

令和元年6月10日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18282

研究課題名（和文）多孔質微粒子からポーラス膜への成形技術の開発と電極材料としての応用

研究課題名（英文）Development of formation technique of porous film from porous fine particles for electrode materials

研究代表者

木下 卓也 (KINOSHITA, Takuya)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：90453141

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：低温でも作動可能な固体酸化物形燃料電池の電極膜を開発するために、研究代表者が開発した改良型噴霧熱分解法により多孔質微粒子を合成し、それを多孔質構造を維持したまま電極膜を作製する技術を開発した。粒子の合成条件および製膜条件により、比表面積の高い膜を作製でき、それにより出力密度や反応抵抗などの燃料電池としての性能が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の対象であるセラミック微粒子およびセラミック薄膜は、燃料電池だけでなく、全固体電池や触媒、ガス分離膜などにも使われる材料である。セラミック膜の作製には高温下での焼結が必要であるが、高温下では細孔が塞がり多孔質構造が失われる。本研究の技術を利用すれば、他の材料でも多孔質構造を維持した膜の成形が期待される。

研究成果の概要（英文）：Porous film forming technique was developed to reduce the operating temperature for SOFC. Using the technique, porous anode film can be made from porous fine particles synthesized by the advanced spray pyrolysis method. The electrochemical properties of SOFC such as the power density and the reaction resistance were improved by the synthesis condition of the particles and the formation condition of the film.

研究分野：機能性微粒子材料の合成および合成法の開発

キーワード：燃料電池 噴霧熱分解法 薄膜・微粒子形成操作

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

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は作動温度が $800 \sim 1,000^{\circ}\text{C}$ と高いことから、(1)電極での反応に白金などの高価な触媒が不要である、(2)エネルギー変換効率が高い、(3)廃熱を給湯に利用できる (コジェネレーション)、(4)都市ガスを燃料として利用できる (直接・間接内部改質) などの利点を持つ。近年では、家庭用コジェネレーションシステムとしてエネファームが販売されている。しかし、高温作動ゆえに、高価な耐久性・耐熱性部材を必要とし、高いコストが普及を妨げている。このため、作動温度の低温化 ($500 \sim 700^{\circ}\text{C}$) が大きな課題となっている。作動温度の低温化を実現するには、低温での(1)電解質の酸素イオン伝導率の向上、(2)電極での反応速度の向上が必要となる。(1)については、低温でも酸素イオン伝導率が高い Gd ドープ CeO_2 (GDC) を数 μm の薄膜電解質にすれば解決できると報告が多数なされている。(2)については、反応性が高い材料を探索するとともに、ガス相と電極との界面、つまり、反応界面の面積が大きな多孔質膜による解決が検討されている。空気極 / 電解質 / 燃料極で構成される SOFC セルは、製造コストと生産性の面から、一般的には、原料粉末を圧粉もしくはスラリー塗布して焼結することで製造されている。このため、原料粉末粒子の特性 (粒径や内部構造など) が膜の特性 (多孔性) を大きく支配する。研究代表者は内部に多孔質構造をもつ微粒子の開発に成功しており、その内部構造を維持したまま、製膜できる技術が必要であることから、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、低温でも作動可能な固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電極膜の開発をめざし、多孔質微粒子から多孔質膜 (ポーラス膜) への成形技術を確認する。研究代表者が開発した改良型噴霧熱分解法により合成したスポンジ状多孔質微粒子を、多孔質構造を維持したまま成膜する。膜の多孔質構造により燃料電池としての性能の向上をめざす。最終的には、セラミックポーラス膜を成形する汎用技術として確立する。

3. 研究の方法

(1) 電極膜の原料として用いる多孔質微粒子を図 1 に示す合成装置を用いて改良型噴霧熱分解法で合成した。燃料極の材料として Ni と Gd-Ce 酸化物の複合微粒子を合成するため、原料として Ni、Gd および Ce の硝酸塩を溶解した水溶液に、多孔質構造を形成する添加物としてクエン酸を添加した。これを超音波振動子で霧化し、管状電気炉で $600 \sim 1200$ に加熱した反応管にキャリアガス (Air) で随伴導入し、生成粒子を静電捕集器により回収した。硝酸塩、クエン酸の濃度、合成温度、加熱部の滞留時間を変え、種々の多孔質粒子を合成した。

