

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14663

研究課題名（和文）固体酸化物形燃料電池/電気分解リバーシブルセル電極性能劣化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Degradation mechanism of solid oxide cell electrodes during reversible operation between fuel cell and electrolysis cell modes

研究代表者

志村 敬彬 (Shimura, Takaaki)

東京大学・生産技術研究所・特任助教

研究者番号：70814143

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形セル（SOC）は、燃料電池（SOFC）モードおよび電気分解セル（SOEC）モードとして発電、燃料合成を高い変換効率にて実現するエネルギー変換デバイスである。実用化にあたり、長期運転時の劣化メカニズムの解明や、詳細な電極反応メカニズムの解明に基づく高性能な電極開発が求められている。本研究においては、主にSOC空気極に着目し、発電中の同位体交換実験と、発電状態における同位体輸送の数値シミュレーションにより、実際の多孔質電極構造における反応メカニズムの検証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの三次元電極構造解析と電極反応シミュレーションでは、局所の実際の電極反応に関しては検証ができなかった。一方、同位体交換を用いた実験においても、同位体の取り込み、輸送は電極反応だけではなく同位体の濃度勾配により進行するため、実験によって得られた同位体分布と実際の反応場を直接結びつけて議論することは困難であった。本研究で、実際の多孔質電極構造における同位体交換実験と数値計算を併用することで、これまで議論できなかった局所の電極反応メカニズムの解明に貢献する手法を確率することができた。電極反応メカニズムの解明が促進され、高性能な電極設計の指針を得ることに役立つと期待される。

研究成果の概要（英文）：Solid oxide cells (SOCs) are promising energy conversion devices owing to their high efficiency, which can be operated for electricity generation as fuel cell and fuel production as electrolysis cell modes. For practical use, high durability and enhancement in electrode performance are further required, which should be designed based on the precise understanding of electrode reaction mechanisms in the actual electrode microstructure. In this study, the actual reaction mechanism of the air electrode is investigated through oxygen isotope labeling during the power generation and the numerical simulation of oxygen isotope transport under the operating condition.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 固体酸化物形電解セル 三次元微細構造 格子ボルツマン法 同位体交換

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形セルを燃料電池(SOFC)および電気分解(SOEC)モード間でリバーシブルに運転するシステムは、電力と化学エネルギー間の高効率な相互変換を実現し、系統電力網の需給バランスを維持するための革新的技術として期待されている。長期運転時の変換効率の低下は実用化に向けた最大の課題である。主な劣化要因として、電極構造の変化や、材料の組成の変化、不純物の凝集などがあり、これらの様々な要因が複合的に作用するため、各劣化要因の影響は明らかになっていない。本研究では、電極性能の測定、電極微細構造の三次元定量評価、電極反応の数値シミュレーション、反応場の可視化の手法を用いて、各劣化要因の影響を定量評価することで、リバーシブルモードにおける電極性能劣化メカニズムを解明し、高性能、高耐久性の新規電極構造の設計指針を示すことを目指す。本研究の遂行により、高効率で発電と燃料合成を低コストにて実現するシステムの開発を促進し、エネルギー源の画期的な転換を実現することができると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、SOC 電極のリバーシブル運転における性能劣化メカニズムや、電極反応のメカニズムを、実験および数値計算の手法を組み合わせることで、様々な劣化要因の影響を定量評価することにより解明することを目的とする。申請者が従来から用いていた手法に加え、近年確立した酸素同位体ラベリング技術も合わせて用いることで、より詳細な検証が可能であると考えられる。得られた知見に基づいて、高性能、高耐久性の新規電極構造を提案することを目指す。

3. 研究の方法

YSZ 電解質支持型のボタンセルを用いて、LSM-YSZ 空気極に酸素同位体 ^{18}O のラベリングを行った。運転温度 700°C において、 $^{18}\text{O}_2$ を 2 分間供給後、水冷したヘリウムを供給することで急冷した。電極破片をエポキシ樹脂に含浸し、観察面を研磨したのち、FIB-SEMにて連続断面画像の取得を行った。加工後の断面を二次イオン質量分析により解析したのち、再び FIB-SEMにて連続断面画像を取得した。画像処理により、LSM,YSZ,空隙の三相に相判別を行い、三次元構造の再構築を行った。構造解析により、各相の連結や三相界面の評価を行った。得られた電極構造を用いて、格子ボルツマン法により電極反応の数値計算を行った。その後、得られた発電状態における同位体の輸送を数値計算により計算した。計算により得られた同位体分布と SIMS の結果を比較し、電極反応メカニズムの考察をした。

