

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620197

研究課題名(和文)可逆作動型燃料電池のためのナノ傾斜機能を有する自己再生型高性能電極

研究課題名(英文) Self Recovery type active fuel electrode with nano gradient function for reversible type fuel cell

研究代表者

石原 達己 (Ishihara, Tatsumi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80184555

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)：可逆作動型燃料電池ではエネルギー貯蔵方式として期待されているが、燃料極は酸化雰囲気と還元雰囲気に晒され、容易に凝縮して失活する。本研究では酸化時には格子中に溶解し、還元時には金属が析出し、失活を抑制できる新しいインテリジェント電極材料の開発を目的とした。Pdを添加した $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.103}$ (LSFM)相を燃料極とするセルで、酸化、還元によりPdが析出と固溶を繰り返すことで、Pdの高分散状態を維持できることを見出した。Ni系サーメットでは電圧が急速に増加し、電解を継続して行うことはできなかったが、Pdを添加したLSFMでは長期にわたり電解を行うことが可能であった。

研究成果の概要(英文)：Solid Oxide Reversible type Fuel Cell (SORC) is expecting as a new energy storage method. Since fuel electrode is exposed to oxidation atmosphere in electrolysis mode and reducing one in fuel cell, Ni which is widely used for fuel electrode is easily aggregated resulting in deactivation. Therefore, in this study, new concept electrode which is tolerance against redox is developed, namely, under oxidized atmosphere, Pd is solved into oxide phase and deposited from oxide phase in reducing atmosphere. Among various oxide, it was found that $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.103}$ (LSFM) is the most suitable as such intelligent fuel electrode. From TEM observation and XPS measurement, it was confirmed that Pd is deposited and solved from and into LSFM, reversibly. Although degradation was observed by constant power generation measurement, degradation was greatly suppressed by regular reoxidation treatment. Comparing with Ni, activity of the cathode is lower, however, much stable.

研究分野：固体電気化学

キーワード：燃料電池 アノード 自己再生 可逆動作

1. 研究開始当初の背景

現在、日本は原子力発電の停止の是非に向けて多くの議論が開始されているが、発電のコストや今後のエネルギー資源の枯渇を見据えると、未利用なエネルギーを使用できるようにする新しい技術の開発が必要不可欠となっている。熱はエネルギーの最終形態として、現在、多くのエネルギーが排熱として廃棄され、有効に利用されていない。200 前後の排熱を有効に利用するには吸熱反応と組み合わせ、化学エネルギーとして回収することが有望であり、このような反応として水蒸気電解技術が期待されている。固体酸化物燃料電池(SOFC)は高効率発電装置として期待されているが、SOFC を逆動作させると高効率な電解技術となり、熱エネルギーを用いて少ない電力で水素を製造できる。近年、燃料電池/高温水電解を可逆的に行うことのできるセルは、水素という形で、熱と電力を貯蔵できる新しいエネルギー貯蔵技術として、欧米を中心に検討が開始されている。しかし、可逆的に作動が可能な燃料極材料がなく、優れた効率や安定な運転ができない、検討されている反応が主に H₂/H₂O という組み合わせのみで、さらに熱を多く吸熱できる (CH₄+H₂+O₂)/(CO₂+H₂O) などの有効な組み合わせが検討されていないなどの課題がある。これは電解時の酸化雰囲気と燃料電池時の還元雰囲気に耐える金属電極がなく、逆作動中に性能が大きく低下するためである。

2. 研究の目的

本研究では以上のような背景から、従来、ほとんど検討されていない酸化物をアノードとするセルの開発を行うとともに、作製した酸化物アノードを用いるセルを用いて、可逆動作型セルへの展開を行う。このために、新しい概念である金属の固溶析出を利用する新しいスマート電極材料の開発を行うことを目標とする。

3. 研究の方法

本研究では SOFC の可逆動作を実現する酸化と還元へ耐え、かつ自己再生が可能な新しい概念のスマート燃料電極をおもに Fe 系ペロブスカイトまたは欠陥 Fe 系ペロブスカイト構造に基づいて開発する。材料の安定性を酸化還元雰囲気へ曝すことで確認するとともに、固溶・再析出する金属として、Ni や Fe などの貴金属以外が可能なかを調査する。低温作動を視野に入れて電解質に LaGaO₃ 系酸化物薄膜電解質を用い、CO₂+H₂O から CH₄ が直接合成が可能な 500 以下の温度域での CO₂+H₂O 系への可逆セルの応用を行い、単純な水蒸気電解ではなく、より吸熱の大きい反応系への展開の可能性を検討する。SORC では繰り返し作動に伴う性能の劣化が課題であることから、50 サイクル程度の繰り返し発電と

