

機関番号：13501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560659

研究課題名（和文） 電子+酸化物イオン混合伝導性を有するSOFCカソードでの反応機構解析

研究課題名（英文）

Characterization of electrochemical reaction on mix conductive SOFC cathode materials

研究代表者

柿沼 克良（KAKINUMA KATUYOSHI）

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・准教授

研究者番号：60312089

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形燃料電池を低温作動させるため、活性の高いカソード材料の開発を試みた。従来はホール伝導性酸化物が用いられてきたが、我々は酸素の吸着及び還元反応の促進を期待して、電子が主な伝導キャリアとなる $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$  をカソードへ応用した。その結果、発電性能は従来材料より大きく、1000 hの長期に及ぶ安定作動も確認した。また、SmドーパCeO<sub>2</sub>(SDC)との混合電極の作製し、発電性能が更に向上することを確認した。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the cathodic performance of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $X=0.1\sim 0.4$ , SCM), both with and without  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) as an additive, for solid oxide fuel cells. The current density (IR-free) at overpotential of 0.2 V in 800°C showed maximum value of  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $x=0.3$ ), which was larger than that of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCF) in the same measurement condition. The overpotential of SCM cathode in applying the  $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  at 800°C kept constant value over 1000 hours. The current density of SCM ( $X=0.3$ ) with SDC additive was higher than that of SCM ( $X=0.3$ ), which is due to an improvement of the effective three-phase boundary area and oxide ion conductivity of the cathode. We concluded that the SCM is one of the candidate cathode materials for SOFC.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 1,600,000 | 480,000   | 2,080,000 |
| 2009年度 | 1,000,000 | 300,000   | 1,300,000 |
| 2010年度 | 1,000,000 | 300,000   | 1,300,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：燃料電池材料・カソード・混合伝導性・SOFC

### 1. 研究開始当初の背景

SOFC はイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのイオン導電体を固体電解質に使い、1000°C 付近で作動する燃料電池である。この電池のエネルギー変換効率は 40-50% と非常に高効率である利点があるものの、高温 (1000°C) で作動するため、構成材料の劣化や電極の焼結する問題がある。そのため、活性の高いカソード材料を開発してより低温 (800°C) で作動させることが求められている。候補材料の一つである  $\text{LaCoO}_3$  系は 1000°C で  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  と金属に匹敵する導電率を示し、導電性からは極めて魅力的な材料である。しかし、熱膨張率が非常に大きいことから、YSZ 等の電解質と適合性が悪い。熱膨張率の観点からは  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系が優れているものの、作動温度を 800°C 程度まで下げた時に酸素還元触媒能が低下し高出力が得られない。以上から、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  系 (LSCF) が注目されているものの、過電圧が依然高く、新たな候補材料を探索しその性能向上を図る必要があった。

### 2. 研究の目的

カソード性能の向上には酸素の吸着と電荷移動 (酸素還元) 反応を促進させる必要がある。これまで  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) や  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (LSM) などのホール伝導性酸化物が用いられてきた。しかし、カソードでの酸素の吸着及び還元反応を促進させるには十分な電子が供給される必要がある。そこで、電子が主な伝導キャリアとなる  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$  (SCM) をカソードへ応用し、そのカソード特性を評価と性能向上を目的とした。

### 3. 研究の方法

SCM-0.1 から SCM-0.4 と SDC の各粉末を固相反応法で合成した。各粉末の結晶相は X 線回折 (XRD) により同定した。また、SCM に関しては焼結度 90% 以上の緻密体を作製し、ゼーベック係数及び直流四端子法による導電率 ( $\sigma$ ) の測定を行った。 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (直径 13mm, 厚さ 1 mm, YSZ) ペレットを電解質とし、それに平均粒径を約  $0.35 \mu\text{m}$  に制御した SCM を焼き付けて試験極とした。なお、SCM と YSZ の界面での反応を防ぐため、SCM と YSZ の間に SDC 中間層を挿入した。対極として Pt ペースト (田中貴金属製 TR-7905) を焼き付け、Pt|YSZ|SCM セルを作製した。YSZ の側面には Pt 線を巻き付けて参照極とした。カソードに酸素、対極及び参照極に空気を流し、800°C、900°C における分極特性をカレントイ

ンターラプション法で調べた。また、SCM-0.3 に SDC を混合した SCM+SDC カソードも作製し、その分極特性の評価も同様に行った。

### 4. 研究成果

XRD により SCM-0.1、SCM-0.2 は斜方晶、SCM-0.3、SCM-0.4 は六方晶の単一相であることを同定した。全組成においてゼーベック係数は負であり、SCM は n 型伝導性であることを確認した。空气中で測定した導電率の組成依存性を Fig. 1(a) に示す。

