

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18214

研究課題名(和文)異種材料界面における酸化物イオン交換特性評価と電極反応

研究課題名(英文)Quantitative evaluation of oxide ion exchange coefficient at the solid electrode-electrolyte interface and its impact on electrochemical reaction

研究代表者

兵頭 潤次 (Hyodo, Junji)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教

研究者番号：70736149

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)：本研究では、固体酸化物型燃料電池の空気極性能向上を目指し、固体電極-電解質界面における酸素イオン交換特性を定量評価した。界面における交換反応特性を評価するため、同位体酸素交換法と二次イオン質量分析を組み合わせた手法の開発を行った。その結果、開発した手法により固体界面におけるイオン交換反応係数の定量評価に成功した。また、界面におけるイオン交換は電極表面における酸素交換反応係数と比較して大きいことを定量的に見出した。さらに、緻密膜電極を用いた交流インピーダンス測定により観測された電極抵抗と界面イオン交換係数の相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, quantitative evaluation of oxide ion exchange coefficient at the solid electrolyte - electrode interface was performed to improve the cathode performance of solid oxide fuel cells. The new isotope oxygen exchange technique from solid to solid was developed. It was found that the developed technique enables to estimate the oxide ion exchange coefficient at the solid interface quantitatively. Obtained value of interface exchange coefficient using this technique was substantially higher than that of surface exchange coefficient from the gas phase. Furthermore, the correlation between the interface exchange coefficient and electrochemical resistance was also confirmed. It was found that the resistance at high-frequency region could be assigned as the oxide ion exchange resistance at the solid-solid interface.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：酸化物イオン伝導体 界面 固体酸化物型燃料電池 二次イオン質量分析 交流インピーダンス測定

1. 研究開始当初の背景

近年、高まるエネルギー需要と燃料費高騰の問題から新たなエネルギー供給デバイスの開発が望まれている。その中でも固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、高いエネルギー変換効率から特に期待されている。実用化に向けて、電気化学デバイスの低温作動化が望まれおり、これを達成するために電極過電圧の低減が求められている。

空気極過電圧を低減するには電解質に取り込まれる酸素の交換特性が重要であることが知られている。一般的に、SOFCの空気極に使用される材料は LaMnO_3 や LaCoO_3 のような電子とイオンが同時に伝導する混合伝導体(MIEC)が使用されている。これは、電解質-電極-気相の三相界面のみでなく、電極-電解質界面の二相界面を電極反応に利用できる点に利点があるためである。Kawadaらは MIEC を空気極に用いた SOFC において、酸化物電極表面における酸素交換反応が律速過程であることを報告しており、MIEC-電解質界面における O^{2-} の交換は十分に早いと報告している^[1]。そのため、空気極材料においては MIEC 表面における酸素交換反応係数の評価が中心に行われている。気相酸素の電極内部への取り込まれやすさ、および酸素イオン拡散性については定量的に検討されているが、電極-電解質界面のイオン交換性については定量的な検討がなされていない。電極-電解質界面におけるイオン交換特性の定量評価がなされていない理由に、電極と電解質界面におけるイオン交換反応係数の測定方法が確立されていない点が挙げられる。^{[1]T. Kawada et al., *Solid State Ionics*, **121**, 279, (1999).}

2. 研究の目的

本研究では上記の背景を受け、以下2点を目的とした。

- (1)同位体交換法により、電極-電解質界面のイオン交換特性を直接定量評価できる手法の開発すること
- (2)電極-電解質界面におけるイオン交換特性と電極過電圧の相関を明らかにすること

本目的を達成するために、同位体交換法と二次イオン質量分析を組み合わせた新たな界面交換反応係数測定法の開発、電気化学測定による界面交換反応係数の測定を行った。2つの手法により得られた結果を相関させ、界面交換反応が空気極過電圧に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

①試料合成

同位体交換法に用いる緻密体試料の合成を行った。電解質材料にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いた。市販の粉体

(TZ-8Y、東ソー)を1軸プレス、300MPaで静水圧プレスすることにより成型し、1500°Cで焼成することで緻密体を得た。電極材料としては $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ (LSN)を選択し緻密体の合成を固相反応法により行った。 La_2O_3 , SrCO_3 , NiO をボールミル混合(300rpm,2h)し、1200°C-12h 仮焼した。得られた粉体をボールミル粉碎し(300rpm,2h)、1軸プレス、300MPaで静水圧プレスすることにより成型した。得られた成型体を1400°C-12hで焼成することで緻密体を得た。

