

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05040

研究課題名(和文) LaNiO<sub>3</sub>系酸化物を用いた高性能ナノコンポジット空気極の創製研究課題名(英文) Study of high performance composite cathode using LaNiO<sub>3</sub> based oxides

研究代表者

橋本 真一 (Hashimoto, Shin-ichi)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：60598473

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：低温作動型固体酸化物形燃料電池用空気極として、イオン導電しないLaNiO<sub>3</sub>の表面活性を生かした電解質とのコンポジット構造電極を検討した。その結果、LaNiO<sub>3</sub>-GDCコンポジット電極は823K以下の温度領域では、高性能電極として知られるLSCよりも高い界面導電率を示した。また、プロトン導電性電解質であるSrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-d</sub>上のLaNiO<sub>3</sub>空気極の電気化学的特性を検討したところ、加湿空気中において、GDC上のLaNiO<sub>3</sub>空気極よりも高い界面導電率が得られた。コンポジット化による界面導電率を試算したところ、823Kにおいて、18 Scm<sup>-2</sup>以上の高い値が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、ほぼ全ての高性能空気極の開発は、電子-イオン混合導電体が前提として検討されているが、本研究では、イオン導電しないLaNiO<sub>3</sub>と電解質とのコンポジットの電極構造により、それらを上回る可能性があることを示した。さらに、LaNiO<sub>3</sub>が酸素イオン導電性電解質のみならず、プロトン導電性電解質上でも、同等以上の高い電極活性を示すことが分かった。

近年、効率の観点から、プロトン導電性電解質を用いた固体酸化物形燃料電池の開発が盛んに行われているが、空気極の性能が大きな課題の一つになっている。本研究の成果は、従来とは異なる設計指針により、それをブレイクスルーできる可能性を示唆している。

研究成果の概要(英文)： It is found out that pure electric conductor LaNiO<sub>3</sub> showed very high electrochemical activity on gadolinium doped Ceria (GDC) which is one of the oxide ionic conductor. In this study, LaNiO<sub>3</sub>-GDC nano-composite cathode was examined for low temperature operated Solid Oxide Fuel Cells (LT-SOFCs), and electrochemical properties of LaNiO<sub>3</sub> on protonic conductor were also studied. Interfacial conductivity of LaNiO<sub>3</sub>-GDC nano-composite cathode on GDC is higher than that of LSC below 823 K. Additionally, LaNiO<sub>3</sub> on protonic conductor SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-d</sub> also showed high electrochemical activity in wet air. It is estimated based on the data that LaNiO<sub>3</sub>- SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-d</sub> nano-composite cathode can show interfacial conductivity over 18 Scm<sup>-2</sup> at 823 K.

研究分野：電気化学

キーワード：空気極 電極活性 コンポジット電極 固体酸化物形燃料電池 プロトン導電体 酸素イオン導電体 低温作動化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

EV用レンジエクステンダーや航空機の補助電源など、873K以下で作動する高性能な固体酸化物形燃料電池(SOFC)の移動体への応用の期待が高まっている。従来、このような低温作動SOFCの空気極材の性能向上のためには、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC)に代表される酸素-イオン混合導電体が、電極表面も反応に寄与する事から、空気極の高性能化には重要と考えられて来た。しかし、本研究提案者らは、空気極材として $\text{LaNiO}_3$ 系酸化物を検討したところ、酸素空孔が生じず、酸素イオンが導電しない $\text{LaNiO}_3$ 系酸化物が、高い界面導電率を示し、材料組成内の異常原子価 $\text{Ni}^{3+}$ の濃度と電極性能の間には高い相関があることを見出した。

## 2. 研究の目的

$\text{LaNiO}_3$ 系酸化物の有する表面活性を生かすため、さらに微細な電解質とのコンポジット構造によって、三相界面を増大させるアプローチにより、873K以下でも高性能な、新規反応機構を有する空気極の創製を行う。また、酸素イオン導電体上の酸素還元反応のみならず、プロトン導電性電解質上での酸素還元反応においても、過電圧低減に寄与できるかを検討し、高性能電極の設計の新しい電極設計指針の確立を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノコンポジット空気極の電極形成条件の検討とその電極評価

