

1 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年度科研費基盤研究Cでアパタイト型固体電解質薄膜を用いた負極支持型燃料電池(SOFC)の開発を行っている。20年度は、溶射法によりステンレス鋼基板上にアパタイト型固体電解質（ランタンシリケート）薄膜を作製し、成膜条件と結晶構造や微細構造との関係を調べた。その結果、プラズマガスやプラズマガンの種類により膜の微細構造（緻密度）が変化することを見いだした。また、成膜時点ではアパタイト型相とアモルファス相が混合していたが、水素気流中1000 で熱処理することによりアパタイト型の単相に変化し、イオン伝導性を示すことがわかった^{1,2)}。

21年度は、負極支持型SOFCを作製するためにまず負極支持体の作製を行った。この負極支持体上に20年度の溶射条件を参考にしてアパタイト型固体電解質薄膜を成膜、単セルを作製し、その特性を評価した。

2 実験方法

2.1 SOFC単セルの作製

負極支持型SOFC単セルの構造を図1に示す。単セルは、金属ニッケルと高イオン伝導性のMgドープランタンシリケート(MDLS)の混合多孔体からなる負極支持体とその上に形成されたMDLS電解質膜、さらにPtペーストで形成された正極から構成される。

図2には単セルの製造工程を示す。まず、酸化ニッケルとMDLS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、溶射法により負極支持体上にMDLS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、粒径10～45 μmのMDLS粉末を出力10kWの水素・アルゴン混合ガスプラズマで溶射し、成膜時間5分で約100μmの膜を得た。さらに、負極支持体基板とMDLS

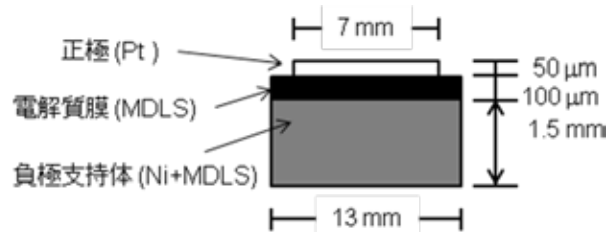


図1 アパタイト型固体電解質膜を用いた負極支持型SOFC

膜を6%水素・窒素気流中、1000 で2時間熱処理し、負極支持体中の酸化ニッケルを金属ニッケルに還元し、燃料ガス拡散が可能な多孔体Ni-MDLS基板とした。最後に、電解質膜上に白金ペースト塗布により正極を形成し、単セルを完成させた。

2.2 評価方法

溶射膜及び負極支持体内に生成した相はX線回折(XRD)によって同定した。微細構造の観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。SOFC単セル発電特性は、負極に水素・窒素、正極に空気を供給し、温度600～800のI-V特性を測定した。

3 結果と考察

図3 Aには溶射後の電解質膜のXRD図形を示す。膜はアパタイト型相(A)とブロードなハローを示すアモルファス相から成っている。この膜は1000での熱処理によりアパタイト型単相に変化した(図3 B)。図3 C及びDは、負極支持体の熱処理前後のXRDパターンである。負極支持体内のアパタイト相には変化がないが、酸化ニッケルは熱処理により金属ニッケルに還元されていることがわかる。また、ニッケルとアパタイト相の反応による不純物相の生成は見られない。

図4は、負極支持体上に作製した電解質膜(AとD:

