

川田達也

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(東京大学)

① 研究代表者: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

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究では、高温電極の各種「その場」計測手法と、これらの統合スキームを確立し、SOFCの電極界面領域のエンジニアリングを可能にすることを目的としている。本年度は、以下の各項目について機器の整備・設計と予備実験を実施した。

① ナノ領域の表面化学種・電子構造:

電極反応の素過程に関する情報を得るために、赤外および軟 X 線吸収分光を温度・雰囲気制御下で行う手法の開発を進めている。久保田グループ(東大)では、低温から SOFC 動作温度までガス雰囲気を制御した状態で赤外分光を行う in-situ セルを設計し、試作を開始した。同時に、標準的なカソード材料として(La,Sr)MnO₃について透過法による予備実験を行い、電極上の酸素に 1555cm⁻¹, 1455cm⁻¹ に吸収を持つ2種類の状態が存在することを確認した。今後、これらの吸着構造の同定とエンタルピーの測定を行うとともに、八代ら(東北大)と協力し、その場セルを完成させる。また、雨澤ら(東北大)は軟 X 線吸収分光を高温・雰囲気制御下で行うための差動排気チャンバを設計し、加熱セルホルダを試作した。SPring8 のビームライン BL27SU の H24 年前期のマシンタイムを 12 シフト取得し、ここでの測定に向けて装置の予備実験を行った。

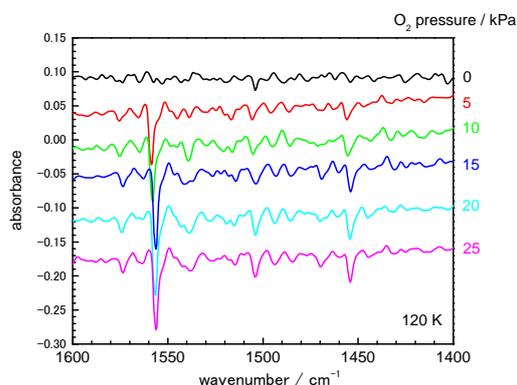


図 1. (La,Sr)MnO₃ の透過 IR 測定

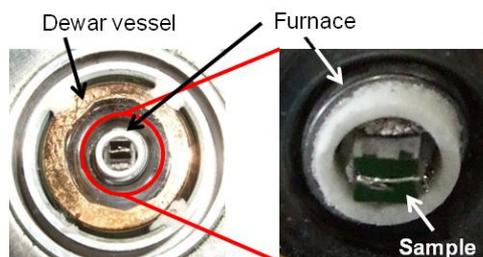


図 2 軟 X 線吸収その場測定用加熱試料ホルダ

② ミクロ領域の物質輸送, 組成・構造の評価

堀田グループ(産総研)では、酸素の安定同位体(¹⁸O₂)を導入できる燃料電池発電装置を試作した(図 3)。これにより、発電時の電極反応サイトのマイクロ分布を、二次イオン質量分析計(SIMS)を用いた同位体イメージング法によって明らかにすることが可能となった。また、カソード材料である La(Ni,Fe)O₃ の同位体拡散実験を行い、基礎データとして、バルク体における拡散係数と表面反応速度定数を算出した。橋本ら(東北大)は、(Ce,Gd)O₂ 電解質基板上に La(Ni,Fe)O₃ の緻密薄膜電極を作成し、堀田グループと共同で同位体交換実験を行った。その結果、電極反応抵抗には、気相からの解離吸着過程のみでなく、電極表面近傍層における輸送過程が寄与していることを見いだした。

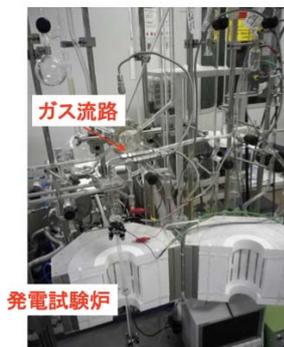


図3 燃料電池発電時
同位体交換装置

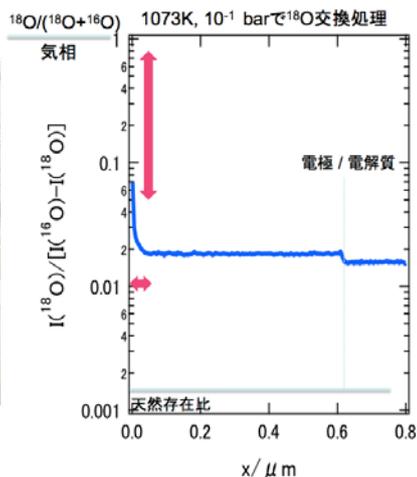


図4 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 電極の
同位体交換プロファイル

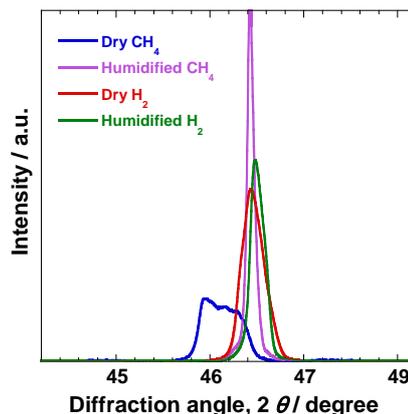


図5 SDC20 の in situ XRD

Humidified CH_4 : 0.6% H_2O -6% CH_4 - N_2

Humidified H_2 : 0.6% H_2O - H_2

松井グループ（京大）では、セリア系酸化物が蛍石型構造から希土類 C 型構造へ相変態する酸素分圧領域が、炭化水素ガスからの炭素析出が起こる領域に近いことに着目し、アノードの炭素析出耐性との関連の解明を試みている。本年度は、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC20)を 1000 °C において様々な雰囲気です熱処理し *in situ* XRD 回折を行った（図 5）。ノンドープセリアが相変態すると予想される 0.6% H_2O - H_2 混合ガス中では回折パターンに変化は見られなかったのに対し、ドライメタンを供給した場合には回折パターンに明確な変化が観察された。今後、井口ら、八代ら（東北大）と共同で、顕微ラマン分光によりマイクロ領域内での組成・構造の変化を観察する。雨澤ら（東北大）は、酸化物電極に関して電極内部での反応活性領域をマイクロ XAFS により μm スケールで明らかにすることを試みている。本年度は、 $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ について取得していたデータを解析し、有効反応場のおよその分布が推定できることを示した。

③ マクロ情報の解析

橋本ら（東北大）は、酸化物電極の交流インピーダンス応答に関して、酸素不定比性に起因する化学容量に着目して解析することにより、電極微細構造の情報がなくても電気化学反応の活性サイト厚さを評価できる手法を提案し、 $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 電極にこの手法を適用した。この結果を、上記のマイクロ XAFS による測定結果とん比較し、ほぼ、同様の結果が得られることを確認した。この手法により、電極エンジニアリングにおける初期的な評価が可能となった。

④ 電極開発への適用

その場計測を基盤とした電極のエンジニアリングの有効性を実証するために、600 °C 以下で動作するカソード、および、安定性に優れた酸化物ベースアノードの設計を、仮想的な開発目標として定めた。本年度は、設計の基となる電極材料として、 $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 系と $\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$ 系のカソード、および CeO_2 系酸化物アノードを取り上げて、上記に示す各種測定手法に供した。今後、これらの測定手法開発の進捗に併せて、材料組成・微細構造の検討を進める。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

(3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)