複合粒子を用いた固体酸化物形燃料電池の電極構造制御

Microstructural Control of Solid Oxide Fuel Cells Electrodes Using Composite Particles

阿部 浩也*・近藤 光*・内藤 牧男*
Hiroya ABE, Akira KONDO and Makio NAITO

Key Words: SOFC, Composite Particles, Microstructure, Electrochemical Reaction, Electrode

1. はじめに

燃料電池は高効率で低環境負荷型の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を解決する発電システムの一つとして期待されている^{1,2)}。Fig.1に示すように、燃料電池は電解質層とそれを挟む二枚の多孔質電極（カソードとアノード）から構成され、カソード電極に酸化剤ガス（酸素 or 空気）を、アノード電極に燃料ガス（水素など）を供給し、燃料のもつ化学エネルギーを直接電力に変換する。

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は電解質に酸素イオン伝導体であるイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) などを用いる全固体型の燃料電池である¹⁾。SOFCのエネルギー変換効率は燃料電池の中で最も高く、排熱を有効利用すればさらに高い総合変換率を実現できる^{1,2)}。一方で、運転温度が高いために（通常 800 ～ 1000 ℃）、応用範囲が限定されてきた。

最近、SOFC システムの低コスト化や家庭用分散型電源への応用などを目的に、より低温で SOFC を運転するための技術開発が行われている³⁾。2012 年 4 月には、一部の家庭用 SOFC コージェネレーションシステム（運転温度 700

～ 750 ℃）が実用化されるに至っている⁴⁾。今後の本格的な普及や他の用途拡大に向けて、低温域での高出力化や耐久性向上に関する取り組みが進められている。

SOFC をより低温で運転するための技術課題の一つは内部抵抗の低減である。主な内部抵抗は電解質層のオーム抵抗と電極反応抵抗である。電解質層の低抵抗化に関しては、高イオン伝導性の新材料探索だけでなく、薄膜電解質層を用いるセルデザインも有効なアプローチである⁵⁾。また、電極性能の向上には、高活性な触媒材料の探索だけでなく、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ことも有効な手段として知られている⁶⁾。

筆者らのグループではこれまで、三相界面の増大による電極性能の向上を目的とした微粒子プロセスの開発に取り組んできた⁷⁻¹¹⁾。これは、電極材料と電解質材料を粒子レベルで接合させた複合粒子を用いて電極の微構造を制御する方法である。本稿ではまず本プロセスについて概説し、続いて複合粒子を用いた SOFC の電極構造制御に関する研究事例を、複合粒子の合成法もあわせて紹介する。

2. 複合粒子を用いた SOFC の電極構造制御

SOFC の活物質である燃料も酸素もガスであるため、電極は多孔性のガス拡散構造である。多孔体内に反応活性領域である三相界面を広く形成することができれば、電極反応の実効的な速度は向上する。

三相界面とは電極触媒材料と電解質材料そして気孔（反応ガス）が接する電気化学反応場である^{12,6)}。例として、代表的なアノードである Ni-YSZ 多孔体の模式図を Fig.2 に示す。Ni が電極触媒材料（電子伝導体）、YSZ が電解質材料（イオン伝導体）である。この材料構成ではアノード反応（H₂ の酸化反応）は、Ni と YSZ と気孔（H₂ ガス）の交わる三相界面近傍で生じる。また、同図からわかるように、複合多孔体化することにより三相界面を三次元的に拡張することができる。電極を構成する粒子のサイズが微細化すれば、さらに三相界面は拡大する¹²⁾。ただし、三相界面が

Fig.1 Schematic of SOFC, comprised of an anode, an electrolyte and a cathode.

