

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360093

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池燃料極のニッケル焼結挙動の解明

研究課題名(英文) Study on Nickel Sintering in Solid Oxide Fuel Cell Anode

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) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭化水素燃料を用いた究極の発電効率を実現するために不可欠な固体酸化物形燃料電池(SOFC)を対象とし、その経時劣化において大きな課題となる燃料極Niの焼結挙動を解明することを目的とする。そのために、第一原理計算、分子動力学法、レベルセット法を用いて、物性値情報を共有させたナノからミクロンスケールまでの連成数値シミュレーション手法を開発する。実際のSOFC燃料極構造データおよび実験結果を用いつつ、世界に先駆けて開発する数値シミュレーション技術を駆使することで、SOFC燃料極のNi焼結挙動の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：In the present study, solid oxide fuel cell (SOFC) which is indispensable for achieving highest efficiency for energy conversion from hydrocarbon fuel is investigated. One of the major issues of SOFC is the sintering of Nickel in the anode which causes degradation problem. In order to overcome sintering degradation issue, first principle analysis, molecular dynamics and continuum approaches as well as experimental studies were carried out in the present study.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：燃料電池 燃料極 数値シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

SOFC の特徴として、燃料電池の中でも最も高効率であること、酸化物イオンが移動するため多様な燃料に対応できることが挙げられる。一方で、更なる高性能化・低コスト化・高信頼性が求められている。現在は、特に耐久性を向上させるための基礎研究が特に強く求められているが、SOFC は高温の酸化(還元)雰囲気という非常に過酷な条件下で動作するため実験が非常に困難であり、現象理解が進んでいるとは言えない。例えば、燃料極の代表的な材料である Ni-YSZ では、長期運転中に Ni の焼結が進行し、導電パスが切断されセルが破壊する事例が報告されている。Ni 焼結による劣化は、製造プロセス、組み合わせられる酸化物種、水蒸気分圧や硫黄濃度等の雰囲気条件等によって大きな影響を受けることが知られているが、そのメカニズムの解明は十分とは言えない。このような課題を克服するためには、数値シミュレーション技術を革新し、これを駆逐することで現象理解を深めるアプローチが不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、炭化水素燃料の究極の発電効率を実現するために不可欠な固体酸化物形燃料電池(SOFC)を対象とし、その経時劣化において大きな課題となる燃料極 Ni の焼結挙動を解明することを目的とする。そのために、第一原理計算、分子動力学法、レベルセット法を用いて、物性値情報を共有させたナノからミクロンスケールまでの連成数値シミュレーション手法を開発する。従来のシミュレーション技術の課題を乗り越えるために、申請者らがこれまで取り組んできた電極 3 次元構造および化学ポテンシャル分布予測手法、加速化分子動力学シミュレーション、多元系第一原理計算手法を SOFC に特化する形で一層高度化する。実際の SOFC 燃料極構造データおよび実験結果を用いつつ、世界に先駆けて開発する数値シミュレーション技術を駆逐することで、SOFC 燃料極の Ni 焼結挙動を詳細に解明する。

3. 研究の方法

SOFC の燃料極として広く用いられている Ni-YSZ 電極は、長期運転中に Ni の焼結が進み、導電パスが切断されることによる劣化が問題となっている。本研究では、Ni が表面拡散に伴って空隙内を變形しながら移動する様子を追跡するレベルセット法コード、レベルセット法に必要な拡散係数等の速度論パラメーターを導出する加速化分子動力学法コード、原子間ポテンシャルや材料定数を導出するための密度汎関数理論に基づく第一原理計算コードを開発する。これらを SOFC 電極に特化し、高度化する。また、物性情報を共有することで、ナノメートルからマイクロメートルスケールをカバーする連成シミュレーション技術を開発し、SOFC 燃

