

2 中温作動型SOFCへの適用を目指したアパタイト型固体電解質薄膜の高イオン伝導化

吉岡秀樹

1 目的

平成20～22年度の文部科学省科研費基盤研究Cで新規のイオン伝導体（アパタイト型ランタンシリケート）の薄膜を用いた固体酸化物形燃料電池(SOFC)の開発を行った。アパタイト型構造のランタンシリケートは、低い温度でも比較的高いイオン伝導度を示すため、600～800°Cで作動する中温作動型SOFC用電解質材料として期待されている。工業技術センターではランタンシリケートの組成を検討し、高いイオン伝導度をもつMgドープランタンシリケート(MDLS)やAlドープランタンシリケート(ADLS)を開発してきた^{1,2)}。本研究では、酸化ニッケルとランタンシリケートの混合焼結体からなる負極基板にMDLSやADLSの電解質膜を溶射法により形成し、負極支持型SOFCを作製した³⁾。電解質膜や基板の作製条件による発電特性の変化を調べ、電解質膜の高イオン伝導度化及びSOFCの高出力化について検討した。

2 実験方法

2.1 SOFCの構造

開発した負極支持型SOFCの構造を図1に示す。セルは金属ニッケルとMDLSまたはADLSの混合体からなるガス透過性の負極支持体基板（直径13 mm、厚さ1.6～2.4 mm）とその上に形成されたMDLSまたはADLS電解質膜（厚さ50～110 μm）、さらに電解質膜上の正極材料（ランタンストロンチウム鉄コバルト酸化物、LSCF）から構成される。

2.2 SOFCの作製方法

まず、酸化ニッケルとランタンシリケートの混合粉末を成型・焼成し、負極支持体基板を作製した。次に、溶

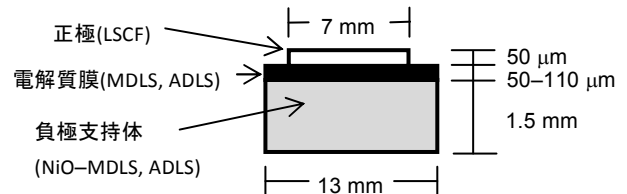


図1 アパタイト型固体電解質膜を用いた負極支持型SOFC

射法により負極支持体上に電解質膜を成膜した。成膜には姫路メタリコン(株)所有のスルザーメテコ社製直流プラズマ溶射装置を用い、F100またはF4溶射銃により、アルゴンまたはアルゴン-水素混合ガスをプラズマガスとして粒径10～45 μmのMDLSまたはADLS粉末を溶射し、50～110 μmの膜を得た。さらに電解質膜上にスクリーン印刷によりLSCF正極ペーストを塗布し、1000°Cで焼き付けた。セルの作製条件を表1に示す。

2.3 評価方法

SOFCの発電特性は、負極に水素-アルゴン、正極に酸素を供給し、800°Cで負極基板中の酸化ニッケルをニッケルに還元した後、温度800、700、600°Cの電流-電圧特性を測定した。また、同時に発電中の交流インピーダンスを測定した。

3 結果と考察

作製したSOFC（試料C）の発電特性の測定例を図2に示す。電流密度 I がゼロの時の電圧は開回路電圧(OCV)と呼ばれ、電解質膜を通じたガスリークにより低下することから、電解質膜の緻密性や欠陥量の尺度と考

表1 溶射法によるアパタイト型電解質膜SOFCの作製条件と発電試験結果（800°C）

試料	負極支持体基板		電解質膜			発電特性		インピーダンス	
	組成 (重量比)	厚さ / mm	材質	溶射銃 溶射条件	厚さ / μm	OCV / V	P_{max} / $mWcm^{-2}$	R_1 / Ω	R_2 / Ω
A	6:4	1.6	MDLS	F4*	110	0.866	145	4.8	0.1
B	6:4	2.4	MDLS	F4*	110	0.837	126	5.8	0.3
C	5:5	1.6	MDLS	F4*	110	0.851	80	7.1	1.1
D	5:5	2.4	MDLS	F4*	110	0.783	54	6.2	3.6
E	6:4	1.6	MDLS	F4*	60	0.801	108	4.7	0.7
F	5:5	1.6	MDLS	F4*	60	0.816	38	9.6	2.4
G	6:4	1.6	MDLS	F100**	50	0.691	79	3.4	0.6
H	6:4	1.6	MDLS	F100**	100	0.888	54	6.6	0.2
I	7:3	2.4	ADLS	F4***	110	0.784	118	5.2	0.6
J	6:4	2.4	ADLS	F4***	110	0.810	136	4.2	0.9
K	5:5	2.4	ADLS	F4***	110	0.790	95	5.1	1.0

溶射条件：F4*: Ar, 33 kW, F100**: Ar, 10 kW, F4***: Ar-H₂, 18 kW (F4は一般用、F100は内径用小出力型溶射銃)

