

論文の内容の要旨

論文題目 タングステン酸ランタンの輸送特性の制御及び高効率燃料電池デバイスの設計と発電特性評価

氏名 小城 元

1. 緒言

燃料電池は、燃料である水素と空気中の酸素が反応する際に発生する電気エネルギーを直接利用することができるため、熱機関を用いた発電よりも高い効率を実現でき、低炭素社会の実現に貢献できるとして期待されている。中でも、電解質に固体酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は、電解質に酸化物イオン伝導性固体電解質を用いたものが実用化されて

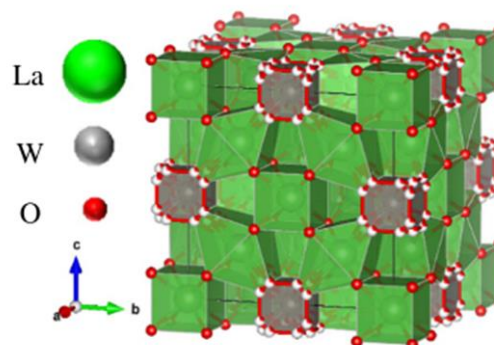


図1 LWOの結晶構造

いるが、作動温度の低温化や燃料極(カソード)側で発生する水による燃料の希釈などの課題がある。これらの課題への解決策として、電解質にプロトン伝導性固体電解質を用いたプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池(proton-conducting Solid Oxide Fuel Cell: p-SOFC)が提案されている。p-SOFCでは、作動温度が400℃~600℃の中温域であることから、SOFCの課題である材料劣化や起動停止時間の改善が期待できる。また、発電に伴う水の発生が空気極(カソード)側で起きるため、燃料が希釈されずSOFCよりも高い発電効率を実現できるとされている^[1]。現在は電解質材料を中心に開発が行われており、高いプロトン伝導性に加えて、実際の燃料電池運転雰囲気である加湿二酸化炭素雰囲気下での高い化学的安定性を有する材料が求められている。これまで、Ba系のペロブスカイト型構造を有する材料が数多く報告されており、特にBaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}(BZCYYb)は、化学的安定性と高プロトン伝導性を有する材料としてp-SOFC用電解質材料の筆頭とされている^[2]。一方、p-SOFCの高効率化にはプロトン伝導向上だけでなく、リーク電流を引き起こし効率低下の要因となるホールや電子の伝導も考慮する必要があると考えられる。特にプロトン伝導性電解質においてはホール伝導度の低減が必要であると考えられるが、これまで検討例はほとんど報告されていない。

2. 研究目的と方針

本研究では、高効率p-SOFCの実現のため、これまで注目されてこなかったホール伝導度に着目し、電解質材料の開発と高効率を実現可能なp-SOFCの設計を行った。電解質材料については、La系の蛍石型構造を有するタングステン酸ランタン(La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2}V_{2-3x/2}: LWO)に着目した(図1)。LWOは中温域で高いプロトン伝導性と化学的安定性を有する材料であり、La/W比を変えて試料合成が可能なことからLa/W比の向上により高プロトン

伝導化かつ低ホール伝導化を目指した。また、高効率 p-SOFC セルの設計では、現行の技術に即した電解質膜厚と外部取り出し電流の条件下でセルを高効率化する上で材料に求められる条件を導出し、BZCYYb や LWO 等の既存材料の適性を評価した。さらに、これらの過程において、材料の結晶構造とプロトン固溶量の関連や、電解質と電極の界面に挿入する中間層の輸送特性が電極反応に与える影響の解明に取り組んだ。

3. 実験方法

LWO 試料はクエン酸重合法で合成した。硝酸ランタン六水和物とタングステン酸アンモニウム五水和物を出発物質とし、La/W 比が 6.7 になるよう秤量した後、クエン酸水溶液に溶解させた。アンモニア水で中和した後、200℃で仮焼し得られた黒色粉末を 640℃、900℃、1200℃、1700℃で焼成し、LWO 試料を得た。以降、LWO67 と表記する。発電試験時のカソードには $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SFN) を、アノードには NiO と $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (NiO-GDC10) を用いた。試料のキャラクタリゼーションは、X 線回折(XRD)、放射光回折(SPD)、走査型電子顕微鏡(SEM、SEM-EDX)、示差熱重量分析(TGA)、電気化学インピーダンス測定(EIS)により行った。

