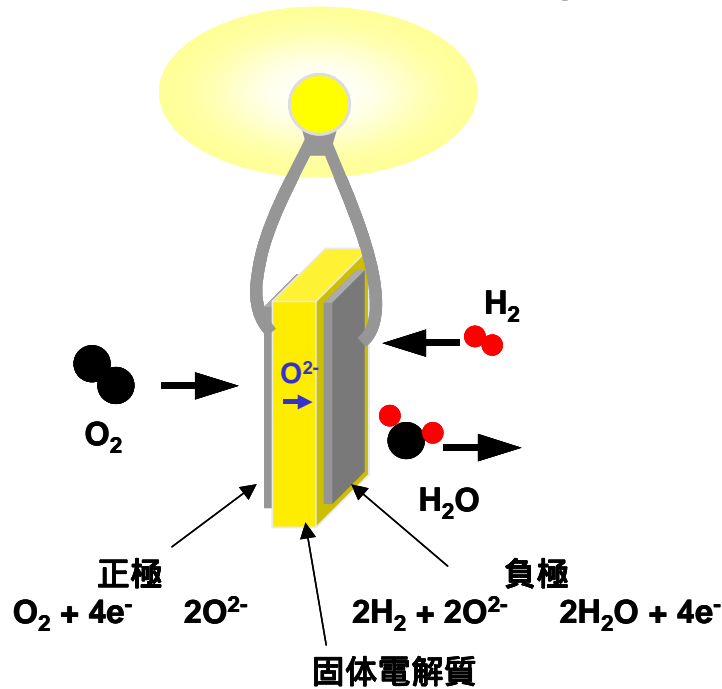


イオン伝導性配向セラミックスの 製造方法と燃料電池への応用

兵庫県立大学 大学院工学研究科 物質系工学専攻
助教 嶺重 温

研究背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC)



(SOFCの利点)

- 高エネルギー変換効率
- 貴金属不要・燃料適用多様性

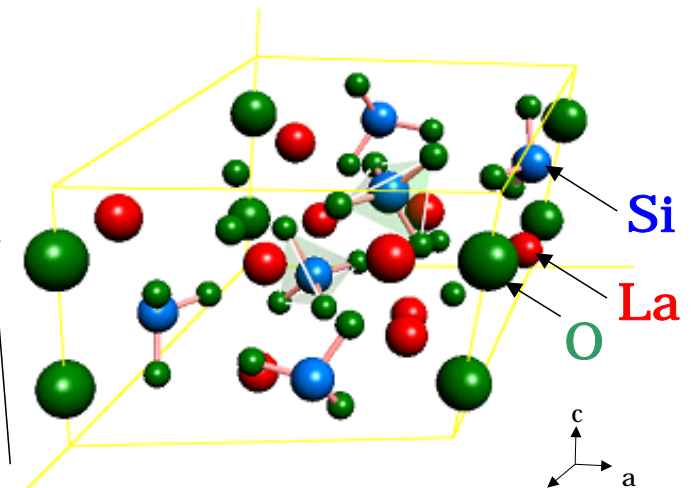
(現状の問題点)

