

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：若手スタートアップ

研究期間：2007～2009

課題番号：20860062

研究課題名（和文）理論的アプローチを用いた低温作動型 SOFC 用固体電解質の開発

研究課題名（英文）The development of a solid electrolyte for low temperature operation type SOFC from theoretical approach.

研究代表者：野尻 能弘（Nojiri Yoshihiro）

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・特任助教

研究者番号：50512696

研究成果の概要（和文）： $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  の Ba イオン置換試料に関して Ba イオンの位置の特定に成功した。さらに、 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  では初めて酸化物電極を用いた電池で発電試験を行い、Pt 電極の場合よりも高い出力密度を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：This work succeeded in the identification of the position of the Ba ion in a Ba substitution sample of  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ . Furthermore, these works succeeded for generation examination with an oxide electrode to  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  for the first time and also succeeded in obtain higher power density in the case of Pt electrode.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1330000	399000	1729000
2009 年度	1200000	360000	1560000
年度			
年度			
年度			
総計	2530000	759000	3289000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：固体酸化物型燃料電池，固体電解質，ランタンシリケート，低温作動型燃料電池，酸化物イオン導電体

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は燃料の化学的エネルギーを直接電気エネルギーに変換するエネルギー変換装置である。特に固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は多様な燃料種に対応できると同時に、Pt のような貴金属を全く使用しない、安価でシンプルなシステムが構築できる。また、

排出ガスが燃料種によって制御できるので、ゼロ  $\text{CO}_2$  排出が可能で、産業界に広く適用されれば日本全体の  $\text{CO}_2$  排出低減に貢献できるシステムの一つとして考えられている。

しかしながら、現在の SOFC は動作温度が 800 から 1000 と非常に高温領域のみで動作するため、起動停止時に破損する危険性が

ある。また、高温では材料の拡散による劣化のスピードも速く、その結果、システムも長時間に耐えうるものにはなっていない。SOFCが高温領域で動作するのは図1のように固体電解質の抵抗率が高いことが主因となっている。

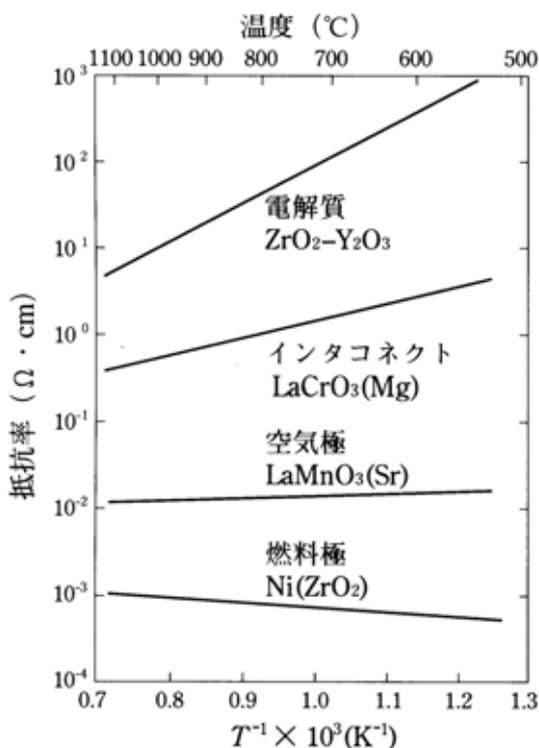


図1 燃料電池構成材料の導電率の温度依存性.

こういった問題を解決するには固体電解質材料の設計を見直す必要があり、これまで国内外問わず多くの研究者が固体電解質の動作温度の低減に努めてきた。その結果、様々な材料が提案されてきた。しかし、システムを構成すると材料の強度的な問題や、安定性の問題が発生して充分燃料電池の使用に耐える固体電解質材料が見つかっていない。

## 2. 研究の目的

新規固体電解質を系統的に研究し、SOFCの動作温度が500以下に設定し、自動車への搭載も含めて多くの産業で安価な燃料電池が適用できる材料を探索すること。

## 3. 研究の方法

比較的構成材料が安価で酸化物イオン導電パスを有する La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>(LSO)を使用し、部分元素置換したLSOの結晶構造や抵抗率を量

子化学計算ソフトによる量子化学計算から予測する。抵抗率が最も低い組成について粉末の合成を行い、結晶構造解析の結果を量子化学計算結果に反映させることで元素置換したLSOの伝導機構を解明する。そして、粉末成型器によって成型、焼結を行い抵抗率の測定、燃料電池試験を行う。また、燃料電池試験において重要な電極の開発を行う。使用温度に適した電極の組成を量子化学計算から予測する。また、液体からの合成方法を検討し合成することで粒子径の制御を行い、電極としての評価を行う。さらに実際の電解質に適用して、発電特性を測定することで燃料電池としての性能を評価する。当該研究の流れを図2に示す。

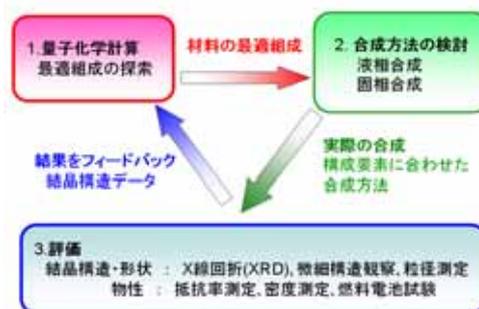


図2 当該研究の流れ.

## 4. 研究成果

量子化学計算を用いた予備的な考察やこれまでの研究成果から、La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>の導電性の向上は、LaサイトもしくはSiサイトの部分置換によって達成できることが分かった。しかしながら、Laサイトは二つ存在し、部分置換に際して、アルカリ土類金属を部分置換した場合は、CaとSrでは異なるサイトを占有する。そしてMgはSiサイトを占有するといった状況で、アルカリ土類イオンの位置の特定は困難であった。さらに、Baは元素周期表でLaの隣に位置することから、通常のXRDでは、Ba, LaのX線散乱因子が近いいため、位置の特定が困難である。このため、Sprig8等の施設での結果をリートベルト解析にかけることによって、Baの位置がLaの特定の位置を占有することが判明した。また、この結果、Siの周りに配位する酸化物イオンを減少させることに

よって導電パスが形成され、導電率の向上につながるということが分かった。本研究で検討した  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27}$  系固体電解質の導電率を図 3 に、また現在 SOFC の実用化に向けて、実際に使用されている固体電解質と導電率の温度依存性を比較した図を図 4 に示す。

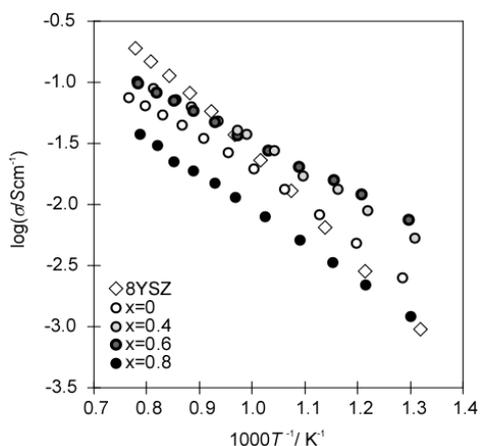


図 3  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  の導電率の温度依存性。

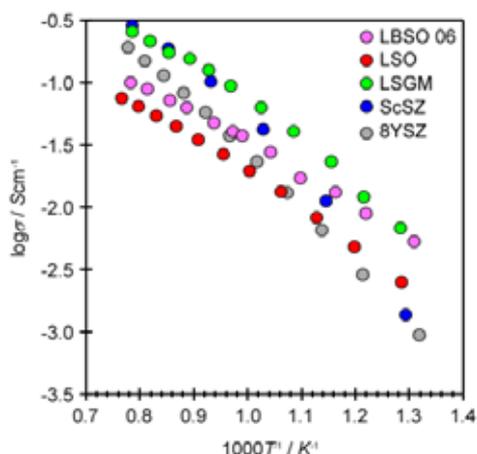


図 4 SOFC 用固体電解質の導電率の温度依存性。LBSO 06 は本研究で開発した固体電解質。

図 3 から Ba の置換によって導電率の向上が見られるものの、過剰に置換した  $X=0.8$  の試料では導電率が低下していることが判明した。YSZ と比較すると  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  系の酸化物は 750 以下の低温で導電率が高い。これは格子間酸素の無い試料でも同様の傾向であることから、この系がもともと低い活性化エネルギーを有していることを示している。また、Ba 置換試料の活性化エネルギーの結果から、Ba 置換量の増大による導電機構の変化が示唆され、量子化学計算からのアプローチを行っている。