4. 研究成果

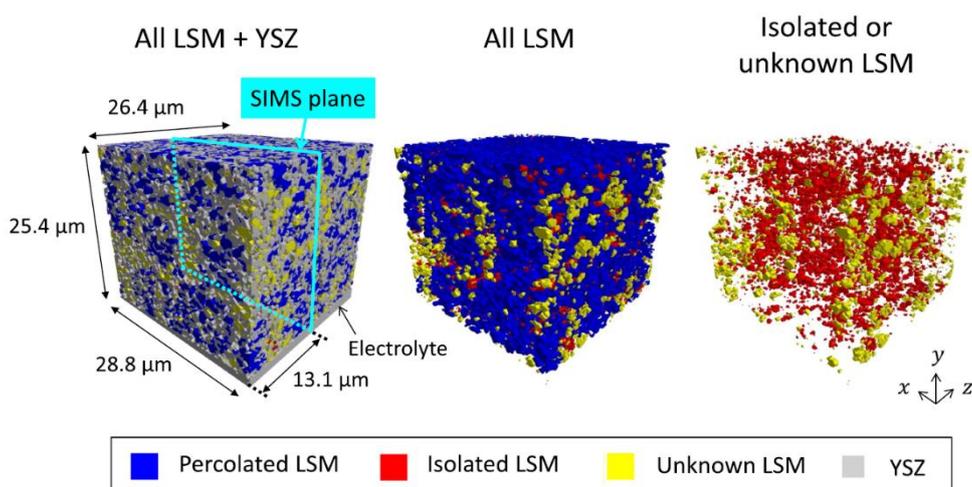
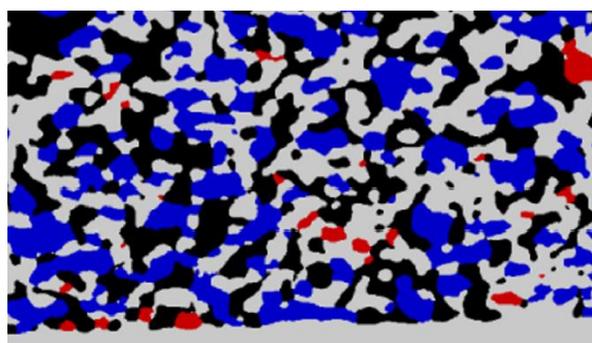
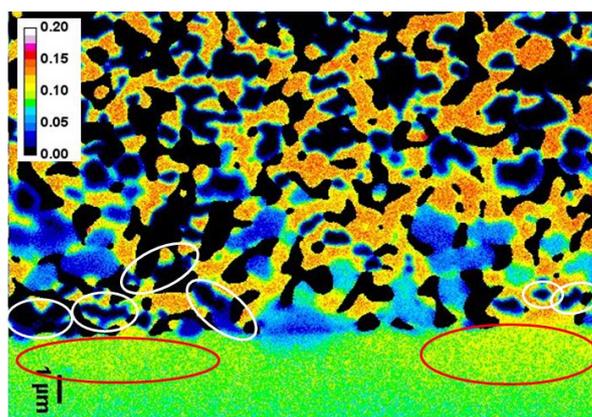


図1 三次元再構築された LSM-YSZ 空気極構造。(T. Nagasawa, T. Shimura et al., *J. Electrochem. Soc.*, 168, 2021)

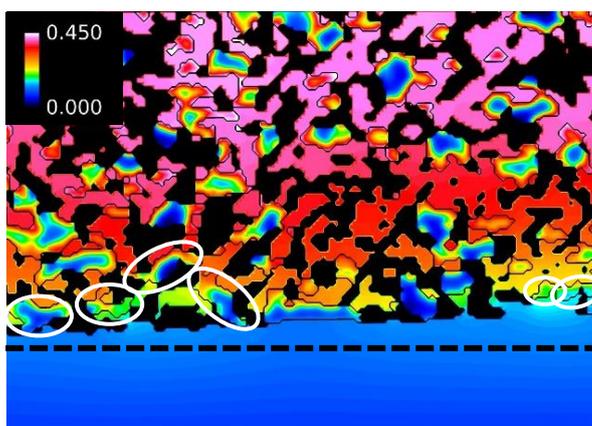
図1に、FIB-SEMにより三次元再構築された LSM-YSZ 空気極の構造を示す。YSZ, LSM に関して、それぞれ電解質側、集電層側からの連結性を判定した。YSZ はほぼすべてが連結相であった。LSM は、連結相を青で、孤立相を赤で示している。黄色はこの体積内では連結していないものの、再構築された領域の境界に含まれているため、孤立/連結が判定できない相である。