4. 結果と考察

4. 1. 高 La/W 比 LWO の合成と構造解析及び輸送特性評価

LWO67 の XRD 測定を行った結果、観測されたピークはいずれも LWO に帰属され、不純物由来のピークは観測されなかった。このことから、焼成温度を高温化したことで、これまで報告例がなかった高 La/W 比を有する LWO 試料が得られたと考えられる^[3]。また、室温から 720℃までの温度域における SPD 測定から、上記温度域においても LWO67 が単相状態を保っていることがわかった。LWO67 の導電率測定を行った結果、La/W 比が低い LWO 試料と比較して導電率の向上が確認された。La/W 比の増加に伴い酸素空孔量が増加し、試料中へのプロトンの固溶量が増加した

ためと考えられる。LWO67 の輸送特性を調べる目的で導電率の酸素分圧依存性を評価した^[4]。その結果、500℃から 800℃の温度域でプロトン伝導が支配的であることが明らかとなった。さらに、LWO の La/W 比が試料の輸送特性に与える影響を調べる目的で、導電率の酸素分圧依存性評価結果からプロトン、ホール、電子の各伝導度を導出し、La/W 比が低い試料と比較を行った。その結果、LWO 試料では La/W 比が増加した際、プロトン伝導度は上昇するのに対しホール伝導度は依存せず一定であることから、プロトン伝導度に対するホール伝導度の割合が La/W 比とともに減少していることがわかった。TGA を用いた LWO

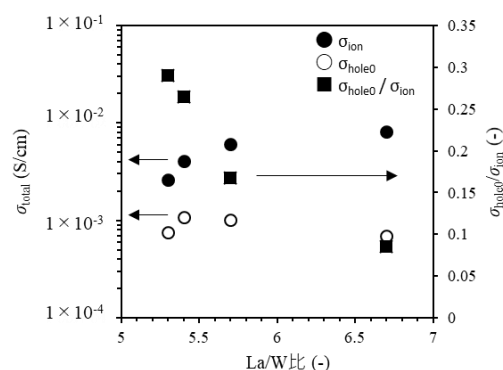


図2 LWO における全伝導度(σ_{total})、イオン伝導度(=プロトン伝導、 σ_{ion})、ホール伝導度(σ_{hole0})、プロトン伝導度に対するホール伝導度の割合の La/W 比との相関。

試料への水の固溶量測定の結果からも、La/W 比の増加とともに LWO 中への水の固溶量が増加しホール伝導に寄与するホールの量は La/W 比に依らず一定であることが明らかとなった。以上の結果から、LWO では La/W 比の増加に伴いプロトン伝導度が増加するが、ホール伝導度は増加しないことからプロトン伝導に対するホール伝導の割合が減少することが明らかとなった。

4. 2. 高効率 p-SOFC の設計

高効率 p-SOFC の実現を目指す目的で、電解質膜厚と外部端子電圧、材料の輸送特性を変数とした高効率 p-SOFC の設計を行った。電解質は p-SOFC の中で最も抵抗が大きい部材であるため、可能な限り薄膜化することが望ましい。そこで、現在技術的に量産が可能であり十分薄い膜厚として $5\text{ }\mu\text{m}$ とした。また、外部端子電圧については、現行の SOFC における典型的な運転条件である 0.25 A/cm^2 を採用した。これらの条件を満たし、発電効率を最大化する輸送特性の導出を行った。また、現状では最もプロトン

伝導度が高く p-SOFC 用電解質として最有力候補である BZCYYb やその他の Ba 系材料と LWO67 の輸送特性を用いた際の発電効率を比較し、p-SOFC 用電解質としての適性を評価した。図に p-SOFC セル設計結果と各材料を電解質として用いた際の発電効率を示す。また、表に計算に用いた材料の輸送特性を示す。図を見ると、LWO67 は実用化を考慮した条件において最も高い発電効率を実現可能であることがわかった。LWO67 では BZCYYb を含む Ba 系の材料と比較してプロトン伝導度が低い、ホール伝導度が抑えられていることで高い発電効率を実現できたと考えられる。

4. 3. 反応抑制層がセル性能に与える影響

燃料電池セルを作製する際、電極と電解質の界面安定性がセル性能に大きく影響を及ぼす。そのため、材料間での反応を抑制する反応抑制層として $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC10)、 $\text{La}_{2.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_{7-\delta}$ (LCO26) の利用を検討した。GDC10 は反応抑制層として一般的に用いられる材料だが、プロトン伝導性は低い。一方、LCO26 はプロトン伝導性材料として知られている。これらの輸送特性が異なる材料についてインピーダンス測定を行い、輸送特性の違いが電極反応、特にカソード反応に与える影響について検討した。測定には LWO67 を電解質に用いた電解質支持型セルを使用し、GDC10 または LCO26 を反応抑制層として PLD 法で薄く成膜し、カソードとして SFN を、アノードとして Pt を、参照極として Pt 線をセルの周囲に接着した。測定は二室雰囲気下で行い、カソード分極、酸素分圧、水蒸気分圧を

