

プロトン伝導型SOFCの開発

Development of Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell

黒羽 智宏
Tomohiro Kuroha

山内 孝祐
kosuke Yamauchi

見神 祐一
Yuichi Mikami

谷口 昇
Noboru Taniguchi

鎌田 智也
Tomoya Kamata

辻 庸一郎
Yoichiro Tsuji

要 旨

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、高い発電効率を有する次世代燃料電池として注目されているが、700℃から900℃という高い作動温度に起因する周辺部材のコスト高が課題である。そこで作動温度の低温化を狙い、従来SOFCに用いられてきた酸化物イオン伝導体材料と比較して、より低温で高いイオン伝導率を有するプロトン伝導体材料に着目した。特にプロトン伝導体材料の課題であるCO₂に対する化学安定性において、BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ}、BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}は、CO₂を含む燃料模擬ガス下にてそれぞれ少なくとも13000時間、7500時間安定であることを確認した。これらのプロトン伝導体材料を用いた燃料電池セルを作製し、発電試験を実施した結果、BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ}にて最大出力密度0.14 W/cm²を達成した。抵抗成分解析結果から、燃料電池セルの抵抗の主因が電解質抵抗によるもので、プロトン伝導体材料のプロトン伝導率の向上により出力向上が可能であることが示された。

Abstract

There has been growing interest in solid oxide fuel cells (SOFC) because they are expected to be next-generation devices with high power generation efficiency. However, it is still a great challenge to fabricate SOFC systems cost effectively because of their high operation temperature from 700 °C to 900 °C. In our work, proton-conductors have been examined to lower the operating temperature because they have higher ionic conductivity than conventional oxide-ion conductors such as yttria stabilized zirconia (YSZ). In this paper, BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} and BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} were investigated and it was confirmed that they were stable against CO₂ for more than 10000 hours under a simulated reforming gas atmosphere. It was found that a maximum power density of 0.14 W/cm² was achieved using BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} as the electrolyte of the fuel cell. The test results of impedance analysis indicated that the main resistance was the electrolyte ohmic resistance, and increasing proton conductivity would increase the maximum power density.

1. はじめに

2015年12月に締結された第21回気候変動枠組条約締約国会議（通称パリ協定）で合意されたように、今世紀後半にもCO₂排出を実質ゼロにする、脱炭素社会を実現することが必要不可欠で、再生可能エネルギーの導入をこれまで以上に進めることが求められている。

しかし、再生可能エネルギーは不安定要因が多く、電力安定需給の観点から、これまで以上に再生可能エネルギーの導入を進めるために、創られたエネルギーを水素に変換、貯蔵し、需要の多い時間帯に需要地で電気に再変換する水素エネルギーシステムが提案されている。

そのシステムのなかで燃料電池は、水素から電気に再変換する際、小規模から大規模まで高い発電効率を維持できることから期待されている。

燃料電池とは、水素と酸素を、電解質（イオンを通すが電気を通しにくい物質）を介して化学反応させ、水素の有する化学エネルギーの一部を直接電気エネルギーとして外部に取り出す装置であり、電解質の種類によってさまざまなタイプの燃料電池が研究開発されている。

なかでも固体酸化物形燃料電池（SOFC：Solid Oxide Fuel Cell）は、電解質にセラミックスを利用し、既存の

天然ガスを利用した場合に55%を超える高い発電効率が特徴で、本格的に水素エネルギー社会がスタートする2020年代後半[1]以前から普及を進めることができ、かつ水素エネルギー社会到来後も利用可能である。

SOFCの発電効率や耐久性といった性能を支配する最大要因は電解質材料で、現在は酸化物イオンを伝導するイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を用いるタイプが実用化されている。しかし、YSZは、動作に高温（800℃）が必要なため、高価な耐熱金属や厚い断熱材を用いなければならず、燃料電池普及の鍵となる低コスト化や省スペース化の足かせとなっている。

そこで本開発では、作動温度の低温化を実現するため、電解質材料として中温域（600℃）でも高いイオン伝導率と実用に適した耐久性とを両立するプロトン伝導体材料を開発し、作動温度の低温化による低コスト化や省スペース化を達成することを最終目標としている。本報では電解質材料に好適なプロトン伝導体材料の開発結果と、それを用いた発電セルの試験結果について報告する。

