

固体酸化物形燃料電池高効率化のための中間層及び 電解質材料に関する研究

染川, 貴亮

<https://doi.org/10.15017/1807030>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 染川 貴亮

論文題名 : 固体酸化物形燃料電池高効率化のための中間層及び電解質材料に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、高い発電効率が期待できる発電システムとして期待されており、有限な化石燃料の有効活用のためにも更なる高効率化が望まれている。SOFC には酸化物イオン伝導 SOFC とプロトン伝導 SOFC の二種類があり、現在主流の酸化物イオン伝導 SOFC では、高効率化に向けた課題は空気極における過電圧低減である。その中でも、電解質と空気極側中間層との界面において電気抵抗の高い固溶層 (高抵抗固溶層) が生成することが問題となっているが、これまでに有効な制御方法が見つかっていない。一方、プロトン伝導 SOFC は、理論的には現状の SOFC よりもさらに高い発電効率 (直流 85%LHV) が可能であり、次世代の SOFC として期待されている。しかしその要件を満たす電解質材料は見つかっておらず、材料評価方法も確立されていない。

本研究では、酸化物イオン伝導 SOFC において、空気極側中間層材料を、現在一般的に用いられる $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) から $(\text{Ce}, \text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ (YDC) や $(\text{Ce}, \text{La})\text{O}_{2-\delta}$ (LDC) に変えることにより、高抵抗固溶層の厚さを低減できること、およびドーパ元素 (Y, La) 濃度の最適化により厚さを極小化できることを明らかにした。高抵抗固溶層の生成が抑制される原因として、結晶格子の局所歪みによる Ce の拡散抑制効果を考察した。プロトン伝導 SOFC においては、「漏れ電流」(電解質中の電子伝導による電流) を用いた評価・解析方法を開発し、発電効率低下への影響を定量化した。この解析によって低温、高電流密度条件下において漏れ電流が小さくなることを明らかにした。また、Y がドーパされた $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_{3-\delta}$ にこれまで検討されていない X (X=Ga, Sc, In, Yb, Gd) をドーパし、Y, X の同時添加が化学的安定性、電気伝導性と漏れ電流に与える影響を明らかにした。これらの成果は、空気極における過電圧低減、プロトン伝導電解質材料の早期実現を可能にし、SOFC の高効率化に貢献出来る。

本論文は、以下の 7 章で構成される。

第 1 章では、本研究の背景として地球環境とエネルギー問題を挙げ、SOFC の原理、種類、発電効率等の現状および発電効率向上の課題をまとめ、本論文の目的を述べた。

第 2 章では、本研究における実験方法として、セラミックス材料 (粉体、焼結体) の状態と特性の評価方法と測定原理を述べた。

第 3 章では、酸化物イオン伝導 SOFC において、電解質 8 mol% Y_2O_3 -92 mol% ZrO_2 (YSZ) と空気極側中間層との界面に生成する高抵抗固溶層の厚さの低減を検討した。空気極側中間層材料として一般的に用いられる GDC 以外に YDC や LDC についても YSZ 電解質との界面における元素拡散の状態を調べ、セリアへのドーパ元素種によって高抵抗固溶層の厚さを低減できることを明らかにした。GDC に比べて YDC を用いた際に、高抵抗固溶層の厚さが低減した。高抵抗固溶層の生成が抑制される原因として、結晶格子の局所歪みによる Ce の拡散抑制効果を考察した。

第 4 章では、YDC を用いてドーパ元素の濃度が高抵抗固溶層の厚さと電気伝導性に与える影響を検討した。YDC 中の Y の濃度を 5 mol% から 40 mol% まで変化させ、SEM-EDS により各元素の拡散

挙動を分析した。Y 濃度の上昇と共に Ce の拡散性が低下し、20 mol%付近で極小値を示し、高抵抗固溶層の厚さが最小となった。また、電気伝導性についても 20 mol%付近において極大値を示し、20 mol%が最適であることを明らかにした。

第 5 章では、プロトン伝導 SOFC における「漏れ電流」の重要性を述べ、評価・解析方法を開発した。プロトン伝導性の $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Y,Yb})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) について、加湿雰囲気下における全電気伝導率の酸素分圧依存性および温度依存性を測定し、全電気伝導率を定式化しキャリア毎に伝導性を分離することで、漏れ電流を評価できることを明らかにした。この解析によって低温、高電流密度条件下において漏れ電流が小さくなり発電効率が向上することを明らかにした。

第 6 章では、電解質材料開発のため Y がドーパされた $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\delta}$ にこれまで検討されていない X (X=Ga, Sc, In, Yb, Gd) をドーパし、Y, X の同時添加が化学的安定性、電気伝導性と漏れ電流に与える影響を検討した。化学的安定性については、ドーパ元素のイオン半径 ($\text{Gd} > \text{Yb} > \text{In} > \text{Sc} > \text{Ga}$) が小さいほど CO_2 との反応性が低く化学的安定性が高いことを明らかにした。電気伝導性については、いずれの組成においても高酸素分圧側で酸素分圧の 1/4 乗に比例して電気伝導性が上昇すること、ドーパ元素のイオン半径が大きいほどプロトン伝導性が増大するが、正孔伝導性も同時に増大することを明らかにした。また、キャリア毎の電気伝導率に分離することで漏れ電流を導出し、X=Sc を用いた場合に漏れ電流が最小になること、電流密度 0.25 Acm^{-2} における漏れ電流の割合が 550°C で 0.7%、 600°C で 3.7%となることを明らかにした。

第 7 章では本論文を総括し、空気極中間層のドーパ元素および濃度の最適化、およびプロトン伝導電解質の材料と運転条件の最適化により、SOFC の効率向上が可能であることを明確に示した。