

ナノ構造制御による高出力固体電解質 燃料電池の開発

石原達己¹・朱 容完¹・洪 鍾恩¹

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

〒819-0395 福岡県福岡市元岡744

High Power Solid Oxide Fuel Cell by Nano Structure Control

Tatsumi Ishihara¹, Yong Wan Ju², Jong-Eun Hong³

Faculty of Engineering, Kyushu University

744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

Development of solid oxide fuel cells (SOFCs) using LaGaO₃ based oxide thin film was introduced. Preparation of LaGaO₃ electrolyte film was studied by using two methods: one is conventional screen printing method followed by sintering, and the other is pulsed laser deposition (PLD) method. In case of conventional wet process, by using Ti sintering agent for La doped CeO₂ as a buffer layer between LaGaO₃ and NiO, sintering of La doped CeO₂ was achieved at 1300°C. The cell prepared by wet process shows reasonable power density of ca. 1.0W/cm² at 700°C. On the other hand, porous Ni-Fe bimetal substrate was successfully obtained by PLD method. Introduction of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ double columnar is effective for high power density of SOFC and the maximum power density of 2.2 and 0.15 W/cm² were achieved at 700 and 400°C, respectively.

Keywords: LaGaO₃, Nano cone shape, Cathode, Double Columnar, Metal Support

1. はじめに

現在、気候変動問題や化石エネルギー資源枯渇の問題などから、エネルギーへの関心が非常に高まっている。とくにエネルギーのほとんどを輸入に頼っている日本では、エネルギー問題は深刻で、まじめに取り組む必要のある課題である。水素はクリーンで高効率なエネルギー媒体であり、現在、有効に利用されていない多くのエネルギーを水素という形で回収できると、新しいエネルギーの利用形態を切り開くことが可能であり、再生可能エネルギーの有効利用などの観点からも、水素エネルギー媒体への期待は大きい。燃料電池は水素の電気への変換デバイスとして期待されるとともに、電気の水素への変換デバイスとしても大きく期待される技術である。燃料電池のなかでも固体酸化物燃料電池(SOFC)はエネルギー変換効率が、とくに高く、高品位の排熱を放出するので、

ボトムリングサイクルでの複合発電も可能であり、また、排熱の有効利用も行いやすく、化石エネルギーを総合的に利用する上で、非常に優れた特長がある[1-3]。

現在、SOFCは家庭用の電気-熱併産デバイスとして普及が始まっているが、解決しなくてはならない課題もまだ、依然として多い。現在のSOFCの最も大きな課題は価格の低減と発電機としての信頼性の向上と考えられる。このような観点から、SOFCの高出力化によるスタック中のセル数の削減や、低温作動による安価な金属の使用、長期的な安定性の向上による長寿命化などが重要な課題となりつつある。本稿では現在、筆者達が検討している高酸素イオン伝導体のLaGaO₃系酸化物を電解質としたSOFCにおいて、高出力化、低温作動化のためのLaGaO₃系電解質の薄膜化や電極のナノ構造制御による高出力化の現状を紹介する。

2. LaGaO₃系電解質の湿式法による薄膜化

LaGaO₃系酸化物は1994年に開発された高酸素イオン伝導を示すペロブスカイト型酸化物である[4,5]。格子中をSrとMgで置換することで、酸素欠陥を導入し、大きな酸素イオン伝導の達成を行った固体電解質であり、酸素中から水素中までの広い酸素分圧下で安定に酸素イオン伝導を示す。一方、伝導度は現在、SOFCの電解質として一般に使用されているY₂O₃安定化ZrO₂に比べると約1桁ほど高く、低温作動型SOFCの電解質として非常に優れた特長がある。そこで、現在、このLaGaO₃を電解質に用いたセルの開発が行われている[6,7]。一方で、このLaGaO₃は構成元素として価格の高いGaを含むことから、価格の低減と高出力化という観点で、薄膜化が重要な課題となっている[8]。本稿では主にレーザーアブレーション(PLD)法という手法での数μm程度の薄膜の作成を紹介するが、本節では、より工業的なスクリーンプリント法と呼ばれる湿式法によるLaGaO₃系酸化物の薄膜化について、紹介する[9]。