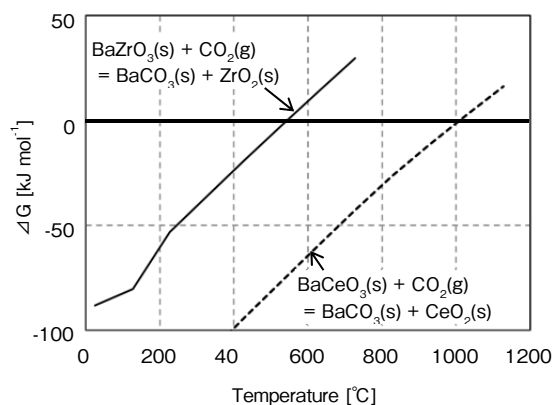
2. プロトン伝導体材料

2.1 プロトン伝導体材料の開発課題

プロトン (H^+) は酸化物イオン (O^{2-}) と比してイオン半径が小さいため、電解質の結晶構造中の移動に要する活性化エネルギーが小さい。そのため、プロトン伝導体のイオン伝導率の温度依存は酸化物イオン伝導体より小さいことが知られており[2]、例えば $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$ や $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ といったプロトン伝導体材料が開発されてきた[3][4]。

しかしながら、 $BaCeGdO_{3-\delta}$ は $600\text{ }^\circ\text{C}$ でも高いイオン伝導率 ($1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$) を示す一方で、耐久性に重要な化学安定性に乏しく、空気中の CO_2 と反応し $BaCO_3$ 、 CeO_2 、 Gd_2O_3 に分解することから、天然ガスを燃料とする燃料電池に応用することは困難だとわかった。

この理由は熱力学的に説明が可能で、 $BaCeO_3$ または $BaZrO_3$ と CO_2 との反応を、天然ガスを改質した場合の燃料ガス中の CO_2 分圧を想定した $p_{CO_2} = 0.25$ で計算した結果を第1図に示す。反応が自発的となる、ギブズ自由エネルギー変化が0より小さくなる温度は、 $BaCeO_3$ でおよそ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下、 $BaZrO_3$ はおよそ $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以下であり、それぞれこの温度より低い温度では、 $BaCO_3$ などに分解することが懸念される。



第1図 $p_{CO_2} = 0.25\text{ atm}$ での、 $BaZrO_3$ (実線) または $BaCeO_3$ (破線) が CO_2 と反応し $BaCO_3$ が生成する場合のギブズ自由エネルギー変化

Fig. 1 Change in Gibbs free energy of $BaCO_3$ formation reaction in $BaZrO_3$ (solid line) and $BaCeO_3$ (dashed line) each at $p_{CO_2} = 0.25\text{ atm}$

そこで本開発の指針として、目標作動温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ では確実に分解が進行する $BaCeO_3$ 系材料は材料候補から除外し、高いイオン伝導率 (目標 $1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$) と高い CO_2 安定性 (目標10万時間以上) とを両立することが可能だと考えられる、 $BaZrCeO_3$ 系または $BaZrO_3$ 系材料を候補と

し、Bサイトを置換する3価の金属イオンを変えて材料開発を実施した。

2.2 プロトン伝導体材料の合成と焼結

$BaZrCeO_3$ 系または $BaZrO_3$ 系材料を候補として、 $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-\delta}$ 、 $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$ 、 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ の (以下それぞれ BZCI, BZI, BZY と表記) 3種の材料を合成した。

これまでの材料開発での知見をもとに、BZCIは出発原料が酸化物である固相法によって合成し、 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ で12時間焼成した。また、BZI, BZYは、出発原料を水溶させて合成する液相法によって合成し、それぞれ $1650\text{ }^\circ\text{C}$ で12時間または $1750\text{ }^\circ\text{C}$ で24時間焼成した。これにより、相対密度96%以上となる、緻密なペレット状焼結体を得た。

2.3 CO_2 安定性評価

CO_2 安定性の評価は、管状炉中に模擬燃料ガス ($H_2/CO_2 = 75/25$ (vol%), 露点 $65\text{ }^\circ\text{C}$) を流通し、作動温度を想定した $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上と、熱力学的に CO_2 との反応領域である $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下にて、BZCI, BZI, BZYのペレット状薄片試料を静置し、一定時間ごとに取り出し、X線回折装置で分析した。

