

マイクロ波加熱を用いた NiO/YSZ 複合体の合成

須長 大貴^{*1} 吉永 昌史^{*2}

Synthesis of NiO/YSZ Composite by Microwave Heating

by

Daiki SUNAGA^{*1} and Masashi YOSHINAGA^{*2}
(Received on Sep. 29, 2016 and accepted on Jan. 12, 2017)

Abstract

NiO/YSZ composite was successfully synthesized by a homogeneous precipitation method with microwave heating. The composite was formed by depositing nickel hydroxide on YSZ particles and then sintering at 1200°C. The composite was generated from YSZ particles and 0.1 and 0.01 M of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as starting compounds in order to investigate the dependence of the concentration for the distribution of NiO in the composite. A uniform distribution of Ni for the NiO/YSZ composite synthesized by 0.1 M of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was observed. In contrast, the Ni for the NiO/YSZ composite by 0.01 M was segregated.

Keywords: Homogeneous precipitation, NiO/YSZ composite, Microwave heating, SOFC

1. まえがき

1.1 燃料電池

燃料電池とは、水素と酸素の電気化学的な反応により発生した電気を継続的に取出すことができる発電装置であり、様々な業界で新たなエネルギー発電装置として注目を浴びている。燃料電池は、熱機関を用いる通常発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーなどの形態を経ないため、カルノー効率の制約を受けずに高いエネルギー変換効率が得られる。また、燃料電池の発電時には CO_2 は排出されず、水のみが生成されるため環境にも優しい。燃料電池は、電気化学反応と電解質の種類によっていくつかの方式に分けられる。ここでは、固体酸化物燃料電池 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) について記述する。SOFC の特徴は、他の燃料電池より 700~1000°C と高温で動作するため、発電効率が 45%~65% と燃料電池の中では最も良い。また、白金などの高価な触媒が不要であり、燃料の多様性に優れている。

1.2 SOFC の燃料極

SOFC は、燃料極に燃料ガス(水素など)、空気極に空気(酸素)を供給して発電が行われる。SOFC の燃料極の燃料極材料は金属 Ni / YSZ / 気孔(ガス)で構成されている。Ni / YSZ / ガスの三相界面は電極反応が行われる重要な電気化学反応場である。燃料極は三相界面の長さを増大すると電極性能は向上する。SOFC は原理上、水素にも炭化水素を使用できるが、炭化水素燃料を燃料極で直接使用すると、炭素析出¹⁾ や不純物により燃料極の微構造が破壊され²⁾、電解質からの剥離が起こることがあり、問題となっている。

1.3 複合体にするメリット

複合化をすることで、コアシェル構造をとることができ、電極/電解質/電極間の強度が向上することや、生産プロセスを簡便化できることが挙げられる。また、燃料極の剥離を抑制できる可能性がある^{3,4)}。

1.4 尿素均一沈殿法

尿素均一沈殿法とは、溶液中で沈殿を均一な条件で析出させる手法であり、最適な金属イオン濃度はイオン種により異なる。

1.5 マイクロ波加熱

Fig. 1 にマイクロ波加熱の原理を示す。マイクロ波は極性を持つ分子を振動させることで発熱、加熱が可能となる⁵⁾。ヒーター加熱などの熱振動による加熱より、急速かつ均一な加熱を行うことができる。この特徴を利用して均一な粒子の合成をすることができる。また、反応速度が早くなることで副反応が抑制され収率の向上が期待される。均一な粒子の合成が行えていないと、発電時に導通がとれない可能性があるため、均一な粒子の合成が求められる。

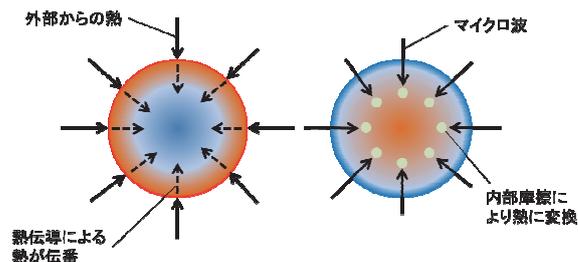


Fig. 1 Image Figure (left) heater heating
(right) microwave heating.