LaGaO₃系酸化物は一般的な基板材料であり、アノードとして使用されるNiOとの反応性があり、湿式法では製膜後の高温焼結時に、基板との反応により、界面にLa₂NiO₄という高抵抗相が析出するので、現在までに薄膜化により高出力なセルの開発は行われていない。GoodenoughらのグループはLaを添加したCeO₂(Ce_{0.6}La_{0.4}O₂, LDC)はLaGaO₃とNiOのいずれとも反応せず、良好な緩衝層になることを報告している[10]。そこで、湿式法でのLaGaO₃系酸化物薄膜の作成では一般的にLDCを界面に挿入後に、製膜を行うのが一般的である。ところが、LDCは伝導度が十分高くなく、焼結性も低いことからLaGaO₃系電解質内へのNi²⁺の拡散を完全に抑制ができない。筆者達のグループではLDCの低温焼結とLaGaO₃系酸化物の湿式法による薄膜化を目的に検討を行っている。

図1.にはLDCとLa_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃(LSGM)の焼結体の相対密度の焼結温度依存性を示した。従来、LSGMでは、焼結に1500°Cが必要であったが、微粒子の合成により、1300°Cでも焼結を行うことが可能である。一方、LDCは焼結を生じにくく、図1.に示すように1500°Cで焼結を行っても、到達できる相対密度は0.91と低い。そこで、LDCを低温で焼結できるようになるとNiとの反応を抑制でき、良好な発電特性を示すLSGM膜の作成が期待できる。

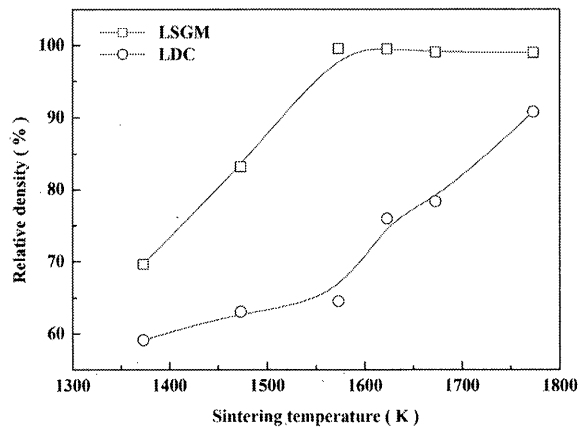


図1. Ce_{0.6}La_{0.4}O₂(LDC) と La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM)の焼結体の相対密度の焼結温度依存性

図2.にはLDCへの添加物がLDCの焼結特性に及ぼす影響を示した。図に示すように添加物により、LDCの焼結特性を大きく向上できることが分かる。焼結助剤で一般的に使用されるZrO₂やMgOなどを添加すると焼結はむしろ阻害された。これに対し、LSGMやTiO₂, CaOなどを添加すると低温での焼結性が大きく向上し、1250°Cでも十分な焼結密度に達することが分かる。

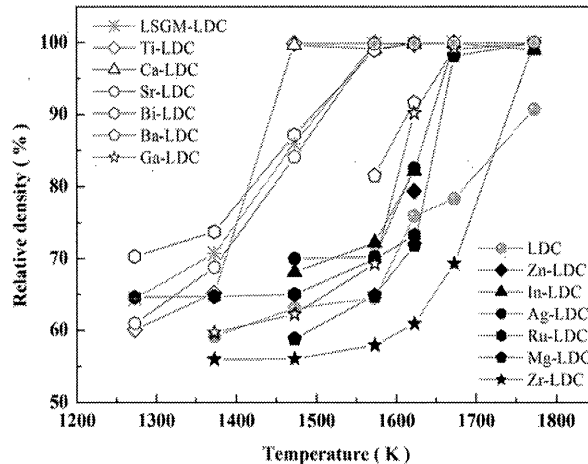


図2. LDCへの添加物がLDCの焼結特性に及ぼす影響

そこで、Ti添加LDCを緩衝層として導入して、膜厚60μm程度のLSGM膜をスクリーンプリント法で作成した。図3.にはSEM写真を示した。図に示すように1350°Cでの最終焼結でありながら、十分緻密なLSGM膜を得ることができており、LDC相も十分焼結を行うことができたことが分かる。そこで、TiはLDCの焼結助剤として有効である。LSGMの膜厚は約55μmであり、ほぼ目的とした膜厚のLSGM膜を得ることができた。

