

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02077

研究課題名（和文）多孔質電極の能動的不均一化による高電流密度SOFC

研究課題名（英文）High current density SOFC with heterogenization of porous electrodes

研究代表者

岩井 裕（Iwai, Hiroshi）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00314229

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）：本研究はSOFCの多孔質燃料極における、水素と水蒸気の対向輸送現象に注目した。クヌッセン拡散の影響が強いナノスケールの空隙構造中に、造孔材に由来する比較的大きな空隙が離散的に存在することの影響を、実験と構造観察および数値解析により研究した。その結果、燃料極厚さ方向の全圧勾配の存在を、初めて実験的に示した。3次元構造データに基づく詳細な数値解析の結果、造孔材による比較的大きな空隙は水蒸気を排出するために有効であることが明らかになった。いっぽう大空隙を通じた水素輸送は抑制される傾向にあり、そのような時は比較的小さな空隙を通じた水素輸送が促進されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SOFCの多孔質燃料極において、造孔材由来の大空隙が水素と水蒸気の対向輸送に与える影響を精密な実験、大領域の構造観察とそれに基づく多孔質特徴量の定量化、詳細な数値解析で明らかにした。高効率な発電装置として期待されるSOFCの出力密度向上に資する結果である。また、造孔材による比較的大きなスケールの構造をもつ多孔質に対して、直交型FIB-SEMによる大領域観察を実現し、統計的に有意な多孔質特徴量の定量化に成功した。さらに、代替ガスの採用により、重要な現象を損なわず、かつ実際のSOFCの作動温度よりはるかに低い温度で実施可能な実験手法を確立しSOFCに関する実験的研究において新しい方向性を示した。

研究成果の概要（英文）：This study focuses on the counter-transport phenomena of hydrogen and steam in the porous fuel electrodes of solid oxide fuel cells. The influence of the discrete existence of relatively large pores formed by the pore-formers in the nanoscale pore structure, where the influence of Knudsen diffusion is strong, was studied by experiment, structural observation and quantification, and numerical analysis. As a result, a total pressure gradient in the direction of the fuel electrode thickness was experimentally demonstrated for the first time. Detailed numerical analysis based on three-dimensional structural data revealed that the relatively large pores caused by the pore-formers are effective for venting steam. On the other hand, hydrogen transport through the large pores tends to be suppressed by the total pressure gradient, while hydrogen transport through the relatively small pores is enhanced in such cases.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 多孔質電極 ガス拡散 造孔材

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)は、高温作動(約 800°C)と高効率が特徴の発電装置である。高耐久化と低コスト化は最重要な課題であるが、市場を広げていくためには非定常特性や最大出力密度の向上などの機能面強化も重要である。我々はこれまでに電極-電解質界面に数 10~数 100 ミクロンの凹凸構造をもたせて反応領域を拡大させる研究を行い、特に薄膜電解質を用いる燃料極支持型セルにおいて顕著な発電密度向上を達成した[1, 2]。詳細な実験と数値解析を実施した結果、反応領域拡大とガス拡散長の増大がトレードオフの関係にあり、特に燃料極側のガス拡散性の改善が更なる性能向上に有効であることが示唆された[3]。

SOFC の電極は一般に、電子伝導相、イオン伝導相、空隙相からなる多孔質体で、発電反応はそれら 3 相の界面で生じる。粒子径が細かいほど 3 相界面密度は高くなるため、電極微構造は 100nm のスケールまで小さくなっている。それはガス拡散抵抗の増大を引き起こす。そこで造孔材を用いてミクロンスケールの空隙を導入することが一般的な技術となっているが、科学的理解は遅れており、試行錯誤的に選定される結果、グループによって粒子径や使用量が大幅に異なる。無駄な空隙が性能低下を招いている恐れも十分あり、今後の更なる発電密度向上のためには、科学的な現象解明が必須である。

