

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高プロトン輸率とCO ₂ 耐性を有する固体酸化物燃料電池電解質材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	李新宇
Author(English)	Xinyu Li
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9954号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊原 学,石谷 治,八島 正知,岡田 哲男,小松 隆之
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9954号, Conferred date:2015/9/25, 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

【緒言】

Y をドーピングした ZrO₂(YSZ)は固体酸化物燃料電池(SOFC)の一般的な電解質材料である。発電する際に、電解質のオーミックロスによる損失を低減するためには、800℃以上の運転温度が望ましい。しかし、より低い温度で運転することで SOFC システムの信頼性、耐久性、安定性が高くなるというメリットがある。中温(500℃~700℃)型 SOFC(IT-SOFC)を開発するためには、YSZ より高いイオン伝導体の開発が必要である。一つの研究方針としては中温領域(500℃~700℃)に高いプロトン伝導性を持つ材料を電解質として使用する事が考えられ、更に 100%のプロトン輸率を有する電解質で発電する場合、高燃料利用率の時でも高いネルンスト電位を保つ事ができ、理論的に高出力密度と高燃料利用率を両立する事が可能であると考えられる。

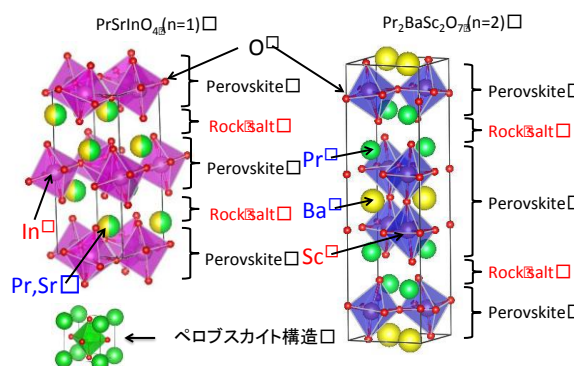
80 年代に Iwahara らによって 3+の元素をドーピングしたペロブスカイト型酸化物 SrCeO₃ 及び BaCeO₃ 系材料が高いプロトン伝導性を示したことが報告された^[1]。特に Y をドーピングした BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ は 700℃以下の中温領域において、YSZ より高い伝導率を示した。しかし、BaCeO₃ 系材料は CO₂ 耐性が弱く、CO₂ を含む炭化水素系燃料の改質ガスを使用できないなどの問題があるため、実用化に至っていない。従って、プロトン伝導体を用いた高効率な IT-SOFC 発電システムを実用化するために、CO₂ 耐性、高伝導率および高プロトン輸率を有する材料を開発する必要がある。これまで、ペロブスカイト構造を中心に材料開発が行われてきたが、ペロブスカイト関連構造の材料中でプロトン輸率と CO₂ 耐性が両立する材料が存在する可能性がある。また、プロトン輸率を向上させる一つ可能な方法として Ruddlesden-Popper 構造材料の利用が考えられる。この材料の分子式は A'_nA_nB_nO_{3n+1} であり、ペロブスカイト層と岩塩層(Rock salt)の交互配列から構成されている(層状ペロブスカイト構造とも呼ばれる)。ここで、n の値は連続的に繋がっているペロブスカイト層の数を表している。そして、rock salt 層の存在によって、材料の酸化物イオン伝導性を抑えられるが、プロトン伝導性にほぼ影響しないことが報告されていることから^[2]、層状構造の材料は高プロトン輸率が得られる可能性があると考えられる。しかし、報告された層状構造の材料は伝導率が低いため、プロトン伝導率を向上させる必要がある。

