

再生型燃料電池における イオン-電子混合伝導性電極材料の開発及び 水蒸気電解の電極反応評価

環境システム学専攻 47-156685 松岡 修平 指導教員 大友 順一郎 准教授

Keywords: Proton conducting, Electrode reaction, Mixed ionic-electronic conductor,
Reversible fuel cell

1. 緒言 近年、二酸化炭素削減を目標とする地球温暖化対策が進められる中、燃料電池は水素と酸素というクリーンなエネルギー源を用いた発電源として自家用車にも搭載されるなど、非常に注目を集めている。燃料電池はその作動温度域によって700~900°Cの高温域で作動する固体酸化物形（以下SOFC）、100°C以下の低温域で作動する固体高分子形（PEFC）などに分類されているが、本研究では400°C~600°Cの中温域で作動するプロトン伝導性電解質を用いたプロトン伝導型燃料電池（p-ITFC）に着目した^[1]。p-ITFCを用いることで高温作動のSOFCと比較して触媒等の劣化を抑制できる利点を有し、低温作動のPEFCと比較して、電極反応活性の向上や非白金触媒の利用可能性などの利点を有する。これらの特徴から、p-ITFCによる発電及び水の電気分解それぞれにおいて注目が集まっている。一方でプロトン伝導系の電極材料に関する研究は反応活性や安定性など課題が多く残されている。

2. 研究目的と方針 本研究では中温域プロトン伝導性固体電解質を用いた燃料電池における水電解の電極反応に着目した。燃料電池の全体の効率は過電圧に左右されるが、過電圧は大きく三つがあげられる。すなわち活性化過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧である。中でも活性化過電圧は電極反応由来であると考えられており、全過電圧の大きな割合を占めることが多い。全体の効率を上昇させるためには活性化過電圧を低減させる必要がある。

水電解の電極反応は吸着した水分子が、電極-電解質-気相の三相界面上で電気化学的に反応することで進行する^[2]が、イオン-電子混合伝導体を電極に用いることで、反応場が三相界面に限定されず、反応が促進されると推測される(Fig.1)。

イオン-電子混合伝導体特にプロトン-電子混合伝導体を合成するには、電気伝導体である材料にプロトン伝導性を付与する方法と、プロトン伝導体である材料に電子伝導性を付与する方法が考えられる。本研究ではプロトン伝導体であるランタンニオブイト系の電極材料 LaNbO_4 (LNO) を使い、これにドーパントを添加した。LNO中のNb

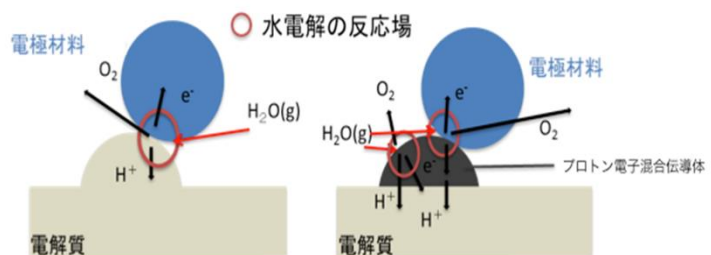


Fig.1 水電解反応の電極材料
による反応場の違い

は、電子導電性の向上が報告される Ni、Co などとイオン半径が近いこと、これらの元素のドーピングが可能であると期待される。しかし、LNO についてはドーパントを添加した際の電子(ホール)やイオンの輸送特性などについて明らかになっていない。そこで本研究では、LNO の輸送特性を観測した。特にドーパントを用いた際の電気伝導性の評価を行った。その際ドーパントとしては、電子 (ホール) 伝導性の向上が期待される Ni などを用いた。

並行して、優れたプロトン伝導性電極材料の探索も行った。材料としては水素雰囲気下で高いプロトン伝導性を発現すると知られる $\text{SmNiO}_{3-\delta}$ (以下 SNO)^[3]を用いた。

3. 実験方法

3.1 SNO を用いた検討 高プロトン伝導性材料の候補として SNO を固相法により作製した^[4]。電解質として、LWO の中でも特に高いプロトン伝導率が報告されている LWO67 をクエン酸重合法により作製した。ペレット状に一軸プレス成型し、1700°C で 5h 焼成を行った。作用極に SNO、対極には Pt ペースト (田中貴金属) を塗布し、900°C で 1 h 焼成することで電解質膜-電極接合体 (MEA) を得た。作製した電極及び MEA について X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、熱重量 / 示差熱分析法 (TG / DTA) でキャラクター化を行った。電極反応評価のために二室での電気化学測定を行った (Fig.2)。その際測定温度は 600°C とし、空気極に加湿 Air、燃料極に無加湿 H_2 を用いた。

