

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630318

研究課題名(和文) ミリ波照射下でのイオン伝導促進現象の解明と固体酸化物燃料電池への応用

研究課題名(英文) Investigation of the improvement of ionic conductivity under millimeter-wave irradiation and its application for solid oxide fuel cell

研究代表者

岸本 昭 (Kishimoto, Akira)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30211874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物型燃料電池の電解質の候補である安定化ジルコニアセラミックス、希土類添加セラミックスをミリ波照射で加熱し、イオン伝導の促進について調査を行なった。ミリ波加熱昇温によりイオン伝導度が促進するが、促進割合は周囲の熱環境に依存し、自己発熱が大きく温度勾配が小さいほど促進度合いが大きいことがわかった。最適化された熱環境でのイオン伝導促進率は添加物に依存し通常加熱の20倍を超えるものを見出した。

研究成果の概要(英文)：With the aim to apply the solid oxide fuel cell, the electrical conductivity of the samples was measured under conventional heating and 24 GHz millimeter-wave (MMW) heating, and the results were compared on zirconia and ceria based ceramics. Conductivity of samples under MMW heating was found to be higher than under conventional heating. Results showed that the different susceptor thickness and thermal insulator design could result in different conductivity values. These results were attributed to the phenomenon of heat dissipation from surface and the amount of direct radiation reached the sample. Specific susceptor thickness and specific insulator design which leads to highest conductivity were identified. By combining these two effects, the largest enhancement of conductivity of zirconia and ceria based ceramics was obtained with enhancement as large as over ten times.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ミリ波 セラミックス イオン伝導 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物燃料電池は通常 1000 付近で運転する。これは電解質として用いるジルコニアの抵抗値がより低温度では大きく、電解質部分でのオーム損失を小さくする必要があるのである。ミリ波加熱によりイオン伝導を促進、すなわち抵抗値を小さくすれば、オーム損失を更に小さくして発電効率を高めることができる。

イットリアやカルシアを添加し酸素欠損を導入したジルコニアセラミックスは高い酸化物イオン伝導性を示し、高温での酸素センサーや固体酸化物燃料電池の隔壁材料として用いられている。後者においてはオーム損によるエネルギー損失が小さくなる高温で作動させる必要があり、構成材料が限定されるためコストや信頼性に課題が残る。

一方マイクロ波(波長 1mm ~ 1m)のうちミリ波(波長 < 15mm)は多くのセラミックスに自己発熱をもたらし、更に、選択加熱可能であるためエネルギー効率が高い試料作製方法として知られている。さらに非熱効果と呼ばれる作用のため、いくつかのセラミックスの焼結温度低減も報告されており、低温迅速焼成の可能性も示されている。

申請者の見出したミリ波照射下でのジルコニアセラミックスのイオン伝導促進(Scr. Mater., 64[9] (2011) 860)を利用し、ジルコニアを電解質とする固体酸化物型燃料電池のエネルギー効率について加熱方式の観点からの向上を図る。

2. 研究の目的

申請者は、イットリア安定化ジルコニアセラミックスのミリ波照射加熱時のイオン伝導度を通常の電気炉加熱時と比較したところ、同じ温度でも導電率が向上することを見出した(Scr. Mater., 64[9] (2011) 860、図 1)。ミリ波加熱には選択加熱という特性があり、材料を上手く組み合わせれば、電解質部分のみを加熱しそれ以外をより低温に保持することも可能で、被加熱部分を限定することによる昇温エネルギーの低減も重要な要素である。また、ガスシール、熱衝撃を受ける部材、外力を受ける部分など、これまで高温の下で、セラミックスの使用を余儀なくされていた箇所を金属に代替すれば、システムとしての信頼性を向上させることができる。更にフランジ部分などでの水冷が不要になるなど、低温動作の利点は大きい。加えて今回見出されたイオン伝導促進により、等温昇温時にもオーム損失の少ない固体電解質を構成できる可能性が示された。また、電解質部の導電率を保ったまま作動温度を低下させることも可能であり、電解質のみの選択加熱効果を考慮すれば、電解質以外の構成部品を更に低温に保つことができる。

更に選択加熱と低温動作の結果、昇温必要部の熱容量は低減し、作動温度までの昇温幅も小さくなる。二つの効果により昇温に投入す

るエネルギーが小さくなることに加え、急速昇温も可能となる。固体酸化物型燃料電池は、変換効率は高いものの作動に高温を要するため、高温で連続運転するように設計されてきた。ミリ波加熱により低温迅速昇温が可能となれば、高分子型や熔融塩型と同様の間欠運転が実現し、オンデマンド発電を高い効率で遂行できる理想の発電形態となる。ミリ波加熱の特徴である選択低温加熱の効果は、材料選択の幅を広げ、急加熱・急冷に適した材料を採用する時にも有利に働く。

