17103

ナノキューブを用いた次世代固体酸化物形燃料電池

High Performance Solid Oxide Fuel Cell Using Nanocubes

研究代表者 Research leader: 大原 智 Satoshi OHARA

大阪大学接合科学研究所 特任教授

Joining and Welding Research Institute, Osaka University,

Specially Appointed Professor

E-mail: ohara@jwri.osaka-u.ac.jp

抄 録

水熱反応場でのセラミックスナノ粒子の生成過程において、有機分子の存在割合等を制御することにより、ナノ粒子のサイズだけでなく、形状（結晶面）制御も可能であることを、これまでに見出している。本研究では部分的選択キャッピング水熱法により、高活性な結晶面を有する固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 用希土類ドーパセリア (GDC) ナノキューブを合成した。また、GDC ナノキューブと酸化ニッケルナノ粒子 (NiO) を複合・集積化させた SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子をエアロゾルプロセスにより合成した。その結果、NiO-GDC ナノキューブコンポジットナノ粒子から作製したニッケル系サーメット燃料極は、世界トップの電極性能を有することを実証した。さらに、液相還元合成した金属ニッケル (Ni)-GDC ナノキューブコンポジットナノ粒子から作製した新規燃料極（発電試験時の in-situ 焼付けにより GDC ナノキューブの構造・機能が維持）は、これまでに開発した上記の高性能燃料極と比較して、分極値をさらに 1/3 程度まで低減できることを実証した。

ABSTRACT

A core-shell anode consisting of nickel-gadolinium-doped-ceria (Ni-GDC) nanocubes was directly fabricated by a chemical process in a solution containing a nickel source and GDC nanocubes covered with highly reactive {001} facets. The cermet anode effectively generated a Ni metal framework even at 500°C with the growth of the Ni spheres. Anode fabrication at such a low temperature without any sintering could insert a finely nanostructured layer close to the interface between the electrolyte and the anode. The maximum power density of the attractive anode was $97 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is higher than that of a conventional NiO-GDC anode prepared by an aerosol process at $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ and 600°C, followed by sintering at 1300°C. Furthermore, the macro- and microstructure of the Ni-GDC-nanocube anode were preserved before and after the power-generation test at 700°C. Especially, the reactive {001} facets were stabled even after generation test, which served to reduce the activation energy for fuel oxidation successfully.

研究背景と目的

本研究代表者はセラミックスや金属ナノクリスタルの新規化学プロセスの開発に着手している。水熱反応場に有機分子等を共存させ、そのキャッピング接合により無機ナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）・結晶構造等を制御するものである^{[1]-[3]}。このテーラーメイド無機ナノクリスタルは従来の同じ物質を凌駕する機能や新規物性の発現が確認されはじめている^{[4]-[6]}。そこで本研究ではテーラーメイド無機ナノクリスタルを活用した低温作動固体酸化物燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell: SOFC）の開発に向け、高性能化のためのナノクリスタルの高次構造制御や複合・集積化に関する研究を行った。具体的には、高次構造制御した希土類ドーパセリア（GDC）ナノキューブの低温作動 SOFC 用燃料極への応用を検討した。

研究 方 法

セリア（ CeO_2 ）に希土類（例えば Gd_2O_3 ）をドーパすると酸化物イオン導電性が発現するため、希土類ドーパセリア（GDC）は低温作動 SOFC の代表的な構成材料である。これまでに希土類ドーパセリアナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）制御を検討し、6 アミノヘキサン酸を用いた部分的な選択キャッピング（図 1）により高活性な（001）面を持つ GDC ナノキューブ（図 2）の水熱合成に成功している^[7]。本研究では合成したナノキューブを燃料極に適用し^[8]、現状の発電性能を凌駕する超高性能な次世代の低温作動 SOFC の開発を目指している。

なお、無機ナノクリスタルの特異的な機能を十分に発揮するには、それらを凝集することなく所望の媒体中に完全に分散させることが大前提となる。すなわち、ナノ粒子の表面制御および完全分散技術がその本格的実用化を迎える上でブレイクスルーすべき最重要課題であった。これに対し、本研究で合成された無機ナノクリスタルは表面修飾された有機分子により溶媒中

Fig. 1 The shape control of CeO_2 nanocrystals. (a) An octahedron in the case when no organic-ligand-molecules are used. (b) At a low organic-ligand-molecules to CeO_2 precursor ratio, the preferential interaction of the ligand-molecules with the CeO_2 {001} planes slows the growth of {001} faces relative to {111} faces, which leads to the formation of nanocubes. (c) At a high organic-ligand-molecules to CeO_2 precursor ratio, ligand-molecules block growth on both {001} faces and {111} faces, which leads to the formation of truncated octahedral crystals.

Fig. 2 HRTEM image of CeO_2 (left) and Gd-doped CeO_2 (GDC) nanocubes.

