

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05009

研究課題名(和文) 低温作動SOFC実現に向けたSi欠損ランタンシリケート酸化物イオン伝導特性の向上

研究課題名(英文) Improvement of oxide ionic conductivity of Si-deficient lanthanum silicate for realization of low temperature operation of SOFC

研究代表者

中山 享 (Susumu, Nakayama)

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：50300637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Si欠損型ランタンシリケートをc軸配向させることにより、500℃でのイオン導電率0.03 S・cm⁻¹を達成できた。c軸配向性を高めることで、電解質のイオン導電率および電解質-電極間の酸化物イオンのやり取りの改善ができ、イオン導電率の向上および電解質-電極界面抵抗の低減によって厚み1 mmのc軸配向品を用いた電荷質支持型SOFC単セルで500℃にて70 mW・cm⁻²付近の最大電力密度が実現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、500℃以下で最大出力100 mW・cm⁻²を超える電解質支持型SOFC実現は難しいと考えられてきた。電解質を限界まで薄くできるアノード支持型は電氣的損失を低減できる利点があるものの、構造、製作および長期安定性では電解質支持型が有利である。イオン伝導の異方性を有し、c軸配向により500℃以下で高い酸化物イオン導電率が得られるアパタイト酸化物イオン伝導体は500℃以下で作動できる電解質支持型SOFC実用化の道を拓くことになる。

研究成果の概要(英文)：By orienting the Si-deficient lanthanum silicate on the c-axis, an ionic conductivity of 0.03 S cm⁻¹ at 500℃ was achieved. By increasing the c-axis orientation, the ionic conductivity of the electrolyte and the exchange of oxide ions between the electrolyte and the electrode can be improved. By improving the ionic conductivity and reducing the electrolyte-electrode interface resistance, the maximum power density of the electrolyte-supported SOFC single cell using the c-axis oriented ceramic with a thickness of 1 mm was around 70 mW cm⁻² at 500℃.

研究分野：無機化学

キーワード：アパタイト酸化物イオン伝導体 固体酸化物型燃料電池

1. 研究開始当初の背景

高酸化物イオン伝導を有するスカンジウム安定化ジルコニアなどを電解質材料に用いた固体酸化物型燃料電池 (SOFC) がすでに製品化されているが、その作動温度は 750°C 以上と高いために耐熱性素材の使用や熱に弱い電子部品の保護設計などが必要であり、500°C 以下での作動が可能な SOFC の実現が強く求められている。「アパタイト型構造を有するランタンシリケート酸化物イオン伝導体 (アパタイト酸化物イオン伝導体と呼ばれる)」は、研究代表者が 1990 年代半ばに見出し、600°C 以下の低中温域では従来の酸化物イオン伝導体に比べ、著しく高い伝導性を示す。このアパタイト型ランタンシリケートは、他の酸化物イオン伝導体が酸素欠陥を利用してイオン伝導することとは異なり、図 1 の結晶構造から分かるように 2a-サイトに位置する伝導種の酸素 O がイオン伝導に寄与している。研究代表者は、単結晶を用いた実験で c 軸方向の導電率が

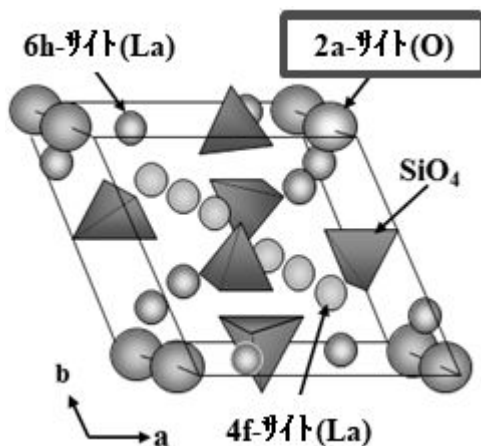


図 1 アパタイト型ランタンシリケートに提案された結晶構造 (c 軸に沿って高い酸化物イオン伝導を示す)