今回ミリ波照射による導電率向上により、オーム損を増加させることなく低温作動を可能としている。しかも、ミリ波特有の、自己発熱、選択加熱の効果により、周辺部分を電解質よりもさらに低温に保つことが可能となり、材料選択の幅が一挙に広がることが予想される。その結果ステンレスなど熱衝撃に強い構造材を用いることにより、急速昇温・急速冷却が可能でしかも動作温度までの投入エネルギーが格段に小さな燃料電池を構成できる可能性が広がった。本研究は、イオン伝導のミリ波促進という新規現象とミリ波加熱の工学的利点をうまく組み合わせた斬新な提案であると考えている。

3. 研究の方法

(1) ミリ波照射下でのイオン伝導度の添加物依存性

ミリ波照射により昇温したジルコニア基イオン伝導性セラミックスの酸化物イオン伝導度を通常の電気炉昇温の値と比較する。ミリ波照射下では試料が自己発熱するため、試料内部に熱電対を挿入しないと正確な温度を取得することはできない。しかし電極以外のリード線を導電率測定試料に接続することによる影響が懸念される。そこで、導電率測定試料と同じ熱環境の測温用試料を用意し、測温とは独立に導電率測定を行う。試料表面からの放熱を抑えるために、上下を 2YSZ (2mol% イットリア安定化ジルコニア) ペレットで挟み、サセプター(補助加熱板)とする。試料・サセプター間は熱伝導率の大きな BN により絶縁する。さらにサセプターの上下はアルミナファイバーボードにより断熱する。以前の研究で、側方(長手水平方向)をサセプターで覆うとミリ波の直接到達量が少なく、非熱効果が十分に得られなかったため、側方は開放しミリ波に直接暴露させる。

以上の測定方法により、ミリ波照射により昇温し、交流インピーダンス法(ソーラトロン 12068W)により、イオン伝導度を測定する。既に最高 20 倍の導電率向上が見られたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)のほか、Yb、Sc 安定化ジルコニアについてミリ波照射下でのイオン伝導度を電気炉加熱と比較する。すでに YSZ では導電率が極大値を示す添加量が、加熱方法により異なることを見出している。希少であるが導電率向上に有効なこれら

元素の添加量を減らしつつ、ミリ波照射下での導電率の更なる向上を目指す。

さらに、これまで安価ではあるが低い導電率しか示さなかったアルカリ土類添加系 (Ca, Mg 安定化) について、ミリ波によるイオン伝導度促進効果を見積もり、コストとの兼ね合いで再評価する。

2) 導電率向上における動力的評価 YSZ について既に、正に帯電した欠陥会合から酸化イオンを解き放つためのエネルギー (E_0) と格子中をイオンが移動するためのエネルギー (E_m) に分けて考えられることが知られている。このため会合が解離する高温側と低温側ではアレニウスプロットで傾きが異なっており、これはミリ波照射系でも同様である。

ミリ波昇温と電気炉加熱で導電率の差異が見られた系について、それぞれの E_0 と E_m を求め、ミリ波によるイオン伝導促進がそのどちらに寄与しているかを評価する。ミリ波を含めたマイクロ波加熱の非熱効果については、動重力効果 (Ponderomotive force) が提案されている。高周波での複素誘電率を測定することにより、イオン伝導促進に及ぼす本効果の適合性を評価する。

3) セリア基イオン伝導体での輸率測定、最適組成の決定

セリアは安定化ジルコニアよりも高い導電率を示すが高温で電子伝導が現れ、発電効率を低下させると報告されている。本研究での第一の目的は、ミリ波照射下でのセリアへの添加物種・量と酸化イオン伝導度の包括的な関係を見積もることにある。ミリ波照射下では、通常の輻射加熱とは異なる添加物、量依存性を示すことがジルコニア系でわかっているため、包括的導電挙動の検討により、最適添加物・量を割り出す。更に燃料電池において効率低下をもたらす電子伝導の出現も考慮し、コストとの兼ね合いで、ミリ波照射を用いた燃料電池にふさわしいセリア基電解質の組成を決定する。

4) セルのプロトタイプを作製。発電効率を評価。

ミリ波照射下で動作する燃料電池を作製する。まず単室型燃料電池を作製し、発電効率を評価する。選択加熱による効率の向上やミリ波の発振効率も含めたエネルギー効率を評価する。

