

固体酸化物形燃料電池の電極/電解質界面におけるカチオンの拡散挙動

47-126690 伊原 冬樹 (指導教員: 大友順一郎 准教授)

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, degradation, cation diffusion

1. 緒言 近年, 世界規模での化石燃料の急激な利用拡大に伴った環境問題が深刻となっている。これに対し, エネルギーの高効率な利用方法として, 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) が注目されている。SOFC は他の発電方式と比べ様々な利点を持ち, 現在本格的な実用化段階にあるが, 高い作動温度に起因する劣化現象が課題となっている。特に, 空気極に含まれる Sr などのカチオン種が, セリア系酸化物層中を拡散し, 電解質材料と燃料極との界面に酸化物層を形成する劣化現象が報告されており, 本現象は反応障害物の形成に直結する問題であることから, 数ある劣化現象の中でも特に深刻な問題とされる^[1]。

2. 研究目的と方針 本研究では, このような電極/電解質界面におけるカチオンの拡散および偏析の問題を扱い, 本現象の詳細な理解を目的として研究を行った。特に, SOFC におけるカチオンの拡散メカニズムの詳細な理解のためには, イオニクスの固体内拡散の原理をデバイス上での微構造変化等の挙動と併せて考察する必要があると考え, 界面近傍での微構造変化を誘発する条件として, 還元雰囲気における熱処理過程がカチオンの拡散挙動に対して与える影響について検討した。

拡散挙動の評価においては, 精度の面で難しさを有する本現象の定量分析を注意深く進めるとともに, 各種定性分析も併せて行うことで, カチオンの拡散現象と微構造変化との相関関係について詳細に検討した。対象の系としては, 現在分散型電源用の SOFC システムにおいて広く用いられている材料であり, これまでカチオンの拡散現象が報告されてきた LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) 空気極および GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) 電解質の系だけでなく, Ni-Fe ($\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{1.125}$) 燃料極と GDC 電解質の系にも新たに研究を展開することで, カチオンの拡散メカニズムに関する総合的な知見の獲得に努めた。

3. 実験方法 まず, GDC 粉末を加圧成型した後に焼結させ, GDC ペレットを作製した。次に, 別途作製した各電極粉末を RF-マグネトロンスパッタにより GDC ペレットの上に成膜し, これに熱処理を施すことで, 電極薄膜/GDC ペレットの接合体試料を作製した^[2,3]。ここで, GDC ペレットおよび電極試料の作製時の各熱処理過程において, それぞれ酸化および還元雰囲気を变化させることで, 各条件がカチオンの拡散および試料の局所的な微構造に対して与える影響を分析した。この時の熱処理条件を表 1 および表 2 に示す。

表 1 において, C-1 は空気中での焼成条件で作製した「標準試料」, C-2 は電極材料のみを還元雰囲気で熱処理した「電極還元試料」, C-3 は電極および電解質材料の両者を還元雰囲気で熱処理した「電解質還元試料」である。これらの比較により, 各還元処理過程により生じる変化が, カチオン種の拡散現象に与える影響を観察することが出来る。

また, 表 2 において, A-1 は空気中での焼成条件で作製した「標準試料」, A-2 は電極および電解質材料を Ar の還元雰囲気で熱処理して接合した「Ar 還元試料」, A-3 試料は電解質材料を Ar 雰囲気中で熱処理した後, 電極材料を 3% H_2 の強い還元雰囲気で熱処理して接合した「3% H_2 還元試料」である。これらを比較することで, GDC の還元処理がカチオン種の拡散現象に与える影響を観察することが出来る。

表 1 空気極/電解質試料の熱処理条件

No.	Sample Name	GDC pellet electrolyte		LSCF thin film electrode	
		Atmosphere	Sintering condition	Atmosphere	Annealing condition
C-1	Standard	Air	1500°C, 3h	Air	1100°C, 3h
C-2	Ar anneal	Air		Ar	
C-3	Reduced Ce	Ar		Ar	

表 2 燃料極/電解質試料の熱処理条件

No.	Sample Name	GDC pellet electrolyte		LSCF thin film electrode	
		Atmosphere	Sintering condition	Atmosphere	Annealing condition
A-1	Standard	Air	1500°C, 3h	Air	1000°C, 100h
A-2	Reduced Ce (Ar)	Ar		Ar	
A-3	Reduced Ce (H2)	Ar		3%H ₂	

作製試料の評価においては、X線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、拡散の定性分析においては、SEM のほか、TEM 付属の電子エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) および電子線回折を用い、拡散の定量分析においては、X 線光電子分光 (XPS) および二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いた。見かけの拡散係数の導出においては、界面近傍の拡散係数は一定であると仮定し、また、本現象の拡散律速は界面であるとしたうえで、(1)式に示す形で濃度変化を表すことで、見かけの拡散係数を導出した。(1)式はフィックの拡散則に対するグラーベ・イエデレ解を基に、一方向への拡散を考慮して変形した場合の式である。ここで、 $(X - X_0)/(X_s - X_0)$ は電極表面の濃度で規格化した濃度であり、 z は距離、 t は焼成時間を表す。

$$\operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{X - X_0}{X_s - X_0}\right) = \frac{z}{2\sqrt{D_{app}t}} \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

(1) 空気極/電解質界面における拡散の定性分析

標準試料の LSCF 空気極/GDC 電解質界面近傍において、図 1 中 Line1 に示すようにライン状の各点で EDX 分析を行ったところ、一部 LSCF 内部に La や Sr の濃度が局所的に少なくなっている粒子を観測した。これは、拡散のしやすい La や Sr が、LSCF 内部から GDC 内部へ侵出したものと考えられ、これについて電子線回折による局所的な回折パターンを評価した。結果として本粒子は、LSCF 本来のものから結晶構造が変化しており、反応に寄与しない反応阻害粒子になっていることが示唆された。また、このような現象が標準的な作製方法で作られた製造直後の試料において観測されたことから、発生原因は主に単純な熱負荷であり、長時間負荷の加わる運転時においてはこのような反応阻害粒子の生成は更に増加すると考えられる。よって本現象は、製造直後から長期運転時にまで及ぶ性能低下の要因になるものと考えられる。

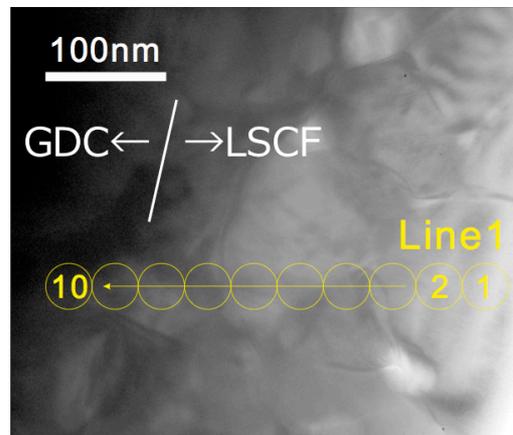


図 1 標準試料における TEM-EDX 分析

(2) 空気極/電解質界面における拡散の定量分析および考察

次に、XPS および SIMS による拡散の定量分析を行った。図 2 に、XPS による定量結果の一例として、電極還元試料における結果を示す。本結果において、電極最表面での La と Sr の組成が大きく変化していることがわかる。こうした変化は、還元雰囲気下で熱処理を行ったことで電極表面に生成した酸素空孔が影響したものと考えられる。低酸素分圧下での焼成により電極表面に酸素空孔が生成すると、表面電位はプラスに誘引される。これを補償するために、同じ A サイトカチオンである La^{3+} と Sr^{2+} との間でイオンの交換反応が誘起されたと考えられる^[4]。

また、全ての試料において、電極を構成する元素のカチオン種の GDC 中への拡散が確認できた。これについて詳細な検討を行うため、GDC 中へ拡散する LSCF カチオン種の見かけの拡散係数を求めた。結果を図 3 に示す。

本結果より、電極還元試料の拡散係数の値が標準試料と近い値を示したことから、低酸素分圧下での焼成による電極表面近傍での組成の不定比性および酸素ポテンシャルの低下は、電極内部までは影響を与えず、界面近傍でのカチオン種の拡散に対しても相関を持たないことが明らかになった。併せて、試料作製時の静的な条件における界面近傍でのカチオンの拡散メカニズムについて、外的な雰囲気依存した酸素ポテンシャル勾配は拡散に顕著な影響を与えず、濃度勾配に起因する内的な化学ポテンシャル勾配が主な駆動力となることが示唆された。

