

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04691

研究課題名(和文) ナノ構造複合体SOFCカソードの作製とその構造-機能相関の解明

研究課題名(英文) Fabrication of nanostructured composite SOFC cathodes and investigation of their structure-function relationship

研究代表者

佐藤 和好 (Sato, Kazuyoshi)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：40437299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、LSM/YSZカソードのナノ構造化がORR活性に及ぼす影響、ナノコンポジットカソードにおけるLSMとYSZの混合比が酸素還元活性に及ぼす影響、LSM/YSZナノコンポジットカソードにおける、YSZの組成(Y2O3ドーピング量)がORR活性に及ぼす影響およびLSMの組成(Sr²⁺ドーピング量)がLSM/YSZナノコンポジットカソードにおけるORR活性に及ぼす影響について調査した。これにより、高性能低温作動型SOFCの実現に資するカソードの設計指針の提案に不可欠なナノコンポジットカソードにおける構造と機能との相関に関する様々な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで明らかになっていなかった固体酸化物形燃料電池(SOFC)におけるカソードのナノコンポジット化が酸素還元反応活性に及ぼす影響を系統的に評価した最初の研究であり、得られた知見は関連する学術分野の発展に大いに貢献できるものと考えられる。また、我が国におけるSOFC関連技術の開発に寄与し、将来的には地球温暖化の抑制に貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effects of nanostructuring of LSM/YSZ composite cathodes on oxygen reduction activity (structure-function relationship) were investigated to propose a cathode design strategy that will contribute to the realization of high-performance, low-temperature SOFCs. The followings were investigated in this study. (1) Effect of nanostructuring of LSM/YSZ cathodes on oxygen reduction reaction (ORR) activity, (2) Effect of mixing ratio of LSM and YSZ in nanocomposite cathodes on ORR activity, (3) Effect of composition of YSZ (Y₂O₃ doping level) on ORR activity in LSM/YSZ nanocomposite cathodes, and (4) Composition of LSM (Sr²⁺ doping level) on ORR activity in LSM/YSZ nanocomposite cathodes

研究分野：無機材料

キーワード：固体酸化物燃料電池 カソード ナノコンポジット 酸素還元反応速度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代の高効率発電デバイスとして注目される SOFC では、特性の長期安定性の向上と低コスト化が普及における目下の課題である。作動温度の低減は、セルを構成する部材の物理的・化学的負荷の軽減や周辺部材への安価な金属材料の適用など低コスト化に寄与する一方、イオン伝導および電極反応速度の著しい低下のため、高い発電性能の維持が困難となる。特に、電極特性の改善は十分に進んでいるとは言えず、中でも、カソードにおける高い酸素還元活性と優れた耐久性の両立が解決すべき喫緊の課題となっている。近年、従来の LSM(電子伝導体)と YSZ(酸素イオン伝導体)とのコンポジットカソードに代わる新規材料開拓が盛んに行われ、優れた酸素還元活性を有する酸素イオン-電子混合導電体が見出された。しかしながら、これらはいずれも、電解質など他の部材との化学的・物理的両立性に乏しく、多くの労力が費やされたにも関わらず、普及に耐える材料は未だ見出されていない。

申請者は、LSM/YSZ の微細構造制御には未開拓の領域が残されており、これを追及することにより、従来のアプローチでは到達できない、高性能と高耐久を具備したカソードが実現可能になると考えている。特に、ナノコンポジット化は、電極活性向上に資する有望なアプローチの一つと捉えているしかしながら、近年のナノテクノロジーの進展をもってしても、完全なナノ構造化は実現されておらず、その効果の科学的な理解は十分に進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、LSM/YSZコンポジットカソードのナノ構造化が酸素還元活性に及ぼす効果(構造-機能相関)を解明し、高性能低温作動型SOFCの実現に資する、カソードの設計指針を提案することを目的として、以下について検討を行った。

LSM/YSZカソードのナノ構造化がORR活性に及ぼす影響

ナノコンポジットカソードにおけるLSMとYSZの混合比が酸素還元活性に及ぼす影響

LSM/YSZナノコンポジットカソードにおける、YSZの組成(Y_2O_3 ドーピング量)がORR活性に及ぼす影響

LSMの組成(Sr^{2+} ドーピング量)がLSM/YSZナノコンポジットカソードにおけるORR活性に及ぼす影響

3. 研究の方法

低温作動型固体酸化燃料電池への応用に資する、 $La(Sr)MnO_3$ (LSM)/ $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.95}$ (YSZ)ナノコンポジットカソードの実現に不可欠な、均一かつ微細な LSM/YSZ ナノコンポジット粒子の合成を目的とし、YSZ ゾルの濃度、金属塩濃度、液性などを系統的に変化させて合成した粒子の構造を評価するとともに、カソードを作製し、その ORR 活性を従来のサブミクロンサイズの粉末から作製したものと比較を行った。