- コスト
- 耐久性
- セラミックスの低いイオン伝導度

中温 (500-800°C) 作動の要請

アパタイトに注目

一次元
伝導パス



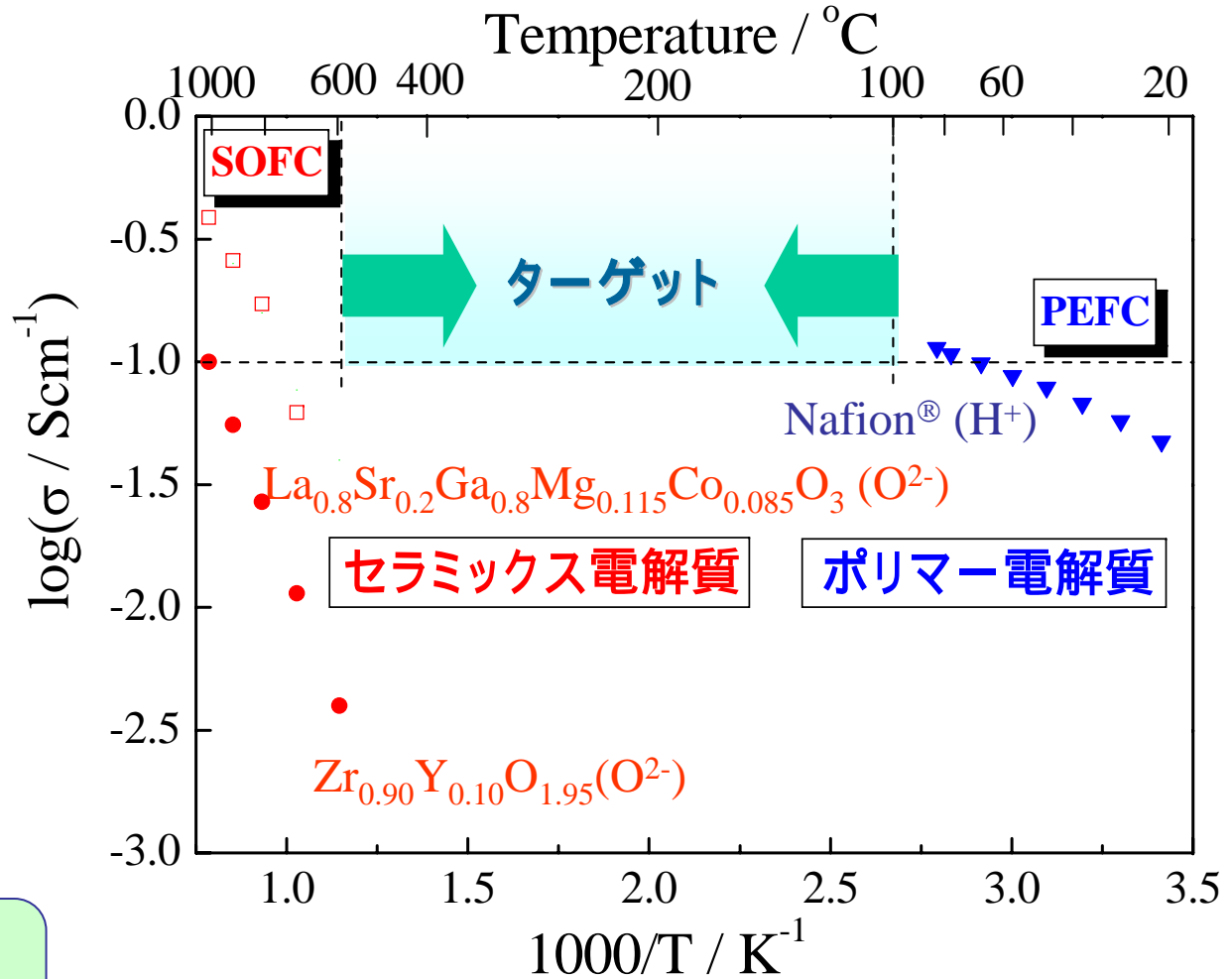
アパタイト構造を持つシリケート

研究背景

中温領域で作動する燃料電池向け電解質の開発



家庭用燃料電池



10⁻¹ Scm⁻¹を達成できる温度
 YSZ(O²⁻) : 1000°C
 Nafion®(H⁺) : 60°C

H. Tagawa, Kotai Sankabutsu Nenryodenchi to Chikyu