

機関番号：84510

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560638

研究課題名（和文） 中温作動型SOFCへの適用を目指したアパタイト型固体電解質薄膜の高イオン伝導化

研究課題名（英文） Improvement of conductivity of the apatite-type ionic conducting films to use as solid electrolytes of intermediate temperature SOFCs

研究代表者

吉岡 秀樹 (YOSHIOKA HIDEKI)

兵庫県立工業技術センター 環境・バイオ部

研究者番号：10470246

研究成果の概要（和文）：

高イオン伝導性のアパタイト型固体電解質薄膜を用いた中温作動固体酸化物形燃料電池(SOFC)を開発した。酸化ニッケルとアパタイト型イオン伝導体からなるサーメット基板上に直流プラズマ溶射法でアパタイト型固体電解質薄膜を作製し、さらにスクリーン印刷により正極を形成し、SOFC発電を実証した。また、溶射条件、電極材料、電極の作製条件を検討し、発電出力を向上させた。さらに、スパッタリングによるアパタイト型固体電解質薄膜の作製も行った。

研究成果の概要（英文）：

Intermediate temperature SOFCs using apatite-type ionic conductors as a thin film electrolyte have been developed. The films of apatite-type solid electrolytes were deposited by atmospheric DC plasma spraying on the anode substrates consisting of NiO and apatite ionic conductors. Cathode materials were then screen-printed on the apatite films. The SOFCs thus obtained showed maximum power densities of 150 mW cm^{-1} which have been improved by optimizing the deposition conditions and the electrode compositions. Sputtering depositions of the apatite-type solid electrolytes also have been studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：4801(J)

キーワード：固体酸化物形燃料電池、中温作動、アパタイト型イオン伝導体、ランタンシリケート、溶射、スパッタリング

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)はエネルギー変換効率高く、水素だけでなくバイオガス等からも直接発電が可能であり、クリーンな次世代電源として期待されている。しかし、実証実験段階にあるSOFCでは、運転温

度が800～1000℃と高く、長時間運転における耐久性に問題がある。このため、600～800℃の中温度で運転できる中温作動型SOFCが検討されている。中温作動型SOFCを実現するためには、中温度域で高い伝導度を示すイオン伝導体を電極支持型SOFCの

固体電解質薄膜として用いる必要がある。

(2) アパタイト型構造のランタンシリケートは電子伝導性が低く、中温度域で高いイオン伝導性を示すことが知られている。われわれは Mg を少量添加することにより、アパタイト型ランタンシリケートのイオン伝導度が約 1 桁向上することを 2004 年に見出した。さらに、電極支持型の SOFC を開発するために、2006 年度の JST シーズ発掘試験でアパタイト型ランタンシリケートの薄膜化に取り組み、溶射法による電解質薄膜の開発に成功している。

2. 研究の目的

(1) 高いイオン伝導性のアパタイト型イオン伝導体を電解質薄膜として用いた中温作動固体酸化物燃料電池(SOFC)を作製し、電極支持型 SOFC による発電を実証する。具体的には、酸化ニッケルとアパタイト型イオン伝導体からなるサーメット基板上にプラズマ溶射法で電解質薄膜を作製し、SOFC 発電特性を評価する。次に、溶射条件や電極の組成・構造の検討により発電出力を向上させる。

(2) さらに低温で高い特性を発揮できる電解質薄膜の基礎的研究として、スパッタリングによりアパタイト型固体電解質薄膜を作製する。

3. 研究の方法

(1) 溶射法による SOFC の作製と評価

アパタイト型ランタンシリケート粉末と酸化ニッケル粉末を混合・成形・焼成し、負極となるサーメット基板を作製した。高いイオン伝導性アパタイト型イオン伝導体 (Mg 添加ランタンシリケート) 粉末を原料として、直流プラズマ溶射法により、サーメット上に $50\sim 100\mu\text{m}$ のアパタイト型ランタンシリケート膜を作製した。さらに、スクリーン印刷により正極を塗布・焼成し、SOFC を作製した。

電解質膜、電極膜の結晶構造を X 線回折、微細構造を走査電子顕微鏡で調べた。発電特性は負極基板側に水素、正極側に酸素を流し、ガルバノスタットと電圧計により I-V 特性を測定した。一部の試料については、同時に発電状態の交流インピーダンスを測定した。

(2) 発電出力の向上

原料粉末組成、溶射時のプラズマ出力 (電流-電圧)、プラズマガンの種類、供給ガスの種類・流量、ガンと基板の距離、負極支持基板の組成と粒径、正極材料を種々変化させて膜の組成、結晶相、微細構造 (粒径、緻密性) 及び発電特性の変化を観察した。

(3) スパッタリングによる作製

アパタイト型ランタンシリケート粉末を直径 2 インチのディスク状に成形・焼成し、ターゲットを作製した。高周波マグネトロンスパッタリング装置を用い、各種基板上に $1\sim 2\mu\text{m}$ の膜を作製した。一部の膜については、水素気流中、 1000°C で熱処理を行った。得られた膜の、結晶構造を X 線回折、微細構造を走査電子顕微鏡で調べた。

