

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02311

研究課題名(和文) 精密反応制御によるプロトン伝導性酸化物の高性能薄膜製造プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of high performance thin film fabrication process for proton conductive oxide by precise reaction control

研究代表者

宇田 哲也 (Uda, Tetsuya)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80312651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,800,000円

研究成果の概要(和文)：YをドープしたBaZrO<sub>3</sub>は、次世代の燃料電池に期待がかかる。一方で、電極材料との共焼結の際に、Niが拡散することが問題となっている。拡散防止法に関して研究を行った結果、現時点では、Niは焼結助剤としても機能しているため共焼結後に拡散したNiを還元処理によって、粒界に移動させ性能を回復させる方法が有望であると考えられた。また、そもそも、よく使用される20%のYがドープされたBaZrO<sub>3</sub>は、NiOと平衡しないという重要な知見も得られた。

研究成果の概要(英文)：Y-doped BaZrO<sub>3</sub> is expected for next generation fuel cells. However, Ni diffusion during co-sintering with the electrode material is now serious problem. We studied various diffusion prevention method. As the results, the promising method is recovering the performance by diffusing Ni out to the grain boundary after co-sintering by reduction treatment, because Ni works as a sintering aid. In addition, it is clarified that 20% of Y-doped BaZrO<sub>3</sub>, which is often used, does not equilibrate with NiO was obtained.

研究分野：材料工学

キーワード：燃料電池 セラミックスプロセス プロトン伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

中温域の加湿雰囲気下においてYをドーブしたBaZrO<sub>3</sub> (BZY) は高いプロトン伝導度を示し、特に20% YをドーブしたBaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2.90</sub> (BZY20) はBZYで最大の伝導度を誇る (10 mS cm<sup>-1</sup> at 450 °C)。したがって中温域で動作するプロトン伝導固体酸化物型燃料電池 (PCFC) の電解質材料として有望視されている。セル構造としては、BZY-Ni サーマットアノードを用いたアノード支持型セルがしばしば採用される。しかしセル作製時、BZY20 電解質/BZY20-NiO アノード前駆体の共焼結工程 (1500 °C) においてNiが電解質層に拡散し、BaY<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub> や Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といった第二相が生成し、それに伴ってBZYのYドーブ率が12%まで低下することが報告されており、これらを原因としたセル性能の低下が問題視されている。例えば、アノードからのニッケルの拡散は電解質の伝導度を低下させさらには輸率にも悪影響がある。

## 2. 研究の目的

これまでの研究で、Niは、BZY中に3価のカチオンとして固溶することがわかっている。この知見を生かしたNiとBZYの反応防止策として、Niを金属として固定もしくは金属として排出する新プロセスを試行し、アノードにNiを用いた電極支持型BZY薄膜の製造プロセスを実証する。さらには、メタルサポート型の新しい構造を持つセルのプロセッシングにも取り組む。他には、カソード触媒の焼き付け接合時における反応防止策など、多角的に研究を進める。以上、本研究ではプロセス開発にこだわり、ユニークな新規プロセスの開発で世界をリードすることを目指す。

## 3. 研究の方法

### 3.1 RBS法

水素還元を行いNiO成分をあらかじめ金属Niとし、電解質の焼結性を観察した。また、焼結

性の向上のため焼結助剤としてZnOの添加を行った。

### 3.2 HTRC法

Niが拡散した電解質でも還元処理によりNiを粒外へ排出できれば電気的特性の改善に寄与できると考え、高温還元クリーニング法(Reduction before Sintering)を試みた。

### 3.3 メタルサポート(転写法含む)

BZYを電解質に用いるデバイスの水素極の材料としてはNiが最も有望視されるがBZYとNiを共焼結するとNiがBZY中へ拡散する問題がある。この問題の解決策として共焼結を経ずにNi電極を得るためにBZY電解質上への厚膜メッキによりNiのメタルサポート電極を得るプロセスを検討する。そこで、メタルアノードを焼結後にめっきにより構築しこの、アノードを機械的支持体として研磨によって電解質を薄膜化することを行った。

### 3.4 カソードレーザー焼成

アノードサポート型セルの作成過程において、カソードの焼付に伴いカソードから電解質中への遷移金属元素の拡散が確認された。このため、急速かつ局所的な温度上昇を実現可能なレーザー焼成法を用いたカソードの作製を試みた。

### 3.5 状態図の作成

状態図はプロセッシングを考える上で肝となる情報であるが、BaO-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiOには、状態図の報告がなかった。本研究ではこれら第二相の生成抑制を目標とし、1500 °CにおけるBaO-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO擬四元系状態図を作成した。BZY、NiOを平衡相に含んだ四相平衡を得ることで、状態図中の平衡領域が確定する。