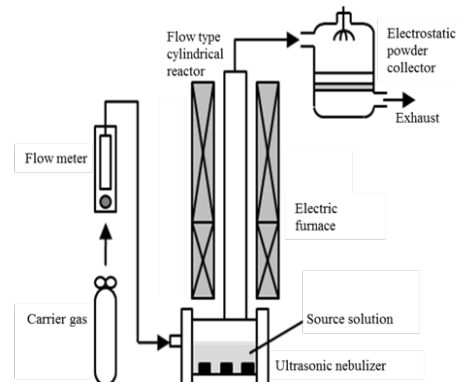


図 1 粒子合成装置図

(2) 合成した粒子を基板上に製膜し燃料電池セルを作製し、燃料電池としての性能を評価した。イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を電解質基板とし、基板表面に合成粒子を製膜した。さらに集電体として白金ペーストを薄膜表面に塗布し、参照極として YSZ 電解質基板の側面に白金線を巻き付け燃料電池セルを作製した。図 2 のように、セルの空気極側に空気を、燃料極側に水素を流通して接触させ、NiO を Ni に水素還元した後、アノード-参照極間の交流インピーダンスを測定した。この結果から Nyquist (Cole-Cole) プロットにより反応抵抗を求めた。

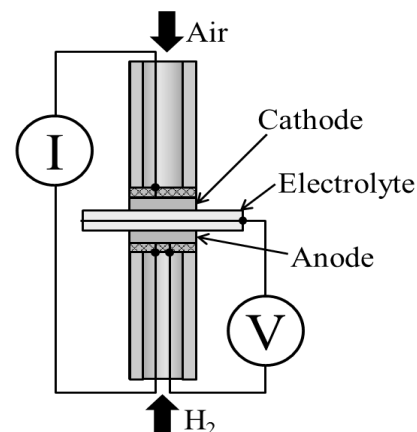


図 2 燃料電池特性評価装置図

4. 研究成果

(1) 図 3 に合成粒子の XRD パターンを示す。クエン酸を添加したことによる生成相への影響は見られなかった。文献値の NiO、GDC の回折角と一致していることから、目的の合成物質 NiO-GDC の合成に成功した。得られた回折ピークのうち NiO のピークは GDC のピークに比べて低くなっていた。この理由として Ni が GDC の結晶格子内に固溶しているため、粒子表面に析出する NiO

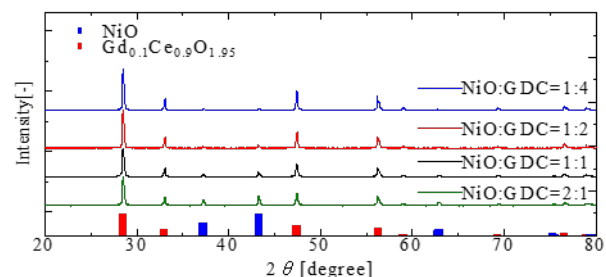


図 3 合成粒子の XRD パターン

の結晶子の数が減り XRD の回折ピークが低くなったと考えられる。混合比率 NiO:GDC=1:4 の時は NiO のピークがほとんど確認できなかったことから、NiO:GDC=2:1~1:2 の混合比で合成した粒子を燃料極として評価した。

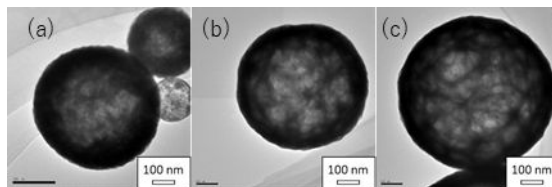


図4 合成粒子の TEM 像
NiO:GDC= (a)2:1, (b)1:1, (c)1:2

(2) 図4に合成粒子の TEM 像を示す。NiO と GDC の混合比率が異なる NiO-GDC はどの混合比率においても、内部が多孔質構造で球状の粒子であった。これらの結果から、クエン酸添加噴霧熱分解法により、多孔質な燃料極材料微粒子の合成に成功したことがわかった。

