

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03916

研究課題名（和文）陰極支持八ニカム固体酸化物形電解セルにおける三次元水素生成電流分布の解明

研究課題名（英文）Three-Dimensional Hydrogen Production Current Distribution in a Cathode-Supported Honeycomb Solid Oxide Electrolysis Cell

研究代表者

中島 裕典（Nakajima, Hironori）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：70432862

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：従来の平板型セルや円筒型セルに比べ、単位体積あたりの反応面積が大きい八ニカム（モノリス）型電解セルを開発した。燃料製造速度の体積密度を大幅に向上させることができ、コンパクトで高性能な水蒸気電解システムの開発につながる。本研究は、Ni-YSZの多孔質八ニカムカソードを支持体とする固体酸化物形電解セルを用いた水蒸気電解による水素生成を対象とした。流路内の電流-電圧曲線を測定し、実用的な八ニカムセルの最適設計に有用な電流分布と温度分布を解明するため、実測に基づき3次元有限要素モデルを開発・検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素などの温室効果ガスや大気汚染物質の排出低減のため、太陽光や風力などの再生可能エネルギーによる発電で得られる電力を利用した、水の電気分解による水素製造技術が注目されている。多孔質燃料極を支持体とする八ニカム固体酸化物形電解セルは、反応物である水蒸気のマクロな三次元的拡散によって、水の電気分解における電気化学反応場が拡張し、電解装置のコンパクト化や水素製造の高効率化・省エネ効果が期待できる。さらに、従来の平板型電解セルに比べ熱機械的強度の向上が期待でき、耐久性向上も見込めることから、今後の再生可能エネルギー利用の普及につながる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a honeycomb (monolithic) electrolytic cell with a larger reactive area for unit volume than the conventional planar and tubular cells. The volumetric density of the fuel production rate can be significantly improved, leading to the development of compact and high-performance steam electrolysis systems. This study addresses hydrogen production by steam electrolysis using an SOEC with a porous honeycomb cathode support of Ni-YSZ. Current-voltage curves were measured, and we thereby developed and validated a three-dimensional finite element model to clarify the current and temperature distributions that are useful for the optimal design of practical monolithic cells.

研究分野：電気化学，熱工学，燃料電池システム，水電解システム

キーワード：水素生成 水蒸気電解 固体酸化物形電解セル 八ニカム形多孔質陰極支持体 三次元電流分布 三次元濃度分布 三次元温度分布

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素などの温室効果ガスや大気汚染物質の排出低減のため、太陽光や風力などの再生可能エネルギーによる発電で得られる電力を利用した、水の電気分解による水素製造技術が注目されている。このようにして得られた水素は、エネルギー貯蔵・輸送媒体として直接利用するほか、産業・運輸・家庭部門および大気中から回収する二酸化炭素と反応させて、炭化水素燃料の形で既存インフラに供給するカーボンリサイクル社会への実装も期待されている。特に、固体酸化物形電解セル (SOEC) は 500 ~ 1000°C という作動温度から、水蒸気の電気分解 (電解) による水素生成 ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$) に要する電解電圧の低減が可能であり、高効率な水素製造法として期待されている。

SOEC は、これまで平板型を中心に開発されてきているが、電気化学エネルギー変換デバイスであることから、電極表面という二次元的な電気化学反応場におけるエネルギー変換に限定されていた。これを三次元的に拡張する方策として、マイクロなスケールでの多孔質電極構造の形成による反応場の拡張がこれまで試みられてきた。一方で、単セルやスタック構造といったマクロなスケールでの三次元的反応場の拡張による空間の有効利用ができれば、従来の金属インターコネクタで単セルを多数連結する方法に比べ、コンパクトかつ省エネ性能が高く、また起動停止時の温度変化や電解中の温度分布に対しても熱機械的強度の高い SOEC システムの開発が見込める。

