

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2013

課題番号：24686019

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池の燃料極の微細構造制御

研究課題名(英文) Controlled fabrication of anode microstructures in solid oxide fuel cells

研究代表者

長藤 圭介 (Nagato, Keisuke)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50546231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,700,000円、(間接経費) 6,210,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極は、各物質がランダムに配置されており、物質輸送や界面反応は最適化されていない。本研究では、燃料極内のYSZ、Ni、空隙を厚さ方向に配列して、それぞれ酸化物イオン、電子、ガスが効率よく輸送される構造を目指した。Ni粒子を磁場で配列し、従来に比べて最大パワー密度を1.6倍に向上した。またFIB-SEMを用いて燃料極微細構造を三次元構築、電気化学計算を行い、YSZの屈曲度を従来の7から3程度に改善したことを確認した。また、Zr基板の表面にAlを成膜、陽極酸化を用いて貫通ナノホールを作製、それを鋳型に用いて再陽極酸化することでジルコニアピラーを作製した。

研究成果の概要(英文)：Conventional microstructures in anode of solid-oxide fuel cells has not been necessarily optimized in a view point of the transfer of matters or chemical reactions at their boundaries because the paths are located randomly. In this study, we aimed for alignment of YSZ, Ni and pore along the thickness direction, in which the oxygen ions, electrons and gases are effectively transferred respectively. Ni particles were aligned by magnetic field and the maximum power improved to 1.6 times as the convention at cell. The reconstruction of the microstructure with FIB-SEM and electrochemical reaction calculation indicated that the tortuosity was improved to about 3 from 7. Furthermore, Al film was deposited on a Zr substrate and alumina through nanoholes were formed by anodic oxidation, and then the zirconia pillars were successfully synthesized by reanodization using the nanoholes as a mold.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、生産工学・加工学

キーワード：ナノ・マイクロ加工 固体酸化物 燃料電池 燃料極 微細構造 配列

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するため、ガスタービンや蒸気タービン、レシプロエンジンなどその他の熱機関に比べてエクセルギが高く、次世代の熱機関として期待されている。固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、燃料電池の中でも発電効率が高く、研究が盛んに行われている。また高温で稼動するため、大形発電所において排熱でガスタービンや蒸気タービンを回すトリプルコンバインドサイクルや、家庭や自動車において排熱で湯を沸かしたり暖房に使うという、拡張性の高い利用法が提案されている。既に、市販試作機は市場に出ているが、未だに製造コスト低減と実質発電効率の向上に関しては開発の余地がある。中でも、SOFC 燃料極内の三次元微細構造は、イオン、電子、反応ガスが複雑に反応・移動し、それらの内部抵抗を低減することが発電効率や燃料利用率の向上に際して重要であり、そのメカニズム解明、微細構造の設計、製造方法に関する研究が盛んに行われている。

SOFC 燃料極は、イットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ), Ni, 空隙の 3 相からなり、各相内で酸素イオン、電子、反応ガスが移動し、その三相界面 (Triple Phase Boundary, TPB) で反応がおきる。SOFC の発電効率に大きく寄与する要因は、YSZ 相内の酸素イオンのイオン伝導率、Ni 相内の電子の電気伝導率、空隙内の反応ガスの拡散係数であり、それぞれの有効伝導率または有効拡散係数は、各体積分率 ε と屈曲度ファクタ τ を用いて、以下の式で表される。

$$\sigma_{O^{2-}}^{eff} = \frac{\varepsilon_{YSZ}}{\tau_{YSZ}} \sigma_{O^{2-}} \quad (\text{酸素イオンの有効伝導率})$$

$$\sigma_{electron}^{eff} = \frac{\varepsilon_{Ni}}{\tau_{Ni}} \sigma_{electron} \quad (\text{電子の有効伝導率})$$

$$D_{gas}^{eff} = \frac{\varepsilon_{Pore}}{\tau_{Pore}} D_{gas} \quad (\text{ガスの有効拡散係数}),$$