垂直方向 (または多結晶体) に比べ 2 桁程度高い酸化物イオン伝導の異方性を明らかにしている。このような理由から、低中温域作動の SOFC 電解質材料として特に注目を浴びている。酸化物イオン伝導は、アパタイト組成 $\text{La}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-1}$ ($x=8 \sim 9.33$) よりも La 過剰組成 < 例えば $\text{La}_{9.85}\text{Si}_6\text{O}_{26.775}$ > において 2 桁以上高い値を示す。アパタイト組成の領域では、最大の酸素数は 26 個、2a-サイトに位置する酸素は最大 2 個となる < $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 組成 >。これまで、La 過剰組成 (酸素も過剰な組成となる) の優れたイオン伝導は「格子間酸素の存在」によるものと説明されてきた。これに対し、名古屋工業大学・福田らは X 線回折法による構造解析から La 過剰組成の $\text{La}_{9.5}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ は、Si 空孔が存在する Si 欠損型 $\text{La}_{9.50}(\text{Si}_{5.87-0.13})\text{O}_{26}$ であると報告している < *Chemistry of Materials*, 25, 2154–2162 (2013) >。研究代表者は、アパタイト酸化物イオン伝導体の発見当初から、La 過剰組成の緻密化されたセラミックスの測定密度が X 線回折結果と La 過剰組成の式量より計算した理論密度に一致しないことを疑問に思っていた。ところが、Si 欠損型組成を適応すると測定密度と理論密度が一致するため、Si 欠損型が正しいと考えた。研究代表者が開発した「種結晶法によるセラミックスからの単結晶育成技術」 < *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 207-210 (2013). > にて作製したアパタイト基本組成 $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 単結晶および La 過剰組成 $\text{La}_{9.85}\text{Si}_6\text{O}_{26.775}$ 単結晶を用いて、東京工業大学・八島と藤井らが中性子回折法により結晶構造および量子化学計算によりイオン伝導機構を決定した。その結果、La 過剰組成 $\text{La}_{9.85}\text{Si}_6\text{O}_{26.775}$ 単結晶は Si 欠損型 $\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826-0.174})\text{O}_{26}$ であり、アパタイト基本組成 $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 単結晶より 26 倍高いイオン伝導を示す理由を明らかにした < *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 10835-10846 (2018). >。これら知見を踏まえて、研究代表者はこれまでに実現しているアパタイト型ランタンシリケートセラミックスの 500°C での導電率 $0.014 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ は、その特徴的な伝導機構の解明によって導電率 $0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の達成が可能であり、さらに酸化物イオン伝導の異方性 (c 軸方向で非常に高い導電率が発現) から c 軸配向セラミックス作製によって、500°C での導電率を $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ もに近づけることができると考えた。一方、500°C 以下で作動する SOFC の実現については、現時点で厚み 1 mm のセラミックスを用いた電解質支持型単セルにおいて 500°C で最大出力 $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 付近の値が得られているが、導電率から予想される最大出力の 1/2 以下である。アパタイト型ランタンシリケートでは、その特徴的な伝導機構から電解質内部および電解質 - 電極界面のイオン伝導を十分に理解することが 500°C 以下で作動できる SOFC の実現化では重要であると考えた。