このような背景から、多孔質の Ni/YSZ 陰極 (水蒸気供給、水素生成) を構造支持体とすることで一体成形でき、流路から供給される水蒸気をこの陰極を通して三次元的にセル全体に輸送できる陰極支持型ハニカム SOEC の研究開発を企図した。セル内の均一な水素生成電流分布を確保するための新規なハニカム流路構造の設計指針が明らかになれば、空間有効利用、熱応力の緩和が可能な陰極支持型ハニカム SOEC を一体成形して搭載し、電解に伴う吸熱分を電流印加によるジュール熱等の発熱分によって内部で自立供給しながら電解する実用 SOEC システムの開発につながる。以上から SOEC システムのコンパクト化、省エネ性能向上、耐久性向上によって SOEC による水素製造技術の本格普及に貢献できるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究代表者の基盤的研究実績として、燃料極支持型マイクロ円筒固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電気化学インピーダンス分光法による過電圧解析や水素燃料および炭化水素燃料供給下での熱収支解析および電流分布、温度分布測定を行ってきた。過電圧による不可逆的な発熱量と燃料極、空気極における可逆的エントロピー収支による電気化学ペルチェ効果による可逆的な熱の流入、流出から、セル表面温度と電流密度の関係式を導出することで、従来数値計算による研究が中心であったセル内電流分布を、表面温度の直接多点計測に基づいて解明する手法を開発し (H. Nakajima, T. Kitahara, ECS Transactions, 2011), さらに本研究代表者が適用してきた分割空気極による直接電流分布計測結果と良い一致を得ている (Ö. Aydin, H. Nakajima, et. al, J. Power Sources, J. Electrochem. Soc., 2015)。本研究では、これらの研究成果を展開し、陰極支持型ハニカム SOEC の水素発生速度向上や温度分布の均一化による耐久性の向上につながる新規ハニカム SOEC の流路構造設計指針を確立するための基礎的知見として必要となる、セル内での三次元的な水蒸気濃度分布とそれに伴う水素発生電流分布を解明することを目的とした。

本研究では、図 1 のように流路設計諸元を変えたハニカム SOEC の試験セルを製作し、種々の水蒸気供給条件における多孔質陰極支持体構造内の電流分布や水蒸気濃度分布を、実測と三次元有限要素法 (FEM) シミュレーションに基づいて明確にすることに取り組んだ。



Fig. 1. Cathode-supported honeycomb SOEC (2 cm on each side) with different channel arrangements. The light-colored channel is the cathode side, and the dark-colored channel is where the electrolyte and anode are applied. Water vapor is transported from the cathode channel through the porous honeycomb support.

3. 研究の方法

3.1 セルの作製

陰極基材には、6 mm 四方の 3×3 の 9 本の流路を持つ NiO/8YSZ (8 mol% イットリア安定化ジルコニア, NiO/YSZ: 65/35 wt%) のハニカム形基材 (多孔率 37%, 熱ゲル成形法, レプトン社) を用いた。この燃料極基材に電解質として 8YSZ スラリー (レプトン社) をディップコーティング法で塗布し、1400 °C で 2 時間焼成した。焼成後のセルの寸法は、縦横 20 mm, 高さ 18 mm, 基材厚さ 0.5 mm である。陽極として、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM: 第一稀元素) と 8YSZ (第一稀元素) の混合スラリー (10:3 wt%) をこの電解質層上に塗布し、1150 °C で 2 時間焼成した。空気極の集電のため、昇温過程で多孔質となる銀ペーストを空気極層上に塗布した。本研究では、デ

トップコーティングの際に、燃料極となる流路の両端にマスキングテープを適用することで、空気極流路側のみに電解質層を成膜し、図 2 のような流路配置のみ異なった 2 種類のセルを作製した。

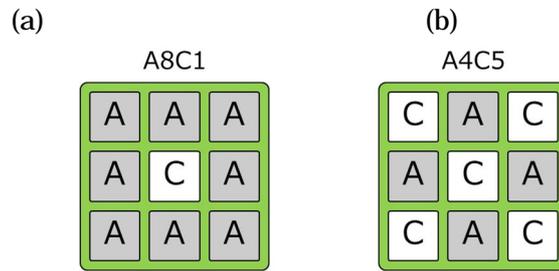


Fig. 2. Cannel arrangement of the honeycomb SOECs. (a) A8C1, (b) A4C5 (A: anode channel, C: cathode channel)

3.2 電解特性評価

セル上部を空気極集電部（プラス極）、下部を燃料極集電部（マイナス極）として、それぞれ白金線（ニラコ）を取り付けて四端子法で電流電圧（I-V）測定を行った（図 3）。セル端面とステンレス製治具（SUS316）間のガス封止には、セラミック封止材（セラマボンド 552, アレムコ）を塗布した（電解部体積 5.6 cm^3 ）。開回路電圧(OCV)時のセル温度は管状電気炉を用いて $850 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。マスフローコントローラ（SEC-E40MK3, 堀場エステック）を計測制御システムソフトウェア LabView 8.5（National Instruments）により流量制御し、水蒸気・水素混合ガスと乾燥空気を上向き並行流となるようにセルに供給した。陽極への空気供給流量は両セル共、1 流路当たり $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ （ $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm ）とした。陰極は水蒸気・水素混合ガスにより 2 時間還元処理を行った。I-V 測定は電源装置により行った。

