

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03930

研究課題名(和文) 超高電流密度SOFC発電へ向けた電極間相互作用と最適セル構造の研究

研究課題名(英文) An investigation of electrodes interaction and optimal cell shape towards super-high current density operation of anode supported SOFCs

研究代表者

岩井 裕 (Iwai, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00314229

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、将来の極薄電解質による高電流密度固体酸化物形燃料電池を想定し、これまでほとんど考慮されてこなかった両電極および極薄膜電解質間のポテンシャルを介した相互作用まで踏み込んだ、詳細な検討をおこなう数値解析手法を確立し、多孔質電極および薄膜電解質構造と発電性能の相関についての知見を蓄積した。さらに薄膜電解質の形状を制御することで電極内の発電領域を拡大しセルの発電性能を向上することをめざし、最適化計算手法を適用することで端子電圧一定の条件のもと平均電流密度を最大化する薄膜電解質形状を明確化した。

研究成果の概要(英文)：Recent SOFCs often utilize thin electrolytes of the order of a few microns. Its scale is approaching to the microstructure scale of porous electrodes. It means a change of the potential field in an electrode may affect the potential field in the thin electrolyte and the other electrode. In the first half of this study, we numerically investigated the interaction between a thin electrolyte and porous electrodes to find a non-uniform distribution of current density in the thin electrolyte. It also shows that the electrochemical reaction is most active near the interface. On the basis of this simulation results, the effects of the shape modification of thin electrolyte are investigated in the second half. It is found that the average current density of cells with shape-modification can be enhanced as a result of combined effects of the decrease of activation overpotential and ohmic loss.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 薄膜電解質 電極微構造 数値解析 実験

1. 研究開始当初の背景

700~1000 という高温で作動する固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)の電極は一般に、電子伝導相、イオン伝導相およびガスが拡散するガス相(空隙)からなる多孔質体である。電気化学反応はそれら3相が出会う3相界面(Triple Phase Boundary: TPB)で生じる。単位体積当たりのTPB密度が高い電極は、反応抵抗が低い傾向にあることから、従来、電極を構成する粒子の粒径を小さくすることで高いTPB密度をめざすことが行われてきた。

粒子径の微細化は反応抵抗の低下には有効であるが、ガス相の平均空隙径も同時に小さくなるためガス拡散が阻害される。とくに電流密度を高くすると空隙を通じたガス拡散が律速となり、端子電圧が急激に低下してしまう。また高温に長時間さらされると微小粒子の凝集がおこって粗大化し、初期の微構造が保たれずTPB密度が低下する。つまり、粒子径の微細化は反応抵抗の低下に効果的ないっぽうで、ガス拡散抵抗の増大や微構造劣化を招くトレードオフの関係にある。そのため電極微構造を小さくして発電電流の向上をめざす手法には限界がある。その結果、代表長さが数百nm~1 μ m程度の微構造が選択されることが多い。

高性能化へ向けてはそれ以外に、電解質の薄膜化が進展している。従来は20~200 μ m程度が主流であったが、最近では厚さ10 μ m以下の電解質をもつ市販セルが見られるようになった。実験室レベルでは厚さ1 μ m以下の電解質の作製も数多く実現されている。電解質厚さ3~5 μ m程度のセルの実用化は近い。

すなわち将来の高耐久・高電流密度セルでは、電極微構造(1 μ m)と電解質厚さ(3~5 μ m)の構造スケールが近づくので、例えば燃料極側の発電状態がポテンシャル分布を介して空気極側に影響を与える可能性がある。電極・電解質を切り分けて、それぞれの最適化を図ってきた従来のセル設計には限界が近づいている。両電極と薄膜電解質のポテンシャルを介した相互作用を考慮したうえで、高性能と高耐久のバランスのよいセルを設計するための基盤となる知見を積み重ねる必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、将来の極薄電解質による高電流密度SOFCを想定し、これまでほとんど考慮されてこなかった両電極および極薄膜電解質間のポテンシャルを介した相互作用まで踏み込んだ、詳細な検討をおこなう数値解析手法を確立し、多孔質電極および薄膜電解質構造と発電性能の相関についての知見を蓄積すること、さらに最適化計算手法を適用することで従来技術の延長線上としての単セル電流密度の限界を明確化することを目的とする。

3. 研究の方法

我々はこれまでに集束イオンビームを備えた電子顕微鏡(FIB-SEM)を活用したサブミクロンスケールの電極3次元微構造の定量化およびそれに基づく電極過電圧解析や、最適化計算手法を適用した電解質支持型セルの電極-電解質界面制御の数値解析やその実験的検証をおこなってきた。これらの経験と研究基盤を踏まえて本研究ではまず、実際のセルから取得する両電極微構造を提要した、極薄電解質膜を採用した燃料極支持型セルのセル過電圧解析手法を確立し、特に高電流密度時の酸素ポテンシャル分布と電極間相互作用を明確化する。作製した解析プログラムと用いて、電極の微構造スケールや各種劣化モードを模した発電反応の不均一化の影響についても検討する。さらに薄膜電解質の形状を制御することで、反応領域を拡大することの可能性について、最適化計算手法を活用して数値的に検討する。

