

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06321

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池の電極微構造の積極的制御に向けた含浸法の開発と評価

研究課題名(英文) Development and Evaluation of Infiltration Technique for Controlling Electrode Microstructures of Solid Oxide Fuel Cells

研究代表者

岸本 将史 (Kishimoto, Masashi)

京都大学・工学研究科・特定助教

研究者番号：10757636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池に用いられるNi-YSZ燃料極のナノスケール微構造を望ましいものとするため、含浸法を用いた電極作製手法について検討した。電気化学測定および三次元微構造観察の結果から、含浸電極の持つ特徴を定量的に明らかにした。熱分解および電気めっきを用いた含浸法では、従来の電極よりも優れた性能を持つ電極の作製に成功した。微構造解析の結果から、Ni粒子の小型化による反応サイト密度の増大が主な要因であることがわかった。一方で無電解めっきを用いた含浸法では、望ましい性能を得ることはできなかった。Ni粒子が電極表面に堆積しており、Ni粒子の導入速度を適切に制御することが重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The ability of the infiltration technique to control microstructures of solid oxide fuel cell anodes has been investigated to achieve desirable porous microstructures that can enhance anode performance. Characteristics of the infiltrated Ni-YSZ anodes were investigated using electrochemical and 3D microstructural analysis. The anodes fabricated by infiltration based on thermal decomposition and electrodeposition exhibited superior performance than the conventional anodes. This can be attributed to the increased active reaction site density owing to the smaller metal Ni particles. On the other hand, the anodes fabricated by infiltration based on electroless deposition did not show sufficient electrochemical activity. This is due to the inhomogeneous distribution of the deposited Ni particles, which indicates controlling deposition rate is important to achieve desirable anode microstructures.

研究分野：熱工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 熱工学 多孔質 含浸法

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は高効率かつクリーンなエネルギーシステムであり、水素社会実現のための重要な要素と位置づけられている。現在、自動車用・家庭用の電源として実用化が始まりつつあるが、より本格的な市場導入のためには、性能や耐久性のより一層の向上が求められている。

2. 研究の目的

水素社会の実現における重要なプレーヤーとして期待される、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) の性能・耐久性をより一層向上させるため、含浸法を応用した新しい電極作製技術を開発する。含浸法は電極微構造をより自由に制御できる可能性を秘めているため、従来手法では困難な構造も作製できる可能性がある。作製した電極について、電気化学測定、微構造解析、数値シミュレーションといった多方面から解析を行い、含浸法の長所・短所を明らかにする。その上で、最適な電極微構造の設計を行い、それを実現するための電極作製プロセスを提案する。従来手法との融合や、電極微構造の長期耐久性も考慮し、含浸電極の実用化の可能性を模索する。

3. 研究の方法

SOFC 電極微構造を自由に制御することを目的に、含浸法を Ni-YSZ 燃料極作製に応用し、その発展を試みる。熱分解による単純な含浸だけでなく、電解・無電解めっき法を用いた含浸法を開発・評価する。作製した電極の電気化学的性能を測定した後、FIB-SEM によって多孔質構造を三次元的に観察する。そこから電極中の輸送・反応と密接な関係のある構造パラメータを定量化し、各種含浸法の適用可能性や長所・短所を明らかにする。

4. 研究成果

(1)YSZ 多孔質骨組み構造の最適化

含浸法の検討を行う前の事前検討として、YSZ 骨組み構造の改良を試みた。含浸電極を扱った先行文献では、電極中の空隙率が減少することでガス拡散抵抗が増大し、性能が低下する恐れがあることを示唆している。そこで、YSZ 粒子に造孔剤としてカーボンブラックを添加することで空隙率と空隙径を増大させた。図 1 に造孔剤の添加量と、骨組み構造の空隙率・空隙径の関係を示す。造孔剤を添加することで空隙率・空隙径ともに増加させることができた。骨組み構造に Ni を含浸した後も空隙率 30%、空隙径 1 μm 程度を維持するため、本研究では造孔剤の添加量を YSZ に対して 50wt.% と定めた。

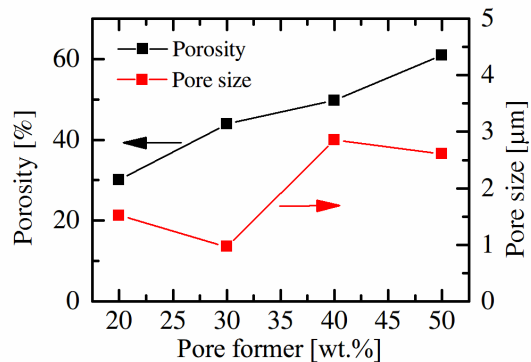


図 1 造孔剤添加量と、空隙率・空隙径の関係

(2)熱分解式含浸法

作製した YSZ 多孔質骨組み構造に硝酸ニッケル水溶液を導入し、550 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間熱分解することで NiO を析出させた。一度の含浸で導入できる NiO の量は少ないので、導入・熱分解のプロセスを最大 20 回繰り返した。図 2 に含浸電極と従来電極の電気化学インピーダンスの結果を示す。インピーダンス円弧のサイズから、明らかに含浸電極の性能が従来電極のものより優れていることがわかる。

