

タングステン酸ランタンの輸送特性に基づく プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池のセル設計

環境化学エネルギー工学分野 47-156673 月村 玲菜 指導教員 大友 順一郎 准教授

keywords : Proton conductor, Solid oxide fuel cell, Transport number, Lanthanum tungstate

1. 緒言

燃料電池は発電時のエネルギー変換効率が高く、環境負荷の低い発電装置として期待されている。電解質の種類により様々な方式が開発されており、その中でも固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)は最も発電効率が高い。SOFC の電解質内部では酸化物イオンまたはプロトンが伝導し、現在の主流は酸化物イオン伝導型である。酸化物イオン伝導型 SOFC は、800～1000℃の高温で運転する必要があるため、材料の劣化や用途に制約がある、燃料極材料の酸化を防ぐため燃料利用率を 80%以下に抑える必要がある等の難点を有していた。

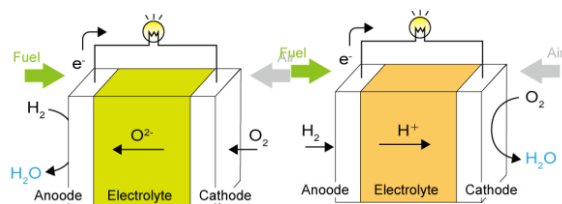


Fig.1 SOFC 概念図: (a)酸化物イオン伝導型,
(b)プロトン伝導型

しかし、プロトン伝導性固体電解質材料の発展に伴い、プロトン伝導型 SOFC への関心が高まっている。プロトン伝導型 SOFC では運転温度を 400～600℃の中温域まで低下でき、発電に伴う水の発生が燃料極から空気極に変わるので、ネルンストロスが抑制され発電効率が上昇する上に、燃料の利用効率を 90%以上に上げることができるため、従来の酸化物イオン伝導型 SOFC の欠点を克服した上で燃料電池において最高効率を達成できる^[1]

そのためプロトン伝導性固体電解質を用いた燃料電池セル化が急がれるが、燃料電池のセル化には電解質材料の種々の物性が大きく関わり、実用化にはこれらを複合的に検討する必要がある。

重要な物性として、イオンの輸送特性、二酸化炭素耐性、電極材料との化学的安定性、焼結性などが上げられる。とりわけ、輸送特性、すなわちプロトンや電子輸率(全伝導率におけるプロトン、電子の伝導率の割合)は、発電特性や運転条件に影響する重要な物性である。これまでプロトン伝導型 SOFC に関し、プロトン伝導性固体電解質材料自体の研究や、数値モデルに寄る発電システム全体の設計等、材料とシステム設計の研究が個別になされてきた。しかし、セル化のためにはこれらの物性を統合的に検討することが不可欠である。

2. 研究目的と方針

以上の背景を踏まえ、本研究ではプロトン伝導性 SOFC の実用化を見据え、新規電解質材料であるタングステン酸ランタン($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}\text{V}_{2-3x/2}$: LWO)に着目し、具体的な材料物性に基づき、最大効率を達成できるセル設計指針を得ることを目的とした。

1) LWO67 の輸送特性評価

代表的なプロトン伝導性電解質材料としてイットリウム添加バリウムセレート($\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$:BCY)があるが、BCY は二酸化炭素や水蒸気と容易に反応する事が報告されており^[2]、実用化への課題を有する。そのため、本研究では新規材料候補として LWO67(La/W 比=6.7 の LWO)を検討した。LWO は La/W 比の増加に伴い伝導率の向上が見込まれるが、L/W \geq 6.0 の LWO の輸送特性は未解明であるため、本研究では輸送特性の測定と評価を行った。

2) 輸率の発電特性・セル設計への影響計算

発電効率の最大値や、最大値をとるセル

膜厚、電流密度、運転雰囲気には、プロトン輸率の値が大きく関わっている。1)で測定した輸送特性を用い、発電特性の計算を行い、LWO67のセル設計に反映する。

3)その他の物性評価とセル化検討

CO₂ 耐性や電極材料との反応性の検討を行い、2)で得た設計を実現するセル成形手法の確立し、実際にセルを作製し発電特性の評価を行う。

3.実験方法

LWO67 は、試料として硝酸ランタン六水和物 La(NO₃)₃・6H₂O、タングステン酸アンモニウム 5(NH₄)₂O・12WO₃・5H₂O を用いクエン酸重合法により合成した。得られた粉末試料を一軸加圧成形器で押し固めペレット状にし、焼成することで電池セルを成形した。CO₂ 耐性評価には熱重量測定器(TGA)を用い、断面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 及び X 線回折装置 (XRD) を用いた。電気化学測定には、交流インピーダンス法または直流四端子法を利用した。全導電率の酸素分圧依存性を測定する際には、一室において CO₂-H₂ を緩衝気体として混合することにより酸素分圧を制御した。二室における測定では、電池セルの片面をガラスシールすることで雰囲気制御を行い、電気化学測定を行った。

