

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360323

研究課題名(和文) シングルナノ粒子の複合化ボトムアップによる3次元界面機能デザイン

研究課題名(英文) Three-dimensional and functional interface designs by bottom-up composite processing using fine-nanosized particles

研究代表者

阿部 浩也 (Abe, Hiroya)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：50346136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円、(間接経費) 3,630,000円

研究成果の概要(和文)： シングルナノサイズの酸化物粒子の分散と凝集に基づくボトムアップ複合化手法の開発を行い、この方法によって固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電極材料であるNiO-YSZ、並びにLSM-YSZ複合ナノ粒子の合成に成功した。これら複合ナノ粒子の集積によって三次元的に広がった三相界面の増大を実現し、従来法に比べて高性能なSOFC電極を得ることができた。塩基性炭酸Zr錯イオンを用いた多成分系共沈法を提案し、この方法によっても均質なNiO-YSZ複合ナノ粒子の合成に成功した。このNiO-YSZ複合ナノ粒子を用いてアノード支持型SOFCを作製した結果、電極のナノ構造化等によって電力密度の向上が観察された。

研究成果の概要(英文)： A composite bottom-up processing has been investigated for syntheses of nanocomposite particles, based on utilization of dispersion and coagulation of fine-nanosized oxide particles (<10nm). Anode and cathode electrode materials of solid oxide fuel cells (SOFC), has been synthesized by the newly developed method. It was also demonstrated that the performances of electrodes fabricated from these nanocomposite particles are enhanced due to formation of large triple phase boundary. A multiple co-precipitation method has been studied using anionic Zr carbonate complex, and it has been demonstrated that homogeneous nanocomposite particles are synthesized by this method. An anode-supported SOFC with a nanostructured Ni-YSZ anode active layer was fabricated using the nanocomposite particles, and a relatively high power density was observed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノ粒子 複合化 三相界面

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は高効率でクリーンなエネルギー変換デバイスであり、昨今のエネルギー事情や地球温暖化問題等を解決する発電システムの一つとして期待されている。燃料電池の中でも固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)は最も高い効率を有しており、本格的な普及に向けた研究開発が始まっている。

SOFC の高出力化の課題の一つは、電極における電気化学反応速度の向上である。このためには高活性な触媒材料の探索だけでなく、ガス拡散電極に共通して三相界面(Triple phase boundary, TPB)と呼ばれる反応活性領域を増大させる必要がある。三相界面を増大させる方法として、アノード、カソードのいずれにおいても、電極触媒材料と電解質材料を混合して作製した二相粒子系の複合電極構造が用いられている。シミュレーション等によって理想的な複合電極のイメージが解明されつつある中、そのような機能的な電極構造を具体的に作り上げるプロセス技術の重要性が一段と高まっている。

2. 研究の目的

SOFC 等のエネルギーデバイスにおいて、機能発現の場は二つの異なる固体と気相が交わる界面(三相界面)近傍であり、三相界面の増大がデバイス高性能化の鍵となっている。本研究ではシングルナノサイズの酸化物粒子がほぼ完全に分散した水系コロイドの合成に成功するとともに(図1参照)、この酸化物粒子が等電点付近では物理架橋によって三次元網目状に構造化することを確認している。そこで、この三次元網目構造化した酸化物粒子に水溶液中から第二のナノ相を析出・複合化すれば、ナノスケールで制御された三相界面の三次元空間への拡大と界面の高密度集積が可能になると着想した。このコンセプトに基づいて、本研究ではシングルナノ粒子の複合化ボトムアッププロセスの開発とそれによる高活性な SOFC 三次元界面機能の創製等を目的とした。

3. 研究の方法

図2に示したコンセプトに基づいて、シングルナノ粒子のボトムアップ複合化プロセスの開発に取り組んだ。ここではシングルナノサイズの酸素イオン電導性粒子(Y_2O_3 安定化立方晶 ZrO_2 , YSZ)をモデル材料として用いた。粒子の複合化では、代表的な SOFC のアノード材料である NiO-YSZ、そしてカソード材料である $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (LSM)-YSZ の合成を試みた。続いて、SOFC 電極の高性能化に関する研究に着手した。本方法のボトムアップ複合化プロセスと従来のセラミックスプロセスを組み合わせ、SOFC 電極作製プロセスを確立するとともに、得られた三相界面構造と電気化学特性との関係を調べた。本研究では、 Zr ()の塩基性アニオン錯体を利

