

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02437

研究課題名（和文）微量ガス吸着による中温型燃料電池の電気化学反応阻害機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of inhibition of electrochemical reactions by adsorption of trace gases in intermediate-temperature fuel cells

研究代表者

畑田 直行 (Hatada, Naoyuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：00712952

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}（LSCF6428）酸素極とBaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}（BZY20）電解質を用いたプロトン伝導セラミックス型燃料電池（PCFC）の酸素極へ空気を供給した際の短期的な過電圧増大の主因となる気相成分はCO₂であると特定された。PCFCの動作温度域（500-600℃）において、CO₂はLSCF酸素極表面およびBZY電解質表面にわずかに（均一に付加した場合単分子層程度）吸着することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果である空気中の微量成分の酸素極への影響とそのメカニズムは、PCFCの酸素極で空気をそのまま利用し安定的に発電することにつながる先駆的な知見である。将来的にはPCFCの実用化と水素社会の実現に貢献することが期待される。また、高温の雰囲気制御下において粉末表面での微量の気固反応を捉える本研究の手法は、他の基礎研究にも応用できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：CO₂ is identified as the main cause of the short-term increase in overpotential when air is supplied to the cathode of a proton-conducting ceramic fuel cell (PCFC) with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF6428) cathode and BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20) electrolyte. In the operating temperature range of PCFCs (500-600 °C), a trace amount of CO₂ was found to be adsorbed on the surfaces of LSCF and BZY (the amount corresponds to about a monolayer assuming uniform adsorption).

研究分野：化学熱力学

キーワード：プロトン伝導セラミックス型燃料電池 PCFC 二酸化炭素 二酸化硫黄 過電圧

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の普及のためには、微量ガス種 (CO_2 と SO_2) を含む実際の空気を酸化剤として使用し安定的に発電できることが期待される。700-1000°C 程度で動作する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 空気極は、空気中の微量ガス種により被毒されることが報告されている^{1,2}。この反応は、熱力学的には低温になるほど顕著になると予想される。しかし、近年精力的に開発が進められている、SOFC より低温 (500-600 °C 程度) で動作するプロトン伝導セラミック型燃料電池 (PCFC) においては、このような現象は未だほとんど調査されていない。著者の知る限り、先行研究としては、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) 電解質と $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) カソードを用いた PCFC で、600°C でカソードガスを Ar - 20% O_2 から圧縮空気に切り替えると、電極過電圧が増大することが知られているのみであった³。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来ほとんど着目されてこなかった、PCFC の空気極に実際の空気を供給した際に起こる微量ガス種 (CO_2 と SO_2) の収着現象・副反応と、それが電極反応へ及ぼす影響を明らかにすることである。またその結果に基づき、微量ガス種による電気化学反応障害を防止するための指針を学術的に示すことである。そのため下記の小目的を設定した。

(1) PCFC の空気極反応を阻害する原因ガス種の特定

PCFC の空気極反応過電圧を増大させる原因となる空気中の微量ガス種 (CO_2 または SO_2) を特定し、その電極過電圧への影響を把握する。

(2) 原因ガス種の PCFC 部材への収着・反応挙動

上記の原因ガス種と PCFC 部材 (電極・電解質材料) との反応挙動を詳細に調査し、固体側の反応物と生成物 (化学種やサイト) を特定することで、過電圧増大メカニズムを理解する。また、ガス収着量を測定することで、今後の材料開発や動作条件選択に活用できる定量的で再現性の高いデータを得る。

3. 研究の方法

(1) PCFC の空気極反応を阻害する原因ガス種の特定

固相反応法により作製した円板状の $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) 焼結体の両面に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) 粉末 (第一稀元素化学工業製) をスクリーンプリントし、Ar - 20% O_2 雰囲気中で 1000 °C、2 時間焼き付けた。得られた空気極対称セル (LSCF6428|BZY20|LSCF6428) を用い、500 °C において片側電極に加湿 Ar - 20% O_2 ガス、他方の電極に加湿 Ar - 20% O_2 ガスと CO_2 もしくは SO_2 の混合ガスを供給し、 CO_2/SO_2 濃度のセル抵抗への影響を定電圧測定により調べた。また、 CO_2/SO_2 を導入する前および導入して 24 時間経過したセルに対して電流遮断法により電極過電圧評価を行った。

