

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05278

研究課題名(和文) 格子間酸素移動型イオクスデバイスにおける固/固界面イオン移動

研究課題名(英文) Interfacial resistance of cathode and electrolyte materials in solid oxide cells

研究代表者

嶺重 温 (MINESHIGE, Atsushi)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00285339

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)：本研究課題では、固体酸化燃料電池などの酸化イオン伝導デバイスにおける電極/電解質界面のイオン移動に焦点を当て、その抵抗の支配因子解明を目指した。そこで、酸素空孔型、過剰型の電極/電解質界面を有するセルの構築と抵抗測定を実施した。La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>系電極/CeO<sub>2</sub>系電解質界面に着目したところ、固/固界面イオン移動を阻害する界面層の形成のない良好な界面が形成できた。インピーダンスプロットでは電解質の粒内、粒界抵抗、界面イオン移動抵抗、電極内イオン拡散抵抗、ならびに電荷移動抵抗の直列回路に対応する応答が見られた。伝送線モデルを適用することで抵抗分離が可能となり、各抵抗を正確に評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、持続可能な社会の構築が強く望まれており、カーボンニュートラルに資するさまざまなエネルギー変換デバイスの開発が広く行われている。環境にやさしいエネルギー変換が可能なデバイスとして、固体酸化燃料電池あるいは水素生成を行う固体酸化セル(SOC)が注目されている。高効率SOCを得るには、セルのさまざまな内部抵抗を如何に低減するかが重要である。中でも、酸素極の分極抵抗の抑制は重要な課題である。本研究では、CeO<sub>2</sub>系材料を電解質に、La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>系材料を酸素極に用いた界面におけるイオン移動特性をインピーダンス応答の伝送線モデル解析を実施して評価し、各イオン抵抗の正確な分離に成功した。

研究成果の概要(英文)：The ion transfer at the electrode / electrolyte interface in oxide ionic devices such as solid oxide fuel cells (SOFCs) was studied aimed to elucidate the controlling factors of each resistance. We constructed cells with oxygen-deficient-type and oxygen-excess-type electrode / electrolyte interfaces and measured their resistance. Focusing on the La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> electrode / CeO<sub>2</sub> electrolyte interface, we could construct a good interface without the formation of an interface layer that inhibits solid / solid interface ion transfer. In the impedance plot, the response corresponding to the series circuit of the electrolyte grain interior, grain boundary resistances, interfacial ion transfer resistance, ion diffusion resistance in the electrode, and charge transfer resistance was observed. By applying the transmission line model, we were able to evaluate each resistance separately.

研究分野：エネルギー材料化学

キーワード：イオン伝導体 燃料電池 界面インピーダンス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、セラミックスを用いたイオニクスデバイスに注目が集まっている。中でも固体酸化物燃料電池 (SOFC: Solid oxide fuel cell) は高効率、環境低負荷、貴金属触媒不要、燃料多様性を有するエネルギー変換装置として注目されている。しかしその大幅普及に向けては材料や界面など、各過程におけるイオン移動抵抗の更なる低減が必要である。また、抵抗評価にはインピーダンス法がしばしば用いられるが、インピーダンス法を用いた通常の方法では、複数の抵抗から成る素過程が合わさって現れるため、それらの分離評価が困難である。特に時定数の近い過程では、分離は極めて困難となる。そこで、各抵抗の支配因子解明を行うために、インピーダンス応答の正確な分離評価手法の確立も望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、SOFC などの電極 / 電解質界面およびその近傍における  $O^{2-}$  イオン移動に焦点を当て、種々の材料を組み合わせることで構築した界面におけるイオン移動に伴う抵抗を評価する。それにより、低い活性化エネルギーをもつ効率的界面を設計するための指針を得ることを目的とする。特に、従来型の空孔拡散機構に基づく酸化物と、格子間に存在する  $O^{2-}$  が伝導キャリアとなる酸素過剰型酸化物との違いに着目しながら種々の固 / 固界面を構築し、その界面におけるイオン移動特性を評価し、その特性が何によって決定されるのかを解明する。

### 3. 研究の方法

電解質として、酸素空孔拡散型の蛍石型  $CeO_2$  系酸化物、ならびにイオン移動の活性化エネルギーの低いアパタイト型  $La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$  系酸化物を用い、電極材料としてペロブスカイト型  $La(Co_{1-y}Fe_y)O_3$  系酸化物、ならびに Ruddlesden-Popper 型  $La_2NiO_4$  系酸化物を用い、これら酸素空孔型、格子間酸素型の電極 / 電解質界面を有するセルの構築と抵抗測定を実施した。電極の塗布にはスクリーン印刷法、またはパルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いた。PLD 法で電極塗布を行う場合には、対称セル、ならびにこれに参照極を加えた 3 電極セルを構築して交流インピーダンス計測を行った。電極膜厚は蒸着時間により制御し、 $0.5 \sim 2 \mu m$  の緻密電極を作製した。各セルについて、 $300 \sim 500$  の範囲で温度を変えながらインピーダンス測定と解析を実施した。