Kankyo, Agune-Shofu-sha, Tokyo (1998) (in Japanese).

研究背景

シリケート伝導体の特長・利用の利点

<シリケートセラミックスの特長>

一次元伝導パスの存在

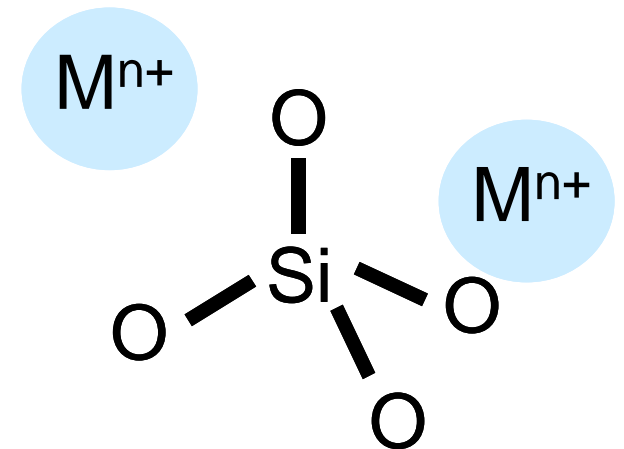
配向させることにより特性が飛躍的に向上

<シリケートの利用の利点>

多様な構造を取り得る

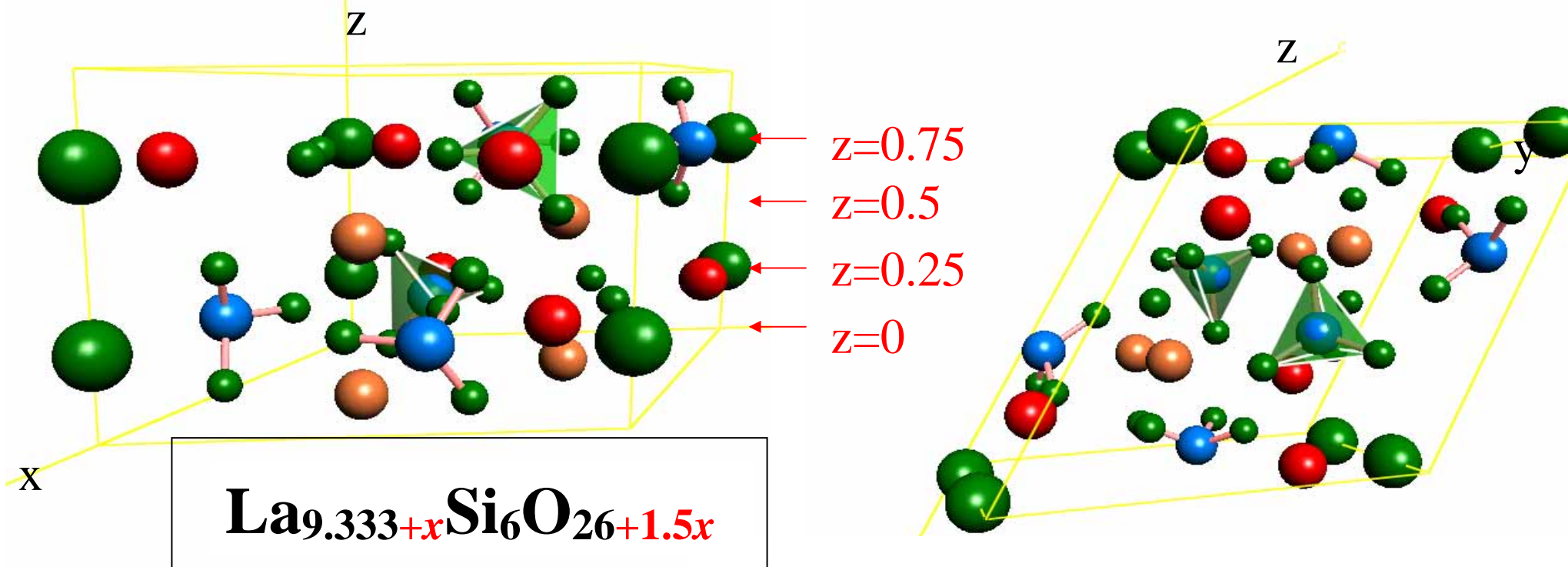
- ・ 溶融ガラス
- ・ 有機-無機ハイブリッド体
- ・ 結晶体

コスト面、資源面で有利(ケイ素は普遍元素)