4. 計算方法

プロトン伝導性固体電解質の全導電率 σ_{total} 、プロトン、ホール・電子に起因する導電率を $\sigma_{\text{H}^+}, \sigma_{\text{h}}, \sigma_{\text{e}}$ とすると以下の式で表せることが知られている。

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{h}} + \sigma_{\text{e}} \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{h}0} \cdot (p\text{O}_2)^{\frac{1}{4}} + \sigma_{\text{e}0} \cdot (p\text{O}_2)^{-\frac{1}{4}} \quad (2)$$

この時、端子電圧 V_T 、外部電流 I_{ext} は以下のように表せる^[3]。これらの式を用い、発電効率 ε と電流密度、電解質膜厚等の関係性を計算した。

$$V_T = - \int_{\mu_0}^{\mu_L} \frac{\sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{elec}} - \sigma_{\text{ion}}} \frac{d\mu_x}{2ZF} \quad (3)$$

$$I_{\text{ext}} \cdot \frac{L}{A} = - \int_{\mu_0}^{\mu_L} \frac{(1+r)\sigma_{\text{ion}}\sigma_{\text{elec}}}{r\sigma_{\text{elec}} - \sigma_{\text{ion}}} \frac{d\mu_x}{2ZF} \quad (4)$$

$$\varepsilon = \frac{V_T \cdot I_{\text{ext}}}{V_{\text{th}} \cdot I_{\text{ion}}} \quad (5)$$

ここで、 $F, Z, L, A, \sigma_{\text{ion}}, \sigma_{\text{h}}, \sigma_{\text{e}}, \mu_x$ はそれぞれ、ファラデー定数、イオン化数、電解質厚み、断面積、イオン・ホール・電子の各伝導率、膜内位置 x での酸素の化学ポテンシャルを表し、 $r = I_{\text{ion}}/I_{\text{else}}$ (I_{ion} :イオン電流、 I_{else} :ホール・電子電流)と定義した。

4. 結果と考察

4.1 LWO67 の輸送特性評価

プロトン伝導性固体電解質の全導電率、及びプロトン・電子・ホール伝導は、上式(1)(2)のように酸素分圧に依存して変化する。そこで、全導電率の酸素分圧依存性を測定することで LW67 の輸送特性、すなわち、プロトン、ホール・電子伝導度の抽出を試みた(Fig.2)。LWO67 では高酸素分圧下における導電率の上昇、すなわちホール伝導の発現は 700℃以下でほとんど見られず、800,900℃においてのみ観測された。一方、電子伝導はホール伝導と比較して全ての温度で非常に小さくなった。この結果を BCY10、BZY20 の導電率酸素分圧依存性の既報値^[4]と比較すると、ホール・電子伝導が大幅に抑制されていることが分かった。また、組成比の異なる LWO においては、L/W 比が 5.2 から 6.7 まで増加するにつれてプロトン伝導度が増加する一方、ホール伝導度は抑制される傾向にあることが分かった(Fig.3)。

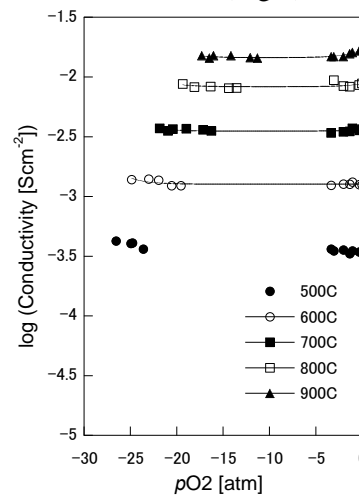


Fig. 2 LWO67 全導電率の酸素分圧依存性

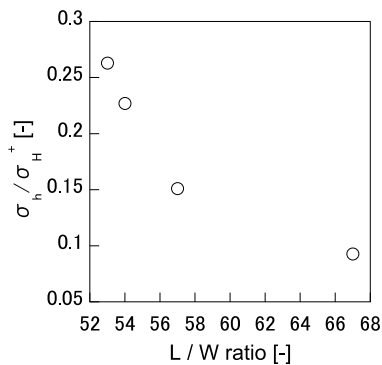


Fig.3 800°Cにおけるプロトン伝導に対するホール伝導

次に、BCY10, BZY20, LWO67 の 800°C における導電率の酸素分圧依存性のデータを(2)式でフィッティングすることで、 σ_{H^+} , σ_{h0} , σ_{e0} の値を抽出した (Table 1)。三材料とも測定データと回帰曲線は高い相関を示し、 σ_{e0} は相対的に値が小さく、一部誤差が大きくなったが、 σ_{H^+} , σ_{h0} に関しては誤差が推定値より半桁以上小さい結果が得られた。

