

SOFC 空気極材料の微構造制御と酸素還元反応特性

096688 李 大貴 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: solid oxide fuel cell, cathode reaction, oxygen nonstoichiometry, nano-composite

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は 800 ~ 1000 程度の高温で作動するため高効率であることをはじめとした様々な利点が存在するが、高温作動ゆえに経時劣化や材料の制限といった問題を抱えており作動温度を下げる必要性が生じている。しかし作動温度を下げると過電圧が上昇し、燃料電池全体の効率が減少する。全過電圧における空気極過電圧の寄与が 56% (測定温度 700) であるため^[1]、空気極の過電圧低減に向けた指針を得ることが SOFC の高効率化につながる。本研究では高効率化に向けた指針として電極の微構造制御に着目した。既往の研究より、電解質や空気極を数 10 nm に微粒子化することによって過電圧が減少し、界面や粒界におけるイオン伝導度の上昇による効果であると示唆されている^[2,3]。さらに当研究室の既往の研究により、空気極の微粒子化によって酸素空孔濃度 $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ が上昇したと報告されている^[2]。しかし界面においてイオン伝導度が上昇しているという観測事実^[2,3]はあるが界面が影響を与える反応過程の詳細については明らかでない。

本研究では空気極の過電圧低減に向けて微粒子の表面やヘテロ界面近傍における $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ の上昇効果に着目し、 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.4$ 、以下 LSC と略記する) ナノ微粒子及び CeO_2 微粒子周辺に LSC が取り囲んだ構造のコアシェル型複合微粒子の合成法について検討した。微構造制御による LSC 微粒子の表面及び LSC/ CeO_2 間の界面における $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ の変化及び酸素還元反応特性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2-1. 微粒子合成 本研究では逆ミセル法を用いて LSC 微粒子及び LSC/ CeO_2 複合微粒子の合成を行った。有機溶媒などの疎水性溶液の中に界面活性剤を添加すると界面活性剤は親水基を内側に、疎水基を外側に向けた安定な逆ミセル構造を取る。そこに金属塩水溶液を滴下することにより水滴が逆ミセル中に取り込まれ、その微小な水滴を反応場とすることにより高分散のナノ微粒子を得ることができる。さらに有機溶媒中に金属アルコキシドなどの金属源を投入することにより微粒子を取り囲んだコアシェル型構造微粒子の合成も検討されている。逆ミセルの粒径 r は $w_0 = [\text{水濃度}] / [\text{界面活性剤濃度}]$ に依存するため、 w_0 を変化させることにより粒径の制御を行った。 w_0 を 20 ~ 40 に変化させて微粒子を合成し、400 で 4 時間仮焼成を行った後、550 または 650 で 4 時間熱処理を行った。X 線回折(XRD) を用いて物質の同定及び式(1)で表したシェラー式から粒径を算出し、SEM 及び TEM を用いて微構造の観察を行った。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \quad (1) \quad (D: \text{粒径} [\text{\AA}]) \quad K: \text{シェラー定数} \quad \lambda: \text{波長} [\text{\AA}] \quad \Delta 2\theta: \text{ピーク幅} [\text{rad}] \quad \theta: \text{ピーク角} [\text{rad}]$$

2-2. 酸素不定比性の評価 熱重量分析(TG)を用いて重量減少量から酸素不定比性の評価を行った。さらに粒径から表面積を算出し、単位表面積あたりの酸素欠損量について評価した。試料は 2-1 で合成した LSC 及び LSC/ CeO_2 複合微粒子(650 熱処理)、市販の LSC(AGC セイメケミカル)を用いた。条件は空气中(100 ml/min)、室温 ~ 600 で測定を行った。

2-3. 電気化学測定 直流法、交流インピーダンス法を用いた電気化学測定を行った。錠剤

成型器を用いて $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (AGC セイミケミカル) 粉末を直径 10 mm、厚さ 1 mm に成型して 1500 °C、空气中で 6 時間焼成したものを電解質とした。作用極には 2-1 で合成した微粒子または市販の LSC (AGC セイミケミカル) のペーストを電解質に塗布し、650 °C または 1200 °C で焼成したものをを用いた(以下、購入試料を AGC650、AGC1200、合成試料を LSC650、LSC1200 と略記する)。対極には Pt ペースト(ニラコ)を塗布し、参照極には Pt 線(田中貴金属)を電解質側面に巻きつけて三端子法で測定を行った。作用極、対極の面積は 0.25 cm^2 として、集電は Pt メッシュを押し付けて行った。測定装置図を図 1 に示す。測定温度は 400 ~ 600 °C、測定周波数は $10^6 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 、測定雰囲気は空气中または $10^{-3} \sim 1 \text{ atm O}_2$ (100 ml/min) 中、カソード分極は 0 V ~ -0.5 V で行った。空気極の界面導電率 σ は式(2)から算出した。