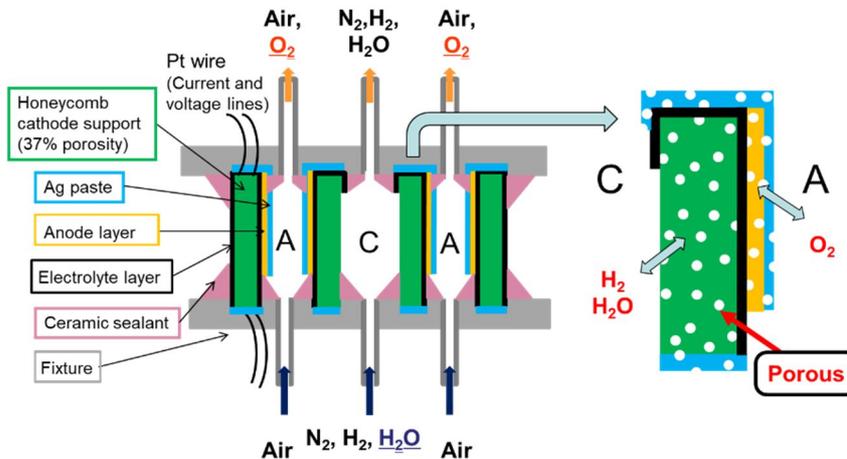


Fig. 3. Cross-sectional drawing of the honeycomb cell.

4. 研究成果

測定された I-V 曲線を図 4 に示す。横軸は単位体積当たりの電流密度、縦軸は単位面積当たりの電流密度である。三次元有限要素法シミュレーションによる I-V 特性は、図 4 の低電流密度領域では実験結果とよく一致している。一方、高電流密度領域では、シミュレーションではセル

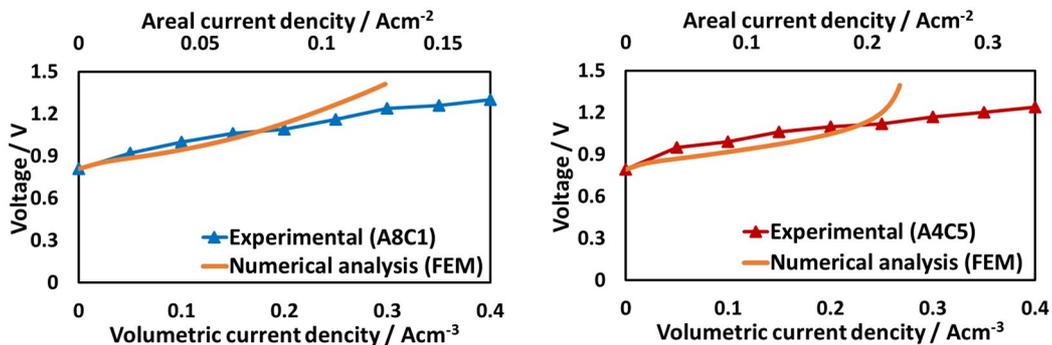


Fig. 4. Predicted and measured I-V curve of the (a) A8C1 (b) A4C5 cells at $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Inlet flow rates ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm): Cathode: $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 / \text{H}_2 = 20 / 100 / 120 \text{ cm}^3/\text{min}$, Anode: $\text{Air} = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$

電圧の上昇を示した。これは、流路の出口に向かって水蒸気が不足し、濃度過電圧が上昇したためである。一方、水蒸気の枯渇による電圧の急激な上昇は、実測では現れない。これは、セル内で発生した水素が、陽極からの酸素漏洩と反応し水蒸気を生成したためと考えられる。シミュレーションによって予測された I-V 特性は、低電流密度領域における実験での測定値とよく一致したため、酸素漏洩の非常に少ない状況での実測を再現するシミュレーションを構築できたものと考えられる。

八二カム SOEC の最適化設計を検討するため、A8C1 セルと A4C5 セルについて、陰極入口流量を $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 / \text{H}_2 = 20 / 100 / 120 \text{ cm}^3/\text{min}$ (低流量) から、同じ分圧で $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 / \text{H}_2 = 60 / 300 / 360 \text{ cm}^3/\text{min}$ (高流量) に変化させたときの電流密度、水素モル分率、水蒸気モル分率の 3 次元分布を、1.7 V の FEM シミュレーションで予測した。

