

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560828

研究課題名(和文)希土類固溶セリア電解質のイオン輸率向上による燃料電池性能の改善

研究課題名(英文)Improvement of the fuel cell performance by the ion transport number improvement of the rare earth doped ceria electrolyte

研究代表者

鮫島 宗一郎 (SAMESHIMA, SOICHIRO)

鹿児島大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00274861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：ガドリニウム固溶セリア(GDC)薄膜電解質を用いた固体酸化物形燃料電池の性能を3vol%水を含む水素を燃料として測定した。ガドリニウム固溶量0.1のとき、600-800℃の開放起電力、出力密度は最大値を示した。過剰の酸素空孔は酸化物イオン導電性を向上させず、酸素空孔と水素の反応により電子伝導性を促進し性能を低下させた。NiO-GDCアノードへのプロトン導電体(BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)添加のより電池性能は改善しなかった。カソード材料(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を粉砕すると未粉砕に比べ、最大出力密度が向上した。反応に関与する界面が増加し、セルの抵抗を低減できたためである。

研究成果の概要(英文)：Cell performance for a thin Gd-doped ceria (GDC) electrolyte was measured for using a 3 vol% H<sub>2</sub>O-containing H<sub>2</sub> fuel. Open circuit voltage and maximum power density of the GDC cell at 600-800 °C showed the maximum values at Gd-doped 0.1 in GDC. The excess oxygen vacancy, which did not contribute to the oxide ion conductivity, interacted with the H<sub>2</sub> fuel to form electrons in GDC electrolyte, resulting in the decreased performance of GDC cells. The addition of proton conductor BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> into anode was not effective to improve the cell performance. The ball-milling of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> cathode powder decreased the charge transfer resistance at the cathode and increased the power density of the fuel cell due to increase triple phase boundary.

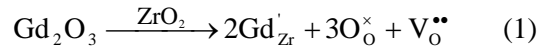
研究分野：無機材料化学

キーワード：燃料電池 固体電解質 イオン伝導 セリア

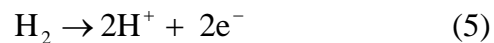
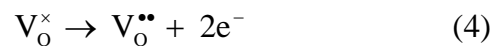
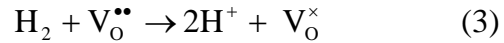
1. 研究開始当初の背景

燃料電池は化学反応のエネルギーを直接電気エネルギーに変換できるため、エネルギー変換効率が高い発電システムとして注目されている。その中で、固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) は他の燃料電池に比べ、エネルギー変換効率が高く、水素以外の炭化水素、一酸化炭素も燃料として利用できる、電解質が固体で液漏れがない、高温作動で排熱を利用できるなどの特徴を有する。現在、SOFCの電解質としてイットリア安定化ジルコニア (Yttria stabilized zirconia, YSZ) が用いられている。酸化物イオンの拡散を高め、高い電導度を得るため、SOFCの作動温度は800-1000 °Cである。作動温度を600 °C程度に低下させると、SOFCの高寿命化、構成材料の選択肢拡大につながる。そのため、SOFCの普及のため作動温度の低温化が精力的に検討されている。希土類固溶セリア (Rare earth-doped ceria, RDC) は、YSZよりも高い酸化物イオン電導度を示す。しかし、RDCは高温の低酸素分圧雰囲気ではセリアの還元のため、電子電導度が高くなる。この電子伝導性は酸化物イオン輸率を低下させ、SOFCの開放起電力 (Open circuit voltage, OCV) および出力密度の低下を引き起こす。