電解を行い、セル性能の低下する速度を評価するとともに、低下を生じる機構を種々の分析手法により解析し、課題を明確にするともに課題の解決を図る。

4. 研究成果

(1) LaFeO₃系酸化物の燃料電池電極特性

種々の酸化物について、SOFC の燃料極特性を検討したところ、LaMnO₃系、LaFeO₃系、および CeO₂において、比較的、良好なアノード特性が得られることが分かった。とくに LaFeO₃系でのアノード過電圧が低いことから、本研究では LaFeO₃系に着目した。一方、本研究では可逆的に作動するセルの開発を目的としていることから、酸化物の電解特性を検討した。その結果、水蒸気電解においても LaFeO₃系酸化物は優れた電解特性を有しており、本研究で対象とする可逆型セルの燃料電極の材料として適すると考えられ、金属の添加を検討した。

表 1 LSFM への金属の添加効果

添加物	H ₂ at 1073K			
	OCV/V	MPD/mW/cm ²	IR _{an} /mV	η _{an} /mV
10wt%Fe ₂ O ₃	1.105	250	150.0	37.5
2wt% Pd	1.110	515	118.8	25.0
5wt% Pt	1.091	167	231.3	93.7
5wt% Au	1.110	190	290.6	75.0
5wt% RuO ₂	1.114	330	187.5	37.5

添加物	C ₃ H ₈ at 1073K			
	OCV/V	MPD/mW/cm ²	IR _{an} /mV	η _{an} /mV
10wt%Fe ₂ O ₃	1.138	290	21.9	37.5
2wt% Pd	1.083	600	28.1	37.5
5wt% Pt	0.979	204	15.6	15.6
5wt% Au	1.058	333	12.5	37.5
5wt% RuO ₂	1.125	1004	9.4	12.5

表 1 には La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃(LSFM と略記)に種々の金属を添加した酸化物をアノードとするセルにおいて、H₂を燃料とした際の発電特性をまとめた。表に示すように添加物により、発電特性が大きく異なることが分かる。とくに Pd の添加が、出力特性の向上に有効であり、最大出力密度は 500mW/cm² を凌駕した。一方、表 1 中には内部抵抗も示した。金属の添加は、IR 損を著しく低下させると考えられたが、実際は IR 損の低下より、アノード過電圧を大きく低下できることが分かった。つまり、Pd の添加は、電極の酸化活性の向上に有効であることが分かる。一方、表 1 中には、C₃H₈ を燃料とする場合についての発電特性を示している。Pd の添加は C₃H₈ を燃料とするセルにおいても発電特性の向上に有効であり、800 で 600mW/cm² を凌駕する発電特性を示した。非常に興味あることに LSFM をアノードとすると H₂ を燃料とするセルに比べ、C₃H₈ を燃料とする方が大きな出力を与

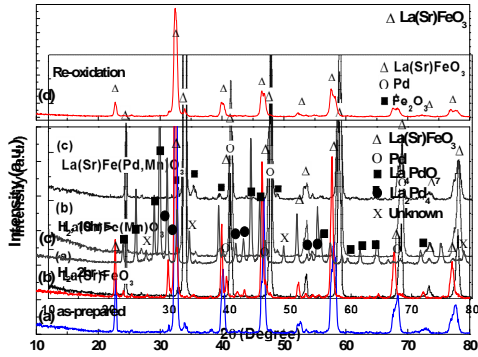


図 1 Mn および Pd を添加した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ の XRD

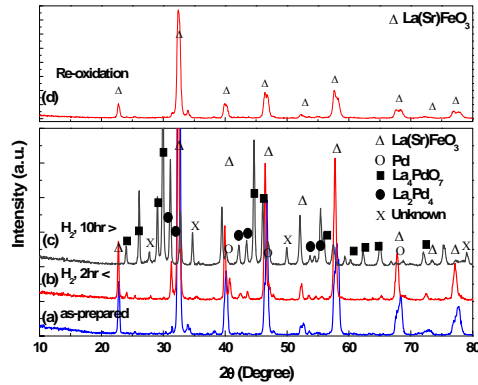


図 2 LSFPM の水素還元後の XRD

える。そこで、Pd の修飾効果をさらに検討した。とくに、調製時に B サイトを欠損させ、Pd を固溶させ、インテリジェントな挙動を検討した。

図 1 には Pd を 5% 置換した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.85}\text{Pd}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ (LSFPM) の XRD を示す。LSFM および LSF と比べるとわずかに Fe_2O_3 の第 2 相の生成が Pd を添加した系では認められるが、回折ピークのシフトと Pd 系の化合物相が出現しないので、Pd は格子を置換したと考えられる。

