

整理番号	H29-J-133	報告者氏名	長谷川 馨
------	-----------	-------	-------

研究課題名

カーボンナノチューブの固体酸化物燃料電池への直接合成による劣化抑制と高出力化

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：助教 氏名：長谷川 馨

<共同研究者> 機関名：東京工業大学 職名：教授 氏名：伊原 学

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、700-1000 °C で高温作動をすることで高い理論エネルギー効率が得られるが、特に燃料極の酸化物と Ni の複合体中の金属 Ni は、炭素析出や電気化学的酸化還元を繰り返すといった多様な原因で劣化する。Ni は導電材としての機能も有しており電極垂直方向にパスがつながっていることが必須だが、構造劣化によりパスが断絶し特性が低下することも課題である。固体炭素は燃料として利用可能であることや電子伝導を補助するといったことも考えられ、炭素析出の制御は SOFC の用途を多様化するためにも重要である。一方、二次電池や固体高分子型燃料電池といった低温作動の電気化学デバイスにおいて、電極の導電材は炭素材料が広く用いられる。中でもカーボンナノチューブ(CNT)はその細く柔軟な構造特性から新規材料として研究されている。SOFC は他の電気化学デバイスと構造は類似しており、CNT の適用により導電パスの安定化を図れると考えられるが、600 °C 以上では燃焼するため導入法も限られており、SOFC への適用は検討されていない。

本研究は SOFC 燃料極の反応場と、気相化学成長(CVD)による CNT 成長の反応場の類似に着目し、CNT が Ni の導電材としての役割を代替した上で持続可能な SOFC を実現する新規手法を検討した。酸化物多孔体に CNT 成長の触媒となる金属ナノ粒子を担持した燃料極を構成し、セル運転環境中で YSZ 表面に CNT を合成して電極に導入し、そのまま利用することを考案し、検討した。

CNT を SOFC 電極材料として有効に用いるためには、成長する CNT が①長さ数 μm 以上であること②本数密度が十分であること③直径が 20 nm 以下であること④電極多孔質内に均一に成長することの4条件を満たすことが必要である。そのために、これまでの基材上 CNT 成長における知見をもとに、合成プロセスを検討した。Fe 及び Ni ナノ粒子を GDC 多孔質内に導入し、高温で炭素源ガスを導入することで CNT 合成を図った。その結果、CNT の成長を確認したが、4条件のすべてを満たすためには金属ナノ粒子の酸化を抑制する手法が必要になることが示唆された。

続いて、CNT の直接合成による導入と、SOFC 発電の連続操作の実証を図った。温度を変えずにガス種を切り替えるだけで CNT 導入と発電を切り替えることが可能であることが分かった。また、同じ電極に対して CNT 成長前後での比較が可能で、CNT の発電特性に対する影響を直接評価できる。Ni を用いない酸化物のみからなる燃料極に対し、CNT を成長させるとある程度特性向上を確認した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

M. Hosoda, Y. Iida, R. Shimamura, K. Hasegawa, and M. Ihara "Development of Solid Oxide Fuel Cells Using Metal-Free Anode with Direct Synthesis of Carbon Nanotubes" 232th ECS Meeting Washington, D.C., October 1-5, 2017

長谷川 馨、細田 万吉、伊原 学「固体酸化物燃料電池へのカーボンナノチューブ合成技術の導入」第50回化学工学会秋季大会(2018/9、鹿児島)

ポスター発表

細田 万吉、長谷川 馨、伊原 学「固体酸化物燃料電池の燃料極へのカーボンナノチューブの直接合成法の検討」第50回化学工学会秋季大会(2018/9、鹿児島) 優秀学生ポスター賞

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

[研究目的]

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、700-1000 °C で高温作動をすることで白金などの貴金属触媒を必要とせず、高い理論エネルギー効率が得られ、さらに炭化水素など多様な物質を燃料にできる燃料電池である。高温場において特異的にイオン伝導性を発現する酸化物を用いたうえで、高温場による各燃料の高い反応性のもと特異な材料系、反応場を形成することで高い理論効率が得られる。一方電極には高い電子伝導性、表面活性が求められるため、複数の材料を複合した高多孔の電極が用いられるが、各材料、複合体構造の高温かつ酸化還元雰囲気下での長期安定性がボトルネックとなっている。特に燃料極の酸化物(安定化ジルコニア(YSZ)やGd ドープ酸化セリウム(GDC))とNiの複合体(図1(a))中の金属Niは、炭素析出や電気化学的酸化還元の繰り返しといった多様な原因で劣化する。Ni表面での炭素の析出は、炭化水素を燃料とした時だけでなく、水素を燃料に用いる際にも不純物としてCOやメタンが多量に含まれるため不可避な課題である。Niは導電材としての機能も有しており電極垂直方向にパスがつながっていることが必須だが、構造劣化によりパスが断絶し特性が低下することも課題である。一方、固体炭素は燃料として利用可能であることや電子伝導を補助するといったことも考えられ、炭素析出の制御はSOFCの用途を多様化するためにも重要である。

