

令和 3 年 8 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01376

研究課題名(和文)大電流密度・高燃料利用率SOFCのためのナノ異方性ニッケルフリー燃料極の創製

研究課題名(英文) Nano anisotropic Ni free anode for large current density and high fuel utilization SOFC

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)：固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極材料として、Ni-YSZが広く用いられているが、Niへの炭素析出や硫黄被毒、Niの粗大化等の課題が報告されている。長期耐久性を向上させるために、ニッケルを用いないニッケルフリー燃料極が研究されているが、ニッケルの代替材料として $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCM)に代表されるペロブスカイト化合物が注目されている。炭素析出や硫黄被毒耐性だけでなく、酸化還元サイクル下での安定性も報告されている。本研究では、LSCM-GDC燃料極を対象とした実験を行い、焼結温度、燃料極厚みや混合割合等の設計パラメータについて系統的な評価を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物形燃料電池(SOFC)および電気分解セル(SOEC)は、燃料電池の中でも最も高効率であること、多様な燃料に対応できることから、次世代の電気と化学エネルギー変換において不可欠なデバイスである。その普及に向けて最大の課題とも言えるのが、燃料極に用いられているニッケルの運転中の移動や凝集であり、この課題を克服するために世界的に熾烈な競争が繰り広げられている。本研究は、その鍵となるニッケルフリー燃料極の特性を系統的に明らかにしたものである。

研究成果の概要(英文)：Ni-YSZ is widely used as a fuel electrode material for solid oxide fuel cells (SOFCs). However, issues such as carbon deposition, sulfur poisoning and coarsening of Ni have been reported. Nickel-free fuel electrodes which do not use nickel have been investigated to improve the long-term durability. For example, perovskite materials such as $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCM) are attracting attention as one of the promising alternative materials for nickel. Not only carbon precipitation and sulfur poisoning resistance, but also stability under the redox cycle has been reported. In this study, we conducted series of experiments on the LSCM-GDC fuel electrodes, and systematically evaluated the design parameters such as sintering temperature, fuel electrode thickness and mixing ratio.

研究分野：熱エネルギー工学

キーワード：燃料電池

1. 研究開始当初の背景

SOFC は高効率で多様な燃料に対応できる等のメリットを有するが、その一方で更なる高性能化と低コスト化の両立が求められている。高効率化に関しては、現状約 80%以下に抑えられている燃料利用率を増加させることができれば、それだけで大幅な効率の向上が期待できる。また低コスト化のためには、電流密度を上げる必要があるが、現状の SOFC における電流密度は 0.2 ~ 0.3 A/cm² 程度となっている。燃料利用率と電流密度を大きくできない理由として、燃料流路下流において反応で発生した水蒸気の濃度が上昇し、燃料極に用いられている金属ニッケルが酸化することが挙げられる。酸化ニッケルは絶縁体である上に、酸化時に体積が 69%も膨張するため、最悪の場合には電極が破壊するなど、性能と信頼性に大きな影響を及ぼす。ニッケルは高い触媒活性と電子伝導率を有することから、現在のほぼ全ての SOFC 燃料極に用いられているが、上記の理由で燃料利用率や電流密度を上げられないという致命的な欠点がある。ニッケルフリー燃料極へのニーズは非常に大きく、ニッケル代替材料として、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-x}$ (LSCM)、 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3-x}$ (LST)、 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ (SMM)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCrF)等の電子伝導性を有する酸化物材料が提案されている。これらの導電性酸化物とイオン伝導体である $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (GDC)あるいは $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (SDC)等を混合し、コンポジット化することで燃料極を構成することができる。しかしながら、いずれも電気化学的な活性が低く、単にニッケルを代替しただけでは既存の燃料極と比較して電極性能が大幅に低下するという課題がある。この性能低下を補うことのできる酸化物材料は未だ提案されていない。