4. 研究成果

(1)電極間相互作用

本研究の開始時点ですでに開発済みであったNi-YSZ燃料極を対象とした過電圧解析プログラムを出発点とし、空気極および電解質までを含む単セル解析プログラムを開発した。空気極としてはLSM空気極、LSM-YSZ空気極、LSCF空気極に対応させた。Ni以外の固体相については、すべて混合伝導体として扱った。電子とイオンの輸送式を電気化学ポテンシャルで記述することにより、局所熱平衡を仮定することでセル内の酸素ポテンシャル分布を得られるようにした。

燃料極と空気極は多孔質であり、その微構造が電極性能に大きな影響を与える。数値解析結果が現実のセル内現象を十分に反映するためには、実際の電極の微構造を取得して適用することが望ましい。そこでNi-YSZ燃料極や各種空気極をYSZ電解質板上に自作し、集束イオンビームを備えた電子顕微鏡(FIB-SEM)を活用して、電極表面を数十ナノメートルずつ削りながら観察することで、電極多孔質微構造データを取得し、コンピュータ内で再構築した。電解質については完全に平坦で緻密なYSZ薄膜を仮定するものとし、計算空間内で仮想的構造体として与えた。

単セル数値解析においてセルの構造と電極での反応速度は両輪である。図1は上記のFIB-SEMを活用する方法で取得したLSM空気極の3次元構造の例である。緻密なYSZ板の上に、LSM多孔質体が形成されていることがわかる。図1(b)中にはLSM空気極とYSZ電解質の界面に形成される三相界面が青線で記されている。このLSM空気極を取得した試験セルの発電試験結果と突き合わせることで、単位三相界面長さ当たりの反応速度式を定式化して、数値解析に用いた。

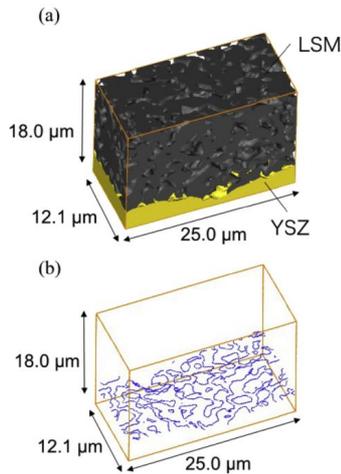


図1 LSM空気極とYSZ電解質界面のTPB分布 (FIB-SEM解析で取得)

図2はNi-YSZ燃料極, YSZ電解質, LSM空気極からなるセルと, それらの発電時の電流パスを示す. 上下の図で, Ni-YSZ燃料極とYSZ電解質は全く同じ構造を使用している. いっぽうLSM空気極については, 上図の構造がFIB-SEMで取得された本来の構造であり, それを仮想的に粗大化したものが下図である. 電流パスは, 緑色が電子電流, 青色がイオン電流である. LSM空気極を粗大化させることで, 電解質界面における三相界面密度が減少するため, 空気極-電解質界面において電流集中が生じていることがわかる. このことは, 空気極過電圧を上昇させるだけでなく, 電解質内のイオン電流の集中も引き起こすため, 電解質におけるIR損失も増大させることが明らかとなった. 作動温度, 平均電流密度, 電解質厚さ等の影響を系統的に調べたところ, 電極構造の粗大化は電解質の厚さに関わらずIR損失の増大を引き起こすこと, その程度は電解質が薄い場合に顕著であること, さらに一般的な微構造スケールの電極を使用した場合には, 厚さ3mm程度以下の極薄電解質の場合には片側電極の粗大化の影響が逆側電極の性能にも影響を及ぼす可能性があることなどがわかった.

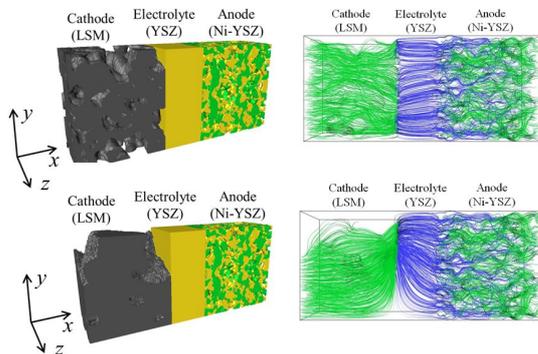


図2 空気極構造の粗大化が電解質内イオン電流パスに与える影響

図2では計算空間内で仮想的に空気極微構造を粗大化したが, 実際のセルにおいても様々な要因によって微構造の変化や反応領域の不均一な不活性化が生じる可能性はある. 長時間の発電実験前後でのNi-YSZ燃料極の構造変化の影響, LSM空気極のクロム被毒による劣化進展の解析, 含浸法によるNiナノ粒子の導入の影響など, 微構造の違い・変化に関わる様々な検討を合わせて実施した.

