

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420738

研究課題名(和文)プロトン導電性固体電解質材料の接合と電気伝導特性の向上

研究課題名(英文) Bondability and electrical conductivity of proton conducting electrolytes

研究代表者

坂 えり子 (Ban, Eriko)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：20181042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物型燃料電池の作製コスト削減と電池性能の向上及び長寿命化のため、プロトン導電性電解質材料と低価格なNiを用いたサーメット電極について、良好な電気伝導特性および接合性を有する単セルの作製を試みた。電解質材料には種々のドーパントを添加したBaZrO₃(BZO)、BaCeO₃(BCO)を選択し、そのうちY, Coを添加したBZOとNiOを混合したNi-BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O₃-サーメット材と電解質との間で良好な接合が確認できた。

研究成果の概要(英文)：Solid oxide fuel cell (SOFC) is very attractive due to high energy conversion efficiency and low environmental load. It is important to improve the bondability of electrode and electrolyte for realization of a high power generation efficiency of the fuel cell. The purpose of this study is an establishment of fabrication technique of Ni-cermet consisting of Ni and electrolyte materials and a characterization in the operating environment of SOFC. The cermet samples were prepared by changing the sintering temperature and the mixing ratio of NiO and electrolyte, such as BCO and BZO proton conductors. After heat-treatment in hydrogen atmosphere, Ni-BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O₃-cermet preferably showed higher than 30% open pore ratio for electrode reaction. Behavior of the electrical conductivity of these samples thus processed was desirable for the fuel electrode. The performance of the conductivity of Ni-cermet obtained this experiment was extremely enhanced in comparison to previous work.

研究分野：機能性セラミックス材料

キーワード：電解質材料 Niサーメット電極 接合技術

1. 研究開始当初の背景

エネルギー供給源として化石燃料に依存する部分が大きく、CO₂の排出による地球温暖化や有害な化学物質による環境汚染など多くの問題を引き起こしている。低炭素社会の実現のため炭素に代わる有望なエネルギー源は水素であり、安全で高効率な水素エネルギーシステムを構築・実現するためのプロトン導電性材料を使った燃料電池の研究や材料開発が進められてきた。燃料電池の構成には電解質材料が必要不可欠であり、良好な特性を有するとともに、長寿命の実用材料として化学的安定性や機械的強度特性にも優れていることが求められる。長寿命、高性能であることに加え、プロトン導電性を有する電解質材料の作製には、母材粉末の検討と短時間焼成の条件を確立すること、化学的安定性に関しては動作環境に用いる種々のガス雰囲気中で化学反応等劣化のプロセスを解明すること、劣化抑制のための材料設計を検討することが重要である。また、燃料電池セルを作製する場合、電解質と電極の間の界面における電極反応が電気伝導特性に大きく影響することから、母材と電極材の検討により、粒界抵抗を低減し比表面積の大きな超微粒子を用いることで反応場を拡大することで特性の向上が可能となる。

一方、固体電解質材料に関する研究動向については、材料の候補として水素イオンが固体中を動くことのできるプロトン導電体が注目され、SOFC(固体酸化物型燃料電池)への実用化が期待されていることから、SrZrO₃系、BaCeO₃系、CaZrO₃系をはじめとする固体電解質の母材粉末の作製条件、複合化のための傾斜勾配、接合条件を系統的に調べ、化学的安定性を考慮した低価格・長寿命の電解質材料の作製を目指した。具体的には、母材粉末の作製条件が電解質材料の結晶成長、粒界抵抗に起因する電伝導特性におよぼす影響、水素以外のガスを含む雰囲気中での電解質材料の安定性を調べ、電気伝導性およびプロトン輸率の高い複合材料、傾斜材料を作製すること、電解質材料の複合化および電極材との接合条件を検討して、界面反応や接着性の評価から、安価な電解質材料を創生する。

2. 研究の目的

燃料電池を構成するために必要不可欠な固体電解質にプロトン導電性を有するセラミックス電解質材料を用い、天然ガスの水蒸気改質での水素製造から水素の高純度化に対応できる化学的安定性と電気化学的特性の向上を目指すものであり、母材粉末の作製法の検討、複数の電解質材料との混合や接合による試料の作製と作動環境での劣化抑制のためのセラミックス保護膜の成膜条件を確立することを目的としている。