YSZ,LSNともに相対密度95%を超える試料を得た。また、X線回折測定(XRD)により、作製したYSZ緻密体およびLSN緻密体は、それぞれ空間群 $Fm-3m$, $I4/mmm$ で指数付けされ、格子定数は報告値と一致した。

電気化学測定に用いるために、YSZ多結晶電解質上にLSN薄膜を合成した。パルスレーザー堆積法(PLD)を採用し、緻密薄膜をYSZ上へ堆積した。基板温度を800°Cとし、成膜時間を制御することにより膜厚20nm、180nmのLSN薄膜を作製した。

②同位体交換法による界面交換反応係数測定

合成したYSZおよびLSN緻密体表面をダイヤモンドペーストにより鏡面研磨した。LSNを閉鎖循環装置に封入した200mbarの同位体酸素中($^{18}\text{O}_2$ 、同位体濃度97.4%)において、600°C、150時間の熱処理を2回繰り返した。これにより、緻密LSN中へ $^{18}\text{O}_2$ を拡散させ、同位体酸素でラベリングした。ラベリング後の試料中の同位体酸素濃度は34.5%であることを二次イオン質量分析計(SIMS)で確認した。YSZは200mbarの同位体天然存在比と同様の O_2 中で600°C、20hの熱処理を行った。熱処理後のLSNおよびYSZを鏡面研磨面で接触させた状態で、温度を約600°Cへ急速に加熱し、30min保持することで、LSN中の同位体酸素をYSZへ拡散させた。この時、気相を通常の O_2 (200mbar)とすることで ^{18}O をLSN固相由来のものと限定した。熱処理完了後は試料を急速冷却し、酸素イオンの拡散および交換反応を凍結した。同位体交換後のLSNとYSZを飛行時間型SIMS(TOF-SIMS⁵, ion-TOF)により同位体濃度プロファイルを測定した。TOF-SIMS測定における分析イオンビームには30keV Bi_3^{++} を、スパッタイオンビームには2keV Ar^+ を用いた。得られた同位体濃度の深さプロファイルに界面交換反応を考慮した拡散方程式を適用することで、界面交換反応係数を導出した^[2]。

[2] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 1975, oxford university press.

③電気化学測定による電極過電圧測定

合成したLSN薄膜を用いて交流インピーダンス測定を行い、空気極過電圧の測定を行った。LSN薄膜上にPtペースト(TR-7907, 田

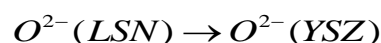
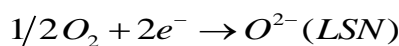
中貴金属工業)を集電体として塗布した。対極には多孔質 Pt を集電体と同様に塗布した。参照極として Pt を空気極薄膜近くの YSZ 基板上に塗布し、Pt 線で結線した。800°C、2h 空气中で熱処理することにより、集電体との接触を取った。交流インピーダンス測定は空气中で 800-550°C の温度域で測定を行った。電圧振幅を空気極-参照極間で 10-50mV とし、 $10^6 - 10^1$ Hz の周波数で測定した。得られたインピーダンスに等価回路フィッティングを適用し、抵抗値を得た。

4. 研究成果

①同位体交換法による界面交換反応係数測定手法の開発

TOF-SIMS を用いて測定した電極-電解質材料間の同位体酸素交換後における、同位体酸素濃度プロファイルを図 1 に示している。電解質-電極界面を距離 0(点線表示)として表示している。電極-電解質界面において同位体濃度が不連続的となっており、界面における抵抗成分の存在が示唆されている。得られた濃度プロファイルに、拡散方程式を適用しフィッティングした曲線を図 1 に実線で示している。実験値と一致したフィッティング曲線が得られた。フィッティングにより得られた YSZ および LSN の拡散係数は、それぞれ $9.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とそれぞれ単体で測定した際の拡散係数(YSZ: $6.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, LSN: $1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)とほぼ一致しており、高精度のフィッティングが行えていることが分かった。

得られた電解質-電極界面交換反応係数は $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ であった。この値は、LSN 表面における表面酸素交換反応係数と比較して、10 倍大きな値であることが分かった(LSN 表面交換反応係数: $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ at 600 °C)。表面酸素交換反応、界面酸素イオン交換反応はそれぞれ、下記の反応式により記述できる。



これら二つの反応の違いは、電子の授受の有無である。酸化物表面と酸化物界面における酸素交換反応速度の違いは酸素分子のイオン化過程によるものであると推察される。

試料の接触性による影響を検討するため、YSZ 上に粉末 LSN を塗布した試料において、気相中の同位体酸素からの表面交換反応係数を評価した。電極材料粉末を電解質表面に塗布することで、気相-電極-電解質の三相界面における寄与を大きくし、気相酸素からの表面交換反応係数を測定した。得られた値は、界面交換反応係数と比較して約 1/4 値であり、本手法により観測された界面交換反応係数に気相酸素の影響は小さいことが分かった。

これらの検討により、電極材料から電解質材料へ固体間での同位体酸素交換が可能であり、界面におけるイオン交換反応係数を定量評価できることを見出した。また、得られる界面交換反応係数は気相酸素の表面酸素交換反応係数と比較して大きいことが分かった。

②緻密薄膜空気極における電極過電圧測定

図 2 には PLD 法にて作製した緻密膜電極の断面 SEM 像を示している。YSZ 基板上に膜厚 180 nm の均一で緻密な膜が堆積していることが分かった。結晶構造評価を XRD 測定にて行った。その結果、LSN バルク体と比較してピーク位置は変化していないものの(00l)由来の回折線強度が増大していた。このことから、正方晶の c 軸方位に配向した多結晶薄膜となって堆積していることがわかった。

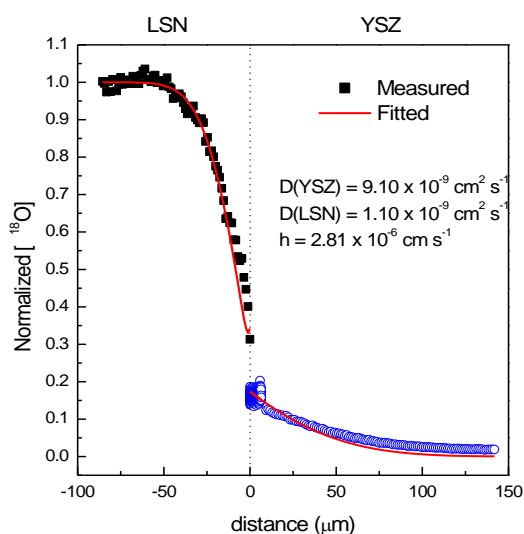


図 1 同位体酸素濃度プロファイル

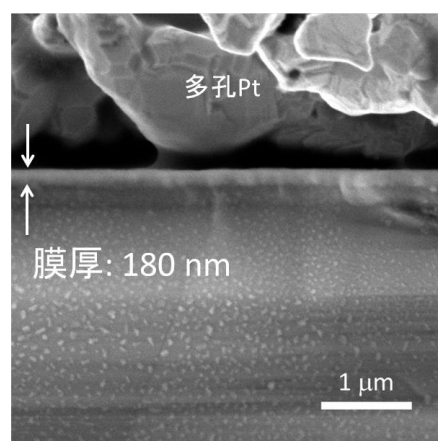


図 2 LSN 断面における SEM 像

この薄膜を用いてインピーダンス測定を行った。図 3 には LSN 膜 750°C におけるナイキスト線図を示している。実線で示したのは、抵抗、インダクタンス、キャパシタンス、ワ

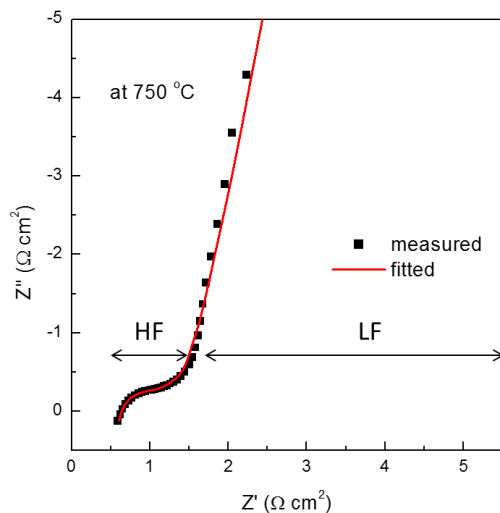


図 3 LSN 薄膜のナイキスト線図

ールブルグインピーダンスで構成される等価回路によりフィッティングした結果となっている。高周波数領域(図中 HF 領域)において、円弧が観測され、低周波数領域(図中 LF 領域)においてはワールブルグインピーダンス成分が観測された。このワールブルグインピーダンス成分は、膜厚を 20 nm と小さくした際には観測されなかった。このことから、低周波数領域におけるインピーダンスは電極内部における酸素イオン拡散に帰属されると考えられる。高周波数領域における円弧の抵抗成分の帰属を行った。Kawada らにより報告されている下式を用いて($n=1$ を仮定)、電極過電圧における抵抗成分から交換反応係数の算出を行った。

$$k = \frac{RT\sigma_E}{2nF^2C_O}$$

R は気体定数、T は温度、 σ_E はインピーダンス解析による抵抗成分から得られる界面導電率、F はファラデー定数、 C_O は LSN における酸素量である。 C_O は Nakamura らの報告値を用いた[3]。図 4 に計算結果と同位体交換

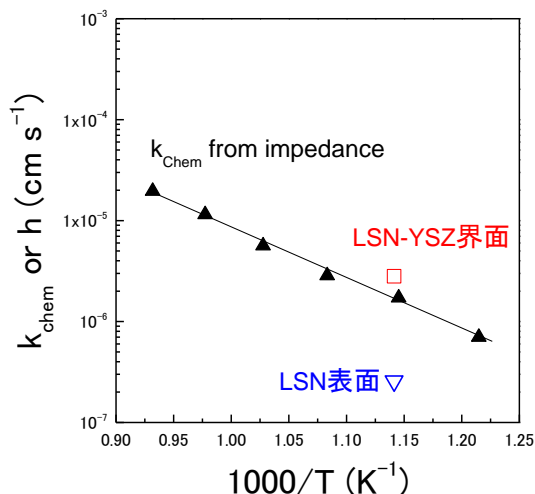


図 4 インピーダンス測定と同位体交換法から得られた交換反応係数の比較

法による測定結果を示している。抵抗成分から算出された交換反応係数は、同位体交換法により測定した界面酸素イオン交換係数と同程度であることが分かった。このことから、高周波数領域で観測された抵抗成分は、電極-電解質界面における酸素イオン交換の抵抗であることが示唆されている。インピーダンス測定による交換反応係数の計算には、いまだ仮定が含まれるため、今後、温度依存性を検討することによりインピーダンスと界面交換反応係数の相関が明確になると期待される。

[3] Nakamura et al., *Solid State Ionics*, **180**, 368, 2009.

上記のように、本研究の遂行により、同位体交換法による固体電極-固体電解質界面における酸素イオン交換係数の直接測定手法を開発できた。また、得られた交換係数は緻密膜電極を用いることにより、電極過電圧と相関させることができることが示唆された。本研究にて開発した界面交換反応係数測定を利用し、温度依存性、酸素分圧依存性などをさらに詳細に検討することにより、SOFC に最適な界面構造を有する電極材料設計が可能になることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) T. Sakai*, J. Hyodo*, A. Inoishi, M. Ohgushi, S. Ida, T. Ishihara

“Evaluation of isotope-diffusion coefficient and surface exchange coefficient of ScSZ series oxide by oxygen isotope exchange method”

Solid State Ionics, 301, 156-162, 2017.

[学会発表] (計 2 件)

(1) 兵頭 潤次、山本 健太郎、星野 健太、瀬戸山 寛之、岡島 敏浩、山崎 仁丈、*“La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3.8}を用いた熱化学 CO₂還元反応と電子構造変化”*, 第 42 回イオニクス討論会, 2016.12.5 - 7, 名古屋

(2) 兵頭 潤次、John Druce、酒井 孝明、伊田 進太郎、石原 達己 *“同位体交換法を用いた固体電解質-電極間の酸化物イオン交換反応係数測定”*, 第 12 回固体イオニクスセミナー, 2016.9.27~29, 指宿

[その他]

ホームページ等

<http://www.inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/materials/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兵頭 潤次 (HYODO, Junji)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教

研究者番号：70736149