

LaGaO₃系電解質の湿式法による薄膜化と可逆動作固体酸化物セルに関する研究

細井, 浩平

<https://hdl.handle.net/2324/1654843>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（2）



(様式2)

氏 名 : 細井 浩平

論 文 名 : LaGaO_3 系電解質の湿式法による薄膜化と
可逆動作固体酸化物セルに関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

燃料電池は水素等の燃料を高効率に電気エネルギーに変換できる電気化学デバイスであり、その中でも高いエネルギー変換効率を有しているのが固体酸化物形燃料電池(SOFC)である。一方、SOFC の逆作動にあたるのが固体酸化物形電解セル(SOEC)であり、外部から電流と水蒸気を供給することにより、高い効率で水素と酸素を製造することが可能である。SOFC および SOEC はほぼ同じ材料からなるセルが使用されていることから、1 つのシステムで可逆作動を行うことが期待され、水素を介した新たなエネルギー蓄積手段となり得るが、現在、SOFC と SOEC のそれぞれに課題が残されており、また可逆作動的に繰り返しを行うセルについては十分に検討がされておらず、可逆作動に適するセルが開発されているとは言い難い。

SOFC 作動においては耐久性、コストの観点から低温作動化が検討されているが、作動温度を下げるとセルの内部抵抗が増加して出力が低下する。そのため、低温でも内部抵抗が小さいセルが必要とされており、セル構成材料である固体電解質に着目した場合、固体電解質の薄膜化もしくは高酸素イオン伝導体を使用することにより、セルの内部抵抗を低減することが求められる。しかし、例えば高酸素イオン伝導体である $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (LSGM)は電極材料と反応して高抵抗相を形成することから十分な性能を有する薄膜セルの作製は困難であった。また SOEC 作動においては電極、特に燃料極の劣化が激しいことが課題であった。燃料極には Ni 系の金属電極が一般的に用いられているが、電極粒子の凝集や剥離、再酸化が起こりやすく、Ni 系金属電極に代わる材料が必要であった。そこで本論文では、LSGM 電解質の作製プロセスの検討および Ni との反応を抑えるためのバッファ層を検討することにより、薄膜電解質からなる LSGM 円筒型セルの作製とその評価を行った。また SOEC における従来の金属系電極に代わる電極材料として、 CeO_2 に遷移金属をドーピングしたホタル石構造を有する酸化物およびペロブスカイト型酸化物の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の検討を行った。

第1章では、これまでに報告されている薄膜の LSGM 電解質を用いた SOFC と SOEC における酸化物電極の現在の研究状況を示すと共に本研究の位置づけ、目的を明確にした。

第2章では、薄膜の LSGM 電解質を有する円筒型セルの作製およびその評価を行った。LSGM は電極基板由来の Ni と反応しやすいため、焼成温度を低下させる必要があるが、低温で焼成すると単相が得にくく、さらに電解質の密度が低下することが過去の研究から知られていた。そこで電解質の焼結性を向上させるために電解質材料の微粉碎を行うことで、焼成温度を低減することができ、さらに $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ をバッファ層として挿入して、電解質への Ni の拡散を抑制出来ることを見出した。その結果、 $\phi 2\text{ mm}$ のマイクロセルでは 700°C で 988 mW/cm^2 の最大出力を達成でき、従来の同組成のセルと比べて作動温度を 100°C 以上下げられることを示した。一方、実用的な

φ10 mm の円筒型セルについても検討し、マイクロセルとほぼ同様の発電特性を得ることが出来た。

第 3 章では、SOEC における酸化物カソードとして、 CeO_2 に遷移金属をドーピングしたホタル石構造を有する酸化物の検討を行った。 CeO_2 に Mn, Fe, Co をドーピングしたところ、Fe をドーピングした系が最も良好な電極特性を示した。そこで、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CMF) を燃料極として用い、その電極特性を詳細に検討したところ、従来の Ni 系電極に匹敵する電極性能を示すことを明確にした。交流インピーダンス測定を行いセルの内部抵抗について解析したところ、電圧の印加により IR 損が大きく低下することがわかった。IR 損の低下は CMF の部分還元による電子伝導の発現によると考えられる。一方、分極下では CMF の電極過電圧が非常に小さくなり、Ni 系のサーメット電極とほぼ同じ電極過電圧の大きさであった。分極下では、低温まで電極過電圧は低く抑制され、700°C においても十分な電極活性を示すことを明確にした。また、CMF 電極の長期安定性についても検討を行い、同時に行った従来の Ni 系電極よりも安定であり、90 時間以上にわたって電解を行うことができ、安定性が十分高いことを明確にした。

第 4 章では、さらに優れた電極特性と可逆性を有する酸化物電極として、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) を燃料極に用いた SOEC と可逆作動セルについて研究を行った。LSF は $P_{\text{O}_2}=10^{-20}$ atm 以下の還元雰囲気で使用した場合、一部が分解するが $P_{\text{O}_2}=10^{-16}$ atm 程度であれば分解することなく、電極として用いることが出来ることがわかった。燃料極に 20% 水蒸気+80%Ar、空気極に 79% N_2 +21% O_2 のガスを流して電解特性の評価を行ったところ、セル電圧が 1.5 V における電流密度は 900, 800, 700°C においてそれぞれ 1.71, 1.22, 0.42 A/cm² であった。これは従来の Ni 系電極と比べて 800°C 以下では優れ、酸化物電極でありながら金属系の電極よりも活性化エネルギーが低いことがわかった。また Faraday 則に従った水素生成も確認された。20% 水蒸気と 20% 水素の条件下で SOFC と SOEC の可逆作動を行ったところ、40 回の繰り返し作動を行っても大きな劣化を示すことなく可逆的に作動出来ることを見出した。Tafel プロットから求めた交換電流密度は 700°C において 16.9 mA/cm² であり、これは Ni-SDC 電極セルの 13.2 mA/cm² よりも大きく、LSF は従来の Ni-SDC 電極より活性が高いことを明確にした。

第 5 章では、本研究を総括し、今後の展望を示した。