

課題番号 : F-21-KT-0172
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 超高エネルギー密度, 本質安全および長寿命な鉄-空気二次電池 Shuttle Battery の開発 2
Program Title(English) : Development of vibration-powered generators 2
利用者名(日本語) : 岩井裕, 岸本将史, 上口聡
Username(English) : H. Iwai, M. Kishimoto, S. Ueguchi
所属名(日本語) : 京都大学大学院工学研究科
Affiliation(English) : Graduate School of Engineering, Kyoto University
キーワード/Keyword : 成膜・膜堆積, 固体酸化物形燃料電池, SOFC, 交換電流密度, 同位体

1. 概要(Summary)

エネルギー需要の増加に伴い, 太陽光, 風力, バイオマスといった再生可能エネルギーの導入が進んでいる。再生可能エネルギーは時間変動が大きいことから, 電力供給を安定化させるためには発電により得られた電力を貯蔵することが重要になる。

電力貯蔵デバイスの一つに二次電池がある。二次電池には, 短時間での充放電, 高エネルギー密度, 高サイクル寿命, などが求められる。これらの条件を満たすデバイスとして, 鉄の酸化還元反応と固体酸化物形電池を組み合わせた固体酸化物形鉄空気電池 (solid oxide iron-air battery: SOIAB) が注目されている[1, 2]。他の二次電池と比べてエネルギー密度が高く, さらに鉄が安価で大量に存在することから, コストの面からも優位性があると考えられている。

SOIAB の性能は固体酸化物形燃料電池 (solid oxide fuel cell: SOFC) の性能によって左右されるため, その電極反応の理解を進め, 性能向上に向けた取り組みを推進することが求められる。本研究では以上を受け, 電極反応の理解と性能向上を目的とし, 主に2つの検討を行う。

- ① レーザー加工を用いて電解質表面に溝加工を施し, そこに電子線蒸着装置を用いて金属触媒 (Ni) を堆積させることで, 反応サイトが線状に存在するモデルセルを作製する。これを用いて電気化学測定や同位体交換実験[3]を行うことで電極活性や反応サイトの広がり进行を明らかにする。
- ② レーザー加工やマイクロパターニング法を用いて SOFC セル内の電極-電解質界面にメゾスケールの凹凸加工を行うことで, 反応サイトを拡大させる。加工した凹凸形状を 3D 測定レーザー顕微鏡により観察

し, 得られた構造を数値シミュレーションに組み込むことでメゾ加工の効果を詳細に明らかにする。

2. 実験(Experimental)

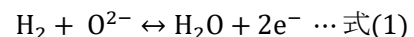
【利用した主な装置】

電子線蒸着装置, 3D 測定レーザー顕微鏡

【実験方法】

前章①の手法について記述する。まずレーザー加工により 10 μ m オーダーの溝列を設けたセラミック板 (材質: YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia)) を準備し, 3D 測定レーザー顕微鏡を用いてこの溝列形状を確認した。次に, 電子線蒸着装置により溝列内部および表層に Ni を堆積させた。自研究室において表層を研磨し, 反応サイトを線状に出現させその性状を確認した。作製したモデルセルを Fig. 1 に示す。

次にモデルセルを用いて同位体交換実験を行った。YSZ は 700~1000 $^{\circ}$ C の高温下において O $^{2-}$ が電荷キャリアとなり Ni-YSZ-気相の三相界面 (TPB: Triple Phase Boundary) において以下の反応が発生する。



そこで酸素同位体である ^{18}O を含む水蒸気雰囲気下にモデルセルを置き, 平衡状態すなわち正反応と逆反応が拮抗する状態において長時間放置し, 逆反応により ^{18}O を YSZ 内に侵入させる (同位体交換) ことを考える。侵入概念図を Fig. 2 に示す。温度・ガス組成により ^{18}O の侵入量がどのように変化するかを計測することで, 交換電流密度 (電気化学平衡状態における正反応・逆反応による電荷移動で発生している電流密度) の定量評価を行った。侵入させた同位体の可視化および定量化には東京大学微細構造解析プラットフォームに設置の超微量元素計測システム Nano SIMS 50L を用いた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

