

平成 29 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17916

研究課題名(和文)ヘテロ界面を内包するペロブスカイト関連化合物を用いた酸素還元電極の創製

研究課題名(英文)Development of composite electrodes based on oxides with perovskite-related structures for oxygen reduction reaction

研究代表者

松井 敏明 (Matsui, Toshiaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90378802

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池(SOFC)の酸素還元反応の大幅な過電圧低減を目指して、新規な電極触媒の開発に取り組んだ。多様な構造や形態を取ることが可能なペロブスカイト類似構造を有する複合酸化物の一群に着目し、異なる結晶構造を有する化合物を混合した電極を作製した。混合電極内の(Sm,Sr)CoO_{3-δ}/(Sm,Sr)2CoO_{4±δ}ヘテロ界面では酸素の表面交換反応が促進されることを明らかにし、最適な混合組成の電極を用いることで反応過電圧の低減が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, composite electrodes based on oxides with perovskite-related structures were developed in order to reduce the electrode overpotential for oxygen reduction reaction of solid oxide fuel cells. This is because these oxide can take various crystal structures such as AB₂O₃, A₂B₄O₇ and AA'B₂O_{5±δ} and readily form the heterointerface. We found that the oxygen surface exchange rate was accelerated at the heterointerface of (Sm,Sr)CoO_{3-δ}/(Sm,Sr)2CoO_{4±δ}. Thus, the introduction of heterointerface with the optimal mixed composition is the promising design guide of air electrode with high performance.

研究分野：電気化学，固体イオニクス，触媒化学

キーワード：燃料電池 ヘテロ界面 酸素還元電極触媒 ペロブスカイト関連化合物

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災を契機としてエネルギー体系の見直しが急務となっており、大規模発電所からの電力輸送システムに替わる分散型電源の重要性が高まっている。なかでも次世代の高効率エネルギー変換デバイスとして、固体酸化物形燃料電池(SOFC)およびアニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)が注目されている。これらのデバイスは本質的に貴金属電極触媒を必要としないが、500~600°C以下で作動する燃料電池では全体のロスに占める酸素還元反応(ORR)の過電圧の割合が大きくなる。

SOFCでは ABO_3 (A:ランタノイド、アルカリ土類金属、B:遷移金属)で示されるペロブスカイト型酸化物がカソードとして広く用いられているが、電極活性と化学的安定性はトレードオフの関係にあるため、これを制御しながら大幅にORR過電圧を低減することが求められている。また、室温~50°C程度で作動するAEMFCでも類似の材料が検討されているが、その活性は実用レベルに達していない。

近年、高温イオニクス材料の分野では、ペロブスカイト類似構造化合物の特異な酸化物イオン伝導特性や酸素拡散特性^①、結晶構造の異なる ABO_3/A_2BO_4 ヘテロ接合界面における酸素交換反応の促進現象^②などの発見が相次いでいる。しかし、これらの事象の詳細については未解明な点が多く、高性能電極の開発につながるには系統的な基礎研究が必要である。一方で、AEMFCでも関連化合物は候補材料として検討されており、高温系の研究で得た知見を応用できる可能性がある。

2. 研究の目的

既存の ABO_3 系ペロブスカイト型酸化物は多くの研究例があり、単純な元素置換による酸素還元活性の大幅な向上は見込めない。現状の打開には、新規な材料群の探索および設計指針の確立が急務である。酸素を媒体とする電気化学反応は、触媒の結晶構造や電子状態に由来するだけでなく、構造敏感な反応でもある。したがって、酸素交換能やイオン-電子混合伝導性に優れ、様々な結晶構造を取れる材料群は候補として有望である。また、高温イオニクス分野では、ヘテロ界面における特異な酸素交換特性が材料開発の新たな展開になり得るとして注目されている。そこで本研究では、ペロブスカイト類似構造を有する複合酸化物の一群に着目し、ヘテロ界面での酸素還元促進効果を利用したSOFCおよびAEMFC用の高活性カソード触媒の設計指針を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

ヘテロ界面効果に関する研究は世界でも数グループが実施している程度で、 $(La,Sr)CoO_3/(La,Sr)_2CoO_4$ 系に対しての機構解明が優先的に行われている。この解析の中心は蒸着成型した特異な平滑界面を持つ試料で

あり、実際の電池系に用いる多孔体での解析例が不足している。また、平滑試料と多孔体試料の結果は、必ずしも一致しないというのが現状である。電極触媒への応用例も上述の1系しかない。そこで本研究では、 ABO_3 相と共存可能、かつヘテロ界面の導入や酸素吸着特性の改変が容易な A_2BO_4 系および $AA'B_2O_{5+δ}$ 系のペロブスカイト関連化合物に着目し、複合試料を作製した。得られた試料のキャラクタリゼーションや電気化学特性評価を実施した。なお、AEMFC用電極としての活性評価を実施したが、十分な性能を示さなかったため割愛し、本報告ではSOFC用電極としての結果を報告する。

1) ABO_3 型/ A_2BO_4 型ヘテロ界面系

$(La,Sr)CoO_3$ よりも導電率の高い $(Sm,Sr)CoO_{3-δ}$ (SSC113)に着目し、その関連化合物である $(Sm,Sr)_2CoO_{4+δ}$ (SSC214)との混合が電極性能に及ぼす影響について検討した。ヘテロ界面を含む電極の作製は、各化合物を個別に合成した後に混合するのが定石であるが、本系では結晶構造とヘテロ界面の両方を同時に制御できるようにワンステップでの合成を試みた。具体的には、予め所望の混合比となるように出発原料を秤量し、Pechini法により作製した。

2) ABO_3 型/ $AA'B_2O_{5+δ}$ 型ヘテロ界面系

電極系内にシングルペロブスカイト型構造とAサイト秩序型層状ダブルペロブスカイト構造との二相共存状態をつくることを目的として、 ABO_3 型/ $AA'B_2O_{5+δ}$ 型ヘテロ界面系を検討した。 $PrBaCo_2O_{5+δ}$ は優れた酸化物イオン-電子混合導電材料として報告^{③,④}されているが、電解質との熱膨張係数の差が大きく実用には適さないため、BサイトにFeを用いる $PrBaFe_2O_{5+δ}$ 系に着目した。なお、従来の作製法ではこの結晶構造を有する材料を作製することはできなかったため、作製法の検討から実施した。

4. 研究成果

1) ABO_3 型/ A_2BO_4 型ヘテロ界面系

SSC113とSSC214を様々な重量比で混合したSSC comp.をPechini法によりワンステップで作製可能なことを確認した。以下では、SSC113:SSC214 = 30:70, 50:50, 80:20 wt.%で調製した試料をそれぞれSSC comp.82, SSC comp.55, SSC comp.37と表記する。

次に電極用触媒として、SSC各試料と $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC)粉末を70:30 wt.%の比となるように混合して、SSC113-GDC、SSC comp.82, 55, 37-GDC、SSC214-GDC粉末を調製した。これは、GDCを添加することで酸化物イオンの伝導パスを十分に確保するためである。図1に700°Cにおける電極の全分極抵抗の逆数である全界面導電率をSSC113の重量比に対してプロットした結果を示す。全界面導電率はSSC113の割合が80 wt.%において最大となった後、SSC113の割合の減少とともに低下した。また、図2は全界面導電率の温

度依存性を示しており、測定した全温度領域において全界面導電率の序列は変化しなかった。また、見かけの活性化エネルギーはいずれの電極においても $70\text{--}80\text{ kJ mol}^{-1}$ 程度であった。なお、各電極における SSC 成分と GDC の体積比は同程度であり、GDC の混合が全界面導電率に与える影響は SSC113 と SSC214 の混合効果に対して無視できると考えられる。

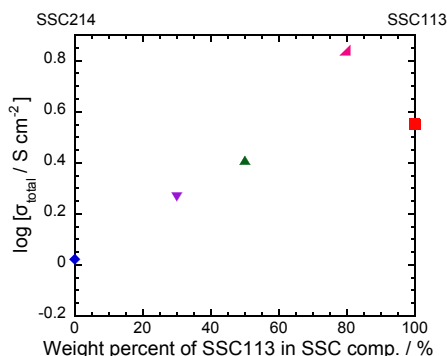


図 1 700 °C における SSC comp.-GDC 電極の全界面導電率を SSC113 の重量比に対してプロットした結果 (空气中)。

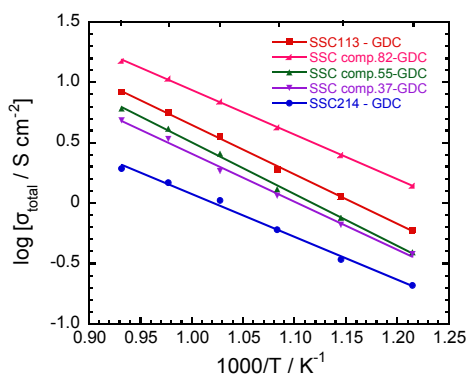


図 2 SSC comp.-GDC 電極の全界面導電率の温度依存性 (空气中)。

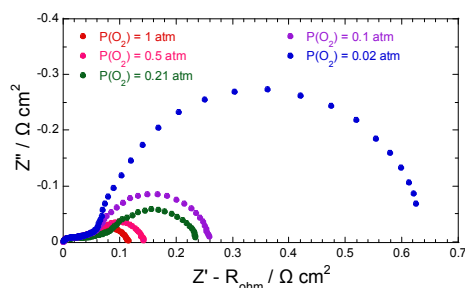


図 3 様々な酸素分圧下における SSC comp.82-GDC 電極のインピーダンススペクトル (700 °C)。

次に、電極反応に由来する周波数領域の同定を目的として 700°C で酸素分圧を 0.02 atm から 1 atm まで変化させ、SSC comp.82-GDC 電極の交流インピーダンス測定を行ったところ、2 個の円弧成分が確認された (図 3)。高周波数側の過程(100–60000 Hz)は酸素分圧に対してほとんど変化しなかったが、低周波数側過程(0.01–100 Hz)では酸素分圧の減少に伴

って分極抵抗の増大が認められた。低周波数側の円弧成分から算出した界面導電率を酸素分圧に対して両対数プロットすると、界面導電率は酸素分圧のおよそ 1/2 乗に比例することが確認された。電子-酸化物イオン混合伝導性カソードでは、電極反応由来の界面導電率は酸素分圧の 1/2 乗に比例することが知られており^{5,7}、低周波数側の過程が電極反応に由来すると同定された。また、先行研究から高周波数側の過程は電極と電解質との間の酸化物イオンの移動過程であると予想される⁸。

各電極のインピーダンススペクトルを等価回路を用いてフィッティングし、低周波数側の電極反応過程に対する界面導電率を算出した。この界面導電率を SSC113 の重量比に対してプロットした結果を図 4 に示す。また、界面導電率の温度依存性を図 5 に示す。界面導電率は SSC113 の割合が 80 wt.%において最大となり、活性化エネルギーについても最少となった。以上のことから、SSC113 と SSC214 の混合により電極反応が促進されたことが電極性能向上の一因であることが明らかとなった。電極反応における律速段階は電極表面における酸素還元過程であるとされているため、SSC113/SSC214 ヘテロ界面の形成により電極の酸素還元活性が向上した可能性が考えられる。

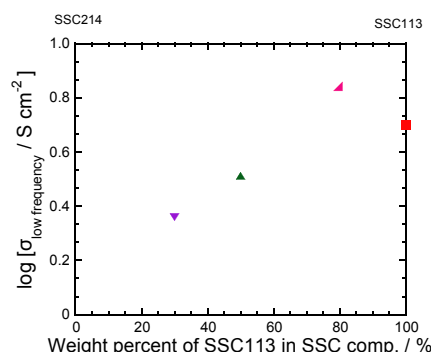


図 4 700 °C における SSC comp.-GDC 電極の低周波側円弧の界面導電率を SSC113 の重量比に対してプロット (空气中)。

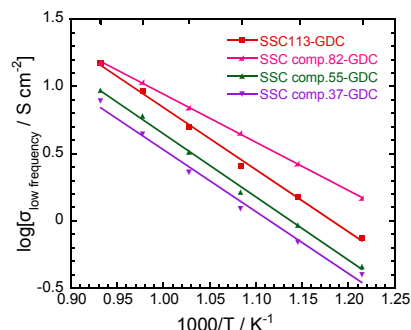
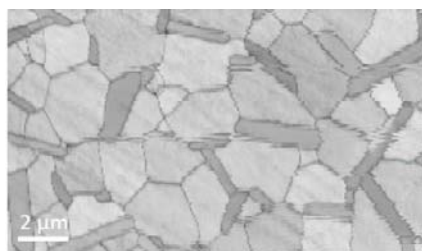


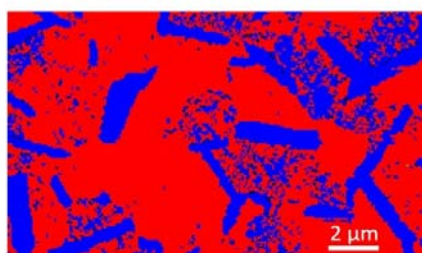
図 5 SSC comp.-GDC 電極の低周波側円弧の界面導電率の温度依存性 (空气中)。

そこで、SSC113 と SSC214 の混合が酸素交換速度に及ぼす影響を評価するため、同位体酸素交換測定を行った。本測定の試料には、

各 SSC 粉末から成る緻密なペレットを使用した。一例として、SSC comp.82 ペレットの EBSD 測定結果を図 6 に示す。(a)の Band contrast map は電子後方散乱回折パターン of 鮮明さによってコントラストを付けた図であり、粒界において回折線は不鮮明となるため各粒子の粒界を確認できる。このときコントラストの異なる二種類の粒子が確認できた。(b)は相分布を表しており、赤色の部分が SSC113 を青色の部分が SSC214 粒子を表している。(a)において細長く濃い色で描かれていた粒子が、SSC214 粒子であることがわかる。



(a) Band contrast map



(b) Phase distribution map (SSC113-red, SSC214-blue)

図 6 SSC comp.82 ペレット試料の表面組織。

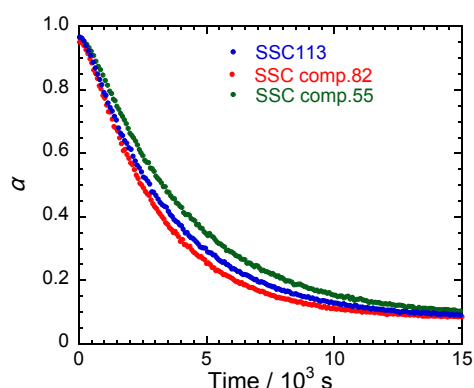


図 7 各 SSC ペレットを用いた同位体酸素交換測定時の気相中酸素の ^{18}O の割合 (α) の経時変化 (900 °C)。

各 SSC ペレットを用い 900 °C において同位体酸素交換測定を行った結果を図 7 に示す。

$$\alpha = N_{18}/(N_{18} + N_{16}) = 1/2C_{34} + C_{36} \quad (1)$$

N_{16} , N_{18} は気相中の ^{16}O , ^{18}O 原子数を C_{34} , C_{36} は $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ の分率を表す。 α の減少は気相中の ^{18}O と結晶格子内部に存在する ^{16}O が交

換していることを示し、 α の減少速度が大きいほど酸素交換反応が速い。得られた結果から、酸素交換反応の速さの序列は、SSC comp.82 > SSC113 > SSC comp.55 の順となった。これは界面導電率の序列と一致しており、酸素交換反応の促進が電極性能の向上の一因であることが示唆された。

速度パラメータの解析には、閉鎖系での気相と緻密体との同位体酸素交換反応に適用できる Klier と Kucera のモデルを用いた^{⑨-⑩}。フィッティング結果から算出した表面交換反応係数 k とバルク拡散係数 D を表 1 に示す。

表 1 900 °C における速度パラメータ

	$k / \text{cm s}^{-1}$	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
SSC113	1.4×10^{-7}	3.0×10^{-9}
SSC comp.82	2.2×10^{-7}	2.6×10^{-9}
SSC comp.55	1.7×10^{-7}	2.2×10^{-9}

ヘテロ界面の形成により表面交換反応係数は大きくなり、酸素表面交換反応の促進が確認された。表面交換反応係数の序列は SSC comp.82 > SSC comp.55 > SSC113 であり、SSC comp.82 よりもヘテロ界面がより長いと考えられる SSC comp.55 において酸素表面交換反応が遅くなった。このことは、ヘテロ界面での酸素表面交換反応が速い一方で、SSC214 表面では酸素表面交換反応が遅く、SSC comp.55 において SSC214 の面積が増加しヘテロ界面における酸素表面交換反応の促進効果を打ち消すことが原因であると考えられる。また、バルク拡散係数は SSC214 の混合により減少し、その序列は SSC113 > SSC comp.82 > SSC comp.55 の順となった。SSC214 には酸素空孔が少なく、酸化物イオンのバルク拡散が遅いため、SSC comp.ペレット内部に存在する SSC214 の量が増えるほど酸化物イオンのバルク拡散が妨げられることに由来すると考えられる。

以上の結果より、SSC comp.82 が最も優れた電極組成であることが明らかとなった。

2) ABO_3 型/ $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 型ヘテロ界面系

各種金属硝酸塩を出発原料としてクエン酸錯体法を用いると、シングルペロブスカイト型構造 (無秩序構造) を有する $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ ($\text{PBF}_{\text{single}}$) が得られる。これを適切な還元雰囲気中で熱処理をすると、ダブルペロブスカイト型構造 (秩序型層状構造) を有する $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{PBF}_{\text{double}}$) を得ることができた (図 8)。また、得られた $\text{PBF}_{\text{double}}$ は空气中 1100 °C まで安定に存在できることを確認した。

直流四端子法を用いて $\text{PBF}_{\text{single}}$ および $\text{PBF}_{\text{double}}$ の導電率の温度依存性を測定した結果を図 9 に示す。また、 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{PBC}_{\text{double}}$) の結果も示す。昇温に伴う導電率の変化は、電荷の移動度の向上と格子酸素濃度の低下に

伴う Fe^{4+} , Co^{4+} から Fe^{3+} , Co^{3+} への還元によるホールの減少によって決まる。各試料共に、 500°C 付近まで温度の上昇に伴って導電率が増加した。PBC_{double} では格子酸素の減少が速いことから、PBF_{single} や PBF_{double} と比べて導電率の上昇が小さかった。 500°C 以上ではホールの減少が顕著になり導電率が低下した。また PBF_{double} の導電率は PBC_{double} よりは一桁以上低いが、PBF_{single} よりも高いことが分かる。これらの結果より、導電率はホールの増減だけでなく結晶構造にも依存し、酸化物イオン伝導性が大きく寄与すると考えられる。

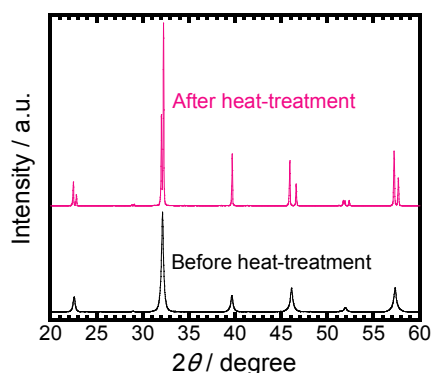


図 8 PBF_{single} の還元雰囲気における熱処理前後の X 線回折パターン。

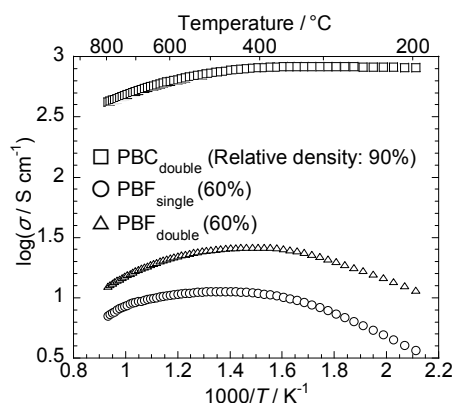


図 9 PBC_{double}, PBF_{single} and PBF_{double} の導電率の温度依存性 (空气中)。

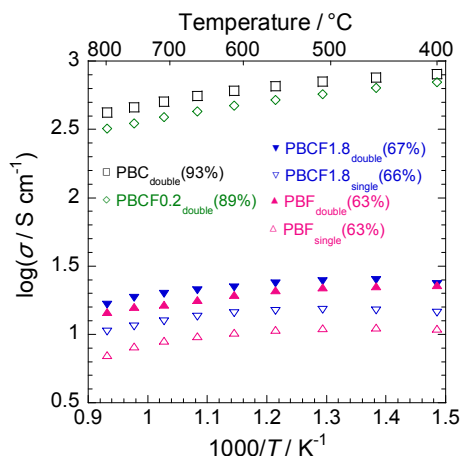


図 10 空气中における各酸化物の導電率の温度依存性 (相対密度を括弧内に記す)。

しかし、PBF_{double} の導電率は実用に資さないため、B サイトの Co 部分置換を試みた。最初に Co 置換量を変えてシングルペロブスカイト型構造を有する酸化物(PBCF_{single})を調製した後、上述の還元処理を施した。しかし、ダブルペロブスカイト型構造を有する酸化物は、PrBaCo_{0.2}Fe_{1.8}O_{5+δ} (PBCF1.8_{double})でのみ得られた。なお、PrBaCo₂O_{5+δ} (PBC_{double})と PrBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{5+δ} (PBCF0.2_{double})は、仕込み原料を空气中で焼成するだけで得ることができた。得られた各酸化物の導電率の温度依存性を図 10 に示す。B サイトの Co 部分置換により、PBCF1.8_{double} の導電率は PBF_{double} よりも高い値を示した。また、シングルペロブスカイト構造を有する PBCF1.8_{single} と比較しても高い値を示しており、結晶構造に依存した結果となった。しかし、依然として導電率は PBC_{double} や PBCF0.2_{double} よりも一桁程度低い。作製した試料の相対密度が 70%以下と非常に低いことも影響していると考えられるが、現状ではこれ以上緻密度を上げることはできなかった。

以上の結果より、ダブルペロブスカイト構造を持つ PrBa(Co,Fe)₂O_{5+δ} が安定に存在できる Co 置換領域は狭く、Co 置換量が少ない場合の導電率は低いことが明らかとなった。本系では、実用に資する導電率を有する ABO₃/AA'B₂O_{5+δ} ヘテロ界面系を構築することは困難であったが、適切な導電率を有する材料系を構築できれば、ABO₃ 型/A₂BO₄ 型ヘテロ界面系で観察されたような酸素表面交換反応の促進による電極性能の向上は十分見込めると考えられる。

<引用文献>

- ① A. Manthiram et al., *J. Electroceram.*, **27**, 93 (2011).
- ② M. Sase et al., *Solid State Ionics*, **178**, 1843 (2008).
- ③ C. Frontera, et al., *Chem. Mater.*, **17**, 5439 (2005).
- ④ D. Parfitt, et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 2183 (2011).
- ⑤ M. Koyama, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 795 (2001).
- ⑥ A. Häffelin, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F867 (2013).
- ⑦ Y. Takeda, et al., *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2656 (1987).
- ⑧ S. B. Adler, et al., *Solid State Ionics*, **135**, 603 (2000).
- ⑨ K. Klier and E. Kucera, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1087 (1966).
- ⑩ D.S. Tsvetkov, et al., *Dalton Trans.*, **43**, 15937 (2014).
- ⑪ A. Berenov, et al., *Solid State Ionics*, **268**, 102 (2014).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① H. Muroyama, H. Kanazawa, T. Okanishi, T. Matsui, K. Eguchi, Effect of heterointerface on oxygen reduction kinetics of (Sm,Sr)CoO₃-based oxide electrodes, 20th International conference on solid state ionics, 2015.6.14, Keystone, USA
- ② 万力阜平, 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一, ヘテロ界面を有する(Sm,Sr)CoO₃系空気極の特性評価, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, 2016年6月2日, ANA クラウンプラザホテル神戸
- ③ K. Manriki, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Effect of heterointerface on cathode performance of solid oxide fuel cells: (Sm,Sr)CoO₃-based oxide, PRiME2016 (第6回日米合同大会, 2016年電気化学秋季大会), 2016.10.2 Honolulu, Hawaii, USA

[その他] 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 敏明 (Matsui Toshiaki)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90378802