、このような GDC 微粒子は初期には存在しない。GDC 微粒子が Ni 表面を覆うことで、Ni 移動に影響を与えたものと推察される。このことは、Ni 移動や凝集による燃料極劣化を制御できる可能性を示唆するものだと考えられる。

図 12 に、フォトリソグラフィーにより YSZ 基板の上に微細な多孔体 YSZ パターンを作製する手法を示す。本手法によれば、多孔体パターンの無い YSZ 基板上に残差物が残らないため、平滑部と凹凸のついた部分とのニッケルの移動現象の差異を明確に観察することができる。図 13 は、多孔体凹凸パターン付きのサンプルにおけるニッケルの移動をオペランド観察した例である。図中の中心部に置いて 縦に伸びる直線部が多孔体パターンの転写されている領域である。多孔体パターンの厚みは約 2 ミクロンである。60 時間後に、平滑な YSZ 基板はほぼニッケルで覆われたのに対し、多孔体 YSZ パターン上にはまだニッケルが到達していない領域が残されており、このことから、多孔体上においてはニッケルの移動速度が抑制されることが分かった。

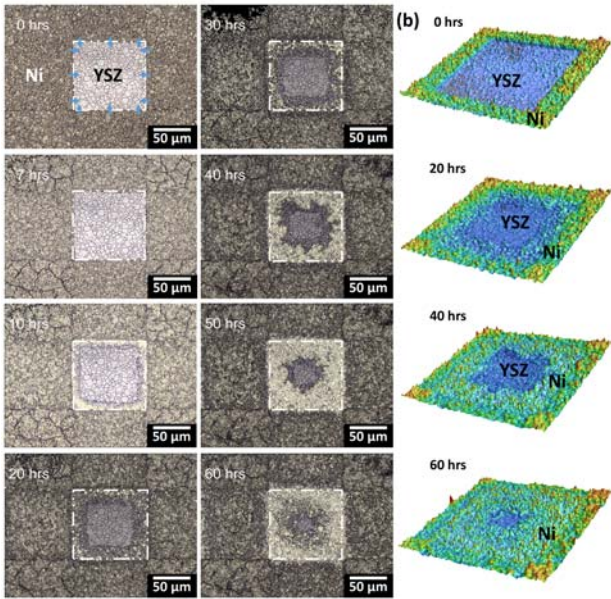


図4 SOFC 運転中の YSZ 基板上的 Ni 移動.

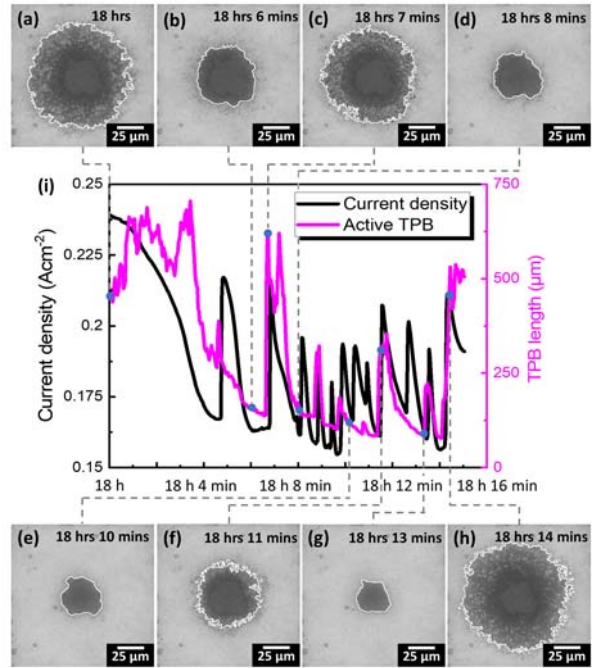


図5 燃料電池運転中の三相界面長さ と電流密度の

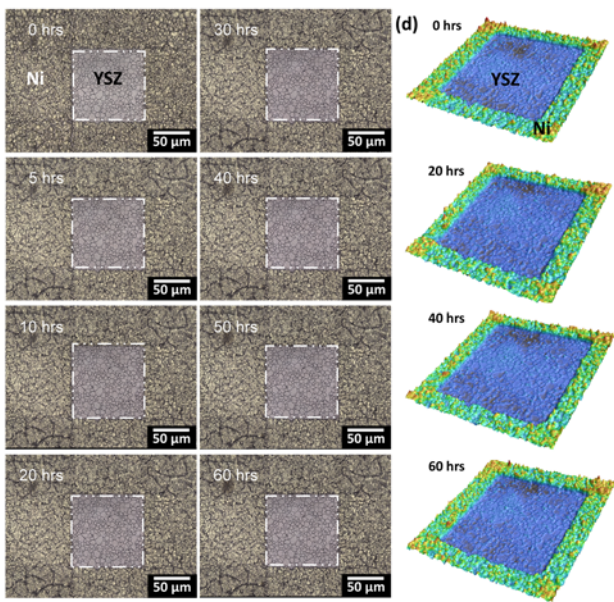


図6 SOEC 運転中の YSZ 基板上的 Ni 移動.