3. 研究の方法

電解質母材粉末の作製条件の確立のため、通常の前相反応法を用いて、SrZrO₃系、BaCeO₃系プロトン導電性材料に添加するドーパントの種類と添加量が試料の特性に及ぼす影響などの比較検討を行った。次いで、高い電気伝導特性を有する電解質材料とCOやCO₂との反応性の検討から化学的安定性の評価、燃料極および異種電解質材料間の成膜および接合条件の検討、接合体の特性評価(接合強度、接合界面での反応の評価、電気伝導特性・プロトン輸率など電気化学的的特性の評価)を評価した。

具体的な試料作製条件は固相反応法を用いて作製し、試薬にBaCO₃、CeO₂、ZrO₂、Y₂O₃を用いて、組成がBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}となるように秤量し、遊星型ボールミルを用いてこれらの粉末を湿式混合した。この粉末を大気中1200℃で5h仮焼成した後、十分な粉碎・混合を行った。得られた粉末の粒子径を揃え、ペレット状に加圧成型し、さらにCIP(静水圧プレス)を行った後に、大気中1500~1600℃、5hの本焼成を行なった。

得られた焼結体の焼結性の評価は嵩密度の測定、XRD(X-ray Diffraction)による結晶相の同定を行った。SEM(Scanning Electron Microscope)により焼結体破断面の微細構造を観察し、EDX(Energy Dispersive X-ray)による元素分析を行った。電気伝導特性は、複素インピーダンス法を用いて、湿潤1%水素雰囲気中において500~900℃で測定した。全導電率のうちプロトン伝導の占める割合を調べるため、水素濃淡電池(水素酸素濃淡電池)および水蒸気濃淡電池(酸素濃淡電池)を構成し、起電力測定からイオン輸率を算出した。CO₂に対する化学的安定性について100%CO₂雰囲気中800℃でアニール時間を系統的に変化させ、電気伝導特性及び反応生成物の有無からアニール前の試料と比較することにより評価を行った。また、湿潤水素雰囲気中におけるH₂Oに対する化学的安定性をBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}(x=0,0.95)プロトン導電体の電気伝導率の変化から評価すると共に、湿潤雰囲気中だけではなく、バルク試料を水に浸漬させた場合についても同様に実験を行った。電気伝導率の変化を化学反応の観点から明らかにするため、仮焼成後のBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}母材粉末及び本焼成後の試料を純水に浸漬した溶液から採取した上積み液を原子吸光分析により溶出したBa濃度を調べた。

4. 研究成果

最初に、プロトン導電性BaCeO₃を母材として、BサイトのCeとZrの割合を系統的に変えたBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}セラミックスを固相反応法により作製しBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}の焼結性と電気伝導特性から最適な熱処理条件を確立し、引き続いて、その条件を用いて作製したBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}バルクのCO₂とH₂Oに対する化学的安定性を検討した。

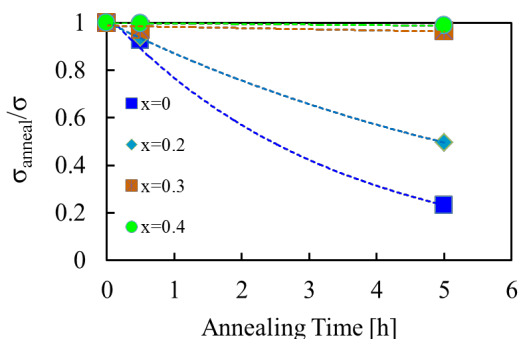


図1 Zrの割合が異なるBaCe_{0.95-x}Zr_xY_{0.05}O_{3-δ}のアニール時間と電気伝導率の関係

図1にCO₂アニール時間と電気伝導率の関係を示す。1550 で焼結した BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} (x=0)試料の電気伝導率は 1%水素雰囲気中 900 において $1.4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ であり、測定した中で最も高い値を示したが、短時間のCO₂アニールによって著しく低下することがわかった。一方、Zrの割合が大きい x=0.4 の BaCe_{0.55}Zr_{0.4}Y_{0.05}O_{3-δ} 試料の電気伝導率は x=0 の試料と比較すると低いが、CO₂アニール後も電気伝導特性が維持された。図2にBa濃度と試料浸漬時間の関係を示す。いずれの試