$\text{LaNiO}_3$ と酸素イオン導電体である $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC)とのコンポジット空気極の作製とその電気化学的評価を行なった。 $\text{LaNiO}_3$ は、グリシンナイトレート法により、前駆体を作製し、1173Kで熱処理をし、単相であることを確認した。合成した $\text{LaNiO}_3$ は、同様にしてグリシンナイトレート法により合成したGDC粉と、体積比1:1で混合粉砕し、さらに-Terpineolを混合して、電極用インクを作製した。ディスク状のGDC緻密焼結体上に、 $\text{LaNiO}_3$ -GDC空気極をスクリーンプリントして、電極焼付けを行い、電極構造を得た。空気極形成にはこの焼付条件が敏感であるため、1123~1273Kの温度領域で焼付条件依存性を検討した。得られた空気極は、X線回折、電子顕微鏡、波長分散型蛍光X線等を用いて、結晶相及び、電極構造を確認した。また、GDC緻密焼結体両面に、 $\text{LaNiO}_3$ -GDC空気極を形成することより、電気化学セルを作製し、空気雰囲気中での電気化学的特性を、インピーダンスアナライザを用いて、773~973Kの温度領域で測定した。

### (2) プロトン導電性電解質上での $\text{LaNiO}_3$ 空気極の作製と電極評価

プロトン導電体用のナノコンポジット空気極の可能性を検討するため、プロトン導電性電解質上に $\text{LaNiO}_3$ 空気極の電気化学的評価を行った。電解質基板としては、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ を用い、 $\text{LaNiO}_3$ に-Terpineolを混合した電極用インクを塗布して、空気雰囲気中で焼き付けた。電極形成のためのパラメータとしては、 $\text{LaNiO}_3$ の前駆体の熱処理条件と電極焼付条件をそれぞれ、1073~1173Kの間で検討した。評価は、電極形成後のX線回折、電子顕微鏡、波長分散型蛍光X線等を用いて、結晶相及び、電極構造を確認するとともに、20°C飽和で加湿した空気雰囲気中での電気化学的特性を、インピーダンスアナライザを用いて、773~923Kの温度領域で測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノコンポジット空気極の電極形成条件の検討とその電極性能評価

LaNiO<sub>3</sub>-GDC コンポジット電極の GDC 電解質基板上的電極形成条件を変えて、電気化学的評価を行った。その結果、電極焼付温度に敏感で、1273 K 4 時間で焼付けた LaNiO<sub>3</sub>-GDC コンポジット電極の界面導電率が 823K で 0.05 Scm<sup>-2</sup> だったのに対し、焼付時間を 1 時間に短縮しただけで、一桁近く界面導電率は向上した。更に電極焼付条件を 1173K、1 時間とすることで、界面導電率は高性能電極として知られる LSC と同等の 1.1 Scm<sup>-2</sup> まで向上したが、それよりも焼付温度を下げると界面導電率は逆に低下していった。この時、セル抵抗を併せて調べたところ、1273 K、4 時間で電極焼付けを行ったセル抵抗は、GDC の酸素イオン導電率から換算される抵抗よりも、一桁高い値であったのに対し、1173K、1 時間で電極焼付を行ったセルの抵抗は、ほぼ GDC の酸素イオン導電率から換算される抵抗と同等の値であった。

この界面導電率やセル抵抗の要因を調べるために、結晶相及び、電極構造を調べた。その結果、1273 K、4 時間で電極焼付したセルでは、LaNiO<sub>3</sub> の一部分解され、NiO などの不純物相が、顕著に生成・拡散しているのに対し、1173K、1 時間で電極焼付を行ったセルでは、その影響は極めて限定的であった。

