

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06495

研究課題名(和文)500 作動ランタン - シリケート電解質支持型SOFC単セルの開発

研究課題名(英文) Development of lanthanum silicate electrolyte supported type SOFC single cell that operates using at 500 °C

研究代表者

中山 享 (Susumu, Nakayama)

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：50300637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：電解質厚み1.0 mmのSOFCにおいて、500 °Cで29.8 mW・cm<sup>-2</sup>の発電出力を実現することができた。SOFC電解質に用いる酸化物イオン伝導体ランタン - シリケートの500 °Cでの導電率は、0.02 S・cm<sup>-1</sup>に向上した。高かった電解質 - 電極界面抵抗は、緩衝層にサマリウム安定化セリアを用いることによって減少した。

研究成果の概要(英文)：In SOFC of the electrolyte thickness 1.0 mm, the maximum power density of 29.8 mW cm<sup>-2</sup> was able to be achieved at 500 °C. The conductivity at 500 °C of oxide ionic conductor, lanthanum silicate, of the SOFC electrolyte has improved to 0.02 S cm<sup>-1</sup>. High interfacial resistance on the electrolyte-electrode has decreased by using samarium stabilized ceria for the buffer layer.

研究分野：無機化学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 アパタイト

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物イオン伝導性を示す固体電解質としては安定化ジルコニアが最も良く知られており、自動車の空燃比制御用や熔融金属中酸素濃度制御用の酸素センサ素子に用いられ、30年前から実用化されている。また、最近ではイットリア安定化ジルコニアと共に、さらに高い伝導性を示すスカジア安定化ジルコニアを電解質材料に用いた固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の開発が国内外の企業を中心に盛んに行われており、平成 23 年に製品化もなされている。しかしながら、作働温度は 700℃~850℃以上と高いため多くの耐熱性素材を用いる必要がある。また、熱に弱い電子部品を保護する設計などが必要であることから、500℃付近で実用的作働可能な SOFC も世の中から強く求められている。安定化ジルコニアでは、500℃付近での導電率が低いため、新たな酸化物イオン伝導体が必要となる。その候補として、ランランガレートと安定化セリアが上げられ、多くの研究者が特性改良及び SOFC への応用に取り組んでいる。しかしながら、電子伝導性、価格、電極材料やセパレート材料との反応性など、多くの問題を抱えている。「アパタイト型構造を有するランタン-ケイ酸塩酸化物イオン伝導体 (アパタイト型ランタン-シリケート)」は、本研究代表者の中山が 1990 年代半ばに見出したもので、500℃以下の低温域では従来の酸化物イオン伝導体に比べ著しく高い伝導性を示す。このアパタイト型ランタン-シリケート  $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{12+1.5x}$  は従来の酸化物イオン伝導体が酸素欠陥で酸化物イオン伝導を起こすものとは異なり、**図 1** に示す結晶

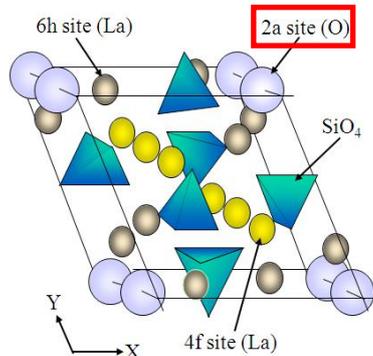


図 1

構造から分かるように、2a サイトに伝導種の酸素イオンが存在し、単結晶の c 軸に沿った導電率は c 軸に垂直方向又は多結晶体 (セラミックス) に比べ 2 桁程度優れ、酸化物イオン伝導の異方性を有している。このアパタイト型ランタン-シリケートの 500℃での酸化物イオン導電率を  $0.05\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  辺りまで向上できれば、十分な機械的強度が確保できる電解質厚み 0.3 mm の電解質支持型 SOFC 単セルにて作働温度 500℃の製品化への目標値である発電出力  $500\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  超を実現することが可能性であると考えられる。

### 2. 研究の目的

電解質層の薄膜化 (低抵抗化) が可能なアノード及びカソード支持型 SOFC に較べて、構造面、作製面、長期安定性面で優れている電解質支持型 SOFC 単セルにて、作働温度 500℃において  $500\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  超の発電出力を実現することを最終目的とした。電解質厚みは、十分な機械的強度が確保できる 0.3 mm を想定した。そのために、電解質には 500℃以下の温度域でも高い酸化物イオン導電率を示す「アパタイト型ランタン-シリケート」(LaSiO) を用いる。電解質-電極界面抵抗の低減、500℃での電解質の導電率 (粒内導電+粒界導電)  $0.05\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  付近の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