*1 工学研究科機械工学専攻修士課程

*2 工学部動力機械工学科講師

1.6 研究目的

本研究の目的は、Ni(NO₃)₂・6H₂O の濃度を検討すること、Ni イオンが均一に析出する複合体を合成すること、コアシェル構造を持つ NiO/YSZ 複合体の合成条件を明らかにすることである。

2. 実験方法

2.1 実験手順

まず始めに NiO/YSZ 複合体の合成フローチャートを Fig. 2 に示す。合成には、粉碎した 8YSZ(TZ-8YS, TOSOH) と Ni(NO₃)₂・6H₂O(Wako, 99%)と Urea(Wako, 99%)を用いた。8YSZ と Ni(NO₃)₂・6H₂O の値は金属 Ni と 8YSZ の体積比を 1 : 1 として算出した。Ni(NO₃)₂・6H₂O の濃度は 0.1 M と 0.01 M で行い、Urea は 2M で行った。

合成手順は、まず始めに 8YSZ と Ni(NO₃)₂・6H₂O, Urea を精製水 100 ml で 30 分間攪拌させた。その溶液をフラスコに移しマイクロ波(四国計測工業, SMW-060)を 2.45 GHz で 5 分間照射して沈殿物を得た。また、マイクロ波の照射を行わず、ヒーター加熱のみを行い比較も行った。その後、遠心分離機(ASONE, CN-2060)を使用し、pH7 になるまで洗浄して沈殿物を取り出した。その沈殿物を凍結乾燥機(EYELA, FD-1000)で 24 時間凍結乾燥させた。最後に乾燥後の粉末を、卓上小型電気炉(テックジャム, NHK-170 型)を使用して 1200°C で 2 時間焼結し、NiO/YSZ 複合体を得た。

2.2 キャラクターリゼーション

粉末の評価を行うために以下を用いた。結晶構造を回折するため X 線回折装置(XRD)(BRUKER, D8 DISCOVER)を用いた。XRD の使用条件は X 線管球の電流電圧を 40 kV, 40 mA, 10°~90°の間で測定を行った。粒子の表面状態を観察するために電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM) (HITATI,S-4800)を使用した。電子銃にかかる加速電圧は 3kV で測定を行った。粉末の元素分析を行うため電子線マイクロアナライザー(EPMA) (SHIMADZU, EPMA1600)を使用した。加速電圧は 15kV で行った。

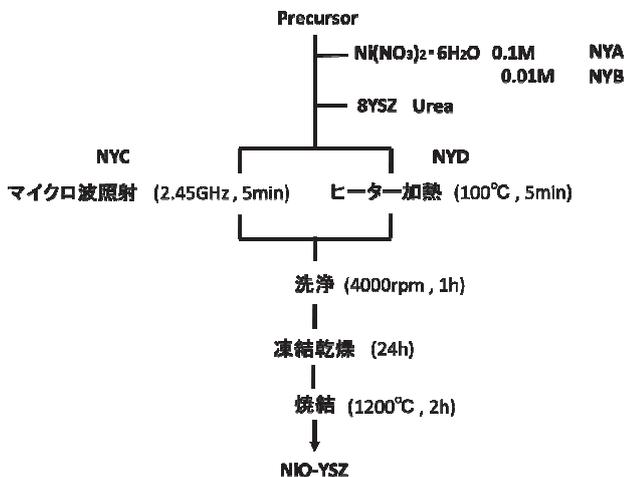


Fig. 2 Synthetic flowchart.

3. 実験結果

3.1 濃度による違い

実験の条件を Ni(NO₃)₂・6H₂O の濃度を 0.1M (以下, NYA)と 0.01M (以下, NYB)で NiO/YSZ 複合体を合成した。その結果を示す。

3.1.1 結晶構造の回折

合成したNiO/YSZ複合体の前駆体のXRDパターンをFig. 3 に示す。解析ソフト(BRUKER, DEFRAC.EVA)を使用して相の同定を行った結果、NYA では、YSZ のピークが検出され、NYB では YSZ と Urea のピークが検出された。どちらも Ni は検出されなかった。