1173K、1 時間で電極焼付を行ったセルの LaNiO<sub>3</sub>-GDC コンポジット電極は、主に 50 ~ 100nm の粒径の揃ったネットワーク構造を有しており、また、界面導電率の活性化エネルギーは、LaNiO<sub>3</sub> 電極単体とほぼ、同等であったことから、反応場である三相界面が増大し、機能していることが分かった。また、界面導電率の活性化エネルギーは、LSC よりも低く、823K 以下の低い温度領域では、LSC よりも高い界面導電率を示した。電極構造形成のためのプロセス条件の最適化する余地はまだあることから、今後、低温 작동空気極として、さらなる高性能化が期待出来ると考えられる。

##### (2) プロトン電解質上での LaNiO<sub>3</sub> 空気極の電極性能評価とナノコンポジット空気極の界面導電率の試算

プロトン導電性電解質である SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> 上の LaNiO<sub>3</sub> 空気極の電極形成条件を検討し、その電気化学的特性を検討した。その際、LaNiO<sub>3</sub> の前駆体の熱処理条件を 1073K にまで下げ、1173K、1 時間で LaNiO<sub>3</sub> 電極を焼付けたところ、823K、20°C 飽和で加湿した空気雰囲気中において、界面導電率は、0.06 Scm<sup>-2</sup> を示した。SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> のホール導電性の影響により、この界面導電率は、必ずしも正確な値ではないが、GDC 上の LaNiO<sub>3</sub> 単体の空気極の同温度における界面導電率が 0.03 Scm<sup>-2</sup> であることから、SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> 上でも LaNiO<sub>3</sub> は、高い電極活性を示す事が分かった。また、この結果から、LaNiO<sub>3</sub>-SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> コンポジット電極が、GDC 上における LaNiO<sub>3</sub>-GDC コンポジット電極と同等の電極構造を有する事ができるとすると、823K において、見かけの界面導電率は 18 Scm<sup>-2</sup> 以上の高い値が試算された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Hashimoto Shinichi, Hirota Tomohisa, Suzuki Kenji, Namioka Tomoaki, Ito Hibiki, Miyata Ryuichi, Kobayashi Keiko, Yashiro Keiji, Takamura Hitoshi, Kawada Tatsuya, Yoshimi Kyosuke, Kijima Norito, Manabe Takaaki, Tsuchiya Tetsuo, Kojima Takayuki, Okai Keiichi	4. 巻 91
2. 論文標題 Material Development Strategy of Lightweight Solid Oxide Fuel Cells for Airplane System Electrification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 311～318
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/09101.0311ecst	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 Hirota Tomohisa, Namioka Tomoaki, Mori Yuto, Miyata Tomoya, Tanaka Daiki, Itoh Hibiki, Hashimoto Shinichi	4. 巻 91
2. 論文標題 Development of LaNiO <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> Composite Cathode for Lowering the Operating Temperature of SOFCs	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1461～1466
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/09101.1461ecst	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 Hashimoto Shin-ichi, Miyata Ryuichi, Kobayashi Keiko, Yashiro Keiji, Takamura Hitoshi, Yoshimi Kyosuke, Kijima Norito, Manabe Takaaki, Tsuchiya Tetsuo, Hirota Tomohisa, Suzuki Kenji, Namioka Tomoaki, Ito Hibiki, Kojima Takayuki, Okai Keiichi	4. 巻 4470
2. 論文標題 A New Development Strategy of Light Weight Solid Oxide Fuel Cells for Electrified Airplane System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIAA Propulsion and Energy 2019 Forum	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2514/6.2019-4470	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 T. Namioka, T. Hirota, H. Itoh, and S. Hashimoto	4. 巻 103(1)
2. 論文標題 Influence of Oxygen Partial Pressure on Cathodic Polarization of LaNiO <sub>3</sub> /GDC Composite Cathode.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS TransactionsECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1469-1477