本博士論文ではまずペロブスカイト構造を有する材料の中温領域におけるプロトン伝導性を向上させる方法を検討し、その知見に基づいて、高プロトン伝導性を持つ可能性がある層状構造の材料を選定し、層状構造によって酸化物イオン伝導性を抑え、CO₂ 耐性と高プロトン輸率が両立する IT-SOFC 電解質材料を開発することを目的とした。ペロブスカイト型の材料は Ba₂In₂O₅ を使い、今まで使われていなかった新しいドーパント元素 Pr をドーピングすることによって、低 V₀ 濃度領域における電気伝導性を調べた。そして、ドーピング元素の電気陰性度が低く、構造の対称性が良いほど、より高いプロトン伝導性が得られる傾向が見られた。この結果に基づいて、Fig.1 に示した層状構造を持つ PrSrInO₄ 系(n=1)、Pr₂BaSc₂O₇ 系(n=2)材料は高プロトン伝導性を持つ可能性が非常に高いと考えられ、これらの材料を合成し、イオン伝導性及び化学的安定性について調べた。

【実験】固相反応法を用いて試料を作製した。作製した試料の生成相は粉末 X 線回折(XRD)と SEM-EDS 分析により、同定した。材料の安定性について、O₂, H₂, CO₂ 雰囲気中で熱処理を行い、室温での XRD の変化の有無によって評価した。材料は様々な雰囲気下で、2 端子法の交流インピーダンス法を用い、1MHz~1Hz の周波数範囲で測定した。イオン伝導種を調べるために、酸素及び水素濃度電池における起電力を観察した。更に、作製した試料を電解質としたセルを作製し、水素と酸素を用いた発電特性を 500~900℃ の温度範囲で評価した。

【結果と考察】 1. Pr をドーピングした Ba₂In₂O₅ 系材料

低い酸素欠陥濃度領域の Ba₂In₂O₅ 系材料の電気伝導性を調べる為に、高いドーパント濃度を持つ、Pr ドープした Ba₂In₂O₅ の材料(PBI)の合成を行った。PBI910(Pr:Ba:In=0.9:1.1:1)の材料は cubic 構造を持つ単相であり、Pr が 3+と 4+の場合、酸素欠陥濃度は 2.2%~12.2%の範囲になる。O₂ 雰囲気における 800℃以下の温度で、対称性が良い Cubic 構造を持つ PBI910 の伝導率が報告されている Ba₂In₂O₅ より高い値を示した。更に、Fig.2 にはドーピングした Ba₂In₂O₅ 系材料の伝導率と酸素欠陥濃度の関係を示した。PBI910 の酸素欠陥濃度は二つの青い四角の間にある。他の材料と比較すると、酸素欠陥濃度が比較的低い領域にあるにもかかわらず、顕著な伝導率の低下が見られなかった。従って、Ba₂In₂O₅

Figure 1. PrSrInO₄ と Pr₂BaSc₂O₇ の構造

系材料では、酸素欠陥濃度が低い領域でも比較的高い伝導率が得られることが示唆された。また、酸化物イオンとプロトンの輸率を調べたところ、PBI910は酸素濃淡電池及び水素濃淡電池において、共に起電力が観察されたため、PBI910はプロトンと酸化物イオンの両方の伝導性を持つ事がわかった。プロトンの輸率は温度の増加とともに減少し、酸化物イオンの輸率は増大していく。

水素濃淡電池で得られたプロトン輸率(t_{H^+})は500°Cで0.81であり、報告されたドーピングしていないBa₂In₂O₅(350°Cで0.74)より高い^[3]。この原因はPrをドーピングしたことによって、プロトンを構造中に安定化させ、比較的高い温度でもプロトン濃度が維持され、高プロトン輸率が得られたためと考えられる。

プロトン安定性を支配する材料の塩基性

様々なファクターがプロトンの安定性に影響を与えるが、一つのファクターは酸化物の塩基性である。プロトンは $H_2O + O_O^{\times} + V_O^{\times} \rightleftharpoons 2OH_O$ (式1)の反応によって、O-H結合が形成されることで、構造中に導入される。酸化物の塩基性が高い程、OH_Oが形成し易く、格子中のプロトンを安定化させる効果が得られると考えられる。酸化物の塩基性を評価する一つのパラメーターがA、Bサイトの陽イオンの電気陰性度であり、この電気陰性度が低くなるほど材料の塩基性が高くなると考えられる。ドーピング元素であるPrの電気陰性度は1.07であり、Ba(0.97)は0.1ほど低く、これに対してIn(1.49)は0.42ほど高い。そして、PBI910では、PrがA,Bサイトの両方にドーピングされた可能性があるが、Inと置換することによる電気陰性度の低下がより顕著であり、材料の塩基性が向上したのではないかと考えられる。