4. 研究成果

(1) 溶射法による SOFC の作製と評価

溶射後の薄膜は絶縁体であったが、 800°C 以上で熱処理するとイオン伝導性を示し、固体電解質薄膜として用いることができた。作製した SOFC は $600\sim 800^\circ\text{C}$ で開回路電圧 $0.7\sim 0.9\text{V}$ を示した。アパタイト型固体電解質薄膜を用いた電極支持型 SOFC による発電は世界初である。

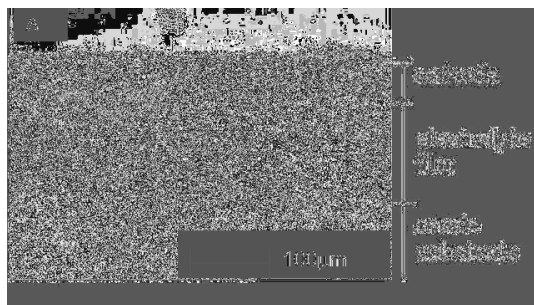


図1 作製した SOFC の断面 (SEM 像)

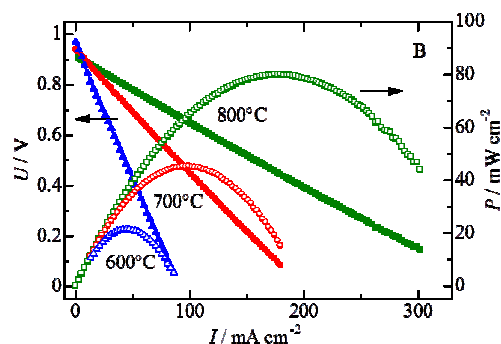


図2 アパタイト型固体電解質薄膜を用いた SOFC による発電特性の例

(2) 発電出力の向上

SOFC の開回路電圧は理論値 (1.1V) より低く、 $0.7\sim 0.9\text{V}$ であった。図 1 の断面 SEM 像からもわかるように、電解質膜内に微小なポアやクラックが存在するためである。

図 2 には $600\sim 800^\circ\text{C}$ で測定した発電特性を示す。良好な発電特性が得られており、 800°C での発電出力密度は 80 mW cm^{-2} である。基板の作製条件および溶射条件を最適化することにより発電出力は向上し、最高で 150 mW cm^{-2} が得られている。この時、膜のイオン伝導度は 7.7 mS cm^{-1} であった。

(3) スパッタリングによる作製

高周波マグネトロンスパッタにより、成膜時間 2~6 時間で膜厚 1~2mm の薄膜が得られた。成膜後の薄膜はアモルファスであったが、800℃以上で熱処理をすることによりアパタイト型相に結晶化した。また、結晶化した薄膜は基板の種類により異なる配向性を示すことがわかった。

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 3 件)

- ① 吉岡秀樹、燃料電池を指向したアパタイト型ランタンシリケート酸化物イオン伝導体、マテリアルインテグレーション、10、38-43、2011、査読有
- ② Hideki Yoshioka, Takayoshi Mitsui, Atsushi Mineshige, Tetsuo Yazawa、Fabrication of anode supported SOFC using plasma-sprayed films of the apatite-type lanthanum silicate as an electrolyte、Solid State Ionics、181、1707-1712、2010、査読有
- ③ Hideki Yoshioka、Fabrication and ionic conductivity of apatite-type Mg doped lanthanum silicate films by DC plasma spraying、Journal of the Ceramic Society of Japan、117、99-101、2009、査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① 吉岡秀樹、三井隆義、嶺重温、矢澤哲夫、アパタイト型ランタンシリケート溶射膜を用いた負極支持型 SOFC の作製と発電特性、第 19 回 SOFC 研究発表会、2010 年 12 月 17 日、科学技術館
- ② Hideki Yoshioka、Takayoshi Mitsui、Atsushi Mineshige、Tetsuo Yazawa、Anode Supported SOFC Using Plasma-sprayed Apatite-type Lanthanum Silicate Films As an Electrolyte、3rd International Conference on Ceramics、2010 年 11 月 17 日、大阪国際会議場
- ③ 吉岡秀樹、大気圧プラズマ溶射法で作製したアパタイト型ランタンシリケート膜の構造とイオン伝導性、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 17 日、愛媛大学城北キャンパス

④ Hideki Yoshioka、Ionic Conducting Apatite-type Lanthanum Silicate Films Prepared by Atmospheric DC Plasma Spraying、16th International Conference on Solid State Ionics、2009 年 7 月 3 日、Fairmont Royal York Hotel、Toronto、Canada

⑤ Hideki Yoshioka、Development of apatite-type lanthanum silicates with high oxide ion conductivity、2008 Korea-Japan-China SOFC Symposium、2008 年 9 月 19 日、POSCO International Center、Pohang、Korea

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：固体酸化物型燃料電池用セル及びその製造方法

発明者：吉岡秀樹、嶺重温

権利者：兵庫県、兵庫県立大学

種類：特許

番号：特願 2010-025271

出願年月日：2010 年 2 月 8 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡 秀樹 (YOSHIOKA HIDEKI)

兵庫県立工業技術センター環境・バイオ部長

研究者番号：10470246

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし