

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15392

研究課題名（和文）酸化・還元耐性に優れた固体酸化物形燃料電池の開発

研究課題名（英文）Development of Solid Oxide Fuel Cells resistant for oxidation and reduction

研究代表者

山口 真平（Yamaguchi, Shimpei）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：40761002

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）：再生可能エネルギーの普及に向け、水素、一酸化炭素、ならびに炭化水素を効率よく電力へ変換する固体酸化物形燃料電池が注目されているが、燃料極の酸化・還元耐性が低いことが普及の課題となっている。本研究では、酸化・還元耐性に優れたスピネル型の結晶構造を有する酸化物を既存の燃料極へ複合化することで、燃料極の酸化・還元耐性の向上を検討した。燃料極に複合化したNiOを含むスピネル酸化物は、還元によって結晶から数nm～数十nmのNi粒子が分散化し、酸化によって元の結晶へ再生することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、酸化・還元によって再生する複合酸化物を固体酸化物形燃料電池の燃料極へ複合化することで、燃料極の酸化・還元耐性の向上を目指したもので、これまでにないコンセプトに基づくものであり、新規性は高い。性能面では、燃料極の導電性が低下する課題があるが、構造最適化を行うことで、性能向上につながる可能性が確認されている。これらの知見は、エネルギー学、材料化学、化学工学などの学問分野に貢献するため、学術的意義も大きいものである。また、本研究成果の先には、高耐久・高効率の発電デバイスへの応用が期待されるため、産業界への寄与は大きいものであり、社会的意義も大きいものである。

研究成果の概要（英文）：To facilitate utilizations of renewable energy, solid oxide fuel cells (SOFCs) which can convert hydrogen, carbon monoxide, and hydrocarbons originated from renewable energy into electricity efficiently attract much attention nowadays. However poor durability of fuel electrodes of SOFCs in reduction and oxidation (red-ox) is a matter for development. In this study, we tried to enhance the red-ox durability of fuel electrodes, by fabricating complex fuel electrode with red-ox durable spinel oxide. In the spine oxide, Ni particles with sizes of ca. 5-50 nm exsolved from the oxide in reduction and the initial oxide can be regenerated again in oxidation. The regenerative mechanism of spine oxide is considered to contribute the red-ox durability. Poor electron conductivity of the spinel oxide decreases the electrochemical performance of SOFCs.

研究分野：エネルギー学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 酸化・還元耐性 再生可能エネルギー バイオマス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー由来の燃料を効率よく電力に変換できる固体酸化物形燃料電池 (SOFC) が期待されているが、燃料極の性能低下が課題となっている。一般的な燃料極は、10 mol%以下の Y_2O_3 を ZrO_2 に添加した電解質 (YSZ) と NiO が複合化した多孔質のサーメット (NiO-YSZ) で構成される。NiO-YSZ を還元することで得られる Ni-YSZ における燃料の電気化学酸化反応は、Ni、YSZ、およびガスが接する三相界面で進行する。燃料極の性能低下の主な原因は、熱による Ni 粒子の凝集による三相界面の低下に伴う電気化学活性の低下、混入した酸素による Ni の不均一な酸化膨張に伴う Ni の凝集や電解質の破壊、または炭素析出による三相界面の減少などである。一方、酸化・還元耐性のあるスピネル型の酸化物 $NiAl_2O_4$ は、還元により Ni が $NiAl_2O_4$ から析出することで Al_2O_3 上に分散化し、酸化により Ni と Al_2O_3 が反応し $NiAl_2O_4$ が生成する再生機能が約 800 °C で生じることが明らかにされている。このような再生機能を有する複合酸化物を燃料極に加えることで、従来の SOFC の燃料極にはない、凝集した Ni の再分散化による三相界面の再生、Ni の不均一な酸化膨張の抑制、ならびに析出した炭素の酸化除去のいずれもが可能な、酸化・還元耐性に優れた SOFC を実現できると期待されている。しかしながら、酸化・還元により再生する酸化物を含む燃料極は検討されていない。

2. 研究の目的

上記の課題に対し、酸化・還元耐性の高い SOFC の開発指針を得ることを主な目的とする。 $NiAl_2O_4$ は酸化・還元により再生する機能を有することで酸化・還元耐性に優れるが、還元時には生成する Ni のみが電子伝導性を担い、 $NiAl_2O_4$ ならびに Al_2O_3 は電子伝導性が低い課題がある。そのため、 $NiAl_2O_4$ を燃料極に複合化した場合、燃料極は電子伝導性が低下することでオーム損が増加する問題が想定される。そこで、Ni の導電性を損なわない範囲で $NiAl_2O_4$ を加えた燃料極を実際に作製し、酸化・還元時の電気化学的特性や構造特性を実験的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、計算熱力学を用い $NiAl_2O_4$ を含む酸化物 (NAO) の結晶状態図を作成し、酸化・還元時の結晶構造の変化を予測する。実際に Ni と Al の比率の異なる NAO をゾル-ゲル法により作製し、逐次昇温還元および酸化を行うことで酸化・還元特性や構造変化を確認する。NAO-NiO-YSZ を燃料極とする電解質支持セル作製し、構造観察を行うとともに、酸化・還元後に参照極-燃料極間の過電圧の Tafel プロットにより交換電流密度を評価し、三相界面長さを相対的に見積もることで、酸化・還元耐性に関わるデータを取得する。

4. 研究成果

本研究では、SOFC の燃料極の酸化・還元耐性を向上することを目指した実験を行った。

$NiAl_2O_4$ を含む酸化物 (NAO) の 850 °C における三元状態図を図 1 に示す。Ni-Al 系酸化物は、酸化雰囲気において $NiAl_2O_4$ 、NiO、ならびに Al_2O_3 が安定であり、還元雰囲気では Ni および Al_2O_3 が安定な状態であることが確認された。Ni:Al=1:2、0.87:2、ならびに 0.02:2 の組成の NAO を合成し、これらの還元体の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察像を図 2 に示す。Ni 含量が

少ないほど、還元により析出する Ni 粒子径が小さくなる傾向が確認された。逐次昇温還元の結果から、Ni:Al=1:2 の NAO は NiAl_2O_4 、 NiO 、ならびに Al_2O_3 が共存することが確認された。燃料極では Ni 粒子同士がつながることで電子伝導性が得られるため、Ni 粒子同士がある程度つながりやすい可能性を踏まえ Ni:Al=1:2 の NAO を燃料極へ複合化した。

既存の NiO-ScSZ ならびに NAO-NiO-ScSZ を燃料極とする電解質支持セルを作製し、42 回の酸化・還元時の燃料極の交換電流密度の推移を図 3 に示す。酸化・還元後の燃料極の交換電流密度は、 NiO-YSZ では低下したが、 NAO-NiO-ScSZ では低下しなかった。交換電流密度は三相界面の関数でもあることから、酸化・還元により三相界面長さは NiO-ScSZ では漸減したが、 NAO-NiO-ScSZ では変化しなかったことが考えられる。 NAO-NiO-ScSZ の断面 SEM 像を図 4 に示す。数 μm 径の NAO 粒子が燃料極に分散しており、NAO の還元により数十 nm の Ni 粒子が Al_2O_3 表面へ分散した状態が確認された。酸化・還元で再生する NAO が NiO-ScSZ に分散することで、Ni の凝集や酸化膨張時の応力を緩和している可能性が考えられる。