料極の劣化メカニズム、特に水蒸気の Ni の焼結挙動におよぼす影響を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、収束イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)により再構築した固体酸化物形燃料電池(SOFC)のニッケル/イットリア安定化ジルコニア(Ni/YSZ)燃料極の 3 次元構造の相界面をレベルセット関数により表現し、界面曲率や三相界面接触角を定量化する手法を開発した。電極における電気化学反応の活性点である三相界面において、ニッケル、YSZ、空隙の各相の接触角を正確に導出するためには、三相界面に垂直な平面を定義する必要がある。本研究では、ラグランジュの未定乗数法を用いて局所三相界面方向ベクトルを算出し、精度の高い接触角算出手法を開発した。本手法により、世界ではじめて実電極を用いた接触角計測が可能となった。

続いて、SOFC 電極多孔構造の焼結プロセス中の形態変化を予測するための数値シミュレーションコードとして、フェーズフィールド法およびカイネティックモンテカルロ法を取り上げ、そこで必要となる拡散係数や表面エネルギーといった詳細な計算パラメーターを実験結果に基づいて評価および検証した。実験では、通常の Ni/YSZ 燃料極の形態変化を温度やガス雰囲気を変化させることで観察した。さらに、燃料極を構成するニッケル、酸化ニッケル、YSZ の単体粉末ならびに混合粉末を用いた焼結実験を行った。焼結プロセスの途中の 3 次元構造データを用いて数値計算パラメーターを検証することで、数値シミュレーション手法を実電極の形態変化予測に適用できる見通しが得られた。

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 8 件)

- Jiao, Z. and Shikazono, N., Simulation of Nickel Morphological and Crystal Structures Evolution in Solid Oxide Fuel Cell Anode Using Phase Field Method, J. Electrochem. Soc., 161 (5), pp.F577-F582 (2014). 査読有
- Jiao, Z. and Shikazono, N., Study on the Influence of Current Collector on the Sudden Deterioration of Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance, J. Fuel Cell Sci. Technol., 11(2), 021010 (2013). 査読有
- Jiao, Z. and Shikazono, N., Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Evolution Using Phase Field Method, J. Electrochem. Soc., 160 (6), pp. F709-F715 (2013). 査読有
- Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., Quantitative Study on the Correlation Between Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Composite Anode Performance and

Sintering Temperature Based on Three Dimensional Reconstruction, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (7), pp. F278-F286 (2012). 査読有

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., Quantitative Characterization of SOFC Nickel-YSZ Anode Microstructure Degradation Based on Focused-Ion-Beam 3D-Reconstruction Technique, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (3), pp. B285-B291 (2012). 査読有

Jiao, Z., Takagi, N., Shikazono, N. and Kasagi, N., Study on Local Morphological Changes of Nickel in Solid Oxide Fuel Cell Anode using Porous Ni pellet Electrode, *J. Power Sources*, 196 (3), pp. 1019-1029 (2011). 査読有

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., An Ultra-fast Fabrication Technique for Anode Support Solid Oxide Fuel Cells by Microwave, *J. Power Sources*, 196 (13), pp. 5490-5493 (2011). 査読有

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., Study on Degradation of Solid Oxide Fuel Cell Anode by using pure Nickel Electrode, *J. Power Sources*, 196 (20), pp. 8366-8376(2011). 査読有

[学会発表](計16件)

大井彰洋, 原祥太郎, 焦震鈞, 志村敬彬, 西橋健, 鹿園直毅, NiO-YSZ 燃料極の製造プロセスにおける焼結挙動の研究, 第22回 SOFC 研究発表会講演要旨集, pp. 60-63, 東京(2013年12月19日-20日).

Jiao, Z. and Shikazono, N., Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Evolution Using Phase Field Method, 第22回 SOFC 研究発表会講演要旨集, pp. 42-47, 東京(2013年12月19日-20日).

Hara, S., Shikata, K., Shikazono, N., Izumi, S. and Sakai, S., Monte Carlo Study on The Constraint Effect of YSZ Phase on Ni Sintering in Ni-YSZ Composite System, Proc. 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII, Okinawa, October 6-11, 2013).