(2) 原因ガス種の PCFC 部材への収着・反応挙動

LSCF6428 粉末 (第一稀元素化学工業製) および BZY20 粉末 (日下レアメタル製) を試料とし、熱重量測定 (TG) を行った。測定雰囲気は Ar - O_2 - CO_2 混合ガスとし、 O_2 、 CO_2 ガス濃度を独立して調整することで、固体試料中の酸素濃度および CO_2 ガスと試料の反応を制御した。わずかな重量変化を測定するため、精密水準器を用いて TG 装置の傾斜変動の影響を補正した。また、TG 測定と同時に試料の上流側・下流側のガスを酸素濃度計および CO_2 センサーで分析することで、試料からの O_2 、 CO_2 の吸収・放出量を測定した。

TG 測定前後の粉末試料に対して、粉末 X 線回折 (XRD)、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、オージェ電子分光法 (AES)、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による分析を行い、反応生成物を検討した。

4. 研究成果

(1) PCFC の空気極反応を阻害する原因ガス種の特定

図 1 に対称セルに定電圧を印加し、片側電極 (カソード側) へ 500 ppm CO_2 (大気中の濃度と同程度) または 40 ppb SO_2 (大気中の濃度の約 10 倍) を導入した際の電流密度の経時変化を示す。 CO_2 の場合には数分での電流密度の低下が確認されたが、 SO_2 の場合には確認されなかった。また微量ガスを供給し 24 時間経過後に電流遮断測定を行ったところ、図 2 に示すように CO_2 を導入したセルで電極過電圧の上昇が認められた。

以上より、24 時間以内の短期的スケールにおいては空気極反応を阻害する空気中の微量ガス種は、主に CO_2 であると特定された。これは、SOFC 空気極の主な劣化様態として報告されている SO_2 ガスによる数十時間スケールでの過電圧増大とは異なり、中温域で動作する PCFC において顕著になる現象だと考えられる。

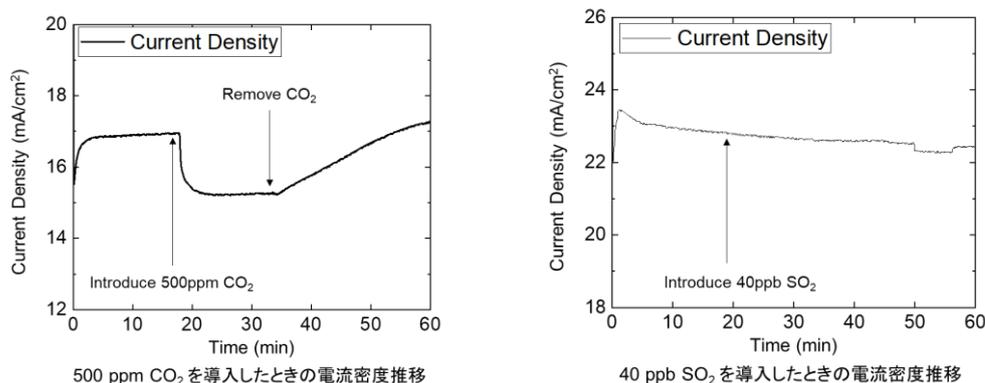


図 1 空気極対称セル (LSCF6428|BZY20|LSCF6428) に 500 °C, Ar-20%O₂-1.5%H₂O 雰囲気中で定電圧 1.0V を印加し、カソード側に 500 ppm CO₂ または 40 ppb SO₂ を供給した際の電流密度の変化

