

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19560679

研究課題名（和文）：電極反応の素過程解析による固体酸化物形燃料電池の低温作動化

研究課題名（英文）：Lowering operation temperature of solid oxide fuel cell by analyzing primary process of electrode reaction

研究代表者

鮫島 宗一郎 (SAMESHIMA SOUICHIROU)

鹿児島大学・大学院理工学研究科（工学系）・准教授

研究者番号：00274861

研究成果の概要（和文）：厚さ 60 μm のガドリニア固溶セリア (GDC) を電解質、 SrRuO_3 を正極とし、Ni-GDC 負極支持型のセルを調製し、水 3vol% を含む水素を負極に、空気を正極に流通させ、500-800 $^{\circ}\text{C}$ で発電特性を評価した。粒子径 0.89 μm の微細な SrRuO_3 を用いた場合、粒子径減少により電極反応の場である三相界面が増加したため、正極での反応過電圧を低減できた。800 $^{\circ}\text{C}$ と 600 $^{\circ}\text{C}$ での最大出力密度は 348, 113 mW/cm^2 であった。

研究成果の概要（英文）：Cell performance was measured at 773-1073 K for Ni-GDC(Gd-doped ceria) anode-supported GDC film (60 μm thickness) with SrRuO_3 cathode using a 3vol% H_2O -containing H_2 fuel. Reduction of particle size (0.89 μm) of SrRuO_3 cathode was effective to decrease the voltage drop at the cathode because of the increased length of triple phase boundary (GDC electrolyte- SrRuO_3 cathode- O_2 gas). The maximum power density using 0.89 μm of SrRuO_3 cathode was 113 mW/cm^2 at 873 K and 348 mW/cm^2 at 1073 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度			
2006年度			
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：【工学】

科研費の分科・細目：【材料工学・無機材料物性】

キーワード：【固体酸化物形燃料電池、開放起電力、出力密度、正極、反応過電圧、水素、共焼結】

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体酸化物形燃料電池の低温作動化

現在、固体酸化物形燃料電池(SOFC:Solid Oxide Fuel Cell)は電解質に酸化物イオン導電体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ:Yttria Stabilized Zirconia)、カソード(正極)にランタニストロンチウムマンガナイト、アノードに(負極)にNi-YSZサーメット材料が用いられ、実用化のための耐久試験が行われている。高い酸化物イオン電導度を得るため、電池の作動温度は800~1000°Cである。SOFCの普及には耐久性の向上と材料コストの低減が求められ、そのため作動温度の低温化に関する研究が精力的に行われている。申請者らは、YSZよりも酸化物イオン電導度の高い希土類固溶セリア(RDC:Rare earth-doped Ceria)に注目し、これまでシュウ酸塩共沈法による粉体合成法、粉体の焼結挙動、熱膨張および力学的特性、電気導電性について検討してきた。さらに、RDCを電解質としたSOFCの評価を行い、カソードおよびアノード材料の検討を行ってきた。作動温度の低温化では、電池材料のオーム抵抗および電極反応による反応抵抗を低減させる必要がある。

(2) 反応過電圧

電池から電流を取り出す際は、1)電池の材料の電気(オーム)抵抗、2)電極反応の抵抗のため、端子電圧は開回路電圧よりも低下する。電極反応の抵抗は反応過電圧と呼ばれ、電極上で酸素がイオン化する反応や酸化物イオンが水素と反応して水が生成する反応の活性化エネルギーが電気抵抗として現れる。端子電圧 V は、 $V=E-i(R_0+R_a+R_c+R_w)-(\eta_a+\eta_c)$ 、(i :電流、 R_0 :電解質オーム抵抗、 R_a :アノードオーム抵抗、 R_c :カソードのオーム抵抗、 R_w :測定配線のオーム抵抗、 η_a :アノードでの反応過電圧、 η_c :カソードでの反応過電圧)で表される。オーム抵抗、反応過電圧は交流の複素インピーダンス測定で得られたコール・コールプロットの等価回路の解析で評価できる。等価回路より反応過電圧はいくつかの素過程を含んでいることが推測される。しかしながら、等価回路の要素と反応素過程は対応付けられていない。申請者らはカソードにSDC(Samarium-doped Ceria)-Pt、電解質にSDC、アノードにSDC-Niを使用した単セルでの発電時におけるこれらのオーム抵抗および反応過電圧を測定し、電流密度増加に伴う端子電圧の低下の及ぼす各抵抗の割合を評価した。その結果、作動温度低下のためには、電極で反応過電圧

