

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

|           |  |
|-----------|--|
| 機関番号：     | 11101  |
| 研究種目：     | 挑戦的萌芽研究  |
| 研究期間：     | 平成 23 年度 ～ 平成 24 年度  |
| 課題番号：     | 23651060   |
| 研究課題名（和文） | 低コストと低環境負荷を両立する革新的な空気極支持型燃料電池セルの開発   |
| 研究課題名（英文） | Development of Novel Cathode-supported Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) with Low-cost and Low Environmental Burden |
| 研究代表者：    | 阿布 里提<br>(Abuliti Abudula)<br>弘前大学・教授<br>研究者番号：70565374  |

## 研究成果の概要（和文）：

高性能空気極支持膜式セルを安価なデュアル乾式成膜法(dual dry pressing method)とコーティング及び共焼結法を基本とした製造プロセスを確立した上で、空気極支持膜と電解質を一体化したハーフセルの上にアノード材料を塗布・形成・共焼結したセルを創製し、①セル構成材料の仕様(新規材料・粒度・混合割合など)とナノマイクロ構造制御・組成制御等の手法による空気極支持膜の改善；②発電特性とアノード電極反応ガスの並行分析；③SEM や XRD 等の手法による発電試験前後の電極材料・構造の変化分析などの方法を用いて、多様な燃料(H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 等)適応型 SOFC アノードの高性能化及び炭素析出による性能劣化への抑制条件を検討した。その結果、LSM-SDC/ScSZ/Ni-SDC セルの発電評価試験より、A サイト欠陥型 LSM は、空気極支持膜/電解質膜界面の変質抑制に効果的であることを明らかにする他、グリシン硝酸塩法(Glycine-nitrate combustion process)より合成したアノード合金材料を用い、作製した LSM-CGO/ScSZ/NiCuO-CGO などのセルの発電試験によって、高電流密度領域における Ni ベースアノードの急速劣化現象を突き止め、その劣化の原因は電流密度増加に伴い生成した H<sub>2</sub>O が増加し、 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  圧力比が高くなることによって Ni 合金中の Ni が再酸化または焼結が急速に進んだことによるものと明らかにした。また、低濃度 H<sub>2</sub> 燃料の場合でも、電流密度増大によってアノードの急速劣化が早くなり、急速劣化開始のしきい値は圧力比  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  によって決まることを明らかにした。

## 研究成果の概要（英文）：

The electrical performances of cathode-supported SOFCs, fabricated in this study by a dual drying pressing method, reached to a high level in comparison with those from corresponding references. The degradation mechanism of Ni-based anode at low concentrations of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> was studied. The results show: (1) Degradation is due to the re-oxidation of Ni at high water vapor concentration; (2) Degraded anode could get recovered by burning it in O<sub>2</sub> followed by reduction in H<sub>2</sub>, (3) The corresponding mechanism of the recovery was preliminary proposed. This study provides a new technique to evaluate the degradation phenomenon in methane fueled SOFCs using a simple method.

## 交付決定額

(金額単位：円)

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野： 複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術／環境材料

キーワード： 省エネルギー技術

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物型燃料電池(SOFC)の作動温度の低温化を達成するには、構成部材の低温における電気伝導度を向上させるとともに、廉価な材料と製造プロセスが大きな技術課題となる。また、炭化水素系燃料を含む多様な燃料を直接利用可能という SOFC の特徴を活かすためには炭素析出問題を解決する必要があり、低温化によってこれら課題を総合的に解決することが期待されている。

### 2. 研究の目的

環境への負荷が小さく、低温(800℃以下)でも十分な発電特性の実現と多様な燃料適用形 SOFC の開発と、製造難易度の高い空気極支持平板型 SOFC セルを低コストで製造する技術の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

低温作動に有効な空気極支持膜式セルを安価なプレス形成とコーティング及び共焼結法を基本とした方法を採用し、①セル構成材料及びセル製造条件；②ガス分析を併用した電池反応機構の解明などの手法によって、多様な燃料(H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>)を用いた発電試験によるセル性能の検証・評価を行った。

### 4. 研究成果

① 製造難易度の高い空気極支持平板型 SOFC セルのナノミクロ構造制御・組成制御等の手法を基本とした製造プロセスを確立し、空気極支持膜((La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3.8</sub>(LSM)+Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC))と電解質膜(11mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>(ScSZ))を一体化した SOFC ハーフセルの作成、NiO-SDC 燃料極材料を ScSZ 上に塗布・形成し共焼結したセルを用いた H<sub>2</sub> 燃料での発電試験を行った。その結果、セルの最大出力密度は 800℃と 750℃でそれぞれ 0.228 と 0.133W/cm<sup>2</sup> となること、A サイト欠陥型 LSM は、空気極支持膜/電解質膜界面の変質抑制に効果的であることを明らかにした。

② グリシン硝酸塩法(Glycine-nitrate combustion process)によるアノード合金材料 Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O を合成し、空気極支持膜 LSM-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(CGO)と電解質膜 ScSZ を一体化したハーフセル上に Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O-CGO を塗布・形成・共焼結した後、H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O-3%)と CH<sub>4</sub>(14.8%)燃料で発電試験を行った。そ