Shimura, T. and Shikazono, N., Quantitative Analysis of SOFC Anode Microstructure Change During Redox Cycles, Proc.: 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII, Okinawa, October 6-11, 2013).

Jiao, Z. and Shikazono, N., Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Evolution Using Phase Field Method, Proc. 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII, Okinawa, October 6-11, 2013).

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N.,

Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Evolution by Using the Phase Field Method, 第21回 SOFC 研究発表会講演要旨集, pp. 52-55, 東京(2012年12月17日-18日).

原祥太郎, 四方健太郎, 孫瑜, 鹿園直毅, 泉聡志, 酒井信介, 3次元モンテカルロ法に基づくSOFC燃料極のNi粗大化現象解析, 第21回 SOFC 研究発表会講演要旨集, pp. 182-185, 東京(2012年12月17日-18日).

原祥太郎, 四方健太郎, 鹿園直毅, 泉聡志, 酒井信介, 固体酸化物形燃料電池燃料極の構造変化に関するナノ・メゾスケール解析, 日本機械学会第4回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集 230, 北九州(2012年10月22日-24日).

Umeno, Y., Tada, T., Hara, S. and Shikazono, N., Multiscale Modeling for Material Design of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, Proc. ECI Harnessing the Materials Genome, Colorado (Sep. 30- Oct. 5, 2012).

志村敬彬, 尺田将喜, 西橋健, 鹿園直毅, Redox サイクルにおけるSOFC燃料極の微細構造変化に関する定量的評価, 日本機械学会2012年度年次大会講演論文集, J081014, 金沢(2012年9月10日-12日).

四方健太郎, 原祥太郎, 鹿園直毅, 泉聡志, 酒井信介, SOFC燃料極の微視構造発展予測に向けた3次元モンテカルロシミュレーション, 日本機械学会2012年度年次大会講演論文集, J081014, 金沢(2012年9月10日-12日).

Sun, X., Jiao, Z., Lee, G., Hayakawa, K., Okita, K., Shikazono, N. and Kasagi, N. 3D Quantitative Characterization of Nickel-Yttria-stabilized Zirconia Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure in Operation, 10th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, B0511, Lucerne, Switzerland (June 27-29, 2012).

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., Evolution of Microstructural Parameters of Solid Oxide Fuel Cell Anode during Initial Discharge Process, 10th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, B1003, Lucerne, Switzerland (June 27-29, 2012).

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., 3D Quantitative characterization of Nickel-Yttria-stabilized Zirconia solid oxide fuel cell anode microstructure in discharge, 第20回 SOFC 研究発表会講演要旨集, pp.34-37, 東京(2011年12月12日-13日).

Shikazono, N. and Kasagi, N., Numerical Simulation of SOFC Electrode Polarization Using Three-Dimensional Microstructure Reconstructed by FIB-SEM, Proc. 2011 MRS Fall Meeting, Boston, USA, C8.3, Boston, (November 8- December 2,

2011)

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., Study on Degradation of Solid Oxide Fuel Cell with Pure Ni Anode, ECS Trans. 35 (1), pp.1735-1742, 12th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Montreal, Canada, (May 3, 2011).

〔図書〕(計3件)

鹿園直毅,「第 1.3 節 Ni-YSZ 燃料極の形態変化」,ナノ・マイクロスケール機械工学,東京大学出版会, pp. 13-16 (2014).

鹿園直毅,「第 6.2.1 項 固体酸化物形燃料電池」,ナノ・マイクロスケール機械工学,東京大学出版会, pp. 227-231 (2014).

Shikazono, N. and Kasagi, N., CHAPTER 8: Three Dimensional Numerical Modelling of Ni-YSZ Anode, Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling, Meng Ni and Tim S. Zhao (ed.), ISBN 978-1-84973-654-1, pp. 200-218 (2013).

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

無し

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

梅野 宜崇 (UMENO, Yoshitaka)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号：40314231

(3)研究分担者

原 祥太郎 (HARA, Shotaro)
東京大学・生産技術研究所・特任講師