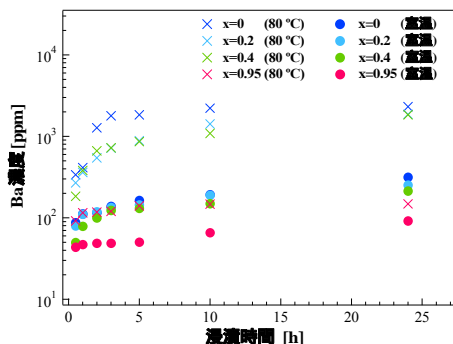


図2 Ba濃度とBaCe_{0.55}Zr_{0.4}Y_{0.05}O_{3-δ}試料の浸漬時間の関係

料も浸漬時間が長くなるにつれて、純水中に溶けるBa濃度が増大していることが確認できる。80 の湯につけた x=0 試料からは $2.3 \times 10^3 \text{ ppm}$ のBaが溶出しているのに対し、x=0.95 試料は同様な条件においてもBa濃度は $1.5 \times 10^2 \text{ ppm}$ 程度であり、水へのBa溶出が著しく抑制されている。また、純水への長時間浸漬により耐水性を調べた結果、x=0 試料はBaの溶出により電気伝導率は短時間で低下したのに対し、x=0.95 試料は長時間浸漬後も浸漬前の電気伝導率が維持されていた。

次に、燃料極との接合を検討するため、電解質粉末 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α}(BCY) および BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O_{3-α}(BZYCo)の仮焼粉を使って、質量比がNiO:電解質粉末=5:5、7:3、8:2となるように混合した後、一軸加圧および静水圧プレスによりφ20mmのペレット状に成型し、大気中 1200~1400 で本焼成しNiO-BCY および NiO-BZYCo 焼結体とした。その後、1%H₂(+99%Ar)雰囲気中でアニール

を行ったNi-BCYおよび、Ni-BZYCoのサーメット試料は、XRD、密度測定および開気孔率の算出、SEM・EDXなどにより種々の物性を調べた。また、電気伝導特性は直流四端子法により、温度範囲 200~800 で湿潤 1%H₂(+99%Ar)雰囲気中、Ar 雰囲気中でそれぞれ導電率を測定した。図3に湿潤 1%H₂雰囲気中で温度を変えて導電率を測定した。そ

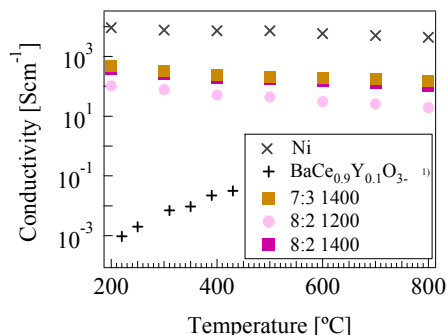


図3 湿潤1%H₂雰囲気中におけるNi-BCYの導電率

の結果を示す。

Niおよびサーメット試料の導電率は、温度の上昇に伴い低下し金属的挙動を示す。一方、BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α}の導電率の値は低いものの、サーメット試料とは逆に温度の上昇に伴い上昇している。Ni-BCYの電気伝導に関わる導電種を検討するためにAr 雰囲気中における導電率を測定し、図4にその結果を示す。

この図から、Ni-BCYの導電率は400 付近を境にその傾きが変化しAr 雰囲気中では導電種が電子のみの導電率であるが、湿潤水素雰囲気中では電子のみならず、イオンが電気伝導に寄与し、電子とイオンの混合伝導によるものと考えられる。温度の上昇に伴い、その傾きの差も大きくなることから、700 以上の高温域ではイオン伝導が支配的になる。Ni-BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O_{3-α}については、開気孔率は、NiO:BZYCo=7:3、焼成温度 1200 の試料で約 35%であり、サーメット試