2. 研究の目的

上記のような課題に対し、申請者らは新規材料の開発だけに頼るのではなく、電極構造の工夫によってこの課題を克服できる可能性があると考えている。例えば、粒径をナノサイズに小径化できれば、単位体積あたりの三相界面密度は長さの 2 乗に反比例するので、たとえ局所反応活性が下がっても反応活性サイトである三相界面の量で性能を補うことは理論上可能である。また、電極反応に関与するガス・イオン・電子の輸送は特定の方向に揃っているので、電極も本来は異方性を有することが望ましく、これが実現できれば有効反応領域を大幅に増やすことができる。一般に、ナノ粒子は焼結しやすいことが知られているが、融点の高い酸化物を緻密に均一分散させることができれば、粒径を小さくしても凝集や焼結の進みにくい安定な燃料極が実現できる可能性がある。本研究では、従来よりも粒径が約 1/10 であり、かつ異方性を有する電極の作製プロセスを確立した上で、その電極内の反応および輸送機構を明らかにすることで、従来のニッケルを用いた燃料極よりも大幅に燃料利用率と電流密度を高めることのできる酸化物燃料極を実証することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、ニッケルフリー燃料極として代表的な $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-x}$ (LSCM)- $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (GDC)コンポジット燃料極を対象とし、ナノコンポジット LSCM-GDC の粒径と混合比等を系統的に変化させた粉体を作製するとともに、電極の発電実験を行い、分極

特性基礎データを取得する。また、収束イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)を用いた3次元構造解析を行い、体積分率、三相界面長、屈曲度ファクター、比表面積、粒径分布等の電極を特徴付ける構造パラメータを取得する。

4. 研究成果

本研究では、電気化学性能及び微細構造パラメータに着目し、LSCM 燃料極の設計指針を得ることを目的に、イオン伝導体である $Gd_xCe_{1-x}O_3$ (GDC)とコンポジット化した LSCM-GDC 燃料極を対象とした実験を行った。LSCM-GDC 燃料極の焼結温度、燃料極厚みや混合割合等の設計パラメータについて系統的な評価を実施した。その結果、図1に示すように焼結温度が約1200 の場合に分極抵抗が最も小さくなること、また図2に示すように LSCM の体積割合が少なく GDC の割合が多いほど活性化過電圧が低減することが明らかとなった。また、LSCM と GDC の粒径を小さくすることで、図3に示すように現在主流となっている Ni-YSZ 燃料極と遜色のない性能が得られることが分かった。一方、LSCM を混合することで GDC の機械的な安定性を高めることが可能であることも明らかになった。

