

補助事業番号 2023M-264

補助事業名 2023年度 超高解像計測を基盤とする気固界面輸送反応場の
革新的モデリング技術創出 補助事業

補助事業者名 東京工業大学 工学院機械系 長澤剛

1 研究の概要

固体酸化物形燃料電池および電気分解セル(SOFC, SOEC)電極や触媒反応システムにおける高温反応界面において、輸送反応現象の正確な解明とそれに基づく高精度なモデリング技術の構築が求められている。本事業ではこのようなモデリング技術構築に資する実験データの取得およびマルチスケールシミュレーション構築に向けて、SOECにおけるCO₂電気分解反応場の可視化、および排ガス浄化三元触媒のモデル系を用いた酸素吸蔵分布の可視化と第一原理計算(DFT計算)によるメカニズム考察を行った。

2 研究の目的と背景

高効率なエネルギー変換・環境負荷低減技術への社会的要求から、固体酸化物形燃料電池および電気分解セル(SOFC, SOEC)、ガス改質・製造システム、自動車排ガス浄化装置など、高温における物質輸送と化学反応を伴う高温輸送反応系の重要度は増している。反応場となる多孔質電極・触媒の材料・構造設計はシステムの高性能化において中心的課題であるが、系内部の複雑な現象を記述する数理モデルの精度が不十分なため、経験とトライ&エラーによる設計が行われることが多い。そのため、系内部の現象の正確な解明とそれに基づく高精度なモデリング技術が求められている。

本研究ではSOFC/ECの多孔質電極と自動車排ガス浄化三元触媒を対象に、気固界面に形成される輸送反応場を同位体ラベリングと反応凍結を組み合わせた独自の高解像度可視化手法(同位体クエンチ法)によって直接捉え、これとマルチスケールシミュレーションおよび機械学習などの統計的手法を基軸とした解析を融合させることにより、反応場分布の定量化と輸送・反応ダイナミクスの実現する新たなモデリング技術の創出を目指している。

上記研究目標の中で、本事業においてはモデル構築に資する実験データの取得およびマルチスケールシミュレーション構築に向けて、SOECにおけるCO₂電気分解反応場の可視化、および排ガス浄化三元触媒のモデル系を用いた酸素吸蔵分布の可視化と第一原理計算(DFT計算、Hangyang大学のKyeounghak Kim先生グループと共同研究)によるメカニズム考察を行った。

3 研究内容

(1) SOEC多孔質燃料極におけるCO₂電気分解の反応場分布可視化

本研究で用いる同位体クエンチ法は、反応器に酸素同位体などを供給して発電や触媒反応試験を行い、その途中で急冷(クエンチ)して反応を凍結した後にサンプル内の同位体分布を二次イオン質量分析計にて最高50 nmの空間分解能にて計測する手法である。ここでは高効率な電気

