

研究報告書

「物質輸送と界面反応を最適にするための電極微細構造のメソスケール制御加工」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 長藤 圭介

1. 研究のねらい

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) は、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すため、従来のガスタービンなどの熱機関に比べて理論効率が非常に高い発電装置である。SOFC は、国内外で既に実用化されているが、微細電極での物質輸送・化学反応による損失が、理論効率に達していない要因の一つである。具体的にたとえば、燃料極は、イットリア安定化ジルコニア (YSZ)、ニッケル (Ni)、空隙の3相の材料で構成されており、3次元微細構造をつくっている。それぞれの相内を、酸化物イオン、電子、ガス (水素・水蒸気) の3種類の物質が輸送され、それらの界面 (三相界面) で、化学反応をしている。燃料極における損失は、この物質輸送と化学反応による抵抗によるものである。従来の微細構造は、YSZ, Ni, 空隙がランダムな構造であるため、輸送経路が遠回りしていたり、三相界面が理想的な配置になっていないなど、必ずしも最適化された構造ではない。また、YSZ と Ni の体積比は約 50:50 の配合が主流であるが、これは、ランダム構造であるから相の連結度を損なわないようにするためであり、電極の耐久性を高めるという観点では、Ni を減らして電解質のバルク YSZ に近い特性にしたいという背景もある。そこで本研究では、この微細構造をメソスケール (1 μm 程度) のサイズで物質輸送方向に異方性をつけるように制御しながら加工することで、物質輸送と界面反応のトレードオフを最適化すること、Ni を減らし電解質との特性を近づけることが目的である。

従来の加工方法は、YSZ, NiO の微粒子をバインダに分散させスラリー状にしてスクリーン印刷し、バインダを乾燥・焼結・Ni を還元させる方法が主流である。本研究では、物質輸送方向に異方性をつける構造として、2段階の構造およびその加工法を提案する。第1段階目は、NiO の代わりに Ni 粒子を用い、スクリーン印刷直後に磁場を印加することで Ni を配列させ、数珠構造を得るものである。第2段階目は、レーザーアブレーションまたはナノインプリントを用いて YSZ ピラー構造をあらかじめ作製しておき、その隙間に Ni を含侵させるものである。

2. 研究成果

(1)概要

本研究は、加工技術の提案とその評価であり、磁場印加法による数珠構造およびレーザアブレーションまたはナノインプリントによるピラー構造の2段階の方法を提案した。研究項目を以下の4つにわけて進めた(「詳細」の研究テーマA~Dに相当)。

まずは、異方性をもつ構造がどの程度の効果を発揮するかを、あらかじめ予想するため、実電極にYSZピラー構造をバーチャルに加え、電気化学シミュレーションを行った。その結果、ピラー構造にすることでアノードのみの過電圧は最大約40%減という結果となり、その有効性を示すことができた(研究テーマA)。

次に、YSZ、Ni粒子を有するスラリーを成膜し乾燥中に磁場を印加することで、基板に垂直な方向にNiが配列し、YSZや空隙も配列することをねらった磁場印加法を開発した。アノード・電解質・カソードを有するフルセルでの直流評価において、磁場を印加すると最大パワー密度が1.6倍になることがわかった。また、磁場を大きくしすぎると、基板水平方向の凝縮が大きくなり、有効面積が小さくなるのが問題だったが、乾燥中に透湿フィルタをかぶせることでそれを防げることがわかった。磁場を印加する前と後で、3次元微細構造をFIB-SEMで再構築し、構造評価を行ったところ、三相界面密度が0.6倍に減る一方、屈曲度ファクタ(配列度に相当、ピラーだと1、ランダムだとそれ以上)が0.8倍に小さくなっていることがわかった。アノード対称セルを用いた小電流評価において、Niを50%から33%、20%と減らしても、アノードの過電圧が変化しないことが示された。(研究テーマB)。

