

新規固体電解質を用いた機能性無機デバイス —燃料電池・センサーへの展開

石原 達己

九州大学工学研究院応用化学部門

1. はじめに

環境調和型のエネルギー発生装置の開発は持続可能な社会の構築において重要な意義があり、種々の方法が開発されている。現在、燃料電池はクリーンで高効率な発電方法としてその実用化が最も強く期待される新しい発電方法である。燃料電池は電解質に用いる材料により分類され、 H^+ を伝導種とするポリマー系、リン酸系および CO_3^- を伝導種とする溶融炭酸塩および O^{2-} を伝導種とする酸化物を電解質とするタイプが主に検討されている。また、限定された用途で OH^- を伝導種とするアルカリを電解質とするタイプも検討されている。とくに、この中で H^+ 伝導性の Nafion などのポリマーを電解質とした燃料電池は作動温度が $80^\circ C$ と低いことから、比較的容易に起動でき、また燃料電池開発で最も困難な課題のひとつである、ガスシールが容易なので、燃料電池自動車や家庭用の小型コジェネレーションシステムへの応用が検討され、実証研究が活発化している分野である。ポリマー電解質形燃料電池(PEFC)は出力密度が高く、優れた特長があるので、実用化が直前であるという印象を与えるが、技術的には依然として課題が多い。とくに電解質の安定性の向上と CO を含まない H_2 のみしか燃料として使用できないという点が、大きな課題となるとともに、変換効率が低いと言う課題がある。これに対し、 O^{2-} を伝導種とする酸化物固体電解質は安定性が高く、作動温度を高く取れるので、燃料の制約が少なく、かつエネルギー変換効率も高い。そこで、酸化物固体電解質形燃料電池(SOFC)は燃料電池の中で、最も有望な方式として期待されているが、PEFCに比べると過度に高い作動温度のために開発が遅れている。

そこで、SOFC 研究では効率を下げることなく、作動温度を低温化する試みが現在、研究開発の主流となりつつある。我々は低温作動型 SOFC として、 $LaGaO_3$ 系酸化物が優れた酸素イオン伝導性を有することを見出し、その SOFC への応用を検討している。そこで、本講演では筆者らが進めている低温作動型 SOFC 開発の現状を紹介するとともに、 $LaGaO_3$ 系酸化物を用いた炭化水素および NO_x ガスセンサへの展開を紹介する。

2. 新規電解質としての $LaGaO_3$ 系酸化物

燃料電池の作動温度としては電解質の伝導度が $\log(\sigma/Sem^{-1})=-1$ に到達する温度と考えてよく、図 1 から YSZ を電解質としたセルでは作動温度は $1000^\circ C$ 程度となる。実際に、YSZ を用いたセル開発において Siemens 社は世界を大きくリードしており、作動温度は約 $1000^\circ C$ である。酸化物固体電解質燃料電池では高温で作動する必要がある、そのために内部改質が可能であるなどの多くの特長も生まれるが、高温でのガスシールを行う必要がある、この点が最も困難な課題となっている。現在、SOFC 本体で $200kW$ クラスの開発に成功している Siemens 社では円筒型デザインを採用することで、高温で課題となるガスのシールを不要とし、最も実用に近い段階にある。このシステムではエネルギー変換効率は約 56% と非常に高い値に到達している。¹⁾ しかしながら、このセルでは、集電長が長く、このため出力密度は $350mW/cm^2$ 程度と低

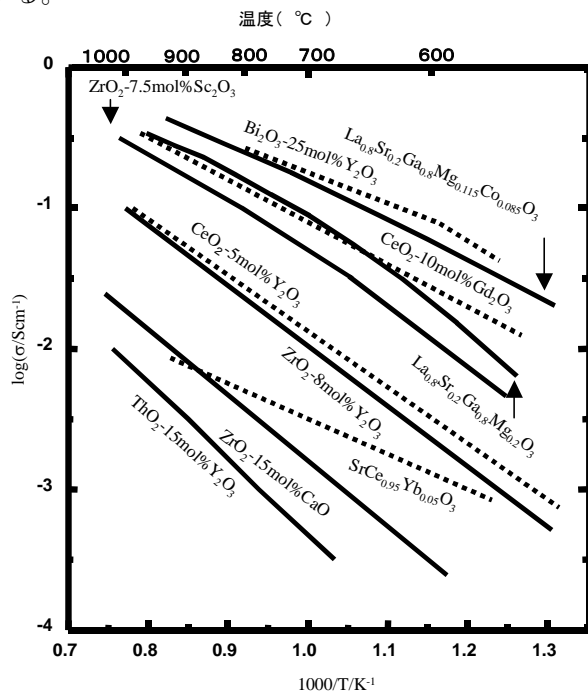


図 1 主な酸素イオン伝導体の酸素イオン伝導度の比較

くなるとともに、体積あたりの電力密度が低く、また作動温度が高いので、構成部品がすべてセラミックとなり、材料的な制約が大きい。そこで、SOFCの特長を維持しながら作動温度を800°C以下まで低下させ、ステンレス鋼などのより安価な金属材料を使用できるようにするSOFCの低温作動化が検討されるようになってきた。

