

令和元年5月30日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06726

研究課題名（和文）電極粒子の異方的磁場応答性を利用した超低温作動SOFC用高活性新規配向電極の創製

研究課題名（英文）Fabrication of high performance oriented novel electrode applicable to ultra-low temperature operating SOFC based on anisotropic response of electrode particles in magnetic field

研究代表者

松田 元秀（MATSUDA, MOTOHIDE）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：80222305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、600℃以下で作動可能な次世代普及型の超低温作動固体酸化物形燃料電池の先進的開発を目指して、カソードに応用可能な混合導電性を示すK₂NiF₄型Ni系層状ペロブスカイト化合物の組織制御について磁場を利用したプロセスによって検討した。その結果、組成に依存した磁場配向挙動が見出され、高い電極特性を導く組織の形成に成功した。また検討の結果、磁場配向の組成依存性は磁性発現機構の違いに起因することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミックスをベース材とし、他の燃料電池に比べ高い発電効率を示すとともに電池構成材に高価な貴金属を要しないといった優位性を持つ、固体酸化物形燃料電池の低温作動化は、次世代燃料電池の具現化に向け、大変重要な課題である。本研究では、低温作動固体酸化物形燃料電池に応用可能な材料開発に取り組み、磁場を用いた新しいプロセスでカソードに応用可能な電極材料の高性能化に成功した。その成果は電極の配向化によって導かれ、配向電極の形成がきわめて効果的であることが明示されたことは意義深い。

研究成果の概要（英文）：In this study aiming at the advanced development of the next generation solid oxide fuel cell operable below 600 °C, microstructure control of K₂NiF₄ type Ni based layered perovskite compounds with mixed conduction property applicable to a cathode in the cell was investigated using a magnetic field assisted process. As a result, the magnetic orientation behavior was found to depend upon the composition, and the formation of a microstructure leading to high electrode characteristics was successful based on the finding. Moreover, it was suggested in the present study that the composition dependence of the magnetic orientation behavior is due to a difference in the mechanism of the magnetic properties.

研究分野：機能性セラミックス材料工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 カソード 磁場配向 結晶磁気異方性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

システム構成部材の多様性に加え、信頼性向上の観点から、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) の低温作動化が望まれている。これまでに、750 ~ 800 付近を作動域とする中温作動型が開発され、現在商用化が進められている。また研究レベルではあるが 600 付近を作動域とする低温作動 SOFC の開発も報告されている。一方作動温度を 600 よりもより低温に下げることができれば、セル連結のインタコネクタをはじめとするシステム構成部材に廉価で汎用的な鉄基耐熱合金の使用が可能となり、コストの大幅な削減に繋がる。しかしながら作動温度が低温になると、これまでに開発されたセルではカソード性能が著しく低下し、十分な発電特性を得ることができない。そのため、次世代で普及が期待される超低温作動可能な SOFC の実現に向けては、高活性なカソードの開発が重要な課題となっている。このような背景を受け、本研究では、低温で優れた酸化物イオン・電子混合導電性を示す K_2NiF_4 型層状 Ni 系ペロブスカイト化合物 (Ln_2NiO_4 : $Ln = La, Pr$ and Nd , LNO) を研究対象物質とし、低温作動 SOFC に応用可能な高活性カソードの創製に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、磁場中に置かれた LNO が異方的な磁場応答性を示すことに着眼し、組成制御が磁場応答性と導電性に及ぼす影響を検討しながら、磁場利用電極形成プロセスによって、燃料電池の酸素還元反応に対し高い電極反応活性を示す新規配向カソードの材料設計を行う。より具体的には、組成の違いによる LNO の磁場配向挙動を詳細に調査し、組成ごとに磁化容易軸を特定するとともに、組成制御が LNO の軸方向の導電性に与える影響を検討する。それら検討結果を基に、LNO の磁場配向挙動に関する現象を学術的側面から明らかにしながら、高い電極反応活性を導くための電極構造設計・制御可能プロセス技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

以下に、本研究で実施した実験を簡潔に記す。

まず、LNO の磁場配向挙動の組成依存性と、各組成における LNO 結晶の磁化容易軸をそれぞれ特定する目的で以下の実験を行った。

所望組成からなる LNO 単相粉末の作製は固相反応法によって行った。所定のモルで混合された市販の原料粉末を適当な条件で処理し、単相化を確認した後、得られた試料をボールミルで微粉砕することによって、出発粉末を準備した。

次に、上記工程で得た様々な組成からなる LNO 単相粉末を用いて懸濁液の調製を行った。この懸濁液の調製時には高い分散性を得るために溶液の選択や分散剤の添加量など種々な検討を行う必要があった。得られた高分散性懸濁液を用いて磁場中スリップキャストにて成形体を作製し、所定の温度で焼成することによってバルク状試料を得た。得られた試料に対して X 線回折 (XRD) 実験を施し、試料の配向性を評価した。配向性の定量的評価は XRD 結果から Lotgering factor を見積もることによって行った。また得られた XRD 結果から、各組成における LNO の磁化容易軸を特定した。

上記の実験で得た知見を基に、(1) 高い性能が期待できるカソードを磁場配向プロセスを用いて電解質上に形成し、得られた配向カソードの性能評価を行うとともに、(2) 組成によって発現する磁場配向挙動の違いの起源を検討した。

上記 (1) に関しては、作製したカソードに加え電解質およびアノードからなる単セルを試作し、発電特性の評価ならびに三電極系による電極特性評価を行った。電解質には Gd_2O_3 ドープ