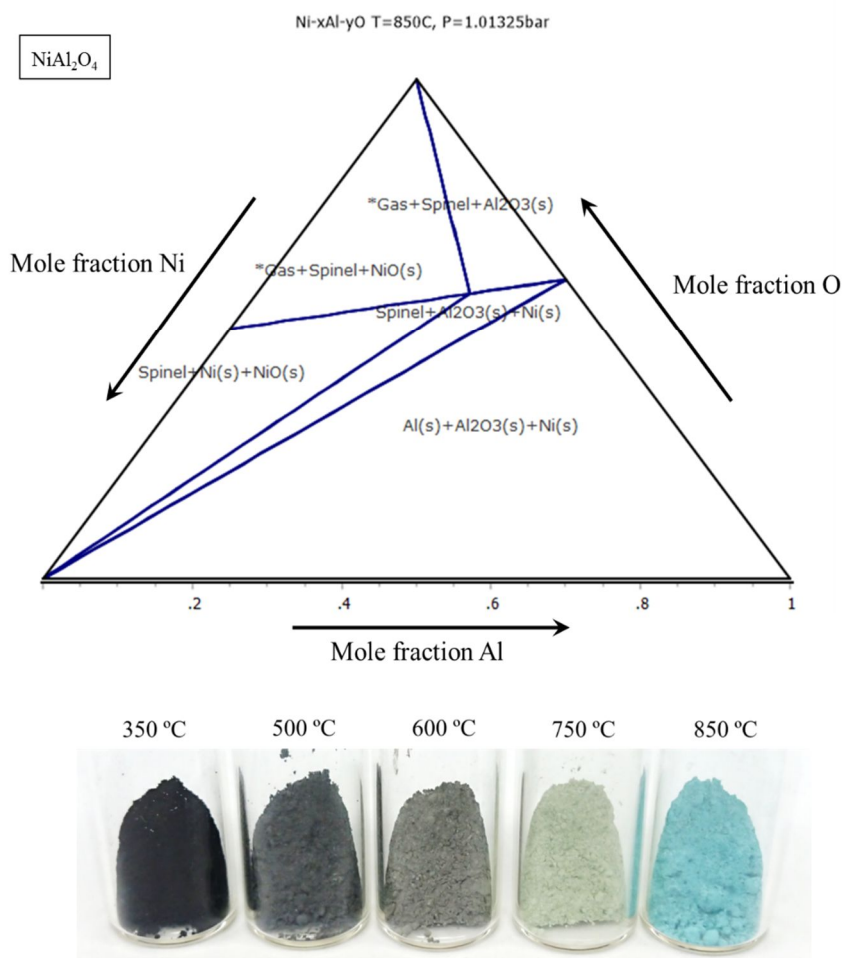


図 1 Ni-Al-O 系の三元状態図と各温度の酸化後の NAO 粉末の外観

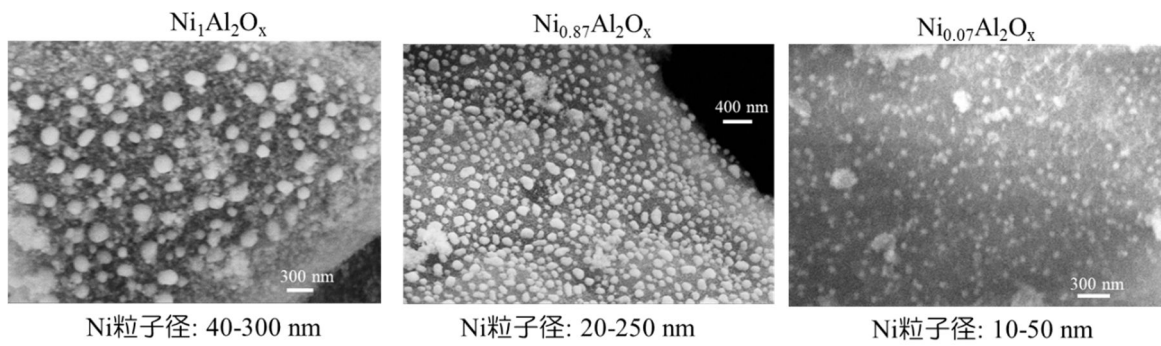


図2 NAO還元体のSEM像

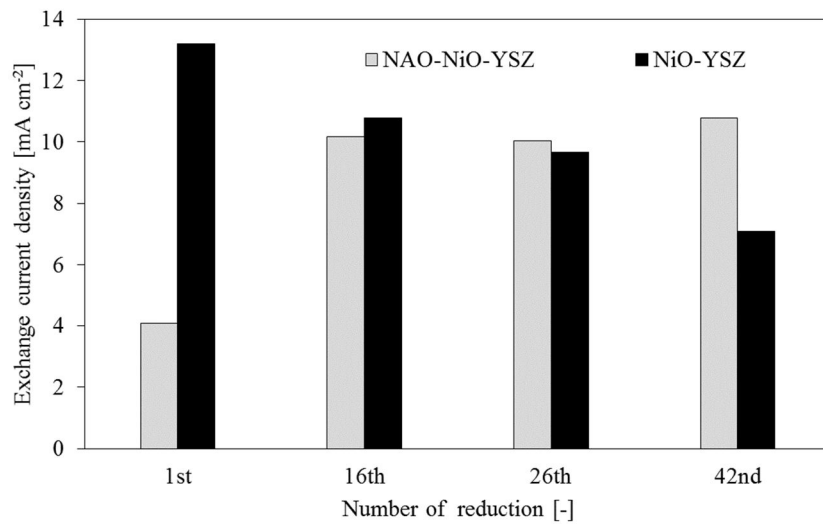


図3 繰り返し酸化・還元後のNAO-NiO-YSZとNiO-YSZの交換電流密度

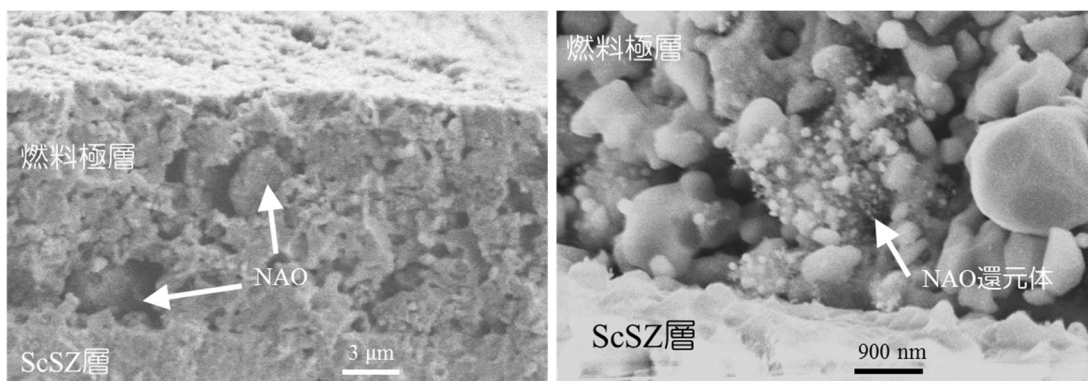


図4 NAO-NiO-YSZの断面SEM像(左:酸化物、右:還元物)

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 Yamaguchi S., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K.	4. 巻 488
2. 論文標題 Characteristics of solid oxide fuel cells in gasified gases from biomass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 229467 ~ 229467
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2021.229467	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shimpei Yamaguchi, Masashi Ootani, Tomoatsu Ozaki, and Takeshi Suyama.
2. 発表標題 Regenerative spinel oxide catalysts for efficient production of energy from biomass
3. 学会等名 Sintering2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shimpei Yamaguchi, Tomoatsu Ozaki, Takeshi Suyama, and Masashi Ootani
2. 発表標題 Regenerative spinel oxide catalysts for methane utilizations
3. 学会等名 46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021)（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口真平
2. 発表標題 ガス化と燃料電池を利用したバイオマスガス化発電技術