3.1.2 1200°C熱処理後の NiO/YSZ 複合体の SEM 観察

次に 1200°C熱処理後の NiO/YSZ 複合体の FE-SEM 観察画像を Fig. 4 に示す。NYA と NYB の SEM 画像を比較すると、二次粒子と一次粒子の粒子に大きさに差がないことがわかる。

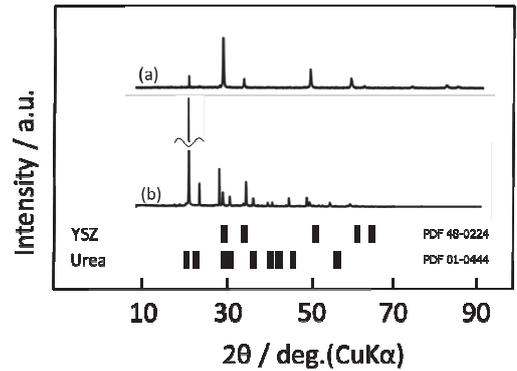


Fig. 3 X-ray Diffraction (XRD) patterns of synthesized (a) NYA (b) NYB.

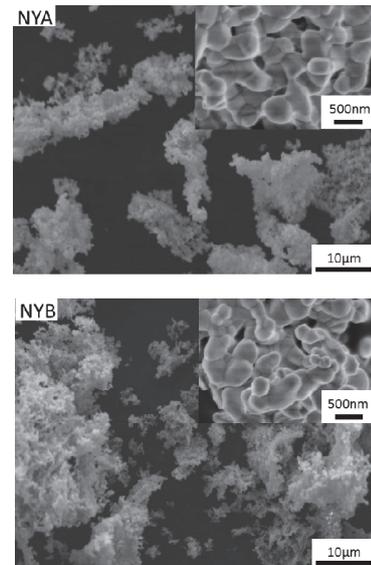


Fig. 4 Scanning electron microscopy (SEM) images of NYA and NYB.

3.1.3 NiO/YSZ 複合体の Ni のマッピング

EPMA によるマッピングの結果を Fig. 5,6 に示し、定性分析の結果を Table 2 に示す。Fig. 7 に NYA のライン分析を示す。また、Table 1 に NiO/YSZ の仕込み組成を示す。マッピングの結果、NYA では Ni が均一に析出していた。NYB では Ni が偏析していた。Table 2 の定性分析の結果より、NYB の Ni の析出量は NYA の約 4 倍になることがわかる。つまり、Urea/Ni イオン濃度 20 倍の時の NYA では Ni が均一に析出し、Urea/Ni イオン濃度 200 倍の時の NYB では Ni が偏在に析出した。また、ライン分析より YSZ の周りに Ni が析出していることがわかった。

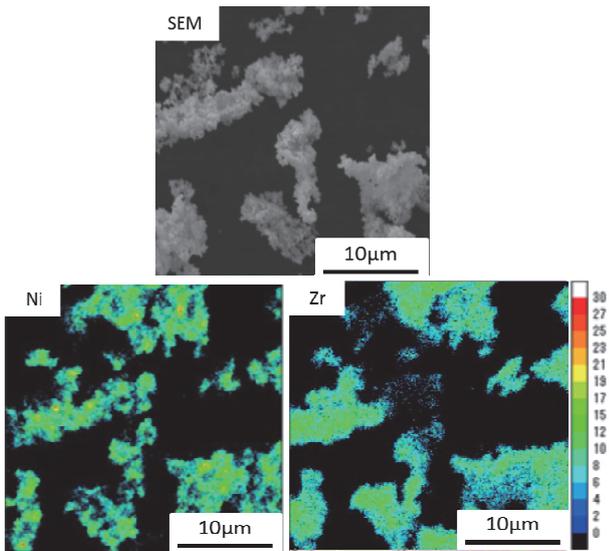


Fig. 5 Scanning electron microscopy (SEM) and Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) map of elements for NYA, SEM) SEM with secondary electrons Ni) nickel, Zr) zirconium.