2. 研究の目的

アパタイト型ランタンシリケートの SOFC 発電特性については、溶射法で作製した電解質厚み 0.1 mm のアノード支持型単セルで 600°C にて最大出力 $22 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ の報告 < *Solid State Ionics*, 181, 1707 (2011) > がある。同様に低中温域で高い酸化物イオン導電率を示す安定化セリアでは、電解質厚み 0.005 mm のアノード支持型単セルで 500°C にて最大出力 $150 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ の報告 < *Solid State Ionics*, 170, 9 (2004) > がある。アノード支持型は電解質を薄くできることから電氣的損失を低減できる利点があるものの、構造、製作、長期安定性で電解質支持型が有利である。研究代表者は、電解質支持型 SOFC の実用化を目指しており、その電解質材料となるアパタイト型ランタンシリケートの 500°C での導電率 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の達成によって、十分な機械的強度が確保できる電解質厚み 0.3 mm で 500°C 以下での最大出力 $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ の実現が可能と考えた。導電率を向上させるため、研究代表者はアパタイト酸化物イオン伝導体の酸化物イオン伝導の異方性に着目し、*c* 軸配向セラミックス (強磁場下での配向 < *Ceramics International*, 40, 1221-1224 (2014). >) の検討も行ってきた。図 2 のように、無配向セラミックス内はイオン伝導チャンネル方向がランダムであり途中で切れるのに対し、*c* 軸配向セラミックスではイオン伝導チャンネル方向をある程度揃えることができることからイオン伝導が容易となり、実際にバルク抵抗が 1 桁以上軽減できた。さらに、SOFC 発電特性に大きく影響を与える電解質 - 電極界面抵抗も著しく低減でき、イオン伝導チャンネル方向が揃うことでアノードおよびカソードでの三相界面との接点が増え反応が生じ易くなり、発電出力低下が改善できると考えた。

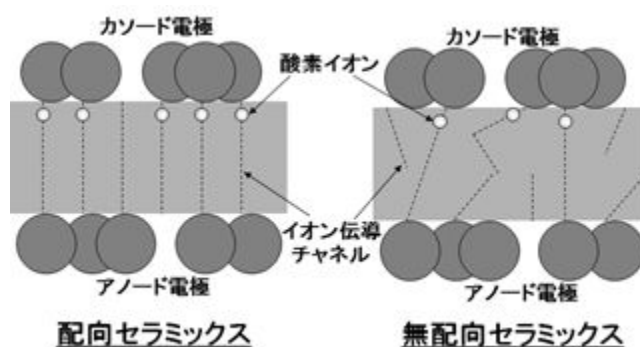


図 2 配向によるバルク抵抗と界面抵抗の低減モデル

3. 研究の方法

まず、Si 欠損型のアパタイト型ランタンシリケートの無配向セラミックスにて 500°C でのイオン導電率 $0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を達成するため、化学組成を変更する。ランタンシリケートの La と Si の一部をアルカリ金属、アルカリ土類元素および遷移元素で置換、価数およびイオン半径でデータ整理・解析、La が位置する *4f*-サイトおよび *6h*-サイトの選択的イオン置換の検討などを行う。また、イオン伝導の向上が確認された組成物の単結晶を作製し、中性子回折測定による結晶構造解析および量子化学計算によるイオン伝導機構検討も行う。次に、*c* 軸配向セラミックスにて 500°C でのイオン導電率 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を達成するため、配向技術の改良を行う。また、SOFC 発電特性に大きく関与する電解質 - 電極界面抵抗が *c* 軸配向セラミックスで著しく低減される要因を明らかにするため、電極材料および電極 - 電解質緩衝層材料の変更、さらに形成方法の変更を行う。電解質厚み 1 mm の電解質支持型 SOFC 単セルにて最大出力の向上を検討し、その結果を踏まえて電解質厚み 0.3 mm の電解質支持型 SOFC 単セルの検討を行う。