得られたLSGM電解質を用いて $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)を空気極として焼きつけたセルを作成して、発電特性の測定を行った。図4には作成したセルのI-V,I-P特性の温度依存性を示す。十分緻密で、電子伝導のない薄膜が湿式法でも得られたことから、いずれの温度においてもほぼ、理論起電力を示すとともに、700°Cで、1W/cm²程度、500°Cでも150mW/cm²程度の出力を示すセルが得られることが分かった。そこで、湿式法でも、十分、大きな出力を示すLSGM薄膜を用いたセルの開発が行えることが分かる。内部抵抗の詳細な検討から、内部抵抗は依然としてIR損が主であるが、IR損はカソード側が大きいことから、今後、カソード側のIR損の低減やカソード電極の過電圧を低減することで、セルの出力の大きな向上が期待できる。

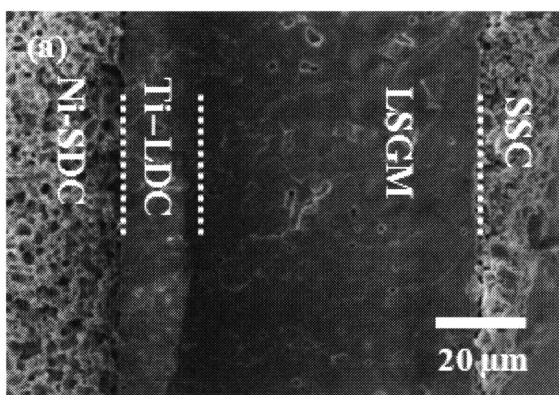


図3. Ti添加LDCを緩衝層として導入して、スクリーンプリント法で作成したLSGM膜のSEM写真

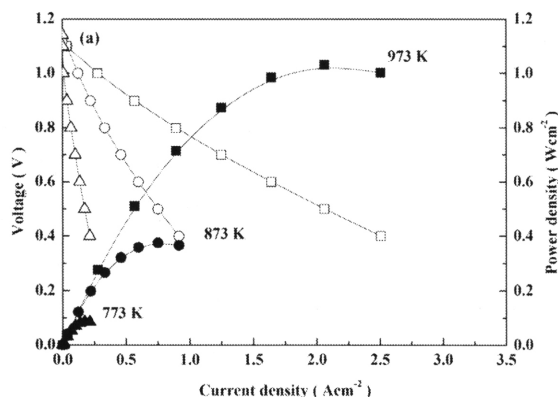


図4. 作成したセルのI-V,I-P特性の温度依存性

3. 金属基板に担持された薄膜型SOFC

前節では湿式法によるLSGMの薄膜化を紹介した。一方、さらに薄いLSGM電解質を作成するには、レーザーアブレーション法などの気相成長法が有効で、低温での

製膜を行えるので、コストはかかるものの、極めて高出力なSOFCセルの開発が行えるとともに、析出する膜の形態を制御することが可能で、新しい概念のSOFCの電極の作成が可能になる。現在、SOFCは比較的、大型の発電機を志向した開発が中心ではあるが、逆にSOFCでは燃料の制約を受けにくいので、直接炭化水素型で、低温まで十分大きな出力を示すセルが開発できると、マイクロSOFCとして、パソコンやハンディーカムなどの移動用デバイスの電源として、優れた特長が期待できる。そこで、200-300°Cの温度範囲で作動できるマイクロSOFCの開発も魅力的なテーマである。

低温で作動可能な高出力SOFCの開発をレーザーアブレーション法を用いて検討した。まず、基板として金属基板の応用を検討した。図5には金属基板の作成方法を示した。従来、金属基板にはステンレス鋼が一般的に使用され、粉末焼結か、レーザー加工で多孔質化する。しかし、金属と電解質の熱膨張係数の違いや、ステンレス鋼からのCrの相互拡散により、電極の失活を生じるのが課題である。一方、筆者達はFeとNiの還元速度が違うことを利用して、多孔質金属の作成を検討した。図5.に示すように、Fe₃O₄でコートしたNiO粒子を焼結して作った緻密基板上にLSGMの薄膜をレーザーアブレーション法で作成し、基板を還元して多孔質金属を作成することを行った。この際に還元膨張により、基板の体積が変化すると、析出した薄膜電解質にクラックを生じることから、還元時の基板のサイズ変動を抑制するために、Fe₃O₄を導入した。図5.に示すようにNiOが先に還元され、還元時にNiは多孔質化する。この際にFeはまだ酸化状態であり、基板のサイズの変化を抑制する。その後、酸化Feがゆっくり還元し、Ni-Fe合金を形成するが、Niはすでに骨格を形成しているため、体積変化は7%程度と抑制することができ、電解質膜はクラックが発生することなく、金属基板に担持した薄膜電解質SOFCを得ることができる。