分析結果は、電解質材料の分解由来すると考えられる、BZCI, BZI, BZYの回折ピークの変化と、他の回折ピーク (例えば、 $BaCO_3$ 、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 Y_2O_3 など) の出現とによる定性的な判断をまず実施し、その判断で大きな変化が観察されない場合には、 $BaCO_3$ のメインピークである(111)面の有無にて判断することとした。

BZCIの場合、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ において3000時間経過後に $BaCO_3$ の(111)面に同定される回折ピークを確認したことから、 CO_2 による分解反応が進行していると判断した。

一方、BZIは、通算13000時間 (3000時間まで $800\text{ }^\circ\text{C}$ と $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、3000時間以後 $600\text{ }^\circ\text{C}$ と $150\text{ }^\circ\text{C}$) 後でも回折ピークに変化なきことを確認できており、現在のところ CO_2 安定性を有するものとして試験を継続している。

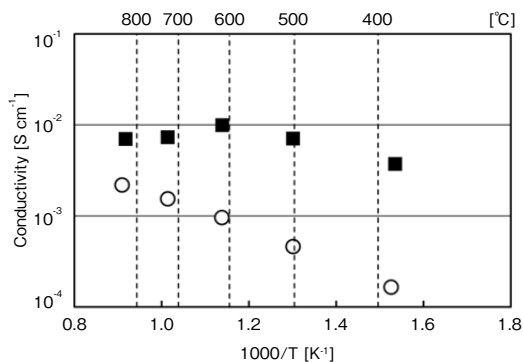
また、BZYは、通算7500時間後 ($600\text{ }^\circ\text{C}$) の回折ピークに変化なきことを確認できている。

2.4 プロトン伝導率評価

プロトン伝導体の伝導率測定は、 H_2 100%, 露点 $19\text{ }^\circ\text{C}$ 雰囲気下にて、交流インピーダンス法により実施した。

第2図に全電気伝導率測定結果を示す。BZIは $600\text{ }^\circ\text{C}$ で $1 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であったが、BZYは $600\text{ }^\circ\text{C}$ で $1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ となった。本測定の水素分圧下では、電子伝導が無視できるほど小さいことが知られていること、水素濃淡電池による測定からプロトン輸率が1であることを確認しており、

本測定で得られた全電気伝導率はプロトン伝導率であると考えている。



第2図 H₂ 100%露点19℃雰囲気下での、BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (■) またはBaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} (○)のプロトン伝導率
Fig. 2 Proton conductivity of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (■) and BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} (○) under H₂ 100%, D.P. 19℃ atmosphere

2.5 プロトン伝導体開発のまとめ

第1表にBZCI, BZI, BZYの結果の比較表を示す。

Ceの含有でCO₂安定性が低下したこと、Inの含有で伝導率は低下するが焼結温度は低下すること、Yの含有により伝導率は向上するが、焼結温度が上昇することが確認された。

以上の結果から、CO₂耐久性の観点においては、BaZrCeO₃のCe/Zr比を減らすことによる耐久性向上の可能性を残しているものの、熱力学的にCeによるCO₂耐久性が低下することは明確なことから、本開発では、BZI, BZYを電解質とする燃料電池セルを作製することとした。

第1表 開発したプロトン伝導体の特性のまとめ

Table 1 Summary of properties of synthesized proton conductors

	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	BaZr _{0.8} In _{0.2} O _{3-δ}	BaZr _{0.4} Ce _{0.4} In _{0.2} O _{3-δ}
Synthesis methods	Sol-gel method (Pechini method)	Sol-gel method (Pechini method)	Solid state reaction
Conductivity under H ₂	1.0 × 10 ⁻² S/cm	1.0 × 10 ⁻³ S/cm	1.0 × 10 ⁻² S/cm
Stability against CO ₂	No detected < 7500h	No detected < 13000h	BaCO ₃ was detected at 3000h
Sintering temperature	1750 °C	1650 °C	1650 °C