体積分率はその相が占める体積の割合であり、各物質の有効伝導率または有効拡散係数のバランスでほぼ決定される。それに対して、**屈曲度ファクタ**は、各物質がパスからどれだけ抵抗を受けるかを示しており、これを下げることで有効伝導率または有効拡散係数を上げることができる。その結果、燃料極内の内部抵抗を下げることで、発電効率向上が見込める。

従来は、YSZ 粒子および Ni または NiO 粒子を造孔材と共に混合または析出、その後焼結することで 3 相からなる微細構造を実現している。この方法は混合法または共沈法と呼ばれ、製造コストが低いと最も広く用いられている。しかし、この方法では、各相の

ネットワークが 3 次元的に複雑に入り組んだものになってしまう。このランダム構造を前提に、YSZ, Ni, 造孔材の比率を変化させて発電効率を最大にする研究は多く行われているが、屈曲度ファクタは 5~10 に留まっている [1]。本研究の目的は、屈曲度ファクタが 1 に近い構造を作製可能な新しい製造技術を提案・開発することである。

[1] N. Shikazono *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) B665-B672.

2. 研究の目的

屈曲度ファクタが 1 である理想的な燃料極構造は、YSZ, Ni, 空隙がそれぞれ、同じ断面積で垂直に配列されたものである。酸素イオンは電解質側から YSZ 内を移動してきて、集電電極側から供給された H₂ と TPB で反応し、発生した電子は Ni 内を移動して集電電極側へ移動、発生した H₂O は空隙を通過して同じく集電電極側へ移動する。

これに対して、従来の燃料極の製造方法である混合法や共沈法では、YSZ, Ni, 空隙はランダムに構成された構造しか作ることができない。これだと、酸素イオンと電子の伝導、ガスの拡散が阻害されてしまう。すなわち屈曲度ファクタが大きい状態である。

一方、YSZ 粒子と Ni 粒子が物質移動方向に数珠状に配列した状態になれば、屈曲度ファクタが小さい状態にすることができる。粒子サイズの分解能で配列できたとすれば、屈曲度ファクタは 2 程度まで低減することができると考えられる。さらに、YSZ も Ni も粒子ではなく断面積が均一な柱状に作製できれば、粒子同士の絡み合いがなくなり、屈曲度ファクタ 1 を実現できる。

これらの微細構造を実現するために、大きく 2 つの方法を提案・開発する。(1) 粒子が配列した構造を実現するため、Ni 粒子の磁場による配列、(2) 完全に林立した構造を実現するため、ナノインプリントで制御したアルミナテンプレートを用いた再陽極酸化による垂直配行 YSZ ナノワイヤの生成である。

3. 研究の方法

図 1 に、本研究で提案する屈曲度 1 の理想構造を示す。YSZ, Ni, 空隙がそれぞれ基板に対して垂直に配向し、かつ断面積が一定な構造である。したがって三相界面も基板垂直方向に配向している。