### 4. 研究成果

#### (a) ペロブスカイト型電極 / アパタイト型電解質界面

ペロブスカイト型電極 / アパタイト型電解質による界面構築においては、セル構築時の界面反応層の形成が大きな問題となった。スクリーン印刷法、PLD 法の電極形成法の比較を行ったところ、この系では PLD 法を用いることで低い分極抵抗が得られた。この原因を探るために、SPRING-8、兵庫県ビームラインにおいて放射光マイクロビームを用いた微小分析を実施したところ、スクリーン印刷法を用いた場合、ラボ X 線回折では検出できなかったが、界面部に副反応による絶縁層が形成され、これが固 / 固界面イオン移動を阻害し、高抵抗の要因となっていることが明らかとなった。高温焼成の不要な PLD 法においてはこのような副反応を抑制でき、活性化エネルギーの低い理想的な界面を構築できたと考えられた。しかし固相法で得られた多結晶電解質を用いた実験において、実際には完全に清浄な界面を再現性良く構築することは困難であり、電解質の最表面の構造、性状の違いに起因して副反応抑制の程度や固 / 固界面の整合性に違いが生じるものと考えられた。そのため、本研究課題では界面イオン抵抗の支配因子解明までには至らなかった。一方、スクリーン印刷法であっても、界面反応防止層を挿入することで大きな抵抗増加は抑制できたことから、今後の実用化に向けて有用な手法を見出すことができた。また、本研究では、このように界面反応層の形成がゆっくりと進行し、抵抗増加の要因となる界面において、その微量析出層を効果的に検出できる手法の確立についても行えた。この技術は、今後、セルの長期試験を行う際の劣化解析にも威力を発揮する技術となると期待される。

#### (b) Ruddlesden-Popper 型電極 / 蛍石型電解質界面

Ruddlesden-Popper 型電極 / 蛍石型電解質による界面構築は PLD 法によって行った。Gd ドープ  $CeO_2$  系酸化物 (GDC) をディスク状に形成し、 $1600$  で焼成することで電解質を、 $La_2O_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $NiO$  をボールミル粉砕し、 $1000$  および  $1400$  で焼成することで LSN 電極を作製した。その後、PLD 法により LSN 電極を GDC 電解質の両面に蒸着した。

得られたインピーダンスプロットは、図 1 に模式図で示すように、固体電解質の抵抗 (粒内および粒界抵抗) と、電極 / 電解質界面抵抗、電極内イオン拡散抵抗、電荷移動抵抗を含む分極抵抗で構成されているものと考えられた。PLD 法で緻密電極を形成することにより、電極 / 電解質 / 気相の三相界面における酸素還元反応は無視できると考えられるため、酸素還元ならびに電解質への酸素供給反応としては、気相酸素の電荷移動反応、電極内の  $O^{2-}$  拡散、電極 / 電解質界面の  $O^{2-}$  移動の一連の直列回路で表される過程で進行すると考えられる。以上を踏まえ、PLD 法で構築した理想的な緻密電極 / 電解質界面を含む対称セル、ならびにこれに参照極を加え

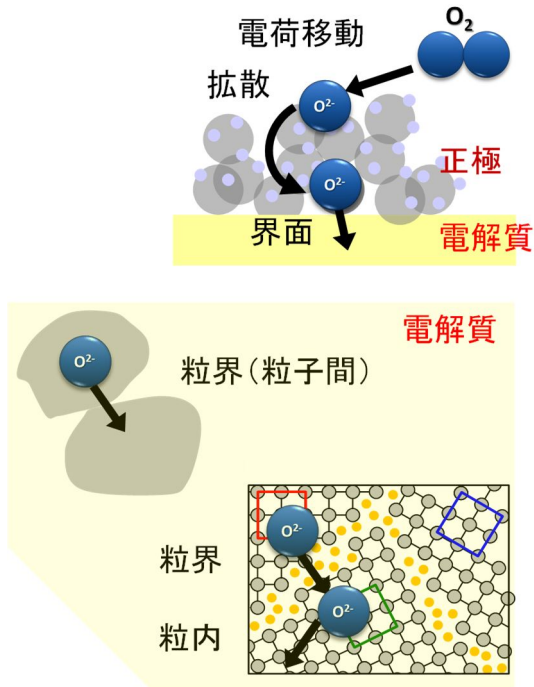


図 1. 酸素極 / 電解質界面およびその近辺におけるイオン移動の模式図.

