

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：52605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06781

研究課題名(和文) 層状酸化物を対象としたSOFC空気極の新物質探索

研究課題名(英文) Search for new SOFC cathode materials for layered oxides

研究代表者

吉田 健一 (Kenichi, Yoshida)

東京都立産業技術高等専門学校・ものづくり工学科・准教授

研究者番号：60252201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体酸化物燃料電池の特性向上を目指して、材料開発に取り組んだ。そのため、まずは既存材料を用いて、燃料極・電解質基板を安価に合成するための、材料開発に取り組んだ。その結果、まず10cm角の燃料極基板の開発に成功した。次に、燃料極と電解質が一体となった、外径21mmのコインセル基板の開発に成功した。これらの基板を用いて、空気極材料の開発に取り組んだが、残念ながら、既存物質を上回る新材料の発見には至らなかった。今後は開発した基板を用いて、空気極材料の新物質探索に取り組む予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物燃料電池は、発電効率が理論上80%に達する、最もエネルギー効率の高い、クリーンな発電システムである。しかしながら、動作温度が700℃以上と高温なため、普及は進んでいない。固体酸化物燃料電池の低温動作を実現するためには、既存物質の特性を上回る、新しい空気極材料の開発が求められている。本研究で得られた、燃料極・電解質の一体型基板を安価に製造する材料開発の成果により、今後も更なる研究成果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we worked on material development with the aim of improving the characteristics of Solid Oxide Fuel Cells. Therefore, we first worked on the material development to synthesize the fuel electrode/electrolyte substrate inexpensively using the existing materials. As a result, we first succeeded in developing a 10 cm square fuel electrode substrate. Next, we succeeded in developing a coin cell substrate with an outer diameter of 21 mm, in which the fuel electrode and the electrolyte were integrated. We tried to develop cathode material using these substrates, but unfortunately we could not find a new material that exceeds existing substances. In the future, we plan to work on the search for new substances for cathode materials using the developed substrate.

研究分野：固体物理学 材料工学

キーワード：固体酸化物燃料電池 空気極 層状酸化物 新物質探索 材料開発

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、実用化されている固体酸化燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) は、電池の動作温度が 700 以上と高温なため、様々な問題がある。しかし動作温度を 600 以下にできれば、材料の選択肢が大幅に広がり、電池の製造コストを大幅に抑えることができる。SOFC の低温動作を実現するためには、主に電解質の薄膜化と、反応抵抗の小さい新規の空気極材料の開発という 2 つの手法があり、研究が行われてきた。電解質の薄膜化に関しては、燃料極基板を支持体として、電解質を燃料極基板上に一体成型することが可能である。一方、(2) に関しては、既存物質では 700 以下での低温動作は困難であり、新しい物質の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、SOFC の低温動作に必須となる、新しい空気極材料の開発を目指して研究を実施した。空気極材料としては、これまで主に実用材料として利用されてきた、 ABO_3 の結晶構造を有する、ペロブスカイト構造の酸化物ではなく、ペロブスカイト構造を結晶内に含む、層状酸化物を対象とした。

3. 研究の方法

空気極材料の対象とした層状酸化物は、従来のペロブスカイト酸化物と比較すると焼結温度が低く、化学的安定性に問題があるため、電解質材料と空気極材料の反応を防ぐ必要がある。そのため、空気極材料と反応しない、燃料極/電解質の一体型基板の開発が不可欠である。本研究ではまず、この高性能な燃料極/電解質の一体型基板を安価に合成し、空気極の物質探索に用いるための技術開発を行った。次に開発した基板を用いて、空気極材料の新物質発見を目指した。

4. 研究成果

(1) 燃料極グリーンシートの開発

空気極の新物質探索用に、空気極の支持基板となる、燃料極グリーンシートを開発した。開発したシートは、図 1 に示すように、約 10cm 角まで大型化に成功した。グリーンシートの物質構成は、Ni+YSZ である。これらのグリーンシートを焼結する際に、シートの湾曲が問題となったが、シートに混合するバインダーや有機溶剤の配合を最適化するに加え、基板の膜厚を最適化することで、焼結時のシートの反りを抑制した。



図 1 開発した燃料極グリーンシート

(2) Ni+YSZ/YSZ/GDC/LSCF セル

開発に成功した Ni+YSZ 基板上に、Ni+YSZ 活性層と、YSZ 電解質材料を塗付し、1400°C で焼結することで、Ni+YSZ/YSZ の燃料極・電解質の一体基板を作製した。この基板上に GDC を 1100°C で焼き付け、YSZ 電解質と空気極材料の反応を防ぐ層とした。これにより、空気極の物質探索に利用可能な、燃料極・電解質の一体型基板とした。

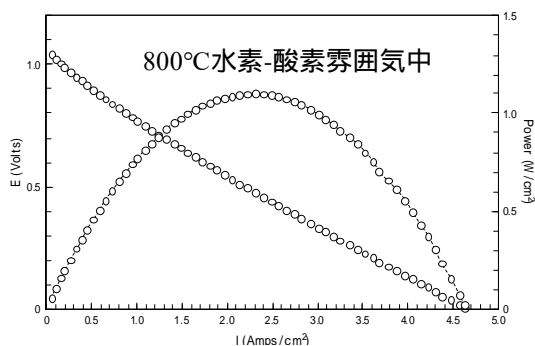


図 2 Ni+YSZ/YSZ/GDC/LSCF ボタンセルの I-V 特性の測定結果

この Ni+YSZ/YSZ/GDC 基板と、空気極材料に既存の LSCF を用いてコインセルを作製し、その発電特性を評価した。図 2 に Ni+YSZ/YSZ/GDC/LSCF のセル構成となる、コインセルの I - V 特性の測定結果を示す。特性評価は、 800°C で 1 気圧中の水素・酸素雰囲気中で実施した。その結果、YSZ 電解質の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上ならば、OCV が 1.0V を超え、物質探索用の基板としては十分な性能を有することが分かった。また既存の空気極材料を用いれば、この燃料極・電解質一体型基板も、 800°C で $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の最大出力密度を達成することができた。しかしながら、このセル構成では、これ以上の発電特性向上を実現できなかった。この原因としては、第一に反応防止層の GDC が、 1100°C の焼付温度では緻密にならなかったことが挙げられる。第二に、GDC の焼付温度が低いために、GDC が YSZ 電解質膜から剥離しやすいとことが挙げられる。一方、X 線回折で分析すると、 1100°C 以上でこの 2 つの物質は反応し、不純物が発生することが分かった。