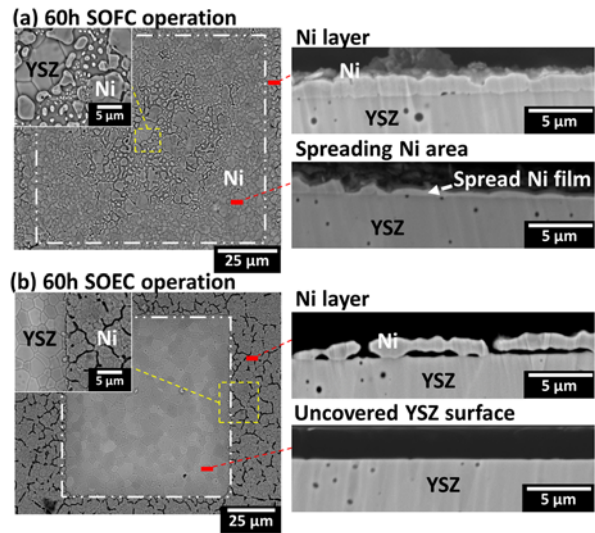


図7 60 時間運転後の上面図および断面図.

(a)SOFC 運転後, (b)SOEC 運転後.

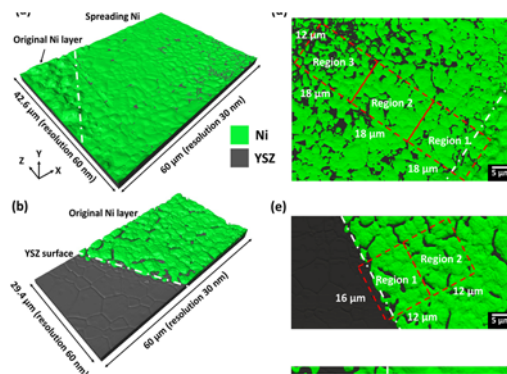


図8 FIB-SEM により再構築された 3 次元構造.

(a) SOFC 運転後, (b)SOEC 運転後.

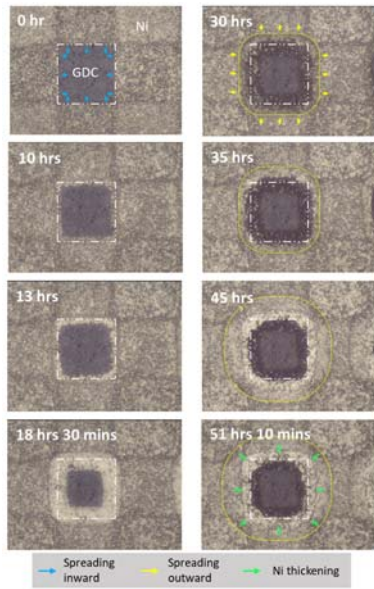


図9 GDC 基板上の燃料電池運転時の Ni 挙動 .

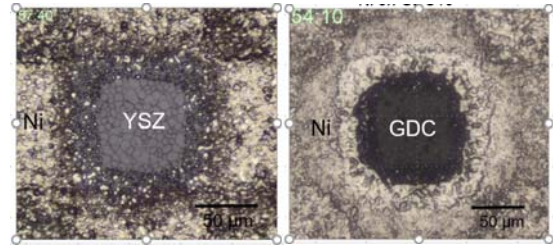
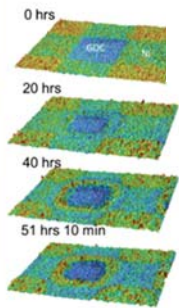


図10 SOFC 運転中の Ni-YSZ (左) および Ni-GDC (右) サンプルの比較 .

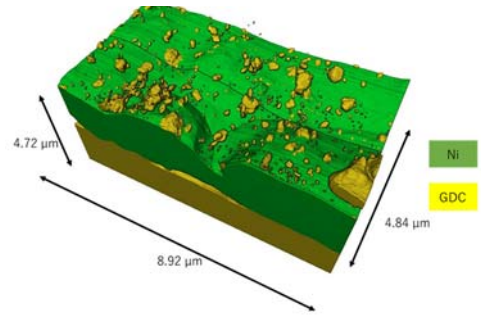


図11 Ni 表面上に観察される GDC 微粒子 .

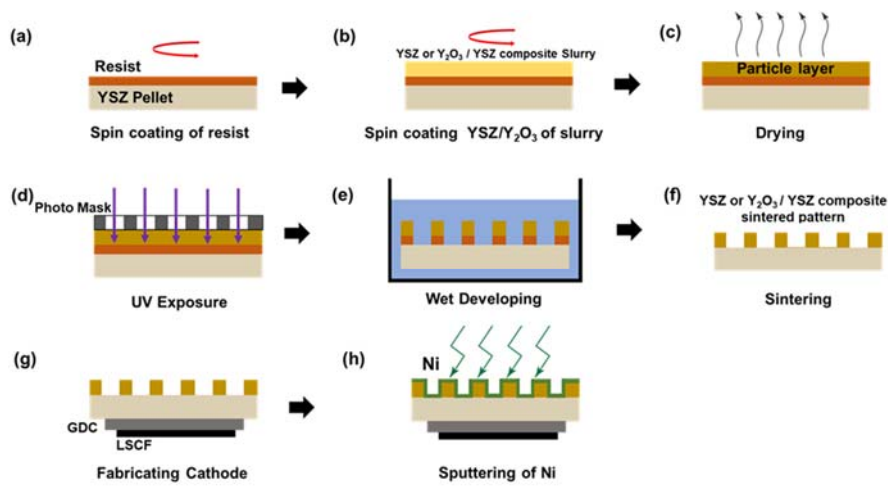


図12 フォトリソグラフィーによる微細凹凸の作製方法 .