Table 1. 800°Cにおける σ_{H^+} , σ_{h0} , σ_{e0} の値

	σ_{H^+}	σ_{h0}	σ_{e0}
BCY10	3.82×10^{-2} $\pm 4.86 \times 10^{-4}$	3.76×10^{-2} $\pm 1.18 \times 10^{-3}$	4.45×10^{-9} $\pm 2.32 \times 10^{-9}$
BZY20	7.49×10^{-3} $\pm 4.74 \times 10^{-4}$	4.26×10^{-2} $\pm 1.11 \times 10^{-3}$	2.60×10^{-9} $\pm 7.16 \times 10^{-9}$
LWO67	8.08×10^{-3} $\pm 6.32 \times 10^{-5}$	6.90×10^{-4} $\pm 1.15 \times 10^{-4}$	8.97×10^{-9} $\pm 1.92 \times 10^{-9}$

4.2 輸送特性に基づいた発電効率計算

得られたパラメータを用いて、輸送物性が発電効率に与える影響を計算した(Fig.4)。BCY, BZY と比較しホール・電子伝導の割合が小さい LWO では、リーク電流が抑制され高い発電効率を得られることが分かった。特に、LWO では、現在の SOFC において一般的な運転条件である、水素 1atm | 空気(酸素 0.2atm)、電流密度=0.25A において、膜厚 40μm 付近で最大効率を取ることが分かり、アノード支持型セルに適した材料であることが示された。

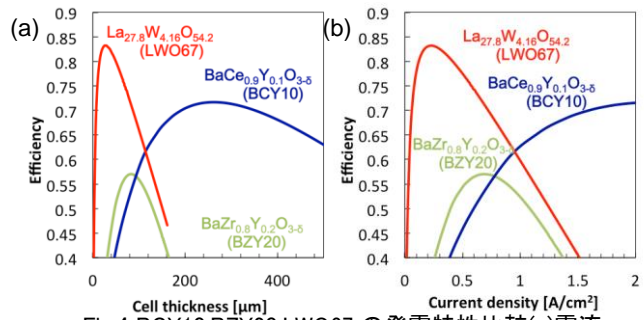


Fig.4 BCY10, BZY20, LWO67 の発電特性比較 (a) 電流密度=0.25A での発電効率-電解質厚の関係 (b) 膜厚=25μm での発電効率-電流密度の関係

4.3 その他の物性評価とセル化検討

4.2 より、LWO67 はアノード支持型セルにおいて高効率を実現することが分かった。そこで、セル化に向け輸送特性以外の重要物性を評価した。

(i) CO₂ 耐性

LWO67 と BCY10 の CO₂ 耐性を評価した結果を Fig.5 に示す。BCY10 は 500°C 付近から CO₂ と反応し BaCO₃ を生じたことにより重量が増加したが、LWO67 は殆ど増加せず、高い CO₂ 耐性を有することが分かった。

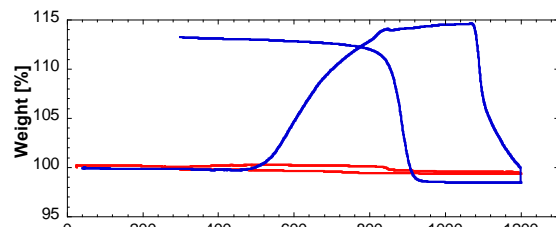


Fig.5 TGA による CO₂ 耐性評価 (雰囲気: 20% CO₂/Ar wet ※Ar wet によりベース補正済)

(ii) 焼成温度

LWO67 焼成温度を 1400°C~1700°C において検討した。試料の焼成には、(i)焼結が進み、(ii)試料が単相で合成される温度が必要である。検討の結果、焼結は 1400°C で十分進むが、試料が単相で合成されるためには 1700°C の高温が必要であることが分かった。そこで今回セルの成形には、1700°C で一度焼成した LWO67 を粉碎し得た粉末を 1400-1500°C で焼結させるという手法を用いることにした。