CeO₂ (GDC) の緻密体を、アノードには Ni-GDC を用いた。カソードの形成は磁場中での電気泳動堆積ならびに液滴ドロップコーティングにて行った。特性評価はカソード側に空気を、アノード側に 3 %加湿水素を供給しながら、温度 500 ~ 600 で行った。

上記(2)に関しては、磁場中スリップキャスト法にて作製した配向バルク体を用いて各軸方向における磁化の温度依存性を測定し、得られた結果から磁性発現機構を考察した。また一部の組成の結果に対しては、第一原理計算を用いて理論的側面からも検討を加えた。

4. 研究成果

本申請研究を行うことによって得た知見をそれぞれ要約して以下に記す。

(1) Ln として La を選択した組成系では、結晶の *c* 軸が磁場印加方向に対して垂直に配向し易く、それに対して Ln を Nd や Pr とする組成系では *c* 軸が磁場印加方向に対して水平に配向する傾向あることが明らかになった。また La と Nd の混合組成系に対して検討を行った結果、その配向挙動は Nd : La = 1 : 9 の組成付近で逆転することを見出した。これらの知見から、電解質表面に対して LN0 構造の *ab* 面が垂直となる組織構造をもつカソードを形成されるには、組成によって磁場印加方向を適宜制御する必要があることが明らかとなった。

(2) 配向カソード作製時に準備する懸濁液の分散性はプロセス上極めて大切な因子であった。分散性以外同じプロセスでも、分散性が低い懸濁液からは高い配向性を示すカソードは形成し難かった。検討の結果、分散性を高めるには粒子の微細化、適当な分散剤の選択とその量の制御が重要であった。

(3) 上記知見を基に、*ab* 面が電解質表面に対して垂直に配向したカソードを緻密な GDC 電解質上に形成することに成功し、発電性能向上を導いた。La₂NiO₄ の配向カソード作製には Nd₂NiO₄ の場合に比べ、より高い磁場の印加が必要であった。Nd₂NiO₄ の場合には 0.9 T の磁場印加で配向化を実現できたが、La₂NiO₄ の場合には少なくとも 3 T の磁場印加が必要であった。この違いは、磁化率の異方性の大きさに起因することが明らかになった。また La₂NiO₄ においては、磁化率の異方性の関係で *ab* 面配向カソードを作製するには回転磁場印加が効果的であった。

(4) Nd₂NiO₄ と La₂NiO₄ における磁性の発現挙動をそれぞれ検討した結果、前者では Curie-Weiss の常磁性が、後者では van Vleck の常磁性が磁性発現機構を担っていることが示唆された。

本申請研究の実施により従来研究では見受けられない新しい知見が得られ、それらは低温作動 SOFC の具現化に繋がる成果の一つであると考えられる。今後は、電極の多孔化など他の組織制御因子を含めた系統的な検討を行うことでプロセス技術の更なる高度化と普及が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

著者名：矢野広将、打越哲郎、小林 清、鈴木 達、明石孝也、松田元秀

発表題目：SLFC(Sr_{3-x}La_xFe_{2-y}Co_yO_{7-d})系層状ペロブスカイト型混合伝導体の配向制御と異方特性評価(DOI <https://doi.org/10.2497/jjspm.65.114>)

雑誌名：J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy

巻、発行年およびページ：65, 2018, 114-120

査読の有無：有

〔学会発表〕(計 17 件)

発表者名：田島 卓、鈴木 達、中根茂行、名嘉 節、打越哲郎、松田元秀

発表題目：低温作動 SOFC 用電極 Ni 系層状化合物の磁化特性と配向性

会議名称：日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会

発表年：2018 年

発表者名：田島 卓、鈴木 達、中根茂行、名嘉 節、打越哲郎、松田元秀

発表題目：SOFC 配向電極作製のための $Nd_{2-x}La_xNiO_4$ の結晶磁気異方性の調査

会議名称：日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム

発表年：2018 年

発表者名：Motohide MATSUDA, Atsufumi MURATA, Motoki TOYODA, Suguru TAJIMA, Tohru S. SUZUKI and Tetsuo UCHIKOSHI

発表題目：Magnetic Orientation Control of Layered Ni-based Compounds for Solid Oxide Fuel Cell

会議名称：International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018

発表年：2018 年

発表者名：松田元秀、田島 卓、橋本実和、村田充史、鈴木 達、打越哲郎

発表題目：Ruddlesden-Popper 型層状 Ni 系化合物からなる配向電極の作製

会議名称：第 26 回 SOFC 研究発表会

発表年：2017 年

発表者名：横山翔吾、村田充史、鈴木 達、打越哲郎、松田元秀

発表題目：SOFC 用 Ni 系層状ペロブスカイト配向カソードの作製と電極特性

会議名称：第 58 回電池討論会

発表年：2017 年

発表者名：Motohide MATSUDA, Atsufumi MURATA, Tohru S. SUZUKI and Tetsuo UCHIKOSHI

発表題目：Oriented Ln_2NiO_4 cathode fabricated in magnetic field

会議名称：The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design

発表年：2017 年

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：打越 哲郎

ローマ字氏名：Uchikoshi Tetsuro

所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名：機能性材料研究拠点

職名：グループリーダー

研究者番号(8桁)：9 0 3 5 4 2 1 6

研究分担者

研究分担者氏名：鈴木 達

ローマ字氏名：Suzuki Tohru

所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名：機能性材料研究拠点

職名：グループリーダー

研究者番号(8桁)：5 0 2 6 7 4 0 7