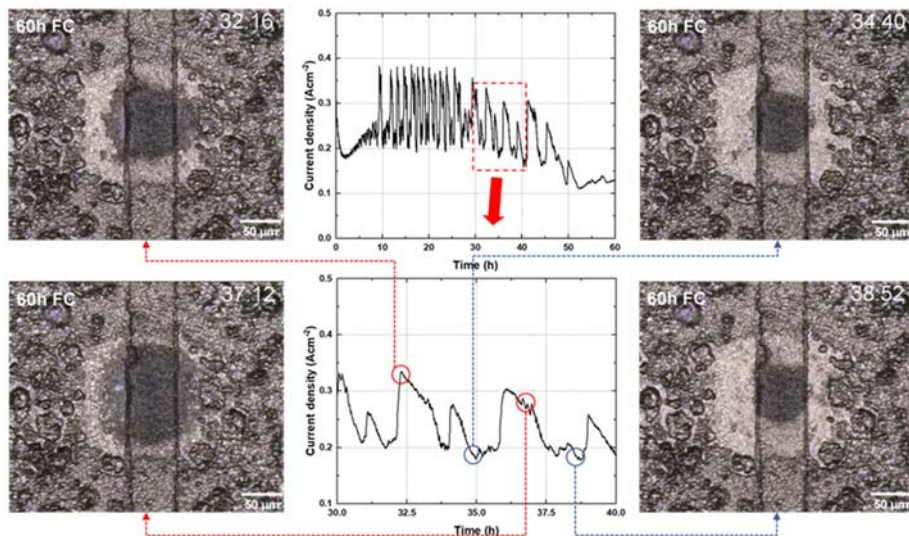


図13 多孔体 YSZ パターン上のニッケル移動現象 .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3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 鹿園直毅	4. 巻 58 (2)
2. 論文標題 固体酸化物形セル燃料極三相界面のオペランド観察	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 79-82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Ouyang, Z., Komatsu, Y., Sciazko, A., Onishi, J., Nishimura, K. and Shikazono, N.	4. 巻 529
2. 論文標題 Operando observations of active three phase boundary of patterned nickel - yttria stabilized zirconia electrode in solid oxide cell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 231228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2022.231228	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 Ouyang, Z., Komatsu, Y., Sciazko, A., Onishi, J., Nishimura, K. and Shikazono, N.	4. 巻 529
2. 論文標題 Operando observations of active three phase boundary of patterned nickel - yttria stabilized zirconia electrode in solid oxide cell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 231228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2022.231228	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 Komatsu, Y., Sciazko, A., Suzuki, Y., Ouyang, Z., Jiao, Z. and Shikazono, N.	4. 巻 516
2. 論文標題 Operando observation of patterned nickel - gadolinium doped ceria solid oxide fuel cell anode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 230670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2021.230670	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5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Ouyang, Z., Sciazko, A., Komatsu, Y., Nishimura, K. Shikazono, N.
2. 発表標題 Microstructural changes of active Ni fuel electrode/electrolyte interface in solid oxide fuel cells
3. 学会等名 47th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 欧陽朱峰, Sciazko A., 小松洋介, 西村勝彦, 鹿園直毅
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池燃料極のNi移動に及ぼす遷移金属元素の影響
3. 学会等名 第31回SOFC研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ouyang, Z., Komatsu, Y., Sciazko, A., Nishimura, K. and Shikazono, N.
2. 発表標題 In-Operando Observations of Ni-YSZ Patterned Fuel Electrodes Under SOFC and SOEC Operations
3. 学会等名 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yamagishi, R., Sciazko, A., Ouyang, Z., Komatsu, Y., Nishimura, K. and Shikazono, N.
2. 発表標題 Super-Resolved in-Operando Observation of SOFC Pattern Electrodes
3. 学会等名 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shikazono, N., Jiao, Z., Ouyang, Z., Yamagishi, R., Suzuki, Y., Sciazko, A., Komatsu, Y., Nishimura, K., Onishi, J.
2. 発表標題 In Operando Observations of SOFC Fuel Electrodes
3. 学会等名 6th Asian SOFC Symposium and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究分担者	谷口 淳 (Taniguchi Jun) (40318225)	東京理科大学・先進工学部電子システム工学科・教授 (32660)	
研究分担者	岡部 貴雄 (Okabe Takao) (80649400)	東京大学・生産技術研究所・特任助教 (12601)	

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
---------	---------