

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18239

研究課題名(和文) 両イオン伝導体を用いた高効率メタン発電用固体酸化物形燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of Solid Oxide Fuel Cells with Mixed Ion Conductor for High Efficiency Methane Operation

研究代表者

島田 寛之 (SHIMADA, HIROYUKI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：60738285

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：従来SOFCは電解質に酸化物イオン伝導体を用いているため、反応生成物によりメタン等の燃料が希釈されてしまうが、両イオン伝導SOFCでは、H₂Oを空気極側に生成させることで、高効率発電が可能となる。本研究は、実用レベルの両イオン伝導性SOFC開発を目指し、材料開発と評価を行った。電解質の材料開発として、両イオン伝導性を有する材料としてBa(ZrCeYb)O₃を選択し、そのイオン輸率を明らかにした。また、両イオン伝導性SOFC用の電極を開発し、これらを用いた燃料極支持型SOFCを作製することで、高い起電力と発電出力を実現し、メタン発電における高効率実現のための課題を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Mixed proton- and oxide ion conducting SOFCs can theoretically achieve higher voltage and resulting higher efficiency compared with conventional oxide ion-conducting SOFCs because of little or no dilution of fuel at the anode side. This study investigated electrolyte and electrode materials for realizing high efficiency mixed ion conducting SOFCs using methane. As a result, we revealed ionic transport property of Ba(ZrCeYb)O₃ and developed cathodes and anodes for mixed ion conducting SOFCs. An SOFC using developed components showed high open-circuit voltage with high power density. Also, we revealed keys for achieving high efficiency methane operation.

研究分野：セラミックス、電気化学、無機材料、エネルギー変換工学、燃料電池、電気分解

キーワード：燃料電池 SOFC 両イオン伝導 プロトン 高効率 セラミックス 電気化学 メタン

1. 研究開始当初の背景

SOFC は、発電効率 70% (LHV) 以上を実現する次世代電源として期待されている。従来の SOFC は電解質に酸化物イオン伝導体を用いているため、電気化学反応の生成物 (H_2O 、 CO_2) が燃料極側に生じ、燃料 (H_2 や CH_4) が希釈されてしまう。この結果、熱力学的に電池電圧が低下するが、これに対し、両イオン伝導 SOFC では、 H_2O を空気極側に生成させ、燃料極側での生成物は CO_2 のみとすることで、燃料の希釈が抑制できる (図 1) [1]。その結果、両イオン伝導性 SOFC は、より高い電池電圧で運転することができるようになり、発電効率を改善できる (図 2; 800 °C、燃料利用率 80% 時に 70mV 電池電圧上昇)。加えて、両イオン伝導性材料であるペロブスカイト型酸化物とニッケルのサーメット電極が、メタン発電において、高い活性 (低過電圧と高炭素析出耐性) を有している [2]。

以上のように、各要素研究においては両イオン伝導性 SOFC の実現性を示唆する結果が得られているが、電解質材料の伝導率や化学的安定性、電極の電気化学的な活性において実用レベルを満たしていなかった。

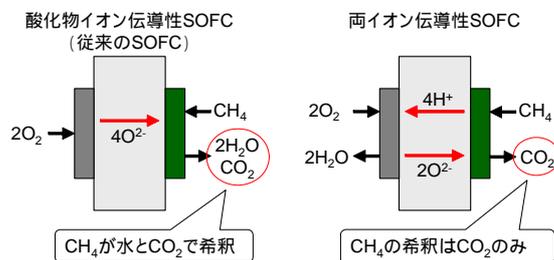


図 1 両イオン伝導性SOFCのメタン発電の概念

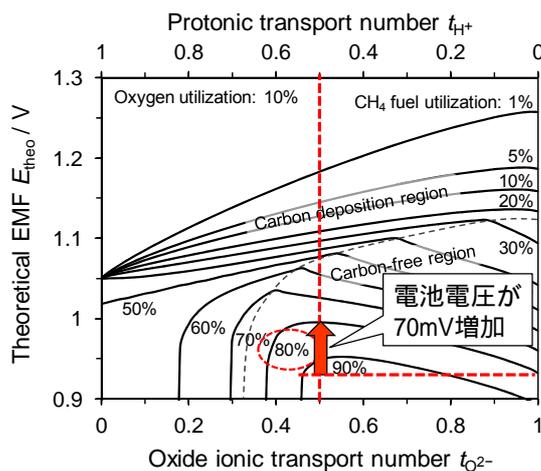


図 2 メタンを燃料とした燃料電池の起電力のイオン輸率依存性 (800 °C)