報告者らはこれまで RDC の電子電導度を Hebb-Wagner イオンプロッキングセルを用いた直流分極法により測定した。この測定では、RDC に電圧を印加してセル内部の酸素を外部に除去して低酸素分圧を調整した。高酸素分圧では電導度は酸素分圧の約-1/4、低酸素分圧では酸素分圧の約-1/6 に比例した。酸素分圧低下に従い電子伝導性が増加した。RDC の酸化物イオン輸率は700 , 10<sup>-20</sup>atmの低酸素分圧下で酸化物イオンの輸率は0.83-0.85 で、従来の報告値より高かった(T. Shimonosono et al., J. Amer. Ceram. Soc., Vol.88, No.8, pp. 2114-2140 (2005)。また、水素 - 水系雰囲気中で低酸素分圧を調整して起電力法で測定した。X 線光電子分光測定では Ce<sup>3+</sup>の生成が認められ、セリアの還元を確認した(S. Sameshima et al., J. Alloys Compd., 408-412, 628-631, (2006) )。GDC (Gadlinium-doped ceria, RDC) は Gd の固溶により生成する酸化物イオン空孔を介した酸化物イオンの拡散によりイオン電導性が発現する。Gd の固溶量を増加させると酸化物イオン空孔濃度が増加し、電導度が高くなる。しかし、正電荷をもつ酸化物イオン空孔と負電荷を持つ Gd サイトが会合して酸化物イオンの拡散を抑制する。これらの現象はクレーガー・ピンクの表記法を用いると式(1) ~ (2)で示される。



そのため、電導度は Gd の固溶量 0.1-0.2 で最大値を示す。これまで (Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>) で実験を行ってきた。報告者らは、水素燃料を用いた発電実験での開放起電力の低下は電解質中の酸化物イオン空孔への水素の固溶とその解離により、電子電導性が増加する(式(3)-(5))ことを報告した。(Y.Hirata et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 117, No. 11, pp. 1141-1146 (2009)。



電解質厚さの減少に伴い開放起電力が低下することを確認し、電子電導性が水素の固溶により促進されることを示した。式(4)-(6)より、GDC中の酸化物イオン空孔濃度が高いと水素固溶量が増加し、電子伝導性を促進される。電子伝導性を抑制するためには酸化物イオン空孔濃度を減少させる、あるいは水素の固溶を抑制しなければならない。報告者は希土類固溶セリアの水素の溶解度は酸化セリウムに比べて数十~数百倍であることを報告している(N.Sakai et al., Solid State Ionics, Vol.125, pp.325-331(1999))。そこで、本研究では酸化物イオン空孔濃度の制御因子である Gd 固溶量が GDC の電子電導性に及ぼす影響を検討する。次にプロトン導電体をアノードに混合し、GDC への水素固溶を抑制することを検討する。

一方、作動温度の低温化に伴い電極の過電圧が増加し、発電性能が低下する。特にカソードでの過電圧が問題であるため、高性能のカソード材料の開発が活発に行われている。本報告者らは中温作動用固体酸化物形燃料電池の正極材料として SrRuO<sub>3</sub> を合成した。SrRuO<sub>3</sub> は電解質材料 GDC と化学的適合性が高く、電子導電性が高く有望な正極材料であることが確認された(T. Shimonosono et al., Adv. Mater. Res., Vols. 26-28, pp. 275-278 (2007)。作動温度 800 °C、600 °C における最大出力密度は厚さ 600 μm GDC 電解質で 328、36 mW/cm<sup>2</sup>、厚さ 90 μm 電解質で 209、79 mW/cm<sup>2</sup>であった(M.Nagamori et al., J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 92, Issue S1, pp. S117-S121 (2009)。交流インピーダンス測定等の等価回路と正極での反応素過程の関係を解明するための重要なデータが得られた。新規正極材料 SrRuO<sub>3</sub> の使用および電解質の薄膜化により、出力密度は向上した。さらに、報告者は正極材料として SrRuO<sub>3</sub> を用いた実験で SrRuO<sub>3</sub> の仮焼温度を 1000 °C から