4. 研究成果

(1) ミリ波照射下でのジルコニア基セラミックスのイオン伝導度の添加物依存性

これまでの研究で、SOFC の電解質としての候補である 2 種類の安定化ジルコニアセラミックス (YSZ, YbSZ) について電気炉またはミリ波により加熱を行い、同じ温度で導電率を比較検討した。その結果ミリ波加熱を行うことでイオン伝導率が向上することが分かった。本研究では Y, Yb 以外の安定化剤をドープした安定化ジルコニアセラミックス

(ScSZ, CSZ, GdSZ) について、ミリ波加熱によるイオン伝導促進効果の調査を目的とした。

電気炉加熱での導電率の値は、ホストのジルコニウムイオンとドーパントカチオンとのイオン半径の差から説明されるように、イオン半径の差が最も小さい ScSZ が最も高く、CSZ < GdSZ < YSZ < YbSZ < ScSZ の順に大きくなっていった。

電気炉加熱、ミリ波加熱による導電率の測定結果を比較したところ、全ての試料で数倍～十数倍のミリ波による促進が確認出来た。また文献値との比較から、ScSZ はこれまでに報告されているものの中で最高の導電率を示した。

導電率の大きさの順番を比較してみると、YSZ と YbSZ で逆転が起こっていることが分かった。これはミリ波によるイオン伝導率の促進効果が 8YSZ でより顕著であることに起因しており、8YSZ の方が材料的に安価である点でメリットだと言える。この考察の為に一定出力下での昇温プロファイル調べた。一定出力下での温度上昇の勾配は物質のマイクロ波吸収エネルギーに比例することが知られている。測定の結果、8YSZ のほうが 2 倍近くミリ波の吸収が高いことが分かり、このことから 8YSZ の方がより大きく酸素イオンの移動を促進させる状態へエネルギーを伝えたと考えられる。

YSZ 系について、電気炉昇温では、一般的に知られているようにイットリア添加量 8mol% (8YSZ) の時に最大の導電率となる曲線となった。一方、ミリ波昇温では 8.5-9YSZ 付近で最大となるような曲線となった。ScSZ 系についても、電気炉昇温では 10ScSZ で最大となり、ミリ波昇温では 12ScSZ 付近で最大となるような曲線となった。このようにミリ波昇温では電気炉昇温と比べ、最適となる添加量がより多い方へシフトした。この理由については、ミリ波による酸素イオンの移動エネルギーの促進が関係していると考えられる。

(2) ジルコニア基セラミックスの導電率向上における動力的評価

イオン伝導に対する活性化エネルギー (E) はアレニウスプロットの傾きから求められ、700 付近で傾きの変化が見られた。これは E が $E = E_m + E_0$ (E_m : 移動エネルギー、 E_0 : 解離エネルギー) で表されることから説明される。高温側では全ての欠陥会合は解離され、 E_m のみとなる。一方、低温側では欠陥会合を形成しているため、 E は E_m 、 E_0 両方から構成される。そこで、低温側の $E(E_m + E_0)$ から高温側の $E(E_m)$ を差し引くことで E_0 を算出した。

E_m と E_0 を比べてみると、全ての系において値は E_m のほうが大きかった。そこで促進率と E_m の減少率の関係性を調査した結果、 E_m の減少率が大きいほど促進率も大きいことが分かった。

また、アレニウスプロットの傾きの変化点に着目すると、電気炉加熱でもミリ波加熱でも変わらないことが分かる。このことから、導電率の促進が測温の不備による温度の過小評価によるものではないことが証明された。また、解離エネルギーの支配域は温度のみに依存し、ミリ波による影響はないことも分かった。これらの結果から、導電率の上昇が欠陥会合の解離による有効キャリア濃度の増加によるものではないと言える。

さらに、組成依存性の結果より欠陥会合の解離している高温側でも最適値のシフトが確認されたことから、ミリ波が酸素イオンの移動エネルギーに寄与していると考えられる。

(3)セリア基イオン伝導体の特性

目標となるイオン伝導の促進現象を見積もる前提として、ミリ波照射加熱の効果を最適化するような熱環境を模索した。このような熱環境では自己発熱の割合が高く、ミリ波の促進効果が最大限となるとともに、熱勾配による導電率の低下も抑制されている。

最適熱環境を得るために導電率測定試料を挟み込むサセプター(助熱素子)およびその周りの断熱ファイバーボードの構成を変化させた。包括的な実験により、あるイオン伝導体に対し、同一温度でイオン伝導度が最も大きくなるような最適熱環境を得た。