## 4. 研究の成果

### 4.1 RBS法

RBS法(Reduction before Sintering)を試みた。

通常は、共焼結は NiO の状態で行い、後で水素還元して Ni を得る。しかし、前述したように、Ni は 3 価カチオンとして BZY 中を拡散する。これを防ぐために、逆に先に水素還元をして、次いで焼結を行うことを考えた。そこで、水素還元をした後のサンプルを、Ar 雰囲気での焼結を 1400 で行ったが、種々の試みを行ったにも関わらず、Ni の酸化反応を抑制しつつ、しかも焼結助剤の ZnO の還元を防止する条件を確立することができなかった。

#### 4.2 HTRC 法

熱力学的には、Ni は水素で還元され金属 Ni となるが、600 程度の温度では BZY 中の Ni の還元速度は非常に遅く、ほとんど還元されなかった。これは、BZY 中の Ni の拡散速度に原因があると考え、1400 での高温還元を試みた。しかし、このような温度で水素を扱える炉がなかったため、本研究では試料に近接するように金属 Ti を設置し、この Ti を還元剤として用いた。結果、予想どおり、BZY 粒内からは Ni はほとんど検出されなくなり、水素中での電気伝導度も大幅に回復した。しかしながら、その後、600 程度の酸素中で処理したところ、粒界抵抗の著しい増加が観測された。これは、透過型電子顕微鏡で確認したところ粒界に析出した Ni が再酸化し、NiO となることで、体積膨張が起り、数十ナノレベルでの粒界割れが起っていることが原因と推察された。そこで、酸素分圧を制御しながら Ni が酸化物にならずに、また、拡散もしない再焼結実験を行ったところ、粒内抵抗の増加が認められたものの、還元クリーニングなしの試料と比較して伝導度の大きな試料を得ることができた。

#### 4.3 メタルサポート(転写法含む)

結果の一例としては、BZY 電解質上にスパッタリングにより付与した Ni 薄膜をカソードとしてワット浴を用いた電析により作製したメタルサポート電極を模した燃料電池セルで 600 において  $1.35\text{mWcm}^{-2}$  の出力密度での発電を実証した。今回は、電解質の研磨を行わずに、第一段階の

ステップとして、電極の性能評価を行ったために、作製したメタルサポートセルでの発電が実証されたもののその出力は低い。結果では、セルの内部抵抗の内訳としては IR 抵抗と電極過電圧の両方が高くどちらも改善の必要があった。IR 抵抗の低減のためには電解質厚みの低減が有効と考えられる。実証に用いたセルの電解質厚みは  $660\ \mu\text{m}$  程度と厚く、研磨を施すことが適当と考えられる。さらに、転写法を用いれば研磨法によらず、電解質厚みを  $100\ \mu\text{m}$  以下とし IR 抵抗をさらに減少させることが期待される。一方で電極過電圧については実証に用いたセルのメタルサポート電極の気孔率が低く反応界面へのガスの供給が不十分であった可能性があるため電析プロセスの改善による気孔率の増大を考える必要がある。

#### 4.4 カソードレーザー焼成

アノードサポート半セルの電解質上に  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF, AGC セイメイケミカル株式会社製) をカソードとしてスプレーコートした。スプレーコートを行った試料は、レーザー封止・焼成加工装置 (タマリ工業株式会社製 TRM60TC-L-N) を用い、波長  $970\ \text{nm}$  出力  $250\ \text{W}$  の線上のレーザー光を照射することで焼き付けを試みた。レーザー焼成により作製した試料のうち、電解質の破損がみられなかった試料に対して電気化学測定を行った。また、比較のために電気炉で LSCF カソードを焼き付けた試料とカソードをスプレーコートし焼き付けていない試料についても同様の測定を行った。

カソードを電気炉で焼き付けた試料の直流抵抗が他の 2 試料と比べて小さくなっていると判断できる。この抵抗の減少の理由として、カソード焼き付けに伴い Co や Fe が拡散し、ホール伝導の輸率が上昇したことによる、試料中のホール伝導による漏れ電流の増加が考えられる。また、試料は同様の手順で作製されているが、各試料間の電解質層の厚みの違いにより直流抵抗の違いが生じている可能性も考えられる。低周波側の円弧はレーザー焼成試料、カソード