レーザアブレーションを用いたYSZピラー構造を加工した。エキシマレーザでは最小幅5 μm までしか加工できず、ピラー表面積が性能に比例することがわかった。このことは、三相界面の総長さが性能に比例することを示しており、5 μm 以上の構造では、物質輸送抵抗は十分小さいことがわかった。さらに、ピラー間の隙間の含侵NiにYSZの微粒子を混合しておくことで、運転中のNiの凝集を防ぐことも示した(研究テーマC)。

レーザアブレーションよりも細かいピラー構造を加工できる方法としてナノインプリント法を開発した。幅1 μm 程度で深さ2 μm 以上の型を加工するため、アルミニウムの陽極酸化法を採用し、陽極酸化前のナノインプリントによる核生成場所の制御、陽極酸化後のエッチングによる孔の大きさの制御を行った。ただし、この型を用いて作製したピラー構造のセル評価には至っていない(研究テーマD)。

(2)詳細

図1は、研究テーマA~Dの位置づけを示したものである。従来の燃料極は、YSZ、Ni、空隙をランダムな構造を有しているのに対し、本研究テーマでねらう構造は、第1段階として数珠構造、第2段階としてピラー構造である。各テーマは以下のとおりである;研究テーマA:電気化学シミュレーションを用いたピラーの設計、研究テーマB:Niを配列するための磁場印加法の開発、研究テーマC:YSZピラーを作製するためのレーザアブレーション法の開発、D:YSZピラーを作製するためのナノインプリント法の開発。これらを、研究を進める間に、課題抽出や優先順位を修正しつつ、同時進行させた。

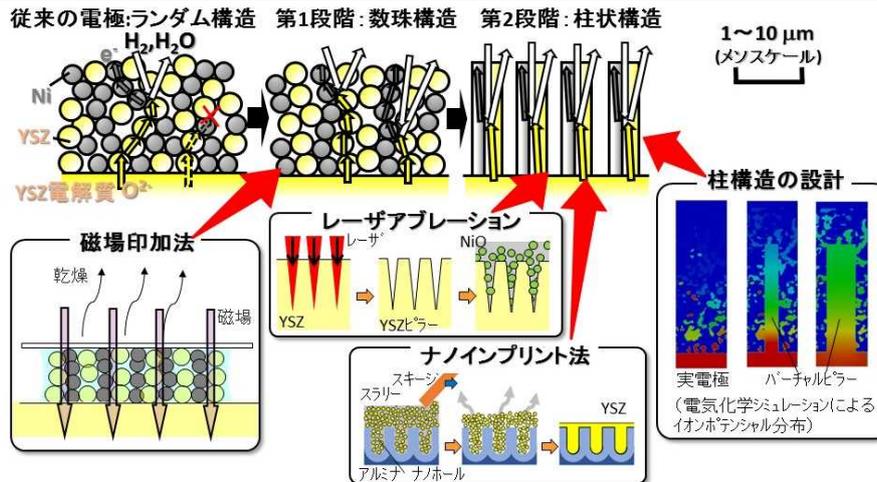


図1. 研究の進め方に関する全体像

●研究テーマ A「電気化学反応シミュレーションを用いたピラー構造の設計」

本研究で提案する構造のうち、数珠構造については、粒子形状、粒子サイズ、位置、など構造パラメータが多い。またその構造パラメータを実際に加工すると、粒子の移動現象、乾燥現象、焼結現象など複雑な物理現象が絡み合うので、設計パラメータとの対応付けもできてない。一方、ピラー構造については、YSZ、Ni、空隙のうち最も寄与度が高い YSZ を優先的に設計すればよいという指標のもとで、現在の電極構造に対して、YSZピラー構造をどの程度加えれば良いかを検討した。3次元微細構造に対して、8.4 μm 幅の周期構造に、異なる幅の YSZ ピラーを加えたところ、4.8 μm 幅に大きくしたところ、抵抗が実電極の 40%にまで下がり、それ以上の幅だと逆に抵抗が上がった。(参照:その他の成果 5)。