SOFCを低温で作動させるには低温まで優れたイオン伝導性を有する電解質材料が必要である。この点で、低温作動可能なSOFCの開発は新規電解質を用いる研究と前述したYSZの薄膜を用いる研究に分類される。1993年にLaGaO₃というペロブスカイト型酸化物が図1に示すように大きな酸素イオン伝導性を有することを見出した。このLaGaO₃では酸素欠陥をSrとMgのダブルドープで得るという手法を用い、ペロブスカイト型酸化物としては初めて純酸素イオン伝導を達成した材料である。一方、図1に示すようにGaサイトに少量のCoを添加すると酸素イオン伝導性はさらに向上し、とくに低温側での伝導性の大きな向上が行えることがわかる。この結果、図1より $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})=-1$ は600°Cで到達するので、このCoを添加したLaGaO₃系酸化物(LSGMC)を用いることで、600°Cでも作動可能なセルが開発できると期待される。

低温でも大きな出力を得るには電解質のみでなく、電極の過電圧を低く抑制する必要がある。とくにLaGaO₃系電解質では電極に依存して発電特性が大きく異なるので、優れた電極を選択する必要がある。なかでも酸素解離を触媒するカソード電極には優れた触媒性能が要求される。そこで、種々のカソード酸化物について検討を行い、Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃が優れたカソード電極になることを見出した。図2には0.2mmの膜厚のLSGMCを電解質とするセルにおける発電特性を示した。LSGMCではCoの添加により、わずかに電子伝導性が発現するので、開回路起電力は理論値の1.1Vに比べて低下するが、600°C以上では1.0V以上の開回路起電力を示し、電解質が依然として酸素イオン伝導性が支配的であることがわかる。一方、得られる電力密度は極めて大きく、800°Cでは最大出力密度は1.5W/cm²に到達し、600°Cでも最大出力密度は0.5W/cm²という大きな値を示す。従って、期待されたように、LSGMCを電解質とすることで、600°Cという従来になく低い温度でも発電が可能であり、十分大きな出力密度に到達できることがわかる。一方、LSGMを用いる低温作動型のセルについては、筆者らのグループ以外にもいくつかの研究グループが検討を行っており、低温でも十分大きな出力が得られることが確認されている。とくに、HuangらはNi-La添加CeO₂系のアノードを用いることで、600°Cでも150W/cm²という大きな出力密度に到達できることを報告している。

3. 電流検出型ガスセンサの開発

現在、高信頼性のセンサが種々の分野で求められている。とくに、高選択性の炭化水素センサの開発は重要な課題となっている。本講演では燃料電池を応用した新規な概念の電流検出型のガスセンサへの応用についても紹介する。このセンサは電極での触媒性能差に基づく方式であり、ほぼ選択的に炭化水素またはNOを検知できるものである。

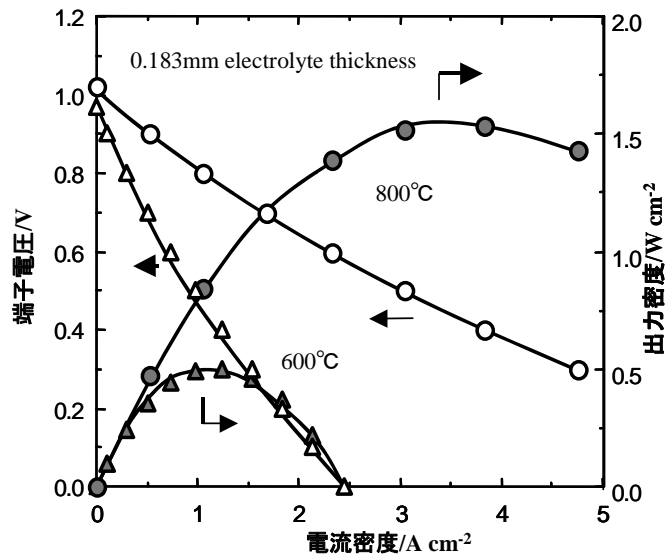


図2 0.2mmの膜厚のLSGMCを電解質とするセルにおける発電特性
(燃料; H₂, 酸化剤; O₂)