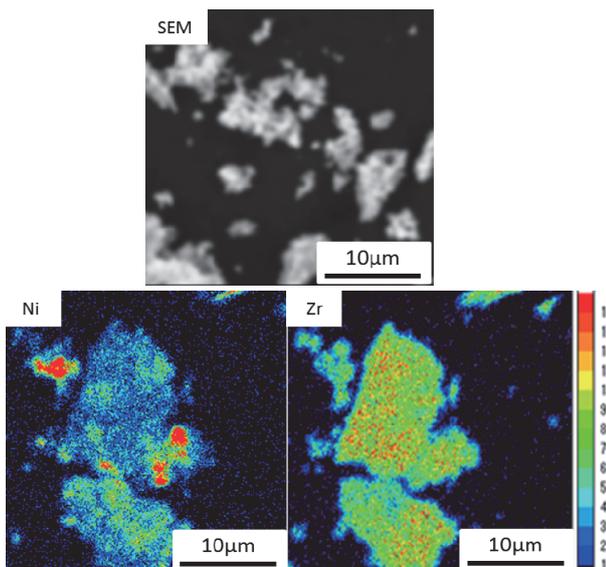


Fig. 6 Scanning electron microscopy (SEM) and Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) map of elements for NYB, SEM) SEM with secondary electrons Ni) nickel, Zr) zirconium.

Table 1 The amount of the elements of the initial starting compounds.

mol%	
Zr	24.4
O	64.3
Y	2.1
Ni	9.2

Table 2 Elemental chemical analysis of the studied fractions determined by Electron Probe Micro Analyzer (EPMA).

mol%	NYA	NYB
Zr	21.1	14.3
O	70.6	65.6
Y	4.0	3.0
Ni	4.3	17.0

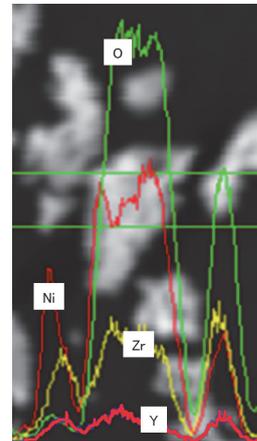


Fig. 7 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) line profiles for NYA.

3.2 合成方法の違い

合成方法をマイクロ波加熱(以下、NYC)とヒーター加熱(以下、NYD)で NiO/YSZ 複合体を合成し、比較した。

3.2.1 結晶構造の回析

X線回析装置測定結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 は、1200°C 熱処理後の NiO/YSZ 複合体であり、NYC と NYD を比較すると NYC に NiO の析出を確認することができた。

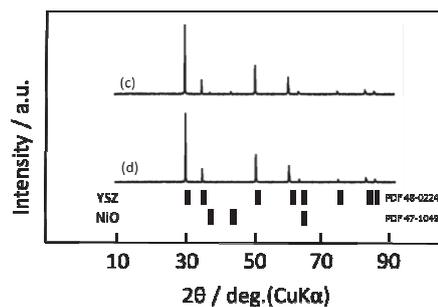


Fig. 8 X-ray Diffraction (XRD) patterns of synthesized NYA by (c) NYC, (d) NYD.

3.2.2 NiO/YSZ 複合体の Ni のマッピング

EPMA によるマッピングの結果を Fig. 9,10 に示し、定性分析の結果を Table 3 に示す. NYC と NYD の Ni の分布を比べると NYC は均一に析出しているのに対し NYD は偏析していることがわかる.

3.2.3 前駆体の微細観察

次に前駆体の NiO/YSZ 複合体の SEM 画像を Fig. 11 に示す. NYC と NYD の二次粒子径を比べると、差はないが NYC は分散しているのに対し、NYD では凝集していることが確認できる.

Table 3 Elemental chemical analysis of the studied fractions determined by Electron Probe Micro Analyzer (EPMA).