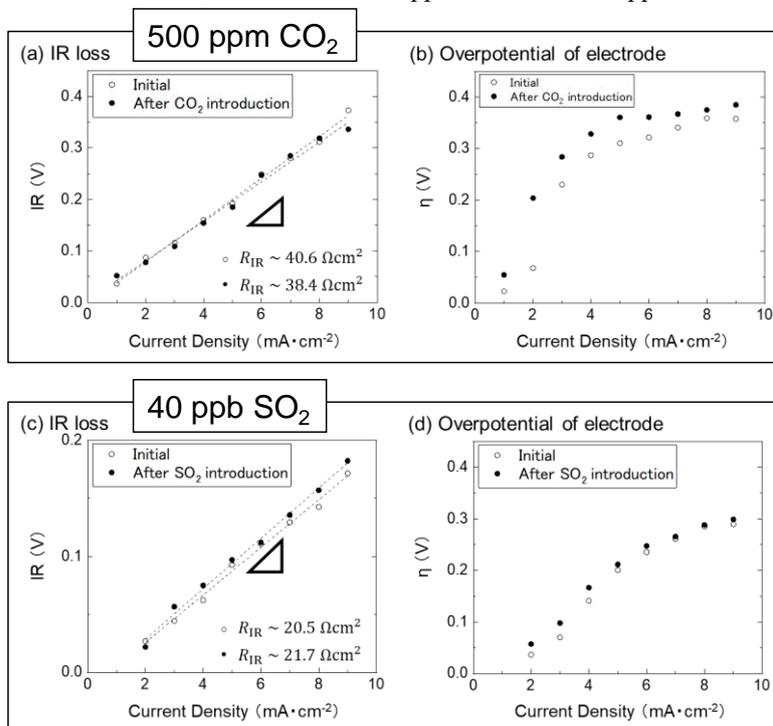


図 2 空気極対称セル (LSCF6428|BZY20|LSCF6428) に 500 °C, Ar - 20% O₂ - 1.5% H₂O 雰囲気中でカソード側に 500 ppm CO₂ または 40 ppb SO₂ を供給する前および供給後 24 h 経過した際の、電流遮断法で求めた電解質での電位降下および電極過電圧。

(2) 原因ガス種の PCFC 部材への吸着・反応挙動

LSCF6428 について、図 3 に TG 装置を用いて Ar-20%O₂-1000 ppm CO₂ 雰囲気中で 900 °C から室温まで 100 °C ごとにステップ状に降温した際の、CO₂ との反応に由来する重量変化 (生の重量変化から CO₂ を含まない雰囲気での重量変化を差し引いたもの) を示す。800 °C から 700 °C に降温するステップにおいてわずかな CO₂ 吸着が検出され、数分で定常に達した (この重量変化が CO₂ 吸着に由来することは CO₂ センサーでも確認された)。ただし、吸着量は LSCF6428 の表面に CO₂ が均一に付加したとして 1 分子層未満の量であり、LSCF と CO₂ の反応は表面のみで起こると示唆される。吸着量が少ないためか、TG 以外の事後分析 (XRD, EPMA, AES, TOF-SIMS) では CO₂ に由来する炭酸塩などの生成物の存在や結晶構造、分布は確認できなかった。また、異なる酸素ガス濃度で LSCF6428 中の酸素空孔濃度 δ を 0.01 から 0.07 の範囲で制御し同様の TG 測定を行ったが、CO₂ 吸着量の酸素空孔濃度への明確な依存性はみられず、主な CO₂ 吸着サイトが LSCF の酸素空孔である実験的証拠は得られなかった。一方、LSCF6428 への CO₂ 吸着が起こる上限温度の測定値は、LSCF 固溶体が CO₂ と反応して SrCO₃ が生成する方が熱力学的に安定となる温度域⁴より高く、LSCF 表面に微量に SrO が存在し

CO₂と反応していることが示唆された(LSCF 表面への SrO 析出は過去に報告がある⁵⁾)

