

「エネルギー高効率利用のための相界面科学」  
平成 23 年度採択研究代表者

H25 年度  
実績報告

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)「山地」グループ(産業技術総合研究所)

① 主たる共同研究者:山地 克彦 ((独)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

(5)「三好」グループ(東京大学)

①研究代表者: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、高温電極の界面領域エンジニアリングを可能にする計測手法とその適用スキームの確立を目指している。本年度は固体酸化物形燃料電池(SOFC)の本格的商用化に向けた具体的な開発課題として①動作可能温度域拡大のための低温作動カソードの開発と、②燃料多様化のためのアノードの担体効果の解明、の2項目を抽出し、計測・評価手法の有機的活用を目指した。また、本年度から新たな研究グループ(三好 G)を追加して、材料表面近傍の電子状態の評価の研究を開始した。

### ① 動作可能温度域拡大のための低温作動カソードの開発

SOFCは発電効率が60%LHVを越えるポテンシャルを有するが、市販されている家庭用システムでは部分負荷時の放熱ロスが効率低下を招いている。より低温で動作可能なカソードがあれば、高効率化と高耐久化を両立するシステムを構築できると期待される。そこで本研究では、運転温度600°C、0.5 Acm<sup>-2</sup>でのカソード反応抵抗の目標値を0.05 Ωと定めた。従来開発されてきたカソード材料のなかで十分な安定性を示し性能が優れる(La,Sr)CoO<sub>3</sub>を標準材料として作製し(山地 G)たところ、報告されているトップデータに近い性能を示したが、目標とする値には1桁近くの性能の向上が必要であり、表面反応の高速化、微細構造の最適化の必要性が明らかになった。

表面反応に関しては、放射光によるXPS(三好 G)および軟X線吸収分光(川田 G 雨澤ら)による「その場」測定手法を開発し、表面ナノ領域での組成・電子状態と性能との相関を明らかにすることを目指した。このうちex-situ XPSでは角度分解により、表面1nm、4nm程度の領域からの信号を解析に成功し、Srの偏析に由来すると思われるエネルギーのシフトがみられた。

微細構造の影響については、in situ マイクロ XASにより、有効反応場を評価した(川田 G 雨澤ら)。本年度は、パターン化した模擬試料を用いて、酸素ポテンシャル測定の定量性の検証を行うとともに、ドイツカールスルーエ大学 Ivers-Tiffée 教授と共同研究を行い、多孔質(La,Sr)CoO<sub>3</sub>の反応場分布の測定を進めた。また、これらと併行して、多孔質試料の表面交換係数を同位体交換により測定する装置を試作し、電極形状による表面反応性の違いを測定することを可能とした。来年度以降に、これらの情報を統合して、微細構造中での反応場の設計指針を探る。

この他、高性能電極を作製するためにLa(Ni,Fe)O<sub>3</sub>系、La(Ni,Co)O<sub>3</sub>系、およびこれらと他の材料との複合電極などについて探索的な検討を行った。この結果、La(Ni,Fe)O<sub>3</sub>とGDC(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>)との複合系で、単独材料の特性からは説明の出来ない性能の向上があることを見いだした。現在、この原因についてより詳細な検討を行っている。

### ②燃料多様化のためのアノードの担体効果の解明

昨年度までに、アノードにおいてCeO<sub>2</sub>やTiO<sub>2</sub>を含むサーメット電極で、これらのカチオンがNi表面を修飾することによる、いわゆるSMSI(Strong Metal-Support Interaction)効果によって、炭素析出耐性が改善することを見いだした。この効果は担持触媒では知られていたが、SOFCアノードのようにサブμm以上の大きさのニッケル粒子を有する系で実証された例はなかった。そこで、本年度は、粒径の異なるNi粒子についてCO吸着の実験を行ったところ、GDC(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>)と複合したサブμmの粒子においても吸着サイトの変化が見られた(久保田 G)。さらに、オージェ電子顕微鏡をにより、Ni上にCeが存在する事が確認し、SMSI効果が生じている

ことが確実となった。一方、山地 G による測定では、比較的低温で水蒸気加湿された条件では、SMSI が期待される電極系でもメタンからの炭素析出が生じることがわかった。実システムでは起動・停止時に炭素析出が問題となることが多いため、今後、より多様な条件下での炭素析出耐性について情報を整理することとした。

アノードの炭素析出の抑制は、通電による酸素の供給による方法も考えられる。このための設計指針を得るためには、アノード層内での酸素ポテンシャル分布を把握する事が必要であり、そのために、*in situ* ラマン分光測定による酸素ポテンシャル評価を実施した(松井 G)。この結果、電極を分極させた状態では、多孔質電極表面からのラマン分光測定においてもピークのシフトがみられ、セリアの価数が増加することが確認できた。今後は、さらに、実用的な分極状態において、電極内部での分布の確認の手法を検討する予定である。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国際)

1. Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Terada, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada, K. Amezawa, “Direct Evaluation of Oxygen Chemical Potential Distribution in an SOFC Cathode by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy”, ECS Transactions, Vol.57, No.1, p.1925-1932, 2013 (DOI: 10.1149/05701.1925ecst)
2. F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki, K. Amezawa, “The Effect of Cation Substitution on Chemical Stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Mixed Conductors”, ECS Transactions, Vol.57, No.1, p.2041-2049, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2041ecst)
3. R. Oike, K. Amezawa, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawada, “Electronic Structures of  $\text{LaCoO}_3$ -Based Oxides Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy under Controlled Temperatures and Oxygen Partial Pressures”, ECS Transactions, Vol.57, No.1, p.2051-2056, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2051ecst)
4. Fang Wang, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, “The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)”, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.16, p.7307-7314, 2014 (DOI: 10.1039/C3CP54810D)
5. Fang Wang, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, “Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions”, Solid State Ionics, 2014 (in press)
6. Ryo Oike, Koji Amezawa, Takashi Nakamura, Yusuke Tamenori, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, “Development of in situ soft X-ray absorption spectroscopic technique under high temperature and controlled atmosphere”, Solid State Ionics, 2014 (in press)

7. Takuya Arashi, Jeongsuk Seo, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, Kazunari Domen, "Nb-doped TiO<sub>2</sub> cathode catalysts for oxygen reduction reaction of polymer electrolyte fuel cells", Catal. Today, 2013, online 28 Dec., in press, DOI:10.1016/j.cattod.2013.12.009.
8. T. Shindo, S. Watanabe, S. I. Hashimoto, K. Yashiro, T. Kawada, T. Taniguchi, T. Kudo, Y. Sato, "The Effect of Coexisting Oxides Upon Carbon Formation on Ni Surface," ECS Transactions, Vol.57, No.1, 1571-1576. DOI: 10.1149/05701.1571ecst
9. R. A. Budiman, S. I. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, "Electrochemical Performance and Reaction Mechanism of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> – Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> Composite Electrode for Solid Oxide Fuel Cell," ECS Transactions, Vol.57, No.1, 1873-1878. DOI: 10.1149/05701.1873ecst
10. Honami Kudo, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa and Tatsuya Kawada, "Simulation of oxygen diffusion process on electrical conductivity relaxation" Solid State Ionics, 2014 (in press) DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.009