また、図 4 から  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  系固体電解質の 650 以下の導電率は、 $\text{ZrO}_2$  系材料よりも高く、LSGM と同程度であった。この結果は本研究の目的である 500 以下の動作温度にかなり近づいていることを意味しており、実セルの製造方法に課題を残しているが、SOFC の実用化の観点からすると、最も有望視されている YSZ や ScSZ ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$  10mol%,  $\text{CeO}_2$  1mol% 安定化  $\text{ZrO}_2$ ) を凌ぐ導電率を示している。650 以下で動作する SOFC では  $\text{La}_{9.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.7}$  が主要な固体電解質として用いることができることを示している。一方、LSGM と比較すると  $\text{La}_{9.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.7}$  のイオン導電率は低いが、実セルにする場合、一般的にカソード材料には LSGM と同様の  $\text{LaMnO}_3$  など、La と 3d 遷移金属のペロブスカイト型酸化物を適用するため、カソード焼付け時や長時間運転時にカソード材料との相互拡散が懸念される。特に 3d 遷移金属と Ga の相互拡散の効果は致命的で、イオン導電率が大幅に低下する。

本研究ではさらに、 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  系固体電解質では酸化物電極を初めて適用して電池試験を行った。その結果を図 5 に示す。従来使用されてきた Pt 電極より高い出力密度が得られた。

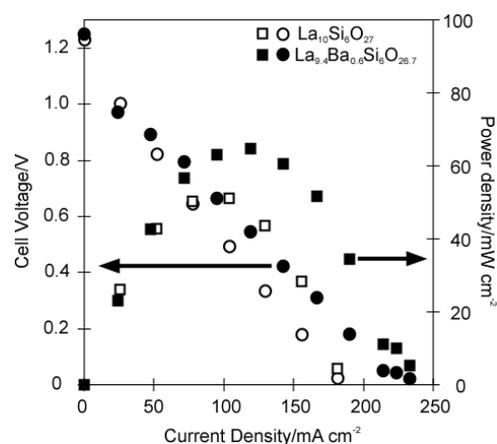


図 5  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  系固体電解質の燃料電池試験結果。

また、本研究では、アノードに Pt を用いると還元雰囲気 Pt と Si が反応する可能性を見出しており、酸化物電極の最適化も含めて今後の検討課題となっている。

## 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 3 件)

1. Y. Nojiri, S. Tanase, M. Iwasa, H.

Yoshioka, Y. Matsumura, and T. Sakai.

Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte material,  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$

(X=0-1), and its fuel cell performance.  
Journal of Power Sources, 査読有, 195, 2010,  
4059-4064.

2. Y. Nojiri, W. F. Chen, M. Iwasa, Y. Matsumura, and T. Sakai  
Lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature SOFCs and the electrode Materials.  
ITE-IBA Letters, 査読有, Vol.1, No.6, 2008, 498-506.

3. H. Yoshioka, Y. Nojiri, S. Tanase.  
Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions.  
Journal of Solid State Ionics, 査読有, 179, 2008, 2165-2169.

〔学会発表〕(計 3件)

1. 峯松大輔, 芳賀健吾, 野尻能弘, 白鳥祐介, 伊藤衡平, 佐々木一成  
SOFC の被毒耐久性における燃料不純物種依存性  
電気化学会第 77 回大会平成 21 年 3 月 29 日

2. 野尻 能弘

La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> 固体電解質のアルカリ土類金属元素置換の影響と燃料電池特性  
第 49 回電池討論会平成 20 年 11 月 6 日

3. 野尻 能弘

アパタイト型固体電解質 La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> への酸化物電極の適用と燃料電池特性  
第 45 回化学関連支部合同九州大会平成 20 年 7 月 5 日

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 野尻 能弘  
(Nojiri Yoshihiro)  
研究者番号：50512696

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：