二次電池や固体高分子型燃料電池といった低温作動の電気化学デバイスにおいて、電極の導電材は炭素材料が広く用いられる。中でもカーボンナノチューブ(CNT)はその細く柔軟な構造特性から、電極のナノ構造に対して安定で良好な導電パスを付与できる新規材料として研究されている。CNTは合成法により直径や長さが大きく変化することで、機械的、電気的に物性が多様化するため、機能材料として有効化するためには合成段階からの制御が必須となる。ミクロな多孔質構造を持つ電気化学デバイスにおいて導電材として機能するには、細かいスペースでのネットワーク化が可能な「細いCNTの柔軟性」も大きな要素となる(後述)。そのなかで、SOFCは他の電気化学デバイスと構造は類似しており、CNTの適用により導電パスの安定化を図れると考えられる。しかし600 °C以上では燃焼するため炭素材料のSOFCへの適用は検討されていない。

本研究はSOFC燃料極の反応場と、気相化学成長(CVD)によるCNT成長の反応場の類似に着目し、CNTがNiの導電材としての役割を代替した上で持続可能なSOFCを実現する新規手法を提案する。YSZまたはGDC多孔体にCNT成長の触媒となる金属ナノ粒子を担持した燃料極を構成し、セル運転環境中でYSZ表面にCNTを合成して電極に実装する。さらにセル運転中にCNTが焼失した際にもガス種の切り替えのみでCNTを再合成し定期的に導電パスを復旧できる、持続可能なシステム構築を狙う(図1(b))。さらに、高温下において「不安定」なCNTは、同時に「酸化還元に活性な表面である」ことを意味する。よって、従来は発電環境において「安定な」材料のみで構成されるSOFCにおいて「不安定だが再生可能な」材料を導入することで、「高温下のCNT」が「表面の酸化還元活性」という新たな機能を発現することにより、新たな材料系、触媒反応系による高温電気化学の新たな展開も狙えると考えられる。

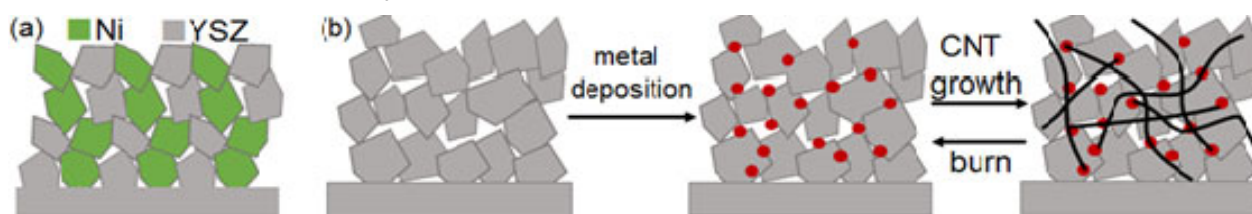


図1 (a)従来のSOFC燃料極

(b)本研究の酸化物-CNT複合電極

[研究経過]

まずYSZ及びGDC多孔体電極内へのCNT成長を検討した。通常のCVDによるCNT合成は、SiO₂やAl₂O₃上に担持した金属ナノ粒子を用いて合成するが、SOFCに用いるイオン伝導性酸化物上への合成例や、多孔体内への合成は報告されていないため、合成条件を検討した。つづいて、SOFCを構成し、発電とCNT成長の切り替え及びCNT成長による発電特性の変化を評価した。

[結果及び考察]

1. イオン伝導酸化物中への CNT 成長の検討

CNT を SOFC 電極材料として有効に用いるためには、成長する CNT が

- ①長さ数 μm 以上であること(電極空孔をまたがってネットワーク化するため)
- ②本数密度が十分であること
- ③直径が 20 nm 以下であること(太い CNT は強直で、電極構造を破壊する可能性があるため)
- ④電極多孔質内に均一に成長すること

の4条件を満たすことが必要である。そのために、これまでの基材上 CNT 成長における知見をもとに、合成プロセスを検討した。

1.1 酸化物粉末上への合成検討

まず Al_2O_3 及び 8mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ)、GDC 粉末上に Fe 及び Ni の硝酸塩水溶液中に浸漬、乾燥し Fe、Ni を 5 mmol/g-oxide 担持したサンプルを用い、800 °Cで、5% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$ 中で CVD を行った。その結果、GDC 上においては Fe、Ni いずれからも CNT 成長を確認した。YSZ 上においては CNT の成長量は少なかった。 Al_2O_3 上では 10-20 nm の細い CNT を合成できたのに対し YSZ、GDC 上では 50 nm 以上の CNT が生成した。よって Al_2O_3 上の合成とは異なる触媒担持及び合成条件の最適化が必要であることが分かった。

