

オキシアパタイト型ランタンシリケートを用いた固体酸化物型燃料電池の作製と発電特性評価

YAMAZOE, Atsushi / 山添, 敦司

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

60

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2019-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022002>

オキシアパタイト型ランタンシリケートを用いた 固体酸化物型燃料電池の作製と発電特性評価

IONIC TRANSPORT PROPERTIES OF LANTHANUM SILICATE OXYAPATITE
AND ITS SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATION

山添敦司
Atsushi YAMAZOE
指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Dense ceramics of the randomly oriented- and the crystal-oriented lanthanum silicate oxyapatite (LSO), which shows high oxide ion conductivity along the *c*-axis, were fabricated by conventional uniaxial pressing and slip casting under strong magnetic field environments, respectively. Coin-type solid oxide fuel cells were fabricated using the dense LSO ceramics, commercial cathode (LSCF), and specially prepared anode. The maximum power density was found to be improved about 5 times at 1073 K when the crystal-oriented LSO ceramics was used as solid electrolyte.

Key Words : *Lanthanum silicate oxyapatite, Electrical transport properties, solid oxide fuel cell*

1. 諸言

固体酸化物型燃料電池(SOFC)の高温作動は様々な問題の原因となっている。これらの問題は作動温度を 600°C から 700°C の中低温域に低下させることで解決できる可能性がある。オキシアパタイト型ランタンシリケート(LSO)は、中低温域においても高い酸化物イオン伝導性を示すため、新規固体電解質として注目されている。また、LSO には酸化物イオン伝導度に結晶方位異方性があり、*c* 軸方向に特に高い酸化物イオン伝導性を示す[1]。しかし、LSO を電解質に用いた SOFC の発電特性に関する報告は少ない。本研究では、LSO の無配向焼結体と配向焼結体をそれぞれ電解質として用いた SOFC セルの発電特性の比較を行った。

2. 実験方法

2.1 LSO 粉末の合成

La(OH)₃ と SiO₂ の粉末を組成 La_{9.5}(SiO₄)₆O_{2.25} となるように秤量した。秤量した粉末と直径 5 mm の YTZ ボール 60 g、蒸留水 60 ml をポリ容器に入れ、6 h 湿式ポッドミル混合した後、約 373 K で一晩乾燥した。乾燥した粉末を、20 MPa の圧力で一軸加圧することで錠剤成形した。成形体は大気中、1673 K、10 h 熱処理することにより、LSO 単相粉末を合成した。

2.2 LSO 無配向焼結体の作製

合成した LSO 粉末 8 g と直径 1 mm の YTZ ボール 100 g、エタノール 28.125 ml を容量 80 ml のジルコニアポットに入れ、200 rpm、6 h の条件で湿式遊星ボールミル粉砕を行った。粉砕した粉末を、20 MPa の圧力で一軸加圧することで直径 20 mm の錠剤に成形した。成形体は 1873 K、10 h、大気雰囲気焼結した。

2.3 LSO 配向焼結体の作製

合成した LSO 粉末 8 g と直径 1 mm の YTZ ボール 100 g、エタノール 28.125 ml、さらに分散剤としてポリエチレンイミン 3.75 wt% を容量 80 ml のジルコニアポットに入れ、200 rpm、6 h の条件で湿式遊星ボールミルを行い、粉体の粉砕と懸濁液調整を同時に行った。得られた懸濁液を 12 T 垂直磁場環境内スリップキャストにより成形体を得た。得られた成形体は冷間等方圧プレスを用いて 392 MPa、10 min 加圧した。加圧後の成形体は脱脂のため大気中にて 1073 K、5 h で熱処理した後に、大気中で 1873 K、10 h で焼結した。次に、粒成長による配向度の向上を目的として、焼結した試料を 1923 K、5 h、大気中で熱処理をした。

2.4 ヘテロ凝集を用いたアノード電極作製

合成した LSO と市販の NiO(関東化学製)粉末を、還元後電極中の Ni の体積が 37 vol% となるよう原料粉を秤

量した。秤量した粉末と蒸留水 8 ml をスクルー瓶に入れ、5 分間、超音波攪拌により混合した。超音波攪拌後、水酸化テトラメチルアンモニウムを添加することで pH を約 9 に調整し LSO と NiO のヘテロ凝集スラリーを製作した。

2.5 発電特性評価

LSO 焼結体の両面にアノード電極とカソード電極をそれぞれ取り付け付けた。アノードには、作製したヘテロ凝集スラリーを LSO 焼結体の中心に滴下した。滴下したスラリーを 423 K のホットプレート上で乾燥させた後に、大気中、1573 K、1 h、焼き付けた。カソード電極は、LSCF(セイミケミカル製)とテルピネオールを混合シイック状にしたものを LSO 焼結体に塗布し、1273 K、1 h で焼き付けた。

