

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Improvement in Electrochemical Performance of Micro-/Nano-Structure Controlled Anodes Using Yttrium-Doped Barium Zirconate for Solid Oxide Fuel Cells
著者(和文)	島田寛之
Author(English)	Hiroyuki Shimada
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9267号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊原 学,岡田 哲男,石谷 治,小松 隆之,八島 正知
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9267号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Improvement in Electrochemical Performance of Micro-/Nano-Structure Controlled Anodes Using Yttrium-Doped Barium Zirconate for Solid Oxide Fuel Cells

島田 寛之 (指導教員 伊原 学)

【序論】

固体酸化燃料電池は (SOFC) は将来の高効率電源として期待されている。今年 700W 級 SOFC が実用化され LHV45%を達成しており、さらに大規模事業用としてガスタービンと複合発電を構築することで LHV70%を達成できる試算が得られている。SOFC の出力や耐久性等の基礎性能は、電極材料の化学的性質に大きく依存し、多くの研究によって高活性物質を電極に使用または添加することが検討されている。しかしながら、異なる材料を用いて電極を構成した際には、その微細構造も大きく変化してしまう。電極微細構造は、材料物性と並び、電極特性を決定する重要な要素であるため、評価を困難にすることが大きな課題となっている。このため、既往の材料に関する研究は、実電極である三次元的な多孔質電極の反応機構の議論にまで踏み込めずにいる。

本論文は、従来は電解質材料として検討が行われてきたペロブスカイト型プロトン伝導体について、これらが有する雰囲気により正孔、酸化イオン、そしてプロトンキャリアとする物性に注目し[1]、水素及び炭化水素を燃料とした際に燃料極材料として活用することを検討したものである。プロトン伝導体材料としては、高い伝導率と炭酸ガス耐性を有するイットリウム添加バリウムジルコネート (BZY) を選択し、Ni/YSZ に添加することで燃料極を構成した。電極微細構造を高度に制御できる手法として、噴霧熱分解法とインクジェット式水溶液滴下法を提案および確立し、これらにより電極微細構造を制御することで、材料の化学的性質と電極微細構造の両観点から、三次元多孔質電極における電極反応機構について詳細に検討したものである。

【実験】

試料に電解質支持型セルを用いた。電解質材料に 1mol%セリア添加 10mol%スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ, 直径 20mm, 厚さ 0.3mm) を使用し、その両面に燃料極および空気極を塗布、焼成すること試料を得た。材料の合成を XRD により確認し、粒子材料および電極微細構造を SEM, FE-SEM, STEM, EDX により観察した。電気化学評価として、カレントインタラクション法による燃料極電位を測定した。燃料極電位は過電圧を示すものであり、低いほど燃料極性能が高いことを示す。燃料として 3%加湿水素およびドライメタンを、酸化ガスとして酸素を使用した。

【結果と考察】

1. 電極微細構造制御手法の確立 電極微細構造制御手法の一つである噴霧熱分解法の確立を行った。噴霧熱分解法により NiO/YSZ/BZY 複合粒子として BZY 混合量を変化させた 3 種類を、また比較用として NiO/YSZ 複合粒子を作製した。噴霧熱分解用水溶液の原料として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を用いた。これらの試薬を蒸留水に溶解させることで、0.1mol/L-Ni 硝酸水溶液、0.1mol/L-YSZ (カチオン比 Y:Zr = 16:92) 硝酸水溶液、0.1mol/L-BZY (カチオン比 Ba:Zr:Y = 1:0.9:0.1) 硝酸水溶液を作製した。次いで、これらの硝酸水溶液を混合することで最終的な噴霧熱分解用水溶液を得た。噴霧熱分解装置は超音波噴霧装置、熱分解・合成用電気炉と捕集部から構成される。噴霧熱分解用水溶液を 1.75MHz の超音波振動により霧化、石英管の中を空気によって電気炉内に搬送した。電気炉は管路方向に 4 分割された加熱部 (上流から 300, 500, 700, 900°C) を持ち、脱水、熱分解、合成することにより複合粒子を得た。三相複合粒子を XRD で観察した結果、NiO, YSZ, BZY 以外のピークは観測されず、各材料が互いに安定であることが確認できた。また XRD のピーク幅より求めた一次粒子径は 10nm と非常に微細なものであった。1400°C で熱処理した三相複合粒子の STEM-EDX 像を Fig.1 に示す。一般的に、噴霧熱分解法で作製した複合粒子は数十 nm の一次粒子が凝集して 1 μm 程度の二次粒子を形成する。Fig.1 においても、二次粒子 (破線の円) の痕跡と、この内部に一次粒子である各材料が高分散している様子が確認できた。また、FE-SEM-EDX による観察から、この複合粒子より作製した Ni/YSZ/BZY 燃料極では BZY は均一に分散していることが確認できた。

次に、インクジェット法による微細構造制御の確立を行った。 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ より作製した 0.5mol/L-BZY 塩化物

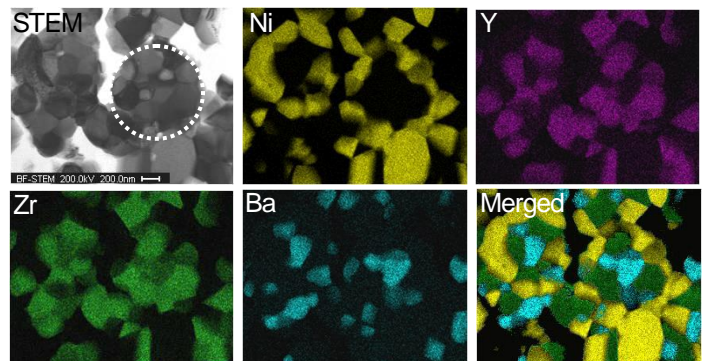


Fig.1. STEM-EDX images of composite powder sintered at 1400°C.

水溶液を、NiO/YSZ上にインクジェット装置を用いて塗布し、1300°C4時間 で焼成することで燃料極を得た。インクジェット法の特徴は、噴霧熱分解法が均一分散であることに對し、装置の動作条件を調整することよりNi/YSZ燃料極内のBZY分布を変化させることができることである。Ni/YSZ-BZY3, Ni/YSZ-BZY3(even), Ni/YSZ-BZY3(sur), Ni/YSZ-BZY(MP)の4試料を作製し、燃料極断面SEM像を垂直方向に5層に分け、各層のBZY量をEDXにより定量した結果をFig.2に示す。傾向としてBZYは電極表層付近に多量に、電解質近傍に少量に分布していたが、各燃料極において異なる分布を実現できた。

2. BZY 添加による燃料極特性の向上 複合粒子より作製したNi/YSZ/BZY燃料極 (BZY後の数字はNiO/YSZに対するBZYの重量混合比)における燃料極電位をFig.3に示す。BZYを3wt%添加した際に、3%加湿水素供給時、ドライメタン時ともに電極特性が大きく向上し、特にドライメタン時に顕著であった。10wt%以上の添加量となると添加効果は小さくなったが、これはBZYの過剰添加により、反応場である三相界面(TPB)長さが減少していることに起因すると考えられる。インクジェット法により作製したNi/YSZ/BZY燃料極においても3wt%BZY添加時に最も低い燃料極電位を示した。これらのことから、BZYは電極性能を高める効果を有し、かつ少量添加することで、電極微細構造を損なわずに電極性能を向上させられることが確認できた。

3. BZY 添加によるNi/YSZ燃料極特性向上のメカニズム

ドライメタン発電における燃料極反応として、電気化学反応、熱分解反応、改質反応、炭素除去反応に区別することができる。BZY添加のこれらの反応に対する影響を検討するために、Ni/YSZ燃料極の電気化学的有効膜厚を規定し、その内外にBZYを添加した際の電気化学特性を評価した。Ni/YSZ膜厚を9, 12, 25, 38, 48 μm と変化させ、燃料極電位を測定したところ9–38 μm までは膜厚増加に伴い燃料極電位が低下したが、38 μm と48 μm では同じ値であった。このことから、Ni/YSZ燃料極の有効膜厚は約38 μm と判断した。膜厚38 μm を境界とし、その内側または外側のみに噴霧熱分解法にて3wt%BZYを添加した燃料極を作製、評価した。Fig.4に示されるように、BZYを有効膜厚内へ添加した際には燃料極電位が減少したが、外へのBZY添加では効果は観測されなかった。以上より、燃料極特性向上は、第一に電極反応場の付近に存在しているBZYが電気化学反応を促進し、次いでその生成物である水が炭素の析出を抑

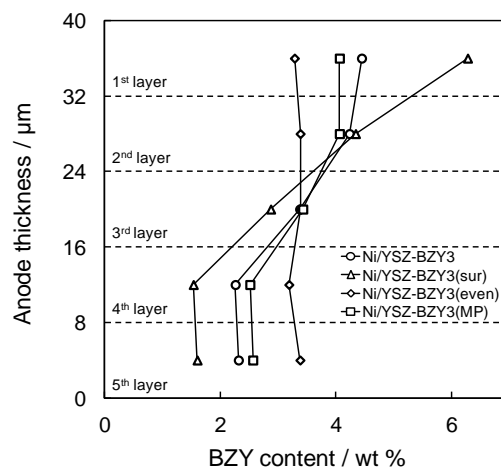


Fig.2. Quantitative EDX analysis results of BZY content on each layer of Ni/YSZ-BZY anodes.