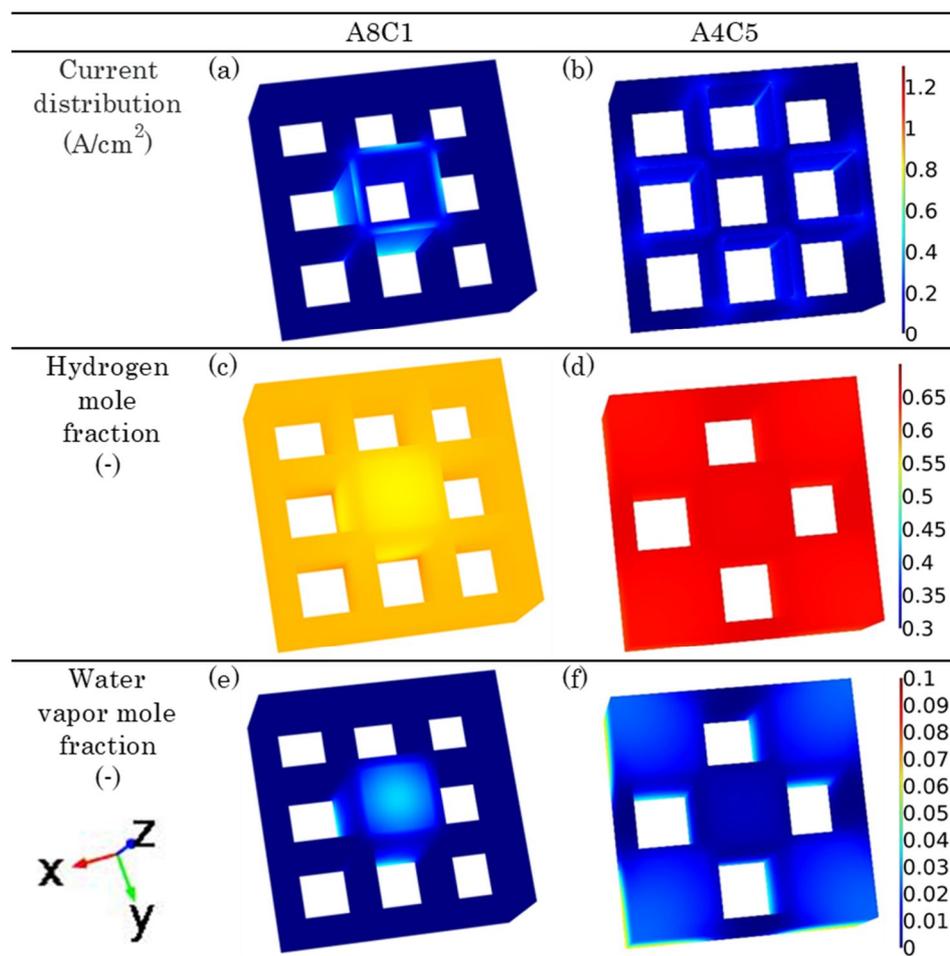


Fig. 5. Comparison of A8C1 and A4C5 cells at 1.7 V and the inlet flow rate of $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 / \text{H}_2 = 20 / 100 / 120 \text{ cm}^3/\text{min}$, 800°C , (a)(b): current distribution, (c)(d): hydrogen mole fraction, (e)(f): water vapor mole fraction.

低流量の場合

図 5(a)を見ると、A8C1 セルは中央の流路を中心に電流が分布しているが、隅の流路では小さな電流しか流れていない。これは、水蒸気が多孔質陰極支持体にあまり拡散しないためである。しかし、図 5(b)の A4C5 セルの電流分布は、A8C1 セルの電流分布とは異なり、中央の流路よりも隅の流路に大きな電流が流れている。A4C5 セルでは多孔質陰極支持体中を拡散する水蒸気量は、隅の流路と中央の流路で異なる。中央の流路は 4 つの陽極層に面しており、水蒸気はあらゆる方向に拡散できるが、隅の流路はそれぞれ 2 つの陽極層にしか面していないため、水蒸気の拡散方向が制限される。このため、図 5(f)に示すように、中央の流路周辺の反応物である水蒸気の消費によりモル分率が低下し、電流密度が低下する。図 5(d)は、A4C5 セルの水素モル分率が入口で高く、出口に向かってあまり増加しないのに対し、水蒸気モル分率は入口から低いことを示している。A8C1 セルの中央流路では、水素モル分率は出口に向かって増加するが(図 5(c))、水蒸気モル分率は出口で約 0.05 のままである(図 5(e))。これは、上述のように水蒸気が拡散しにくいいため、中心流路周囲の反応速度が小さいためである。