一方、図 2 には合成した LSFPM を水素中で還元した時の結晶相の変化を示す。還元後には依存として主ピークは $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ であり、ペロブスカイトの構造は維持されるものと考えられる。一方、明らかに Pd および Pd 系の化合物の XRD ピークが観測されるので、当初目的としたように、LSFM 系では Pd は酸化雰囲気中で、格子中に固溶しており、還元すると金属として析出することが分かった。図 2 中には還元後、再酸化した際の XRD パターンを示すが、非常に興味あることに XRD パターンは元に戻る事が分かった。

そこで、Pd が酸化、還元で析出する様子を TEM を用いて観察した。図 3 に還元前後の TEM 観察結果を示す。図に明らかなように H_2 還元後、触媒表面には粒径、5nm 程度の Pd の粒子状の析出が認められ、酸化を行うと抄出する。そこで、Pd を固溶した LSFPM は、当初より期待していたような酸化と還元雰囲気中で、格子への固溶と析出を繰り返し、微粒子を維持できることが期待される。

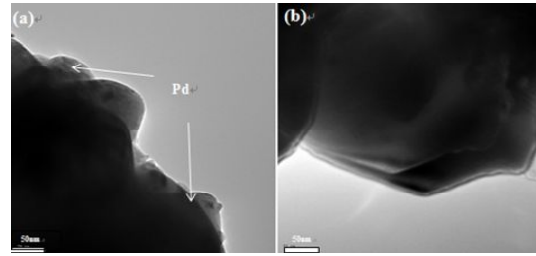


図 3 水素還元後 (a) と再酸化後 (b) の LSFPM の TEM 観察像

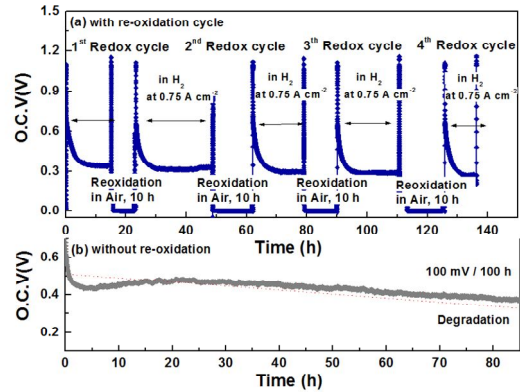


図 4 C_3H_8 を燃料とするセルの (a) 再酸化処理の効果と (b) 連続的な発電の経時変化

以上の結果を受けて、LSFPM をアノードとするセルの発電特性を検討した。図 4 に C_3H_8 を燃料とするセルにおいて、連続的に発電を行った場合と、定期的に空気を送入して酸化処理を行ったセルの発電特性を示した。図 4 に示すように、酸化処理を行わない場合には、徐々に発電特性が低下し、端子電位が低下する。一方、定期的に酸化処理を行ったセルでは、処理後に起電力が大きく向上し、起電力の低下が抑制できることが分かる。そこで、Pd を置換したセルでは期待したように、溶解と再析出を繰り返すことで、Pd の高分散状態が維持されるので、電極の活性の低下が大きく抑制されることが分かった。

(2) 水蒸気電解における LSFPM 電極の効果

前節において、LSFM が燃料電池のアノードとして優れた電極特性を示すとともに、Pd の固溶・再析出を利用することで、長期的に安定な電極特性を維持できることを示した。そこで、本節では LSFPM の水蒸気電解特性を Ni 系電極と比較した。図 5 には LSFPM を電極とするセルの水蒸気電解特性を示した。Ni 系電極を用いると 0.9V 程度より、電解を開始することが可能で、水蒸気電解に特有の低電位からの電解を達成できる。これに対して酸化物の LSFPM においてもほぼ、同様の電位から水蒸気の電解が可能で、800 で 1.5V で $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の十分な電流を得ることができた。

