

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05138

研究課題名(和文)電気化学的に酸素量を制御した固体電解質上のCNT成長と、SOFCへの直接導入

研究課題名(英文)CNT growth on solid electrolyte with electrochemically controlled oxygen activity, and the direct fabrication on SOFC

研究代表者

長谷川 馨 (Hasegawa, Kei)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：50644944

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)：本研究は、固体酸化物燃料電池(SOFC)燃料極に対し、炭素、特にカーボンナノチューブ(CNT)を機能材料として導入する技術を検討した。これまでにCNTをセル内で直接合成しそのまま利用する手法を考案し、セル内、にCNTの直接合成を試みたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の上と同等の成長とはならなかったため、SOFCにおいて電極電位で制御できる酸素量に着目し、電極電位を変化させてCNT成長を阻害する酸素の被覆率を制御できるのではないかと考えた。SOFC電極多孔質内に金属ナノ粒子を導入し成長する手法において、電圧印加の影響でCNT成長が変化すると同時に、CNT成長中の物質移動が影響することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、固体酸化物燃料電池(SOFC)燃料極に対し、炭素、特にカーボンナノチューブ(CNT)を機能材料として導入する技術の提案と、その際に明らかになったCNT合成時の課題を明らかにすることを目的とした。酸化物上の金属ナノ粒子に対して高温で炭素源ガスを供給するという一般的なCNT合成に対して、酸化物がイオン電導性で酸素量を有し、1μm程度の多孔質であるという物性、構造の違いがCNT成長に与える影響を、それぞれ切り分けて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We examined the technology to introduce (CNT) as a functional material. So far, we have devised a method to directly synthesize CNTs in the cell and use them as they are, and tried to directly synthesize CNTs in the cell, but the growth was not equivalent to that on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc., so the electrode potential in SOFC focusing on the oxygen activity that can be controlled by, I thought that it might be possible to control the coverage of oxygen that inhibits CNT growth by changing the electrode potential. It was clarified that in the method of introducing and growing metal nanoparticles in the SOFC electrode porosity, the CNT growth is changed by the influence of voltage application, and at the same time, the mass transfer during the CNT growth is affected.

研究分野：化学工学

キーワード：固体酸化物燃料電池 カーボンナノチューブ 酸素量

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物燃料電池(SOFC)は高温動作による高効率や燃料の多様性を特徴とし、逆反応である電解(SOEC)を含め用途の拡大が求められている。燃料極はY安定化ZrO<sub>x</sub>(YSZ)やGdドープCeO<sub>x</sub>(GDC)といった電解質酸化物と金属Niの混合多孔質焼結体で(図1(a)、金属(電子)/酸化物(イオン)/ガスの三相界面が反応場となるが、反応系の多様化に伴い炭素析出が主な課題となる。電極電位の制御による炭素の酸化除去も可能だが、Niの酸化による劣化が想定される。炭素析出と酸化の相反する制約条件により、持続的な運転に課題がある。

一方、炭素材料は多くのデバイスで利用され、中でもカーボンナノチューブ(CNT)は特異な物性から高機能が期待される。SOFC/ECにおいても金属Niの機能を代替できる可能性が期待できるが、SOFC作成プロセスは1300 以上の高温焼結を伴い、発電も高温なため、CNTを電極に均一に導入した上で持続的に運用するには革新的な手法が必須である。

そこで自身のCNT合成研究の知見を基に、CNT合成とSOFC燃料極の反応場の類似を見出し、CNTをセル内で直接合成し導入する手法を考案した(図1(b))。CNTは金属ナノ粒子に高温で炭素源ガスを供給する気相化学成長(CVD)で合成できる。よってSOFC電極多孔体内に金属ナノ粒子を担持することで電極内に直接合成でき、そのまま発電できると考えた。CNT導入が困難な系に対し、CNT合成技術を導入する手法である。