(3) 図5は作成した SOFC の燃料極の NiO を H₂ 還元し、作動時と同じ状態にした燃料極/電解質界面の断面 SEM 画像である。それぞれ異なる焼成温度 (T_s) で作製した。T_s=1100 の時、粒子は合成時の形状を維持し、粒子表面に孔を形成している。そのため三相界面も多く存在していると思われる。

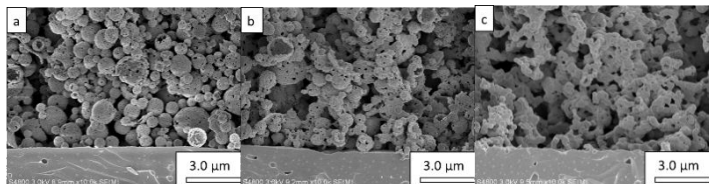


図5 アノードの断面 SEM 像
T_s=(a)1100 (b)1200 (c)1300

T_s=1300 においては、粒界の接触面が増加し、ボトルネック状に焼結している。粒子表面の孔は消滅し、結晶子が巨大化しており、三相界面が著しく減少していると思われる。

(4) 図6に、焼成粒子の比表面積を示す。焼成温度が上がると比表面積は低下した。一般的にセラミックスの焼結プロセスは、(a)粒子の接触 (b)粒界の増加 (c)気孔の消滅 (d)粒成長へと進行し、比表面積は小さくなる。今回の結果をセラミックスの焼結プロセスにあてはめると、T_s=1000~1200 において粒子同士の接触が進む(a)、T_s=1200, 1300 で粒界の接触面積が増加している(b)、T_s=1300 で気孔が消滅する(c)、といった流れになっており、(c)の段階で大幅に比表面積が減少していると考えた。焼結が進行すると粒界の接触面は増加し、比表面積が低下することが分かった。比表面積の低下に伴い、三相界面も減少したと考える。

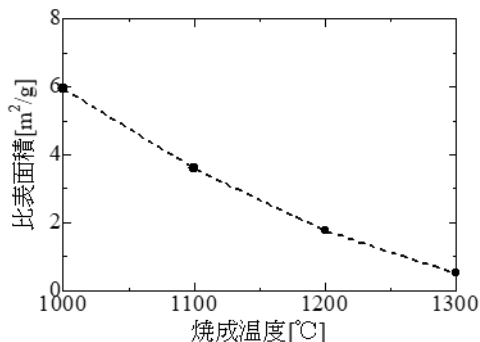


図6 焼成粒子の比表面積

(5) 表1に SOFC の発電特性、図7に燃料極の反応抵抗を表す。表1の I-V 特性の結果から、NiO:GDC=1:1 の時、低温側では出力密度が小さいが、図7の反応抵抗の結果では、電極の反応抵抗は小さく、電極の性能は高かった。NiO rich(2:1)の時、GDC の割合が少なく、H₂ 還元により析出した Ni が多いため、Ni が熱凝集を起こして三相界面が減少したと考える。GDC rich(1:2)の時は、Ni が少なく一部は固溶されたままで三相界面が少ないため性能が低下したと思われる。1:1 の時は、NiO と GDC が均一に分散した状態で、還元後においても Ni は熱凝集を起こさないとと思われるため、三相界面が広がり高性能化に成功したと考えた。燃料極の焼成条件は T_s=1200 の時、最も出力密度が高く、反応抵抗も低温側で小さいことから、最も性能が良かった。T_s=1000, 1100 では粒子表面の孔が多く、比表面積の結果から考えても、三相界面が多いと思われるが、粒子同士の接触が不十分で、粒界の接触面積が少ないため、燃料極内を移動する O²⁻ の抵抗が大きくなり性能が向上しなかったと思われる。この結果から SOFC の反応は電解質を移動する O²⁻ の拡散速度が律速であると考えた。T_s=1300 では、粒子の焼結が進行し、粒子の界面が大幅に増えているため、電極反