900 に低下させ、仮焼後ボールミル粉砕することで平均粒子径を 18.9  $\mu\text{m}$  から 0.89  $\mu\text{m}$  に減少できた。微細粒子を用いると 800 と 600 での最大出力密度は 348, 113  $\text{mW}/\text{cm}^2$  で、従来の粒子径 18.9  $\mu\text{m}$  を用いた場合(800、600 の 236, 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )に比べ増加した。粒子径 0.89  $\mu\text{m}$  の  $\text{SrRuO}_3$  を用いた場合、正極での反応過電圧が小さく、粒子径減少による電極反応の場である三相界面が増加したためである。カソード流量を 500  $\text{ml}/\text{min}$  に増加すると、OCV は増加し計時劣化を防止することができた (Y. Ibusuki et al., J. Eur. Cerm. Soc., Vol. 31, pp. 2663-2669 (2011)。これはカソードでの空気の拡散を最適化することで、GDC 電解質酸化物イオンの流れを促進し、発電特性を向上できることを示唆している。そこで、カソードの構造最適化を検討する。

本研究では GDC 薄膜電解質の開放起電力の低下の原因である電子伝導性抑制する。Gd の固溶量と電子伝導性の関係について検討する。これまで検討されていなかった Gd の固溶量と水素固溶量との関係を明確にする。また、GDC 電解質への水素固溶を抑制するため、従来、電子伝導性のない YSZ 膜をコーティングする方法などが試みられていたが、本研究では新規にアノードにプロトン伝導体を混合する。

## 2. 研究の目的

報告者らは希土類固溶セリアの電子伝導性およびイオン輸率の酸素分圧依存性を検討し、電子伝導は水素が固溶して促進されることを示唆した。本研究ではガドリニウム固溶セリア (Gd-doped ceria, GDC) 電解質の電子伝導性を抑制するため、次のことを検討する。

- 1) Gd の固溶量により GDC への水素の固溶を抑制する。
- 2) アノードにプロトン伝導体を添加し、GDC への水素の固溶を抑制する。
- 3) カソードでの空気の拡散を促進する気孔構造を作り、イオン輸率を増加させる。これらの結果より、GDC のイオン輸率を向上させ燃料電池の性能を改善することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1)セル作製

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  および  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  水溶液をモル比 80/20, 85/15, 90/10, 95/5 で混合し、シュウ酸塩共沈法で GDC ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ )粉末を合成した。電解質として GDC 薄膜(約 50  $\mu\text{m}$ )をドクターブレード法により作製した。次に GDC 薄膜を負極材料である NiO-GDC 混合粉体に積層させ、50 MPa の一軸加圧と

296 MPa の等方加圧により圧着させた。その後、空气中、1450  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間共焼結した。正極として  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCF)粉体を GDC 電解質上にスクリーン印刷し、空气中、900  $^{\circ}\text{C}$  で 1h 共焼結を行った。

### (2)プロトン伝導体作製

0.2 M の  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  水溶液をモル比で Ba : Ce : Y = 5 : 4 : 1 になるように混合し、0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  水溶液に加え凍結乾燥を行った。それを空气中 1400  $^{\circ}\text{C}$  で 10 時間仮焼し、( $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , BCY)粉体を得た。GDC 粉体と 1.4 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を体積比で GDC90 : Ni = 60 : 40 となるように混合し、凍結乾燥した粉体を空气中、600  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間仮焼し、NiO-GDC 粉体を得た。アノード材料の Ni, GDC, BCY の混合割合(体積比)をセル 1 では 8 : 12 : 80、セル 2 では 40 : 45 : 15 とした。

### (3)発電性能評価

発電前に 800  $^{\circ}\text{C}$  で負極側に  $\text{H}_2$  を流し NiO を Ni に還元した。発電性能は正極に空気、負極に 3vol%- $\text{H}_2\text{O}$  を含む  $\text{H}_2$  をアノードに供給し、開放起電力および出力密度を 500 - 800 の範囲で測定した。