構造の対称性によるプロトン伝導性への影響

構造の対称性を予測する一つのパラメーターであるトレランスファクター t はAサイト元素のイオン半径 r_A 、Bサイト元素のイオン半径 r_B 及び酸化物イオンのイオン半径 r_O から $t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$ (式2)で表される。一般的に r_A は大きいほど、 r_B は小さいほど、 t が1に近づき、cubic構造になり易いと考えられる。 t のみで考えた場合、Ba₂In₂O₅の $t(0.97)$ がPBI910(max0.93)より高く、cubic構造になりやすいと考えられる。しかし、実際にはBa₂In₂O₅の結晶構造は斜方晶であり、PBI910がcubicである。従って、Ba₂In₂O₅系材料において、cubic構造になれるかどうかは t の影響だけではなく、ドーパントと酸素欠陥のクーロン作用の影響もあると考えられる。そして、Ba(2+)とIn(3+)より価数が高いPr(3+,4+)をドーピングすることによって、ドーパントの濃度が低下したが、クーロン作用が弱くなることで、酸素欠陥がランダムに分布し、cubic構造となり伝導率が向上したと考えられる。従って、酸素欠陥濃度が異なる際に、伝導率は主にクーロン作用の強さに依存する。一方、酸素欠陥濃度が同じである場合、報告によると、 t が1に近い程より高い伝導率が得られる傾向がある^[4]。いずれの場合にも構造の対称性が良くなると、伝導率を向上させることができると考えられる。

2. Ruddlesden-Popper 構造である PrSrInO₄

Pr_{1-x}Sr_{1+x}InO₄($x=0, 0.1$)系材料の水素濃淡電池における起電力をFig.3に示す。500°C~700°Cの間に起電力が観察されたことからプロトン伝導性を有することが明らかになった。また、500°C~900°Cの酸素濃淡電池では起電力がほぼ0であることから、rock salt層の存在によって酸化物イオン伝導性が抑制され、主なイオン伝導種はプロトンであると考えられる。厚さ1mmのPr_{0.9}Sr_{1.1}InO₄を電解質として用いた場合の発電特性をFig.4に示す。得られた起電力は低く(500°Cで0.37V)、電解質材料を目指すためには、プロトン輸率を更に向上させる必要がある。また、化学的安定性については、800°C以上ではCO₂と反応するが、中温領域では安定であることがわかった。しかし、500°CのH₂雰囲気において不安定であり、材料が分解してしまうという問題がある。従って、高プロトン輸