を低下させることが重要であることが分かった。

従来、端子電圧と電流密度の関係および交流を印加した複素インピーダンス測定で電極材料の電気化学的性質、電極の性能、反応の素過程が検討されてきた。しかしながら、前述の通り、等価回路の要素と反応素過程は対応付けられていない。本研究では、ガス分圧や電極材料の粒子径などの反応条件を変化させ、それに対応するインピーダンスの変化により素過程の影響を明確にすることを試みる。

2. 研究の目的

本研究の目的は複素インピーダンス測定で得られた等価回路と電極反応の素過程を対応させ、反応過電圧の電極素反応依存性を明らかにし、律速段階を特定することである。さらにこれの結果に基づき、低温作動に適した電極材料および電極構造を提案し、実際の発電実験で確認する。本研究では、RDCを電解質とする単セルを作製し、発電実験を行う。その際、端子電圧と電流密度の関係および電解質上に設置した参照電極と電極間の交流複素インピーダンス測定を行い、反応過電圧を実測する。電極の気孔率、金属種およびその粒子径を変化させ、反応過電圧に相当する等価回路の抵抗変化を調べる。電極条件の変化に伴う等価回路の抵抗変化より、反応素過程と等価回路のフィッティングを行う。これにより、電極反応を律速する素過程を特定する。

3. 研究の方法

(1) 電解質・電極材料調製

0.2 M 硝酸セリウム($Ce(NO_3)_3$)水溶液と0.2 M 硝酸ガドリニウム($Gd(NO_3)_3$)水溶液を4:1のモル比で混合し、0.4M シュウ酸($H_2C_2O_4$)で共沈させる。沈殿物を洗浄し乾燥後、400°Cで1時間焼してガドリニウム固溶セリア($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, Gd-doped Ceria :GDC)粉体を得る。GDC粉体を100 MPaで一軸加圧し、さらに294 MPaで等方加圧成形する。1500°Cで4時間焼成した緻密な焼結体を厚さ700 μm に研磨して電解質とする。次に負極材料を調製する。例えばGDC粉体と1.4 M 硝酸ニッケル($Ni(NO_3)_2$)水溶液をGDC:Ni=70:30の体積比で混合し、凍結乾燥する。その後600°Cで1時間焼する。

(2) 単セル調製

負極材料粉体を電解質にスクリーン印刷後、空气中1200°Cで4時間焼き付けて負極とする。例えば正極材料として $SrRuO_3$ を用い、空气中1000°Cで2時間焼付ける。図3に単セ

ル構造を示す。発電実験は 600–800°C で行い、正極側には空気、負極側に燃料として水分 3% を含む H_2 燃料を流す。

(3) 発電評価

電池の開放起電力および発電時の電流密度増加に伴う端子電圧の低下、出力密度の変化を測定する。また、電極と参照電極間のインピーダンス測定からコール・コールプロットを描き、等価回路を設定する。それに基づき、オーム抵抗と反応過電圧を分離する。発電条件（ガス分圧や電極面積など）の変化とそれに対応する等価回路の各要素の変化を解析し、各素過程の反応過電圧を見積もる。各素過程でもっとも大きな反応過電圧を示す反応を律速段階と判断する。

4. 研究成果

(1) 負極支持型 GDC 電解質の共焼結

共焼結温度 1400°C 以上では NiO と GDC の蒸発により相対密度が低下し、反りが生じた。これらの問題は負極支持体の成形体厚さを 3.5mm と厚くし、GDC 電解質と支持体の厚さの比を 0.03 より小さくすることで解決した。1400°C、4 時間の共焼結で NiO/GDC 負極支持体上に厚さ 30–100 μm の緻密な GDC 電解質薄膜を積層させることができた。正極材料には厚さ 100 μm SrRuO₃ を用い単セルを作製した。

(2) 発電性能

① Fig. 1, 2 に負極支持セル（セル 1: 電解質厚さ 60 μm , SrRuO₃ 粒子径 0.89 μm , セル 2: 電解質厚さ 90 μm , SrRuO₃ 粒子径 19 μm ）における端子電圧および出力密度を示す。セル 1 の開放起電力は 600, 800°C で 0.434V, 0.484V で、負極の酸素分圧からネルンストの式で計算される 1.17V, 1.11V よりも低かった。セル 2 の開放起電力も計算値より低かった。セル 1 の出力密度は 600°C、800°C で 113, 348mW/cm² で、セル 2 に比べて高かった。

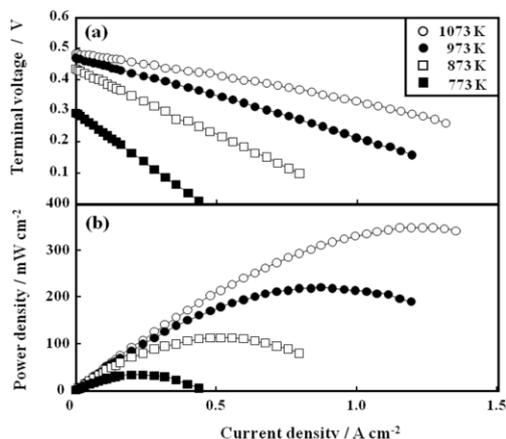
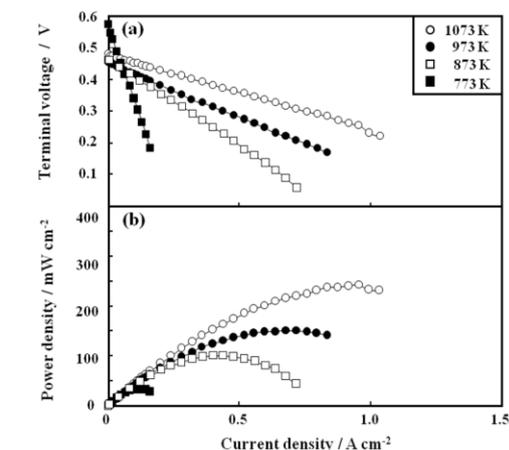


Fig.1 Terminal voltage (a) and electric power density (b) as a function of current density at 773–1073 K for anode-supported cell with 60 μm GDC film covered with 0.9 μm SrRuO₃ cathode



particles.

Fig.2 Terminal voltage (a) and electric power density (b) as a function of current density at 773–1073 K for anode-supported cell with 90 μm GDC film covered with 19 μm SrRuO₃ cathode particles.

② SrRuO₃ 正極

金属塩混合水溶液をアンモニア水に滴下して、SrRuO₃ 正極材料の前駆体を得た。これを 1000°C、2 時間焼成すると平均粒子径 19 μm の SrRuO₃ 正極が得られた。焼成条件を 900°C、4 時間とし、焼成後ボールミル粉砕すると平均粒子径は 0.9 μm に著しく減少できた。

③ 正極での電圧降下

正極と電解質上に設置した白金参照電極間で測定された複素インピーダンスから正極での電圧降下を測定した (Fig. 3)。700°C、800°C とも粒子径の小さい SrRuO₃ を用いたセル 1 の方がセル 2 に比べて電圧降下は小さくなった。この結果は粒子径の減少に正極の反応場である三相界面 (GDC 電解質– SrRuO₃ 正極– 空気) が増大したためである。

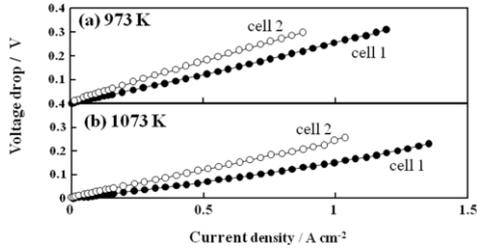


Fig.3 Voltage drop between SrRuO₃ cathode and reference Pt electrode at (a) 973 and (b) 1073 K for cell 1 with 0.9 μm SrRuO₃ cathode particles and cell 2 with 19 μm SrRuO₃ cathode particles.

セル 1 では、空気流量が少ない 100-150 ml/min では時間とともに開放起電力が低下する現象が観測された。GDC のような電子-酸化物イオン混合伝導体の場合、開回路状態では酸化物イオンと電子の流束が等しくなる。微細な正極材料を用いた場合、正極中への酸素の拡散が抑制され、電解質中の酸化物イオンの拡散よりも遅くなると正極中の酸素分圧が空気よりも低下するため開放起電力が低下すると考えられる。