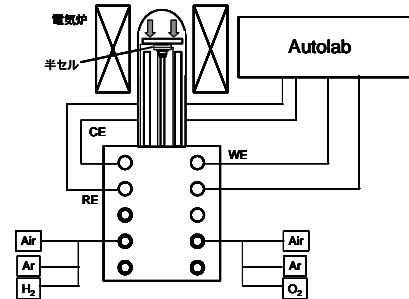


図1.測定装置図

$$\sigma = \frac{1}{SR} \quad (2) \quad (\sigma: \text{界面導電率}[\text{Scm}^{-2}] \quad S: \text{空気極断面積}[\text{cm}^2] \quad R: \text{電極抵抗}[\Omega])$$

3. 結果及び考察

3-1. 空気極微粒子合成 逆ミセル法により合成した LSC 微粒子($w_0 = 30$)の XRD 結果を図 2 に示す。図 2 より、550 °C で熱処理を行うことにより菱面体晶の LSC の結晶構造を取ることが確認された。式(1)より算出した粒径 - w_0 グラフを図 3 に示す。図 3 より、本研究の合成法で合成した粒子の粒径は 10 ~ 30 nm と界面の影響が確認できる大きさであることを確認した。さらに図 3 より、粒径と w_0 の間には比例関係が存在することを確認した。従って本研究の合成法を用いることにより粒径の微構造を制御することが可能であることが示唆された。

LSC/CeO₂ 複合微粒子の XRD 結果を図 4 に示す。図 4 よりコア材料である CeO₂ の強いピークが現れている事を確認し、23.2 °、40.7 ° 付近にシェル材料である LSC の弱い結晶ピークが確認した。TEM-EDS の結果からコアシェル構造をとっておらず分相していることが確認され、LSC 微粒子及び CeO₂ 微粒子の混合物であることが示唆された。コアシェル構造は確認できなかったものの、LSC と CeO₂ 微粒子間の界面における $[V_{O}^{\bullet}]$ の増大が期待できる。

以降、合成した LSC 微粒子及び LSC/CeO₂ 複合微粒子を用いて酸素還元反応特性について評価を行った。

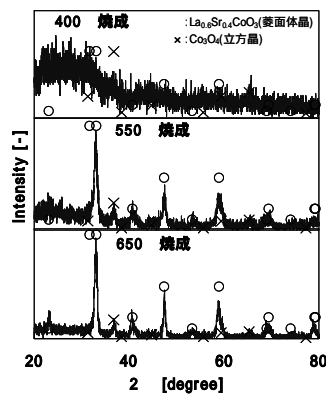


図2.XRD結果(LSC, $w_0=30$)

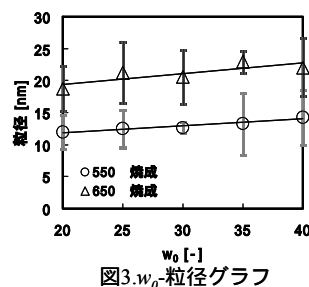


図3. w_0 -粒径グラフ

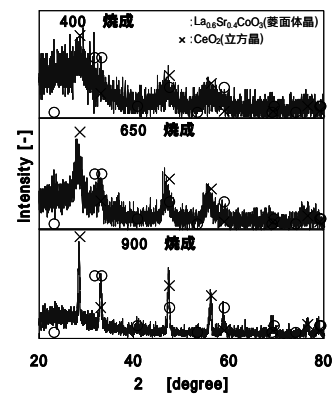


図4.XRD結果(複合微粒子, $w_0=30$)

3-2. 酸素不定比性の評価 酸素空孔 $V_{O^{\bullet\bullet}}$ の生成機構を Kroger-Vink の表記法を用いて式(3)に示す。A サイト(=La)に Sr が固溶されることにより電気的中性を保つために式(3)の反応から酸素空孔が生じ、これを δ と表記する。

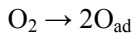


TG 測定によって得られた単位表面積あたりの δ の値を図 5 に示す。図 5 より、購入した LSC の δ が最も大きいことが観測された。一方で、3-1 から合成した LSC と LSC/CeO₂ 複合微粒子の δ の値を比較すると、複合微粒子を用いた場合に δ の値の上昇が確認され、LSC/CeO₂ 間の界面の影響であることが示唆された。