(3) Ni+GDC/GDC/SSC+GDC セル

YSZ 電解質と GDC の反応を防ぐため、電解質材料に GDC を用いたセルを作製し、その発電特性を評価することで、空気極の材料探索用基板としての可能性を探った。その結果、セル構成が Ni+GDC(基板)/Ni+GDC(活性層)/GDC/SSC+GDC となる、既存物質を用いた一体共焼結型セルの開発に成功した。図 3 に、Ni+GDC を支持基板として、Ni+GDC の活性層と GDC 電解質を一体共焼結した基板の、断面 SEM 像を示す。図より、緻密な GDC 電解質が多孔質 Ni+GDC 燃料極上に積層していることが分かる。開発に成功したこの基板に、既存の SSC と GDC を重量比 7:3 で混合した粉末を、空気極材料として塗布し、 1200°C で 2 時間焼結した。また燃料極に添加する増孔材の粒径と添加量を変化させ、発電特性が最大となる条件を探った。その結果、燃料極基板への増孔材の最適添加量は、18 重量%、最適粒径は $3\mu\text{m}$ となった。図 4 に基板の増孔材の添加量を 18 重量%に固定し、増孔材の粒径を 3、5、 $20\mu\text{m}$ と変化させた場合の、 I - V 特性の変化を示す。特性評価は、 700°C 水素・酸素雰囲気中で実施した。この結果、増孔材の粒径 $3\mu\text{m}$ が最も発電特性が良いことが分かった。一方、このセルの最大出力密度は、 700°C で $0.55\text{W}/\text{cm}^2$ となった。しかしながら、このセル構成では、これ以上の特性向上を達成することができなかった。

(4) レーザー蒸着法による高性能セルの作製と層状酸化物を対象にした新物質探索

これまで開発に成功した(2)、(3)のセルでは、空気極に既存物質を用いても 800°C で $1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 700°C で $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ と、実用化されているセルの半分以下の数値となった。したがって、これらの燃料極/電解質基板の性能向上のため、レーザー蒸着を用いて電解質と GDC 反応防止層を、Ni+GDC 基板上に積層するための技術開発を行った。レーザー蒸着装置では、通常は数ミリ角程度の面積なら、均一な膜厚の成膜が可能だが、 10mm 角以上の面積の成膜は困難である。そこで既に所有している既存装置に改良を加え、今回開発した直径が 21mm のコインセルの表面に、電解質膜と GDC 膜を積層するための装置を開発した。現在、開発した装置を用いてセル作製に取り組んでいる。これにより、現在の 2 倍以上となる、 700°C で $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の性能を持つ、燃料極・電解質の一体型基板を開発し、このセルを用いて空気極材料の物質探索を行う予定である。

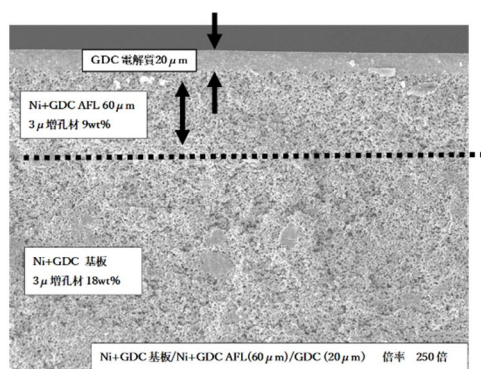


図 3 Ni+GDC 基板の断面 SEM 像

Ni+GDC / Ni+GDC / GDC /

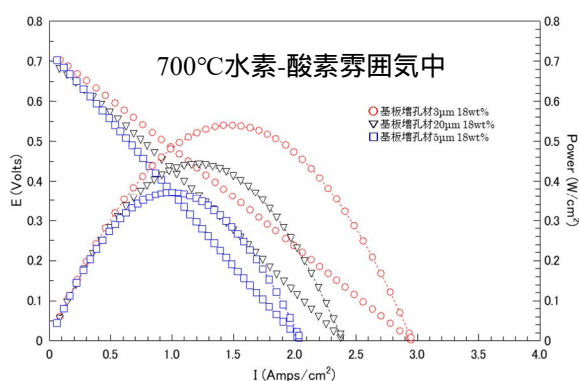


図 4 基板増孔材の変化による I - V 特性の変化

Ni+GDC / Ni+GDC / GDC / SSC+GDC

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 N. Wongsawatgul, S. Suwanakijboriharn, R. Tamura, K. Yoshida and K. Sato
2. 発表標題 Cell Performance and Stability of Ni1-xCox-YSZ Cermet Anode for the Electrochemical Oxidation of Methane
3. 学会等名 STI-Gigaku2017 International Conference of “Science of Technology Innovation” 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	サトウ カズノリ (Sato Kazunori) (20143828)	長岡技術科学大学・工学部・教授 (13102)	
連携研究者	ツクイ シゲキ (Tsukui Shigeki) (40207353)	大阪府立大学・工学部・准教授 (24403)	