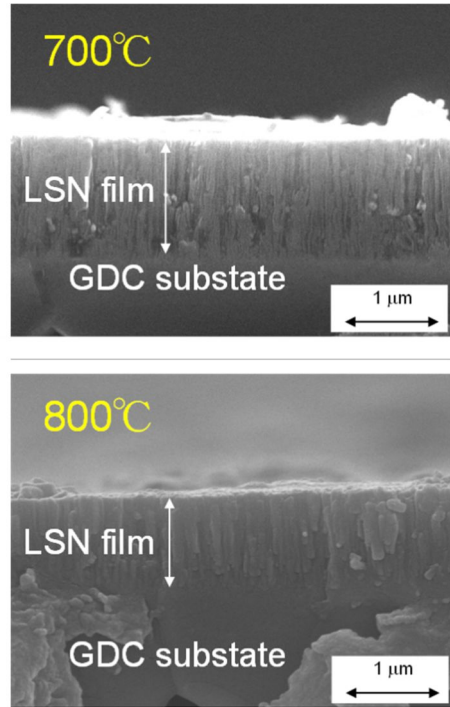


図 2. PLD 法で構築した酸素極 / 電解質界面の SEM 像.

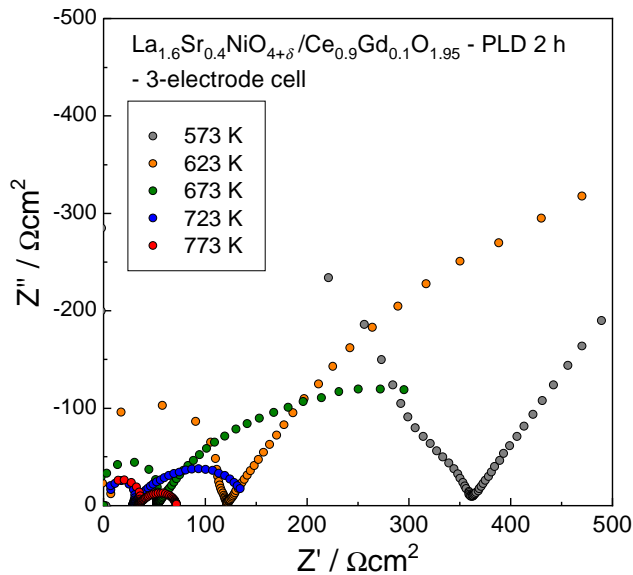


図 3. PLD 法で構築した酸素極 / 電解質 3 電極セルのインピーダンス Nyquist プロット.

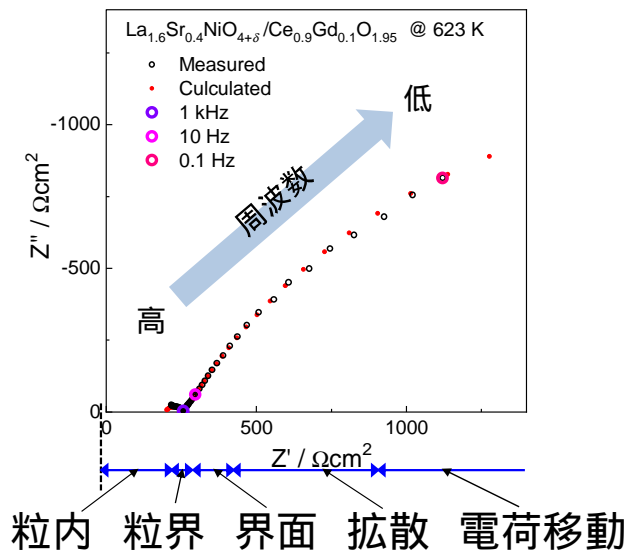


図 4. 酸素極 / 電解質対称セルの 350 のインピーダンス Nyquist プロットと抵抗分離.

た 3 電極セルを構築して交流インピーダンス計測を行い、界面ならびに電極反応素過程における抵抗の分離評価を目指した。

PLD の際の基板温度を 700 および 800 、雰囲気酸素ガス圧を 27 Pa として 2 時間の蒸着条件で作製した LSN 電極 / GDC 電解質界面の断面 SEM 像を図 2 に示す。基板温度を 800 とすることにより厚さ 1.3 μm の緻密膜が得られることが分かった。3 電極セルにおいて 300 ~ 500 の範囲で測定したインピーダンス Nyquist プロットを図 3 に示す。Nyquist プロットでは、電解質の粒内、粒界抵抗と、界面、拡散、ならびに電荷移動の各抵抗の直列回路に対応すると思われる応答が観測された。図から予想されるように、界面、拡散、電荷移動抵抗については、抵抗ならびに CPE 素子から成るフィッティング手法では正確な抵抗分離評価が困難であった。そこで本研究課題では、伝送線モデル (TLM) を適用し、実際のイオン移動過程に基づいた Nyquist プロットのフィッティングを行った。その結果、良好なフィッティングが行え、各抵抗の分離評価が