### 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究は SOFC の多孔質燃料極において、不均一なミクロンスケール空隙を科学的理解に基づいて取り入れることで、高電流密度・高出力発電を実現することを目的とする。すなわち造孔材によるミクロンスケール空隙がガス輸送現象に与える影響の理解をめざした。研究対象は、分子拡散の影響が優勢なミクロンスケール空隙が、クヌッセン拡散の影響が優勢なナノスケール多孔質中に不均一に存在する構造体中を、分子量がおよそ 1 桁異なる 2 種類のガス(すなわち水素と水蒸気)が互いに逆方向に輸送される系とした。

### 3. 研究の方法

SOFC の燃料極として典型的な Ni-YSZ(イットリア安定化ジルコニア)の混合多孔質体を NiO と YSZ の粉末を混合・成形・焼成・還元過程を経て自作した。その際、直径 1~8 ミクロンの樹脂ビーズを造孔材として適宜混合することで、空隙構造が異なる多孔質体を作製した。還元後のサンプルは、直径約 2cm の小型円板である。

対向輸送の実験装置を図 1 に示す。実際の SOFC 燃料極では約 800°C という高温で水素-水蒸気の対向輸送が生じるが、そのような環境での実験は困難である。また実験が容易な常温常圧では水蒸気を気相に保つことは難しい。そこで本研究では代替ガスとしてヘリウム-酸素系と水素-窒素系を採用することにより、常温において SOFC 燃料極内の現象を模擬する手法を提案・採用した。この時、それぞれの代替ガスに含まれるガスの分子量の比は 8、14 となる。水素-水蒸気での値 9 に近く、かつそれよりもやや小さい値とやや大きい値となるように、これら代替ガスを選択したものである。また実際の SOFC 燃料極では、クヌッセン拡散の影響により水蒸気の排出が水素の供給に比して抑制されるため、発電反応が活発に進行する燃料極と電解質界面近傍の全圧が高くなることが数値解析等で示唆されている。図 1 の実験装置は、そのような場合に生じると考えられるサンプル表裏の全圧差を模擬することができる。

実験に供した Ni-YSZ 多孔質体の微細構造を、FIB-SEM(集束イオンビームを備えた電子顕微鏡)を活用して 3 次的に観察した。本研究で扱うサンプルは造孔材を使用しているため、造孔材を使用しない従来のサンプルよりも微細構造のスケールが大きい。そのため統計的に有意なデータを取得するには、従来よりも観察領域を大幅に大きくする必要がある。本研究では直交型 FIB-SEM を利用することにより、観察領域の体積について従来比約 500 倍をめざした。

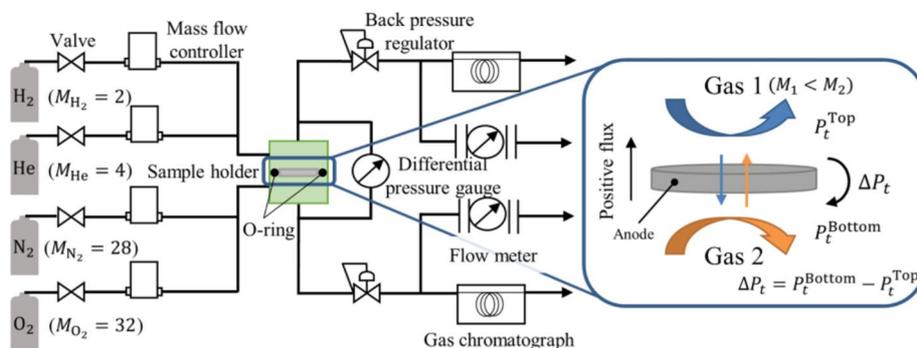


図 1 全圧差制御が可能な多孔質体内対向ガス輸送実験装置 [4]