1.2 Fe ナノ粒子からの合成

Fe ナノ粒子は通常の CNT 合成において最も実績がある。炭素の固溶度が高く、共晶点が低いいため、CNT の結晶成長に最も適しているためである。よって、まず Fe を用いて多孔質への担持法、合成法の検討を行った。液相法で Fe 前駆体を担持、乾燥のち加熱することでナノ粒子を担持し、CVD による合成を試みた。

(1) GDC 粉末への直接混合による担持

GDC 粉末に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を浸漬し乾燥のち、YSZ 電解質ディスクに塗布、焼成を行うことで Fe ナノ粒子が担持された GDC 燃料極付きセルを作成した。CVD は C_3H_8 及び C_2H_2 を原料とし、Fe 担持量及び炭素源分圧を広範に変化させた。その結果、図 2a に示すように直径 10 nm 程度、長さ数 μm の CNT が成長し、ネットワークを形成した。10 nm 程度の CNT は電極構造を破壊することなく内部に導電パスを形成できると考えられる。電極断面を SEM 観察したところ、電極表面から内部まで CNT が一様に成長していることが分かった。しかし本数は十分であるとは言えず、合成法の改良が必要であると分かった。既往の Al_2O_3 上の CNT 成長の最適条件を中心に広範な条件で成長を試み、CNT 直径や長さの変化は確認できたが本数密度を高くすることはできなかった。電極焼結の過程で 1300 °C以上となるため、Fe が蒸発もしくは凝集し、ナノ粒子が十分な量担持できなかった可能性が考えられる。

(2) GDC 多孔質電極内へのインフィルトレーションによる担持

GDC 多孔質電極を焼結後、Fe 前駆体溶液を滴下、乾燥することで Fe を導入し、加熱してナノ粒子化し CNT 合成を行った。しかし(1)と同様に条件を変化させ合成しても、成長する CNT の本数は十分ではなかった。CNT 合成に適した量の Fe ナノ粒子が GDC 上に担持されたことは確認でき、従来多くの系で CNT が成長しない原因であるナノ粒子の凝集や担体への固溶は起こっていないことがわかり、GDC 自体が Fe からの CNT 成長に悪影響を与えることが示唆された。

1.3 Ni ナノ粒子からの合成

Co や Ni は、エタノールを原料とした合成など、酸化性の高い雰囲気において Fe よりも多く CNT が成長するため採用される。また Ni は SOFC において最も用いられる金属で

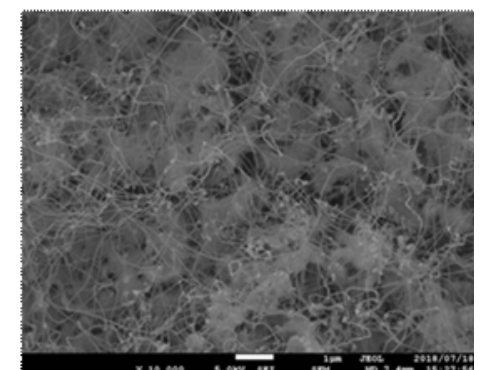
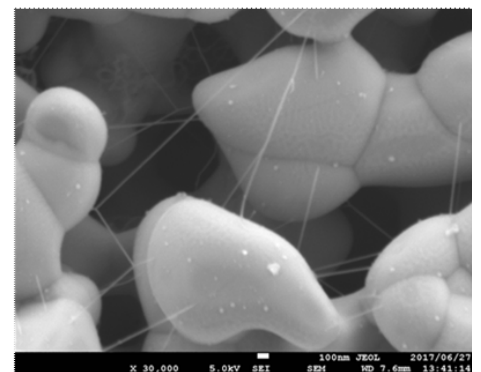


図2 Fe(上)、Ni(下)ナノ粒子を用いてCNTを直接合成したGDC電極

あり、酸化物電解質への固溶もほとんど起こらないことが分かっている。よって Ni を触媒とした CNT 合成を試みた。

Ni(NO₃)₂水溶液を用いたインフィルトレーション法により GDC 電極中に Ni ナノ粒子を担持し、CNT 合成を行った。まず C₂H₂を原料として合成した結果、図 2b に示すように電極表面に多量の CNT が成長した。一方、電極内部には十分な量の CNT の成長がみられず、これは活性の高い C₂H₂が電極内部まで到達せずに反応したためと考えられる。よって、反応性の低い CH₄を炭素源として用いて合成した。その結果電極内部まで均一に成長し、30 分の合成で 1-2 μm の CNT が高密度に成長した。しかし、粒子担持や合成条件を広範に変化させたが CNT 直径は 30-50 nm 程度と大きく、電極構造を破断する可能性が考えられる。

CNT が Al₂O₃上と同等に成長しない原因の一つとして、酸化物イオン伝導酸化物としての物性が考えられる。もともと SOFC として用いる際、酸化物内を O²⁻の形で伝導し、Ni との三相界面上に酸素が供給される。すなわち酸化物上の金属表面が酸化の影響を受けやすいことが考えられ、この現象が CNT 成長に対して負の影響を与えていることが考えられる。特にサイズの小さいナノ粒子は物理的、化学的に不安定で酸化などの影響をより受けやすく、その結果大きい粒子のみが活性をもち、直径の大きい CNT が成長したと考えられる。また、CNT の本数密度が少なかったり、直径の大きい CNT だけが成長する際は、金属ナノ粒子が基材から離れて CNT が成長する”tip growth”となっていることがある。本研究においてもその成長モードとなっていることが考えられ、活性な金属ナノ粒子の割合が十分ではないことを意味する。本研究において必要と考えられる、細かい CNT を十分な数密度で合成するためには、基材が CNT 成長に与える影響を再検討し、より細く高密度な CNT を合成する必要があることが示唆される。

2. CNT 成長と H₂発電の連続操作及び、CNT の電極特性への影響評価

CNT をある程度の量で GDC 上に合成することが可能となったため、SOFC 燃料極中に合成し、そのまま発電するプロセスの検討を行った。SOFC は YSZ ディスクに燃料極、空気極を担持したコインセルを用いて作製した。燃料極は 1 で検討したナノ粒子担持法で Fe または Ni を担持した GDC 電極を用い、空気極は La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ / 10 mol% Sc₂O₃-1 mol% CeO₂-ZrO₂を用いた。

800-900 °C に昇温後、燃料極に 1% H₂O 加湿 H₂、空気極に空気を供給することで水素発電を行い、発電データを取得した。その後、燃料極ガスを炭素源ガス(5% C₃H₈/Ar, 0.3% C₂H₂/Ar または 100% CH₄)を 30 秒 10 min 供給し再度 1% H₂O 加湿 H₂に切り替えて水素発電を行った。また、同手順でドライ CH₄発電を行った。この手順により、同一の電極において CNT の有無による発電特性を直接比較することが可能になり、また温度の切り替えや装置の解放等を行わずにガスを切り替えるだけで CNT の合成、導入できることの実証にもなる。

Fe 及び Ni ナノ粒子をそれぞれ担持した燃料極に対し、CNT を合成した前後の I-V, I-P 特性の変化を図 4 に示す。いずれも、CNT の導入によって出力の向上が確認された。CNT が電極材料として有効に機能していることが直接確認でき、本コンセプトの有効性が示唆された。しかし、現行の Ni/YSZ や Ni/GDC における Ni の伝導パスおよび反応三相界面としての機能を十分に代替しているとはいえず、1 において目標である CNT のネットワーク構造を形成できたうえで特性評価を行うことが必要となる。また、CH₄を燃料として本電極を用いて発電すると、発電中に CH₄が CNT の原料としても機能し、継続的に CNT 成長が起こって電極材料として機能することも示唆された。

[結論]

酸化物イオン伝導性酸化物の多孔質中への CNT 合

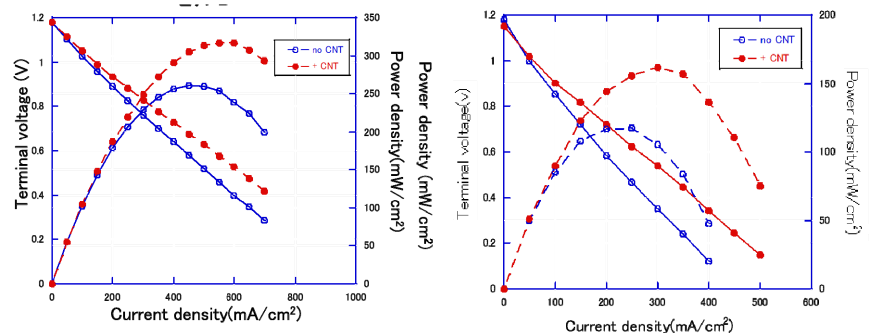


図 2 Fe(左)、Ni(右)ナノ粒子を用いて CNT を直接合成した GDC 電極を用いて行った水素発電の I-V, I-P 特性

成に成功し、SOFC 燃料極への直接導入が可能であることが分かった。一方、従来 CNT 合成に用いられる酸化物担体上の成長とは異なる挙動を示したため、目的の構造をとった CNT の導入には課題があることが分かった。

CNT の直接導入と発電の連続操作が可能であることがわかり、ある程度の発電特性向上を確認した。今後は CNT のネットワーク構造を制御することで従来の Ni/酸化物サーメットに迫る特性を狙う。