

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)

本研究は、高温電極の各種「その場」計測手法と、そ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。本年度は各グループが提案した計測手法を実施^{1,2)}するとともに、これらを統合するための方策、および、古山チームとの連携の可能性について産業界からの助言を得て議論した。手法の統合を加速させるために、各グループ間で共通して取り組むべき課題として、カソードの低温過電圧の低減と、炭素析出耐性を有するアノードの開発をとりあげることとした。さらに、古山チームと連携すべきテーマとして、カソードの電子状態と表面反応の関連、および、アノードの炭素析出に対する担体効果を選定した。

(1) カソードの低温過電圧の低減

SOFCの動作温度は様々な要因を考慮して設定されるが、家庭用CHPなど比較的小さいシステムでは、動作可能な温度範囲をより低温域まで広げることで、効率向上、コスト低減、耐久性向上が期待できる。このためには、カソードの低温での過電圧を低減させることが重要な課題である。本研究では、カソード過電圧の改善に向けて材料探索^{2,3)}の他、①粒子表面での酸素交換反応の高速化と、②電極構造内での最適な反応場の形成、の双方からのアプローチを試みた。

酸素交換反応速度については、X線吸収分光(XAS)による電子状態の評価(東北大)と赤外分光測定による吸着サイトのキャラクタリゼーション(東大)を行い、マクロな表面反応速度定数との相関を見いだす事を試みている。軟X線吸収分光は、高エネルギー放射光施設SPring8の作動排気系を備えたビームライン(BL27SU)を用いて実施した。本年度は、手法の確立を目指して、単純なLaCoO₃を試料とした。酸素圧を10⁻⁴barに制御し室温から873Kの間で測定を行ったところ、予測されるCo³⁺のスピンの状態によく一致するスペクトルの変化が見られ、手法の妥当性が立証された。表面敏感な電子収量法も試みたところ、表面でバルクとは異なる電子状態が生じていることを示唆する結果を得た。より詳細な評価のために、今後、その場XPSの導入を検討することとした。

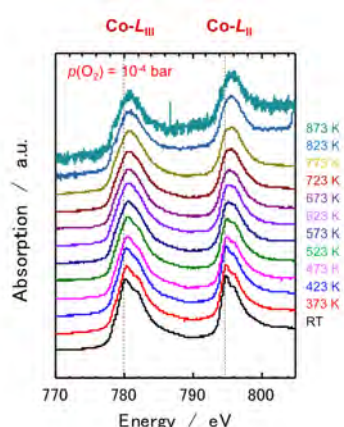


図1 LaCoO₃の軟XAS

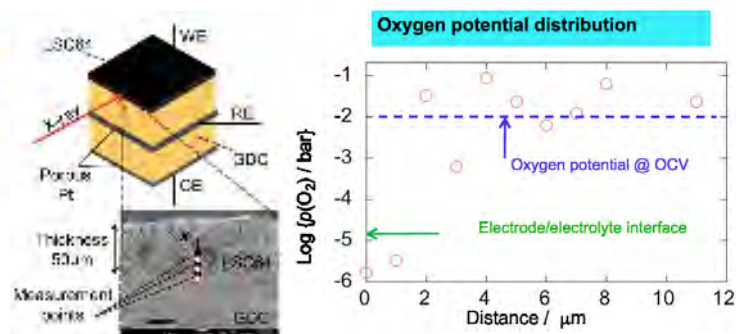


図2 Co K端XANESによる電極内の酸素ポテンシャルの評価

電極構造内の反応場は、粒子表面での反応と粒子内の拡散との速度比によって決定する。最適設計のためには、電極の反応場の広がりを知ることが必要である。そこで本年度は「その場」マイクロ XANES により、電極材質中の Co の価数が変化を利用して通電中の電極の各場所でのスペクトルから有効反応場を評価することを試みた。(La,Sr)CoO₃ 電極を試料として 800°C, 1%O₂ 中で測定を実施し、反応場の広がりが 3-4 μm 程度であるとの結果を得た(図 2, 東北大)。また同位体ラベリングにより多孔質電極を介した酸素の輸送のイメージングを行った^{1,6,7)}(産総研)。

(2) 炭素析出耐性アノード

ニッケルサーメットアノードの炭素析出耐性改善のための設計指針としては、通電による電気化学的な炭素燃焼と、Ni 表面の修飾による炭素抑制が考えられる。前者を利用するためには、電極微細構造中の酸素ポテンシャル分布の情報が必要である。そこで本年度は *in situ* ラマン分光測定による通電下での酸素ポテンシャル評価法を開発した(京大)。700 °C, 還元ガス流通下における Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} のラマンスペクトルを図 3 に示す。酸素分圧が低下するにつれ、セリアの酸素空孔に由来するピーク(540 cm⁻¹)の強度が増加した。燃料極に Ni-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} を用いた単セルの *in situ* ラマン分光測定から、アノード通電により酸素空孔濃度が減少することが確認され、この手法をポテンシャル分布測定に利用可能であることがわかった。