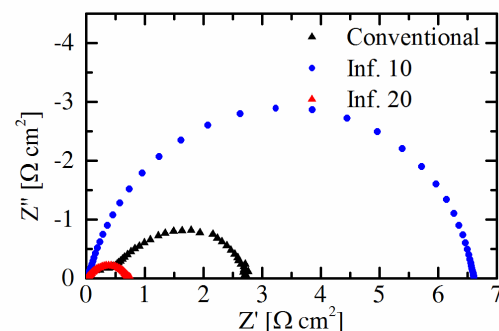


図 2 含浸電極 (熱分解式) と従来電極のインピーダンスの比較

作製・評価した電極を FIB-SEM を用いて観察し、微構造を定量化することで含浸電極の優れた性能を説明することを試みた。図 3 に微構造定量化結果を示す。まず含浸電極中の Ni の体積分率が、従来電極のものに比べると小さいことがわかる。一般に多孔質中において体積分率が 30% 程度を下回ると、連結したネットワークを形成することが難しいとされるが、含浸電極の Ni 相の連結性は、共焼結のものに比べて遜色ないことがわかる。このことは、含浸法では少ない Ni の量でも連結したネットワークを形成できることを示唆している。また、Ni の体積分率が小さいことで YSZ の体積分率が大きくなり、その結果として YSZ の屈曲度ファクタが小さくなっていることもわかる。Ni-YSZ 燃料極中の化学種の輸送現象の中では、酸化イオン伝導の抵抗が最も大きいため、YSZ 相の輸送特性の改善は電極性能向上に有効である。さらに、含浸法における熱分解の温度 (550 $^{\circ}\text{C}$)

が共焼結法における焼成温度（1400°C）よりも低いことで、Ni 粒子の粗大化が抑制されたことがわかる。一方で空隙の平均径は共焼結のものとは比べて同程度であることもわかる。このことは、含浸法では各相の平均径を独立して設計可能であることを示唆している。また含浸電極では Ni 粒子径が小さいことにより、三相界面密度が大幅に増大していることがわかる。これが含浸電極の分極抵抗を低減した直接的な要因であると考えられる。

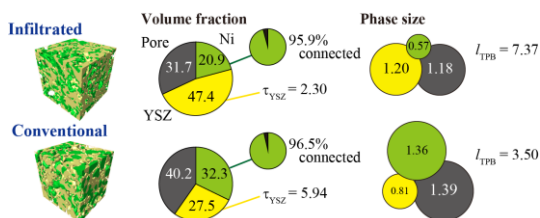


図3 含浸電極と従来電極の微構造の比較

このように熱分解式含浸法は、含浸プロセスを複数回繰り返さなければならないという欠点はあるものの、電極として優れた構造を作製可能であることを明らかにした。

(3)電解めっき式含浸法

熱分解式含浸法の欠点を解決するため、YSZ 骨組み構造中に Ni を連続的に導入する手法として電解めっきに基づく含浸法を検討した。ここではまず銀鏡反応を用いて YSZ 骨組み構造を銀でコーティングすることで通電可能とした。そして、コーティングされた試料を Ni 溶液（ワット浴）の中で通電することで Ni を析出させた（図4）

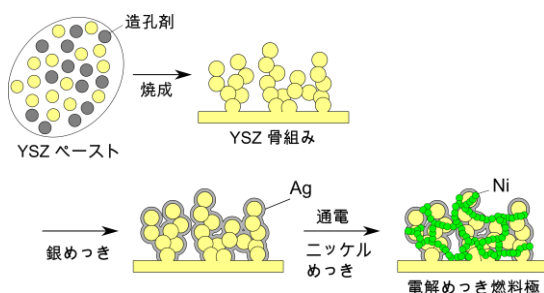


図4 電解めっき式含浸法の概念図

含浸電極と従来電極のインピーダンスの比較から、電解めっき法で作製した電極の性能は、従来電極よりも優れていることがわかった。また、FIB-SEM による微構造観察からは、電解めっき式含浸法で作製した電極が、熱分解式含浸法で作製した電極と同様に、電極として好ましい構造を有していることが確認された。

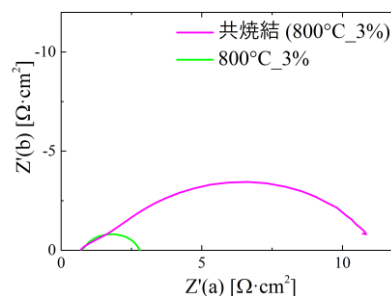


図4 含浸電極（電解めっき式）と従来電極のインピーダンスの比較

電解めっき式含浸法により作製した電極を、700°C の条件で 300 時間保持し、性能の変化を調べたところ、時間とともに性能が低下していく傾向が見られたため、安定性に問題があることが判明した。そこで、酸化還元処理の実施、めっきする銀の量の低減、電気めっきする Ni の増量を行ったところ、性能の安定性を向上させることができた（図5）。