発電試験はカソードに空気を、アノードに水素を流入させ、1273 K から 773 K 間で電気化学インピーダンス測定、電流-端子間電圧測定を行った。

3. 実験結果

3.1 LSO 焼結体の作製

作製した LSO 無配向焼結体と配向焼結体の XRD パターンを Fig. 1 に示す。どちらの試料も LSO 単相であった。また、配向焼結体の XRD パターンは 00 l 回折によるピークが顕著に検出された。さらに、配向の指標である Lotgering factor [2]は 0.90 であり、 c 軸が強く配向している事がわかる。

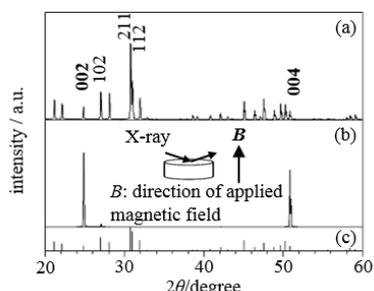


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns collected from the surfaces of the (a) randomly oriented- and (b) the crystal-oriented LSO ceramics. The reported powder XRD patterns of LSO (ICSD: 01-077-8343) is plotted for comparison (c).

3.2 LSO 焼結体を電解質に用いたセルの発電試験

Fig. 2(a)に LSO 無配向体を電解質に用いたセルの 1273 K~1073 K における電流-端子間電圧(I-V)曲線を示す。この際、電解質に用いた LSO 焼結体の厚さは 0.58 mm であった。最大出力密度は 1273 K の時に 59.6 mW cm⁻²、1173 K の時は 15.7 mW cm⁻²、1073 K の時は 4.75 mW cm⁻² であった。Fig. 2(b)に LSO 配向焼結体を電解質に用いたセルの 1273 K~1073 K における I-V 曲線を示す。この際、電解質に用いた LSO 焼結体の厚さは 0.96 mm であった。最大出力密度は 1273 K の時に 136.4 mW cm⁻²、1173 K の時

は 57.7mW cm⁻²、1073 K の時は 22.9 mW cm⁻² であった。電解質に無配向体の LSO を用いた場合と比較し 1273 K においては 2.3 倍、1073 K においては 4.8 倍出力密度が向上しており、低温側で出力がより顕著に向上した。Fig. 3 に測定した電極界面伝導度のアレニウスプロットを示す。電解質に無配向焼結体を用いた電極界面伝導度の活性化エネルギーは 1.37 eV であるのに対して配向焼結体を用いた場合には 1.18 eV に減少した。このことから、電解質に LSO の配向焼結体を用いると電極反応の活性化エネルギーが減少することがわかった。

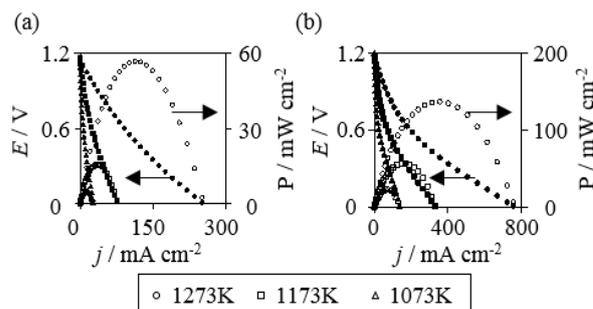


Fig. 2 Relationships between terminal voltage (E) and current density (j) of fuel cells configured by (a) H₂, Ni-LSO|randomly-oriented-LSO|LSCF, Air and (b) H₂, Ni-LSO|crystal-oriented-LSO|LSCF, Air, respectively. The power density (P) values are plotted at right vertical axis.

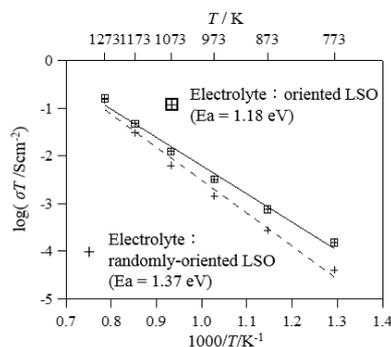


Fig. 3 Relationship between the electrode interfacial conductivity and reciprocal temperature of the SOFC cells shown in Fig. 2.

4. 結言

固相反応法で合成した LSO 粉末を強磁場中にてスリップキャスト成形後大気中で焼結し、さらに熱処理を加えることで高い配向度を有する LSO 配向焼結体が得られた。1073 K において、配向焼結体を電解質に用いたセルでは、無配向焼結体を電解質に用いたセルと比較し約 4.8 倍の最大出力密度が得られた。さらに配向焼結体を電解質に用いた場合、電極界面伝導度の活性化エネルギーが減少した。

5. 参考文献

- 1) S. Nakayama et al., J. Eur. Ceram. Soc., 19, 507-510 (1999).
- 2) F. K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 113-123 (1959).