次に、LSM と YSZ の混合比が酸素還元活性に及ぼす影響について検討した。LSM と YSZ では熱処理時の粒成長挙動が異なるため、従来の方法で作製した場合、混合比を変えると微細構造も変化してしまい、混合比のみの影響を抽出できない。そこで、ナノコンポジット粒子合成時の pH とゾル濃度、および金属イオン濃度の最適化を行い、そのバルク抵抗および ORR 活性評価を行うことにより、最適な混合比における従来カソードとの差異を調査した。

YSZ の組成(Y_2O_3 ドーピング量)が LSM/YSZ ナノコンポジットカソードの ORR 活性に及ぼす影響の調査では、 Y_2O_3 のドーピング量が 0 ~ 12mol% の YSZ ナノ結晶ゾルを水熱反応により合成し、これを用いた LSM/YSZ ナノコンポジット粒子の合成により、微細構造に差異がほとんどなく、YSZ の組成のみが異なるナノコンポジットカソードの作製を試みた。

LSM の伝導率および触媒活性が LSM/YSZ ナノコンポジットカソードにおける ORR 活性に及ぼす影響を明らかにするため、LSM の Sr 置換量が異なる LSM/YSZ ナノコンポジットカソードを作製した。ここでは、Sr 置換量 X はこれまで検討してきた 0.2 に加えて 0.4 を選択した。合成に用いる出発原料のカチオンの物質質量比を量論組成に応じて変化させることにより、 $La_2Zr_2O_7$ や $SrZrO_3$ といった異相を形成することなく Sr 置換量の異なる LSM/YSZ を合成し、その ORR 活性を評価した。

4. 研究成果

4 - 1. LSM/YSZカソードのナノ構造化がORR活性に及ぼす影響

70 ~ 80nm の粒子径を有する均一な LSM/YSZ ナノコンポジット粒子の合成に成功した(図 1)。また、本ナノコンポジット粒子を用いることにより、100nm 程度の粒子径からなるナノ構造カソードが得られることを見出した(図 2)。カソード内の詳細な元素分布を、エネルギー分散型 X 線分析装置を備えた透過電子顕微鏡により観察したところ、LSM と YSZ は極めて均一に分布していたことから、焼成時にこれらが相互の構成成分のバルク拡散を阻害し、その結果、粒成長が抑制され、ナノ構造化の実現に繋がったことが強く示唆された。