●研究テーマ B「磁場印加法を用いた配列構造の開発」

YSZ、Ni 粒子を有するスラリーをスクリーン印刷し乾燥中に磁場を印加することで Ni の配列構造、すなわち数珠構造をねらった磁場印加法を開発した。粘度、磁場、乾燥温度や時間など、無数にある条件の中で、粒子を従来のものに限定し、比較的作りやすい 1 T 未満の磁場で有意差が出る溶媒とバインダの条件を出しプロセスを限定して、セルの試作を行った。アノード・電解質・カソード(LSM:ランタンストロンチウムマンガナイト)のフルセルで 800°Cの条件下で、最大パワー密度が従来の 1.6 倍になることがわかった。(参照:その他の成果 1)

さらに、磁場が大きすぎると、基板水平方向の凝集が激しくなり、抵抗が逆に大きくなることが問題だったが、(参照:論文発表 1, その他の成果 2)、乾燥中に透湿フィルタをかぶせることでそれを防げることがわかった(参照:その他の成果 3)。磁場を印加する前と後で、3次元微細構造を FIB-SEM(集束イオンビーム-走査型電子顕微鏡)で再構築し、構造評価を行ったところ、屈曲度ファクタ(配列度に相当、ピラーだと 1、ランダムだとそれ以上)が 0.8 倍に小さくなっている一方で、三相界面密度が 0.6 倍に減っていることがわかった。これは、物質輸送に寄与する屈曲度ファクタが改善された一方で、界面反応に寄与する三相界面密度が減少することで、トレードオフの関係になっていることがわかった。Ni の体積分率を 50%から 33%、20%と減らしても、アノードの過電圧が変化しないことがわかった。Ni の体積分率を減らせることはすなわち、電解質のバルクの YSZ に特性を近づけることになり、セルの機械的ロバスト性を高められる可能性を示している。たとえば、熱膨張係数が近くなることで、シャットダウンによる熱ショックへの耐久性が上がることなどが挙げられる。

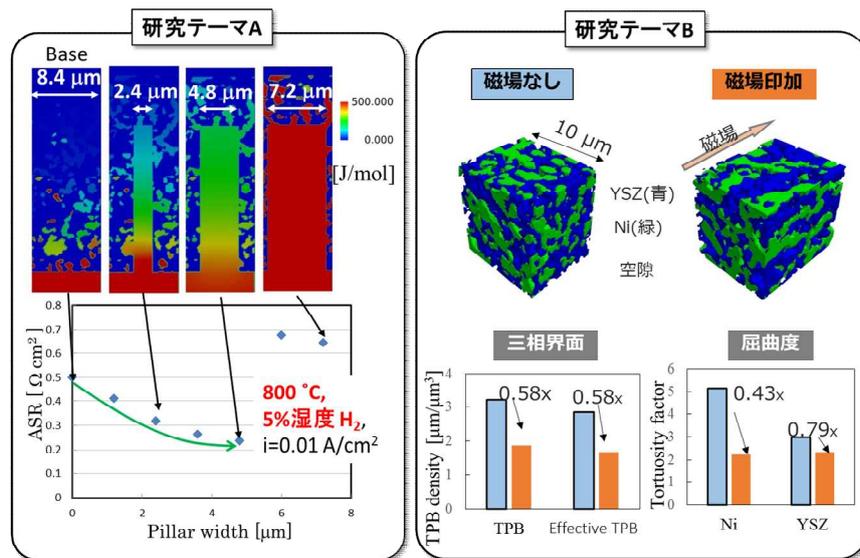


図2. 研究テーマ A, B の成果例

●研究テーマ C「レーザアブレーションを用いた YSZ ピラー構造の開発」

ピラー構造を作製する方法のうち、YSZ 表面にナノ秒パルスのエキシマレーザを照射することで、バルク YSZ のピラー構造を加工した。最小幅 5 μm までしか加工できなかったが、高さ約 20 μm と深い加工が可能なレーザ加工としてはこれが限界である。幅を 40, 20, 10, 5 μm と小さくしていくと、最大パワー密度が上がり、この値はピラー表面積に比例することがわかった。このことは、三相界面の総長さが性能に比例することを示しており、このサイズでは、物質輸送抵抗は十分小さく、三相界面密度のみが律速であることがわかった。また、スクリーン印刷よりスパッタ含侵のほうが微細な三相界面を形成することもわかった(参照:論文発表 2)。