一方、GDC 電解質を還元した場合、カチオン種の拡散が著しく進行することが明らかになった。本傾向は、SIMS を用いた詳細な実験結果からも得られ、GDC を還元した場合のカチオン拡散の助長現象について、信頼性が担保された。また、Fe や Co 等のこれまで拡散が遅いとされてきたカチオン種においても拡散係数の顕著な増加が観測され、材料設計上の課題に繋がる新たな問題を明らかにした。

(3) 燃料極/電解質界面における拡散の定量分析

次に、Ni-Fe 燃料極/GDC 電解質の系において、表 2 に示した各種条件で作製した燃料極/電解質接合体試料の界面での拡散挙動について検討を行った。ここで、SIMS 測定により得られた電極構成カチオン種の見かけの拡散係数を図 4 に示す。GDC 電解質を還元した場合、カチオン種の拡散が著しく進行する現象を本系においても観測した。また、GDC の還元雰囲気の違いが拡散の度合いに与える影響について検討した結果、弱い雰囲気下でもカチオン拡散が十分に促進されていることを示す結果が得られ、このことより、カチオンの拡散現象に対する還元雰囲気下でのセリア系酸化物試料の脆弱性が示された。

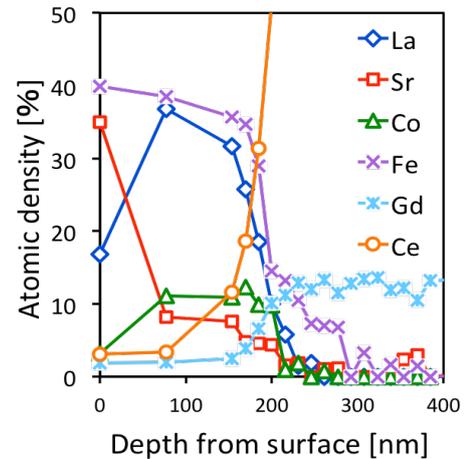


図 2 C-2 試料でのカチオン濃度の深さ依存性

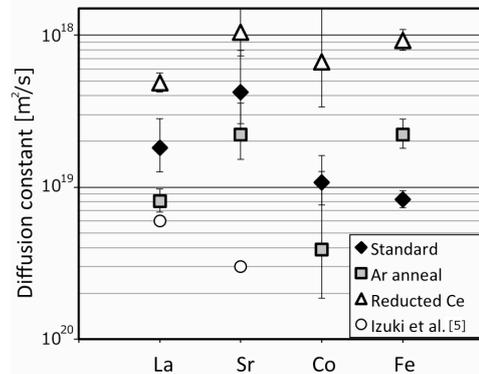


図 3 XPS 測定により算出したカチオン種の見かけの拡散係数

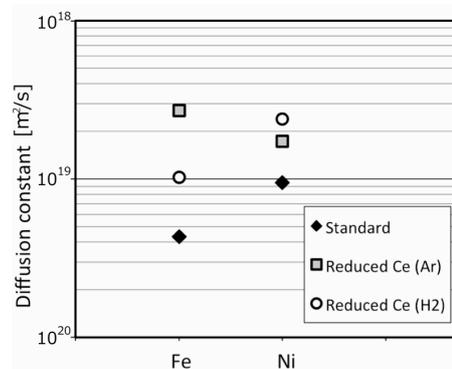


図 4 SIMS 測定により算出したカチオン種の見かけの拡散係数

(4) 電解質還元時における拡散助長現象のメカニズムに関する考察

次に、電解質還元時の拡散助長現象の発生理由について考察するため、SEMおよびTEMを用いて追加の定性分析を空気極/電解質および燃料極/電解質の各系において行った。