mol%	NYC	NYD
Zr	18.5	19.3
O	71.2	70.3
Y	4.0	4.3
Ni	6.4	6.0

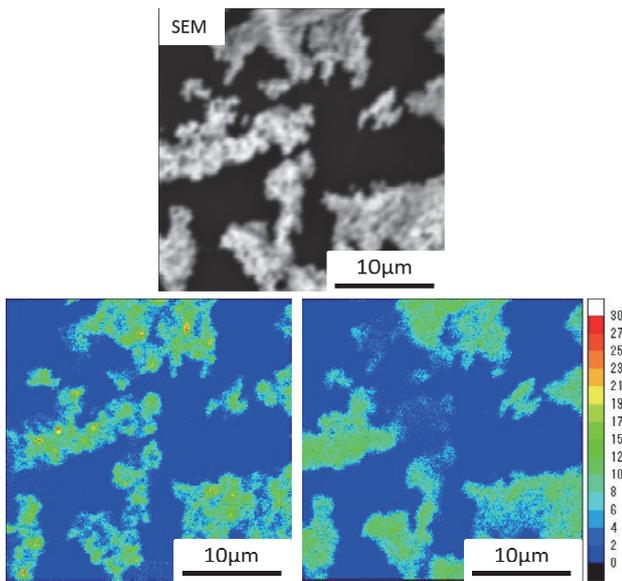


Fig. 9 Scanning electron microscopy (SEM) and Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) map of elements for NYC, Ni) nickel, Zr) zirconium.

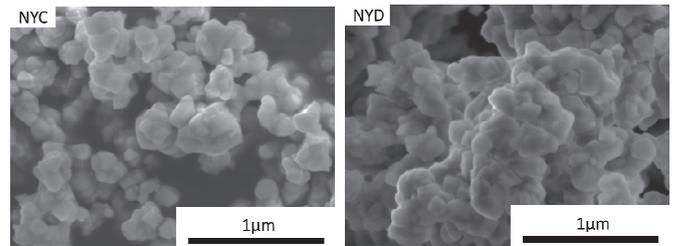


Fig. 11 Scanning electron microscopy (SEM) images of NYC and NYD.

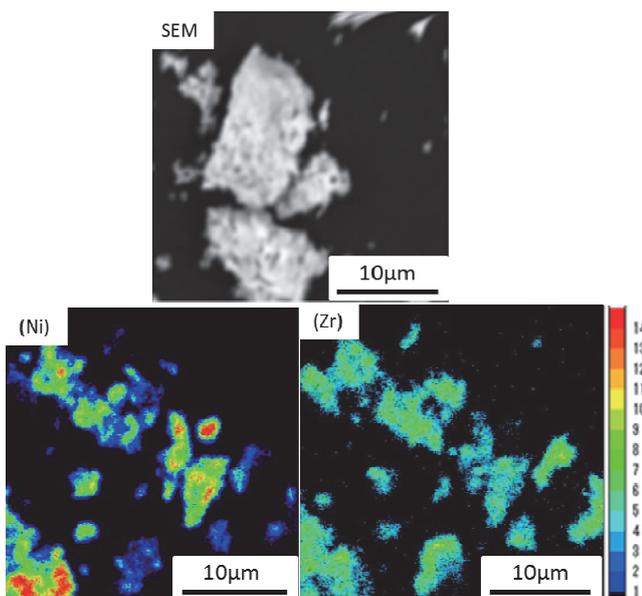


Fig. 10 Scanning electron microscopy (SEM) and Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) map of elements for NYD, Ni) nickel, Zr) zirconium.

4. 結論

YSZ のマイクロ波吸収現象を利用して, NiO /YSZ 複合体を合成する条件を明らかにした. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度による違いは, 0.1 M である NYA の方が優れていることが分かった. Ni イオンが均一に析出する複合体の合成を行うことができた. コアシェル構造を持つ NiO /YSZ 複合体の合成を行うことができた.

参考文献

- 1) M. Yoshinaga, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, M. Brito, T. Horita, H. Yokokawa: Deposited carbon distributions on nickel film/oxide substrate systems, *Solid State Ionics*, Vol. 192, pp. 571-575 (2011).
- 2) Y. L. Liu, C. Jiaob: Microstructure degradation of an anode/electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy, *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 435-442 (2005).
- 3) M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, F. Javed, M. Ahsan, I. Shakir, M. Rafique: High performance of SDC and GDC core shell type composite electrolytes using methane as a fuel for low temperature SOFC, *AIP Advances*, Vol. 6, 025202 (2016).
- 4) X. Wanga, Y. Ma, R. Razac, M. Muhammed, B. Zhu: Novel core-shell SDC/amorphous Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs, *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, pp. 1617-1620 (2008).
- 5) K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan: Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves, *Chem. Mater*, Vol. 11, pp. 882-895 (1999).