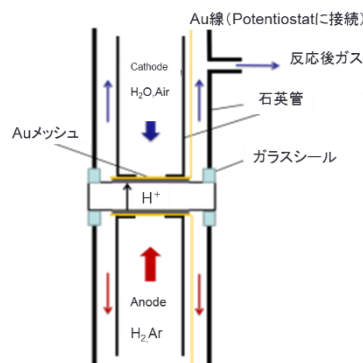


Fig.2 二室電気化学測定装置概略図

3.2 LNO を用いた検討 輸送特性評価のために、固相法により作製した電極材料 LNO を 10φ (直径 10 mm) ペレット状に一軸プレス成型し、1500°C で 10 h 焼成した。作用極及び対極には Pt ペースト (田中貴金属) を塗布し、900°C で 1 h 焼成することで電解質膜-電極接合体 (MEA) を得た。ドーピングによる影響を評価するために Ni を 1%、10%、30% ドープした。作製した電極及び MEA について X 線回折 (XRD)、でキャラクター化を行った。また、交流インピーダンス測定を行い、導電率を測定し、サイクリックボルタンメトリー (CV) の結果と併せて電子とイオンの輸率の算出を行った^[5]。(Fig.3) 導電率測定は 3% 加湿 Ar ガスを供給し、CV 測定では無加湿 Ar ガスを供給し、300~600°C まで 100°C 毎に測定した。

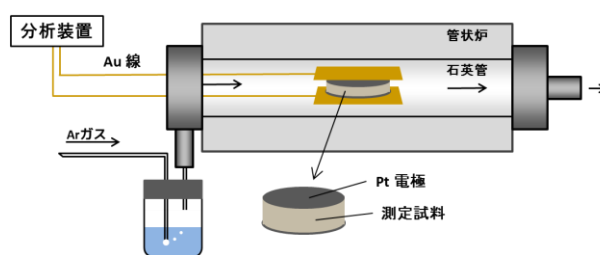


Fig.3 導電率測定装置概略図

4. 実験結果と考察

4.1 高プロトン伝導性材料の探索【輸送物性評価と安定性評価】(SmNiO_{3-δ}) Fig.4,5 は SNO の TG-DTA の測定結果である。試料はそれぞれ 20mg 用いた。ガスは Ar 及び 3%H₂ を使い、0~1000℃まで 10℃/min で昇温したのち、30min その状態を保持し、再び 10℃/min で 0℃まで降温を行った。Ar 雰囲気下と H₂ 雰囲気下の比較により、いずれにおいても重量減少は H₂O 由来のものであると考えられる。よって SNO は H₂ 雰囲気下で反応が進行せず、安定して存在するということが示唆された。

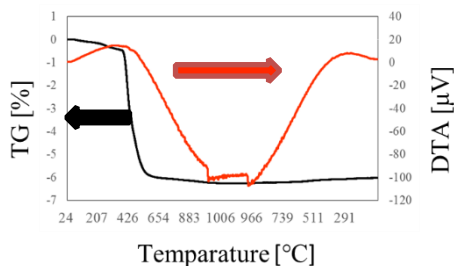


Fig.4 SmNiO (3%H₂ 雰囲気)

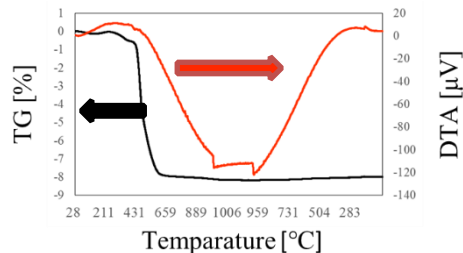


Fig.5 SmNiO (Ar 雰囲気)

Fig.6 は SNO を用いたセルの断面図及び EDX の結果である。EDX は電解質内部、電解質-電極界面、電極内部の 3 か所で測定を行い、電極材料の拡散の有無を確認した。電極内部で確認された Ni のピークが電解質電極界面近傍及び、電解質内部において確認されなかつたことから SNO と LWO の界面ではカチオンの拡散現象は起こっていないと示唆された。

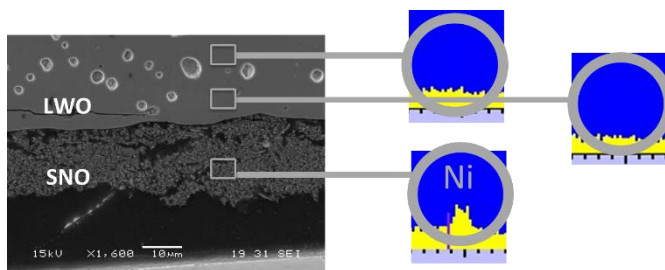


Fig.6 電極電解質界面の SEM 画像及び EDX スペクトル画像

電極内部で確認された Ni のピークが電解質電極界面近傍及び、電解質内部において確認されなかつたことから SNO と LWO の界面ではカチオンの拡散現象は起こっていないと示唆された。Fig.7 は SNO の 10φペレットを作製し導電率測定を行った結果である。無加湿 Ar 雰囲気と加湿 3%H₂ 雰囲気での結果を比較した。Ar 雰囲気下よりも H₂ 雰囲気下において小さな値が観測された。これは H₂ 雰囲気下でプロトン伝導性が発現したためと考えられる。