まず、拡散の発生が著しかった各系での GDC 電解質還元試料において、TEM 上での電子線回折の測定を行った。結果として、カチオン種の拡散が著しい試料においても、界面近傍の GDC の結晶構造は変化していないことがわかり、GDC と Fe 等のカチオン種でバルク中に化合物を形成していないことが明らかになった。併せて、アモルファス中を拡散・偏析する粒界拡散と比べ、バルク中に拡散したカチオンは、ドーパントのような形で GDC 中に偏析している可能性が示唆された。

次に、SEM による界面近傍での微構造観察を各系の各試料において行った。ここで、微構造変化が見られた試料として、C-3 および A-3 試料における結果を図 5 および図 6 に示す。これらにおいて、界面近傍でポイドと呼ばれる欠損の生成を確認し、カチオン種の拡散とポイドの生成量に相関が見られる結果が、本研究により新たに得られた。このような界面近傍の微構造変化は、GDC 電解質の還元雰囲気に対する脆弱性に起因した電極/電解質界面での酸素ポテンシャル勾配の生成によって引き起こされたと考えられる^[6]。また、このような微構造変化は、界面近傍における電解質の粒界面積の増加を引き起こすため、これに起因してカチオン種の拡散が助長されたと考察できる。よって、今回明らかになった研究成果より、還元雰囲気に対する脆弱性に起因した GDC 電解質の電極界面近傍における微小な構造変化が、カチオン種の拡散を著しく助長するメカニズムが示唆された。

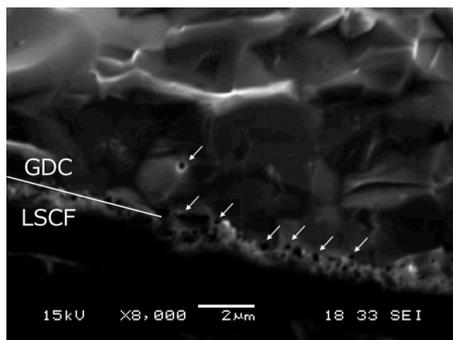


図 5 C-3 試料における界面近傍の SEM 像

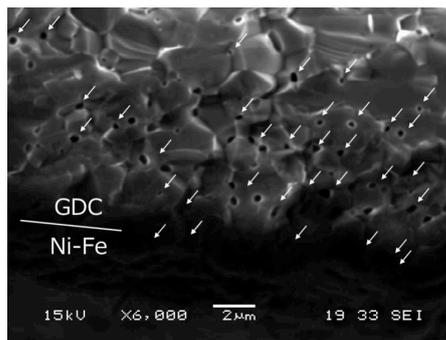


図 6 A-3 試料における界面近傍の SEM 像

4. 結言 以上の研究成果により得られた知見を踏まえ、SOFC を主とした高温系の固体イオニクスデバイスの系に対する提言を以下にまとめる。

- ・ 界面近傍の電極内部に反応阻害粒子が生成する問題に関して、カチオンの拡散現象が標準的な作製方法においても発生したことから、セルの一体焼結を行う焼成システムのような熱負荷の極力少ない生産手法の開発の必要性が示された。
- ・ 本研究より明らかになった、GDC 電解質の還元処理によって生じる電極界面近傍における微小な構造変化がカチオン種の拡散を著しく助長するメカニズムに関して、電解質材料の還元雰囲気下での構造安定性を微視的なスケールまで考慮した材料設計の必要性が示された。SOFC はシステムの特長上、デバイス内部に急峻な酸素ポテンシャル勾配を有しており、特に電解質材料やインターコネクタ材料は、ほぼ還元雰囲気に近い酸素ポテンシャルの状態に曝されている。そのため、本研究により明らかになった知見は、SOFC に対する非常に重要な問題提起と言える。また、本知見は、他の高温条件下で酸化還元反応を利用する他の固体系デバイスにおいても重要であり、今後様々な系で検討されるべき研究課題と言える。

【参考文献】 [1] S. P. Simner *et al.*, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9** (2006) A478. [2] C. Ding *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **18** (2011) 132002. [3] Yuzhou Wu *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37** (2012) 9287. [4] Tim T. Fister *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 151904. [5] M. Izuki *et al.*, *J. Power Sources*, **196** (2011) 7232. [6] T. Maruyama *et al.*, *Materials Science Forum*, **461-464** (2004) 807.