(3) 開放起電力低下の考察

① 電子電導性

空気 Po₂(c) と低酸素分圧 Po₂(a) に挟まれた酸化物イオン-電子混合伝導体中の酸化物イオンおよび電子の流束は式(1)、(2)で示される電子電導は式(3)で表され、開放状態では酸化物イオンと電子の流束の絶対値は等しい(式(4))。その時の開放起電力は式(5)で示される。一方、電子電導性がなく、酸化物イオン輸率が 1 の場合、起電力はネルンストの式(式(6))で与えられる。式(4)~(6)より、混合伝導体中の内部電流 J は式(7)で示される。

$$J(\text{O}^{2-}) = \frac{\sigma(\text{O}^{2-})}{2F} \left[\frac{1}{2} RT \frac{\partial \ln \text{Po}_2}{\partial x} + 2 \frac{\partial \eta(e)}{\partial x} \right] \quad (1)$$

$$J(e) = \frac{\sigma(e)}{F} \frac{\partial \eta}{\partial x} = -\sigma(e) \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2)$$

$$\sigma(e) = K \text{Po}_2^{-1/n} \quad (3)$$

$$|J(\text{O}^{2-})| = |J(e)| = \frac{nRT}{4FL} \sigma(\text{O}^{2-}) \quad (4)$$

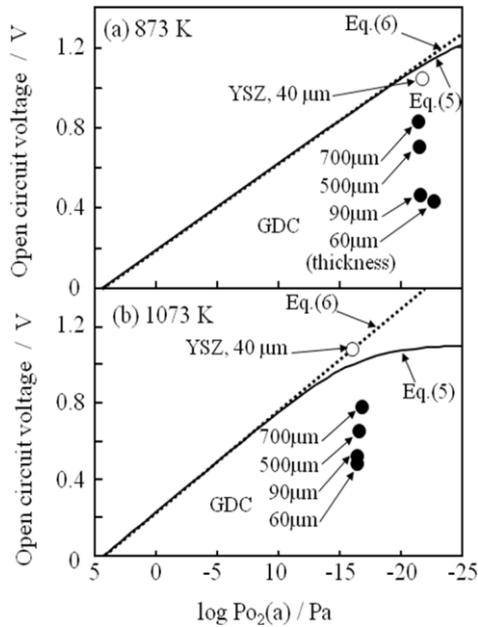
$$E = \phi(c) - \phi(a) = \frac{nRT}{4F} \ln \quad (5)$$

$$E_N(K=0) = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{\text{Po}_2(c)}{\text{Po}_2(a)} \right) \quad (6)$$

$$E = E_N - \left(\frac{L}{\sigma(\text{O}^{2-})} \right) J \quad (7)$$

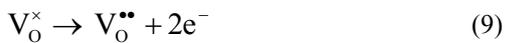
Fig.4 OCV measured for GDC and YSZ films at 873 (a) and 1073 K (b) as a function of oxygen partial pressure at anode. The dotted and solid lines represent Eqs.(6) and (5) in text, respectively, and correspond to OCV of GDC without and with electronic conduction in an atmosphere without H₂ molecules, respectively.

Fig. 4 に混合伝導体である GDC および酸素輸率がほぼ 1 である YSZ 電解質を用いた場合の開放起電力の実測値を示す。また、式(6)、(5)の計算値を点線および実線で示す。それぞれ電子電導が無い場合と電子電導がある場合に対応する。YSZ の実測値はネルンストの式(6)上にあり、水素雰囲気でも化学的に安定で、イオン輸率がほぼ 1 であることを示している。これに対して、GDC では電子電導性のため、式(5)で示されるように開放起電力は理論起電力よりも低下する。Hebb-Wagner 法(水素が存在しない雰囲気)で測定された電子電導性を GDC の開放起電力実測値は式(5)よりも低下することから、水素雰囲気が開放起電力を低下させることが分かった。また、電解質厚さが薄くなると低下の度合いが大きかった。



②水素の影響

希土類固溶セリア、YSZ への水素の溶解度は次のように報告されている。YSZ- 1×10^{18} atom/cm³ at 1600 K, CeO₂- 1×10^{18} atom/cm³ at 1153 K, Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}- 7×10^{18} atom/cm³ at 1123 K, Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_{1.9}- 1×10^{20} atom/cm³ at 1153 K 希土類固溶セリアへの水素の溶解度はセリア、YSZ よりも高かった。このことは酸素空孔が水素の溶解を促進していると予想される。希土類固溶セリアに溶解した水素は酸素空孔と作用してプロトンと電気的に中性の酸素空孔となる (式(8))。さらにこの酸素空孔は正に帯電した酸素空孔に変化し、同時に電子を生成する (式(9))。このように溶解した水素の解離により、プロトンと電子が生成する (式(10))。



③電解質厚さの影響

Fig. 5 に電解質厚さと内部電流の関係を示す。水素存在下での内部電流は水素が無い場合 (式(4)) に比べ大きく増加した。また、電解質が薄くなると内部電流は増加した。水素存在下での Ce の還元とそれに伴う酸素空孔の生成は電子とプロトン生成を引き起こす(式 (11-12))。