用した多成分系共沈法も新たに開発し、NiO-YSZ 複合ナノ粒子の合成、並びにそれを用いたアノード支持型 SOFC セルの性能を評価した。

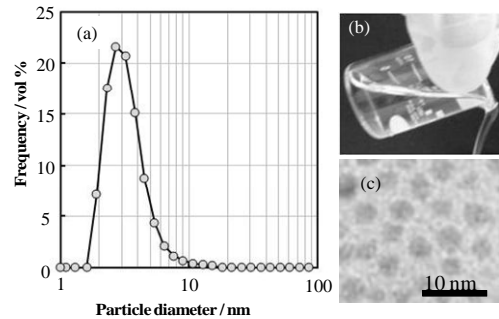


図1 シングルナノ粒子(YSZ)、(a)粒子径分布、(b)外観、(c)TEM像

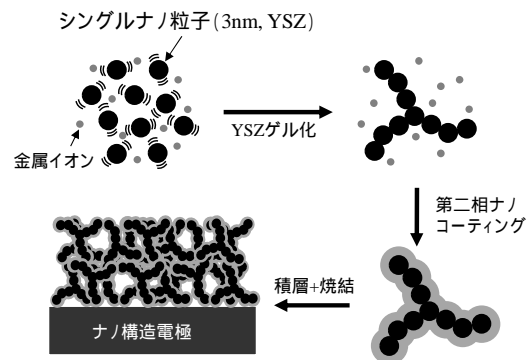


図2 シングルナノ粒子のボトムアップ複合化プロセス

4. 研究成果

(1) シングルナノ粒子のボトムアップ複合化プロセスの開発

ここでは本方法の概要を示す。シングルナノサイズのYSZ分散液は2価や3価の金属イオンを高濃度($>0.1M$)に共存させても、透明な分散液の調製が可能となる。DLVO理論では高いイオン強度になると電気二重層が極端に圧縮されるため、粒子間のvan der Waals引力は支配的になる。実際、約100nmのYSZでは迅速な凝集沈殿が観察された。シングルナノサイズのYSZの分散安定性は表面の水和による溶媒和力(斥力)に起因するためと考えられる。一方、pHをYSZの等電点付近に調整すると、物理架橋による3次元網目状の凝集構造が形成される(フラクタル凝集)。これらの特徴を活用することで、図2に示すような複合粒子の合成を試みた。まず、 Ni^{2+} あるいは La^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} の各イオンが高濃度($>0.1M$)に溶解したYSZゾルを調製した。次に、溶液のpHを塩基側にシフトさせて、YSZ粒子が凝集した3次元網目構造を形成し、続いてYSZ粒子の3次元網目構造上に各種金属イオンを難溶性塩として析出させた。図3に示すように、LSM-YSZの前駆体を例にとると、この沈殿物は樹枝状の疎な凝集構造を形成し、またZrとLaは沈殿物全体にわたって分布した。SrやMn

の分布についてもLaと同様の分布であった。本方法ではナノスケールで混合されたYSZ粒子とLSM前駆体を容易に得ることができる。

複合ナノ粒子はこの沈殿物を大気中で乾燥、熱分解することによって得られる。NiO-YSZの合成例を図4に示す。熱分解反応は約350℃までで完了し、400℃以上の熱処理温度でNiOとYSZの結晶相を確認した。1000℃で焼成した複合粒子の粒子径は約90nm(比表面積、約10m²/g)であった。また、焼成において、YSZより焼結速度の速いNiOが粗大粒を生じることがなかった。これはYSZ粒子とNiO粒子がほぼ均質に存在するため、つまりYSZ粒子の介在によりNiOの粒成長が効果的に抑制されたためである。同様に、LSM-YSZ複合ナノ粒子の合成にも成功した。

本研究では金属塩として炭酸塩を用いた。炭酸源として有機塩基であるTMAHC(N(CH₃)₄HCO₃)とpH調整剤としてTMAH(N(CH₃)₄OH)を用いた。この時、NiO-YSZの合成では、95%を超える収率を得ることができた。一方、無機塩基であるNH₄HCO₃-NH₃を用いた場合は約75%であり、特にNiOの量が低下した。これは、NH₃ではNi²⁺とアンミン錯体[Ni(NH₃)_n(H₂O)_{6-n}]²⁺を形成するが、4級アンモニウム(N(CH₃)₄⁺)ではNi²⁺への配位結合に必要な不対電子を持たないためである。この有機塩基の使用により、高い収率を実現するとともに、両者の精密な配合比の制御も可能となった。