(2) 極薄膜電解質セルにおける形状最適化

セルの詳細数値解析の結果, 両電極における発電反応は電極-電解質界面近傍の10μm程度の領域に集中していることが明らかとなった. 薄膜電解質におけるIR損失に比して電極での損失が大きい条件では, 薄膜電解質の形状を適切に制御することで電極における反応領域を拡大することが可能となる.

両電極において体積分率, 三相界面密度, 粒子径, 各相の屈曲度ファクターなどの微構造パラメータを定量化した. 両電極がそれぞれ均質な多孔質体であると仮定し, 2次元数値解析プログラムを開発した. 薄膜電解質は両電極の界面として厚さゼロで扱い, 有限厚さの電解質に相当する界面抵抗として考慮した. セルの幅方向には鏡面对称条件を課すことで計算負荷を低減した. 図3に示す2種類の最適化計算を実施した. 形状最適化では与えられた端子電圧に対して反応電流を最大化する界面形状を求めた. 寸法最適化では凹凸形状を仮定し, 凹凸深さやピッチなどの幾何パラメータを系統的に変化させ, その影響を調べた.

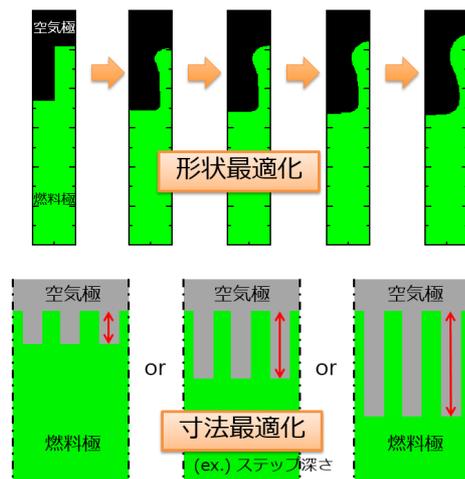


図3 形状最適化と寸法最適化

図4は寸法最適化解析において, 凹凸溝深さが見かけの平均電流密度に与える影響を調べた結果である. 作動温度750℃, 燃料は3%加湿水素で空気極側には乾燥空気の供給を仮定した. 端子電圧は0.3Vである. 溝構造を施すことで平均電流密度は平坦なセル

に比して大きくなり、性能が向上することがわかる。ただし溝さ 50 μm , 140 μm で明確に傾向が変わり、3つの領域が確認できる。特に 140 μm 以上では溝深さの増大とともに性能が低下する。詳細を調べるために3つの領域それぞれの代表例として溝深さ 20 μm , 100 μm , 180 μm における反応電流密度の分布を求めたのが図5である。溝深さの増加とともに平均電流密度が急激に増大する第1領域である 20 μm では、活発な発電領域が界面に沿って広がる。平均電流密度の増大が穏やかになる第2領域である 100 μm では、燃料極側からみた溝最深部への水素拡散が十分でなく、そこでの発電反応が抑制される。さらに平均電流密度が低下する第3領域である 180 μm では、空気側からみた溝最深部への酸素拡散も不十分となる結果、活発な反応領域がセル厚さ方向の界面に限定される。すなわち界面拡大による反応領域の拡大と、ガス拡散パスが長くなることによる影響がトレードオフとなっている。溝深さのほか、溝のピッチや仮定する電極微構造の違い、温度や端子電圧などの作動条件を系統的に変更して解析を行い、それらの影響を明らかにした。

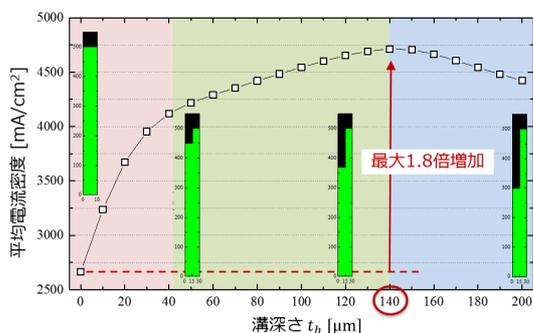


図4 溝深さが電池性能に与える影響

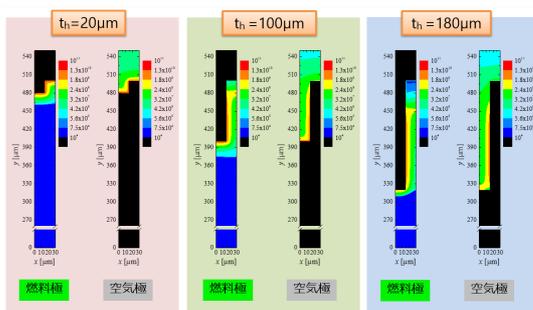


図5 反応電流密度の分布

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4件)

Improved controllability of wet infiltration technique for fabrication of solid oxide fuel cell anodes, Masashi Kishimoto, Yuki Kawakami, Yuki Otani, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, Scripta Materialia, 140, pp. 5-8,

2017.