3. セル開発と発電試験

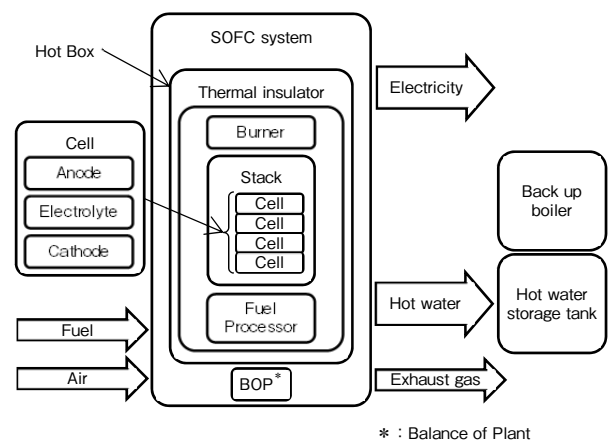
3.1 SOFCシステムとセル開発の概要

第3図にSOFCシステムの構成概略図を示す。SOFCシステムは主にアノード（燃料極）、電解質、カソード（空気極）からなるセル、セルを電氣的に直列につなげたス

タック、スタックと改質部、排ガス燃焼バーナーなどを1つにまとめて断熱材で被覆し、熱融通を行うホットボックス、ホットボックスの制御を行うシステムからなるもので、システム全体の発電性能はセルの発電性能に大きく依存する。

セルの発電性能は、電解質・電極などのオーミック抵抗、電極の反応抵抗、ガスの拡散抵抗などの抵抗を下げることで向上できる。

本開発ではまずオーミック抵抗の低いセルを作製するため、電解質の薄膜化を検討した。



第3図 SOFCシステムの構成概略図

Fig. 3 Schematic figures of SOFC system

3.2 セル開発

電解質は抵抗を下げるために薄膜化しなければならない一方で、両極のガスがリークしないために緻密化しなければならない。

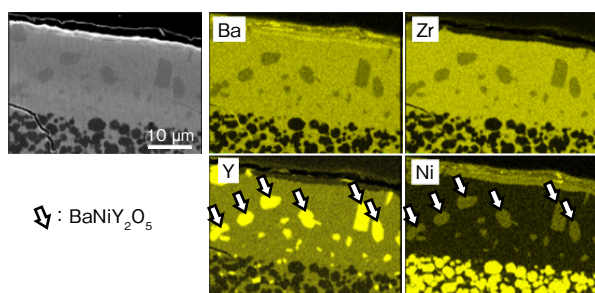
薄膜かつ緻密な電解質を得るために、アノードに含まれるNiOの焼結助剤効果を狙う、アノード・電解質一体焼成プロセスを試みた。

アノードにNiO/BZI= 60/40 (wt%)、電解質にBZI、または、アノードにNiO/BZY= 60/40 (wt%)、電解質にBZYに用いた2通りの材料の組み合わせで、アノード支持チューブ型セルを作製した結果、BZIを用いたセルでは電解質膜厚10 μmのセルが、BZYを用いたセルでは電解質膜厚を30 μmのセルがそれぞれ作製できた。

セルの解析を実施した結果、第4図に示すように、BZYを用いたセルでは、電解質中に本来含まれないはずのNiの存在と、同位置にYが存在することが走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDX) による元素マッピングの結果から明確となった。一方、BZIを用いたセルでは電解質中に明確なNiの存在は認められなかった。

電解質中に生成したNiおよびYリッチな物質の組成を同定するため、BZYとNiOとの粉末を混合し高温X線回折による測定を実施した結果、少なくとも1300℃以上でBaNiY₂O₅の結晶相が確認された。

また、BaZrY₂O₅を合成し、模擬燃料ガス中における化学安定性を評価した結果、100時間でBaCO₃が生成したことから、BaZrY₂O₅の生成は、セルの耐久性に影響を及ぼすものと考えられる。



第4図 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}セルのSEMおよびEDX解析結果
Fig. 4 SEM and EDX image of an electrolyte layer in BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} cell

3.3 発電試験とセル抵抗解析

BZYを用いたセルでは、BaNiY₂O₅の生成により電解質の均質性が保てず、発電試験を実施することができなかったため、BZIによる発電試験の結果を示す。

アノードにNiO/BZI、電解質にBZIを用いたアノード支持型セルに、カソードとしてYSZを電解質に用いたSOFCで一般的に用いられているLa_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF)を使用し、600℃において発電試験とセル抵抗解析のための電気化学交流インピーダンス測定とを実施した。なお、供給したガスは、アノードに水素、カソードに空気、ともに露点20℃で加湿を行った。