新技術の基となる研究成果・技術

ランタンシリケート(LSO)の材料設計

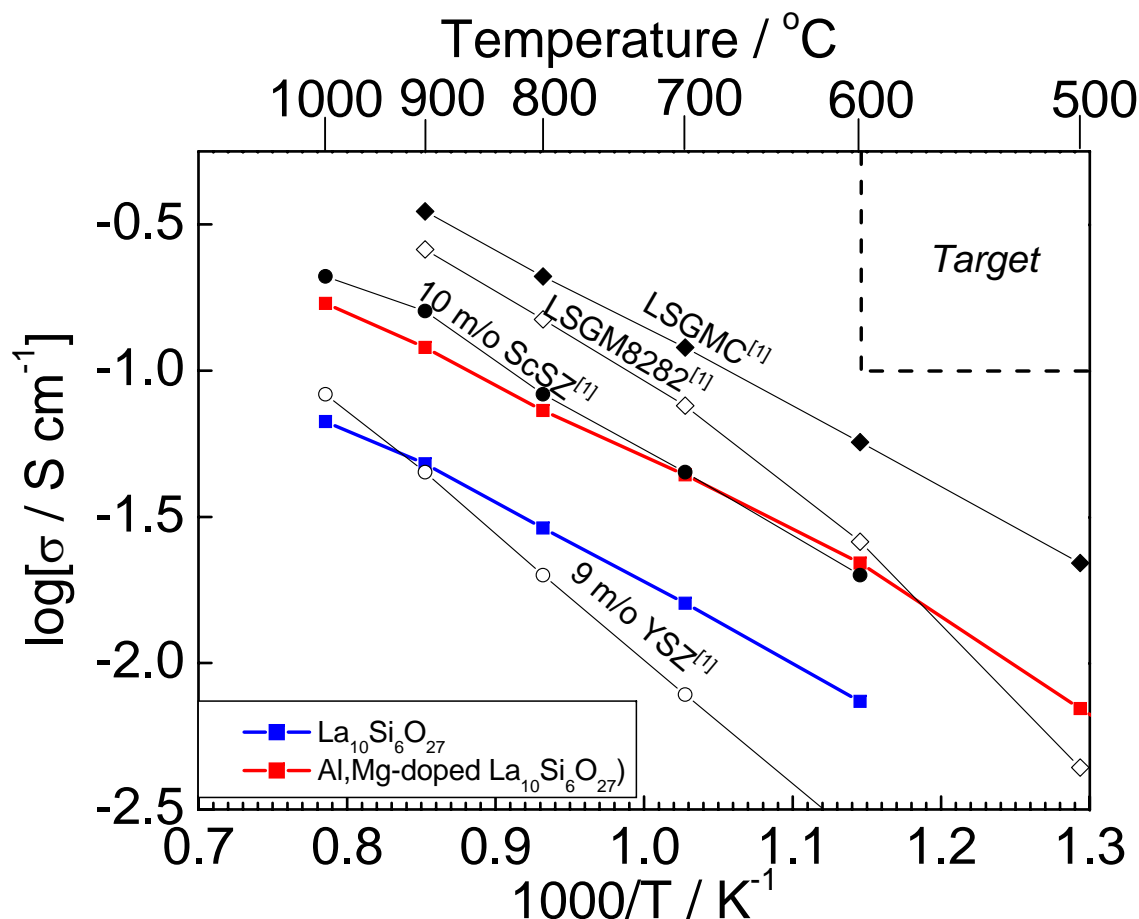


キャリアーとなる酸素の状態は、結晶内で3種類に大別される

- | | | |
|--------------------|---|-----------|
| 1. c軸上の酸素(最大2) | } | …高速イオン伝導 |
| 2. 四面体に属する酸素(最大24) | | …イオン伝導に寄与 |
| 3. 格子間酸素(形式的に1.5x) | | |

新技術の基となる研究成果・技術

LSOのイオン伝導度向上



組成制御されたLSO
は良好なイオン伝導度
を示す



固体電解質として期待



Fig. Temperature dependence of total electrical conductivity for several ionic conductors.

[1] T. Ishihara, et al., *Chem. Mater.*, **11**, 2083 (1999).