4. 研究成果

アパタイト型ランタンシリケートの反磁性の La の代わりに同じ 3 価でイオン半径の近い常磁性の希土類元素 Nd を用いることで磁場配向し易い $\text{Nd}_{0.565}(\text{Si}_{5.826-0.174})\text{O}_{26}$ 組成の *c* 軸配向セラミックスを作製した。その *c* 軸配向品を電解質に用いた SOFC 単セルにて発電特性に大きく影響を与える電極 / 電解質の界面抵抗も著しく低減できるという有用な結果を得た。その結果を図 3 および図 4 に示す。Si 欠損型の $\text{Nd}_{0.565}(\text{Si}_{5.826-0.174})\text{O}_{26}$ 組成の無配向セラミックスおよび *c* 軸配向セラミックスは、1750°C にて焼結した後、直径 20 mm で厚み 1 mm に加工し、両面に DC スパッタリング法にて Pt 電極を形成した。燃料極側に 3% -H₂ ガス (Ar バランス) 空気極側に Air を流し、500°C で SOFC 発電測定および EIS 測定を行ったものである。無配向セラミックスに対して *c* 軸配向セラミックスでは当然バルク抵抗の低下は見られたが、電解質 - 電極界面抵抗の著しい低下も観測され、本研究の目的であるアパタイト酸化物イオン伝導体を用いた電解質支持型 SOFC 単セルの発電特性向上を実現する上では、*c* 軸配向技術が非常に重要であることを示している。これは、2. で述べたイオン伝導チャンネル方向が揃うことでアノードおよびカソードでの三相界面との接点が増え反応が生じ易くなったことによると考える。バルク抵抗の 1 桁程度

軽減は、図 5(a)のように無配向セラミックス内はイオン伝導チャンネル方向がランダムであり途中で切れるのに対し、図 5(b)のように配向セラミックスではイオン伝導チャンネル方向をある程度揃えることができることからイオン伝導が容易となることからでき、これにより SOFC 最高発電出力の改善にも至った。さらに、図 5(c)のように電極 / 電解質の間に 1 μm 程度の拡散層 ((CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.2}) を形成すると SOFC 最大発電出力が 3 倍以上向上する結果も得られている。

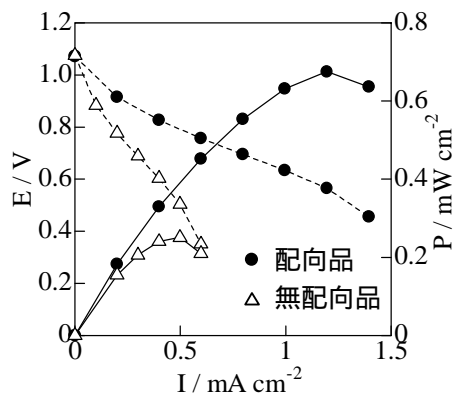


図 3 厚み 1 mm の 2 種類のセラミックス電解質を用いた 500 °C での SOFC 発電特性

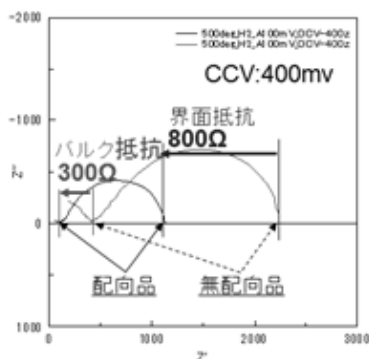


図 4 図5のSOFCセルの500 °CでのEIS結果

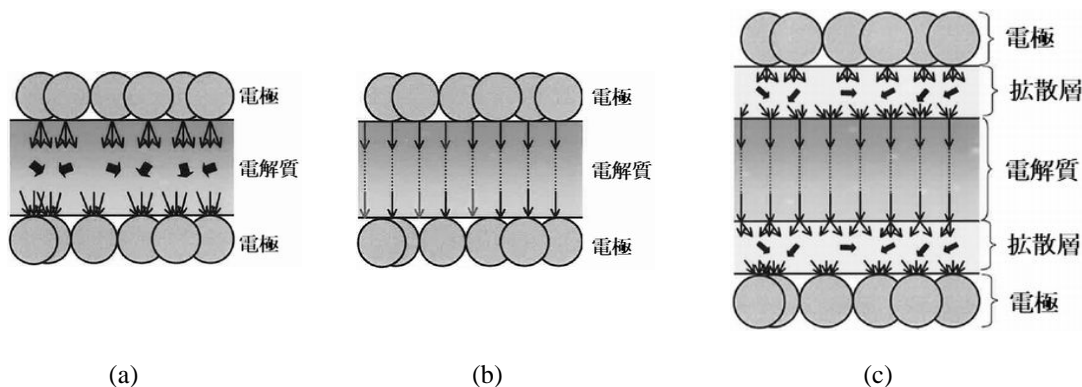


図 5 電解質中の酸化物イオン伝導が(a)等方的および(b)異方的を示す場合、(c)拡散層を形成した場合の伝導機構模式図 (矢印は酸化物イオン伝導方向を示す)