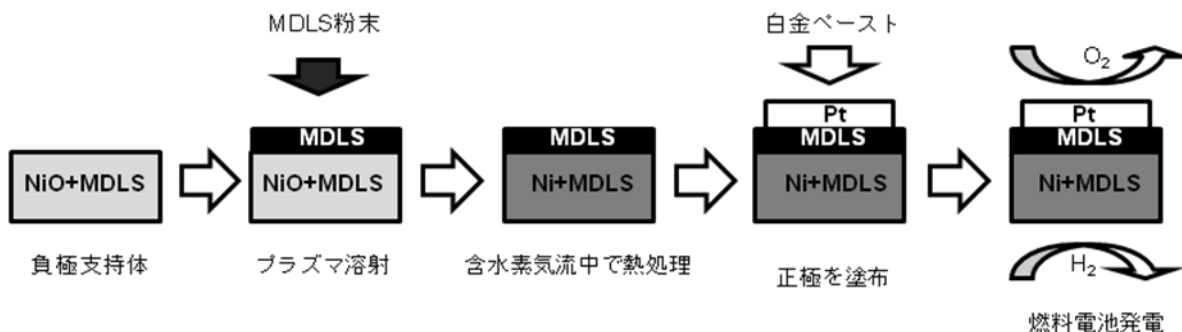


図2 負極支持型SOFCの製造工程の模式図

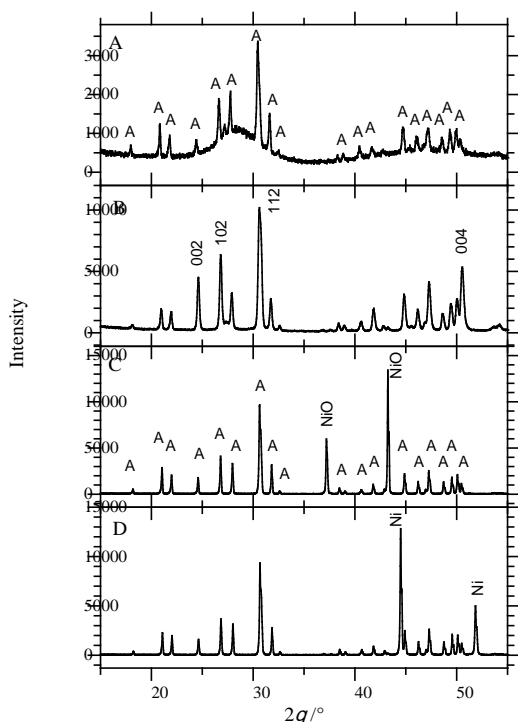


図3 電解質膜(A, B)および負極支持体(C, D)のXRD図形 (A, B: 熱処理前:、C, D: 熱処理後)

断面、BとE: 表面)の熱処理前後の微細構造の変化を示す。膜は概ね緻密であり、熱処理の前後で変化はほとんどみられないが、詳細に観察すると矢印で示すようにマイクロクラックやピンホールが存在する。図4 CとFは熱処理前後の負極支持体の微細構造を示す。熱処理により酸化ニッケルがニッケルに変化するとともに微細化・多孔化している様子が見られる。

単セルの発電特性を図5に示す。発電出力は800, 700, 600 でそれぞれ57, 23, 2 mW cm^{-2} であった。また、開回路電圧(OCV)はそれぞれ0.90, 0.93, 0.95 Vであった。OCVが理論値(1.1 V)を下回った理由は電解質膜中に存在するマイクロクラックやピンホールによるガスリークのためと考えられる。溶射条件の検討により膜の欠陥を抑え、膜厚を薄くすることができれば、出力を増大できる可能性がある。また、正極を白金から混合導電性のセラミックス材料に変更することによっても出力の改善が期待でき、さらに実験を続けている。

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を作製した。負極支持体としてはニッケルとアパタイト型ランタンシリケートの混合多孔体、電解質膜としてはランタンシリケート溶射膜、正極には白金を用いた。負極支持型SOFCは、800, 700, 600 でそれぞれ57, 23, 2 mW cm^{-2} の出力を示した。

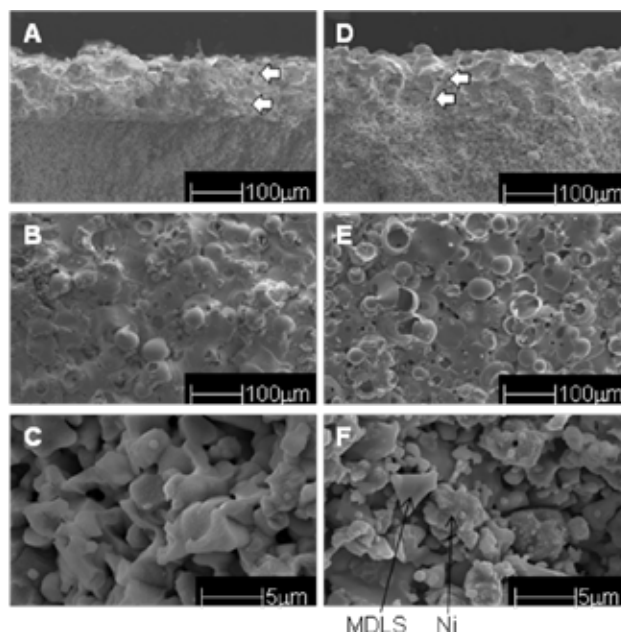


図4 電解質膜(A, B, D, E)と負極支持体のSEM像 (A, B, C: 熱処理前:、D, E, F: 熱処理後)

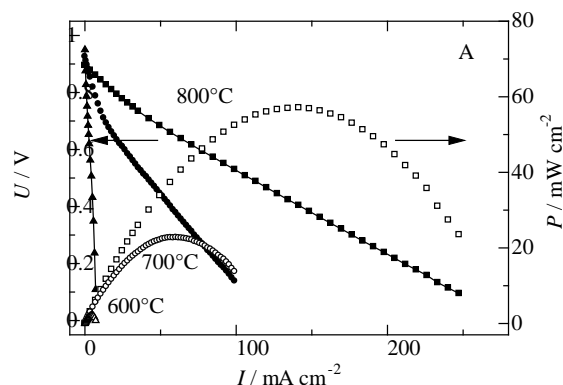


図5 SOFC単セルの発電特性

謝辞

溶射膜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。本研究は、文部科学省科研費基盤研究Cにより実施しました。

参考文献

- 1) 吉岡秀樹、兵庫県立工業技術センター研究報告書、18, 8 (2009)
- 2) H.Yoshioka, Journal of the Ceramic Society of Japan, 117, 99 (2009)

(文責 吉岡秀樹)

(校閲 井上守正)