実験室レベルでの電解質厚み 0.3 mm の精密加工の難しさから、本研究では、実験室レベルで加工が容易で、さらに SOFC 単セルの作製時および測定時に十分な強度が得られる電解質厚み 1.0 mm で検討を進めた。

LaSiO 電解質作製は、出発原料の  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  などを用いた。遊星ボールミルにて湿式混練、100℃乾燥、アルミナるつぼにて 1200℃で仮焼を行った。得られた仮焼物は、再度遊星ボールミルにて湿式解砕を行なった。100℃で乾燥後、100MPa の金型プレス機で円盤状に成型し、MgO 安定化ジルコニア板上にて 1700℃の電気炉中にて焼結を行った。得られた焼結体は、 $\phi 20\text{mm}\times t 1\text{mm}$  のサイズに加工した。

LaSiO 電解質を SOFC に用いた場合、電解質-電極界面抵抗が著しく高くなる現象が見られるため、電解質-電極界面抵抗の低減を中心に検討を進めた。SOFC の燃料極および空気極用電極材料としては、粒径  $10\mu\text{m}$  の Pt 粉末、Pt ペースト、Pt ターゲットを用いた。SOFC 電解質への電極形成には、刷毛塗り法、DC スパッタリング法、スピンドクター法を用いた。SOFC 電解質と電極間の緩衝層材料として、 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$  (SDC) 粉末と SDC ターゲットを用いた。緩衝層形成には、電極形成と同様に刷毛塗り法、DC スパッタリング法、スピンドクター法を用いた。DC スパッタリング法による Pt 電極形成以外は、1000℃~1500℃にて形成した電極及び緩衝層は熱処理を施した。

LaSiO 電解質の導電率測定では、焼結体両面に Pt ペーストを刷毛塗り、Pt 線を取り付けた後、1000℃で焼き付け処理を行ない電極とした。導電率は、200℃~800℃の温度範囲にてインピーダンスメーターを用いて周波数範囲 100 Hz~10 MHz で測定を行ない、複素インピーダンス解析により決定した。また、SOFC 単セル発電特性は、SOFC 電解質用の焼結体 ( $\phi 20\text{mm}\times t 1\text{mm}$ ) の両面に、各種 Pt 電極および SDC 緩衝層を形成した。電極面積は  $\phi 8\text{mm}$  とした。燃料極側には 3%  $\text{-H}_2$  ガス ( $\text{N}_2$  バランス、流量: 800 mL ·

$\text{min}^{-1}$ ) を、空気極側には Air (流量:  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) を流し、 $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  の温度範囲で測定を行なった。

#### 4. 研究成果

Pt スパッタ電極を SOFC 電解質両面 (すなわち燃料極と空気極) に形成した場合の  $500^\circ\text{C}$  での SOFC 発電特性を図 2 に示す。電極面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $0.84 \text{ mW}$  の最大電力密度が得られた。また、最大出力時の電流密度は  $1.8 \text{ mA}$  と電圧は  $0.47 \text{ V}$  であった。SOFC 電解質に用いた LaSiO の交流複素インピーダンス解析によって求めた粒内抵抗と粒界抵抗からなるバルク抵抗率は  $80 \Omega \cdot \text{cm}$  であるため、セルのバルク抵抗は  $16 \Omega$  となる。SOFC セル全体の直流抵抗が  $620 \Omega$  であったため、電極界面抵抗は  $604 \Omega$  と考えることができる。もし、 $604 \Omega$  と非常に大きな電極界面抵抗を  $1 \Omega$  以下に抑えることができれば、同じ測定条件で得られる理論最大電力密度は  $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$  と計算から得られ、約 40 倍向上が期待できる。一方、実際のセル全体の直流抵抗  $620 \Omega$  から計算される理論最大電力密度は  $1.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$  となり、実測値とほぼ一致している。