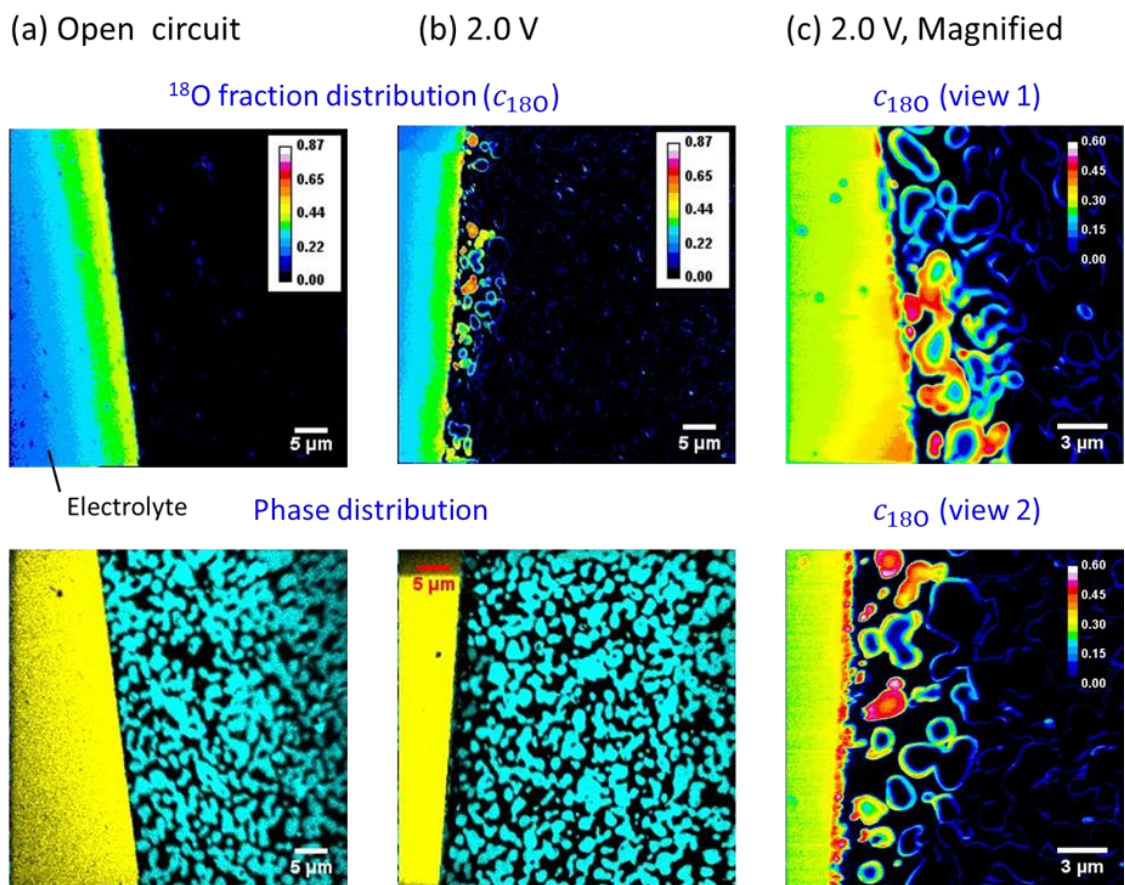


図1 LSCM燃料極断面の ^{18}O 濃度分布。(a)が電圧印加無し、(b)が2V印加、(c)が2V印加の拡大図(2視野)である。(a)と(b)は相マッピングも併せて示す。

分解技術として期待されているSOECのLSCM燃料極に対して、 C^{18}O_2 を供給することで CO_2 電解時の可視化を行った。

図1は CO_2 電解時におけるSOECのLSCM燃料極断面の酸素同位体 ^{18}O 濃度(^{18}O シグナル強度を ^{16}O と ^{18}O のシグナル強度の和で除した値)分布を示す。(a)が電圧印加無し、(b)が2V印加、(c)が2V印加の拡大図(2視野)である。(a)と(b)は相マッピングも併せて示す。(a)と(b)の比較より、電圧印加によってLSCM粒子内部へ ^{18}O の拡散が起こり、その領域はLSCM燃料極と電解質界面から5 μm 程度の領域であることが分かる。また(c)より、LSCM粒子の ^{18}O 濃度分布は粒子表面から内部へ同心円状に広がっており、かつ場所によって不均一な分布を形成している。これより、LSCM燃料極においては、LSCM表面(LSCM-気相の二相界面)が CO_2 電解の反応場として機能していることが明らかとなった。

(2) 排ガス浄化三元触媒のモデル系を用いた酸素吸蔵分布の可視化と第一原理計算

ガソリン車に広く用いられる三元触媒は、酸素吸蔵材による酸素の吸放出を伴うことで、過渡的に空燃比が変化する状況下など、量論混合比から外れた際にも高い浄化率が維持される。ここではPd/CeO₂-ZrO₂(CZ)三元触媒における酸素吸放出機構の解明を目的として、酸素同位体

$^{18}\text{O}_2$ を用いた吸蔵分布のイメージングと酸素吸放出過程のDFT計算を実施した。

図2(a)に500°Cにて40分の水素還元後、2分間 $^{18}\text{O}_2$ を吸蔵させたのち、クエンチしたPd/CZモデル触媒表面における ^{18}O 濃度の分布を示している。(b)には対応する相マッピングおよびSEM画像も併せて示している。これより、CZ表面における高 ^{18}O 濃度領域はPd粒子周辺に集中しており、最も高い ^{18}O 濃度はPdから2.0 μm ほど離れた領域と比較して10倍程度となっている。またPd表面においても不均一な ^{18}O 濃度分布が観察される。特にPd/CZ界面を横切る方向の ^{18}O 濃度プロファイルに着目すると((c)), ^{18}O 濃度はPd/CZ境界付近で最大値を示し、境界から離れるにつれ、CZ表面、Pd表面とも単調減少する上に凸の分布となる。

