

川田 達也

国立大学法人 東北大学 大学院環境科学研究科
教授

実環境計測に基づく高温電極の界面領域エンジニアリング

§ 1. 研究実施体制

(1)「川田」グループ(東北大学)

① 研究代表者:川田 達也 (東北大学大学院環境科学研究科、教授)

② 研究項目

・界面ナノ～マイクロ～マクロ領域の実環境下計測技術の融合・高度化

(2)「堀田」グループ(産業技術総合研究所)

① 主たる共同研究者:堀田 照久 (産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門、
研究グループ長)

② 研究項目

・SOFC 高性能化のためのイオン-電子流れ解析技術の開発

(3)「松井」グループ(京都大学)

① 主たる共同研究者:松井 敏明(京都大学大学院工学研究科、准教授)

② 研究項目

・固体酸化物形燃料電池の界面マイクロ領域における組成・構造変化の解析

(4)「久保田」グループ(福岡大学)

① 主たる共同研究者:久保田 純(東京大学大学院工学系研究科、准教授)

② 研究項目

・赤外分光を用いた界面ナノ領域評価手法の開発

(5)「三好」グループ(東京大学)

①主たる共同研究者:三好 正悟(東京大学大学院工学系研究科、助教)

②研究項目

・高温ガス電極のその場光電子分光測定

§ 2. 研究実施の概要

本研究は、高効率な発電・コジェネレーション装置として期待される固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の本格的普及を促すことでエネルギー削減効果の創出を旨とする。このため、性能と信頼性・耐久性を決める最も重要な要素である電極界面に着目し、特に、

A. 動作可能温度域拡大のための低温作動カソードの開発

B. 燃料多様化のためのアノードの担体効果の解明

の 2 項目を具体的な開発課題として掲げてきた。従来、高温電極の開発は試行錯誤によるものが大きかったが、本研究では、高温電極の動作状況を把握する計測手法を開発・活用することで、より実像に近い電極反応モデルに基づいた、電極設計法を提案する。

A. 動作可能温度域拡大のための低温作動カソードの開発

空気極は、酸化物イオンと電子の混合導電体である(La,Sr)CoO₃ (LSC)をモデル材料として取り上げた。この材料は、電極粒子内部をO²⁻イオンが拡散できるので、電極反応は、電極/電解質の界面のみでなく、電極層内部の粒子上でも生じていると考えられる。これまで、モデル電極などで得られたデータを基に、電極材料の選定や微細構造の設計が試みられてきたが、本研究で開発した位置分解 X 線吸収分光による「その場」測定を適用して実電極の反応場を直接評価したところ、実電極では、粒子表面での反応速度が、モデル電極に比べて高速であることがわかった¹⁾。さらに、XPS、赤外分光、および昇温脱離による表面状態の評価と、同位体による表面反応速度の評価とを比較検討した結果²⁾、電極表面近傍に生成する酸素移動障壁の影響を、粒子のサイズや共存する酸化物などによってコントロールできるらしいことがわかってきた。これらを明らかにすることによって、最終的に、より高速な電極の設計指針を得ることを目指す。

B. 燃料多様化のためのアノードの担体効果の解明

燃料極には、Ni と酸化物のサーメットが用いられるが、この酸化物の種類によって、Ni の反応活性が影響を受けるらしいことがわかっていたがプロジェクト開始当初から知られていたが、その理由は不明であった。本研究では、赤外分光やオージェ電子分光などの方法により、酸化物の一部がクラスター状になって Ni 粒子の表面を修飾する、いわゆる SMSI (Strong Metal-Support Interaction) 効果が起きていることを明らかにした。この効果は、通常、ナノメートル程度の粒子径の触媒で見られるものだが、SOFC の系ではこれがマイクロメートル程度の大きさの粒子にも及ぶことを始めて明らかにした。この効果を使うことで、燃料極への炭素析出を抑制できる可能性がある。今年度は、種々の条件・プロセスでの炭素析出実験を行い、雰囲気制御による特殊な処理を施す事で、単純な SMSI 現象だけでは説明できない効果が得られること、また、炭素析出が抑制されるにも関わらず、電極としての性能は維持し得る事などを見出した。今後は、電極内部の酸素ポテンシャルの測定によって得られた結果³⁾を併せて、さらに粒子を適切に配置することでより大きな効果のある電極を設計する。

1) K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, K. Nitta, Y. Terada, F. Iguchi, K. Yashiro, H. Yugami, T. Kawada, "Determination of Effective Reaction Area in a Mixed-Conducting SOFC Cathode.", *Electrochemical Society*

Transactions, vol. 66, No. 2, pp. 129-135, 2015. 10.1149/06602.0129ecst

2) Shogo Miyoshi and Shu Yamaguchi, "Soft X-Ray Absorption and Photoemission Study on the Electronic Structure of (La,Sr)CoO₃", *ECS Transactions*, vol. 68, issue 1, pp. 591-597, 2015 10.1149/06801.0591ecst

3) Toshiaki Matsui, Kohei Eguchi, Takeshi Furukawa, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, and Koichi Eguchi, "In-Operando Raman Spectroscopy Study on Oxygen Chemical Potential Gradient in Ni-SDC Cermet Anode for SOFCs", *ECS Transactions*, vol. 68, No. 1, pp. 1083-1090, 2015 10.1149/06801.1083ecst