900°C, H₂: 0.742 N₂:0.185 H₂O:0.073(モル比) 下で 18 時間放置した試料を, Nano SIMS 50L により元素分析した結果を Fig. 3 に示す。コンターおよびスケールは $^{18}\text{O} / (^{16}\text{O}+^{18}\text{O})$ を示し, ^{18}O の置換割合を示す。YSZ にほぼ均一に約 25% の割合で ^{18}O が存在していることがわかる。この置換率から算出される交換電流密度は, 文献[4]、[5]をもとに算出されるそれよりも 10 倍以上高い。予測値の違いの原因は,

- ① 先行文献を用いて算出した交換電流密度は電気化学測定から間接的に得たもので誤差を持っている
- ② 今回作成したパターン電極の Ni-YSZ 界面長さは想定しているよりも長い

などが考えられ, 今後引き続き実験および分析を行う。また ^{18}O 置換率は場所によらずほぼ一定であることから, YSZ 内の電荷輸送速度は交換電流密度に対し十分に大きく, 反応律速は表面反応速度であることがわかる。

次に異なるガス組成, 異なる雰囲気温度において放置試験を行い得られた置換率から, 交換電流密度を算出したグラフを Fig. 4 に示す。いずれの組成においても温度に対し正の相関があり, また加湿温度が高いつまり水蒸気分圧が高いほど交換電流密度は大きくなることわかる。一方で, 温度が最も高い 900°C においては交換電流密度が組成によらずほぼ同じ値となっている。これは置換率が高いことで YSZ に侵入した ^{18}O が再び気相に戻されてしまう影響が大きく, 置換率と交換電流密度の線形性が失われていると推測される。今後, 置換率が低くなるようにした実験を再度行い原因を明らかにしたうえで, 交換電流密度の定量評価を行う。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献:

- [1] N. Xu et al., Energy Environmental Science, 4 (2011) 4942
- [2] H. Ohmori et al., Journal of Power Sources, 309 (2016) 160-168
- [3] T. Nagasawa et al., Journal of Power Sources 367(2017) 57-62
- [4] A. Bieberle et al., Journal of The Electrochemical Society, 148 (6) A646-A656, 2001
- [5] de Boer, PhD Thesis, University of Twente,

1998, ISBN 90-36511909

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

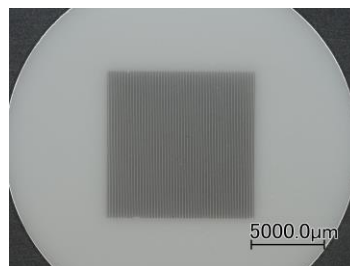


Fig. 1 Model cell with patterned electrode.

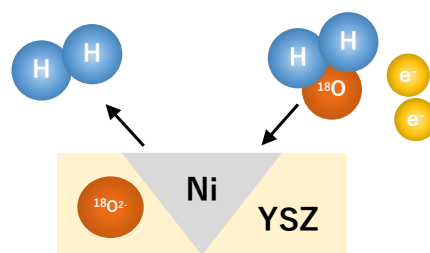


Fig. 2 Concept image of invasion of oxygen isotope.

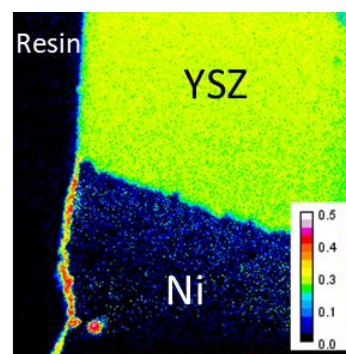


Fig. 3 Image of invasion ratio of oxygen isotope.

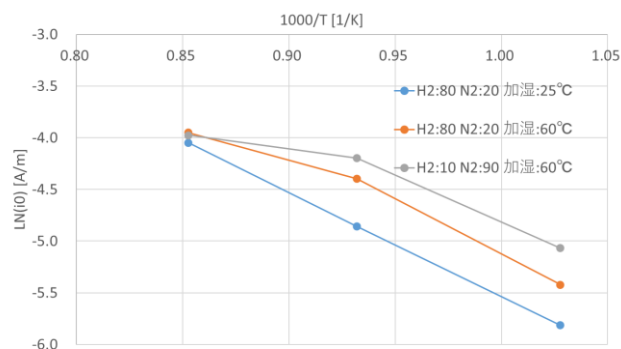


Fig. 4 Temperature dependence of exchange current density.