## 4. 研究成果

### (1)Gd 固溶量の影響

Gd 固溶量の異なる GDC ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ,  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 粉体を調製した。格子定数  $a$  は Gd 固溶量に比例して増加した。このことから、この範囲では式(1)に従い、Gd は Ce と固溶置換して、Gd 固溶量と共に酸素空孔量は増加することがわかった。これらの粉体に用いて GDC 薄膜電解質を作製した。アノードに NiO-GDC, カソードに La-Sr-Co-Fe-O 系ペロブスカイト酸化物を用いたセルを作製した。電解質 GDC、アノード NiO-GDC、カソード LSCF の厚さはそれぞれ、50  $\mu\text{m}$ , 2mm, 100  $\mu\text{m}$  であった。燃料として、3vol%- $\text{H}_2\text{O}$  を含む  $\text{H}_2$  をアノードに供給し、カソードには空気を供給して SOFC の開放起電力および出力密度を 500 - 800 の範囲で測定した。図 1 に 600 および 800 における Gd 固溶量  $x$  と開放起電力、最大出力密度、電流密度の関係を示す。 $x=0.1$  の時、開放起電力と最大出力密度とともに、最大値 (0.829 V, 166  $\text{mW}/\text{cm}^2$  at 600、0.787 V, 506  $\text{mW}/\text{cm}^2$  at 800) を示した。 $x=0.15$  以上では開放起電力、最大出力密度とも減少した。 $x=0.1$  から 0.2 で生成した過剰な酸素空孔は、酸化物イオン電導度の増加には寄与せず、前述の(3)-(5)式の通り、燃料の水素と反応して電子を生成し、酸化物イオン輸率を低下させ、開放起電力および最大出力密度を低下させることが明らかとなった。

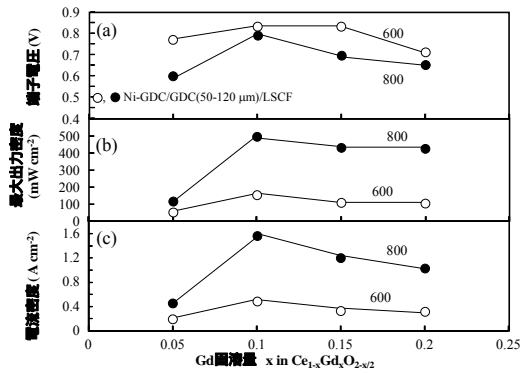


図1 Gd 固溶量が端子電圧、出力密度、電流密度に及ぼす影響

(2) アノードへのプロトン導電体の添加

GDC電解質への水素固溶を抑制するため、アノードにプロトン導電体BCYを混合した。1400 で焼成したBCYには第二相としてCe<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が共存していた。NiO、GDC、BCYを混合して1400 で焼成したが、三者間の反応は起こらないことを確認した。電解質にGDC (x=0.1)、アノードにNi - GDC -BCY、カソードにLSCFを用いたセルを調製した。燃料として、3vol%-H<sub>2</sub>Oを含むH<sub>2</sub>をアノードに供給し、カソードには空気を供給してSOFCの開放起電力および出力密度を500 - 800 の範囲で測定した(図2)。

NiO-GDC-BCYアノード断面、GDC電解質表面、アノードと電解質接触面のSEM観察により、アノードには気孔が見られ多孔質であること、またGDCは緻密でアノードと密着しており、燃料水素と空気を隔離できることを確認した。セル1のGDC膜厚は150 μmであった。OCVは800, 600 °Cのとき、0.641, 0.740 Vであった。最大出力密度は800, 600 °Cのとき、23.8, 10.2 mWcm<sup>-2</sup>であった。

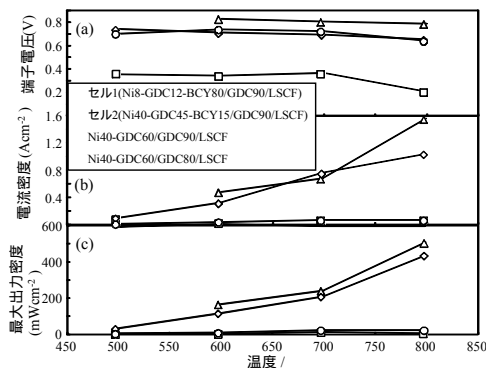


図2 アノードに BCY を添加したセルの(a)端子電圧、(b)最大出力密度時の電流密度、(c)出力密度

アノードにBCYを添加すると、無添加の場合に比べOCV、MPDが低下した。特に電流密度の低下が顕著であった。そこで、電流密度向上のためNi含有率を増加させたアノードでの実験(セル2)をおこなったが、効果は認められなかった。カソードへのプロトン導電体添加によりGDCへの水素固溶およびGDCの電子導電性の抑制は出来ず、開放起電力の増加、出力密度の向上させることできなかった。