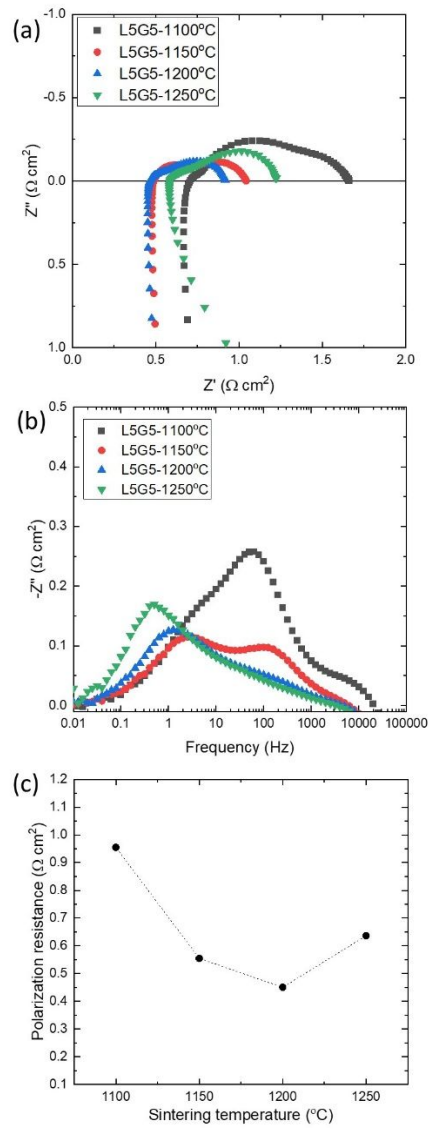


図1 焼結温度を変化させた場合の LSCM-GDC コンポジット燃料極の分極抵抗。

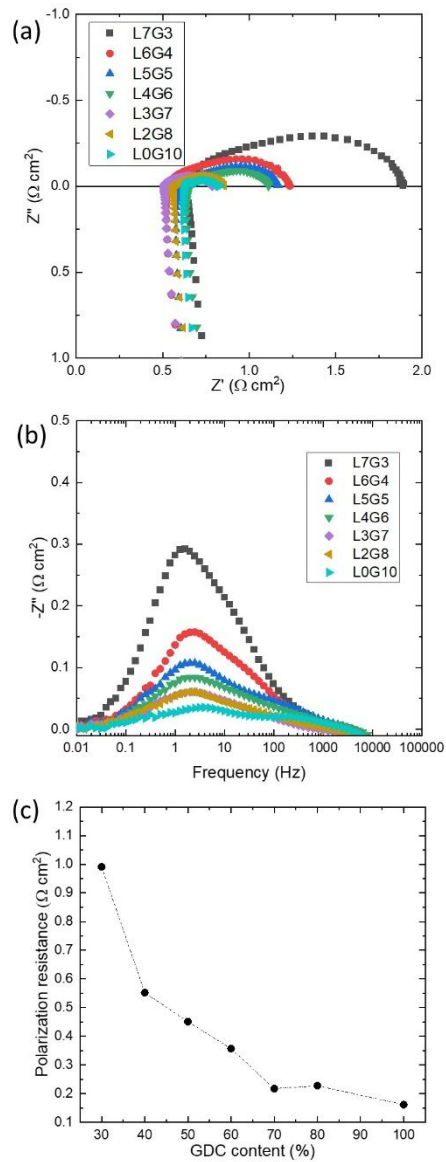


図2 混合割合を変化させた場合の LSCM-GDC コンポジット燃料極の分極抵抗 .

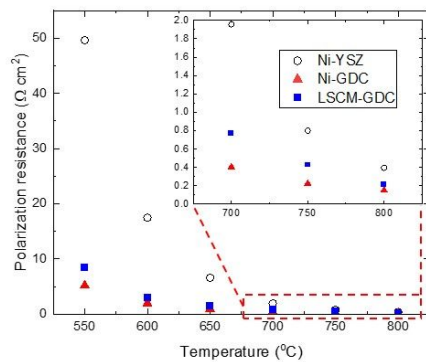


図3 従来のニッケルを用いた燃料極との比較 .

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 Akama, R., Okabe, T., Sato, K., Inaba, Y., Shikazono, N., Sciazko, A. and Taniguchi, J.	4. 巻 225
2. 論文標題 Fabrication of a micropatterned composite electrode for solid oxide fuel cells via ultraviolet nanoimprint lithography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microelectronic Engineering	6. 最初と最後の頁 111277
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mee.2020.111277	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 Okabe, T., Kim, Y., Jiao, Z., Shikazono, N. and Taniguchi, J.	4. 巻 57
2. 論文標題 Fabrication process for micropatterned ceramics via UV-nanoimprint lithography using UV-curable binder	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 106501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.57.106501	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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Sciazko, A., 横井亮介, 鹿園直毅, 志村敬彬
2. 発表標題 La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ (LSCM) - Gd _{0.1} Ce _{0.9} O _x (GDC) コンポジット燃料極の製造方法最適化に関する検討
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 Sciazko, A., Yokoi, R., Komatsu, Y., Shimura, T. and Shikazono, N.
2. 発表標題 Evaluation of Strontium Doped Lanthanum Chromium Manganite (LSCM) and Gadolinium Doped Ceria (GDC) Anode with Different Compositions
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVI) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akama, R., Okabe, T., Sato, K., Shikazono, N. and Taniguchi, J.
2. 発表標題 Fabrication of composite-electrode for SOFC via ultra violet nanoimprint lithography
3. 学会等名 45th International Conference on Micro & Nano Engineering
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yokoi, R., Shimura, T., Sciazko, A. and Shikazono, N.
2. 発表標題 Microstructure and polarization characteristics of LSCM-GDC composite fuel electrode
3. 学会等名 13th European SOFC & SOE Forum 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018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・基礎工学部電子応用工学科・教授 (32660)	
研究分担者	佐藤 和好 (Sato Kazuyoshi) (40437299)	群馬大学・大学院理工学府・准教授 (12301)	

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