新技術の基となる研究成果・技術

LSOのイオン輸率

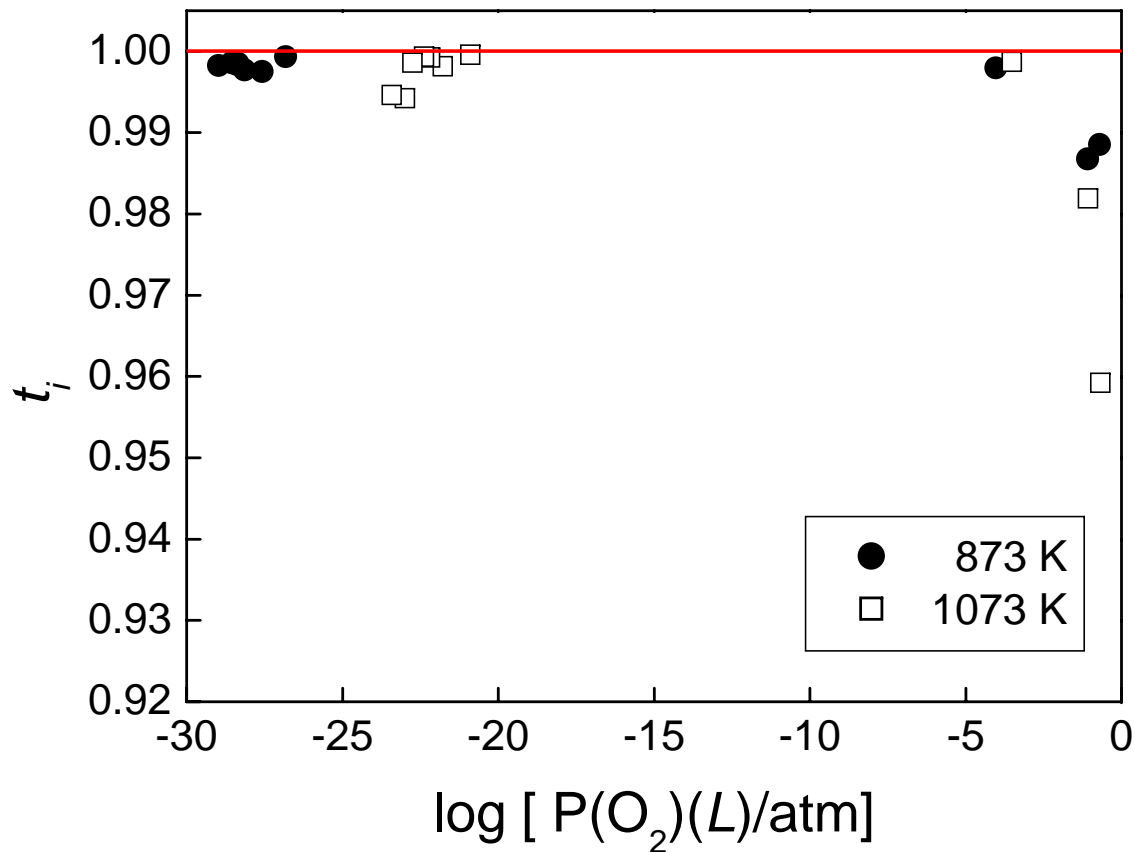


Fig. Ionic transport number of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ at 873 and 1073 K. $P(O_2)(0) = 1 \text{ atm}$.

輸率は0.96以上
($\text{H}_2\text{-O}_2$ セルでは輸率は0.99
以上)



ほぼ純粋なイオン伝導体

新技術の基となる研究成果・技術

LSOの化学的安定性

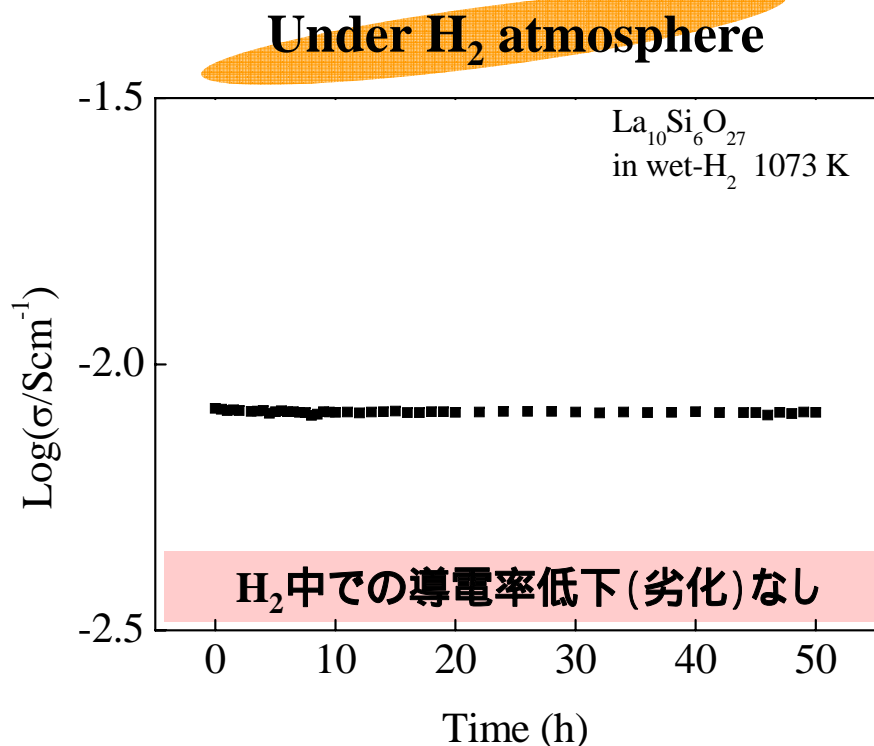


Fig. Time dependence of total electrical conductivity for La₁₀Si₆O₂₇ in wet-H₂.

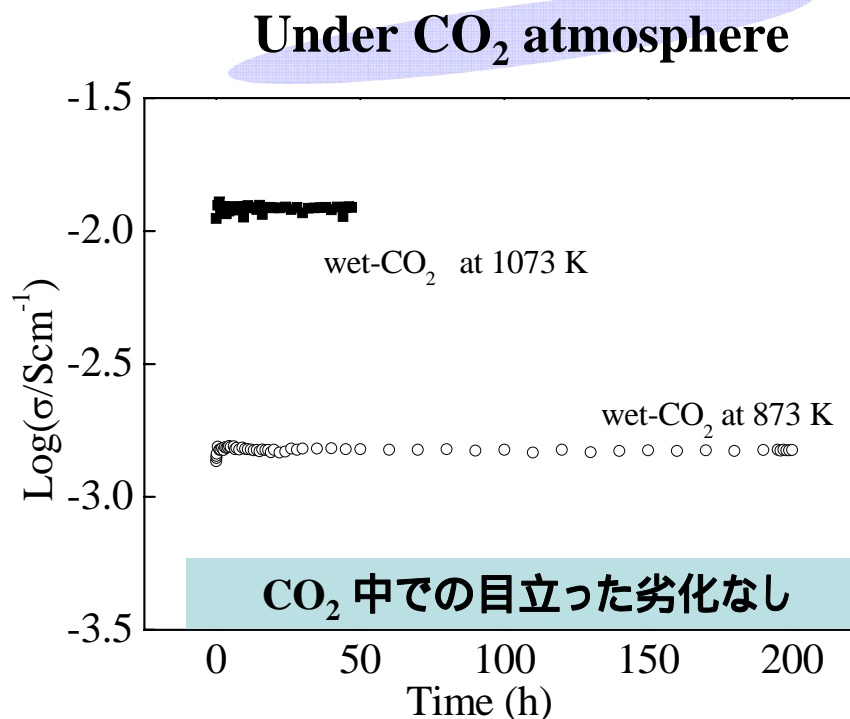


Fig. Time dependence of total electrical conductivity for La₁₀Si₆O₂₇ in wet-CO₂.

ほぼ純粋なイオン導電体、高温水素、二酸化炭素中でも安定

SOFCへの適用に期待

新技術の基となる研究成果・技術

LSOの発電特性

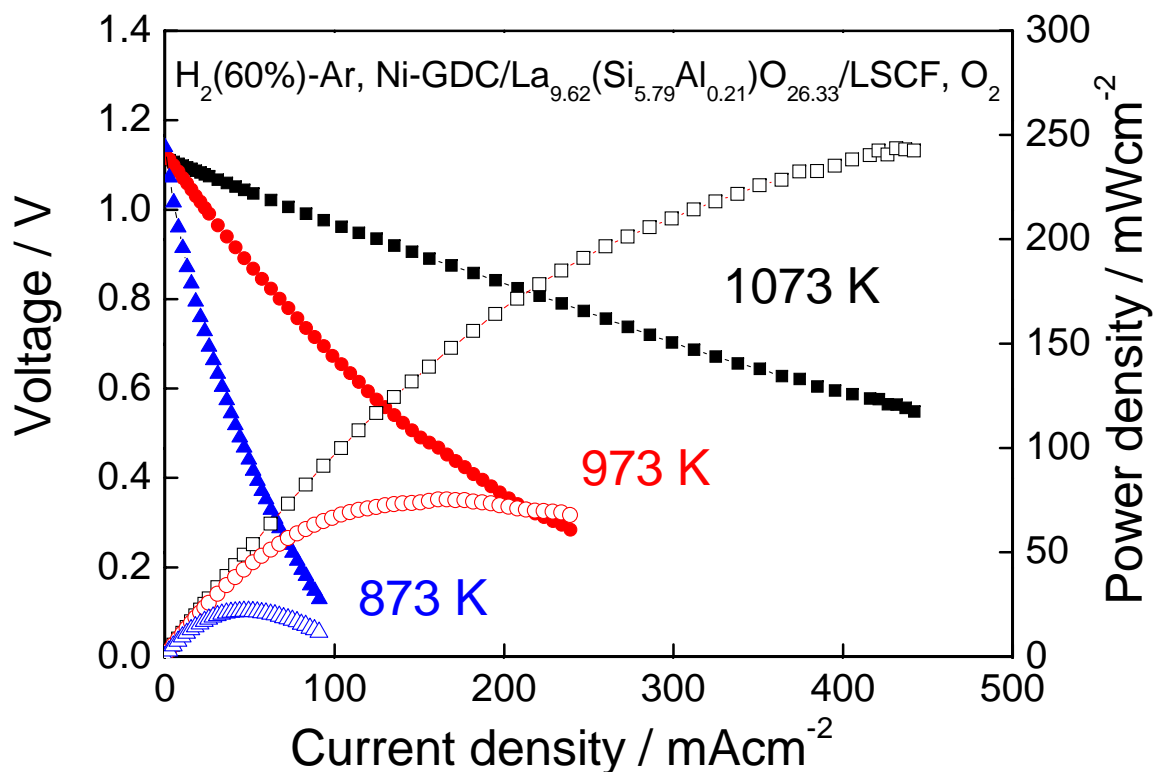
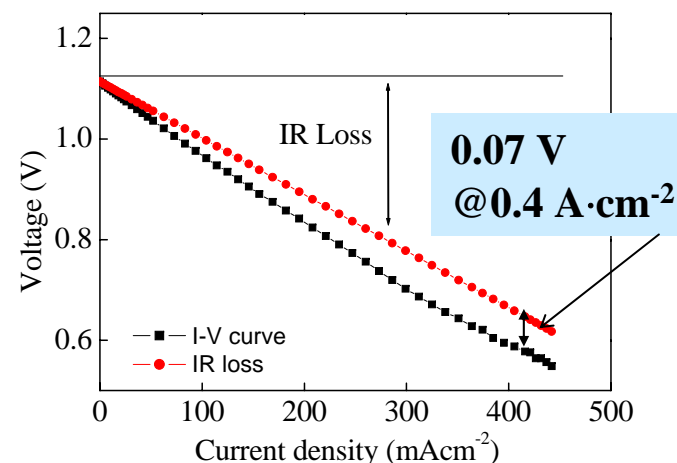