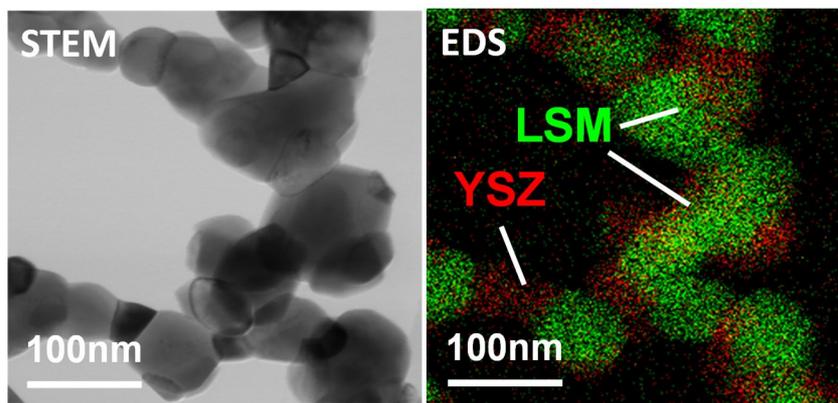


Fig. 1 STEM-EDS images of the LSM/YSZ nanocomposite particles

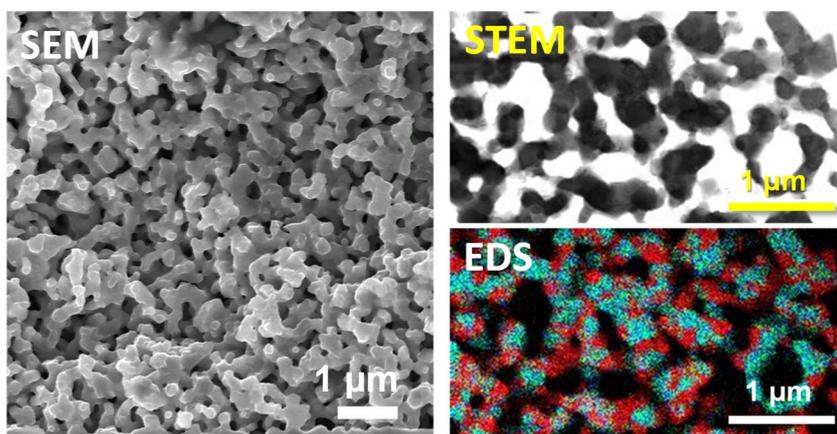


Fig. 2 Microstructure of the LSM/YSZ nanocomposite cathode

650 ~ 800°Cの範囲において、得られたカソードの酸素還元反応における電極反応抵抗は、サブミクロンサイズの粒子からなる従来のカソードと比べて 1/8 ~ 1/3 と低く、特に低温においてナノ構造化の効果が顕著であることが明らかとなった(図 3)。従来のカソードでは、気相酸素の LSM 表面への解離吸着ならびに吸着酸素種の表面拡散の寄与が支配的であるのに対して、ナノ構造カソードでは、これらの寄与が著しく小さいことが示唆された(図 4)。

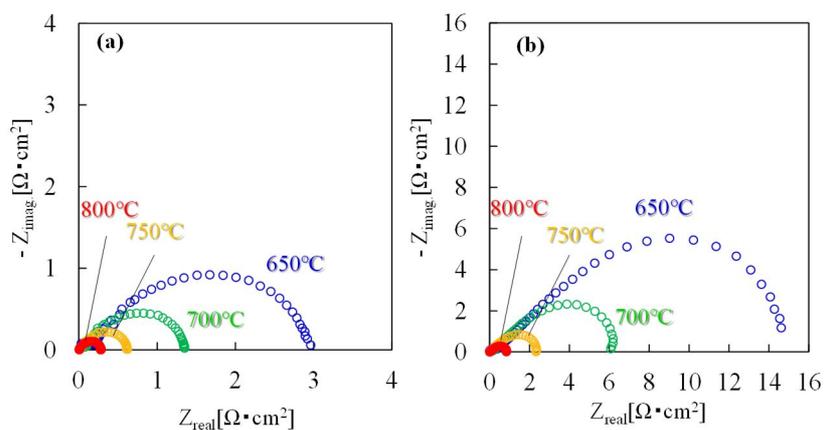


Fig. 3 EIS spectra for ORR of (a) nanocomposite and (b) conventional LSM/8YSZ cathodes

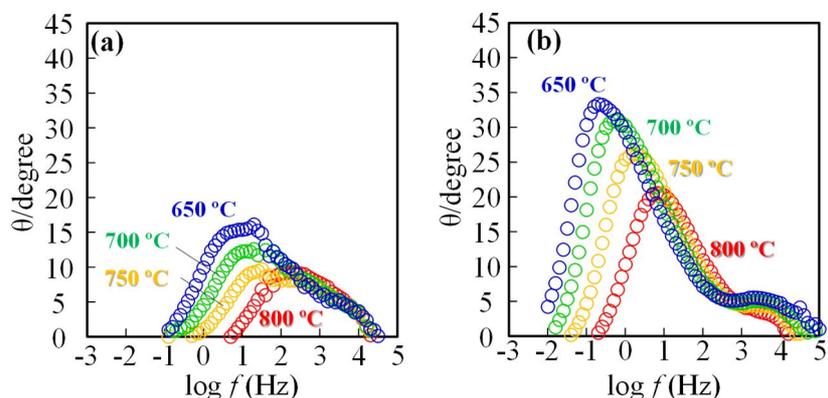


Fig. 4 Bode diagrams for ORR of (a) nanocomposite and (b) conventional LSM/8YSZ cathodes