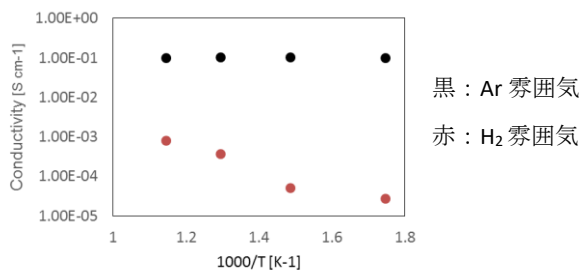


Fig.7 導電率測定結果

Fig.8 は SNO を用いたセルにおける水電解反応の CV 曲線である。電流密度は印加電圧が 2060 mV 時で 4.27×10^{-3} mA/cm² と極めて小さい。これは SNO に電気伝導性が表れていないためと考えられる。

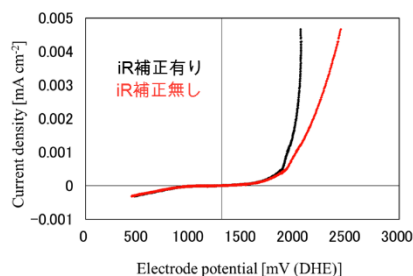


Fig.8 SNO を用いたセルの水電解における CV

4.2 プロトン伝導性電極材料への電子伝導性の付与

4.2.1 LNbO のキャラクタリゼーション

Fig. 9 は、各試料の XRD 測定の結果である。それぞれ LNO のピークが確認された。Ni を 30% ドープしたのものに関しては $\text{La}(\text{Nb}_{0.33}\text{Ni}_{0.67})\text{O}_3$ のピークも同様に確認された。ドープ量に応じてピークの高角側へのシフトも観測されたことから Ni が B サイトにドープされたことが示唆された。

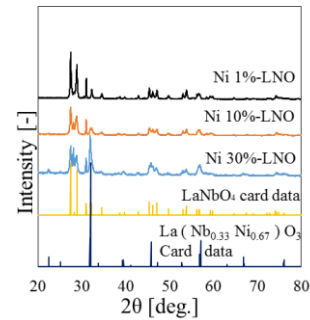


Fig.9 各電極材料 XRD 測定結果

4.2.1 LNbO の輸送物性評価 Fig.10 は無加湿 Ar ガス中

での CV 測定結果である。この雰囲気中では、酸素空孔の増加により、電気伝導性が支配的になると考えられている。Ni 混合比の増加に従って電気伝導性が向上していることが確認された。

Fig.11 は 10%Ni をドープした LNO に関するイオンの輸率の評価結果である。3%加湿 Ar ガス中（この雰囲気中ではプロトン伝導性も現れる）での交流インピーダンス測定により全導電率を算出し、Fig.10 の電気伝導性との差からイオンの輸率を概算した。この結果からプロトン伝導性が支配的であることが確認された。加えて、ドープ量の増加に従って電気伝導性が支配的になることも確認された。ただし、今後は 4 端子法などを用いることで、より正確な伝導率の測定も試みる必要がある。

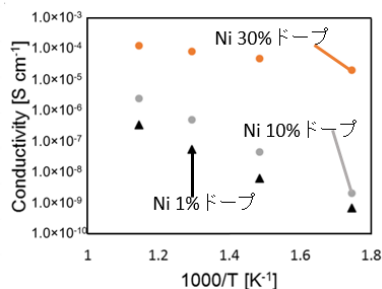


Fig.10 CV 測定結果
(300~600°C 無加湿 Ar 雰囲気)

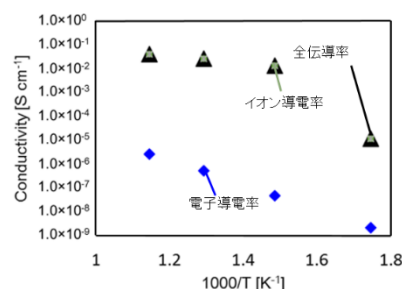


Fig.11 インピーダンス測定結果
(300~600°C 加湿 Ar 雰囲気)

5. 結言

本研究では、安定性評価・輸送特性評価に着目し、水蒸気電解反応における電極材料の開発と電極反応評価を行った。LaNb 系ではドープ剤の導入による電気伝導性の向上が示唆された。また、SmNi 系では水素雰囲気下及び、LWO 上での安定性が示唆され、水素雰囲気下でのプロトン伝導性の発現が示唆された。

参考文献 [1] R.Peng et al., *Journal of Materials Chemistry*, **20** (2010). [2] Fei He et al., *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 3359-3364. [3] You Zhou et al. *Nature*, 534, 231-234, 2016. [4] I.V.Nikulin et al., *Material Research Bulletin*, **39**, 775-791 (2004). [5] Anna Magrasó*, *Journal of Power Sources* 583-588 (2014).