一方Pd/CZのDFT計算(図3)より、水素還元においてはPd表面にて水素の乖離吸着が促進され、Pd周囲のCZにて酸素空孔の生成が促進される。また酸素吸蔵過程においては、酸素分子は最初にCZ表面に吸着し、CZ表面に取り込まれた酸素原子が酸素空孔サイトを埋める一方、CZ表面に結合した別の酸素原子がPd粒子に向かって移動することが明らかとなった。そのため酸素同位体ラベリング実験において、Pd/CZ境界付近で吸蔵された ^{18}O は、CZ表面とPd表面の両方に向かって移動し、 ^{18}O 濃度勾配によって境界から遠ざかる方向に拡散する。その結果、Pd/CZ界面付近で最大値を持つ上に凸の ^{18}O 濃度プロファイルが形成されると考えられる。

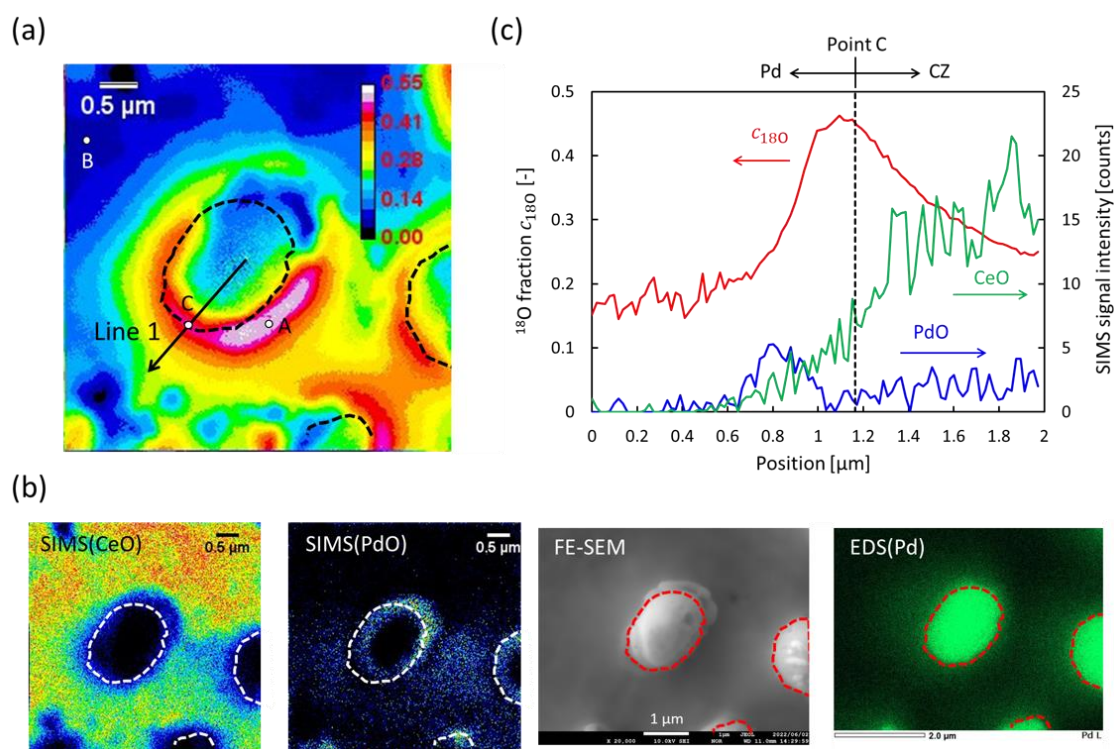


図2 (a) 500 °Cにおける Pd/CZ モデル触媒表面の ^{18}O 分率分布. 同位置の相マッピングおよび SEM 画像を(b)に, Line 1 のラインプロファイルを(c)に示す.