高流量の場合

図 6 では、高流量でも低流量と同様の電解特性を示している。流量増大による A8C1 セルの電流密度の増加は、A4C5 セルの電流密度の増加よりも小さい。この結果は、図 6(e) に示すように、低流量の A4C5 セルで反応領域を有効に利用するのに十分な水蒸気が供給されなかったことが流量増大により改善するのに対し、高流量の A8C1 セルでは隅の流路への水蒸気の拡散があまり促進されないことを示唆している。

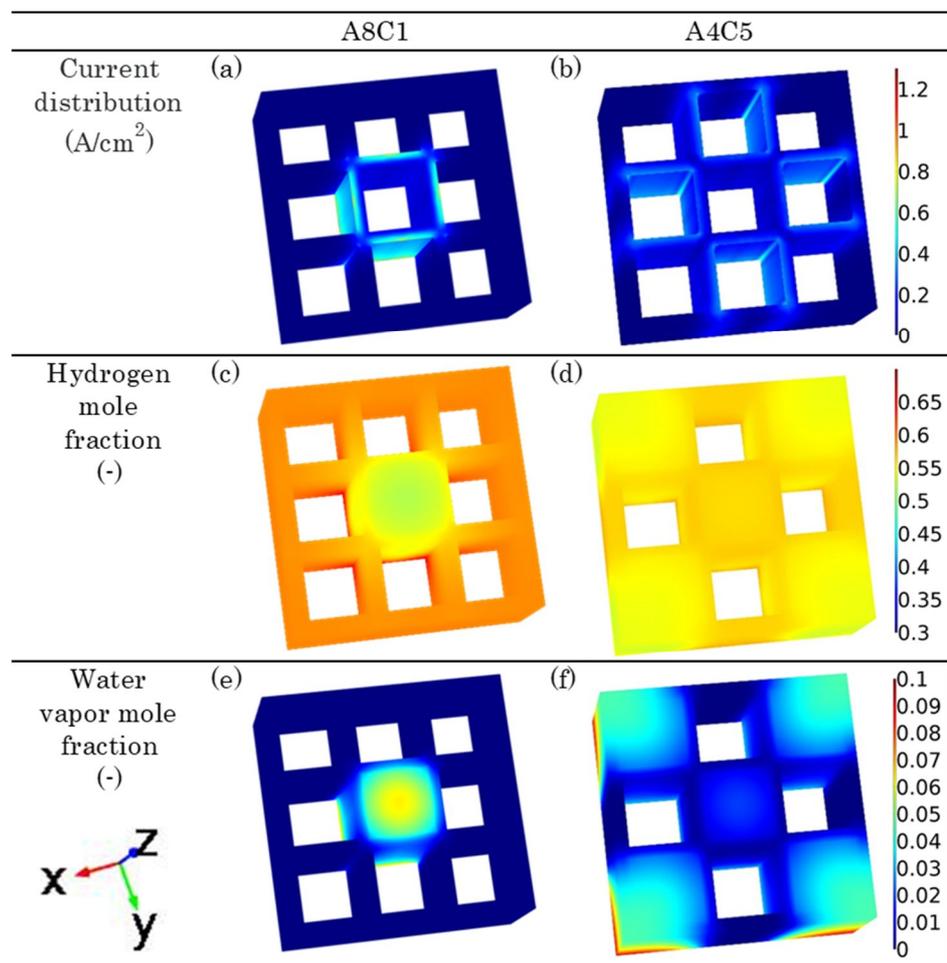


Fig. 6. Comparison of A8C1 and A4C5 cells at 1.7 V and the inlet flow rate of H₂O / N₂ / H₂ = 60 / 300 / 360 cm³/min, 800°C, (a)(b): current distribution, (c)(d): hydrogen mole fraction, (e)(f): water vapor mole fraction.