(3) カソードへのGDC添加の影響

カソードLSCFへのGDC添加量は10 mass%, 90 mass%とした。図3に端子電圧および出力密度を示す。カソードへのGDC添加により、開放起電力に変化はなかったが、電流密度の増加に従い、端子電圧の降下が大きくなった。出力密度はGDC無添加時、320 mW/cm<sup>2</sup>からGDC10, 90 mass%添加により、137, 122 mW/cm<sup>2</sup>に低下した。

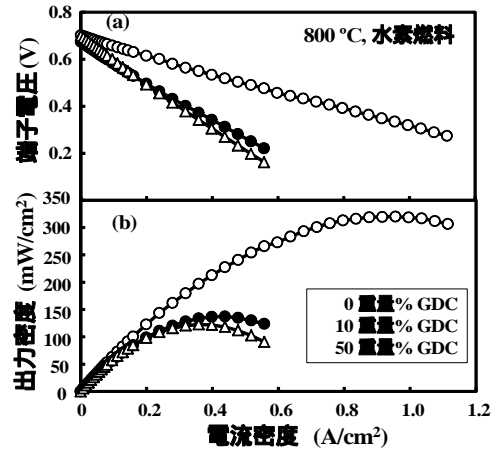


図3 カソードへのGDC添加の影響 (a)端子電圧、(b)出力密度

図4に発電80mA/cm<sup>2</sup>のときのセル全体のインピーダンスプロットを示す。また、カ

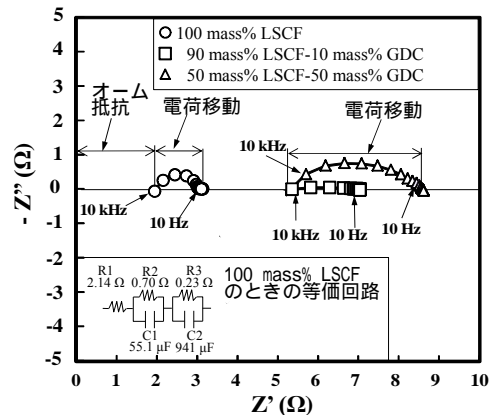


図4 発電時(80mA/cm<sup>2</sup>)セル全体のインピーダンスプロット

ソード100 mass% LSCFのときの等価回路を示す。低周波側の半円は電極での電荷移動に対応し、高周波側の抵抗はオーム抵抗に相当する。GDC添加により、オーム抵抗は1.95 から5.3 に、電荷移動による抵抗は3.3 (GDC 50mass%添加)に増加した。このことは、カソードへのGDC添加はカソードのオーム抵抗を増加させ、カソードの電荷移動の促進効果はないことが分かった。これはカソードにGDCを添加すると、LSCFの電子導電経路を遮断するためである。

次に、カソードでの反応を促進するため、LSCFを粉砕し、GDC-LSCF-O<sub>2</sub>の三相界面の増加を増加させた。直径3mmのアルミナボールで24h粉砕すると、BET比表面積は4.06m<sup>2</sup>/gから6.23m<sup>2</sup>/mgに増加し、これらから計算される粒子径は217nmおよび141nmであった。セル全体のインピーダンスプロットから電荷移動による過電圧が1.16 から0.14 に低下した。LSCF粉砕により、三相界面が増加し、電荷移動による過電圧を低減して、出力密度は向上した。

図5に粉砕したLSCFを用いた場合の発電評価を示す。それぞれのOCVとMPDは600°Cで0.79 V, 135 mW/cm<sup>2</sup>、700°Cで0.71 V, 324 mW/cm<sup>2</sup>、800°Cで0.69 V, 540 mW/cm<sup>2</sup>だった。800°Cにおいて、出力密度はLLSCF粉砕により324から540mW/cm<sup>2</sup>に増加した。