4 - 2 . ナノコンポジットカソードにおける LSM と YSZ の混合比が酸素還元活性に及ぼす影響

ナノコンポジット粒子合成時の pH とゾル濃度、および金属イオン濃度の最適化により、100nm 程度の粒子径で LSM と YSZ との混合比のみが異なるナノコンポジットカソードの作製に成功した(図 5)。この方法により、YSZ 含有率が 30~70%のカソードを作製したところ、ORR 活性は YSZ 含有量の増加とともに増加し、YSZ 含有率が約 60%で最も高くなった。これは、YSZ 添加量の増加に伴う反応場の増大に起因しているものと考えられる。一方、YSZ 含有率が約 70%では、バルク抵抗の増加とともに電極反応抵抗も増加したことから、LSM の連結が不連続になっており、有効な反応場が減少したことを強く示唆している。(図 6)。これらの挙動は従来の LSM/YSZ カソードと類似していた。

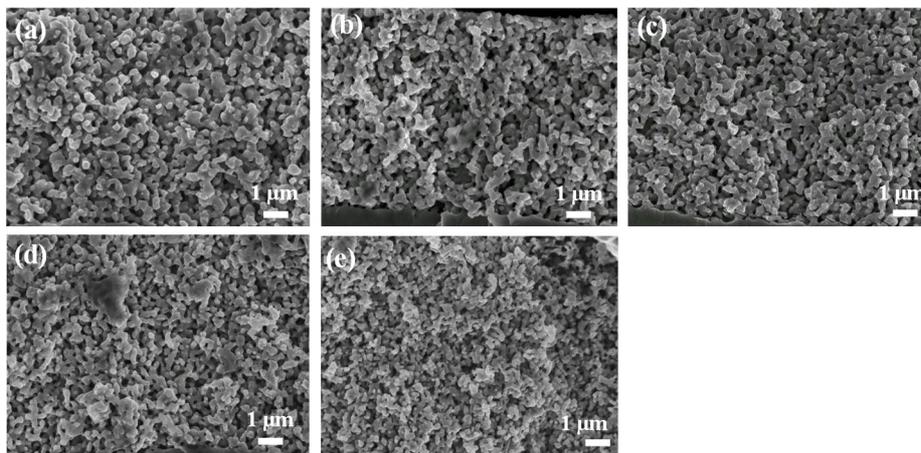


Fig. 5 SEM images of LSM/8YSZ nanocomposite cathodes with the 8YSZ content of (a)33, (b)38, (c)45, (d)56 and (e)67 wt%.

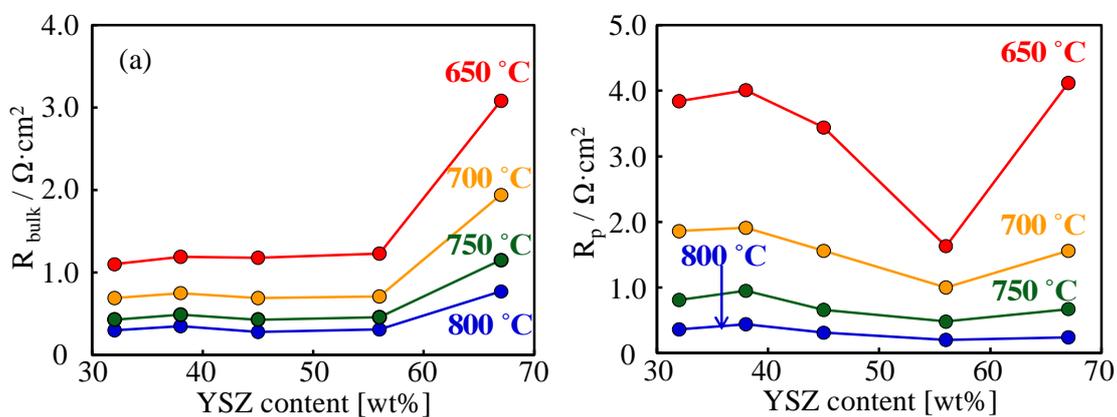


Fig. 6 (a) R_{bulk} and (b) R_p dependence on 8YSZ content of LSM/YSZ nanocomposite cathodes

4 - 3 . LSM/YSZ ナノコンポジットカソードにおける、YSZ の組成(Y_2O_3 ドーピング量)が ORR

活性に及ぼす影響

微細構造に差異がほとんどなく、YSZ の組成のみが異なるナノコンポジットカソードの作製に成功した。また、いずれのカソードにおいても、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ や SrZrO_3 といった高抵抗層の生成は認められなかった。これら高抵抗層の生成が抑制された原因として、LSM 前駆体中の元素分布が均一であったことが考えられる。また、ナノコンポジットの高い焼結活性により、カソード/電解質界面の接合が 1100°C 程度の比較的低温で達成できたことも、抵抗層生成抑制の一因と考えられる。