表1 合成した SODC の最大出力密度

(C _M =0.4 mol/L)		Max power density [W/cm ²]	
NiO:GDC	T _s [°C]	800°C	700°C
2:1	1100	0.1472	0.0382
1:1		0.1673	0.0338
1:2		0.1441	0.0376
(C _M =0.2 mol/L)		Max power density [W/cm ²]	
NiO:GDC	T _s [°C]	800°C	700°C
1:1	1000	0.1263	0.0305
	1100	0.1478	0.0403
	1200	0.1508	0.0432
	1300	0.0571	0.0116

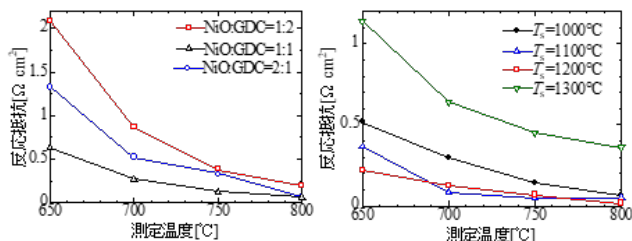


図7 アノードの反応抵抗

と考える。T_s=1300 では、粒子の焼結が進行し、粒子の界面が大幅に増えているため、電極反

応で生成した酸素イオンの伝導度は向上すると思われるが、結晶子の巨大化により三相界面が大幅に減少したため、燃料極の反応速度が著しく低下し性能が悪くなったと考えられる。 $T_s=1200$ の燃料極電解質界面を見ると、粒子表面の孔を残したまま、粒界の接触面が増えている。三相界面が維持された状態で、粒界接触面の増加により、イオン伝導度が向上したため、SOFCの性能の向上に成功したと考える。これらの結果から、NiOとGDCの比率を1:1とし、燃料極焼成条件を $T_s=1200$ とすることで、低温域におけるSOFCの電気化学特性向上に成功した。今後は、燃料電池だけでなく、触媒材料や分離膜などの多孔質構造が必要とされるセラミック膜の作製方法として、本研究の成果が活かされるかを検証する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

木下 卓也、梶原 健司、岡田 芳樹、石井 俊充、足立 元明、磁気ハイパーサーミア発熱体微粒子の開発、エアロゾル研究、査読有、33巻、2018、26-30

DOI:10.11203/jar.33.26

木下 卓也、梶原 健司、岡田 芳樹、石井 俊充、足立 元明、エアロゾルプロセスによる固体酸化物形燃料電池材料微粒子の合成、エアロゾル研究、査読有、31巻、2016、254-258

DOI:10.11203/jar.31.254

〔学会発表〕(計5件)

木下 卓也、和田 佳也、丸本 祐太郎、岡田 芳樹、噴霧熱分解法による燃料電池電極材料微粒子の合成、第35回エアロゾル科学・技術研究討論会、2018

Y. Wada, Y. Marumoto, T. Kinoshita, A. Kondo, M. Naito and Y. Okada, Synthesis of Porous Fine Particles for SOFC Anode by Citric Acid-Addition Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, Asian Aerosol Conference AAC2017, 2017

和田 佳也、丸本 祐太郎、木下 卓也、岡田 芳樹、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の低温化に向けた電極材料微粒子の合成と電気化学特性の評価、化学工学会 第49回秋季大会、2017

木下 卓也、浅尾 文登、和田 佳也、丸本 祐太郎、岡田 芳樹、噴霧熱分解法により合成した微粒子の形状への添加物の影響、化学工学会第82年会、2017

和田 佳也、丸本 祐太郎、木下 卓也、岡田 芳樹、クエン酸添加噴霧熱分解法によるSOFCアノード微粒子の合成、第33回エアロゾル科学・技術研究討論会、2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/NPE/top.html>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。