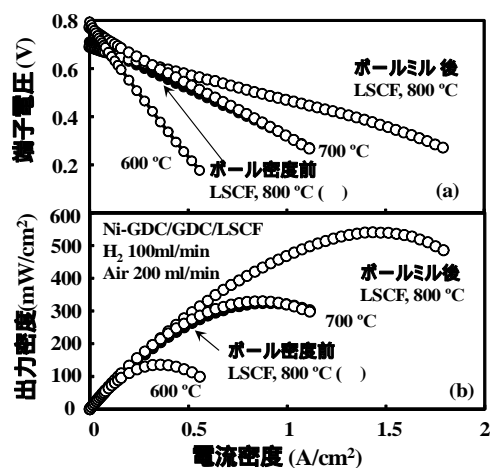


図5 カソード材料をボールミル粉砕した影響 (a)端子電圧、(b)出力密度

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 4件)

Naoki Furukawa, Soichiro Sameshima, Yoshihiro Hirata, Taro Shimonosono, Influence of Cathode on Electric Power of Solid Oxide Fuel Cell, Journal of Ceramics Society of Japan, 122, 226-229(2014). 査読有  
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.226>  
Soichiro Sameshima, Naoki Furukawa, Yoshihiro Hirata, Taro Shimonosono, Cell performance of SOFC using CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> mixed gases, Ceramics International, 40, 6279-6284(2014). 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.086>  
Naoki Furukawa, Yoshihiro Hirata, Soichiro Sameshima, Naoki Matsunaga, Evaluation of Electric Power of SOFC Using Reformed Biogas, Materials Science Forum, 761, 11-14(2013). 査読有  
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.761.11  
Yuta Ibusuki, Yoshihiro Hirata, Soichiro Sameshima, Naoki Matsunaga, Influence of Composition of Gd-doped Ceria Electrolyte on Performance of Solid Oxide Fuel Cell, Materials Science Forum, 724, 389-392(2012). 査読有  
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.724.389

〔学会発表〕(計 5件)

Soichiro Sameshima, Naoki Furukawa, Yoshihiro Hirata, Taro Shimonosono, Influence of CH<sub>4</sub> Composition of Biogas on Electric Power of Solid Oxide Fuel Cell, CJK2013 Jinju-Korea Conference, Jinju, Korea, IT-07, 2013年7月17日, Jinju (Korea).  
Soichiro Sameshima, Naoki Furukawa, Yoshihiro Hirata, Influence of Cathode on Electric Power of Solid Oxide Fuel Cell, The 7th International Conference on the Science and Technology for Advance Ceramics, STAC-7, Yokohama, Japan, 1E-07, 2013年6月19日,メルパルク横浜(神奈川県横浜市).  
Soichiro Sameshima, Naoki Furukawa, Yoshihiro Hirata, Cell Performance of SOFC Using CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> Mixed Gas, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology, San Diego, CA, USA, PACRIM10-S15-010-2013, 2013年6月3日, San Diego, (USA).  
古川直樹, 平田好洋, 鮫島宗一郎, バイオガスを燃料とした固体酸化物燃料電池の発電性能評価、日本セラミックス協会2013年会, 2013年3月18日, 東京工業大学(東京都目黒区).

Naoki Furukawa, Yoshihiro Hirata,  
Soichiro Sameshima, Naoki Matsunaga,  
Evaluation of electric power of SOFC  
using reformed biogas on Performance of  
Solid Oxide Fuel Cell, The 14th  
International Symposium on Eco-materials  
Processing and Design, ISEPD2013, 2013  
年 1 月 16 日, かがしま県民交流センタ  
ー (鹿児島県鹿児島市) .

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

鮫島 宗一郎 (SAMESHIMA, Soichiro)  
鹿児島大学・大学院理工学研究科・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・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号： 80145458

松永 直樹 (MATSUNAGA, Naoki )  
宮崎大学・工学部・准教授  
研究者番号： 40405543  
異動のため、平成 24 年 10 月 15 日削除