

# Alternative Solid Oxide Fuel Cell Electrode Materials for Highly/Efficient Electrochemical Energy Systems

二村, 聖太郎

<https://doi.org/10.15017/4060169>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学) , 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 二村 聖太郎

論 文 名 : Alternative Solid Oxide Fuel Cell Electrode Materials for  
Highly-Efficient Electrochemical Energy Systems  
(高効率電気化学エネルギーシステム実現に向けた  
固体酸化物形燃料電池の新規電極材料の研究)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

地球温暖化等の環境問題が国際的に解決すべき課題となってきた近年、環境負荷の少ない将来のエネルギーシステムとして、水素を燃料電池の発電に用いる水素エネルギー技術が注目されている。その中でも、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は高温作動という特徴から、水素ガスのみならず、それ以外の多様な炭化水素系燃料も利用でき、また、他の燃料電池と比べて最も高い発電効率を示し、さらに、排熱を利用することでより高い総合効率を得ることができる。これらの点から、SOFCは熱電併給も可能な将来のエネルギーシステムとして期待されている。

しかし一方で、高温作動であるがゆえに、一般的にSOFCは起動・停止サイクルには弱いという課題を有している。そのため、非常時などのシステムシャットダウンによる性能劣化の可能性がある。特に、SOFCのアノード(電極)材料として広く用いられているNiとジルコニア( $ZrO_2$ )との複合体(サーメット)は、酸化還元サイクルに対する耐久性に課題があり、ひとたびNiが酸化されてしまうと、それに伴ってNiサーメット電極の微細構造が崩れ、発電性能の劣化につながる。同様の理由から、燃料の供給不足が生じる高燃料利用率発電時には、燃料電池の下流域のNiが酸化してしまう恐れがあるため、現状では燃料利用率を抑えて運転されており(およそ70~85%程度)、その未利用燃料はガスタービンとのコンバインド発電などに利用されている。

SOFCの本格普及には、燃料を使い切れるようなシステムの実現に向けて、効率を左右する燃料利用率の向上は重要な課題である。しかし、近年のSOFC新規材料についての研究の多くは、燃料不純物や酸化還元サイクルに対する耐久性の向上に着目している一方で、高燃料利用率発電について取り組んでいる研究はほとんど報告されていない。今後、高燃料利用率発電が可能になれば、発電効率が向上できるだけでなく、コンバインド化が不要になるなど、エネルギーシステムの簡素化やコンパクト化が達成できる。

本研究においては、SOFCのアノードNiが担う触媒と導電パスの機能を分離するコンセプトで新規アノード材料を開発した。具体的には、導電骨格として金属Niの代わりに酸化還元に安定な $SrTiO_3$ などの導電性酸化物を用い、その安定な骨格構造体上に触媒金属を含浸担持させることでSOFC新規アノードを作製した。この新規電極を用いたSOFCの電気化学特性、酸化還元サイクルに対する耐久性、および高燃料利用率での燃料電池発電の安定性について系統的に調べた。また、新規電極材料の高水蒸気分圧下での安定性を利用して、逆作動である固体酸化物形水蒸気電解(SOEC: Solid Oxide

Electrolyzer Cell) としての電解特性も調べた。さらに、この新規電極材料を実際に適用した際の燃料電池システムの高効率化のポテンシャルについても議論した。

まず第 1 章では、水素エネルギーや燃料電池の概要について記述した。

第 2 章においては、SOFC の作動原理や構成材料、近年の開発状況、SOFC の既存材料における劣化要因について列挙し、それを踏まえた上で本研究の目的について記述した。

第 3 章では、本研究を通して共通して使用した SOFC 単セルの作製法、電気化学的測定法、試験前後の高分解能電子顕微鏡などを用いた微細構造観察手法、およびシステムシミュレーションに用いた支配方程式などについて詳細に説明した。

第 4 章では、電子伝導体として金属 Ni ではなく導電性酸化物を用いた。これにより、酸化還元サイクルに対して安定な電極骨格が得られた。また、Ni 触媒と共に、電子とイオンの混合伝導体である Gd ドープ CeO<sub>2</sub> (GDC) を含浸させることで、電極骨格表面上に二次元のサーメット構造を作ることで更なる耐久性と電気化学特性の向上が達成でき、既存の電極材料と同等レベルの発電特性が得られることが示された。しかし一方で、高燃料利用率発電時に起こりうるような高水蒸気分圧下では、依然として Ni 触媒の酸化失活という課題が残ることが明らかになった。

第 5 章においては、熱力学平衡計算も行って、耐酸化性を有する貴金属 (Rh, Pt, Pd) を代替含浸触媒として用いた。これにより、高水蒸気分圧下においても高い耐久性を得ることができた。耐久試験後の微細構造観察結果から、含浸触媒粒子の凝集が依然として課題ではあるものの、既存の電極材料と同等の電気化学特性、高い酸化還元サイクル耐久性、および高燃料利用率での発電安定性を併せ持つ、新規 SOFC アノード材料を開発できた。

第 6 章では、この新規電極材料が有する高水蒸気分圧下での安定性を利用して、燃料電池の逆作動である水蒸気電解特性を調べた。燃料から電気を作り出す発電のみならず、電気から燃料 (水素) を作り出す電解にも開発したセルが安定性を示すことがわかり、発電と電解が両方できるフレキシブルなエネルギーシステムに開発した電気化学セルが使える可能性が示された。

第 7 章においては、開発した新規電極材料を用いた際の効率について、システムシミュレーションを行い、新規電極材料を用いた高燃料利用率発電がシステム効率の向上につながるということが明らかになった。

最後に第 8 章では結論として、SOFC における高燃料利用率発電についてまとめ、シミュレーション結果などから得られた知見を踏まえて、高燃料利用率発電、および高効率発電が可能な SOFC システムの設計指針について提案を行った。