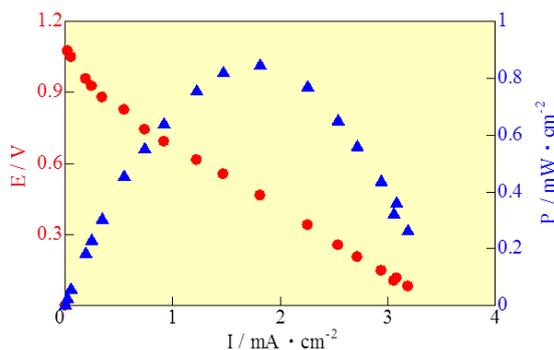


図 2

Pt スパッタ電極と電解質の間に緩衝層として  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$  (SDC) を形成した。SDC 緩衝層形成には DC スパッタ法とスピコーター法を用いた。DC スパッタ法により SDC 緩衝層を形成したセルの  $500^\circ\text{C}$  での SOFC 発電特性を図 3 に、スピコーター法により SDC 緩衝層を形成したセルの  $500^\circ\text{C}$  での SOFC 発電特性を図 4 に示す。DC スパッタ法により SDC 緩衝層を形成したセルは、セル抵抗が  $620 \Omega$  から約 1/2 の  $331 \Omega$  になり、最大電力密度は電極面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $6.3 \text{ mW}$  で 6 倍強の向上が確認できた。また、スピコーター法により SDC 緩衝層を形成したセルは、セル抵抗が  $154 \Omega$  とさらに小さくでき、SDC 緩衝層無しの  $620 \Omega$  から約 4 分の 1 となった。最大電極密度は電極面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $7.3 \text{ mW}$  と、SDC 緩衝層をスピコーター法で形成した方が DC スパッタ法で作製した方よりも良好な結果が得られた。この原因の 1 つとして、SDC 緩衝層をスピコーター法で形成した方は、緩衝層の表面が粗く、

Pt 電極との接触面積が大きくなったことが考えられる。また、SDC 緩衝層形成が燃料極および空気極のどちらの電極特性向上に利いているかの確認を行った。図 5 に、それらの  $500^\circ\text{C}$  での SOFC 発電特性をまとめたものを示す。電解質の片面だけに SDC 緩衝層を形成した場合、SDC 緩衝層を形成しない場合より明らかに燃料極または空気極のどちらかに SDC 緩衝層を形成することにより最大電力密度は上がっていることが分かる。さらに、燃料極側に比べ、空気極側に SDC 緩衝層を形成した場合には 2 倍以上の最大電力密度の向上が得られた。

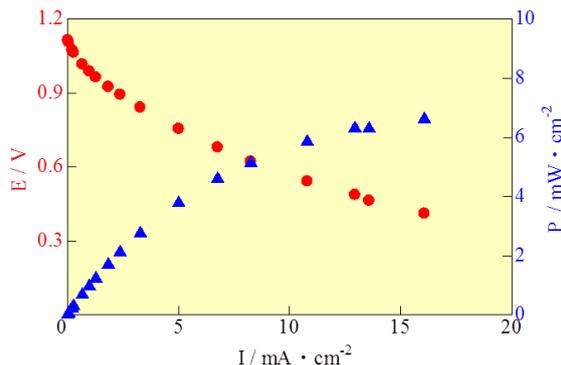


図 3

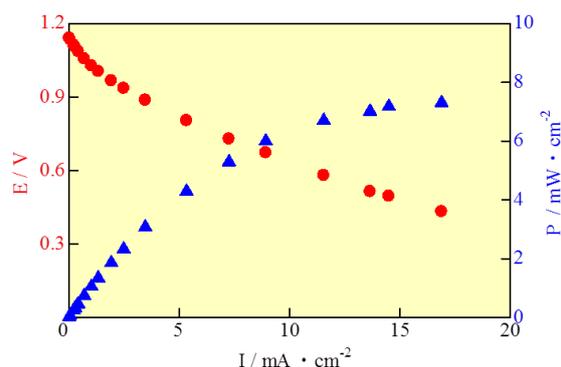


図 4

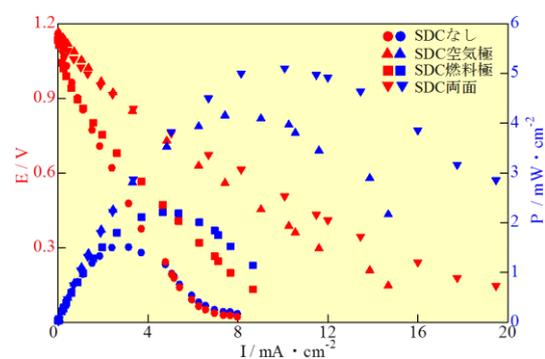


図 5

SDC 緩衝層を形成せずに Pt 粉末をペーストにした後、電解質両面に刷毛塗りした後熱処理を行い、その上にさらに Pt スパッタ電極を形成したセルの  $500^\circ\text{C}$  での SOFC 発電

特性を図 6 に示す。セル抵抗は 524 Ω、最大電力密度は電極面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 5.7 mW となった。Pt スパッタ電極のみのもものと比べてセル抵抗はあまり低くならなかったが、最大電力密度は高くなった。これは、Pt 粉末を用いたことにより表面積が大きくなり、ガスとの反応面積が大きくなったためではないかと考えられる。