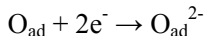
SOFC では酸素空孔 $V_{O^{\bullet\bullet}}$ を O^{2-} が伝導してバルク内を拡散し、 δ の値は空気極における反応過程に影響する。空気極における反応過程は以下の \sim に分けることができる(図 6)。

気相での酸素分子の拡散

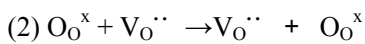
電極表面での酸素原子の解離吸着



吸着酸素原子の還元反応



O^{2-} の電極内への取り込み及びバルク内拡散



電極表面あるいはバルク中の $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ が増加することにより、 O^{2-} の電極内への取り込み反応速度及びバルク内拡散速度の増大が想定される。

3-3. 電気化学測定 3-2 で界面における酸素空孔濃度への影響が示唆された。この知見を用いて酸素空孔濃度の反応過程への影響について検討を行うために LSC 微粒子を用いた電気化学測定を行った。

直流測定によって得られたカソード分極曲線を図 7 に示す。図 7 より、購入した試料に関しては AGC1200 の界面導電率が顕著に上昇していることを確認した。また、合成した試料に関しては LSC650 の界面導電率が上昇する結果が得られた。購入した試料に関しては粒径が大きいいため、焼成温度 650 °C では電極と電解質との間の接触抵抗が 1200 °C のものに比べ増大したものと考えられる。一方で合成した試料では粒径が数 10 nm と小さいため、焼成温度が 650 °C でも電解質とうまく接触したと考えられる。しかし本研究においては微粒子化による粒界特性は確認できなかった。図 2 より、36.8 °C 付近に Co_3O_4 (立方晶)のピークが存在しており、 Co_3O_4 が不純物として粒界に偏析することにより性能が低下したと考えた。

交流インピーダンス測定から得られた ColeCole プロットの例を図 8 に示す。図 8 に示すとおり、2 つまたは 3 つの円弧

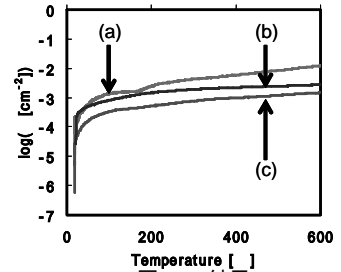


図5. TG結果
(a)LSC(購入)
(b)複合微粒子(650 °C熱処理)
(c) LSC($w_0 = 35, 650$ °C熱処理)

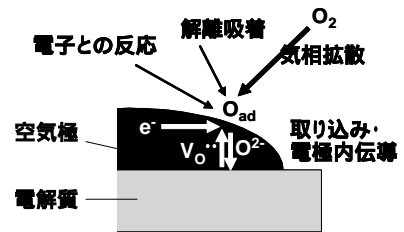


図6. 空気極における反応過程

O^{2-} の電極内への取り

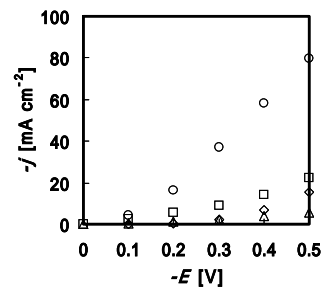


図7. 直流分極曲線
(測定温度600 °C 空気中)
○: AGC650 □: LSC650
△: AGC1200 ◇: LSC1200

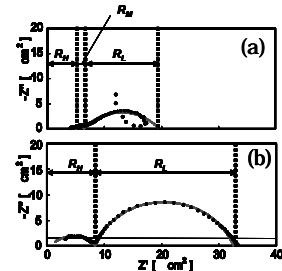


図8. ColeColeプロット例
(測定温度600 °C 空気中)
(a):LSC1200 (b):AGC650

が得られた。各円弧を分離し、それぞれの円弧の界面抵抗を R_H 、 R_M 、 R_L (または R_H 、 R_L)として、界面導電率 σ_H 、 σ_M 、 σ_L (または σ_H 、 σ_L)を式(2)より算出した。これらの界面導電率の酸素分圧次数依存性から 3-2 で表した各反応過程を推察することができる。また、分離された界面抵抗のうち一番大きな抵抗に由来する σ_L を律速過程として解析を行った。