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/10301.1469ecst	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10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 S. Hashimoto, R. Miyata, K. Kobayashi, K. Yashiro, H. Takamura, T. Kawada, K. Yoshimi, N. Kijima, T. Tsuchiya, T. Manabe, T. Hirota, K. Suzuki, T. Namioka, H. Ito, T. Kojima, K. Okai
2. 発表標題 A New Development Strategy of Light Weight Solid Oxide Fuel Cells for Electrified Airplane System
3. 学会等名 AIAA Propulsion and Energy Forum, 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Hirota, T. Namioka, Y. Mori, T. Miyata, D. Tanaka, H. Itoh, and S. Hashimoto
2. 発表標題 Development of LaNiO <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> Composite Cathode for Lowering the Operating Temperature of SOFCs.
3. 学会等名 Solid Oxide Fuel Cells 16 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Hashimoto, T. Hirota, K. Suzuki, T. Namioka, H. Ito, R. Miyata, K. Kobayashi, K. Yashiro, H. Takamura, T. Kawada, K. Yoshimi, N. Kijima, T. Manabe, T. Tsuchiya, T. Kojima, K. Okai
2. 発表標題 Material Development Strategy of Lightweight Solid Oxide Fuel Cells for Airplane System Electrification
3. 学会等名 Solid Oxide Fuel Cells 16 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本真一
2. 発表標題 「電動航空機電源としてのSOFC への要求課題」
3. 学会等名 固体酸化物エネルギー変換先端技術コンソーシアム(ASEC), (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本真一、廣田智久、鈴木建司、波岡知昭、伊藤響、宮田龍一、高村仁、吉見享祐、小林恵子、八代圭司、川田達也、土屋哲男、真部高明、木嶋倫人、岡井敬一、小島孝之
2. 発表標題 航空機電動化のためのSOFCの可能性と軽量化技術の検討(2)
3. 学会等名 第28回SOFC研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本真一
2. 発表標題 SOFC技術の電動航空機への適用、「航空機電動化へ向けたその可能性と材料開発」
3. 学会等名 固体酸化物エネルギー変換先端技術コンソーシアム(ASEC)公開シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本 真一
2. 発表標題 航空機電動化のための軽量固体酸化物形燃料電池(SOFC)用材料の開発の取組み
3. 学会等名 第118回東海技術サロン(CSTCフォーラム)(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Namioka, T. Hirota, H. Itoh, and S. Hashimoto
2. 発表標題 Influence of Oxygen Partial Pressure on Cathodic Polarization of LaNiO <sub>3</sub> /GDC Composite Cathode
3. 学会等名 Solid Oxide Fuel Cells 17(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋本真一、加藤浩晃、廣田智久、鈴木建司、波岡知昭、伊藤響、宮田龍一、高村仁、吉見享祐、小林恵子、八代圭司、川田達也、土屋哲男、真部高明、木嶋倫人、岡井敬一、小島孝之
2. 発表標題 航空機電動化のためのSOFCの可能性と軽量化技術の検討(3)
3. 学会等名 第30回SOFC研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋本真一、加藤浩晃、廣田智久、鈴木建司、波岡知昭、伊藤響、宮田龍一、高村仁、吉見享祐、小林恵子、八代圭司、川田達也、土屋哲男、真部高明、木嶋倫人、岡井敬一、小島孝之
2. 発表標題 固体酸化形燃料電池の軽量化技術開発と電動航空機への応用の可能性
3. 学会等名 第61回航空原動機・宇宙推進講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中野冠(監修)、橋本真一(分著)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティ・エス	5. 総ページ数 290ページ(内16ページ)
3. 書名 空飛ぶクルマ、空のモビリティ革命に向けた開発最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>中部大学、次世代燃料電池用新規空気極材料を開発(橋本真一教授ら)  <a href="https://www3.chubu.ac.jp/research/news/24903/">https://www3.chubu.ac.jp/research/news/24903/</a></p>
--

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
研究 分 担 者	波岡 知昭  (Namioka Tomoaki)  (90376955)	中部大学・工学部・教授     (33910)	

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