次の段階では、上記最適熱環境に固定し、対象試料であるセリアの添加物を変化させ導電率を測定した。添加物としてサマリウム Sm およびガドリニウム Gd を選択した。これらの添加物は既に通常の電気炉加熱下で、良好なイオン伝導を示すことが既に報告されている。添加物濃度は 10-25mol% (ここで、10mol%添加セリアを 10SDC のように略記する)とした。Sm 添加セリア SDC の 400 における、導電率はミリ波照射下では通常電気炉に比べ大きくなり、その促進率は 3 倍から 10 倍であり、添加量に依存した。Sm 添加系では、20mol%添加セリアが最も高い導電率を示した。これに対し、Gd を添加したセリア GDC では、促進率が 11 倍から 13 倍に増大した。通常加熱の導電率の組成依存性とミリ波照射下の導電率の組成依存性に変化はなかった。イオン伝導における活性化エネルギーは格子中をイオンが移動するために必要なエネルギーと定義され、活性化エネルギーが小さいことが高い導電率につながる。Sm 系、Gd 系いずれにおいてもミリ波照射下の方が通常加熱に比べ活性化エネルギーが小さくなることがわかった。よって、ミリ波照射による導電率の促進は、ミリ波照射による見かけの活性化エネルギーの低下つまり非熱的なエネルギーの加算によるものと示唆された。

4)セルのプロトタイプを作製

燃料電池セル作製にあたり正極および負極として標準的な材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ および NiO-CeO_2 サーマットをそれぞれ選択した。構成元素の酸化物あるいは炭酸塩を用い

固相反応によりそれぞれの物質を得ることに成功し、さらにセリア系電解質ペレットの両面にスクリーン印刷法により形成し、熱処理することによりセルを作製することに成功した。

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16件)

Salmie, S.C. Abdulla, T. Teranishi, H. Hayashi and A. Kishimoto, "Electrical conductivity of ceria-based oxide under 24 GHz millimeter-wave heating in varying thermal environments", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 査読あり, in press

A. Kishimoto, K. Yamashita, T. Teranishi, H. Hayashi and S. Sano, "Effect of 24GHz microwave heating on creep deformation of yttria partially stabilised zirconia ceramics with titania and tin oxide additives", Ceram. Intern., 査読あり, Vol.41, pp.5785-5789, 2015, DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.01.006

A. Kishimoto, H. Hasunuma, T. Teranishi and H. Hayashi, "Stabilisation dopant-dependent facilitation in ionic conductivity on millimetre-wave irradiation heating of zirconia-based ceramics", J. Alloys. Compd., 査読あり Vol.648, pp.740-744, 2015, DOI:10.1016/j.jallcom.2015.07.057

S. Sano, S. Takayama and A. Kishimoto, "Microwave absorbency change of nitride powders under vacuum heating", Adv. Sci. Tech., 査読あり Vol.88, pp.31-36, 2014, DOI:10.4028/www.scientific.net/AST.88.31

[学会発表](計20件)

脇本幹也、寺西貴志、林秀考、岸本昭、「セリア/ジルコニアセラミックス対のカチオン相互拡散に及ぼすミリ波照射の影響」、第54回セラミックス基礎科学討論会、2016.1.7-8、(佐賀) 1C04

下山耕誉、寺西貴志、林秀考、岸本昭、「ミリ波照射加熱でのイオン伝導の促進と SOFC の発電特性」、第22回ヤングセラミストミーティング in 中四国、高知、2015.11.21

Salmie S. B. C. Abdullah, T. Teranishi, H. Hayashi, and A. Kishimoto, "Electrical conductivity of ceria-based oxide under 24 GHz millimeter wave heating in varying thermal environments", 3rd International Conference on Powder Metallurgy

in Asia, Kyoto, 2015.11.9-10, P-TD-41
下山耕誉、Salmie.S.C. Abdulla, 寺西貴志、林秀考、岸本昭 「ミリ波照射加熱でのイオン電導率の促進と断熱環境の影響」粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会、2015.5.26-28 (東京) 2-33A

Salmie S. C. Abdulla, T. Teranishi, H. Hayashi and A. Kishimoto, "Enhancement of conductivity in ceria based ceramics under millimeter-wave irradiation heating", 日本セラミックス協会 2015 年会, 2015.3.18-20, (岡山) 2E05

〔図書〕(計 1 件)

「吉岡尚志、岸本昭、産業技術サービスセンター/吉川昇編最新マイクロ波エネルギーと応用技術 第四章 1.2.5 「窒化アルミニウムのミリ波焼結」2015 総ページ数 960

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸本 昭 (KISHIMOTO, Akira)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：30211874

(2) 研究分担者

林 秀考 (HAYASHI, Hidetaka)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：90164954

寺西 貴志 (TERANISHI, Takashi)
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教