図9に測定温度 600 ににおける界面導電率 σ_L の酸素分圧依存性を示す。図9より、LSC650では酸素分圧の0.39次(0.4次)に比例し、図6におけるの吸着酸素の還元反応に由来すると考えた^[4]。AGC650では酸素分圧の0.19次(0.25次)に比例し、のバルク内における O^{2-} 拡散に由来すると考えた。その他の試料においては酸素分圧に負の依存性を有することが確認された。LSC 空気極においてはの吸着酸素の電極内への取り込み反応が律速となり、酸素分圧に対し負の依存性を持つと報告されている^[5]。

次にアドミタンス Y_L の酸素分圧依存性を図10に示す。図10より、AGC1200において Y_L の値が顕著に上昇していることが確認された。 Y は界面容量 C に依存しており、式(4)より Y は $[V_{O^{\cdot\cdot}}]$ に依存しているため^[6]、AGC1200は他の試料に比べ $[V_{O^{\cdot\cdot}}]$ が大きいと考えられ、これは3-2におけるTG測定の結果と矛盾しない。以上の結果より、LSC微粒子に比べて δ の大きなLSC/CeO₂複合微粒子においても界面導電率の上昇が期待され、SOFCの高効率化を実現できる可能性が示唆された。

図11に界面導電率の温度依存性のグラフを示す。図7の場合と同様に、AGC1200において界面導電率の顕著な上昇を確認した。式(5)より各試料の活性化エネルギー(E_a)を算出したところ、108~110 kJmol⁻¹と有意な差は確認されなかった。

$$C = \frac{2F[V_{O^{\cdot\cdot}}]AL}{RT} \quad (4) \quad (C: \text{界面容量}[\text{Fcm}^{-2}] F: \text{ファラデー定数}[\text{sAmol}^{-1}] R: \text{気体定数}[\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}])$$

$$= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5) \quad (A: \text{電極面積}[\text{cm}^2] L: \text{電極厚み}[\text{cm}])$$

$$R: \text{気体定数}[\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}] T: \text{絶対温度}[\text{K}] A: \text{頻度因子}[\text{Scm}^{-2}]$$

4. 結言

逆ミセル法を用いてLSC微粒子及びLSC/CeO₂複合微粒子を合成し、 w_0 の制御により微粒子の粒径のコントロールが可能であることを確認した。一方、コアシェル構造は確認できずLSCとCeO₂が分相している可能性が示唆された。しかし、LSC微粒子単独の場合と比較して、LSC/CeO₂複合微粒子において酸素欠損量 δ の増大が確認された。この事実は微粒子間の界面の影響であると考えられる。また、界面導電率 σ_L の酸素分圧依存性から δ と σ_L の間に相関があることが示唆された。以上のことから複合微粒子を空気極として用いた場合にSOFCの高効率化が実現できることが期待できる。

[参考文献] [1] R. Barfod *et al.*, *Fuel Cells*, **6** (2006) 141. [2] 李ほか 化学工学会第41回秋季大会(2009) [3] M. G. Bellino *et al.*, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 3005. [4] S.-W. Baek *et al.*, *J. Power Sources*, **193** (2009) 431. [5] P. Hjalmarsson *et al.*, *Solid State Ionics*, **180** (2009) 1395. [6] G. Reinhardt *et al.* *Ionics*, **1** (1995) 504.

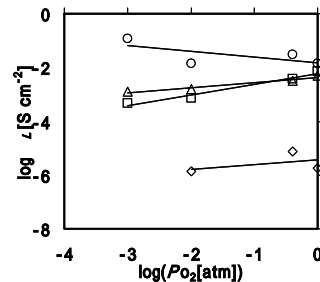


図9.界面導電率 σ_L の酸素分圧依存性
: AGC650 : LSC650

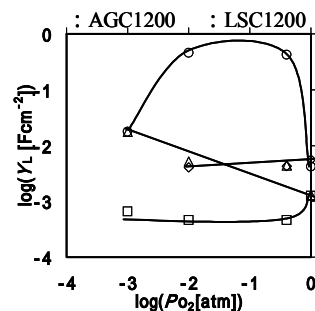


図10.アドミタンス Y_L の酸素分圧依存性
: AGC1200 : LSC1200

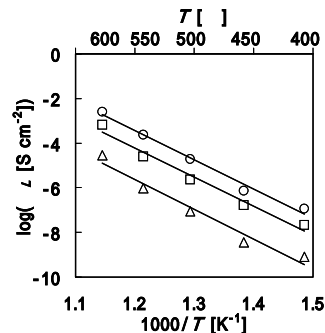


図11.界面導電率 σ_L の温度依存性
: AGC650 : LSC650
: AGC1200