●研究テーマ D「ナノインプリント法を用いた YSZ ピラー構造の開発」

レーザアブレーションよりも細かいピラー構造を加工できる方法として、ナノインプリント法を開発した。YSZ 粒子が溶媒およびバインダに分散したスラリーを型に流し込み固める方法である。1 μm 程度で深さが 2 μm 以上の高アスペクト比の型を加工するため、アルミニウムの陽極酸化法を採用した。陽極酸化前のナノインプリントによる核生成場所の制御、陽極酸化後のエッチングによる孔の大きさの制御を行った。真空中でスラリーをスキージで押し入れる方法で、深さ 1 μm には流し込めた。乾燥時の収縮を抑えるため固体体積率は大きくする必要があるが、粘度を下げるために分散が必要と考えられる。(参照:論文発表 3)

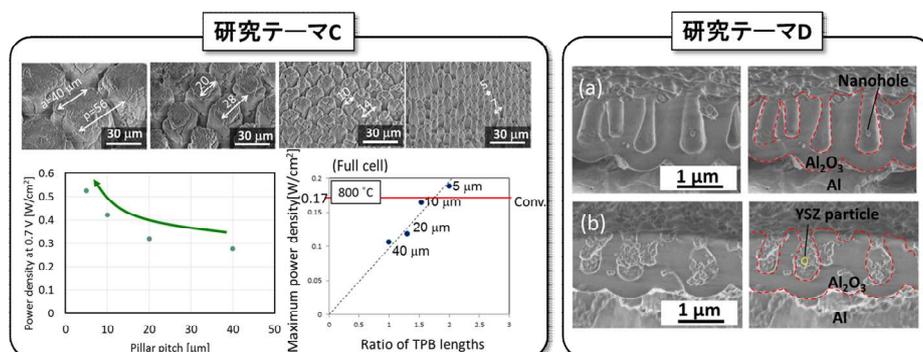


図3. 研究テーマ C, D の成果例

3. 今後の展開

メソスケールのランダム構造を数珠構造あるいはピラー構造にしたときの、物質輸送と界面反応を改善する方法として提案し、実際加工することに成功したが、この構造が実用レベルの長期間運転に対する耐久性はまだ十分に検証できていない。ランダム構造でも耐久性や劣化メカニズムが未解明なので、今回の提案構造が、Ni を減らす、Ni 同士の連結がより強固であろうという仮説を検証する必要がある。

また、今回開発した方法は、従来構造に対して、メソスケール(当該研究者定義)でアプローチしたものである。SOFC の研究分野において、物質輸送抵抗や界面反応抵抗そのものを下げる材料開発をめざすナノスケールの分野、セルスタック全体の電気配線、ガス流路、排熱などを最適化するマクロスケールの分野、さらには、SOFC システムとして、最適オペレーションを行うソフトウェアの分野も重要で、これらのバランスのもとで、SOFC がエネルギー問題に対する貢献度が決まる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

固体酸化物形燃料電池の電極構造を、メソスケールにおける物質輸送と界面反応のトレードオフに注目し、配列構造の検討およびその加工方法について研究してきた。加工実現を重要視したため、3次元3相微構造の数値モデル構築には至らなかったものの、各相の配列構造の有効性を示せたものと思う。また、開発した加工法は、半導体プロセスを用いないため、競争力の高いデバイスの大量生産段階では実現の視野内であるという意味で、社会・経済への波及効果が見込める。ただし、配列することによる長期運転での耐久性の検討が不十分のため、今後は既製品のメーカーとの協力が必要である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、固体酸化物型燃料電池電極のメソスケール構造(10 nm~10 μm)を最適にする製造方法を開発するものであり、酸化物イオンと電子の有効伝導率、およびガス有効拡散係数を飛躍的に向上させるために屈曲度ファクタ1となる構造のYSZ電極を作製することで過電圧の低減をめざすものである。まず、電気化学シミュレーションにより、電極をピラー構造にすることでアノードの過電圧を最大約40%減らせるという結果を取得し、次に、粒子や空隙の配列を制御できる磁場印加法を開発した結果、磁場印加法で作製した電極では最大パワー密度が1.6倍になることを示し、また、Ni含有率を従来の50%から20%まで減らしても、アノードの過電圧が変化しないことを見出したことを高く評価する。さらに、種々の電極構造を作製する手段として、レーザアブレーションによる精密加工やナノインプリント法(陽極酸化法も併用)を取り入れ、種々の構造の電極構造試作を続けている。