性能の安定性は、電極中に残る銀が関係していると考えられるため、銀の量のさらなる低減や、より構造が安定している（凝集エネルギーの小さな）銅や鉄で銀を代替することができれば、性能の安定性をさらに向上できる可能性がある。

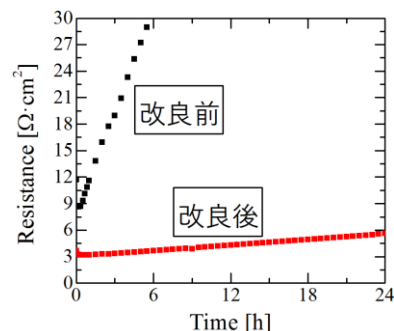


図5 含浸電極（電解めっき式）の性能安定性（700°C）

(4)無電解めっき式含浸法

電極中に連続的に Ni を導入でき、かつ Ni 以外の物質が電極中に残らない含浸法として、無電解めっき式含浸法を検討した。Ni を含む溶液中に YSZ 多孔質骨組み構造を浸し、そこに還元剤を加えることで Ni を析出させた。

溶液の濃度や反応温度を様々に変化させて電極の作製を試みたが、電極性能は従来電極を上回ることはなかった（図6）。この原因を明らかにするために FIB-SEM によって微構造を解析したところ、図7に示すように Ni が電極表面に多く堆積しており、多孔質骨組み構造内部に十分に導入できていなかったことがわかった。これにより Ni による電子伝導経路が十分に形成されなかったことがわかった。

無電解式含浸法は、連続的に Ni を導入で

き、かつ電極内部に Ni 以外の物質を残さないという利点がある一方で、熱分解式や電解めっき式のように導入速度を制御することができないという欠点がある。無電解式含浸法を有効に利用するためには、Ni の還元反応の速度を自由に制御できる技術が必要となることが示唆された。

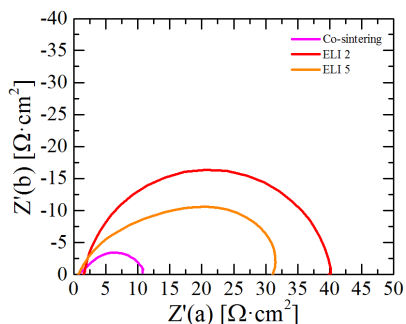


図 6 含浸電極（無電解めっき式）と従来電極のインピーダンスの比較

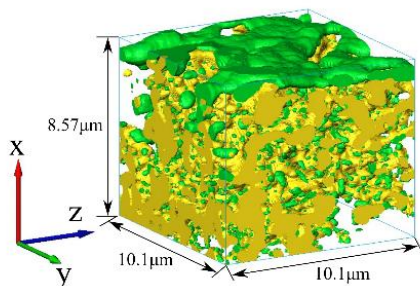


図 7 無電解式含浸法により作製した電極の微構造（緑：Ni，黄：YSZ）。表面側（上部）に Ni の堆積が生じている。

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 0 件）

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① 岸本将史，大谷勇貴，川上由樹，岩井裕，吉田英生
SOFC 電極構造デザインに向けた含浸法の検討
第 25 回 SOFC 研究発表会
2016 年 12 月 15-16 日，科学技術館（東京）
口頭
- ② 川上由樹，大谷勇貴，岸本将史，岩井裕，齋藤元浩，吉田英生
熱分解式含浸法による SOFC 用 Ni-YSZ 燃料極の作製及び微構造解析
熱工学コンファレンス 2016
2016 年 10 月 22-23 日，愛媛大学（愛媛）
口頭

- ③ M. Kishimoto，Y. Otani，Y. Kawakami，H. Iwai，H. Yoshida
Nano-Particle Infiltration Technique for Design-led Optimization of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes
Solid State Electrochemistry Workshop 2016
2016 年 10 月 12-14 日，東京大学生産技術研究所（東京）
口頭 招待
- ④ M. Kishimoto，Y. Otani，Y. Kawakami，H. Iwai，H. Yoshida
Infiltration Technique for Designing Ni-YSZ Anode Microstructure of SOFCs
Asian SOFC Symposium 2016
2016 年 9 月 4-7 日，東京大学生産技術研究所（東京）
口頭
- ⑤ 電解めっき法による SOFC 燃料極の作製と評価
大谷勇貴，岸本将史，川上由樹，岩井裕，齋藤元浩，吉田英生
第 21 回動力・エネルギー技術シンポジウム
2016 年 6 月 16-17 日
横浜市開港記念会館（神奈川）
口頭

〔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

所属研究室ウェブサイト

<http://te.kuaero.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸本 将史 (KISHIMOTO, Masashi)

京都大学大学院工学研究科

航空宇宙工学専攻・特定助教

研究者番号：1 0 7 5 7 6 3 6

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し

(4) 研究協力者

該当無し