第5図 (a) に600℃での発電試験結果を示す。600℃における最大出力は0.14 W/cm²であった。

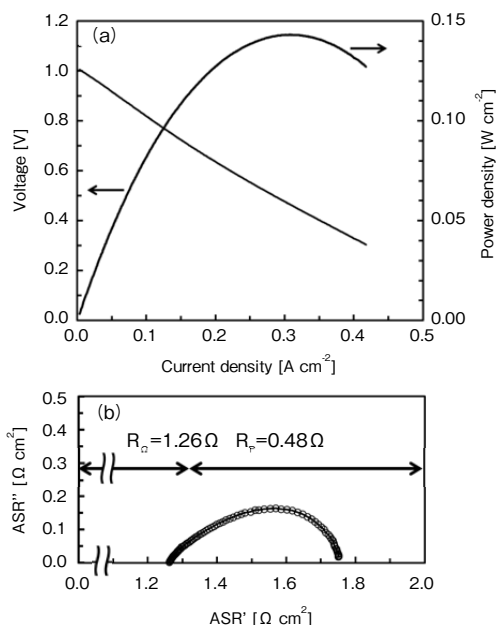
また、第5図 (b) に開回路状態における電気化学交流インピーダンス測定結果を示す。抵抗成分の解析を実施した結果、オーミック抵抗R_Ω=1.26 Ωcm²、電極の分極抵抗R_p=0.48 Ωcm²と算出された。

電解質のオーミック抵抗は、導電率が1.0×10⁻³ S/cm、厚みが10 μmから計算すると、1.00 Ωcm²であることから、ほぼ電解質のオーミック抵抗がセル全体のオーミック抵抗を支配していると考えられ、電解質のオーミック抵抗低減により出力向上が可能であることを確認できた。

ただし、オーミック抵抗低減のためにプロトン伝導率が1.0×10⁻² S/cmであるBZYを電解質として利用するためには、Niとの反応抑制や、反応防止技術の開発が必要

である。

また、電極に関しては、YSZのような酸化物イオン伝導体に適した電極材料であるLSCFをプロトン伝導体にも使用可能なことが確認できたが、さらなる出力向上に向けては、プロトン伝導体に適した新材料の開発が必要である。



第5図 (a) BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ}セルのI-V, I-P特性
(b) BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ}セルの電気化学インピーダンス測定結果
Fig. 5 (a) I-V and I-P properties of BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} cell
(b) Result of electrochemical impedance spectra of BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} cell

4. まとめ

プロトン伝導体材料を用いたSOFCの開発において、以下の知見を得た。

1. 液相法により合成したBZIまたはBZYは、CO₂化学安定性を有することを確認し、BZYは600℃で目標プロトン伝導率1×10⁻² S/cmに到達することを確認した。
2. BZIを用いた電解質膜厚10 μmのアノード支持型セルにより、最大0.14 W/cm²の出力を確認した。抵抗解析の結果、プロトン伝導率の向上で出力向上が可能であることが確認できた。
3. プロトン伝導率が高いBZYを用いるためにはNiとの反応を抑制することが重要だとわかった。

現在は、BZYの課題として明確になったNiとの反応防止技術を開発中で、一定の解決策を見いだした結果、最

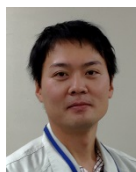
大出力0.3 W/cm²を超えるセル作製に成功している。

本開発の成果の一部は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）「固体酸化物形燃料電池など実用化推進技術開発／次世代技術開発／中温作動型酸化物プロトンSOFCの開発」によって得られた成果である。関係各位に謝意を表す。

参考文献

- [1] 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会, 水素・燃料電池戦略ロードマップ, <http://www.meti.go.jp/press/2014/06/20140624004/20140624004-2.pdf>, p.5, 参照 Apr. 19. 2017.
- [2] Marrony, M, Proton-Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research, Pan Stanford Publishing Pte Ltd., Florida, p. 10, 2016.
- [3] Taniguchi, N, "Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures," Solid State Ionics, vol. 53-56, Part 2, pp. 998-1003, 1992.
- [4] Yamazaki, Y, "High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate," Chem. Mater., vol. 21, issue 13, pp. 2755-2762, 2009.

執筆者紹介



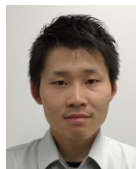
黒羽 智宏 Tomohiro Kuroha
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



見神 祐一 Yuichi Mikami
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



鎌田 智也 Tomoya Kamata
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



山内 孝祐 Kosuke Yamauchi
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



谷口 昇 Noboru Taniguchi
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.
工学博士



辻 庸一郎 Yoichiro Tsuji
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.