図6.には作成した金属基板と還元後のセルの破断面のSEM写真を示す。金属基板として、気孔率30%程度の多孔質基板が得られているが、細孔は大きさがほぼそろっており、細孔径も500nm程度と非常に小さいことが分かる。一方、図6(b)には電解質も析出させた後に、還元した金属基板セルを示している。界面には反応の抑制を目的に400nmのSDCの薄膜を入れてあるが、とくに界面等は見ることができず、十分、緻密なLSGM薄膜(膜厚5μm)を得ることができている。

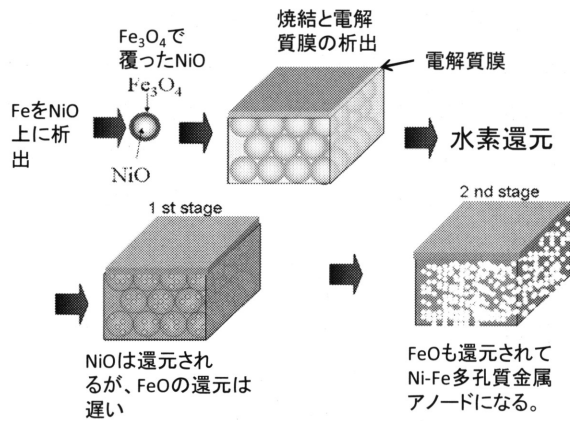


図5. 選択還元法による金属基板の作成方法

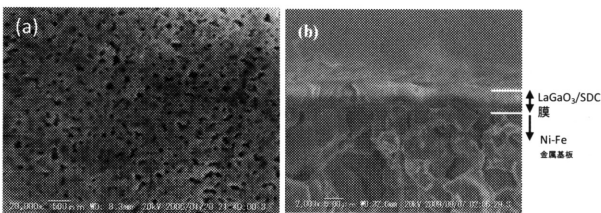


図6. 作成した金属基板と還元後のセルの破断面のSEM写真

図7.にはレーザーアブレーション法で作成したLSGM薄膜を用いるSOFC単セルのI-V,I-P曲線を示した。いずれの温度でもほぼ理論起電力が達成できており、選択還元法で作成したセルが、十分、緻密で、電解質の漏れ等が無いことが分かる。一方、出力密度については、膜厚が薄いこともあり、極めて高出力を得ることができた。図7に示すように700°Cにおいて、最大出力密度は1.8W/cm²という、比較的、大きな出力密度を示し、500°Cでの最大出力は300mW/cm²程度であった。内部抵抗は先の湿式法で得たセルと同様にカソード側のIR損が主であり、カソードと電解質の界面抵抗が大きいものと推定される。そこで、カソード界面の抵抗が低減できると、さらに高出力化が期待できる。そこで、カソード界面の精密構造制御を試みた。

4. レーザーアブレーション法によるナノ構造制御SOFC

図7.のセルではカソードはスクリーンプリント法で作成したので、焼き付け温度が低く、界面の機械的強度が低いと推定された。そこで、カソード材料のSSCもレーザーアブレーション法で作成した。酸素分圧を低くして、析出温度を低温化するとカラムナーと呼ばれる樹脂状態

の析出が可能であり、図8.に示すようなナノサイズのコーン状のSSC薄膜を得ることができた[11]。この薄膜は突起状の形状に起因して、非常に大きな有効表面積を提供できるので、電極としては理想的と考えられる。