焼き付けを行っていない試料、カソードを電気炉で焼き付けた試料の順に小さくなり、カソードを電気炉で焼き付けた試料では電極反応抵抗も小さくなっていると判断できる。

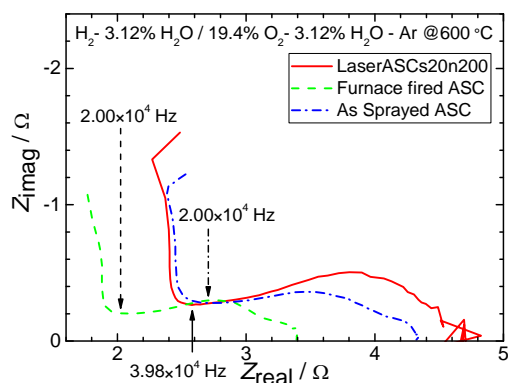


図 1 直流を印加していないセルのアノード還元直後の交流インピーダンススペクトル。

次に、電流遮断測定により得られた電極過電圧を示す。レーザー焼成試料は、スプレーのみで焼き付けを行っていない試料、電気炉で焼き付けた試料よりも大きな過電圧を示した。よって、レーザー焼成では、電気化学的な接合が不十分であると言える。注目すべきは、焼き付けを行っていない試料でも電気炉で焼き付けを行った試料とほぼ同様の電極過電圧が得られていることである。これは、測定準備の過程における 760 °C までの昇温や 700 °C での保持が性能に影響を与えている可能性があることが示唆され、むしろレーザー焼成はネガティブに作用していることがわかる。焼き付けの作用であるが、焼き付けを行っていない試料と電気炉で焼き付けを行った試料では、IR 抵抗に差があり、電極内での集電作用で、焼き付けの効果があると推測される。

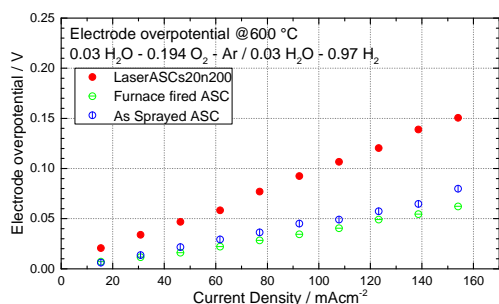


図 2 電流遮断測定により得られた電極過電圧。

#### 4.5 状態図の作成

今回の相平衡実験では三種類の四相平衡と二種類の三相平衡を発見した。その結果から 1500 °C での BaO-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 擬四元系状態図を作成し、BZY の Y ドープ率が 12% 以下かつ Ba 欠損率が 1% 以下のとき、BZY-NiO 二相平衡が成立し、BZY 電解質/BZY-NiO アノード前駆体の共焼結時に第二相の抑制が可能となることを推察した。実際に BZY10 と NiO の混合試料を 1500 °C で熱処理した結果、BaY<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub> は生成せず、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もしくは液相が第二相として微量に (面積分率で 2%) 生成するに留まった。したがって BZY10 の使用によって、Ni の拡散は抑制できないまでも第二相の生成は抑制可能である。また、BZY20 と NiO が平衡しえないことから、過去に報告された BZY20 電解質と Ni アノードを用いた共焼結プロセスによるアノード支持型セルの性能報告について、BZY20 本来の性能を発揮できていない可能性がわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Donglin Han, Junji Iihara, Shigeaki Uemura, Kenji Kazumi, Chihiro Hiraiwa, Masatoshi Majima, Tetsuya Uda

A High Temperature Reduction Cleaning (HTRC) Process: A Novel Method for Conductivity Recovery of Yttrium-doped Barium Zirconate Electrolyte, Journal of Materials Chemistry A, 査読有, **4**, (2016), 10601-10608

DOI: 10.1039/c6ta03552c

[学会発表](計 6 件)

1 植野雄大、畑田直行、韓東麟、倉満晶子、豊浦和明、宇田哲也、Y-doped BaZrO<sub>3</sub> 固溶体領域の調査、固体イオニクスセミナー、2017

2 Katsuhiro Ueno, Naoyuki Hatada,

Donglin Han, Yuki Otani, Akiko Kuramitsu, Tetsuya Uda、Phase Equilibria in the BaO-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO System at 1500 °C  
The 12th Workshop on Reactive Metal Processing (RMW12)、2017

3 植野雄大、畑田直行、韓東麟、宇田哲也、1500 における BaO-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 擬四元系の相平衡、固体イオニクス討論会、2016

4 韓東麟、大谷祐基、飯原順次、上村重明、鹿住健司、平岩千尋、真嶋正利、宇田哲也、高温還元による BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 電解質に拡散した Ni の除去と電気伝導度の回復、固体イオニクス討論会、2016

5 Naoyuki Hatada、Katsuhiko Ueno, Donglin Han, Tetsuya Uda、Phase Equilibria in the BaO-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO System at 1500 °C、18 th International Conference on Solid State Protonic Conductors、2016

6 大谷祐基、韓東麟、宇田哲也、Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> (BZY20) 電解質における遷移金属元素の拡散挙動、電気化学会第 83 回大会、2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

宇田 哲也 (UDA, TETSUYA)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号：80312651

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者

韓 東麟 (HAN, DONGLIN)  
京都大学・工学研究科・特定准教授  
研究者番号：40727567  
畑田 直行 (HATADA, NAOYUKI)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：00712952

### (4)研究協力者

真嶋 正利 (MAJIMA, MASATOSHI)  
大谷 裕基 (OTANI, YUKI)  
植野 雄大 (UENO, KATSUHIRO)  
大西 崇之 (ONISHI, TAKAYUKI)  
野田 陽平 (NODA, YOHEI)