

中温作動型の燃料電池材料の開発

愛媛大学工学部応用化学科

山浦弘之

中温作動型燃料電池材料の開発

愛媛大学工学部応用化学科
山浦弘之

2004/11/01 平成16年度応用化学科セミナー

目次

1. 中温作動型燃料電池
 - 1.1 燃料電池
 - 1.2 高温型、低温型燃料電池の現状
 - 1.3 中温型による分散型発電
 - 1.4 研究の目的
2. プロトン導電性固体電解質を用いた燃料電池
 - 2.1 カソード材料の検討
 - 2.2 電解質の薄膜化の検討

2004/11/01 平成16年度応用化学科セミナー

1. 地球環境問題

- CO₂ガスによる地球温暖化 (CH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆)
- 環境汚染ガスの排出 (NO_x, SO_x, HC, CO, PM, ダイオキシン)

京都議定書(平成9年12月、「気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)」)日本の目標
2010年における温室効果ガスの削減レベルは、1990年に対して6%

→

燃料電池

クリーンエネルギー
(排気ガス、騒音、振動を出さない)

2. エネルギー問題

- 生活向上のためのエネルギー消費の増加
- 中国等の新たなエネルギー需要の増大
- 石油等の化石資源の枯渇
- 原子力発電の見通しの不透明さ

→

高い発電効率
(部分負荷にも対応)
排熱の利用
(コージェネレーション)

燃料電池の原理

燃料極(水素極)・・・アノード
 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

空気極(酸素極)・・・カソード
 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

+

=

全反応
 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

燃料電池の適用例

大型(産業用、業務用)	MCFC(Malten Carbonate Fuel Cell)
小型(家庭用)	PEFC(Polymer Electrolyte FC) SOFC(Solid Oxide FC)
移動型(自動車、バス)	PEFC(Polymer Electrolyte FC)
携帯型(ノートパソコン、携帯電話)	DMFC(Direct Methanol FC) DBFC(Direct Boronhydride FC)

小型分散型電源における燃料電池のメリット

1. コージェネレーション 発生する熱を給湯(PEFC)、熱機関に利用(MCFC、SOFC)
2. 環境適応性 水素燃料では水のみが生成。効率の高さによる燃料改質におけるCO₂排出量の低減。回転機関による騒音・振動を出さない
3. スケールメリット 小規模での経済性において有利
4. 部分負荷での発電効率 低負荷でも高い効率
5. 非常用電源 災害時の電気、熱、飲料水の供給

低温型 PEFC(Polymer Electrolyte FC)

高温型 SOFC(Solid Oxide FC)

早期実現のためには

中温型

低温型

PEFCの特徴

長所	問題点、欠点
高出力密度 コンパクト化 電解質が固体 作動温度が低い 起動の速さ、材料選択が容易	Pt系の高価な触媒 燃料のCO被毒対策が必要 排熱が給湯のみ 電解質膜の水分管理 コスト(現状:1kW 数100万円)

↓

中温型へ

固体酸-高分子複合化
 高分子-無機材料複合化

高温型

SOFCの特徴

長所	問題点、欠点
多様な燃料選択 COやCH ₄ も燃料となる 内部改質が可能 貴金属触媒が不要 電解質が固体	作動温度が高い(1000°C) 起動が遅い 構成材が全てセラミック 温度変化による割れ 火力発電並(20万円/kW)以下のコスト低減

↓

新規電解質、電極材料

電解質:コバルト添加ランタンガレート系(LSGMC)
 アノード:ニッケル-サマリウム・ドープ・セリア(Ni-SDC)
 カソード:ストロンチウム添加サマリウムコバルタイト(SCC)

中温型へ

SOFCの低温作動化

利点

- ・起動特性の改善
- ・セラミック材料に変えて金属材料による軽量化とコスト低減

問題点

電極の過電圧の増加	電解質のオーム抵抗の増大
カソード過電圧が低い電極の探索	電解質の薄膜化

固体電解質にプロトン導電体を使用し電極の探索・評価などをした例は少ない

プロトン導電性固体電解質を用いた燃料電池？

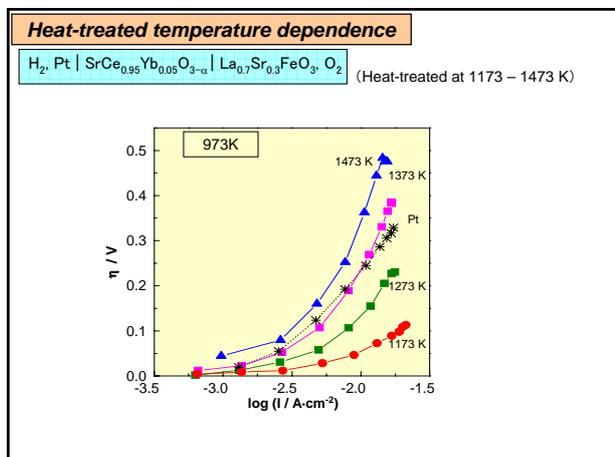
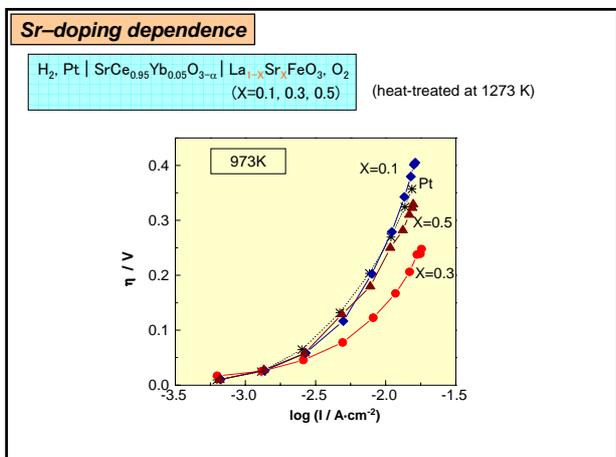
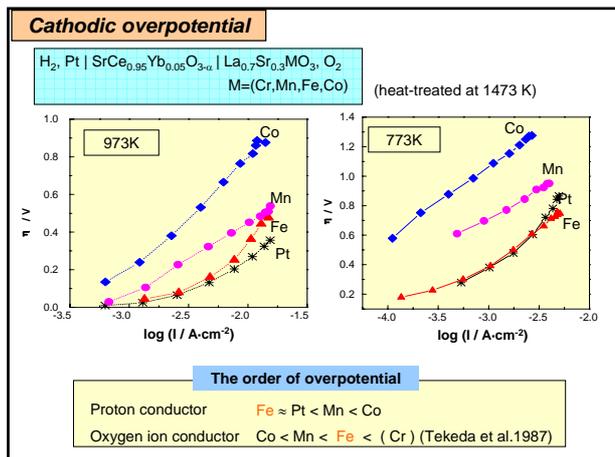
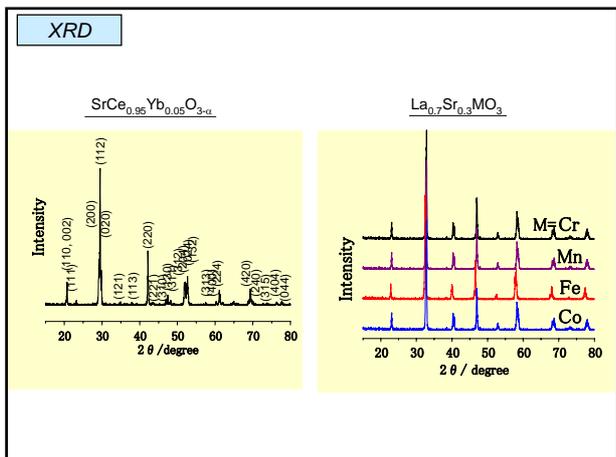
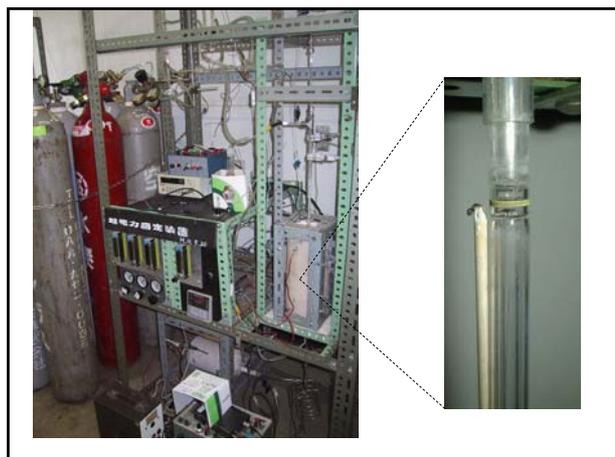
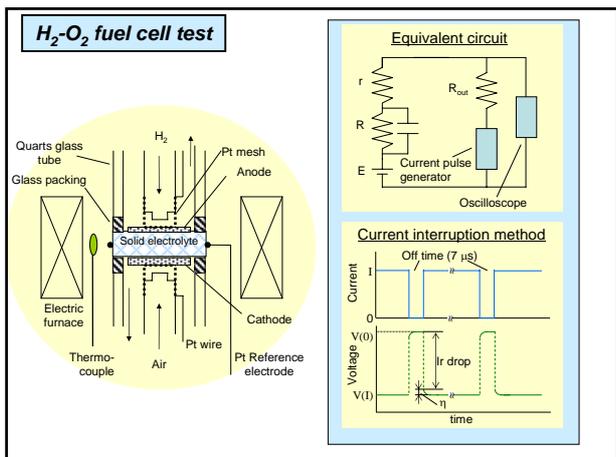
	低温型	高温型	中温型
種類	PEFC	SOFC	SOFC
電解質	スルホン酸膜	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	高温プロトン導電体
電化担体	H ⁺	O ²⁻	H ⁺
作動温度	80°C	1000°C	500-800°C
アノード	多孔質炭素 Pt/Ru	Ni/YSZサーメット	Ni/SCY
カソード	多孔質炭素 Pt	多孔質LSM板	多孔質ペロブスカイト酸化物板

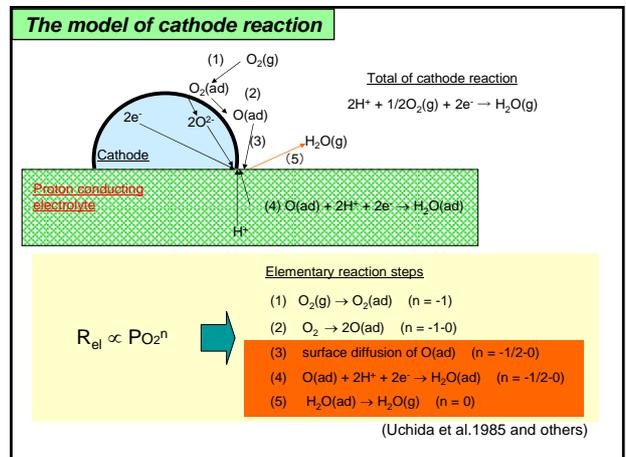
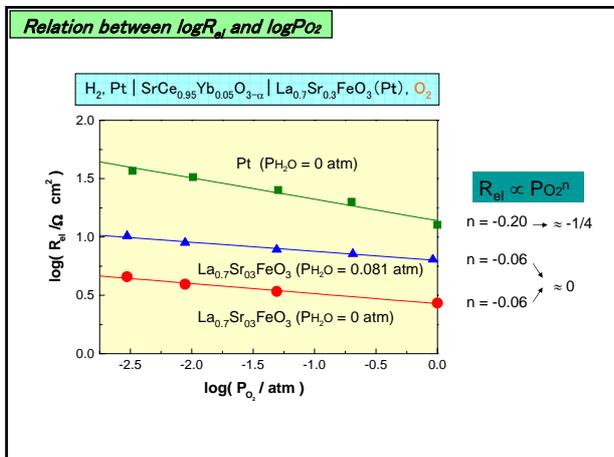
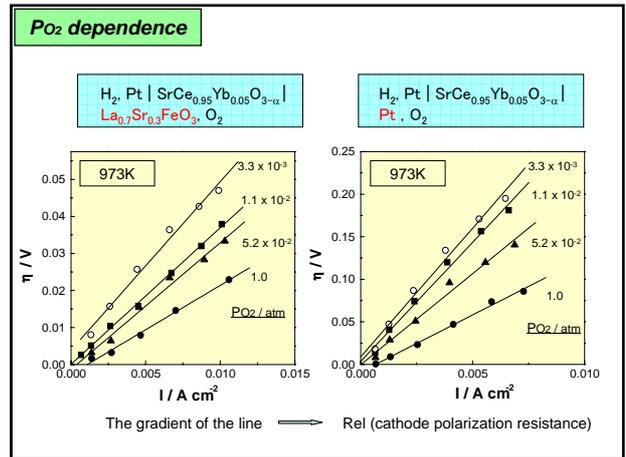
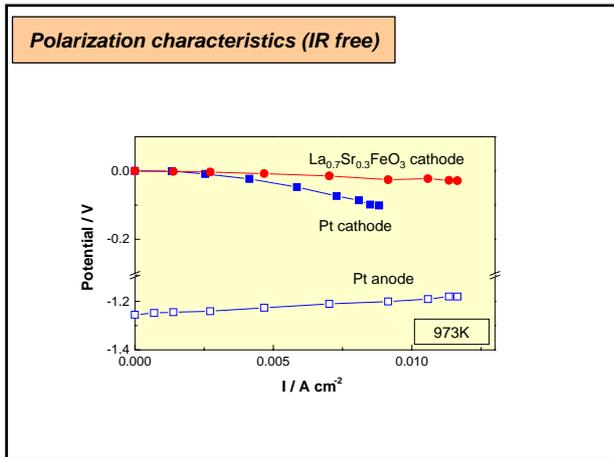
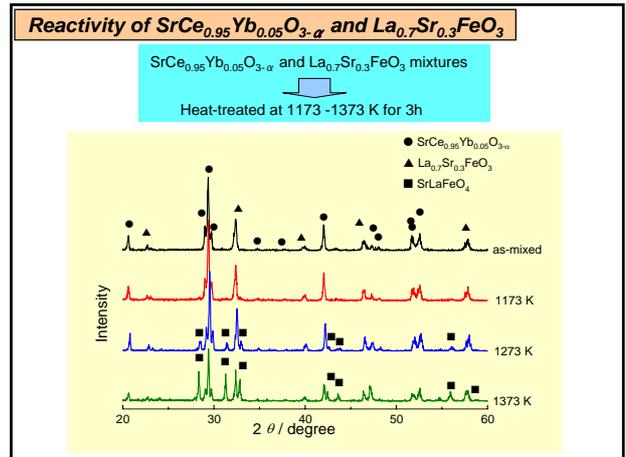
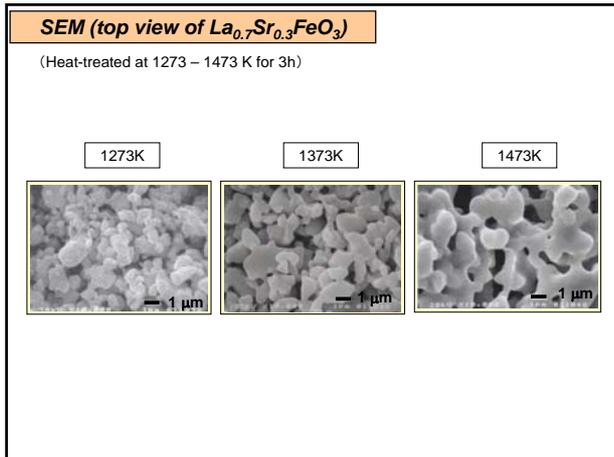
目的

1. SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}を電解質に用いたプロトン導電性SOFCカソード材料の検討
2. La_{0.7}Sr_{0.3}MO₃(M=Cr, Fe, Mn, Co)を用いた場合の燃料電池の発電特性に影響を及ぼすカソード過電圧の評価

Sample preparation

Electrolyte : SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-α} SrCO ₃ , CeO ₂ , and Yb ₂ O ₃ ↓ Mixing (24h ballmilling) Calcination (1673K, 10h, air) ↓ Pressing into pellets (2000 kg·cm ⁻²) ↓ Sintering (1723K, 10h, air) ↓ SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-α} disk (9 mm φ, 2.3 mm thickness)	Cathode : La _{1-x} Sr _x MO ₃ (M = Fe, Co, Mn, and Cr) La ₂ O ₃ , SrCO ₃ , (Cr ₂ O ₃ or MnCO ₃ or Fe ₂ O ₃ or Co ₃ O ₄) ↓ Mixing (24h ballmilling) Calcination (1673K, 10h, air) ↓ La _{0.7} Sr _{0.3} MO ₃ (M = Cr, Mn, Fe, and Co) ↓ Dispersing into turpentine oil Heat treating(1173 – 1473 K)
	Anode : Sputtering platinum





まとめ

- ・電極に用いたペロブスカイト型酸化物のBサイトの金属を変えることによって燃料電池の発電性能が変化し特に酸素イオン導体とは異なる序列を示した。
- ・ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ でSr添加量を変えた場合、 $x=0.3$ のときに最も低い過電圧を示した。
- ・Fe系酸化物の焼付け温度を 900°C へ下げることで、アノードと同等の過電圧を示した。
- ・水蒸気がカソード過電圧に大きく影響を与えることが分かった。

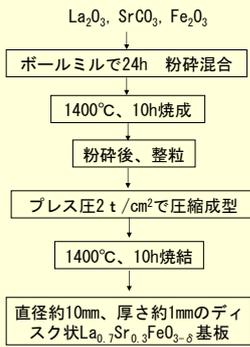
今後の課題

- 過電圧の低い電極の探索
- カソード反応機構の考察
- 電極構造の最適化(粒子径、焼結温度、混合体)

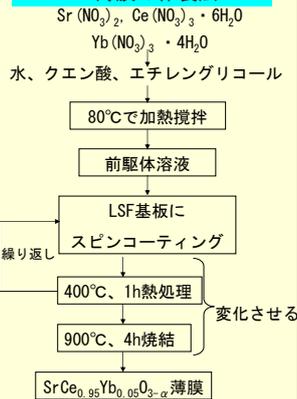
目的

- ・カソード分極抵抗の低い $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) 電極基板の上に、緻密な $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (SCY) 薄膜の作製条件を見出すこと。
- ・金属硝酸塩を出発原料とする粘性溶液を用い、スピンドーティング回数、熱処理過程を変えて薄膜を作製する。

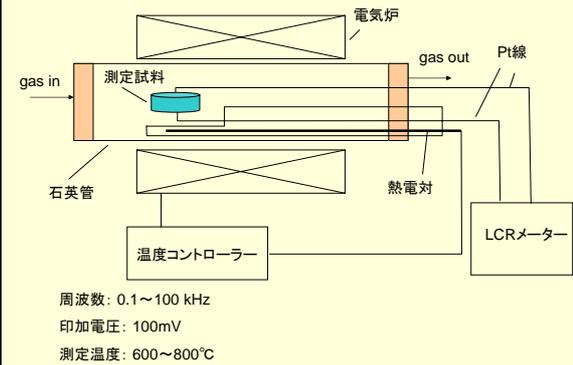
LSF基板の作製法



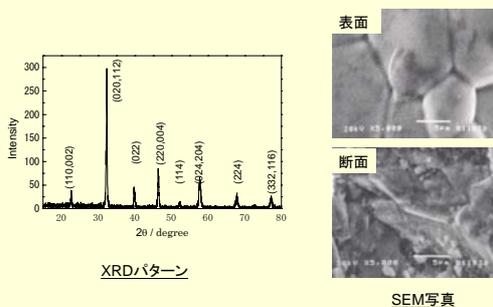
SCY薄膜の作製法



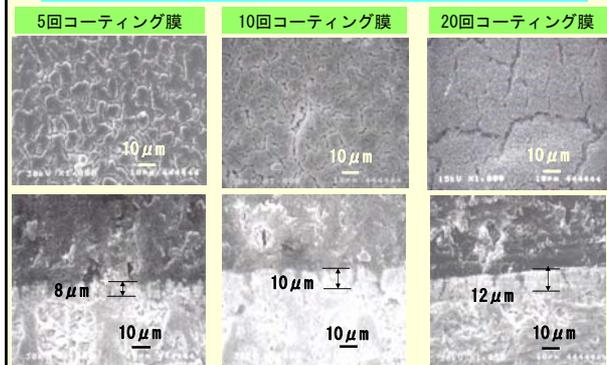
インピーダンス測定装置