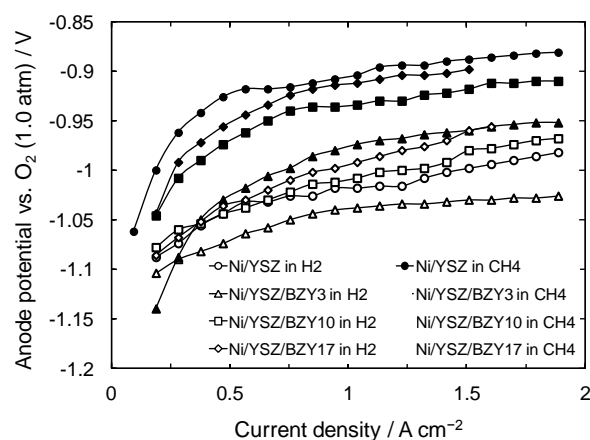


Fig.3. Anode potential for Ni/YSZ/BZY anodes in 3% humidified H₂ and dry CH₄ fuels at 900°C.

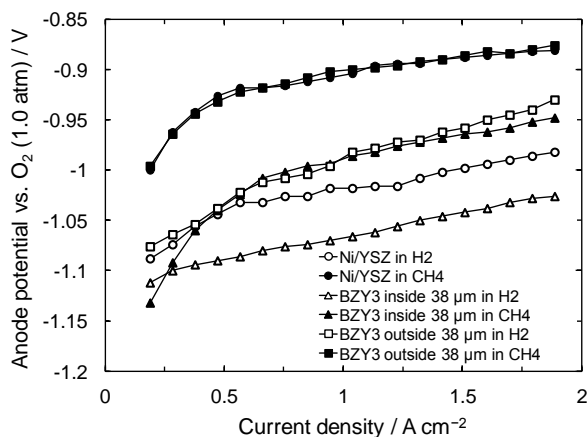


Fig.4. Anode potential for the Ni/YSZ anodes with BZY distribution inside or outside the electrochemically active zone in 3% humidified H₂ and dry CH₄ at 900°C.

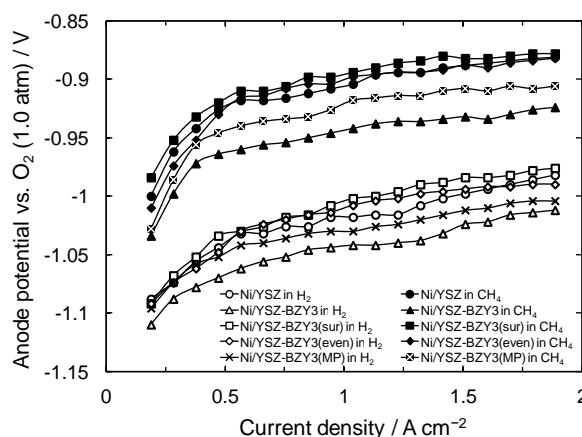


Fig.5. Anode potential for Ni/YSZ-BZY anodes infiltrated by different methods in 3% humidified H₂ and dry CH₄ fuels at 900°C.

制することによるものであると考えた。

次に、有効膜厚内 (38 μm) での BZY 分布を制御し、BZY 分布と電極特性の相関性から電気化学反応促進のメカニズムを考察した。インクジェット法により作製した様々な BZY 分布を持つ燃料極 (Fig. 2) の燃料極電位を Fig. 5 に示す。3%加湿水素とドライメタン燃料時ともに、Ni/YSZ-BZY3 が最も低い燃料極電位を示した。一方、Ni/YSZ-BZY3(sur)と Ni/YSZ-BZY3(even) は BZY を添加しない Ni/YSZ とほぼ同じ燃料極電位であった。BZY 添加量が同量であっても、その分布によって電極特性は異なる結果となった。BZY を燃料極表面近傍には多量、電解質近傍には少量添加することが効果的であるという結果を得たが、これは燃料極内の酸素化学ポテンシャル分布と相関性があると考えられる。Fig. 6 に示されるように、酸素化学ポテンシャルは燃料極内で電解質側から、燃料極表面に向かって減少していく。酸素化学ポテンシャルが低い領域には BZY 多量添加が、そして酸素化学ポテンシャルが高い領域には BZY 少量添加が効果的であり、また、反応種の三相界面における被覆率の観点からは、酸素被覆率が酸素化学ポテンシャルに依存性を示すことから[3]、BZY は酸素被覆率を増加させる効果があるとの結論を得た。