図 6 には電解後の試料の SEM 像について、Ni 電極と LSFPM 電極の比較を示した。図 6 に

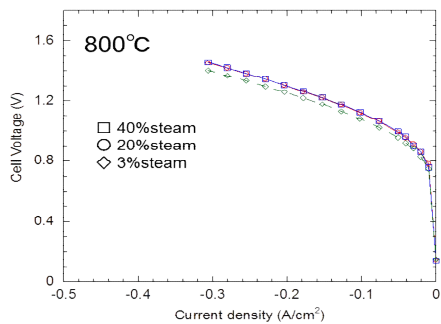


図5 LSFM を電極とするセルの水蒸気電解特性

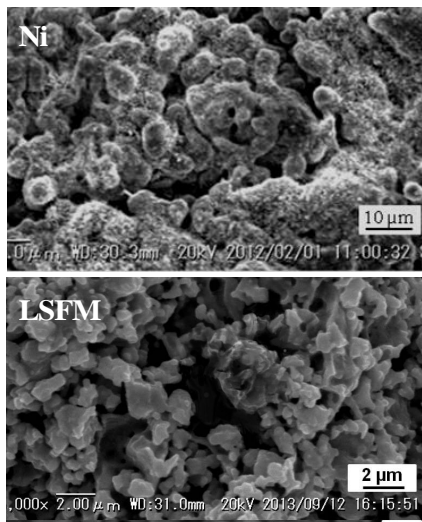


図6 水蒸気電解前後のNi および LSFM 電極のSEM 観察結果

示すように、Ni 電極では電極の焼結が容易に進行し、電解試験後には電極の Ni が凝縮して、粒径の大きな Ni になっている。一方、 H_2 を一部、還流しないで、電解を行うと Ni は NiO に再酸化されやすく、失活しやすい。これに対して、図6に示すように、LSFM ではなく H_2 を供給することが無くても、安定に電解が可能で、粒径の増加もほとんどなく、安定に電解が可能なが分かった。そこで、検討した酸化物のアノードでは LSFM が最も安定な電解を実現できる可逆型電極であることが分かる。

(3) ダブルカラムナーアノードの試作

従来の検討で、SDC と $Sr_{0.5}CoO_3$ のダブルカラムナー空気極の作成を行い、ダブルカラムナーにより、反応場が大きく向上できるので、空気極の過電圧を大きく削減できることが分かった。そこで、本研究では従来の研究で明らかにした優れた空気極活性を有することが分かっている $Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_2$ (CMF) と LSFM からなるダブルカラムナーアノードの作成を検討した。作成はレーザーアブレーション法により行い、電解質には LSGM 薄膜を用いた。図7には作成したダブルカラムナーの XRD パターンを示す。明らかなように CMF と LSFM の回折ピークを確認することができ、両者での反応は確認されなかった。SEM 観察からは数 nm 程度の微粒子からなる薄膜が得られており、期待したようなダブルカラムナー構造の薄膜を得ることができた。期待される。詳細な構造は TEM 観察を行う必要があるが、今回は時間の関係で、TEM 観察により十分なイメージを得ることができなかった。一応、目的としたコンポジット酸化物のダブルカラムナー構造の薄膜を得ることができたので、発電特性を検討した。図8にはダブルカラムナー構造のアノードを有する LSGM セルの発電特性を示した。比較的、大きな出力を得ることができたものの、空気極で