可能となった。得られた界面抵抗、拡散抵抗、電荷移動抵抗は対称セルを用いて得られたそれぞれの値の半分の値を示した。

Nyquist プロットに対し、TLM フィットティングによる抵抗分離を行った例を図 4 に示す。この図は 450 における対称セルに対して行ったものであるが、このように、実測値とフィットティング結果は良い一致を示した。以上より、界面、拡散、電荷移動抵抗を正確に評価できる手法を確立できた。なお、電荷移動抵抗の値の妥当性を確認するために、500 における 3 電極セルの直流分極測定から、Butler-Volmer 挙動を仮定して交換電流密度に相当する値を得、そこから電荷移動抵抗を算出したところ  $33.7 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  であり、TLM 法で評価した抵抗値 ( $37.0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ ) とよく一致していることが確かめられた。一方、拡散抵抗の値については、材料の拡散係数ならびに熱力学因子の文献値を用いて検証を行ったが、これについては両者の間で良い一致を見なかった。今後、同一材料についてこれらの評価を実施する必要がある。さらに、3 電極セルにおいて直流を印加しながらインピーダンス測定を行い、界面抵抗に相当する円弧成分を顕在化させる試みも行ったが、試料分解電圧以下の条件で円弧成分を観測するには至らなかった。

以上のように TLM による分離評価により正確な抵抗値を評価できたが、その妥当性の検証には検討の余地を残した。今後は単結晶材料を用いるなど、これらの課題解決を継続して行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mineshige Atsushi, Saito Atsushi, Kobayashi Mio, Hayakawa Hikaru, Momai Mizuki, Yazawa Tetsuo, Yoshioka Hideki, Sakao Mitsumasa, Mori Ryohei, Takayama Yuki, Kagoshima Yasushi, Matsui Junji	4. 巻 475
2. 論文標題 Lanthanum silicate-based layered electrolyte for intermediate-temperature fuel cell application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 228543 ~ 228543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.228543	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mineshige Atsushi, Momai Mizuki, Matsumaru Ayako, Yagi Satsuki, Yazawa Tetsuo	4. 巻 91
2. 論文標題 Electrical Properties of Oxyapatite-Type Solid Electrolyte and Its Application to Solid Oxide Fuel Cell	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1129 ~ 1138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09101.1129ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 嶺重 温
2. 発表標題 低い活性化エネルギーを有するアニオン伝導の実現とデバイス応用
3. 学会等名 第77回固体イオニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Mineshige, M. Momai, S. Yagi, A. Matsumaru, and T. Yazawa
2. 発表標題 Intermediate-Temperature Fuel Cells Using Oxyapatite-Type Solid Electrolytes
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Mineshige, M. Momai, A. Matsumaru, S. Yagi, and T. Yazawa
2. 発表標題 Electrical Properties of Oxyapatite-Type Solid Electrolyte and Its Application to Solid Oxide Fuel Cell
3. 学会等名 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Mineshige
2. 発表標題 Electrical Properties and Fuel Cell Performance of Doped Lanthanum Silicate Oxide Ion Conductor,
3. 学会等名 20th International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kakuda, S. Yagi, A. Mineshige, and Z. Siroma
2. 発表標題 Interfacial resistance of cathode and electrolyte materials in SOFC
3. 学会等名 0th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 角田 豊, 嶺重 温, 城間 純
2. 発表標題 SOFC 電解質材料のカソード/電解質界面抵抗の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松丸 郁子, 嶺重 温, 肖 懐洋, 矢澤 哲夫, バガリナオ カタリン, 山地 克彦, 堀田 照久, 吉岡 秀樹
2. 発表標題 ランタンシリケート単結晶におけるイオン輸送特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松丸 郁子, 嶺重 温, 肖 懐洋, 矢澤 哲夫, バガリナオ カタリン, 山地 克彦, 堀田 照久
2. 発表標題 ランタンシリケートオキシアパタイトのイオン輸送特性
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Mineshige, M. Momai, S. Yagi, H. Hayakawa, Y. Takayama, Y. Kagoshima, and T. Yazawa
2. 発表標題 Preparation of Highly Conductive Lanthanum Silicate-Based Oxide Ion Conductor,
3. 学会等名 Electronic Materials and Applications (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------