2. 研究の目的

本研究は、両イオン伝導性 SOFC という新しい概念の SOFC をさらに発展させ、実用レベルセル開発を目指し、メタン燃料時にお

ける発電効率について検討する。具体的には、両イオン伝導性を有する新しい電解質の探索を行い、有望な電解質についてイオン輸率を明らかにすること、両イオン伝導性電解質と両立性が高く、かつメタン燃料発電に高い活性を有する燃料極を開発し、プロトンと酸化物イオンが同時にキャリアとなる際の電極反応機構を解明すること、燃料極支持型 SOFC を作製し、メタン燃料発電における発電効率について検討することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 電解質となる両イオン伝導体の探索と評価を実施した。プロトン伝導体として知られるペロブスカイト型酸化物が、特定の条件下で両イオン伝導性を発現する。そこで、 $Ba(ZrCe)O_3$ 系を中心に調査を行い、有望な新規材料においては、プレス成型によりペレット成形体を作製し、伝導率を交流インピーダンス法により測定した。

(2) 両イオン伝導性 SOFC 用高活性電極を作製し、反応機構について考察した。燃料極として Ni と両イオン伝導体のサーメット電極を、空気極として電子伝導性のペロブスカイト型酸化物と両イオン伝導体を複合化した材料を作製した。これらの電極を両イオン伝導性 SOFC に搭載し、電極の電気化学特性を評価した。

(3) 燃料極支持型 SOFC の製造方法について検討を行った。 $Ba(ZrCe)O_3$ 系電解質はスピノコート法、電極材料はスクリーン印刷法により塗布し、焼成することを基本として SOFC 製造を行った。各部材の膜厚や焼成温度をパラメータとして、走査型電子顕微鏡 (SEM) と波長分散型蛍光 X 線分析 (WDS) により、最適な製造条件の確立を目指した。

(4) 作製した燃料極支持型の両イオン伝導性 SOFC の発電特性を、燃料として水素とメタンを使用して評価した。起電力によりイオン輸率特性を評価し、インピーダンス法により内部抵抗を測定した。

4. 研究成果

(1) 高伝導率両イオン伝導体として、 $Ba(ZrCeYb)O_3$ (BZCYYb) についての材料基礎物性評価および BZCYYb を電解質とした固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の試作・評価を行った。現在の SOFC は Ni とセラミックスのサーメットを燃料極兼支持体とした燃料極支持型が主流となっており、電解質材料と燃料極支持体を高温共焼結することにより SOFC を製造する。その際に懸念されるのが、燃料極中の Ni が電解質に拡散することによる電解質材料物性への影響である。そこで、BZCYYb 単体材料と BZCYYb に 2wt%NiO を固溶させた材料 (BZCYYb-Ni) について材料評価を行った。伝導率としては、両材料とも当初

目標値（0.02S/cm、700 時）を超える 0.025S/cm（700 時）を示したが、熱膨張挙動とイオン輸率に大きな差異が表れた。BZCYb の熱膨張挙動として 700 付近で結晶構造中のプロトン量の変化に伴うと考えられる体積変化が観測されたが、BZCYb-Ni は温度変化に対しほぼ直線的な熱膨張挙動を示した。また、イオン輸率に関しては、BZCYb が 800 の高温領域においても約 90%を維持したのに対し、BZCYb-Ni では約 70%と低下した（図 3）。この結果は、Ni が固溶することにより、材料中のプロトン量が減少したことと電子（ホール）伝導性が発生したことによると考えられる。また、BZCYb を電解質とした NiO-BZCYb 燃料極支持型 SOFC のイオン輸率は、BZCYb が有するイオン輸率（90%以上）よりも低い 85%であり、明らかに共焼結時に NiO-BZCYb 燃料極から Ni が BZCYb 電解質に固溶した影響が表れていた。ここでは、両イオン伝導 SOFC を実現する電解質候補材料を見出したとともに、SOFC 製造プロセス起因の課題を明らかにすることができた。

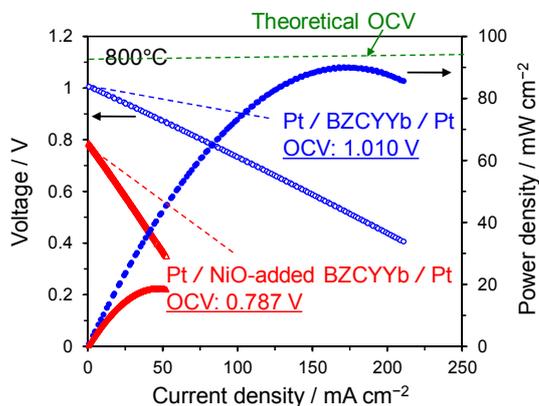


図3 BZCYbとBZCYb-Ni電解質のI-V特性（800 時）

(2) 両イオン伝導性 SOFC のセル製造条件の最適化のために、燃料極支持型 SOFC の BZCYb 電解質と NiO-BZCYb 燃料極支持体における、共焼結条件とセル特性の相関性について検討した。前項の結果から、高温焼成プロセス中に起こる Ni の BZCYb 結晶中への固溶が、BZCYb 結晶中のプロトン濃度を低下させることによりプロトン伝導率が低下することが課題であることが明らかとなった。そこで、BZCYb 電解質と NiO-BZCYb 燃料極支持体の共焼結温度を 1300 から 1400 まで変化させ、NiO-BZCYb 燃料極支持体から BZCYb 電解質への Ni の拡散の様子を、SEM-WDS により分析した。その結果、共焼結温度の増加に伴い、Ni の拡散量および拡散距離が増加することを半定量的に把握することができた（図 4）。さらに、作製した燃料極支持型 SOFC を交流インピーダンス法により抵抗分離した結果、電解質のオーミック抵抗が共焼結温度の上昇に伴い、増加することが観測された。また、イオン輸率の観点からは、BZCYb 電解質の膜