Chromium poisoning in LSM-YSZ cathode: 3D simulation of a single cell, Kota Miyoshi, Hiroshi Iwai, Masashi Kishimoto, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, Journal of Power Sources, 326, pp. 331-340, 2016.

Exchange current model for $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ (LSM) porous cathode for solid oxide fuel cells, Kota Miyoshi, Takuma Miyamae, Hiroshi Iwai, Motohiro Saito, Masashi Kishimoto, Hideo Yoshida, Journal of Power Sources, 315, pp. 63-69, 2016.

Local Evolution of Triple Phase Boundary in Solid Oxide Fuel Cell Stack after Long-Term Operation, G. Brus, H. Iwai, Y. Otani, M. Saito, H. Yoshida, J.S. Szmyd, Fuel Cells, 15, pp. 545-548, 2015.

[学会発表](計12件)

電極 電解質界面に微細な凹凸形状をもつ SOFC 単セルの三次元数値解析, 中川大志, 岸本将史, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 日本機械学会 関西学生会 2017 年度学生員卒業研究発表講演会, 6P12, 2018.

固体酸化物形燃料電池の Ni-YSZ 多孔質燃料極への含浸法による Ni ナノ粒子導入の影響, 濱口直大, 岸本将史, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 日本機械学会 関西学生会 2017 年度学生員卒業研究発表講演会, 6A21, 2018.

Determination of Representative Area for Two-Dimensional Analysis of SOFC Anode Microstructure, Masashi Kishimoto, Grzegorz Brus, Katarzyna Berent, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, Janusz Szmyd, 第26回 SOFC 研究発表会, 205, 2017.

Current Density Distribution in Thin Electrolyte of SOFC, H. Iwai, Y. Tanaka, M. Saito, M. Kishimoto, H. Yoshida, The 11th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing, 106, 2017.

薄膜電解質を有する SOFC セルにおける電極間相互作用に関する数値解析, 門宮龍馬, 岩井裕, 岸本将史, 齋藤元浩, 吉田英生, 第22回動力・エネルギー技術シンポジウム, D133, 2017.

3D Simulation of a Patterned LSM Cathode Considering Reaction on LSM/pore Double-Phase Boundary, 12th European SOFC & SOE Forum, Takuma Miyamae, Hiroshi Iwai, Motohiro Saito, Masashi Kishimoto, Hideo Yoshida, B0824, 2016.

Numerical study on current density distribution in a thin YSZ electrolyte of an SOFC, Hiroshi Iwai, Yuki Tanaka, Motohiro Saito, Masashi Kishimoto, Hideo Yoshida, World Hydrogen Energy Conference 2016, 1065, 2016.

Three-dimensional Numerical Simulation of a Solid Oxide Fuel Cell Based on Porous Microstructure of Electrodes Obtained by FIB-SEM, Hiroshi Iwai, Invited, Energy Materials Nanotechnology Meeting on Fuel Cells, 2016.

2D Numerical Simulation of Anode Supported Planar SOFC Considering Microstructure of Electrodes, Nurul Zieyana, 岩井裕, Grzegorz Brus, 岸本将史, 齋藤元浩, 吉田英生, 熱工学コンファレンス 2015, D212, 2015.

Local Evolution of Three-Dimensional Microstructure Morphology of Planar Anode-Supported SOFC, G. Brus, H. Iwai, Y. Otani, A. Sciazko, M. Saito, H. Yoshida, J. S. Szmyd, ECS Transactions, 68, pp. 1237-1244, 2015.

Evaluation of Exchange Current Density for LSM Porous Cathode Based on Measurement of Three-Phase Boundary Length, Kota Miyoshi, Takuma Miyamae, Hiroshi Iwai, Motohiro Saito, Masashi Kishimoto, Hideo Yoshida, ECS Transactions, 68, pp. 657-664, 2015.

SOFC 用 LSM 空気極の多孔質微構造にもとづく交換電流密度の定式化, 三好航太, 宮前卓磨, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 第 52 回伝熱シンポジウム, A316, 2015

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岩井 裕 (IWAI HIROSHI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00314229

(2)研究分担者

吉田 英生 (YOSHIDA HIDEO)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50166964

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90314236