* 大阪大学接合科学研究所（〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1）
Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

Fig.2 Schematic of Ni-YSZ anode electrode

有効な反応場として機能するためには、YSZ 粒子同士が電解質側から連続した酸素イオン伝導パスを、同様に Ni 粒子同士も繋がって連続的な電子伝導パスを形成しなければならない。

通常、Ni-YSZ 電極は NiO と YSZ の粉体を用いて作製される²⁾。コーティング／焼成を経て電極が形成された後、運転時に燃料ガスによる Ni の選択還元が進行して Ni-YSZ 多孔体となる。NiO と YSZ の混合にはボールミル技術が多用されている。しかしながら、このプロセス手法では、複合電極の構造制御性は必ずしも高くない。

これに対して、NiO と YSZ を粒子レベルで接合した複合粒子をまず合成しておいて、それをボトムアップ的に積層することで、複合電極の構造制御性をより高めることができる。筆者らはこのプロセスコンセプトに基づいて、種々の電極触媒材料と電解質材料から成る複合粒子を合成し、それを用いた SOFC アノード／カソード電極の構造制御により、それら電極性能の向上に成功している⁷⁻¹²⁾。また、複合粒子を用いた電極形成（焼成）においては、選択的に同相の粒子間にネットワークが形成される現象も見出されており^{14,17)}、Fig.2 に示した構造にほぼ近い複合電極が作製できるようになっている。

3. アノード作製における複合粒子化の効果

ここでは、代表的な Ni-YSZ アノードを作製する上で、その原料となる NiO と YSZ の複合粒子化の効果について示す⁹⁾。この複合粒子は粉砕機の一つである摩砕ミルを用いて合成した。最近、粉砕技術は電池材料をより高性能化するための複合化技術としても注目されている。

本実験で使用した摩砕ミルは楕円形の回転ブレードが高速回転することにより、容器内の異種粉体が混合されるとともに、さらに粒子間に強い摩擦力を生じさせる形式のものである。この摩砕ミルを用いて、平均粒子径がそれぞ

Fig.3 TEM image of NiO-YSZ interparticle nanocomposite particles prepared by attrition-type mechanical processing

Fig.4 Area specific resistances of anode electrodes made from conventional powder mixture and nanocomposite powder

れ 160 nm と 75 nm の NiO 粉体および YSZ 粉体の複合化を行った。得られた複合粒子の平均粒子径は約 500 nm であり、ほぼ均質に分布した NiO と YSZ から成る複合粒子を合成できた (Fig.3 参照)。また、NiO と YSZ の混合粉体の比表面積は複合化処理により、約 20% 低下した。これは、酸化物表面間のメカノケミカル反応に基づく、それら粒子間の部分的な接合形成によるものである。この反応の微視的メカニズムに関しては、現時点では、両粒子の衝突によって、NiO 表面と YSZ 表面を終端する水酸基 (OH 基) 間に脱水縮合反応 ($\text{Ni-OH} + \text{HO-Zr} \rightarrow \text{Ni-O-Zr} + \text{H}_2\text{O}$) が生じたものと考えている。

この NiO-YSZ ナノ複合粒子を、ポリエチレングリコール (PEG400) を用いてペースト化し、スクリーン印刷と焼成 (1350 °C)、そして NiO の選択還元により、YSZ 電解質 (厚さ 300 μm) 上に Ni-YSZ 電極 (15 μm) を作製した。このアノード

Fig.5 (a) SEM image of Ni-YSZ anode made from NiO-YSZ nanocomposite power, (b) Ni map, (c) Zr map.

ドの電極反応抵抗を交流インピーダンス法により求めた。比較のため同原料をボールミル処理した混合粉体から作製したアノードについても評価した。**Fig.4**に示すように、電極反応抵抗 (area specific resistance) は複合粒子を用いることで半分以下に低減した。 H_2 の酸化反応の活性化エネルギーはどちらの試料もほぼ同じであったため (~ 1.2 eV)、観察された電極反応抵抗の低下、すなわち見かけの反応速度の上昇は反応場である三相界面の増大によるものと結論づけられた。実際、複合粒子から作製した Ni-YSZ 電極 (Ni:YSZ = 1:1、体積比) はほぼ同程度の微細な結晶粒 (約 500 nm) から構成され、両材料成分の効果的な分散配置も確認された (**Fig.5** 参照)。