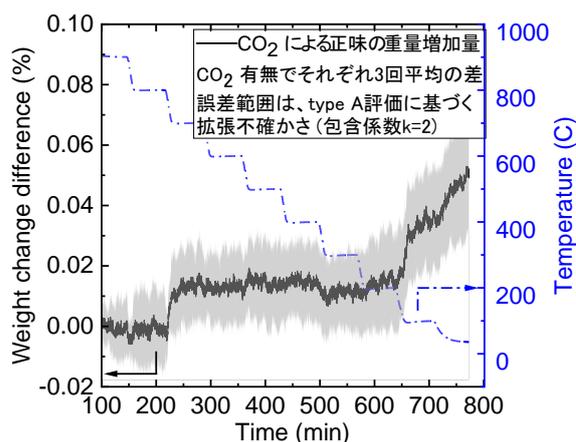


図3 LSCF6428 粉末を Ar - 20% O₂ - 1000 ppm CO₂ 雰囲気中で 900 °C から 100 °C ごとに階段状に降温した際の CO₂ 収着に由来する重量変化 (Ar - 20% O₂ - 1000 ppm CO₂ 雰囲気での重量変化の測定値から Ar - 20% O₂ 雰囲気での測定値を差し引いたもの)。降温ステップにおける降温速度は 10 °C/min, 各等温保持時間は 1 h。

また、BZY20 についても同様に CO₂ 収着挙動を調査し、少なくとも 900 °C 以下で温度低下とともにわずかに CO₂ が収着した(表面に均一に付加した場合 1~2 分子層程度)が、XRD では炭酸塩等の生成は確認されなかった。

以上より、PCFC の動作温度域(500-600 °C)で CO₂ を 1000 ppm 程度含む雰囲気において、LSCF6428 および BZY20 は熱力学的には炭酸塩へと分解しない条件にもかかわらず、それらの表面には XRD 等では検出できない程度の微量の CO₂ が速やかに収着することが明らかになった。これが短期的な空気極過電圧増大に寄与していると考えられる。ただし、固体側で CO₂ との反応に関与する表面化学種やサイト、それらが空気極過電圧を増大させるメカニズムは、完全にはわかっていない。引き続き異なる組成を持つ材料について CO₂ 収着挙動を調査することや、熱力学的検討、他の表面分析手法などを通して、解明することが望まれる。また、その結果に基づく CO₂ による過電圧増大を被らない材料開発や動作条件の指針の構築が今後期待される。

<引用文献>

¹ F. Wang, K. Yamaji, D.-H. Cho, T. Shimonosono, H. Kishimoto, M.E. Brito, T. Horita, and H. Yokokawa, "Sulfur Poisoning on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathode for SOFCs," *J. Electrochem. Soc.* **158**(11), B1391 (2011).

² Z. Zhao, L. Liu, X. Zhang, W. Wu, B. Tu, D. Cui, D. Ou, and M. Cheng, "High- and low- temperature behaviors of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode operating under CO₂/H₂O-containing atmosphere," *International Journal of Hydrogen Energy* **38**(35), 15361–15370 (2013).

³ T. Onishi, D. Han, Y. Noda, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, "Evaluation of performance and durability of Ni-BZY cermet electrodes with BZY electrolyte," *Solid State Ionics* **317**, 127–135 (2018).

⁴ W. Zhang, M. Chen, P.V. Hendriksen, and W.-R. Kiebach, "Thermodynamic Evaluation of LSCF Cathode Stability and Tolerance towards Gas Impurities," *Proceedings of 11th European SOFC and SOE Forum 2014*, 40–50 (2014).

⁵ E. Ostrovskiy, Y.-L. Huang, and E.D. Wachsman, "Effects of surface chemical potentials on cation segregation," *J. Mater. Chem. A* **9**(3), 1593–1602 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 井上誠也、植野雄大、畑田直行、宇田哲也
2. 発表標題 La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ 空気極の低温動作時における空気中の微量ガスによる電極反応阻害現象
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木俊也、畑田直行、宇田哲也
2. 発表標題 空気極材料 (La, Sr)(Co, Fe)O ₃ - (LSCF) と微量 CO ₂ ガスとの短期的反応挙動
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoyuki Hatada, Seiya Inoue, Shunya Suzuki, Sougo Nakagawa, Katsuhiro Ueno, Tetsuya Uda
2. 発表標題 Effect of Trace Gas Species in Air (CO ₂ and SO ₂) on LSCF-based Cathodes of PCFCs
3. 学会等名 The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------