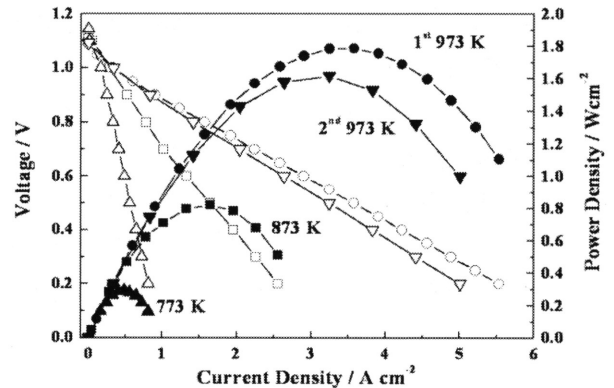


図7. レーザーアブレーション法で作成したLSGM薄膜を用いるSOFC単セルのI-V,I-P曲線。図中2ndは熱履歴後の発電特性

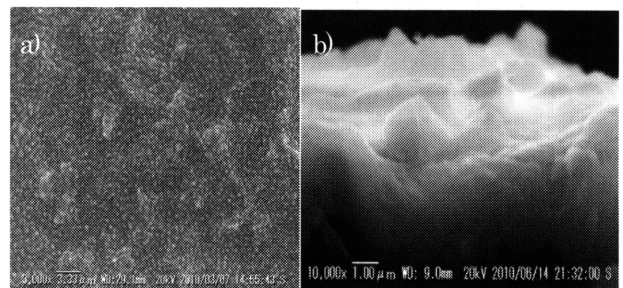


図8. PLDで作成したナノサイズのコーン状のSSCカソード薄膜のSEMイメージ、(a)表面、(b)断面

そこで、図9.にはナノコーン状のSSCをカソード界面に析出したセルの500°CでのI-V,I-P特性を示した。図中には異なる膜厚のSSC薄膜を析出したセルの発電特性の膜厚依存性を示した。図に示すようにナノコーン状SSCの膜厚とともに、出力が向上し、500nmの膜厚になるようにナノコーン状SSCを析出すると、最大出力は550mW/cm²という大きな出力を示すことが分かった。そこで、カソードへの形態制御はSOFCの高出力化においてきわめて興味ある成果を与えることが分かる。

さらにカソードの高出力化を目的に、カソードへのダブルカラムナー構造の界面層の導入を検討した。図10にはWangらが報告したダブルカラムナーのイメージを示す。ダブルカラムナー状カソードはLSC/SDCを用いて得られることが、Wangらにより提案されている[12]。図1.

にはWangらの結果を示したが、ダブルカラムナー構造の導入により、発電特性は向上すると報告されている。しかし、図11.に示すように報告されたセルの発電特性は必ずしも大きくはなく、調製法や組成の最適化が求められている。

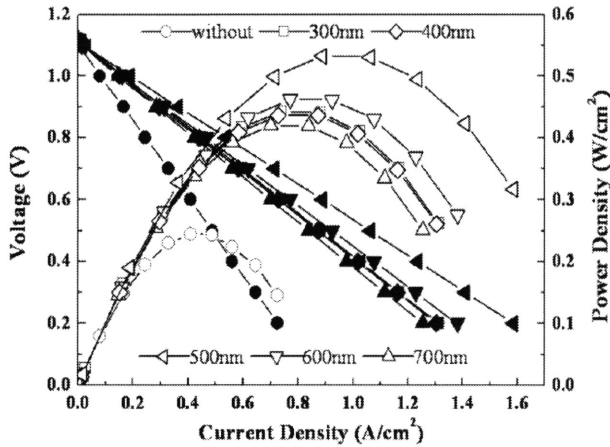


図9. 異なる膜厚のナノコーンSSC膜をカソード界面に析出したセルの500°CでのI-V, P特性

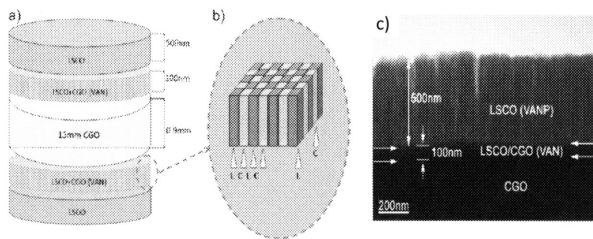


図10. Wangらが報告したダブルカラムナーのイメージ [12]

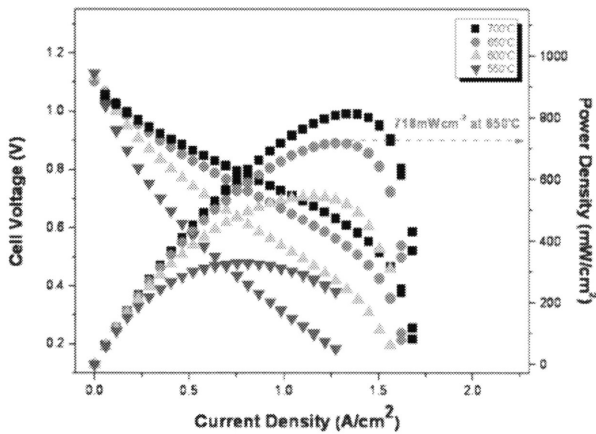


図11. Wangらが報告したダブルカラムナーを有するセルの発電特性 [12]