化学組成の変更により Si 欠損型のアパタイト型ランタンシリケートの無配向セラミックスでは 500°C の導電率 $0.015 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の実現、さらに *c* 軸配向セラミックスでは 500°C の導電率 $0.03 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の実現と、従来のイオン導電率を向上はできた。図 6 および図 7 に、500°C の導電率向上ができた Si 欠損型のアパタイト型ランタンシリケートの無配向セラミックスおよび *c* 軸配向セラミックスを電解質に用いた 500°C での SOFC 発電特性を示す。電解質厚みは 1 mm、DC スパッタリング法にて燃料極および空気極に形成した Pt 電極と電解質の間に 1 μm 程度の拡散層 ((CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.2}) を形成した。燃料極側に 3% -H₂ ガス (Ar パランス)、空気極側に Air を流

し、500°CでSOFC発電測定を行った。無配向セラミックスの場合SOFC最高発電出力は $16\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近であるが、*c*軸配向セラミックスの場合SOFC最高発電出力は $70\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近と約5倍の向上となった。また、Si欠損型のアパタイト型ランタンシリケートの単結晶を「種結晶法によるセラミックスからの単結晶育成技術」により作製したところ、*c*軸方向の500°Cの導電率は $0.044\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (*c*軸に垂直方向の500°Cの導電率は $0.00069\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)であり、*c*軸配向セラミックスの配向度のさらなる向上によってSOFC発電特性の向上が期待できる。

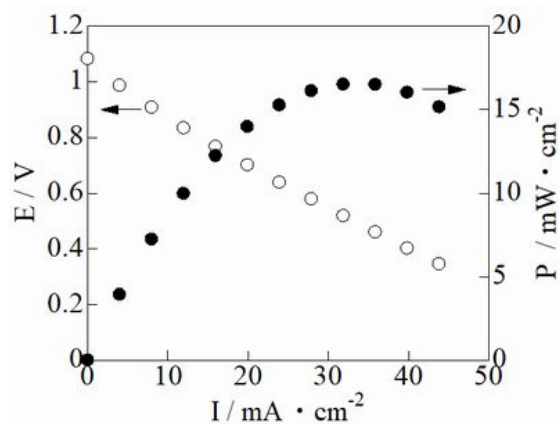


図6 厚み1mmのアパタイト型ランタンシリケートの無配向セラミックス電解質を用いた500°CでのSOFC発電特性

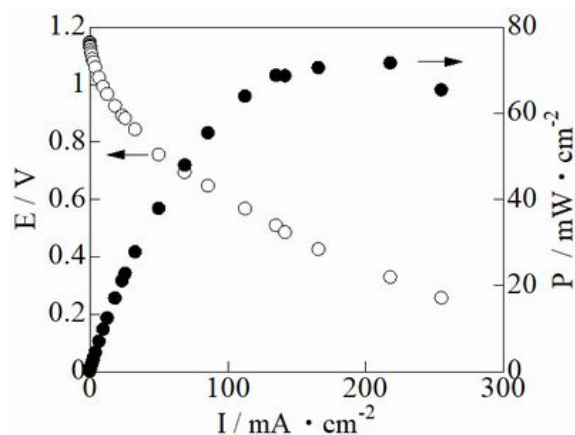


図7 厚み1mmのアパタイト型ランタンシリケートの*c*軸配向セラミックス電解質を用いた500°CでのSOFC発電特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------