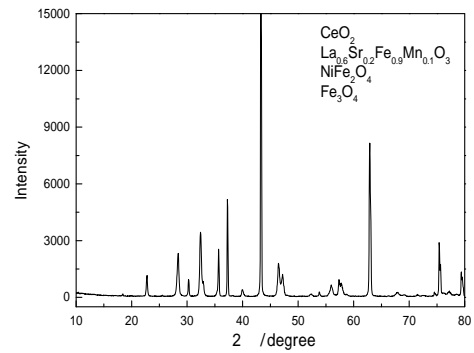


図7 作成した CMF/LSFM ダブルカラムナーの XRD 図

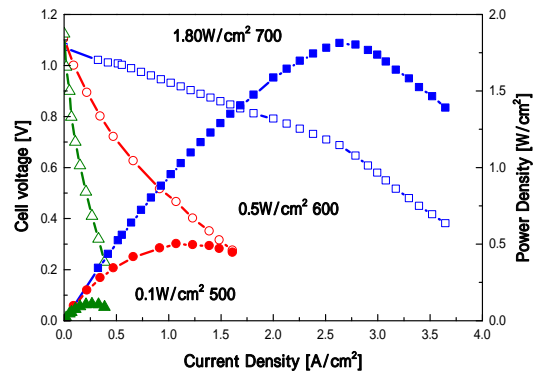


図8 CMF/LSFM ダブルカラムナーアノードを有するセルの発電特性

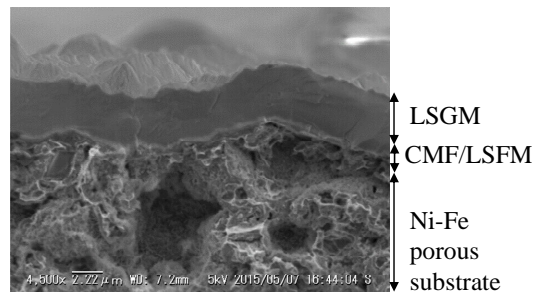


図9 CMF/LSFM ダブルカラムナーアノードを有するセルの断面の SEM 観察結果

シオン法により行い、電解質には LSGM 薄膜を用いた。図7には作成したダブルカラムナーの XRD パターンを示す。明らかなように CMF と LSFM の回折ピークを確認することができ、両者での反応は確認されなかった。SEM 観察からは数 nm 程度の微粒子からなる薄膜が得られており、期待したようなダブルカラムナー構造の薄膜を得ることができた。期待される。詳細な構造は TEM 観察を行う必要があるが、今回は時間の関係で、TEM 観察により十分なイメージを得ることができなかった。一応、目的としたコンポジット酸化物のダブルカラムナー構造の薄膜を得ることができたので、発電特性を検討した。図8にはダブルカラムナー構造のアノードを有する LSGM セルの発電特性を示した。比較的、大きな出力を得ることができたものの、空気極で

は観測されなかった濃度過電圧を明確に観測することができ、セルの I-V 特性には限界電流を観測した。出力密度も 700 において最大出力密度が 1.7W/cm²程度であった。ダブルカラムナー電極ではアノードが緻密電極なので、濃度過電圧を生じやすいものと推定される。

図9には発電後のセルの断面のSEM観察結果を示す。LSGM電解質の膜厚は5mm程度と薄く、緻密なアノード電極上に製膜が行われていることが分かる。アノード薄膜は緻密であり、やや膜厚が厚かったことから、拡散抵抗を生じたものと推定される。しかし、今後、膜厚の最適化で、活性点を大きく増加した新しい概念のダブルカラムナー状電極への展開が可能になると推定される。

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)

[雑誌論文](計5件)

Atsushi Inoishi, Shintaro Ida, Shinichi Uratani, Takayuki Okano, and Tatsumi Ishihara, Ni-Fe-Ce(Mn,Fe)O₂ cermet anode for rechargeable Fe-air battery using LaGaO₃ oxide ion conductor as electrolyte, RSC Advances, 査読有, 3, 3024-3030 (2013)

Tatsumi Ishihara, Tae-Ho Shin, Effects of metal additives on power generating property of direct hydrocarbon type SOFC using LaGaO₃ electrolyte, ECS Transaction, 査読有, 57, 1217-1223, (2013).

Young-Wan Ju, Junji Hyodo, Atsushi Inoishi, Shintaro Ida, and Tatsumi Ishihara, A dense La(Sr)Fe(Mn)O_{3-δ} nano-film anode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, J. Materials Chemistry, 査読有, 3, 3586-3593 (2015), DOI; 10.1039/C4TA05664G

Shijing Wang, Hidekazu Tsuruta, Minoru Asanuma, Tatsumi Ishihara, Ni-Fe-La(Sr)Fe(Mn)O₃ as a new active cermet cathode for intermediate-temperature CO₂ electrolysis using a LaGaO₃-based Electrolyte, Advanced Energy Materials, 査読有, 5, 1401003/1-10(2015), DOI; 10.1002/aenm.201401003

Young-Wan Ju, Junji Hyodo, Atsushi Inoishi, Shintaro Ida, Tetsuya Tohei, Yeong-Gi So, Yuichi Ikuhara, and Tatsumi Ishihara, Double Columnar Structure with a Nanogradient Composite for Increased Oxygen Diffusivity and Reduction Activity,

Advanced Energy Materials, 査読有, 4(17),1400783/1-1400783/8, (2014), DOI: 10.1002/aenm.201400783

[学会発表](計3件)

Tatsumi Ishihara, Tae-Ho Shin, Effects of metal additives on power generating property of direct hydrocarbon type SOFC using LaGaO₃ electrolyte. 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 2013年10月6-11日、沖縄コンベンションホール(沖縄県) 細井浩平、猪石篤、酒井孝明、伊田進太郎、石原達己、酸化物燃料極を用いる可逆作動型SOFC、第23回SOFC研究発表会、平成26年12月17日、科学技術館サイエンスホール(東京都)

小須田勝利、石原達己、Shin Tae Ho、La-Mo系酸化物へのドーパントがSOFCアノード特性に及ぼす影響、2013年電気化学会秋季大会、平成25年9月27日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都)

[図書](計1件)

石原達己、ダイレクトハイドロカーボン型SOFCのためのCeO₂系酸化物アノード触媒、一般社団法人触媒学会、触媒、2015年、印刷中

[産業財産権]

出願状況(計0件)

該当なし

取得状況(計0件)

該当なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

石原達己(Tatsumi Ishihara)
九州大学大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80184555

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし