

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 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

(4)「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、量的にインパクトのあるエネルギー削減効果の創出を目指す。このために、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、新しい実環境計測手法の開発・活用を通して、高性能・高機能な電極の設計法を確立することを目的としている。本年度は、昨年度までに開発した計測手法を統合して、電極設計の方向性を見出すことを目指した。

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。ミクロ領域での反応場の分布と、電極粒子表面のナノ領域の観察を通して今年度までに以下のことを明らかにした。

1) 従来、酸素は電極粒子の表面で解離し、粒子内部を O²⁻イオンとして拡散して電解質に到達すると考えられて来た。ところが、位置分解 X 線吸収分光により、実電極およびモデル電極内部の酸素ポテンシャルの分布を「その場」測定した結果、電極内を通過する反応経路に加えて、電極と気相と電解質の三相界面を通過して電解質に達する反応経路が重要な役割を果たしている可能性を見出した。これは、同位体でラベリングした酸素の軌跡を二次イオン質量分析計で調べる手法でも同様であった。

2) XPS と赤外分光を用いて、電極材料表面の電子状態と吸着サイトの情報を得た。さらに、パルス同位体交換法によって多孔質/粉末材料の表面反応速度を計測し、これらの情報を総合して、LSC 粒子の表面近傍に、酸素の移動を妨げる相が存在する可能性を見出した²⁾。

これらの結果をまとめ、LSC 電極での酸素の挙動について暫定的な結論を導いた。今後、根拠となる実験結果の検証を行いながら、これを踏まえて電極材料¹⁾・構造を検討する。

B. 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、CeO₂ や TiO₂ が共存するアノードで、これらの酸化物が、触媒である Ni 粒子の表面を修飾する、いわゆる SMSI (Strong Metal-Support Interaction) 効果が、炭素析出耐性を改善させることを見いだした。今年度は、種々の条件・プロセスでの炭素析出実験を行い、単純な SMSI 現象だけでは説明できない、酸化物の電子状態や部分的な酸化還元 (Redox) の効果についても考慮すべきであることが分かってきた。また、より実セルの構造に近い Ni-GDC 混合物を用いた実験では炭素析出抑制効果が確認されず、今後、炭素析出抑制のメカニズムの詳細を解明する必要がある事が分かった。

炭素析出耐性改善としては、通電による電気化学的炭素燃焼も選択肢の一つとなる。この場合、電極微細構造中の酸素の動きを知る事が重要な事から、「その場」ラマン分光測定により、電極内の局所酸素ポテンシャルの評価を試みた。その結果、開回路電位からアノード方向に通電すると、通電とともに電極表面の酸素ポテンシャルが変化する現象を捉える事に成功した。

今後は、上記の2種類の効果をうまく利用する最適な電極構造について検討する。

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)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp.7307-7314, 2014 DOI 10.1039/C3CP54810D

H. Sato, K. Yashiro, M. Sasaki, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Amezawa, T. Kawada, “Influence of Surface/Interface on the Performance of MIEC Cathode for SOFC”, *ECS Transactions*, 61(1), 37-46 (2014) DOI 10.1149/06101.0037ecst