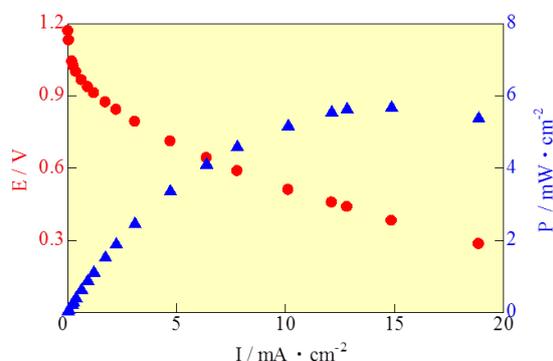


図 6

Pt 粉末と SDC 粉末を 9 対 1 の重量比でペーストにしたものを LaSiO 電解質両面に刷毛塗りした後に熱処理を行い、その上にさらに Pt スパッタ電極を形成したセルの 500°C での SOFC 発電特性を図 7 に示す。セル抵抗は 403 Ω、最大電力密度は電極面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 7.4 mW となり、期待した高い発電特性が得られなかった。Pt 粉末と SDC 粉末の混合状態の悪さが電極界面抵抗を下げることができなかった原因だと考えられる。

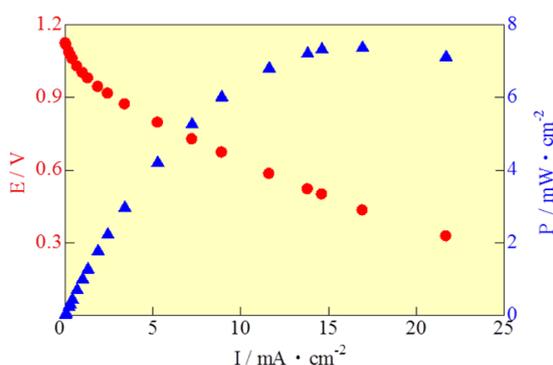


図 7

SOFC 電解質に用いた LaSiO の交流複素インピーダンス解析によって求めた 500°C でのバルク抵抗率 (粒内抵抗 + 粒界抵抗) を、図 2~図 7 の 80 Ω·cm から 50 Ω·cm に向上させ、さらに電極界面抵抗を減少させセルのバルク抵抗を 150 Ω まで低下させた SOFC 単セルの 450°C~600°C での SOFC 発電特性を図 8 に示す。500°C での最大電力密度は電極面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 29.8 mW となり、電解質厚み 0.3 mm の電解質支持型 SOFC 単セルにおいて、500°C で 100 mW·cm<sup>-2</sup> 超える最大電力密度の実現が期待できることがわか

った。

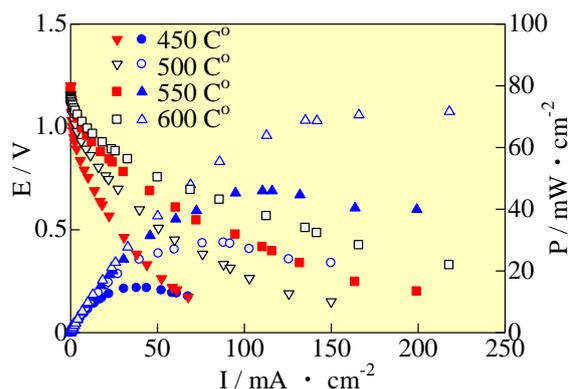


図 8

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① K.Fujii, M.Yashima, K.Hibino, M.Shiraiwa, K.Fukuda, S.Nakayama, N.Ishizawa, T.Hanashima and T.Ohara, High oxide-ion conductivity by the overbonded channel oxygens in Si-deficient La<sub>9.565</sub>(Si<sub>5.826</sub>□<sub>0.174</sub>)O<sub>26</sub> apatite without interstitial oxygens, Journal of Materials Chemistry A, 査読有, Vol.6, 2018, 10835-10846, <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA02237B>

② 中山 享, アパタイト型ランタンシリケート酸化物オン伝導体、セラミックス、査読無、51 巻 5 号、2016、292-295 [https://member.ceramic.or.jp/journal/login\\_check.php?target=/journal/content/pdf/51\\_5\\_292.pdf](https://member.ceramic.or.jp/journal/login_check.php?target=/journal/content/pdf/51_5_292.pdf)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.niihama-nct.ac.jp/~nakayama/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 享 (NAKAYAMA, Susumu)  
新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・教授  
研究者番号：50300637

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し

### (4) 研究協力者

無し