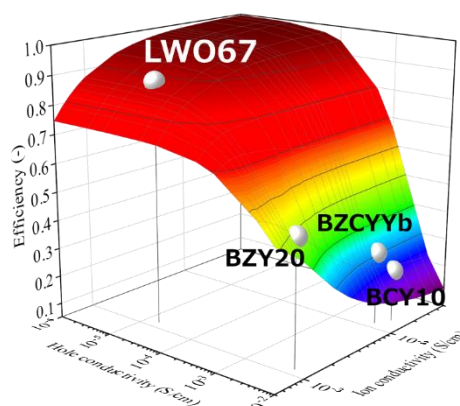


図3 各プロトン伝導性材料のプロトン伝導度、ホール伝導度と発電効率の関係（温度： 600°C 、電解質膜厚： $5\text{ }\mu\text{m}$ 、外部取り出し電流密度： 0.25 A/cm^2 ）。

変えた時のインピーダンスの依存性から抵抗が大きい反応過程の導出を行った。測定の結果、GDC10 では電解質から反応抑制層にかけてプロトンが移動する過程で抵抗が大きいことが確認された。一方の LCO26 では電極反応過程で抵抗が大きい結果となった。抵抗の大きさ自体を比較すると、GDC10 の方がより小さい抵抗値を示したことから、GDC10 の方が反応抑制層として適していることが示唆された。

4. 4. LWO67 を電解質に用いた燃料極支持型 p-SOFC セルの作製と評価

これまでの検討結果を踏まえ、LWO67 を薄膜電解質に用いたアノード支持型セルを作製し、起電力測定及び発電試験を行った。アノード支持体として NiO と GDC10 の混合粉末を用いたペレットを作製し、PLD 法を用いて反応抑制層である GDC10 と電解質である LWO67 を成膜し、ドクターブレード法を用いてカソードである SFN を成膜した。発電試験はカソード側を 3%加湿 20%O₂+Ar 雰囲気、アノード側を 3%加湿 20%H₂+Ar 雰囲気とし 800°C から 600°C の温度域で行った。結果を図に示す。起電力測定の結果、800°C と 600°C でそれぞれ 0.86 V と 0.94 V を観測した。ホール伝導度を考慮した理論起電力は 800°C と 600°C で 0.86 V と 0.99 V であり、理論値とほぼ一致する起電力を観測した。このことから、先述した LWO67 を用いた高効率 p-SOFC セルの実現可能性が示された。

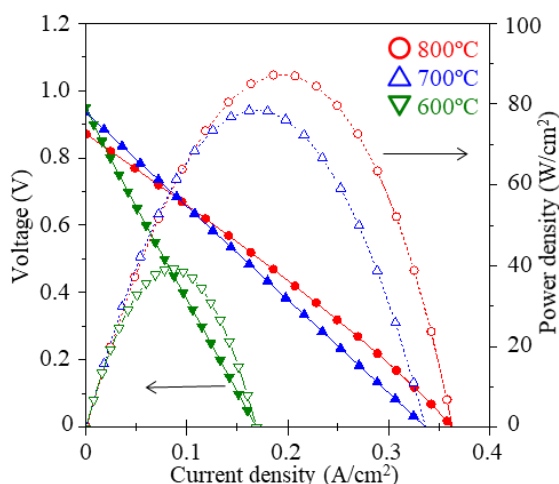


図 4 SFN/GDC10/LWO67/GDC10/Ni-GDC10 アノード支持型セルの電流-電圧曲線及び電流-出力曲線。

5. 結言

本研究では、プロトン伝導性固体電解質における輸送特性に着目し、材料開発においてあまり検討されてこなかったホール伝導度を考慮した高効率 p-SOFC の設計と、p-SOFC の実現に資する電解質材料の開発を行った。合成条件の再検討から、高プロトン伝導性かつ低ホール伝導性の LWO67 を合成した。LWO67 を電解質に用いることで、実用化条件を考慮した際に最発電効率の p-SOFC セルが実現可能であることを計算から明らかにした。LWO67 を薄膜電解質に用いたアノード支持型セルによる発電試験の結果、800°C と 600°C において理論値にほぼ一致する起電力を観測し、LWO67 を電解質に用いた高効率 p-SOFC の実現可能性を示すことができた。

参考文献

- [1] Y. Matsuzaki *et al.*, *Scientific Reports*, **5** (2015) 12640. [2] L. Yang *et al.*, *Science* **326** (2009) 126. [3] G. Kojo *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **248** (2017) 1. [4] G. Kojo *et al.*, *Solid State Ionics*, **306** (2017) 89.