図 2 に、(a)現状の構造、(b)粒子が配列した構造、(c)基板に対して林立した構造を示す。

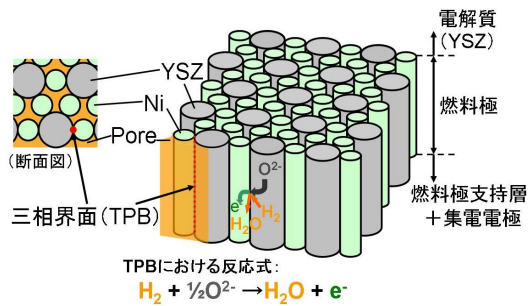


図1. 燃料極における理想的な三相の配置例

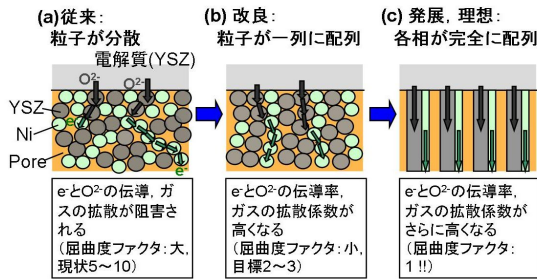


図2. Ni, YSZ, 空隙を配列させることで屈曲度ファクタが格段に低減できる概要

(1) 磁場による Ni 粒子の配列方法

図2(b)の構造を目指して磁場による Ni 粒子の配列方法を提案する。

Ni 粒子は磁場内では磁力線の方向に磁化して磁気双極子モーメントを有する。それらがお互いに引き合い数珠つなぎになろうとする力が働く(図3)。分かりやすい例えは、磁石に砂鉄を近づけると、砂鉄が磁極まわりにスパイク状につながる現象である。この方法は、従来の混合法や共沈法に磁場を付加するというシンプルな方法であり、最も実現に近い製造方法と言える。Ni 粒子が YSZ 内で配列するための主なパラメータは磁場強度と焼結前の粘度である。磁場強度は配向させるための力、粘度は Ni が YSZ やバインダをかき分けて配向しようとする際の抵抗にそれぞれ相当する。これらのパラメータが配列に与える影響を明らかにする必要がある。

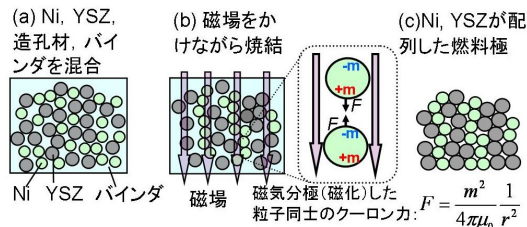


図3. 磁場による Ni 粒子の配列方法

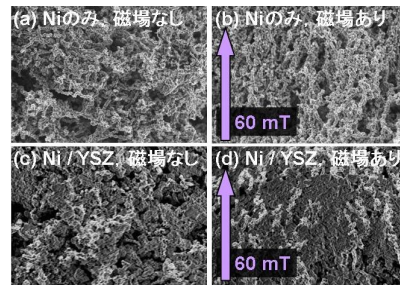


図4. Ni 粒子の配列予備実験結果 (断面図)

(2) アルミナナノホールを鋳型に用いた YSZ ナノワイヤの生成

図2(c)の構造を目指して、アルミナナノホールを鋳型に用いた YSZ ナノワイヤの生成方法を提案する。

Al 表面にナノインプリントで凹を作製し、陽極酸化するとそこを起点にアルミナナノホールが生成されることが知られている[2]。図1のような理想的な構造を実現できる方法として考えたのが図5で、YSZ ナノワイヤを生成するものである[3]。Al 膜の下に予め Zr を配置しておき、再陽極酸化を用いて YSZ ナノワイヤを生成する。続いて、Ni を YSZ ナノワイヤの隙間に含浸して燃料極を作製する。

- [2] T. Yanagishita *et al.*, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2241-2243.
[3] A. Mozalev *et al.*, *Electrochim. Acta* **54** (2008) 935-945.

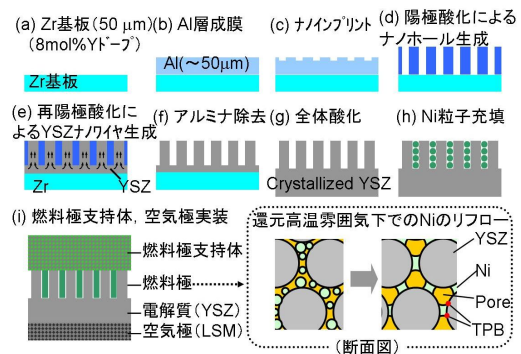


図5. アルミナナノホールと再陽極酸化による YSZ ナノワイヤ生成

4. 研究成果

(1) 磁場による Ni 粒子の配列方法

YSZ と Ni の体積比を 50:50 とし、溶媒およびバインダを混ぜてスラリーとする。スクリーン印刷を用いて、YSZ 電解質基板に塗布する。溶媒を乾燥させる間に 0, 240, 360, 450 mT と磁場を与えて、作製する。溶媒乾燥後、1400 °C、大気雰囲気下で焼成を行い、燃料極の裏面には LSM (ランタンストロンチウム

マンガナイト)を塗布,1200 で焼成して発電用セルを作製した。直流の電流-電圧(I-V)特性を測定し,最大パワー密度で性能を比較した。図6にその結果と,与えた磁場の大きさに対する最大パワー密度をプロットしたものを示す。磁場なしに比べて,360 mT与えたセルは1.6倍の最大パワー密度を得た。さらに大きな磁場では最大パワー密度は下がった。これは,360 mTにかけて,Niが磁場により分極しお互いに引きつけ合うことで物質輸送方向に配列したことを示している。さらに450 mTに磁場を上げると,基板平面方向のNiの凝縮により,三相界面密度が小さくなったことが考えられる。

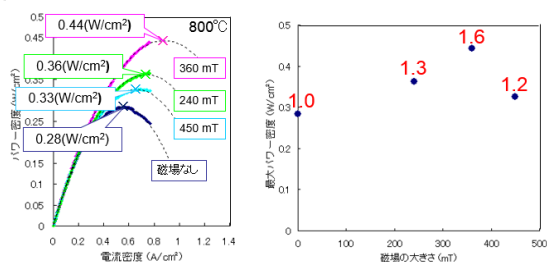


図6. 磁場を用いて作製した燃料極の発電性能

次に,360 mTの磁場を用いて作製した燃料極をFIB-SEM(集束イオンビーム-走査電子顕微鏡)を用いて三次元構築し,そのモデルを用いて格子ボルツマン法で電気化学反応シミュレーションを行った。図7にその概要を示す。三相界面(TPB)密度はほとんど変わらないものの,YSZとNiがそれぞれ電解質側と集電層側につながっている有効三相界面の比は従来の60%から約80%に向上したことが分かった。またYSZ相に注目し,屈曲度を計算したところ,8.8から2.9に低減したことが示された。これは,微細構造解析の観点からも,磁場を用いることで物質輸送方向にパスを配列させたことを示すものである。

	Conventional method (Shikazono et al., JES 2010)	Alignment method Using magnetic field
FIB-SEM-reconstructed images YSZ, Ni		
TPB density	2.56 [$\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$]	2.39 [$\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$]
Active TPB density	1.54 [$\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$]	1.90 [$\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$]
Ratio of active TPB	60.2%	79.5%
Tortuosity of YSZ in thickness direction	8.8	2.9

図7. 従来の燃料極と磁場を用いた燃料極のFIB-SEMを用いた3次元構築と三相界面密度,有効三相界面密度,屈曲度

磁場を用いると,物質輸送方向のNiの繋がりが,より確保されることから,YSZの体積比を大きくすることができるはずである。Niの電子伝導率はYSZのイオン伝導率にくらべて大きいため,Niの体積比を下げ,YSZの体積比を上げることが有効であるが,従来の燃料極では,各物質がランダムに配置されているため,50:50が最も良く用いられる比率である。今回,360 mTの磁場を与えながら,NiとYSZの体積比を33:67にし,発電セルを作製した。その発電性能が図8である。最大パワー密度は50:50のその1.7倍に向上した。Niの基板厚さ方向の繋がりが磁場を用いることで改善されたことを示している。

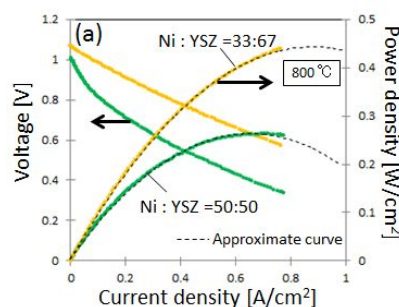
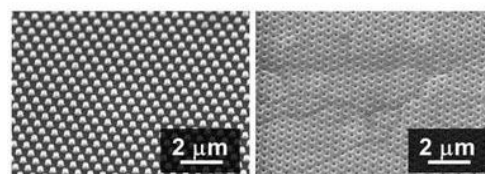


図8. NiとYSZの体積比を変化させたときのI-V曲線とパワー密度

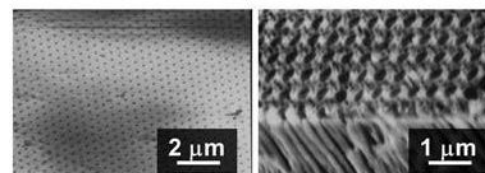
(2) アルミナナノホールを鋳型に用いたYSZナノワイヤの生成

アルミ膜表面に660 nmピッチの三角格子配置の凹を転写し,陽極酸化を行ったところ,図9のような凹の位置から核生成し配列したアルミナナノホールを作製できた。

Al膜の下のZr基板を再陽極酸化したところ,幅約200 nm,高さ400 nmのジルコニア皮層を生成することができた(図10)。ただし,これは,まだAl表面にナノインプリントをほどこしたのではなく,ランダムに生成されている。



(a) ナノインプリント用の型 (b) (a)を用いてAl表面をナノインプリント



(c) (b)を基材として生成 (d) (c)の拡大,断面した陽極酸化アルミナナノホールテンプレート

図9. ナノインプリントを用いたアルミナナノホールアレイの作製

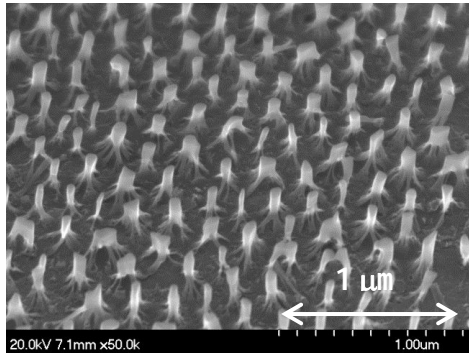


図 1 0 . アルミナナノホールを用いた再陽極酸化による YSZ ナノワイヤ

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Y. Li, K. Nagato, J.-J. Delaunay, J. Kubota, and K. Domen, “Fabrication of highly ordered Ta₂O₅ and Ta₃N₅ nanorod arrays by nanoimprinting and through-mask anodization”, Nanotechnology, 査読有, Vol.25, 2014, 014013-1-8

Keisuke Nagato, Naoki Shikazono, André Weber, Dino Klotz, Masayuki Nakao, and Ellen Ivers-Tiffée, “SOFC Anode Fabricated by Magnetically Aligning of Ni Particles”, ECS Transactions, 査読有, Vol.57, 2013, 1307-1311

K. Sekiya, K. Nagato, T. Hamaguchi, M. Nakao, “Morphology control of nickel oxide nanowires”, Microelectronic Engineering, 査読有, Vol.98, 2012, 532-535

DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2012.07.049>

〔学会発表〕(計 8 件)

岩崎志貢, 長藤圭介, 品川俊太, 西橋健, 鹿園直毅, 中尾政之, “数値解析を用いた Ni・YSZ 柱状配向構造を有する SOFC 燃料極微細構造設計”, 2014 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2014/3/19, 東京大学, 東京

Shunta Shinagawa, Keisuke Nagato, Naoki Shikazono, Tetsuya Hamaguchi, Masayuki Nakao, “Orientation-controlled microfabrication of anode of solid oxide fuel cells”, American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting, 2013/10/22, St. Paul, Minnesota, USA

品川俊太, 長藤圭介, 鹿園直毅, 濱口哲也, 中尾政之, “Ni が配列した構造を有する SOFC 燃料極の開発”, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013/9/9, 岡山大学, 岡山

Shunta Shinagawa, Keisuke Nagato, Naoki Shikazono, Tetsuya Hamaguchi, Masayuki Nakao, “Enhancement of power efficiency of solid oxide fuel cells by aligning microstructure path of ion/electron/gas in anode”, American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting, 2012/10/23, San Diego, CA, USA

品川俊太, 長藤圭介, 鹿園直毅, 関谷要, 尺田将喜, 濱口哲也, 中尾政之, “SOFC 燃料極内における Ni と YSZ の配列制御”, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 2012/9/10, 金沢大学, 石川

〔その他〕

ホームページ

<http://www.hnl.t.u-tokyo.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

長藤 圭介 (NAGATO, Keisuke)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：50546231