3. 学会等名 TMC技術研修会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口真平、尾崎友厚、陶山剛
2. 発表標題 脱炭素を目指したバイオマスのがス化発電
3. 学会等名 ORIST 技術シーズ・成果発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口真平
2. 発表標題 脱炭素に不可欠な固体酸化物形燃料電池
3. 学会等名 ORIST技術セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陶山剛、山口真平
2. 発表標題 勘の数値化による粉体製造の省エネルギー化
3. 学会等名 ORIST 技術シーズ・成果発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yamaguchi Shimpei, Ozaki Tomoatsu, and Suyama Takeshi
2. 発表標題 Solid Oxide Fuel Cells with Red-Ox durable anode containing regenerative spinel oxides
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yamaguchi Shimpei, Ozaki Tomoatsu, Inaoka Koji, Yamada Yuki, Baba Tatsuya, Saito Masaki, and Aoyama Erika
2. 発表標題 A Feasibility Study for Electrochemical Toluene Oxidation over Solid Oxide Cells
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 NiAl ₂ O ₄ と -Al ₂ O ₃ とZrO ₂ とが複合化した複合酸化物、当該複合酸化	発明者 山口真平、尾崎友厚、陶山剛、大谷昌司、森山香名	権利者 (地独)大阪産業技術研究所、関西触媒化学(株)
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-007756	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	陶山 剛 (Suyama Takeshi)		材料の作製・評価
研究協力者	尾崎 友厚 (Ozaki Tomoatsu)		材料の作製・評価
研究協力者	大谷 昌司 (Ootani Masashi)		材料に関するアドバイス

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