4. BZY を用いたプロトン伝導 SOFC におけるメタン発電 従来の SOFC を上回る高効率を実現する可能性があると考えられているプロトン伝導 SOFC (プロトン伝導体を電解質に用いた SOFC) において、燃料極に BZY を混合させる効果について検討した。既往の研究では、プロトン伝導 SOFC には水素しか燃料として用いることができないとされてきたが、本研究では BZY における 2 つの重要な要素「プロトンと酸化物イオンの両イオン伝導性

(Fig. 7a)」と「BZY を燃料極に混合した際のメタン発電に対する高活性 (Fig. 7b)」を見出し、かつ併用することで、低加湿条件のメタン燃料でも発電することに成功した。

【参考文献】

[1] H. Iwahara et al., *Solid State Ionics*, **61**, 65 (1993). [2] M. Ihara et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A209 (2001).

【報文目録】

[1] H. Shimada et al., Dependence of Electrochemical Performance on Microstructure and Distribution for Ni/YSZ Anode with Y-Doped BaZrO₃ in Solid Oxide Fuel Cells, *ECS trans.*, **33** (40), 107-118 (2011).
 [2] H. Shimada et al., Highly Dispersed Anodes for Solid Oxide Fuel Cells Using NiO/YSZ/BZY Triple-Phase Composite Powders Prepared by Spray Pyrolysis, *Solid State Ionics*, **193**, 43-51 (2011).
 [3] H. Shimada et al., Effect of Yttrium-Doped Barium Zirconate on Reactions in Electrochemically Active Zone of Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1341-B1347 (2011).
 [4] H. Shimada et al., Electrochemical Behaviors of Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes with Distribution Controlled Yttrium-Doped Barium Zirconate by Ink-jet Technique, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, F360-F367 (2012).
 [5] H. Shimada et al., Proton-Conducting Solid Oxides Fuel Cells with Yttrium-Doped Barium Zirconate for Direct Methane Operation, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F597-F607 (2013).

【講演目録】

[1] H. Shimada et al., Dependence of Electrochemical Performance on Microstructure and Distribution for Ni/YSZ Anode with Y-Doped BaZrO₃ in Solid Oxide Fuel Cells, 218th ECS Meeting (2010). (他 10 件)

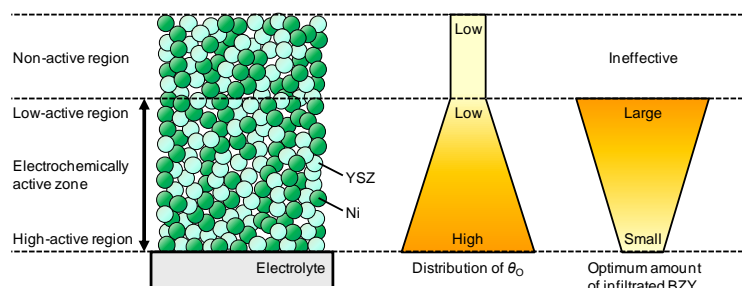


Fig. 6. Schematic of relationship between distribution of oxygen coverage θ_0 and optimum amount of infiltrated BZY in a Ni/YSZ anode.

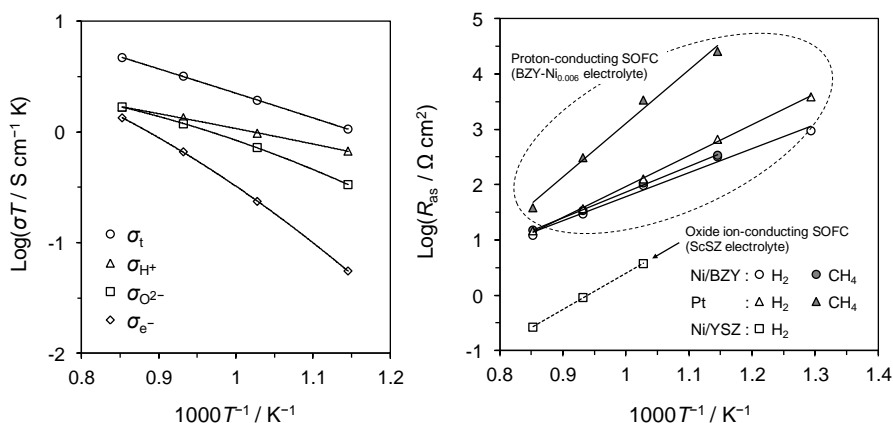


Fig. 7. Characteristics of BZY: (a) Conductivities of BZY for total (σ_t), proton (σ_{H^+}), oxide ion ($\sigma_{O_2^-}$), and electron hole (σ_{e^-}) and (b) electrode polarization resistance R_{as} of Ni/BZY and Pt anodes using H₂ and CH₄ fuels.