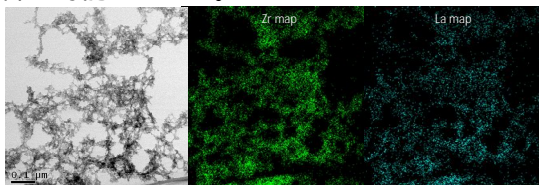


図3 前駆体 (LSM-YSZ) のTEM-EDS解析

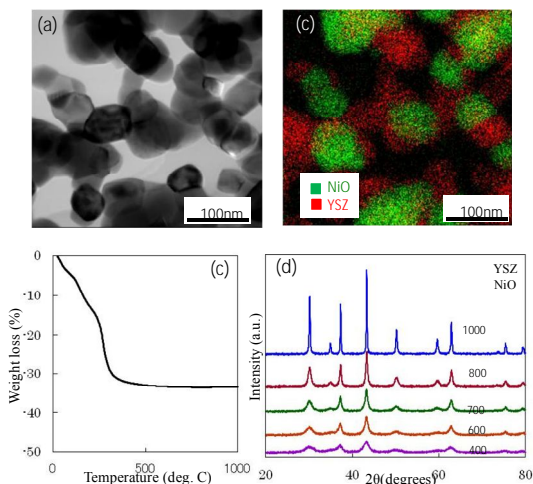


図4 (a), (b)NiO-YSZ(1000℃焼成)のTEM-EDS解析、(c)前駆体のTGカーブ、(d)異なる温度で焼成したときのXRDパターン

(2) 高活性 SOFC 電極の開発

シングルナノ粒子のボトムアップ複合化プロセスと従来のセラミックスプロセス(テープ成形、スクリーン印刷)を組み合わせ、SOFC電極を作製した。図5にNi-YSZ(燃料下でNiOが還元)並びにLSM-YSZの複合ナノ粒子を用いて作製した電極の断面SEM像を示す。電極は均一な多孔構造を有しており、電極/電解質界面の接合も良好である。電極を構成する粒子の3次元ネットワーク構造も十分に発達している。また、NiO-YSZ(1300℃焼成)とLSM-YSZ(1100℃焼成)の粒子径は300nmと100nm程度であり、通常の方法で得られた電極より微細なサイズである。これは上述のように、NiOあるいはLSMとYSZがほぼ均質に分布したことによる。

これらのSOFC電極の分極抵抗を交流インピーダンス法により調べた結果、従来の機械的混合や機械的粒子複合法で得られた複合粒子から作製した電極よりも低い値を示した(図6参照)。また、約100nmのYSZ粒子を用いた同様の実験結果との比較においても低い値を示した。スペクトル分析の結果、この分極抵抗の低下は三相界面の増大によるものと結論づけられた。