交流インピーダンス法により、本カソードの ORR 活性を評価したところ、 800°C における ORR 活性は YSZ の組成、即ちイオン伝導率に依存するのに対し、 650°C では、ほとんど依存しないことから、 800°C では、反応場が 3 次元に広がっているのに対し、 650°C では、ほぼカソード/電解質の 2 次元界面の反応場のみが ORR に寄与することが示唆された(図 7)。

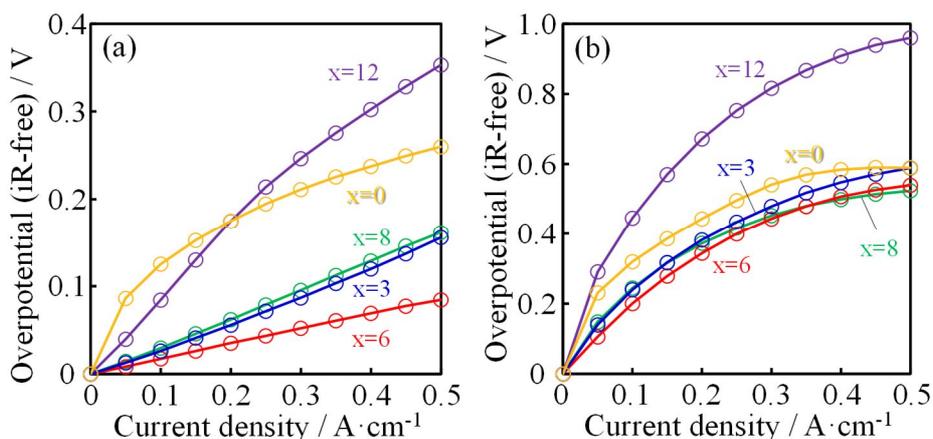


Fig. 7 Overpotential curves measured at (a) 800°C and (b) 650°C for LSM/YSZ nanocomposite cathodes with YSZ of various Y_2O_3 doping level

4 - 4 .LSM の組成(Sr^{2+} ドーピング量)が LSM/YSZ ナノコンポジットカソードにおける ORR 活性に及ぼす影響

LSM の伝導率および触媒活性が LSM/YSZ ナノコンポジットカソードにおける ORR 活性に及ぼす影響を明らかにするため、LSM の Sr 置換量が異なる LSM/YSZ ナノコンポジットカソードを作製した。ここでは、Sr 置換量 X はこれまで検討してきた 0.2 に加えて 0.4 を選択した。合成に用いる出発原料のカチオンの物質質量比を量論組成に応じて変化させることにより、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ や SrZrO_3 といった異相を形成することなく Sr 置換量の異なる LSM/YSZ が得られた。得られたナノコンポジットを、 $X = 0.2$ の試料で最適な焼成条件であった 1100°C で YSZ 上に焼き付けたところ、粒子径は Sr 置換量にほとんど依存しない一方、緻密化は Sr 置換量の増加により促進されることが明らかとなった。 $X = 0.4$ における最適な焼成条件を調査したところ、 $X = 0.2$ よりも低温の 1050°C で焼成した場合に最も高い ORR 活性を示した。また、その ORR 活性は $X = 0.2$ に比べて高く、特に、酸素の解離吸着および吸着原子の表面拡散の寄与の低減が著しいことが強く示唆された(図 8)。

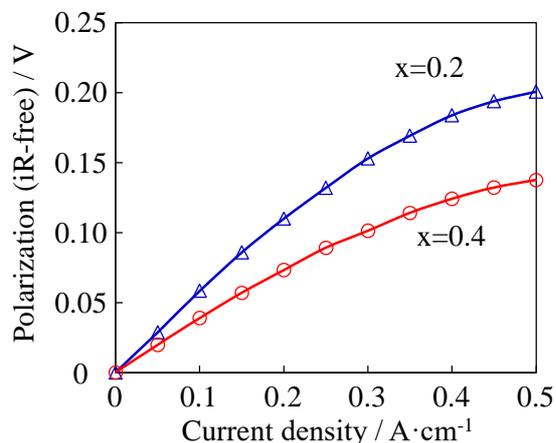


Fig. 8 Overpotential curves measured at 700°C for LSM/YSZ nanocomposite cathode with different Sr^{2+} doping level x of LSM sintered at optimized temperatures