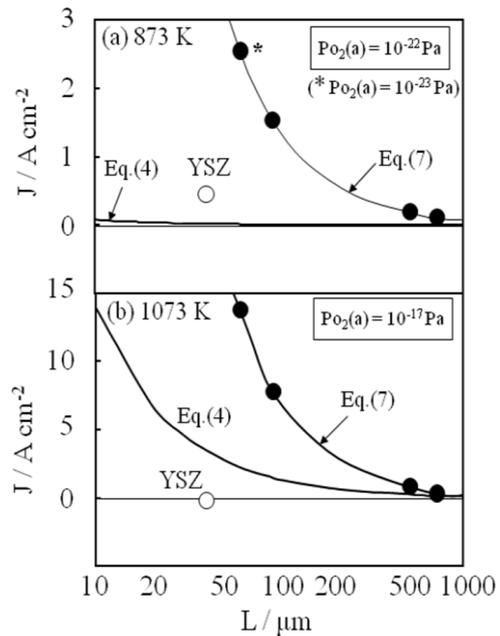
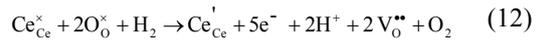
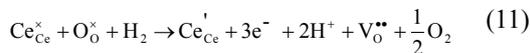


Fig.5 Relation between thickness (L) of GDC electrolyte and internal short circuit current (J) for the atmospheres without H₂ (Eq.(4)) and with H₂ (Eq.(7)) at 873 (a) and 1073 K (b). The L-J relation of YSZ was plotted by putting the measured OCV into Eq.(7).

(4) 今後の展望

水素の影響を低減するには、GDC 中の酸化物イオン流束が溶解した水素の流束より著しく大きくし、負極の三相界面 (GDC 電解質-Ni-GDC 負極-水素) で水素と酸化物イオンを反応させれば良い。この反応は開放起電力の低下防止と高い電力密度に貢献する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① Y.Hirata, K.Matsumoto, S.Sameshima, N.Matsunaga, M.Nagamori, T.Shimonosono, Cell Performance of Strontium Ruthenium Oxide Cathode/ Gd-doped ceria(GDC) electrolyte/ Nickel-GDC anode system, Journal of the Ceramic Society of Japan, 117 (2009) 1141-1146

② M.Nagamori, T.Shimonosono, S.Sameshima, Y.Hirata, N.Matsunaga, Y.Sakka, Densification and Cell Performance of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Electrolyte/NiO-GDC Anode Laminates, Journal of the American Ceramic Society, 92 (2008) pp.S117-S121.

③ T.Shimonosono, G.Hiramatsu, Y.Hirata,

S.Sameshima,N.Matsunaga, T Doi, T.Horita,
Electrochemical Properties of Cathode for Solid
Oxide Fuel Cell, Key Engineering Materials, 352
(2008) pp.255-258.

〔学会発表〕(計20件)

① 松元謙士、平田好洋、鮫島宗一郎、松永直樹、永守未奈子、下之蘭太郎、負極支持型ガドリニウム固溶セリア電池の性能に及ぼす電解質厚さと正極粒子径の影響、日本セラミックス協会 第22回秋季シンポジウム、2009年9月17日、愛媛大学

② S.Sameshima, Y.Hirata, T.Shimonosono, M.Nagamori, Y.Yoshimura, N.Matsunaga, Electrochemical Properties of Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cell with Rare Earth-doped Ceria Electrolyte, The 4th International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-Materials Processing (CJK 2008), 2008年7月14日, 箱根高原ホテル

③ M.Nagamori, T.Shimonosono, S.Sameshima, Y.Hirata, Densification of Laminate of Gd-doped Ceria (GDC) Electrolyte / NiO-GDC Anode System, 10th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPS-10), 2008年5月26日, 犬山国際観光センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鮫島 宗一郎 (SAMESHIMA SOUICHIROU)
鹿児島大学・大学院理工学研究科 (工学系)・准教授
研究者番号: 00274861

(2) 研究分担者

平田 好洋 (HIRATA YOSHIHIRO)
鹿児島大学・理工学研究科 (工学系)・教授
研究者番号: 80145458

松永 直樹 (MATSUNAGA NAOKI)
鹿児島大学・理工学研究科 (工学系)・助教
研究者番号: 40405543

(3) 連携研究者 なし