Fig. Current-voltage curves and power densities of SOFC using $La_{10}Si_{5.8}Al_{0.2}O_{26.9}$, $Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ as an electrolyte, anode and cathode, respectively.

800°Cにおける
 最大出力密度
 $243.5 mWcm^{-2}$
 (電解質厚み: 0.72 mm)



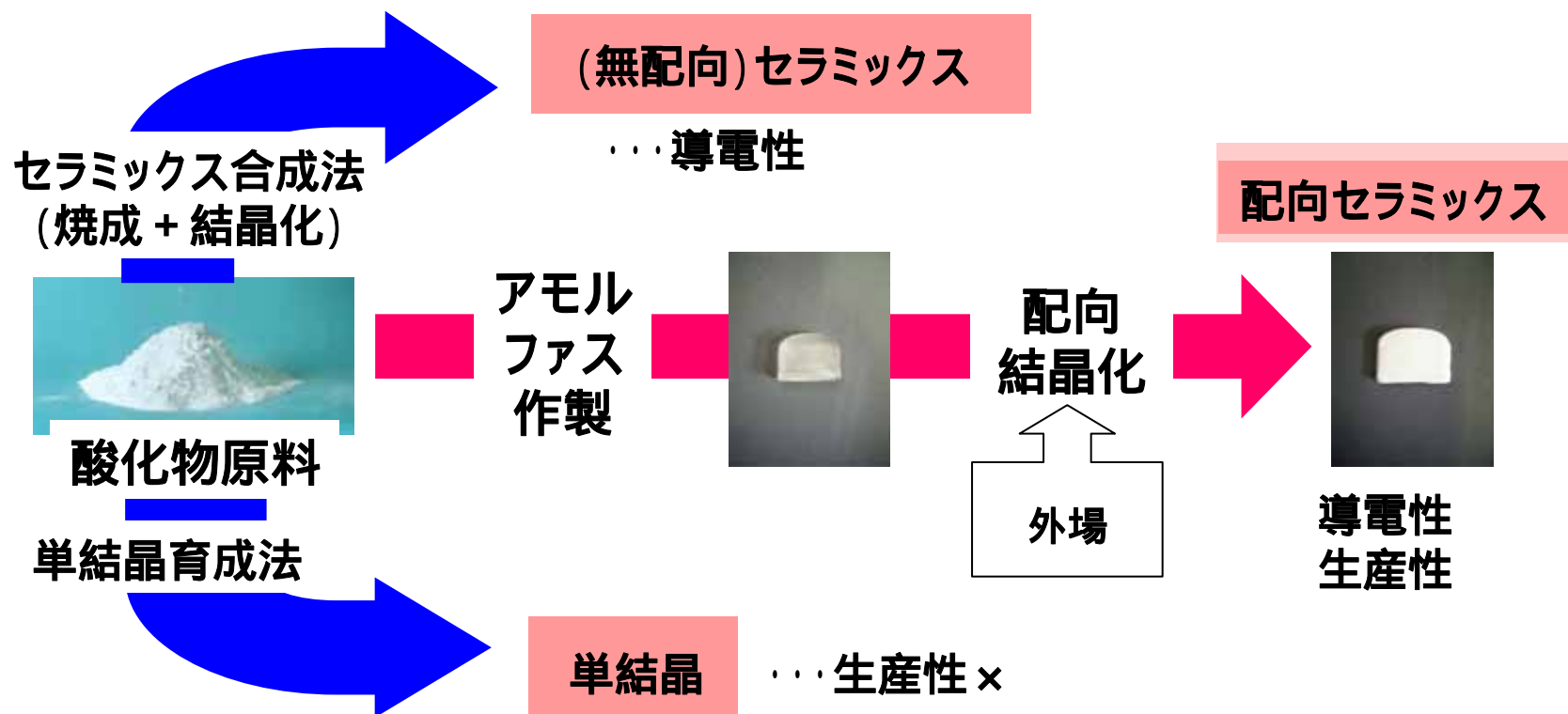
全過電圧に占めるIR損の割合
 (最大出力時) :
 800°C 88 %,

従来技術とその問題点

更なる燃料電池性能向上のためには配向制御が有効



配向セラミックスの製造方法の確立が必要



従来技術とその問題点

配向制御型セラミックスの製造方法

単結晶を接触させた多結晶体に非溶融下で温度勾配をかけることによる配向制御、ならびにこれにレーザー加熱を併用した多結晶体の配向制御法(特開2003-267800)

粉体含有スラリーを磁場の存在下で固化させて成形後、それを焼結させ、結晶の配向方向を概ね一致させたアパタイト型酸化物配向体作製法(特開2004-244282)。



しかし、単結晶や、焼結体のスラリー化、磁場を与えるプロセスなどが必要で生産性が高いとは言えない。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 問題点であった、配向型固体電解質作製における生産性を向上させる方法を見出した。

シリケート・・・構造の多様性
(ガラス状態をとりやすい)



ガラスを経由する配向制御法の開発

- ・単結晶体が不要
- ・ガラス作製技術を適用可能
- ・大面積化が可能
- ・工程がシンプル

新技術の特徴・従来技術との比較