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Akama, T. Okabe, K. Sato, Y. Inaba, N. Shikazono, A. Sciazko, J. Taniguchi	4. 巻 225
2. 論文標題 Fabrication of a micropatterned composite electrode for solid oxide fuel cells via ultraviolet nanoimprint lithography	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microelectron. Eng.	6. 最初と最後の頁 111277
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mee.2020.111277	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Kazuyoshi, Iwata Chizuru, Kannari Naokatsu, Abe Hiroya	4. 巻 414
2. 論文標題 Highly accelerated oxygen reduction reaction kinetics in colloidal-processing-derived nanostructured lanthanum strontium cobalt ferrite/gadolinium-doped ceria composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 502-508
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2019.01.032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Inaba, K. Sato, N. Kannari, H. Abe, A. Sciazko, N. Shikazono	4. 巻 21
2. 論文標題 Growth of Strontium-doped Lanthanum Chromium Manganite/Gadolinium-doped Ceria (LSCM/GDC) Nanocomposite Particles as Ni-free Solid Oxide Fuel Cell Anode Material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 燃料電池	6. 最初と最後の頁 79-83
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件/うち国際学会 10件）

1. 発表者名 K. Sato, N. Kannari, T. Hashishin, H. Abe
2. 発表標題 Nanocrystals Technologies for Energy and Environmental Applications
3. 学会等名 VJW & WSE 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Sato, C. Iwata, N. Kannari, H. Abe
2 . 発表標題 High Performance Solid Oxide Fuel Cell with Colloidal Processing Derived Nanostructured La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} /Gd _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9} Cathode
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Sato, Y. Inaba, N. Kannari, H. Abe, A. Sciazko, N. Shikazono
2 . 発表標題 Growth of La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ} /Gd _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9} Nanocomposite as Alternative Anode Material of Solid Oxide Fuel Cells
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Tamura, P. Nanthana, K. Sato, N. Kannari, H. Abe
2 . 発表標題 Examination of high performance LSM-YSZ Cathode by nanostructuration and composition control
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 R. Akama, T. Okabe, K. Sato, N. Shikazono, J. Taniguchi
2 . 発表標題 Fabrication of composite-electrode for SOFC via ultra violet nanoimprint lithography
3 . 学会等名 45th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 佳奈、ナンタナー プーイ、佐藤 和好、阿部 浩也、神成 尚克
2. 発表標題 ナノ構造化と組成制御によるLSM-YSZカソードの高性能化検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 和好
2. 発表標題 水溶液を反応場とする酸化物ナノ結晶複合体の合成と燃料電池への応用
3. 学会等名 第2回粉体グリーンプロセス研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. T. Kim, H. An, K. Sato, T. Okabe, J. Taniguchi, N. Shikazono
2. 発表標題 Tomographic and Numerical Investigations of Composite Cathodes
3. 学会等名 2018 Asian SOFC symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K .Sato, C. Iwata, N. Kannari, H. Abe
2. 発表標題 Growth of La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.803} /Gd _{0.2} Ce _{0.801.9} nanocomposite as cathode material of intermediate-temperature solid oxide fuel cell
3. 学会等名 CAMS2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sato, N. Kannari, H. Abe
2. 発表標題 Growth and Applications of Aqueous Dispersed Oxide Nanocrystals
3. 学会等名 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sato, H. Abe, N. Kannari, N. Shikazono
2. 発表標題 Colloidal Processing Approach Toward High Performance Ceramic Fuel Cells
3. 学会等名 The 14th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM14) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Sato, Y. Inaba, N. Kannari, H. Abe, A. Sciazko, N. Shikazono
2. 発表標題 Design of La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ} /Gd _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9} Nanocomposite as Alternative Anode Material of Solid Oxide Fuel Cells
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲葉 佳生, 佐藤 和好, 神成 尚克, Anna Sciazko, 鹿園 直毅
2. 発表標題 La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ} /Gd _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9} ナノコンポジット SOFC アノードの水素酸化活性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 佐藤 和好、阿部 浩也	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 12
3. 書名 エレクトロニクス用セラミックスの開発	

1. 著者名 Hiroya Abe, Kazuyoshi Sato	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 14
3. 書名 Novel Structured Metallic and Inorganic Materials	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------