一方、通常の混合プロセスを経て作製したアノードには粗大粒も多く存在し、また Ni や YSZ 粒子間の連結性も十分ではなかった¹⁵⁾。

このように、同じ出発原料を用いても、複合粒子化することで、焼成後に三相界面のより大きなアノードを作製することができる。複合粒子を構成する材料の一次粒子サイズをより小さくすると、複合電極の結晶粒もより小さくなり、電極性能はより向上する¹⁰⁾。

4. ナノ複合粒子の合成とカソードへの適用

SOFC 運転温度の低温化において、カソードの高性能化は重要課題の一つとなっている³⁾。ここでは、この目的のために、代表的なカソード材料である $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.1 \sim 0.2$, LSM)-YSZ 複合多孔体の構造制御を、ナノ複合粒子を用いて行った研究事例を紹介する^{11,16)}。

まず、LSM-YSZ ナノ複合粒子を簡便な液相プロセスによって合成した。シングルナノサイズの YSZ (~ 3 nm) の水系ゾル中に金属塩 (La, Sr, Mn の各種硝酸塩) を溶解したものを出発原料として用いた。このゾルは YSZ 粒子が pH 調整のみではほぼ完全に分散しており、可視光域で透明を呈している (**Fig.6** 参照)。このゾルに La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} の硝酸塩を高濃度に溶解しても YSZ は高分散性を保った。続いて、 NH_4HCO_3 を共沈剤として、難溶性の La, Sr, Mn の炭酸塩を YSZ 粒子とともに沈殿させた。**Fig.7**に示すように、この沈殿物は樹枝状の凝集構造を形成し、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

Fig.6 (a) Aqueous sol of YSZ nanocrystals. (b) Size distribution of YSZ nanocrystals in water phase

Fig.7 Schematic of the present co-precipitation behavior and TEM-EDS images of the co-precipitated.

と同様であった。YSZ ゾルを用いた沈殿法により、YSZ 粒子と LSM 前駆体 (炭酸塩) が微視的レベルで混合された沈殿物を得ることができる。

この YSZ と LSM 前駆体からなる沈殿物を大気中で焼成することにより、LSM 前駆体の熱分解と LSM 結晶化が進行する。この場合、800 °C 以上で LSM と YSZ の結晶相を確認した。1000 °C で焼成した複合粒子の粒子径は約 100 nm であり、YSZ と LSM の結晶子径を X 線回折パターンの半値幅からシェラーの式を用いて算出すると、それぞれ 24 nm および 23 nm であった¹⁶⁾。また、焼成において、YSZ より焼結速度の速い LSM が粗大粒を生じることはなかった。YSZ 粒子と LSM 粒子がほぼ均質に存在しているため、YSZ 粒子の介在により、LSM の粒成長が効果的に抑制されたためである。

この LSM-YSZ ナノ複合粒子を、アノードと同様にポリエチレングリコール (PEG400) を用いてペースト化し、ス

Fig.8 Cross-sectional SEM image of cathode/electrolyte interface (sintered at 1100°C)

Fig.9 Current density-voltage/powder density curves for the anode-supported cell.

クリーン印刷と焼成により、YSZ 電解質 (厚さ 300 μm) 上に LSM-YSZ 電極 (10 μm) を作製した。従来の LSM と YSZ をボールミル混合した粉体に対して、カソードの作製に 1200 $^{\circ}\text{C}$ あるいはそれ以上の焼成温度が要されたが、本ナノ複合粒子に対しては 1100 $^{\circ}\text{C}$ での電極形成が可能であり、より微細な複合多孔構造を作製できる (Fig.8 参照)。

この LSM-YSZ カソードは、TEM-EDS 分析によると、LSM と YSZ の結晶粒サイズが約 100 nm 程度であり、両者が接合して界面を形成し、且つそれらが気孔に面しながら

3 次元的ネットワークを形成する構造を有した¹¹⁾。筆者らの調査の範囲内では、Fig.8 に示したような微細な結晶粒からなる LSM-YSZ カソード電極の作製は既往の報告では見当たらない。このカソード反応抵抗 (酸素還元反応) は従来技術の特性と比べて低く¹⁶⁾、またこのカソードを用いてアノード支持型 SOFC セルを作製したところ、700 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ の温度域で良好な電池特性を得た (Fig.9 参照)。LSM-YSZ ナノ複合粒子を用いることで、微細な複合構造制御による三相界面の増大が可能であり、結果として LSM-YSZ カソードの電極性能を大きく向上させることができる。

5. おわりに

SOFC のアノード/カソード電極の高性能化には、高活性な電極材料の探索に加えて、三相界面と呼ばれる反応場を増大させるようなプロセス技術の開発も重要である。本稿で示したように、後者において、電極材料と電解質材料から構成される複合粒子をまず合成し、それを用いて電極構造を制御するアプローチは効果的である。ここでは SOFC について述べたが、最近の報告によると、この構造制御手法は固体高分子形燃料電池¹⁸⁾や二次電池¹⁹⁾の高性能化においても効果的である。複合粒子プロセスの高度化は高性能な次世代電池を具体的に作り上げるプロセス技術として期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたっては佐藤和好先生 (群馬大学) にご協力頂いた。また、NiO-YSZ 複合粒子の作製はホソカワミクロン (株) の協力で行われた。LSM-YSZ カソードの作製については住友大阪セメント (株) との共同研究の一環で行われた。

引用文献

- 1) 田川博章: “固体酸化物形燃料電池と地球環境”、アグネ承風社 (1998)
- 2) ㈱日本セラミックス協会編: “燃料電池材料”、日刊工業新聞社 (2007)
- 3) E. D. Wachsmon and S. C. Singhal: Am. Ceram. Soc. Bulletin, 89 (2010), 22-24.
- 4) 大阪ガスホームページ, http://www.osakagas.co.jp/company/press/pr_2012/1196121_5712.html
- 5) S. M. Haile: Acta Mater. 51 (2003), 5981-6000.
- 6) M. Brown, S. Primdahl, M. Morgensen: J. ElectroChem. Soc. 147 (2000) 475-485.
- 7) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, K. Nogi: J. Power Sources 125 (2004), 17-21.
- 8) H. Abe, K. Murata, T. Fukui, W. -J. Moon, K. Kaneko, M. naito: Thin Solid Film 496 (2006), 49-52.
- 9) K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito: J. Euro, Ceram. Soc., 29 (2009), 1119-1124.

- 10) K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe: Fuel Cells 10 (2010) 320-324.
- 11) K. Sato, K. Kinoshita, H. Abe: J. Power Sources 195 (2010), 4114-4118.
- 12) Y. Ji, J. A. Kilner, M. F. Carolan : Solid State Ionics 86-88 (2005) , 937-943.
- 13) A. Hagiwara, N. Hobara, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito: Solid State Ionics 178 (2007), 1552-1551.
- 14) A. Hagiwara, N. Hobara, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito: Solid State Ionics 178 (2007), 1123-1134.
- 15) K. Sato, H. Abe, M. Naito: J. Ceram. Soc., Jpn. 119 (2011), 876-883.
- 16) K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, M. Naito: J. Ceram. Soc., Jpn. 117 (2009), 1186-1190.
- 17) H. Abe, K. Sato, M. Naito: Inter. Appl. Ceram. Technol. in press.
- 18) 棟方、田下、金村、近藤、内藤：粉体工学会誌 48 (2011) 364-369.
- 19) 吉田、中西、射場、阿部、内藤：粉体工学会誌 48 (2011) 389-395.