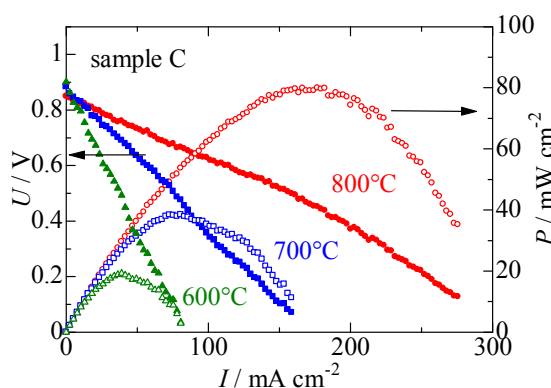


図2 試料 C の発電特性（電流－電圧曲線、電流－出力密度）

えられる。図2では理論値1.1 Vに対して、実測値は0.8～0.9 Vであり、ガスリークは少量であることがわかる。

SOFCから電流を取り出すと電流値に応じて電圧がほぼ直線的に降下する。この直線の傾きが電池の内部抵抗である。温度が下がると電流－電圧曲線の傾きは急になり、内部抵抗が温度の低下とともに増大することを示している。また、電流密度×電圧で計算される出力密度は、ある電流値で極大（最大出力密度、 P_{max} ）を示す。 P_{max} は電池のパワーを示す重要な指標である。

図3は発電中のSOFCの交流インピーダンス測定結果である。電流値はゼロ(OCV状態)での測定結果である。周波数を変化させてインピーダンスの実部と虚部をプロット（コール・コールプロット）すると図3のような半円が描かれ、 Z' 軸との2つの交点 R_1 、 R_1+R_2 が求まる。ここで R_1 はオーミック抵抗と呼ばれ主に電解質膜による抵抗である。一方、 R_2 は分極抵抗であり、電極および電解質と電極の界面の抵抗を表している。

表1には、電解質膜の材質・作製条件・厚さや負極支持基板の組成・厚さを変化させた時の、OCV、 P_{max} 、 R_1 、 R_2 の変化を示した。OCVは試料Gを除けば0.78～0.89 Vの範囲であり、電解質膜のガスリークは低いレベルであることがわかる。一方、 P_{max} は38～145 $mW\ cm^{-2}$ まで広く分布しており、作製条件に強く依存している。以下、作製条件と発電特性の関係を考察する。
 (1) AとB、CとDの比較より、負極支持基板の厚さが薄い方が R_2 が小さく、出力が大きい。
 (2) AとC、BとDの比較より、負極支持基板の組成比が6:4の方が R_2 が小さく、出力が大きい。
 (3) AとE、CとFの比較より、F4溶射銃を用いた場合には電解質膜が厚い方がOCVが大きく、出力も大きい。
 (4) GとHの比較より、F100溶射銃を用いた場合には電解質膜が薄い方がOCVは小さいが、出力は大きい。電解質膜が薄いために R_1 が小さくなっているためであ

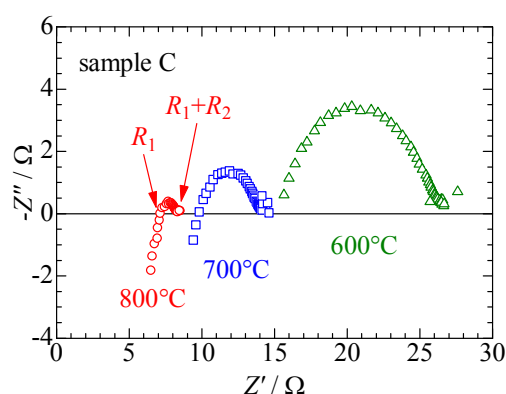


図3 試料 C の発電時のインピーダンス測定結果

る。一方、F4溶射銃を用いた場合には、電解質膜が薄くなっても R_1 が小さくなっていないため出力が小さい。
 (5) EとG、AとHの比較より、F4銃を用いた方が、出力が大きい。
 (6) BとJ、DとKの比較より、ADLS電解質膜の方が R_1 は小さく、出力が大きい。
 (7) IとJとKの比較より、ADLS電解質膜の場合、負極支持基板の組成比が6:4、7:3、5:5の順に出力が大きい。

4 結 論

アパタイト型固体電解質膜を用いた負極支持型SOFCの作製条件による発電特性とインピーダンスの変化を検討した。負極支持体基板の組成・厚さ、電解質膜の材質・厚さ・作製条件により、開回路電圧、オーミック抵抗と分極抵抗が変化し、その結果、最大出力密度が広い範囲で変化した。最大出力密度として800°Cで145 $mW\ cm^{-2}$ が得られた。

謝 辞

溶射膜の作製にご協力をいただいた姫路メタリコン(株)清水達郎代表取締役様に感謝いたします。また、兵庫県立大学の嶺重温助教には共同研究者としてお世話になりました。深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H.Yoshioka, Chemistry Letters, **33**, 392 (2004)
- 2) H.Yoshioka, Journal of the American Ceramic Society, **90**, 3099 (2007)
- 3) H.Yoshioka, T.Mitsui, A.Mineshige, T. Yazawa, Solid state Ionics, **181**, 1707 (2010)

(文責 吉岡 秀樹)
 (校閲 井上 守正)