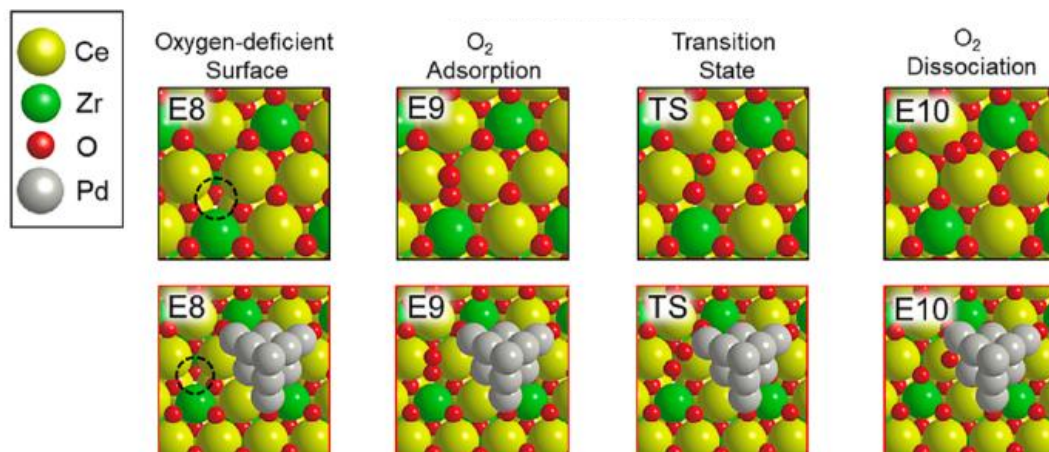


図 3 Pd/CZ における酸素吸蔵過程の第一原理計算(DFT 計算).

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究によってSOFC/SOEC電極や触媒反応システムにおける高精度な輸送反応モデルを構築することができれば、新規材料の開発において、材料物性と系のマクロなふるまいを数理モデルによって正確に関連付けることができ、系にとって望ましい材料物性の方向性を示すことができる。また開発・設計レベルの場合、幅広い運転条件や材料の組み合わせにおける系のふるまいを数理モデルによってシミュレーションすることが可能となる。これにより、開発段階における実験的なトライ&エラーを大幅に削減し、開発期間やコストの削減、そしてこれまで以上のシステムの最適化を図ることができると期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者はこれまで同位体ラベリングと反応のクエンチを組み合わせた反応場可視化手法(本研究においても使用)の開発、およびこれをSOFCや排ガス浄化触媒に適用する研究を推進してきた。本研究においてはじめて本手法をSOECに適用し、手法の応用範囲の拡大を行うことができた。また三元触媒の可視化とDFTを組み合わせることにより、量子化学計算と実験的可視化のコラボレーションが詳細な電極・触媒表面における反応・輸送メカニズムの解明に非常に有用であることが明らかとなった。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

6-1. 査読付き学術論文

- Hyo Min You, Tsuyoshi Nagasawa, Jae Woo Lee, Hyunguk Kwon, Kyeounghak Kim, "Mechanistic Study of Oxygen Reduction Reaction on a Pd/CeO₂-ZrO₂ Catalyst", *Applied Surface Science* Vol. 648, 159045 (2024).

リンク: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159045>

- Kodai Takahashi, Tsuyoshi Nagasawa, Merika Chanthanumataporn, Katsunori Hanamura, "Visualization of oxide ion incorporation in CO₂ electrolysis on LSCM-based cathodes of solid oxide electrolysis cell", *Journal of Power Sources* Vol. 595, 234073 (2024).

リンク: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234073>

6-2. 国際学会発表

- Kodai Takahashi, Tsuyoshi Nagasawa, Merika Chanthanumataporn, Katsunori Hanamura, "Visualization of oxide ion incorporation in LSCM-based fuel electrodes of SOEC during CO₂ electrolysis", International Conference on Power Engineering-2023 (ICOPE2023), Proceedings of the International Conference on Power Engineering-2023, ICOPE-2023-1045, May 2023.【優秀講演表彰受賞】

6-3. 国内学会発表

- 長澤 剛, 石川 隼, 佐藤 進, 小酒 英範, Hyo Min You, Kyeounghak Kim, "同位体イメージングとDFT計算によるPd/CeO₂-ZrO₂触媒の酸素吸放出機構の考察", 第132回触媒討論会, 第132回触媒討論会予稿集, 1F03, Sept. 2023.
- 長澤 剛, "【招待講演】同位体ラベリングと反応クエンチングによる三元触媒の酸素吸蔵可視化と解析", 自動車技術会 2022-2023年度第4回排気触媒システム部門委員会, June 2023.

7 補助事業に係る成果物

本報告書を研究者ホームページに掲載

(<https://sites.google.com/view/nagasawa-website/achievements?authuser=0>)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京工業大学工学院(トウキョウコウギョウダイガクコウガクイン)

住 所: 〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1

担 当 者: 准教授 長澤剛(ナガサワツヨシ)

担 当 部 署: 機械系 長澤研究室(キカイケイ ナガサワケンキュウシツ)

E - m a i l: nagasawa.t.ab@m.titech.ac.jp

U R L: (研究室) <https://www.nagasawalab-te.com/>

(個人) <https://sites.google.com/view/nagasawa-website>