の結果、セルの最大出力は 850℃、800℃、750℃でそれぞれ 0.396、0.287、0.190W/cm<sup>2</sup>(H<sub>2</sub>)と 0.294、0.164、0.096W/cm<sup>2</sup>(CH<sub>4</sub>)となり、セル性能も空気極支持膜のナノミクロ構造の制御によって改善された。また、セルの開回路電圧から電解質膜は SOFC の求められる緻密性を満たしていることを明らかにした。

③ 高電流密度領域において燃料濃度低下によるアノードの急速劣化メカニズムを解明するため、Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O-CGO アノードを用いて CH<sub>4</sub> 濃度を 7.4%と 14.8%に変えた場合のセル性能劣化の評価を行った。その結果、急速劣化前の通電領域においては安定した出力を示し、XRD、SEM、EIS によるセルの分析と GC による電極反応生成物の分析を行った結果、劣化の原因は電流密度増加に伴い生成した H<sub>2</sub>O が増加し、p(H<sub>2</sub>O)/p(CH<sub>4</sub>)圧力比が高くなることによって NiCu 合金中の Ni が H<sub>2</sub>O に再酸化されたことが明らかとなった。再酸化された NiO は H<sub>2</sub>O に強い吸着性を持つため電極表面で H<sub>2</sub>O の吸着膜が形成され、H<sub>2</sub> 燃料を導入しても電極性能が回復せず、O<sub>2</sub> 導入によって H<sub>2</sub> による NiO の還元が可能となり、電極性能も回復することを明らかにした。

④ 高電流密度領域のアノード急速劣化を定量的に評価するため、CH<sub>4</sub> 濃度を 7.4%、14.8%、29.6%に変えて発電下での電気化学測定及び電極反応生成物の分析を行った。その結果、p(H<sub>2</sub>O)/p(CH<sub>4</sub>)圧力比が 0.1 より大きくなる場合アノードの急速劣化が起こり、低濃度 CH<sub>4</sub> 燃料の圧力比しきい値は 0.1 であることが明らかとなった。また、低濃度 H<sub>2</sub> 燃料の場合でも高電流密度領域においてアノードの急速劣化が起こることを明らかにした。

⑤ H<sub>2</sub> 燃料濃度低下によるアノードの急速劣化メカニズムを解明するため、NiO-CGO アノードを用いたセルの性能評価を行った。その結果、低濃度 H<sub>2</sub> 燃料の場合でも、電流密度増大によってアノードの急速劣化が早くなり、急速劣化開始のしきい値は圧力比 p(H<sub>2</sub>O)/p(H<sub>2</sub>)によって決まることを明らかにした。

以上、本研究は、電池構成材料の基礎物性と実使用環境における電気化学的特性との相関を厳密に議論することにより、高性能空気極支持型 SOFC の安価な製造プロセスを確立した上で、高電流密度領域のアノード劣化メカニズムを解明した。

## 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 6 件)

- ① "Characterization of planer cathode-supported SOFC prepared by a dual dry pressing method", Gang Chen, Hong-Xin You, Yutaka Kasai, Hiroyuki Sato, Abuliti Abudula, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(16), 5159-5162(2011).
- ② "Rapid degradation mechanism of Ni-CGO anode in low concentrations of H<sub>2</sub> at a high current density", Gang Chen, Guoqing Guan, Shawket Abliz, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8461-8467(2011)
- ③ "Degradation mechanism of Ni-based anode in low concentrations of dry methane", Gang Chen, Guoqing Guan, Yutaka Kasai, Hong-Xin You, Abuliti Abudula, *Journal of Power Sources*, 196(15), 6022-6028(2011).
- ④ "Rapid degradation phenomenon of NiCu-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> anode at high p(H<sub>2</sub>O) in different concentrations of dry methane", Gang Chen, Guoqing Guan, Shawket Abliz, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, *Electrochimica Acta*, 56(27), 9868-9874 (2011).
- ⑤ "Nickel volatilization phenomenon on the Ni-CGO anode in a cathode-supported SOFC operated at low concentrations of H<sub>2</sub>", Gang Chen, Guoqing Guan, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 477-483(2012)
- ⑥ "Performances of cathode-supported SOFC with Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>-CGO anode operated in humidified hydrogen and in low concentration dry methane", Gang Chen, Guoqing Guan, Yutaka Kasai, Hong-Xin You, Abuliti Abudula, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(6), 2071-2077(2012)

### [学会発表] (計 4 件)

- ① 陳剛, 官国清, 阿布里提, 葛西裕, "低水素濃度領域における Ni-CGO アノードの急速劣化現象の解明", 第 20 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, pp. 250-251 (2011)
- ② G.Chen, G.Q. Guan, Y.Kasai, A. Abudula, "Rapid degradation phenomenon of Ni-CGO anode at a high current density with high fuel utilization", 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata Japan, (2011)

- ③ G.Chen, G.Q.Guan, S.Abliz, Y. Kasai, A. Abudula, "Degradation phenomenon of Ni-CGO anode in low concentrations of H<sub>2</sub>", The 20th Symposium on Energy in Japan, Osaka Japan, (2011) 250-251.
- ④ 陳剛, 官国清, 阿布里提, 葛西裕, "Rapid degradation phenomena of Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>-GDC anode at high current density in different concentrations of dry CH<sub>4</sub>", 電気化学会第 79 回大会講演要旨集, pp. 261 (2012)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 : 阿布里提  
(Abuliti Abudula)

研究者番号 : 70565374

(2) 研究分担者 : 官国清  
(Guan Guoqing)

研究者番号 : 90573618