一方、ニッケル上での炭素析出反応に関しては、共存する酸化物によって挙動が異なることが昨年度までの研究でわかっている。そこで異なる酸化物基板上に製膜したニッケルの凝集状態を比較したところ、YSZ と GDC ではニッケルに対する相互作用が異なることが明らかになった(産総研)。この効果の詳細を探るために赤外分光法を用いて研究を進めた^{4,5,8)}(東大)。数 100 nm の YSZ, GDC 上にそれぞれ 20-50 nm の Ni 粒子を分散させた試料を作製し、CO に接触させて得られたスペクトルを図 4 に示す。共にオントップ型で吸着した CO のピークが 2058 cm⁻¹ に現れ、Ni 粒子の電子的な陰性度には違いがないことがわかった。一方で Ni/GDC では 2079 cm⁻¹ に、Ni/YSZ では 2178 cm⁻¹ にピークが現れ、Ni/GDC と Ni/YSZ で異なるサイトが表面に存在していることがわかった。赤外ピーク面積を温度に対してプロットしたところ、Ni/GDC では室温付近で吸脱着する CO がみられ、より低温でのピークの解析から多くの Ni サイトは GDC と強く相互作用していることが分かった(図 5)。このような相互作用は部分還元されたセリア成分が Ni 表面に拡散していることを示唆する。今回は 20-50nm の Ni 粒子において観察されたものであり、次年度以降では、より大きな Ni 粒子においてどの程度の範囲まで GDC の拡散が見られるか検討を深める。

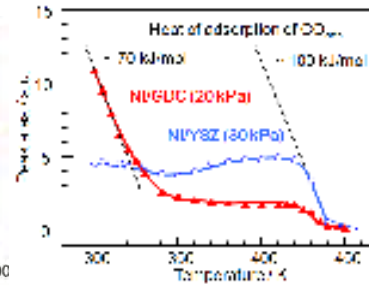
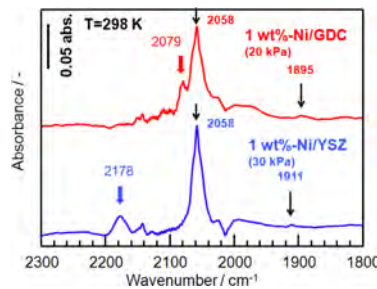
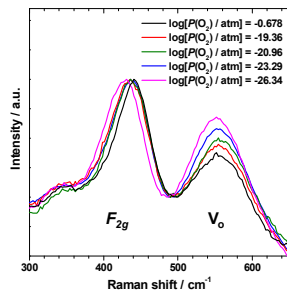


図3 高温でのラマン分光 図4 吸着COのIRスペクトル 図5 吸着COピーク面積の変化

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Teruhisa Horita, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, "Visualization of oxide ionic diffusion at cathode/interlayer/electrolyte interfaces in real flat-tube SOFC cells-stack", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.121, 195-199, 2013, (DOI: 10.2109/jcersj2.121.195)
2. Mina Nishi, Teruhisa Horita, Katsuhiko Yamaji, Harumi Yokokawa, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Manuel E. Brito, Dohyng Cho, Fang-Fang Wang, "Oxide ion conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ", ECS Transactions, Vol. 45, pp. 171-180 (DOI:10.1149/1.3701306)
3. Riyan A. Budiman, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Electrochemical Oxygen Reduction on $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ Film Electrode, ECS Trans. 2012, 45(1), 287-293 (DOI: 10.1149/1.3701318)
4. Ryohji Ohnishi, Masao Katayama, Dongkyu Cha, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, and Kazunari Domen, "Titanium Nitride Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution Fuel Cells, Electrolyzers, and Energy Conversion", J. Electrochem. Soc. 160, F501-506, 2013 (DOI:10.1149/2.053306jes)
5. Jeongsuk Seo, Dongkyu Cha, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, Kazunari Domen, "Highly-dispersed Ta-oxide catalysts prepared by electrodeposition in a non-aqueous plating bath for polymer electrolyte fuel cell cathodes" Chem. Commun., 48, 9074-9076, 2012 (DOI: 10.1039/c2cc34544g)
6. Teruhisa Horita, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, "Oxygen ionization and diffusion at SOFC

- cathode/electrolyte interfaces under cathodic polarization”, *Solid State Ionics*, Vol. 225, pp.141-145, 2012, (DOI: 10.1016/j.ssi.2012.04.026)
7. Teruhisa Horita, DoHyung Cho, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, “Imaging of Oxide Ionic Diffusion at Cathode/Interlayer/Electrolyte Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells: Effects of Long-Term Operation”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.159, Issue 8, pp. F476-F481, 2012 (DOI: 10.1149/2.069208jes)
 8. Ryohji Ohnishi, Kazuhiro Takanabe, Masao Katayama, Jun Kubota, Kazunari Domen, “Nano-nitride Cathode Catalysts of Ti, Ta, and Nb for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Temperature-Programmed Desorption Investigation of Molecularly Adsorbed Oxygen at Low Temperature”, *J. Phy. Chem. C*, 117, 496-502, 2013 (DOI: 10.1021/jp3109573)