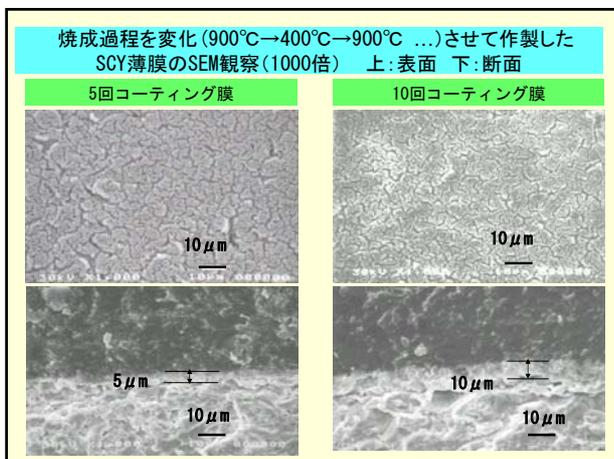
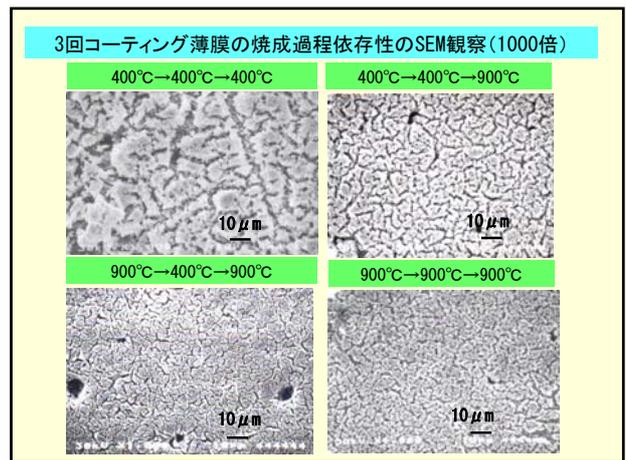
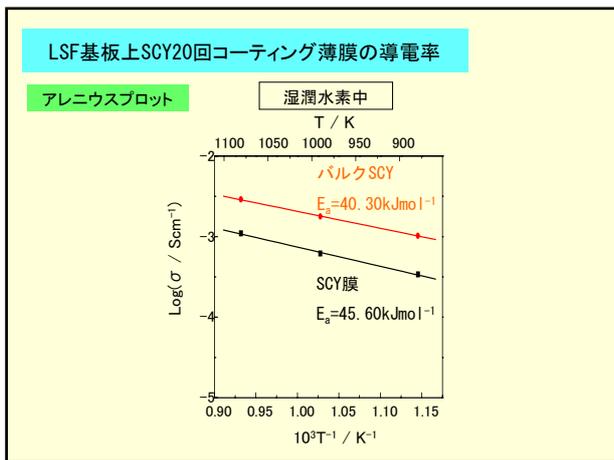
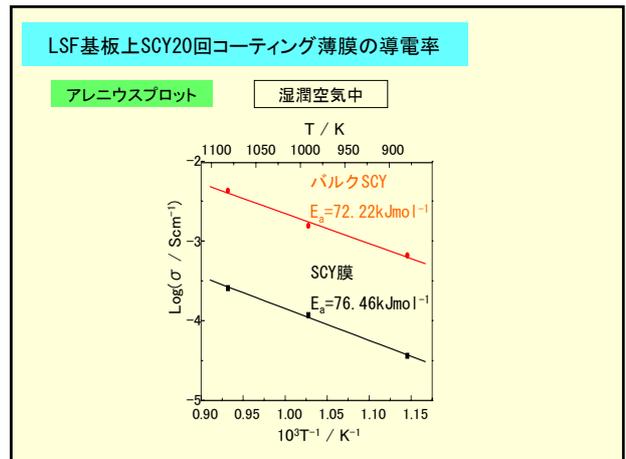
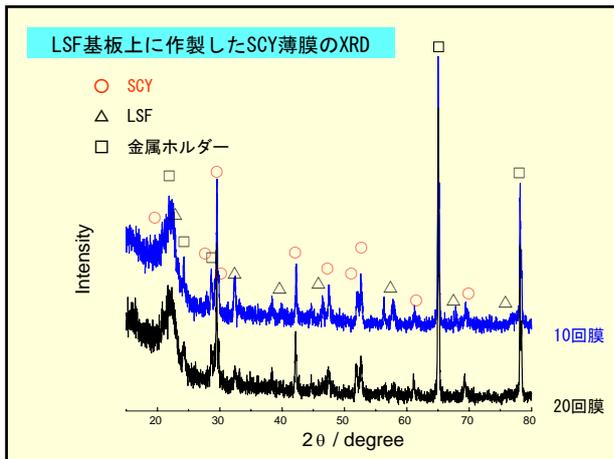


$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (LSF)基板



LSF基板におけるコーティング回数の違いによる薄膜のSEM観察(1000倍) 上:表面 下:断面





まとめ

- ・LSF基板上においてコーティング回数を増やすことにより、亀裂が埋まっていく様子が観察され、20回コーティング膜では厚み約12 μmのSCY膜が得られた。
- ・薄膜とバルクの活性化エネルギーは同程度だった。
- ・高温での熱処理回数を増やすことで、大きな亀裂の発生を抑制することができた。

今後の課題

- ・薄膜作成における焼結過程の最適化
- ・多孔質基板上に電解質薄膜を形成し、燃料電池の発電特性を評価する。