に完全（透明）分散するため、ナノクリスタルのハンドリング性・分散性が著しく向上できている（図 3）。

研 究 成 果

SOFC 燃料極には希土類ドーパセリアとニッケルを複合化させたサーメットが広く使用される。合成した希土類ドーパセリア（GDC）ナノキューブは水中に完全分散するため（図 3）、ニッケル原料となる水溶液と均一相を形成できる。そこでエアロゾルプロセスにより GDC ナ

Fig. 3 Dispersion behavior of ceramics nanocrystals in water.

Fig. 4 SEM image of NiO-GDC nanocube composite nanoparticles.

Fig. 5 Scheme of new (up) and conventional (down) Ni-GDC anodes.

ノキューブと酸化ニッケル (NiO) ナノ粒子を複合化させた低温作動 SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子 (図 4) を合成し、燃料極性能の高性能化を試みた。その結果、世界トップレベルの電極性能 (Area-Specific Resistance: $ASR = 0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (600°C 作動)) が実現できた。

さらに、液相還元プロセスにより GDC ナノキューブと金属ニッケル (Ni) ナノ粒子 (従来は酸化ニッケル (NiO) ナノ粒子) を複合化させた新規 SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子を合成し、燃料極性能の超高性能化を試みた。その結果、上記の高性能燃料極 (NiO-GDC ナノキューブコンポジットナノ粒子 (図 4) 1100°C 焼付けで作製) と比較して、ASR をさらに低減 ($0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (600°C 作動)) できることを見出した。これは、発電試験時の *in-situ* での低温焼付け (例えば 600°C) によりナノキューブの構造・機能が維持されたことによるものと

Fig. 6 Cross-sectional microscope images of Ni-GDC nanocube anode after power generation test.

考えている (図 5)。

また、実用化の観点から、開発した超高性能燃料極の長期安定性の評価を行った。まず、600°C-24 時間の発電性能評価を行った結果、発電試験後であっても燃料極全体のミクロ構造には変化が見られなかった (図 6 (a))。また、燃料極のナノ構造を観察したところ (図 6 (b))、球状金属 Ni の表面に微細な GDC ナノキューブ粒子が被覆されている様子が確認できた。こ

のように、本超高性能 Ni–GDC 燃料極は 600°C 作動では安定性を有することが明らかとなった。

参考文献

- [1] Zhang J., Ohara S., Umetsu M., Naka T., Hatakeyama Y., Adschi T., Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water, *Advanced Materials*, 19 (2007) 203–206.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600964>
- [2] Sato K., Abe H., Ohara S., Selective growth of monoclinic and tetragonal zirconia nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 2538–2539. <https://doi.org/10.1021/ja910712r>
- [3] Qiu N., Zhang J., Zheng L., Chang G., Hashishin T., Ohara S., Wu Z., Surface-binding-mediated growth of monodisperse cobalt-doped ceria nanocrystals, *RSC Advances*, 4 (2014) 16033–16038.
<https://doi.org/10.1039/C3RA47661H>
- [4] Zhang J., Kumagai H., Yamamura K., Ohara S., Takami S., Morikawa A., Shinjoh H., Kaneko K., Adschi T., Suda A., Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO₂ nanocrystals with cubic facets, *Nano Letters*, 11 (2011) 361–364. <https://doi.org/10.1021/nl102738n>
- [5] Zhang J., Naka T., Ohara S., Kaneko K., Trevethan T., Shluger A., Adschi T., Surface ligand assisted valence change in ceria nanocrystals, *Physical Review B*, 84 (2011) 045411.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045411>
- [6] Tan Z., Sato K., Takami S., Numako C., Umetsu M., Soga K., Nakayama M., Sasaki R., Tanaka T., Ogino C., Kondo A., Yamamoto K., Hashishin T., Ohara S., Particle size for photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with highly exposed {001} facets, *RSC Advances*, 3 (2013) 19268–19271.
<https://doi.org/10.1039/C3RA43383H>
- [7] Yamamoto K., Hashishin T., Matsuda M., Qiu N., Tan Z., Ohara S., High-performance Ni nanocomposite anode fabricated from Gd-doped ceria nanocubes for low-temperature solid-oxide fuel cells, *Nano Energy*, 6 (2014) 103–108.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.03.007>
- [8] Yamamoto K., Qiu N., Ohara S., In situ fabrication of high-performance Ni-GDC-nanocube core-shell anode for low-temperature solid-oxide fuel cells, *Scientific Reports*, 5 (2015) 17433.
<https://doi.org/10.1038/srep17433>

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. S. Ohara, “Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic Ligand-Assisted Hydrothermal Method towards Environmental Applications”, The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3) (Tokyo, Japan, Sept. 25, 2018).
2. S. Ohara, “High-Performance Ni Nanocomposite Anode Fabricated from Gd-doped Ceria Nanocubes for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells”, 6th Nano Today Conference (Lisbon, Portugal, June 18, 2019).
3. S. Ohara, “Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic Ligand-Assisted Hydrothermal Method towards Energy and Environmental Applications”, 15th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS 2019) (Shenyang, China, Sept. 8, 2019) [Invited lecture].
4. S. Ohara, “Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic Ligand-Assisted Hydrothermal Method towards Environmental and Energy Applications”, International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development Satellite (iLIM-s) (Nagoya, Japan, Nov. 2, 2019).