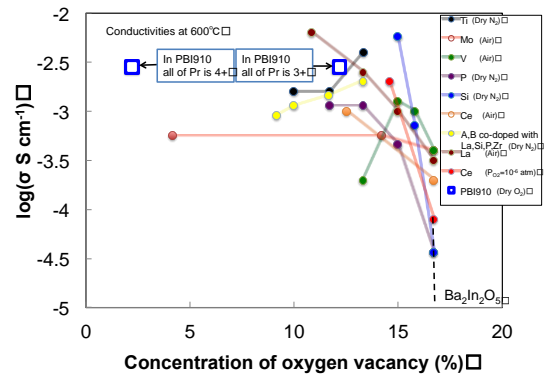


Figure 2. ドーピングしたBa₂In₂O₅系材料の伝導率と酸素欠陥濃度の関係

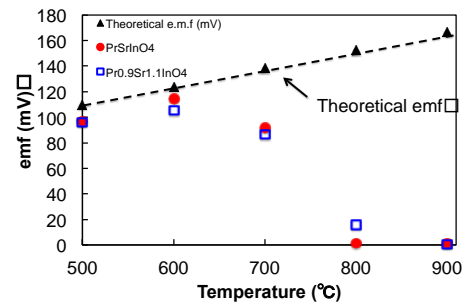


Figure 3. Pr_{1-x}Sr_{1+x}InO₄ ($x=0, 0.1$)の水素濃淡電池における起電力

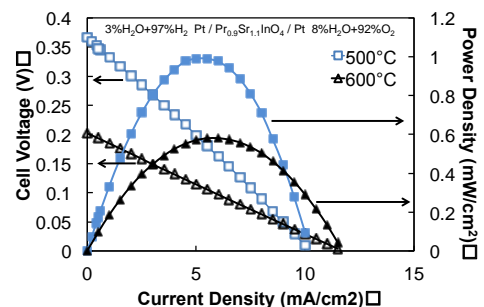


Figure 4. Pr_{0.9}Sr_{1.1}InO₄の発電特性

率と化学的安定性が高い層状構造の材料を開発する必要がある。そこで、層状構造の構成元素を見直して、電気陰性度及び構造の対称性の観点から最適な組み合わせを考えた。B サイトの In よりイオン半径が小さい元素の中で、Sc が最も電気陰性度が低い。また、Sc を用いた材料(LaScO₃)は CO₂ 耐性、H₂ 中の安定性が高いことが報告されており^[5]、B サイト元素として用いることで材料の化学的安定性が向上する可能性があると考えられる。一方、A サイトにある Sr よりイオン半径が大きく且つ電気陰性度が低い元素は Ba しかない。以上のことから、Pr, Ba, Sc で構成される Pr₂BaSc₂O₇ 系 (n=2 の Ruddlesden-Popper 構造)材料は CO₂ 耐性、高イオン輸率及び高伝導率を実現する可能性があると考えられる。

3. Pr₂BaSc₂O₇ のイオン伝導特性及び化学的安定性

Pr_{2-x}Ba_{1+x}Sc₂O₇(x=0, 0.2, 0.5) 系材料において x=0.5 の材料が CO₂ と O₂ 雰囲気中で安定であるが、H₂ 雰囲気では不安定である。一方、x=0, 0.2 の材料は H₂ 雰囲気中で安定であることから、x=0.2 までの組成を持つ材料であれば CO₂, O₂, H₂ 全ての雰囲気中で安定であると考えられる。Pr₂BaSc₂O₇ と Pr_{1.8}Ba_{1.2}Sc₂O₇ の伝導率を Fig.5 に示す。Pr_{1.8}Ba_{1.2}Sc₂O₇ の wet Ar 雰囲気での伝導率が 750°C以下の温度範囲で dry Ar より高くなったことから、プロトン伝導性を有する可能性が示唆された。更に、Pr_{1.8}Ba_{1.2}Sc₂O₇ が wet Ar 雰囲気中で 500°C~600°C の間で YSZ より高い伝導率を示した。一方、Pr₂BaSc₂O₇

の伝導率は両方の雰囲気においてほぼ同じであることから、顕著なプロトン伝導性がないことが示唆された。水素濃淡電池及び酸素濃淡電池の測定結果を Fig.6(a), (b)に示す。水素濃淡電池では起電力を示したが、酸素濃淡電池では起電力がほぼ 0 であったことから、Pr_{1.8}Ba_{1.2}Sc₂O₇ の主なイオン伝導種はプロトンであることがわかった。一方、Pr₂BaSc₂O₇ では逆の結果となり、酸素濃淡電池では起電力を示したが、水素濃淡電池では起電力がほぼ 0 であることから、主なイオン伝導種は酸化イオンであることがわかった。

【結論】 ペロブスカイト構造において、材料の塩基性と構造の対称性を向上させると、より高いプロトン伝導性が得られることがわかった。そして、層状ペロブスカイト構造を持つ PrSrInO₄ 系(n=1)、Pr₂BaSc₂O₇ 系(n=2)材料は構造の対称性が比較的高く、構成元素の電気陰性度が比較的に低く、材料の塩基性が高いために、高プロトン伝導性を示したと考えられる。そして、層状構造において rock salt 層の存在によって、酸化イオン伝導性が抑えられ、高いプロトン輸率を得ることができた。また、Pr_{1.8}Ba_{1.2}Sc₂O₇ 材料は CO₂ 雰囲気中で安定であり、500°C~600°C で YSZ より高い伝導率を示したことから、CO₂ 耐性、高プロトン輸率及び高プロトン伝導率を有する IT-SOFC 電解質材料の開発に成功した。