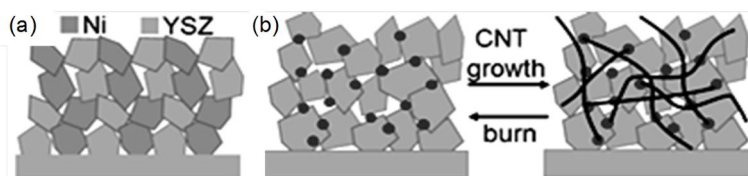


図1 (a)従来のSOFC燃料極 (b)本研究の酸化物-CNT複合電極

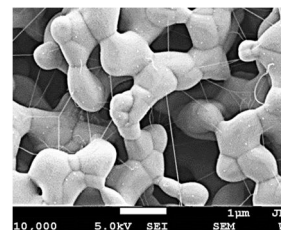


図2 燃料極中のCNT成長

実際に電極へのCNTの直接合成と発電を連続して行うことに成功し、発電特性の向上が見られた(図2)。一方、以下のような現象を確認し、課題と将来性が示唆された。

- ・電極酸化物上ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>担体上と同等には成長せず、本数密度の向上が必要である。
- ・YSZやGDC上では、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上と異なり、FeよりもNiのナノ粒子から多く成長した。これはアルコールなど酸化成分を含む原料を用いたCVDによるCNT成長の傾向に類似する。ナノ粒子がO<sup>2-</sup>伝導性酸化物に由来する酸化の影響を受ける可能性を推察した。
- ・CH<sub>4</sub>発電時に大きな特性向上が見られ、炭素系燃料であれば発電中にもCNTが成長する可能性が示唆された。

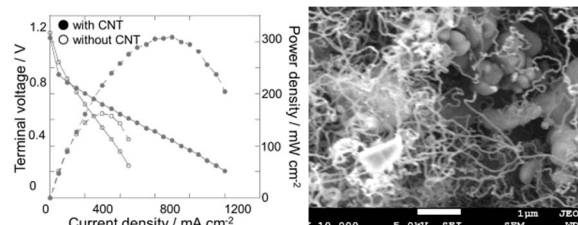


図3 (左) CH<sub>4</sub> 発電の特性 (右) 発電中のCNT成長

以上のことから、通常のCNT成長と異なる点として、1 μm前後の多孔質内での成長であること、酸化物イオンを電導する酸化物上であることの2点があげられ、その電極多孔質内でCNTを制御して合成できるかが課題であった。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、CNTを電極内に直接合成し利用するSOFCへのCNT合成技術の導入法を確立し発展を図った。電解質酸化物上のCNT成長を構造、物性要因に切り分けて検討し、適切なCNTを合成する手法を確立する。高温電気化学は電極上の酸素活量により酸化還元を能動的に制御できることを利用し、SOFC由来の酸化還元制御を利用して、成長への影響を直接評価し促進を図った。

### 3. 研究の方法

#### 1. 電気化学的なCNT成長制御の検討と電極内CNT導入法の確立

CVD法によるCNT合成に対して、SOFC電極内のCNT成長場としての特性を(A)物性(B)構造要因を切り分けて明らかにする。

(A) CNT成長場の酸化還元を能動的に制御する手法として高温電気化学を用いる。具体的には、YSZ及びGDC多孔質に金属ナノ粒子を担持した燃料極を用いたセルを

SOFC/ECに導入し、電圧を印加してCVDを行う。以下を組み合わせ、CNTの成長速度や直径、数密度とそれらの電極内分布に対する酸化還元の影響を定量的に検討する。

- ・酸化しやすさが異なるFeとNiのそれぞれに対し、酸素活量とCNT成長の関係を評価する。金属の酸化還元電位との対応から、影響を定量的に明らかにする
- ・酸化物-金属ナノ粒子間の関係のみを独立して検討するため、酸化物平板状にセルを構成した上に金属ナノ粒子を担持してCNT成長を評価する。

(B) 以下の構造的要因を検討し、1分程度の合成時間で長さ数10 μm、直径10-20 nm程度のCNTを電極内に均一に導入する合成法の確立を目指す。

- ・金属粒子は大きい(>20 μm)と太く剛直なCNTが生成し電極の破壊を招く一方、小さすぎる(<5 μm)と細く不安定なCNTが成長する。酸化物多孔質中に金属塩溶液を滴下乾燥し加熱して担持しているが、複数のプロセスを検討し粒子サイズと数密度を制御する。