厚が重要であり、現在の共焼結によるセル製造プロセスでは、電解質膜厚 20 μm 以上とすることにより、90%以上のイオン輸率（700 時）を達成できた。

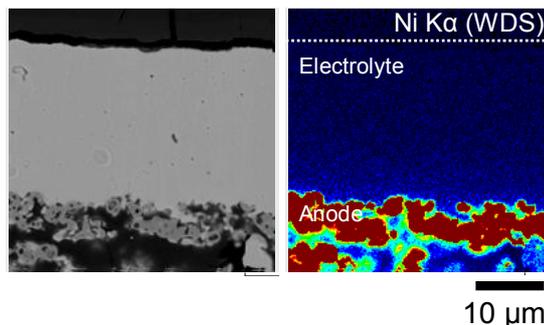


図4 BZCYb電解質を用いた燃料極支持型SOFCの断面SEM-WDS像（共焼結温度：1400 時）

(3) 電解質材料としては BZCYb、燃料極材料としては Ni-BZCYb が有望であり、製造条件を最適化することができたが、実用に耐え得るデバイスとして成立するためには、低抵抗・高安定性の空気極が必要である。そこで、空気極に高活性材料である $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_3$ （LBC）を用い、さらに対焼結性を向上させるために BZCYb を 50wt% 混合した LBC-BZCYb 空気極を作製した。加えて、空気極と電解質の間に多孔質構造の BZCYb 中間層を挿入することにより、接触界面状況を改善した SOFC を作製した。電気化学特性を評価したところ、空気極側の反応抵抗を低減することによる発電出力の向上だけでなく、中間層により電子リークを抑制し、極めて高いイオン輸率を実現する両イオン伝導性 SOFC の試作に成功した。イオン輸率の一つの指標として、水素 空気をを用いた 600 時の測定起電力が理論起電力の 97%以上を示したが、これは実測値としては世界的にも極めて高い値であった。また、BZCYb 系材料と開発電極を用いて大型実用セル試作にも成功し、これらを用いての発電効率測定を実施した。その結果、出力特性としては小型セルと同等の性能を示したが、高効率発電のためには、電極のガス拡散性の向上や流速制御等の課題が明らかとなった。特にメタンを燃料とした際には、温度と流量の均一化が重要であった。実際に高効率発電を実証するためには、より詳細な追加検討が必要であるが、本研究をとおして、SOFC のさらなる高効率化を可能とする材料・セル部材の開発に成功し、実用セル評価を行うことにより、両イオン伝導性 SOFC の成立性と課題を示すことができた。

<引用文献>

- [1] H. Shimada, et al, J. Electrochem. Soc., 160, F597-F607 (2013).
- [2] H. Shimada, et al, Solid State Ionics, 193, 43-51 (2011).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Hiroyuki Shimada, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Yuki Yamaguchi, Katsuhiro Nomura, Additive effect of NiO on electrochemical properties of mixed ion conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 125 巻, 2017, 257-261

DOI: 10.2109/jcersj2.16237

Hiroyuki Shimada, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Katsuhiro Nomura, Yuki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, Improved transport property of proton-conducting solid oxide fuel cell with multi-layered electrolyte structure, Journal of Power Sources, 査読有, 364 巻, 2017, 458-464

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.038

Hiroyuki Shimada, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Yuki Yamaguchi, Katsuhiro Nomura, Yoshinobu Fujishiro, Effect of Ni diffusion into $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ electrolyte during high temperature cosintering in anode-supported solid oxide fuel cells, 44 巻, 2018, 3134-3140

DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.081

〔学会発表〕(計5件)

Hiroyuki Shimada, Toshio Suzuki, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Koichi Hamamoto, Yoshinobu Fujishiro, 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (招待講演)(国際学会)

Hiroyuki Shimada, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Yoshinobu Fujishiro, 229th ECS meeting (国際学会)

Hiroyuki Shimada, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Yuki Yamaguchi, Katsuhiro Nomura, 41st International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (国際学会)

Hiroyuki Shimada, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Yuki Yamaguchi, Katsuhiro Nomura, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演)(国際学会)

島田寛之, 山口十志明, 鷺見裕史, 野村勝裕, 山口祐貴, 藤代芳伸, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
島田寛之, 山口十志明, 山口祐貴, 藤代芳伸, 第26回 SOFC 研究発表会

産業技術総合研究所・材料・化学領域・
無機機能材料研究部門・主任研究員
研究者番号：60738285

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

島田 寛之 (SHIMADA, Hiroyuki)