実験に対応するガス輸送モデルを構築し、1次元数値解析を実施した。ガスの希薄性を考慮するため、ガスの輸送フラックスの評価にはCPIM (Cylindrical Pore Interpolation Model) を採用した。またモデル化および解析に際し必要となる多孔質の構造特徴量 (体積分率、粒子径 etc.) については、FIB-SEM により得られた多孔質構造データからそれぞれ定量化した。代替ガスを用いて常温で実施した実験結果と、それに対応する数値解析結果を比較し両者が一致することを確認したうえで、数値解析をSOFC燃料極の1次元解析に拡張した。これはガス、電子、イオンの輸送を反応サイト (3相界面) における電気化学反応モデルを介して連成するものである。これにより水素-水蒸気系かつ高温であるSOFCの作動条件における電極内の現象を予測し、ガス輸送が発電反応に与える影響について考察した。さらに、不均一な空隙構造の影響を詳細に検討するため、FIB-SEMで得られた3次元構造に基づく3次元ガス輸送数値解析を行った。複雑形状での3次元解析を現実的な計算負荷で実施するために、これまでに当グループで開発してきたサブグリッドスケールモデルを採用し、計算格子サイズ以下の構造を局所でモデル化した。

#### 4. 研究成果

多孔質微構造が異なる3種類のサンプルの断面SEM画像を図2に示す。造孔材を使用していないもの(Ref)、呼び径4 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ の樹脂ビーズをそれぞれ造孔材として使用したもの(PF4、PF8)の3種類であり、図中白色部が固体、黒色部が空隙である。造孔材の有無あるいは種類・量により多孔質体の構造は大きく変わることがわかる。ここに示していないサンプルも含め、造孔材直径が大きいほど、比較的大きなミクロンスケールの空隙が増加し微構造スケールが大きくなる傾向にあった。ただし造孔材を大量に使用すると、焼成時の焼き締まりによりむしろ空隙率が低下する場合もある。

直交型FIB-SEMを用いてサンプルを観察し多数のSEM画像を取得したうえで、ピクセルの輝度値に基づき固体相と空隙相を判別し、計算空間内で3次元構造を再構築した。一例を図3に示す。同図の長辺が約150 $\mu\text{m}$ であり、従来比で500倍を超える体積に対して構造データを得ることができた。造孔材を使用した微構造スケールが大きいサンプルにおいても統計的に有意な定量化が可能である。空隙率、空隙径、比表面積密度、屈曲度ファクター等の微構造パラメータを定量化した。図4はラインインターセプト法を用いて、微構造が異なる3種類のサンプルについて空隙径分布を求めた結果である。造孔材を使用していないRefでは約1 $\mu\text{m}$ に明確なピークがひとつだけあり正規分布に近い。このスケールの空隙は、還元過程で酸化ニッケルがニッケルとなる際の体積収縮に伴い形成されたものと考えられる。造孔材(PF4)を使用したサンプルの空隙径分布は2峰性を示し、正規分布に従う微細空隙由来の分布と、対数正規分布に従う造孔材由来の大型空隙分布の重ね合わせで表現できることを示した。

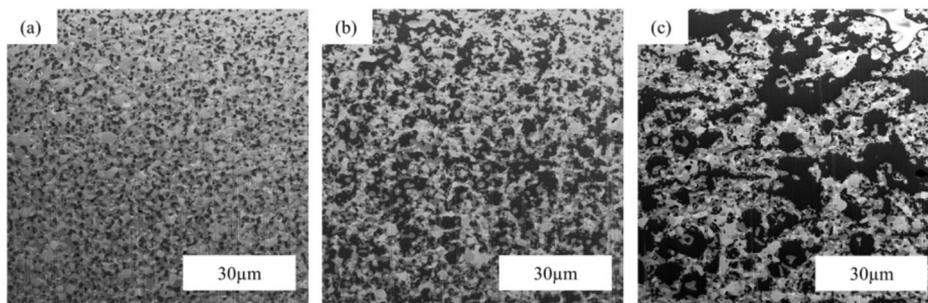


図2 空隙構造が異なるサンプルの断面SEM画像 (a) Ref、(b) PF4、(c) PF8 [4]

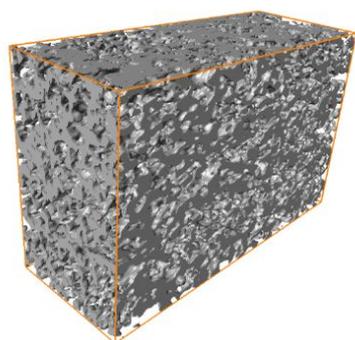


図3 FIB-SEMで得られた3次元構造

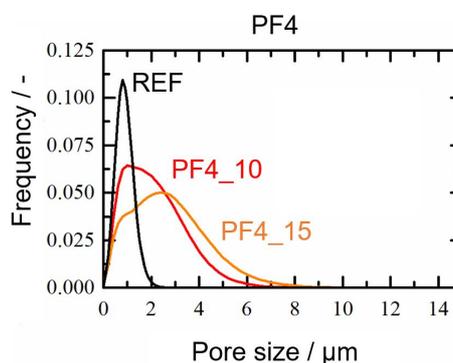


図4 空隙径分布(Ref, PF4)

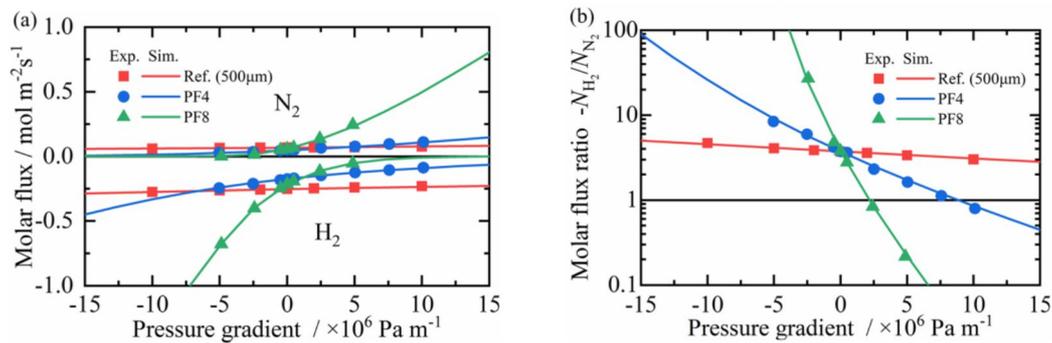


図5 水素-窒素系における対向輸送実験と対応する数値解析結果 [4]

水素-窒素とヘリウム-酸素の2通りのガス種の組み合わせについて対向輸送実験を行った。図1の装置の通り、両側から排出される混合ガスの組成をガスクロマトグラフで測定することで、各ガス種の輸送フラックスを得た。さらに多孔質体の表裏の全圧差を変更して、その影響を調べた。図5は水素-窒素系の結果の一例である。全圧差がない場合には、分子量の小さいガス種の輸送フラックスが大きくなり Graham の法則に従うこと、両ガス種が等モルで対向輸送されるためには、分子量の大きいガス種の供給圧力を相対的に高くする必要があることが明らかとなった。これは燃料極における電極厚さ方向の全圧勾配の存在を初めて実験的に示唆する結果である。図5より実験結果と数値解析結果は極めて良好に一致しており、双方の妥当性が確認された。そこでこの数値解析を SOFC の作動条件を想定した高温での水素-水蒸気系に摘要し、SOFC 燃料極におけるガス輸送について検討した。さらにイオン及び電子伝導とガス輸送を、電気化学反応モデルを介して連成する燃料極数値解析を実施し、電極の多孔質微構造と限界電流密度の関係を明らかにした。

ガス輸送現象を、より詳細に検討するために FIB-SEM で得られた 3 次元構造に基づく 3 次元ガス輸送数値解析を行った。常温実験を模し、水素と窒素の対向輸送において全圧勾配を与えた系を対象とした。まず全圧勾配がない場合には、水素および窒素の局所モル流束の絶対値は、いずれの局所空隙径においてもほぼ一致した。窒素の輸送を促進する方向すなわち SOFC において電極電解質界面から電極表面へ向かう方向に全圧勾配をかけた場合、比較的大きな空隙においては窒素の輸送の促進と水素の輸送の抑制が見られた。さらに、条件によっては水素が逆流し電極表面方向へ押し戻される現象も捕らえられた。そのような時、比較的小さな空隙では水素の輸送が促進されていた。一連の数値解析の結果、造孔材による比較的大きな空隙は水蒸気を排出するために有効であることが明らかになった。また条件によっては局所的な水素の逆流を引き起こす恐れが示された。

#### < 引用文献 >

- Haewon Seo, Hiroshi Iwai, Masashi Kishimoto, Changsheng Ding, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, Microextrusion printing for increasing electrode–electrolyte interface in anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 450 (2020) 227682.
- Haewon Seo, Masashi Kishimoto, Changsheng Ding, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, Improvement in the Electrochemical Performance of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells by Meso- and Nanoscale Structural Modifications, *Fuel Cells* 20 (2020) 570-579.
- Haewon Seo, Masashi Kishimoto, Taishi Nakagawa, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, Mechanism of improved electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by mesostructural modification of electrode–electrolyte interface, *Journal of Power Sources* 506 (2021) 230107.
- Kento Sengoku, Masashi Kishimoto, Kohei Yamazaki, Hiroshi Iwai, Effect of total pressure difference on counter transport of gases with different molecular weights through solid oxide fuel cell anode, *Journal of Power Sources* 542 (2022) 231811.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Sengoku Kento, Kishimoto Masashi, Yamazaki Kohei, Iwai Hiroshi	4. 巻 542
2. 論文標題 Effect of total pressure difference on counter transport of gases with different molecular weights through solid oxide fuel cell anode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 231811 ~ 231811
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2022.231811	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14件（うち招待講演 1件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kohei Yamazaki, Masashi Kishimoto, Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Bimodal pore-size distribution in solid oxide fuel cell anode and its effect on gas permeability
3. 学会等名 European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Porous Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells -Correlation between Structure and Performance via Transport Phenomena and Reactions
3. 学会等名 European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kento Sengoku, Masashi Kishimoto, Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Gas Transport with Total Pressure Difference in Solid Oxide Fuel Cell Anode Substrate
3. 学会等名 6th Asian SOFC Symposium and Exhibition（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎皓平, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 SOFC 燃料極における二峰性空隙構造の定量化と透過率への影響
3. 学会等名 第25回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仙石建斗, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 SOFC 燃料極支持体中のガス輸送現象における全圧差の影響
3. 学会等名 第30回SOFC研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木亮輔, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 SOFC多孔質燃料極の空隙構造がガス輸送特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会関西学生会2021年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村理貴, 岸本将史, 岩井 裕
2. 発表標題 高水蒸気分圧下におけるSOFC燃料極の性能評価とモデル化
3. 学会等名 日本機械学会関西支部 2020年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井耀大、岸本 将史、岩井 裕
2. 発表標題 3次元量み込みニューラルネットワークを用いた球充填多孔質体の屈曲度ファクタの推定
3. 学会等名 日本機械学会関西支部 2020年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masashi Kishimoto, Taichi Otsuka, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida
2. 発表標題 Charge-transfer kinetics in nickel-yttria stabilized zirconia anode of solid oxide fuel cells covering high steam concentration condition: Experimental evaluation and elementary reaction modeling
3. 学会等名 20th SNU-KU-THU Thermal Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樋口和宏, 岸本将史, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田 英生
2. 発表標題 SOFC多孔質燃料極におけるガス透過率の測定
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 山崎皓平, 岸本将史, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生
2. 発表標題 SOFC多孔質燃料極における造孔剤添加のガス輸送特性への影響
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仙石健斗, 岸本将史, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生
2. 発表標題 SOFC 多孔質電極における有効ガス拡散係数の測定
3. 学会等名 日本機械学会関西支部 2019年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岸本将史, 仙石健斗, 岩井裕
2. 発表標題 SOFC燃料極における異なる分子量を持つ気体の対向輸送に対する全圧差の影響
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村理貴, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 固体酸化物形セルの水素極活性に及ぼす水蒸気分圧の影響評価
3. 学会等名 第26回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2022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	岸本 将史  (Kishimoto Masashi)  (10757636)	京都大学・工学研究科・准教授    (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	吉田 英生  (Yoshida Hideo)  (50166964)	京都大学・工学研究科・教授     (14301)	

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