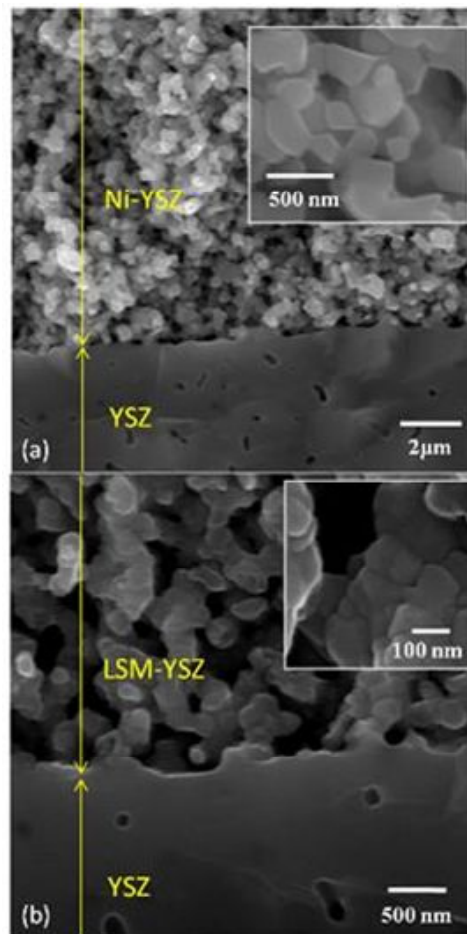


図5 (a)Ni-YSZ(体積比1:1)の電極構造、(b)LSM-YSZ(体積比1:1)の電極構造

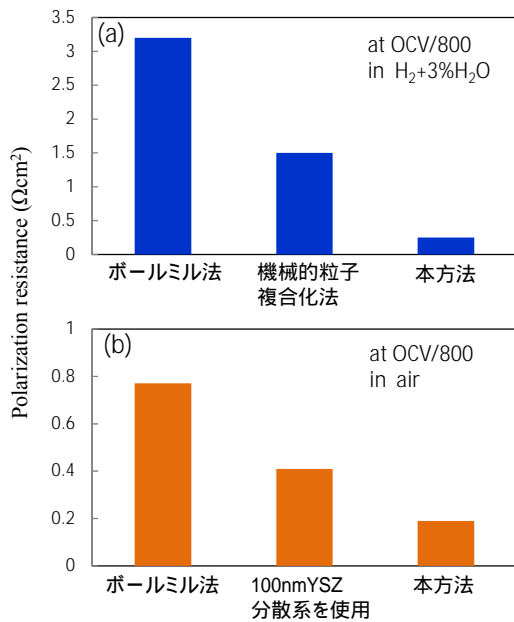


図 6 異なる複合化プロセスで作製した Ni-YSZ 電極 (a) と LSM-YSZ 電極 (b) の分極抵抗の比較

また、本複合粒子合成法の精密な組成比制御を利用して、NiO-YSZ の配合比が電極の複合構造と電気化学特性に及ぼす影響を調べた。その結果、二粒子系のパーコレーションに基づく三相界面の増大に必要な配合比を明らかにするとともに、三次元的な三相界面の広がりについての理解も進めることができた。

(3) 多成分共沈法の開発

Ni²⁺, Y³⁺, Zr⁴⁺ の各金属イオンが溶解した水溶液からそれぞれの水酸化物を析出させ、続いてこの析出沈殿物を熱処理することで NiO-YSZ 複合粒子を得る試みが行われている。しかし、この系ではそれぞれの水酸化物としての析出 pH が大きく異なる。特に、Zr(OH)₄ と Ni(OH)₂ の析出 pH 差は大きいため (析出速度が大きく異なる) 均質な析出反応 (共沈) は生じない。そこで、本研究では Zr 錯イオンの構造制御に基づく別の析出反応を試みた。その結果、Zr をカチオン性の水和金属イオン (アクア錯体) としてではなく、アニオン性の塩基性炭酸 Zr 錯イオン ($[Zr(CO_3)_x(OH)_{4-x}]^x$) として溶解させて (pH~8) この溶液に Ni²⁺ と Y³⁺ が溶解した水溶液を滴下することにより、均質な析出反応 (共沈現象) が生じることを見出した。この析出沈殿物を大気中で熱処理することにより、H₂O と CO₂ の熱分解脱離に続いて、NiO と YSZ の結晶相が生成した。1000 焼成後の NiO と YSZ の結晶子サイズはそれぞれ 71nm, 37nm となり、複合粒子の比表面積も高い値であった (11m²/g)。この複合粒子に粗大粒子は観察されることはなく、また別途実施した TEM-EDS 解析から NiO と YSZ のナノ粒子

がほぼ均質に空間配置していることがわかった。本研究で見出された共沈メカニズムは現時点では塩基性 Zr 錯イオン $[Zr(CO_3)_x(OH)_{4-x}]^x$ が Ni²⁺, Y³⁺ とイオン会合して、難溶性の塩を形成したものと考えている。現在は、この塩基性炭酸 Zr 錯イオンを用いた合成法にさらにスペースアップ等の観点から改良を加えている。一方、従来法で得た析出沈殿物 (水酸化物) を熱処理した場合、比表面積はより小さく (6.7m²/g) 粗大な NiO や YSZ が観察された。

この方法によって得られた複合ナノ粒子を用いてアノード支持型 SOFC セルを作製した。活性層を構成する Ni-YSZ のナノ構造化により、出力電力密度の向上が観察されるなど、本方法で合成された内部分散型複合ナノ粒子の効果を確認している。

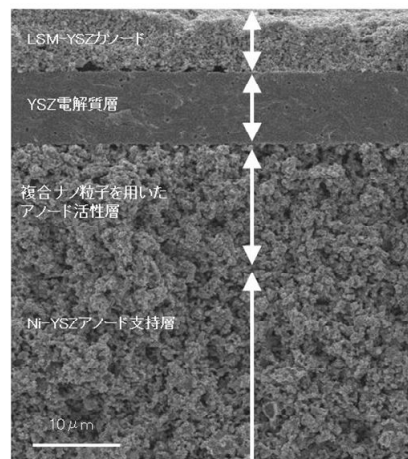
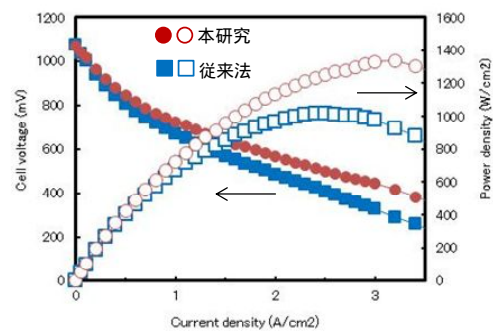


図 7 電圧 / 出力電力密度 - 電流密度カーブ (上側) 本研究のアノード支持型 SOFC セルの断面 SEM 像 (下側)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- (1) K.Sato, M.Naito and H.Abe, Electrochemical and mechanical properties of solid oxide fuel cell Ni/YSZ anode fabricated from NiO/YSZ composite powder, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 199, 2011, pp.876-883, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.119.876.

- (2) N.Hobara, H.Abe, N.Naito and A.Hagiwara, The effects of preparation conditions on mechanically fabricated composite particles for solid oxide fuel cells, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 199, 2011, pp.801-807, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.119.801
- (3) K.Kondo, H.Abe and M.Naito, Three dimensional joining of thermoresponsive particles-dispersed gels, Vol. 40(2), 2011, pp. 41-44, http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/research_result/trnsc1st.jsp, 査読無
- (4) S.Yamanaka, H.Abe, M.Naito, T.Fujimoto, Y.Kuga, Colloidal dispersibility of fatty acid-capped iron nanoparticles and its effect on static and dynamic magnetorheological response, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 415, 2012, pp. 239-246, 査読有, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.012
- (5) S.Sato, Y.Yokoyama, J-C.Valmalette, K.Kuruma, H.Abe and T.Takarada, Hydrothermal Growth of Tailored SnO₂ Nanocrystals, Crystal Growth & Design, Vol., 13, 2013, 1685-1693, 査読有, DOI: 10.1021/cg400013q
- (6) X.Xi, H.Abe, K.Kuruma, R.Harada, A.Shui, M.Naito, Novel Co-precipitation method to synthesize NiO-YSZ nanocomposite powder for solid oxide fuel cell, Advanced Powder Technology, Vol. 25, 2014, pp.490-494, 査読有, DOI: 10.1016/j.apt.2013.08.011
- (7) M.Elnouby, K.Kuruma, E.Nakamura, H.Abe, Y.Yoshikazu, M.Naito, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 215, 2013, pp.907-911, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.121.907
- (8) Z.Tan and H.Abe, ACS Macro Letters, Vol. 3, 2014, pp.35-39, 査読有, DOI: 10.1021/mz400502v

〔学会発表〕(計 8件)

- (1) H.Abe, M.Naito, K.Sato, Nanostructured LSM/YSZ composite cathode for IT-SOFCs, European Material Research Society, 2011 Spring Meeting, May 13, 2011, Nice, France
- (2) 阿部浩也, 山中真也, 内藤牧男, YSZ シングルナノ粒子の分散制御と複合化アセンブリ, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2011年9月7日, 北海道大学
- (3) H.Abe, A.Kondo and M.Naito, Nanocomposite powder processing for active electrochemical electrodes, 5th

Tsukuba International Coating Symposium 2012, November 29, 2012, Tsukuba Japan (招待講演)

- (4) H.Abe, A.Kondo, K.Kuruma, M. Naito and K. Sato, Synthesis and Deposition of NiO-YSZ Nanocomposite Particles for Solid Oxide Fuel Cell, IUMRS-ICEM 2012, September 23, 2012, Yokohama Japan
- (5) 阿部浩也, 近藤 光, 内藤牧男, ビルドアップ粒子複合化と SOFC 電極開発, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013年9月5日, 信州大学(招待講演)
- (6) Xi Xiuan, 阿部浩也, 来間和男, 近藤 光, 内藤牧男, 炭酸 Zr 錯体溶液を用いる新規共沈法と SOFC 電極用複合ナノ粒子の合成, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013年9月5日, 信州大学
- (7) 阿部浩也, 鉄ナノ粒子分散系の磁気粘性効果とその応用, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会 第二回先端エレクトロニクス材料のためのコロイド・界面化学, 2013年12月13日, 東京(招待講演)
- (8) H.Abe, Magnetic Nanoparticle as Smart Joining Material, 66 the IIW Annual Assembly, September 13, 2013, Essen, Germany

〔図書〕(計 1件)

- (1) 阿部浩也, 近藤 光, 内藤牧男, “金属ナノ・マイクロ粒子の最近技術と応用”, シーエム シ 出版, 2013, 第2章, 4節, pp.55-61

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)
取得状況(計 0件)

〔その他〕

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/index.jsp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 浩也 (ABE Hiroya)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号: 50346136

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し