【参考文献】

- [1] H. Iwahara et al, *Solid State Ionics*, 3-4, 359-363, (1981).
- [1] T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 113-115, 335-361, (1998).
- [3] J. Jankovic, D.P. Wilkinson and R. Hui, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (1) B61-B68, (2011).
- [4] A.V. Strelkov, A.R. Kaul, Yu.D. Tretyakov, *Solid State Ionics*, 605-610, (1992).
- [5] K. Nomura et al. *Solid state Ionics*, 175, 553-555, (2004).

【論文目録】

1. X. Li, H. Shimada, and M. Ihara: "Conductivity of New Electrolyte Material Pr_{1-x}M_{1+x}InO₄(M=Ba, Sr) with Related Perovskite Structure for Solid Oxide Fuel Cells", *ECS Transactions*, 50 (27) 3-14 (2013)
2. X. Li, M. Ihara: "Ionic conduction and power generation characteristics of Pr doped Ba₂In₂O₅ for proton conducting SOFCs", in preparation.
3. X. Li, M. Ihara: "Electrolyte materials of Pr_{2-x}Ba_{1+x}Sc₂O₇(x=0, 0.2, 0.5) with Ruddlesden-Popper structure for proton conducting SOFCs", in preparation.

【講演目録】

1. X. Li, H. Shimada, and M. Ihara, Conductivity of New Electrolyte Material Pr_{1-x}M_{1+x}InO₄ (M=Ba, Sr) with Related Perovskite Structure for Solid Oxide Fuel Cells, 222th ECS meeting, 2012 fall in Hawaii (他 15 件)

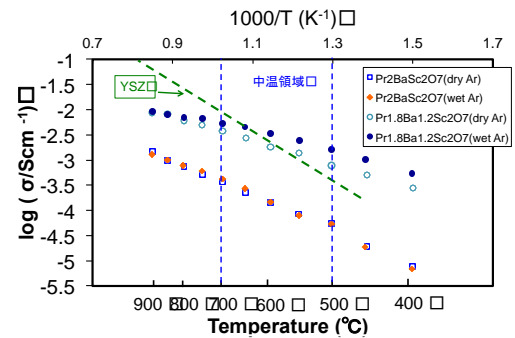


Figure 5. Pr_{2-x}Ba_{1+x}Sc₂O₇(x=0, 0.2) の wet, dry Ar における伝導率

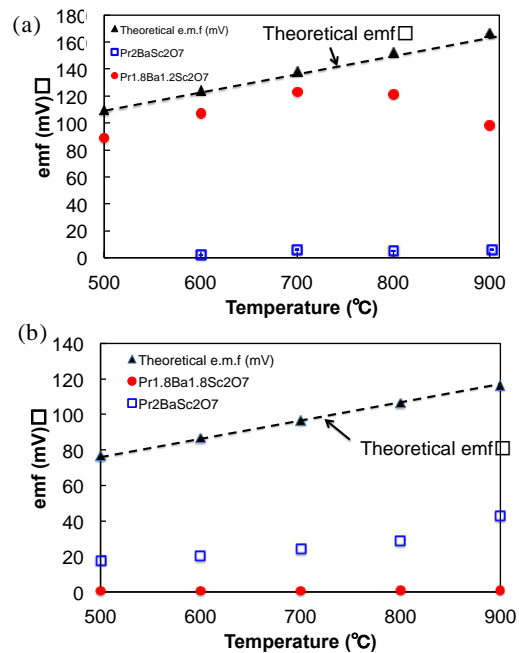


Figure 6. Pr_{2-x}Ba_{1+x}Sc₂O₇(x=0, 0.2)の(a)水素濃淡電池及び(b)酸素濃淡電池における