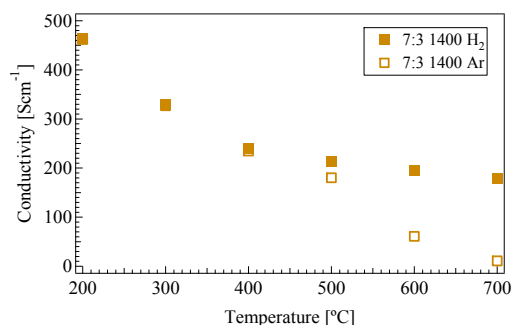


図4 異なる雰囲気中におけるNi-BCYの導電率

料の導電率はBZYCoのそれより3桁程度高く、Ni-BCYと同等の値を示した。また、NiO:BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O_{3-α} = 8:2の試料は湿潤 1%H₂ 雰囲気中、広い温度範囲で最も高い電気伝導率を示した。この導電率は従来の研究報告よりも高い値である。

これらの結果から導電率を決定する直接

的な要因は開気孔率だけでなく、Ni 粒子と電解質粒子の密着性が重要であり、三相界面が増加することで導電率は向上したと考えられる。NiO: Ni-BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O_{3-δ} = 5 : 5 の混合粉末を使ってインクを混練し、BZYCo 基板にスクリーン印刷法を用いて、サーメット材を塗布した接合体では、良好な接合を確認できた。

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)

高安 蒼生, 池邊由美子, 坂えり子: NiO/BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O_{3-δ} サーメットの作製と評価」名城大学総合研究所紀要, 第 20 号, pp. 195-198, (2015-3) 査読なし

田淵正義, 池邊由美子, 坂えり子: 「遷移金属をドーピングした BaZrO₃ の焼結性と電気伝導特性」名城大学総合研究所紀要, 第 19 号, pp. 143-146, (2014-3) 査読なし

〔学会発表〕(計 6 件)

森下皓矢, 高安蒼生, 平田治郎, 池邊由美子, 坂えり子: Ni を添加した BaZrO₃ プロトン伝導体の焼結性と電気伝導特性 日本セラミックス協会 2016 年年会、発表番号 1P178 2016 年 3 月 14 日-16 日、早稲田大学(西早稲田キャンパス; 東京都新宿区)

A. Takayasu, Y. Ikebe, E. Ban: “Preparation and characteristics of Ni/BaZr_{0.91}Y_{0.08}Co_{0.01}O_{3-δ} cermet anode”, The 11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim-11), Korea Symposium 25 TP1-128 (2015-8), ICC Jeju (Jeju, Korea)

E. Ban, Y. Ikebe, T. Fukunaga: “Electrical conductivity and chemical stability of proton conducting BaMO₃ (M=Zr, Ce)” The 17th International Conference on Solid State Protonic Conductors (2014-9), Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Korea

Y. Ikebe, E. Ban: “Effect of transition metal doping on electrical conductivity and chemical stability of SrCeO₃-based proton conductor” The 17th International Conference on Solid State Protonic Conductors (2014-9), Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Korea

D. Suzuki, Y. Ikebe and E. Ban “Electrical conductivity and chemical stability of SrCeO₃ doped with transition metal” International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2013, September 11-13, Bangkok International Trade & Exhibition Centre(BITEC),Bangkok, Thailand

M. Tabuchi, Y. Ikebe and E. Ban “Sinterability and electrical conductivity of proton conducting BaZr_{0.91}M_{0.08}Co_{0.01}O_{3-α} (M=Dy, Gd, Y, Yb)” International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2013, September 11-13,

Bangkok International Trade & Exhibition Centre(BITEC),Bangkok, Thailand

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂 えり子 (Ban, Eriko)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号: 20181042

(2) 研究分担者

池邊 由美子 (Ikebe, Yumiko)

名城大学・理工学部・助教

研究者番号: 50553822

(3) 研究協力者

田淵 正義 (Tabuchi, Masayoshi)

鈴木 大輝 (Suzuki, Daiki)

福長 継人 (Fukunaga, Tuguto)

高安 蒼生 (Takayasu, Aoi)