(iii) アノードの材料及び作製法の検討

SOFC のアノードとして、酸化ニッケル

NiO とプロトン伝導性固体電解質を混合し共焼結させた後に還元するサーメット電極が一般的であるが、LWO は NiO と反応してしまうことが報告されており⁶⁾、代替のアノード材料はほとんど検討されていない。そこで、Ni に変わる新たな電極材料及びアノードの作成方法の検討を行った。

共焼結の高温に耐えうる金属酸化物として、チタン、鉄、コバルト、ジルコニア、タンタルの酸化物 (TiO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, ZrO₂, Ta₂O₅) 及び複合金属酸化物ランタン-ストロンチウム-チタネイト (La_{0.3}Sr_{0.6}TiO₃:LST) を検討した。

Table2. 金属電極候補材料

金属	融点	金属酸化物	金属酸化物融点
Ti	1668℃	TiO ₂	1870℃○
Mn	1246℃	MnO ₂	532℃×
Fe	1538℃	Fe ₂ O ₃	1565℃
Co	1495℃	Co ₃ O ₄	1935℃ (CoO)○
Zr	1852℃	ZrO ₂	2715℃○
Mo	2623℃	MoO ₃	795℃×
Ta	2985℃	Ta ₂ O ₅	1468℃○

LWO67 と 50vol%(還元後)になるよう混合し、ペレットに成形した後、1400-1500℃で焼成を行ったサンプルの組成を SEM・EDX および XRD で分析した。結果、TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅ および LST との混合試料では、LWO と反応し第三層の生成が確認され、Co₃O₄ のみ LWO との反応が確認されなかった。しかし、Co₃O₄-LWO サーメットでは、1450℃～1500℃付近で試料が一部融解し変形及びセッターと反応する現象が観測されたため、Co を電極材料として利用するためには、焼成温度の低下と焼成条件のさらなる検討が必要である。

サーメット電極の成形が困難であったため、含浸法によるアノードの成形を試みた。LWO67-50vol%炭素のペレットを 1400～1500℃で焼成することにより、LWO の多孔体を得た。ここに硝酸ニッケル六水和物 (Ni(NO₃)₂・6H₂O) のエタノール溶液 (3M)

を含浸させ、300℃で熱分解させるというプロセスを繰り返すことで、多孔体の中に Ni パスの形成を試みた^{6)[7]}。一方、薄膜電解質は、成形したアノード (グリーンの状態) に電解質スラリをスピスコートすることにより得た。

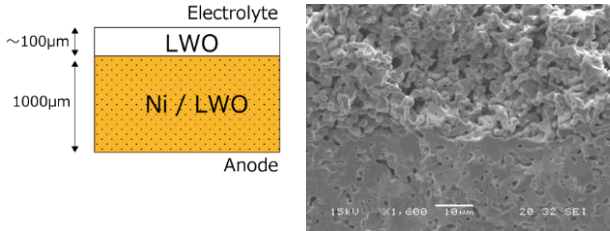


Fig.6 アノード支持型セル模式図及び電解質—アノード断面写真

5. 結言

プロトン伝導型 SOFC の実現に向け、新規プロトン伝導性固体電解質 LWO67 輸送特性及びセル化に向けた種々物性に基いたセル設計を行った。LWO は高い CO₂ 耐性を有し、既存材料 BCY,BZY と比べ、ホール・電子伝導が抑制され高い輸率を有することが分かった。特に LWO67 では、L/W 比<6.0 の LWO と比較しても高い輸率とプロトン伝導を示した。得られた輸送特性を用いた発電特性の計算により、LWO67 は他の材料より高い発電効率を達成でき、特に現在の SOFC 運転条件である、電流密度 i=0.25A 及び製造方法の主流であるアノード支持型において最も高い効率を発揮する可能性が示された。一方、LWO は高温で多くの電極材料と反応しやすい性質を持つため、LWO 多孔体を成形した後電極触媒活性を有する電子伝導材料を含浸させるなど、製造方法を検討する必要がある。製造方法を確立し実セルでの発電特性の検討が進めば、最高効率を持つ燃料電池の実現に大きく近くと考えられる。

[1] Demin, A. *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 1103 (2001).
 [2] Barison, S. *et al.*, *J. Mater. Chem.* **18**, 5120 (2008).
 [3] Choudhury, N. S. & Patterson, J. W. Performance, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1398 (1971).
 [4] Oishi, M. *et al.*, *Solid State Ionics* **179**, 2240 (2008).
 [5] Solís, C. *et al.*, *ChemSusChem* **5**, 2155 (2012).
 [6] Klemensø, T. *et al.*, **195**, 186(2010).
 [7] Busawon, A. N. N. *et al.*, *Solid-State Lett.* **11**, 186(2008).