(a)



(b)



(c)

図 2. (a) SEM 画像から相判別を行った LSM-YSZ 空気極断面図. 灰 : YSZ, 青 : 連結 LSM, 赤 : 孤立 LSM. (b) 同断面において SIMS により計測された発電状態における ^{18}O 相対濃度分布. (c) 数値計算により得られた ^{18}O 相対濃度分布. (T. Shimura et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 2023)

図 2 に、SIMS 計測を行った断面図と、SIMS および数値計算により得られた酸素同位体 ^{18}O 相対濃度分布を示す。(a),(b)より、 ^{18}O は YSZ 相の全体に、電解質に近い LSM 内部に分布していることが分かる。電解質に近い部分の LSM のみで ^{18}O の取り込みが見られるのは、電極反応による酸素ポテンシャルの低下により、LSM の酸素の拡散係数が上昇したためと考えられる。(c) に示す数値計算によって得られた ^{18}O 分布においても、YSZ の方が高い濃度分布を示しており、定性的に傾向を再現することができた。(a)において赤で示されている孤立 LSM に着目すると、この領域では ^{18}O の入り込みは見られないことが分かり、電気化学反応に寄与していないことを示す結果となった。一方、(b)の白い楕円で示される領域においては、連結した LSM に対応する領域であるにもかかわらず、 ^{18}O の入り込みがほとんど見られない領域となっている。(c)に示すように、これらの領域においては数値計算結果では ^{18}O の入り込みが見られる。このように、実際の三次元電極構造においては、構造の連結や従来の電気化学反応モデルでは説明できない反応活性の分布が存在することが示唆される。

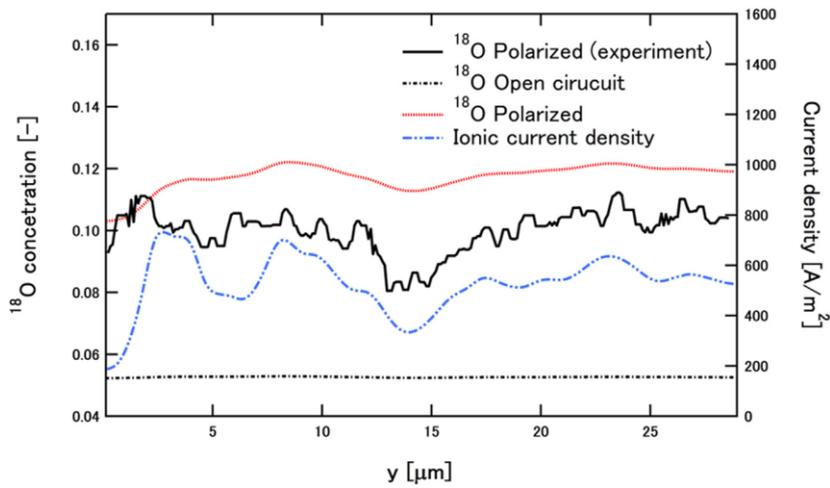


図 3. 図 2(c)に示す破線上における ^{18}O 相対濃度分布とイオン電流の分布. (T. Shimura et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 2023)

図 3 に、図 2(c)の破線上における ^{18}O 相対濃度分布とイオン電流の分布を示す。SIMS 計測による分布、および開放端条件にて同位体輸送計算を行った場合の分布も併せて示す。発電状態においては、電解質内部における同位体濃度が上昇していることが分かり、これは三相界面からの同位体の取り込みと、YSZ の高い拡散係数のためと考えられる。発電状態における同位体濃度分布は、中央部において濃度が下がっている領域が見られる。これは、SIMS による結果と一致するものであり、図 2 (b) においても、赤い楕円で示す領域では同位体濃度が相対的に高いことが分かる。イオン電流の分布も同様の傾向を示しており、発電状態におけるイオン電流の分布が、同位体濃度分布に影響していることを示している。

このように、同位体交換実験だけでは、実際に電極構造内で起きている反応との対応を関連付けることは困難であったが、三次元の電極構造を用いた数値計算を併用することにより、実際の電極内部に存在する反応活性の不均一さや、反応により生成されるイオン電流との対応が明らかとなった。この手法により、実際の電極における電気化学反応メカニズムのさらなる解明が可能となり、より高性能な電極の設計につながると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4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 Nagasawa Tsuyoshi、Shimura Takaaki、Shikazono Naoki、Hanamura Katsunori | 4. 巻 168 |
| 2. 論文標題 Distribution of Reaction Sites in SOFC Cathode through Oxygen Isotope Labeling with Three-Dimensional Microstructural Analysis | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society | 6. 最初と最後の頁 064506 ~ 064506 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac075f | 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 Shimura Takaaki、Nagasawa Tsuyoshi、Shikazono Naoki、Hanamura Katsunori | 4. 巻 103 |
| 2. 論文標題 Electrochemical Reaction Mechanism of LSM-YSZ Composite Cathode Based on 3D Simulation of Oxygen Diffusion and Oxygen Labeling Experiment | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ECS Transactions | 6. 最初と最後の頁 1339 ~ 1349 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/10301.1339ecst | 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 SCIAZKO Anna、SHIMURA Takaaki、KOMATSU Yosuke、SHIKAZONO Naoki | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 Ni-GDC and Ni-YSZ electrodes operated in solid oxide electrolysis and fuel cell modes | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Thermal Science and Technology | 6. 最初と最後の頁 JTST0013 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/jtst.2021jtst0013 | 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 Sciazko Anna、Komatsu Yosuke、Shimura Takaaki、Shikazono Naoki | 4. 巻 478 |
| 2. 論文標題 Multiscale microstructural evolutions of nickel-gadolinium doped ceria in solid oxide fuel cell anode | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Power Sources | 6. 最初と最後の頁 228710 ~ 228710 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.228710 | 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 Shimura T., Nagasawa T., Shikazono N., Hanamura K. | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Three-dimensional numerical simulation of oxygen isotope transport in lanthanum strontium manganese - Yttria-stabilized zirconia cathode of solid oxide fuel cell | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy | 6. 最初と最後の頁 19233 ~ 19247 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2023.01.349 | 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 - |

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

| |
|---------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 志村 敬彬, 長澤 剛, 鹿園 直毅, 花村 克悟 |
| 2. 発表標題 LSM/YSZ コンポジット電極の酸素同位体ラベリングと三次元微細構造内酸素拡散数値シミュレーション |
| 3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Shimura Takaaki, Nagasawa Tsuyoshi, Shikazono Naoki, Hanamura Katsunori |
| 2. 発表標題 Electrochemical Reaction Mechanism of LSM-YSZ Composite Cathode Based on 3D Simulation of Oxygen Diffusion and Oxygen Labeling Experiment |
| 3. 学会等名 SOFC-XVII (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 志村 敬彬, 長澤 剛, 鹿園 直毅, 花村 克悟 |
| 2. 発表標題 LSM/YSZコンポジット電極の三次元構造を用いた電気化学シミュレーションと酸素同位体分布の比較による電極内反応メカニズムの検証 |
| 3. 学会等名 第29回SOFC研究発表会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 長澤 剛, 志村 敬彬, 鹿園 直毅, 花村 克悟 |
| 2. 発表標題 酸素同位体ラベリングと三次元薄構造観察を組み合わせたLSM/YSZ コンポジット電極の反応場分布解析 |
| 3. 学会等名 第29回SOFC研究発表会講演要旨集 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Shimura, T., Nagasawa, T., Shikazono, N. and Hanamura, K |
| 2. 発表標題 Distribution of Electrochemical Reaction Sites in SOFC Composite Cathode Based on Isotope Labeling Coupled with Three-dimensional Electrochemical Simulation |
| 3. 学会等名 14th European SOFC and SOE Forum (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Sciazko, A., Shimura, T., Komatsu, Y. and Shikazono, N |
| 2. 発表標題 Evolutions of microstructure and performance of Ni-GDC and Ni-YSZ fuel electrodes under reversible operation |
| 3. 学会等名 14th European SOFC and SOE Forum (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|----------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 志村敬彬, 長澤 剛, 鹿園直毅, 花村 克悟 |
| 2. 発表標題 酸素同位体ラベリングと三次元微細構造解析を用いた固体酸化物燃料電池コンポジット空気極の活性反応場の評価 |
| 3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム |
| 4. 発表年 2020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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|