そこで、筆者達もSDC/SSCを用いてダブルカラムナー

の導入を検討した。SDCとSSCの酸化物コンポジットをターゲットに用いて、析出を行った。その結果、数10nmの樹脂状析出物から構成されるコンポジット膜を得ることができた。図12.には作成したダブルカラムナーをカソード界面層とするセルの発電特性を示す。図9.に示すナノコーン状界面層と比べても、出力密度は向上し、700°Cで、2.2W/cm²という大きな出力を示すことが分かった。このような出力の向上は、カソード過電圧の低減によることがわかっている。そこで、図10.に示すような構造では、活性点となる2相界面が、3次的に拡張し、反応場が拡張するので、濃度過電圧を生じにくく、拡散が律速過程になりやすい高温で出力が大きく向上したと推定される。一方、400°Cでは逆に、最大出力密度は低下した。これは低温では電解質抵抗が大きく、電極反応を律速するので、単に反応場を拡張したのみでは、過電圧を低減できないことを示唆している。そこで、400°C程度での作動を実現するには、さらに高活性な電極触媒の開発が必要である。しかし、現状のセルでも、400°Cで150mW/cm²という大きな出力を示しているので、従来は作動温度として800°C以上が考えられてきたSOFCが400-500°Cという温度域でも運転を行える可能性が見えてきたと考えている。

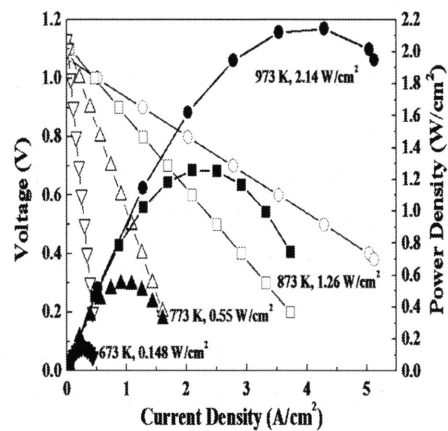


図12. SSC/SDCダブルカラムナーをカソード界面層とするLSGM薄膜セルの発電特性

5. おわりに

本稿では筆者達の研究成果を中心にSOFCの低温作動、高出力の現状を紹介した。SOFCは現在、日本、米国などで、普及が始まっているが、本格的な普及を行うためには、価格が重要な因子になるので、高出力化によるモ

ジュール内のセル数の削減はコストの低減や故障に対する信頼性の向上などに有効であり、今後、さらに材料的な開発が望まれるとともに、性能を向上させる上で、電極触媒のナノレベルでの形態制御も重要になると考えられる。ナノテクノロジーを応用したSOFCが普及すると期待している。

また、日本では金属基板を用いたSOFCセルはあまり検討されていないが、セラミック固有の脆弱性という課題を克服し、より信頼性の高いセルを開発する上で、金属基板は重要であり、今後、移動用のセル開発などに研究が展開すると、活発に研究が行われるようになると考えている。分散発電は、スマートエネルギー利用社会を実現し、再生可能エネルギーを普及させる上でも重要なので、小型でありながら高効率発電を実現するSOFCは今後、重要な役割を担い、大きく普及すると期待している。

参考文献

1. N. Q. Minh, *Solid State Ionics*, 174, 271-277 (2004).
2. T. Ishihara ed. "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer (2010)
3. S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, 152-153, 405-410 (2002).
4. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3801-3803 (1994).
5. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita; *Solid State Ionics*, 79, 147-151 (1995)
6. N. Watanabe, EA. Ooe, N. Reisen, T. Ishihara; *Electrochemistry*, 78(8), 671-677 (2010)
7. N. Watanabe, EA. Ooe, T. Ishihara; *J. Power Sources*, 199(1), 117-123 (2012).
8. Z. H. Bi, B. L. Yi, Z. W. Wang, Y. L. Dong, H. J. Wu, Y. C. She, M. J. Cheng; *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A105-107 (2004).
9. J. E. Hong, T. Inagaki, S. Ida, and T. Ishihara; *Intern. J. Hydrogen Energy*, 36, 14632-14642 (2011).
10. K. Huang, J. H. Wan, and J. B. Goodenough; *J. Electrochem. Soc.*, 148, A788-794 (2001)
11. Y. W. Ju, T. Inagaki, S. Ida, and T. Ishihara; *J. Electrochem. Soc.*, 158, B825-830 (2011)
12. J.K. Yoon, S. Cho, J.H. Kim, J.H. Lee, Z. Bi, A. Serquis, X. Zhang, A. Manthiram, and H. Wang; *Adv. Funct. Mater.* 19, 3868 (2009)