本研究は、電極の立体構造とその電気化学特性、セル特性の関係に焦点を当てたものであ

り、得られた種々の知見を評価する。今後、企業と連携すること等により、電極の耐久性も含めて実用的な観点から、さらに研究が発展することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Nagato, S. Shinagawa, N. Shikazono, S. Iwasaki, M. Nakao, "SOFC Anode Based on YSZ Pillars", ECS Transactions, 2015, 68, 1309-1311.
2. L. Wang, K. Nagato, S. Iwasaki, T. Hamaguchi, M. Nakao, "Fabrication of through-hole membrane with anodic-alumina nanohole array", Microelectron. Eng. 141 (2015) 62-67.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 長藤 圭介, 鹿園 直毅, 品川 俊太, 中尾 政之

発明の名称: 電気化学反応装置および電気化学反応装置の製造方法

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構

出 願 日: 2014/3/14

出 願 番 号: 2014-052785

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. S. Shinagawa, K. Nagato, N. Shikazono, T. Hamaguchi, M. Nakao, "Orientation-controlled microfabrication of anode of solid oxide fuel cells", American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting 2013, Vol. 56, 243-246. 20-25(22,23) Oct 2013, St. Paul, Minnesota, USA
2. K. Nagato, N. Shikazono, M. Nakao, J. Hayd, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, "Parameter Identification on Polarization Resistance of SOFC Anode with Magnetically Aligned Ni", 11th European SOFC & SOE Forum, Lucerne, Switzerland 2 (1-4) July 2014.
3. S. Iwasaki, K. Nagato, L. Wang, Y. Li, J.-J. Delaunay, and M. Nakao, "Morphology Control of Anodic Porous Alumina Using Nanoimprinting", Digest of the 58th international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication (EIPBN), Washington DC, USA, May 28 (May27-30), 2014.
4. K. Nagato, L. Wang, T. Shimura, M. Nakao, N. Shikazono, "Anode with Ni-YSZ Nanostructures Infiltrated into YSZ Pillars", 12th European SOFC & SOE Forum (EFCF), B0303, 6(5-8) July, 2016, Lucerne, Switzerland.
5. Shimura, K. Nagato, N. Shikazono, "Evaluation of SOFC anode polarization characteristics with pillar-based YSZ structure", 12th European SOFC & SOE Forum (EFCF), B0303, 6,7(5-8) July, 2016, Lucerne, Switzerland.

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
A 社	非公開	試料提供, 情報交換	SOFC 作製方法に関する情報交換, 分散剤の提供
B 社	非公開	試料提供, 情報交換	セラミック材料の微細化に関する情報交換

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究会・領域会議では、多くの本質的な指摘や助言がいただきました。そもそも、この研究がどの程度のインパクトをもっているのか、他の方法と原理的に有効である理由は何なのか、など本質的な指摘を受け、深く考えさせられました。また、具体的な方向性、参考文献を紹介いただきました。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

さきがけ研究者や、CREST の研究者、領域アドバイザーには、他分野の研究者が多く、他の研究者が受けているアドバイスを見て、とても参考になりました。自分のもともとの専門が機械工学の生産技術なので、サンプルの評価方法や計画については、特に電気化学系の研究者から、新鮮な研究手法を学びました。