- 本技術の特徴を生かすためには、S O F C等エネルギーデバイスの製造において、配向型シリケート電解質を適用することが最も有効と考えられる。
- 異方性を有する他のイオン伝導体においても、その特性向上に向けた配向制御に適用できると期待できる。
- 上記以外に、一般的に材料の配向を必要とする分野において、その簡便な配向体作製法として有用である可能性もあり、他分野における用途に展開することも可能と思われる。

想定される業界

- **利用者・対象**

 - 燃料電池用原料製造メーカー

 - ガラス製造メーカー

- **燃料電池製造メーカー**

- **市場規模**

 - 家庭用、自動車用燃料電池の市場

実用化に向けた課題

- 当該手法を用いた優先配向体の製造と配向制御によるイオン伝導度向上の確認は行えている。しかし、組成コントロールの点が未解決である。



今後、イオン交換等の手法を用いて組成を最適値に近づけることで伝導度の更なる向上を図る。

- 実用化に向けて、燃料電池の長期試験を実施する必要がある。

企業への期待

- 酸化物原料、ガラス作製の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 燃料電池性能向上のための電極、電解質ならびにそれらの界面の高性能化技術を開発中の企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : イオン伝導性配向セラミックスの製造方法およびそのイオン伝導体を用いた燃料電池
- 出願番号 : 特願2009-185885
- 出願人 : 兵庫県
- 発明者 : 嶺重 温、 矢澤 哲夫、 中尾 孝之

お問い合わせ先

兵庫県立大学知的財産本部

知的財産コーディネーター 林谷 正雄

T E L 0 7 8 - 3 6 7 - 8 6 4 5

F A X 0 7 8 - 3 6 2 - 0 6 5 4

e - mail u_hyogo_07@pref.hyogo.lg.jp