流路構成の特徴

A4C5 セルは入口流量に依らず電極反応面積を有効に利用できるが、A8C1 セルは多孔質電極内の水蒸気の三次元的な拡散が不十分なため、有効利用しにくい。したがって、水蒸気の拡散距離を短くできる構造として、A4C5 セルのように陽極と陰極の流路を交互に配置することが望ましい。また、A8C1 セルのように陰極を陽極で囲む構造では、水蒸気の輸送をより促進する必要がある。水蒸気分圧増大、流路サイズを小さくする、多孔質内の強制対流の印加(中島, 北原, マリンエンジニアリング, 56 (2021) 762–765) 等が効果的と考えられる。この水蒸気拡散による挙動は、燃料極支持八ニカム SOFC おける水素(H. Nakajima, S. Murakami, S. Ikeda, and T. Kitahara, 2018. Heat and Mass Transfer 54: 2545)と異なる傾向を示している。

結論

異なる流路配置の陰極支持八ニカム型 SOEC を作製し、水蒸気電解試験を行い、三次元シミュレーションモデルを構築して八ニカム型 SOEC の I-V 特性と設計指針を得た。水蒸気電解は 2 種類の流路配置で実験的に実施した。三次元シミュレーションモデルは、実測 I-V 曲線により検証した。三次元シミュレーションモデルを用いた解析の結果、多孔質陰極支持体中の水蒸気の拡散が過電圧に大きく影響することが明らかになった。したがって、水蒸気の輸送を促進する構造と流路配置の最適化が重要な設計指針となる。

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 1件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wang Xuefeng, Nakajima Hironori, Iwanaga Yoshihiro, Ito Kohei	4. 巻 72
2. 論文標題 Numerical and experimental investigation of a cathode-supported microtubular solid oxide electrolysis cell from current and temperature variations in-situ assessed with electrode-segmentation method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Energy Storage	6. 最初と最後の頁 108459 ~ 108459
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.est.2023.108459	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 Chi Yingtian, Yokoo Kentaro, Nakajima Hironori, Ito Kohei, Lin Jin, Song Yonghua	4. 巻 562
2. 論文標題 Optimizing the homogeneity and efficiency of a solid oxide electrolysis cell based on multiphysics simulation and data-driven surrogate model	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 232760 ~ 232760
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2023.232760	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 該当する
1. 著者名 Xuefeng Wang, Nakajima Hironori, Ito Kohei	4. 巻 MA2021-03
2. 論文標題 Spatial Current and Temperature Variations in a Microtubular Solid Oxide Electrolysis Cell In-Situ Analyzed with Electrode-Segmentation Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Meeting Abstracts	6. 最初と最後の頁 234 ~ 234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/MA2021-031234mtgabs	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Xuefeng Wang, Nakajima Hironori, Ito Kohei	4. 巻 103
2. 論文標題 Spatial Current and Temperature Variations in a Microtubular Solid Oxide Electrolysis Cell In-Situ Analyzed with Electrode-Segmentation Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 643 ~ 651
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/10301.0643ecst	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 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hironori Nakajima, Yoshihiro Iwanaga, Kohei Ito
2. 発表標題 Experimental and Numerical Analyses of a Cathode-Supported Monolithic Solid Oxide Electrolysis Cell
3. 学会等名 14th International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kentaro Yokoo, Hironori Nakajima, Kohei Ito
2. 発表標題 Current and Temperature Distributions in a Planar Solid Oxide Electrolysis Cell In-situ Assessed with Segmented Electrodes
3. 学会等名 14th International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横尾 憲太郎, 中島 裕典, 伊藤 衡平
2. 発表標題 固体酸化物形電解セルの分割電極を用いた電流・温度分布評価
3. 学会等名 熱工学コンファレンス 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横尾 憲太郎, 中島 裕典, 伊藤 衡平
2. 発表標題 固体酸化物形電解セルの電流・温度分布評価
3. 学会等名 日本伝熱学会九州支部第 60 期 若手発表
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wang Xuefeng、Nakajima Hironori、Ito Kohei
2. 発表標題 Spatial Current and Temperature Variations in a Microtubular Solid Oxide Electrolysis Cell In-Situ Analyzed with Electrode-Segmentation Method
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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

燃料電池システム研究室 https://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~fcs1/researchmap 中島 裕典 https://researchmap.jp/hironori_nakajima ResearchGate Hironori Nakajima https://www.researchgate.net/profile/Hironori-Nakajima-2
--

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
研究協力者	伊藤 衡平 (Ito Kohei) (10283491)	九州大学・機械工学部門・教授 (17102)	
研究協力者	王 雪峰 (Wang Xuefeng)	九州大学・水素エネルギーシステム専攻・博士課程学生 (17102)	
研究協力者	横尾 憲太郎 (Yokoo Kentaro)	九州大学・水素エネルギーシステム専攻・修士課程学生 (17102)	

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			
中国	Tsinghua University			