#### 4. 研究成果

(A) 単層-数層の細いCNTを均一に成長する実績が多い一方、高温において酸化の影響が大きいFeナノ粒子を用いてCNTをGdドーブSeO<sub>x</sub>(GDC)多孔質内合成した結果、原料C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧や成長時間を変化させても、直径の大きいCNTが少量成長する、もしくは多孔質表面にのみ成長するといった結果となり、目的の構造は得られなかった。よって、SOFC発電と同一の構成で燃料極側にCNTを成長する環境を構成し、電極電位を制御したうえで原料ガスを流通し合成することとした。

まず、1.4 V前後(開放起電力)に対して、1.75~2.6 V の電位となるように電圧を印加して合成を試みた。合成したCNTは、一定視野面積で取得したSEM画像におけるCNTの合計長さを測定して評価し、また、ラマンスペクトル測定によって、アモルファス成分とグラファイト上結晶性炭素(CNT由来)の量の比較を行った。その結果、電圧を印加するごとに合成される量が增大する傾向が見られた。

しかし、1.9 V以上の印加において、電極間に電流が発生した。原因を検討した結果、一定以上の負電位において電解質YSZの還元による導電パスの形成が示唆された。よって、一定以上の電圧印加を行うと電極上の酸素活量が制御できないことがわかったため、1.75 V以下で詳細に検討を行った。その結果、Feを用いた合成では十分な数量、直径のCNTを得ることが困難であると考えられ、より酸化の影響を受けにくいNiナノ粒子を用いることとした。

Niナノ粒子を用い、電圧を印加せずに合成した結果、直径数10 nm のCNTが電極内に一定以上の密度で成長する条件が見つかった。その条件において電圧を印加して合成した結果、電極内部に合成されるCNTの量が優位に増大する傾向はみられなかった。よって、CNT成長に対して、当初想定していた酸化物の物性以外の構造的要因の影響を評価する必要があることが示唆された。

(B) 上記のNiナノ粒子を用いた合成において、電圧印加の有無による成長について電極断面のSEM像を詳細に分析した。その結果、電極の電位の影響だけでなく、多孔質内の物質移動が合成量に影響を与えている可能性が示唆された。電圧を印加して合成したサンプルにおいて、電極表面側での合成量が増加した一方、内部での合成量は変化しない、あるいは低下するという傾向が見られた。これを受けて、電極多孔質層の薄い電極を用意して合成を行った結果、電圧を印加したサンプルでの合成量の増大が見られた。以上のことから、今回CNT成長においては特異な成長場である多孔質内においては、炭素源ガスの供給が大きく影響することが示唆され、電極材料として十分な量、質のCNT合成の制御には引き続き検討が必要となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長谷川 馨、山田 耕生、細田 万吉、飯田 雄太、亀田 恵佑、伊原 学
2. 発表標題 固体酸化物燃料電池へのカーボンナノチューブ直接成長に対するイオン伝導性酸化物の影響
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 耕生、亀田 恵佑、飯田 雄太、長谷川 馨、伊原 学
2. 発表標題 酸化物イオン伝導性酸化物上でのカーボンナノチューブ合成の検討
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 耕生、亀田 恵佑、飯田 雄太、長谷川 馨、伊原 学
2. 発表標題 酸化物イオン伝導性酸化物上でのカーボンナノチューブ合成の検討
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川 馨、山田 耕生、細田 万吉、飯田 雄太、亀田 恵佑、伊原 学
2. 発表標題 固体酸化物燃料電池へのカーボンナノチューブ直接成長に対するイオン伝導性酸化物の影響
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川 馨
2. 発表標題 カーボンナノチューブを“作る”から“使う”，電池を“作る”から“使う”へ
3. 学会等名 化学工学会横浜大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
研究分担者	伊原 学  (Ihara Manabu)  (90270884)	東京工業大学・物質理工学院・教授    (12608)	

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
---------	---------