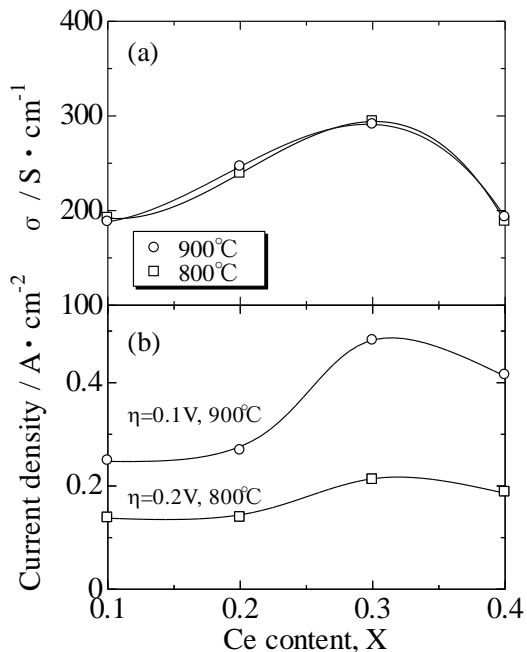


Fig.1 Electrical conductivity (a) and current density (b) for SCM as a function of Ce content (X).

これより、SCM-0.3 で最大値  $300 \text{ S cm}^{-1}$  (800°C) を示し、その値は LSCF のそれよりも高かった。SCM を用いたカソードについて、同じ過電圧 ( $\eta$ : 800°C で 0.2 V、900°C で 0.1 V、酸素中) における電流密度の組成依存性を Fig. 1(b) に示す。導電率が最大となる SCM-0.3 において電流密度も最大となった。この電極性能は同条件で測定した LSCF カソードのそれより大きいことから、既存のカソード候補材料と比較しても SCM-0.3 は性能が高いことを確認した。この原因として、SCM 系は高い導電率を有しており、カソードでの有効反応領域が拡大したためと予想される。

さらに、SCM-0.3 カソードを用いたセルを 800°C、 $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  の一定の電流密度で連続運

転させたところ、1000 hの長期に及ぶ安定作動した (Fig. 2 参照)。以上より、SCM 系は新規な SOFC カソード材料として有望であることを確認した。

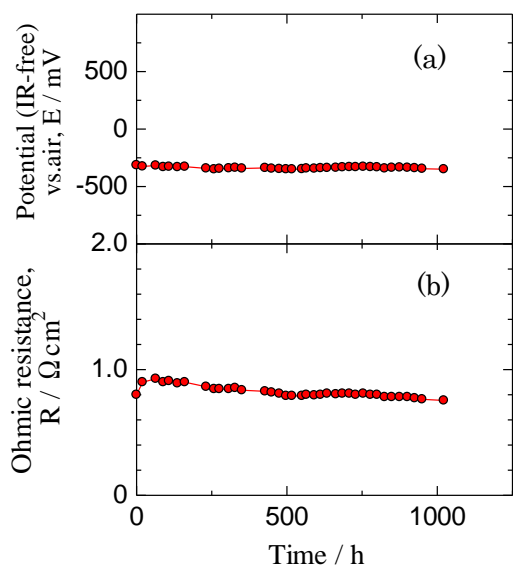


Fig.2 The durability test of SCM cathode : (a) IR-free cathodic potential, (b) ohmic resistance

更に、極内の酸化物イオン伝導パスと三相界面帯を増加させ、カソードの過電圧を更に下げるため、Fig. 3 に示すような SCM-0.3 と SDC の混合電極を作製すると共に電極性能を評価した。

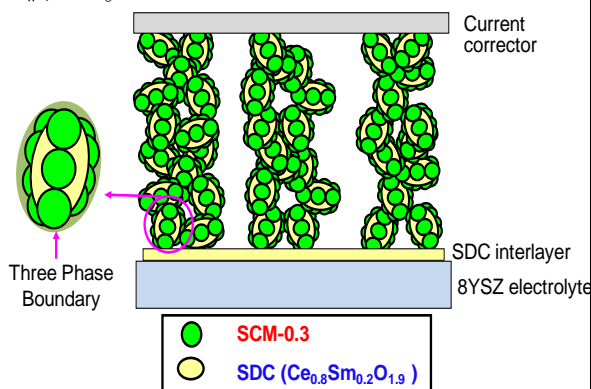


Fig.3 Schematic representation of an SCM-0.3+SDC mixed electrode.

まず、SDC の添加量の最適値を検討するため、SCM-0.3 に対して SDC を体積比 ( $V_{SDC}$ ) で  $V_{SDC}=0 \sim 50 \text{ vol. } \%$  添加した電極の活性評価を行った。同じ過電圧における各電極の電流密度と SDC の添加量との関係を Fig. 4(a) に示す。 $V_{SDC}=40 \text{ vol. } \%$  まで、添加量の増加に伴って電流密度の緩やかな増加が観察された。これは、SDC を添加することでイオン伝導パスが生じ

ると共に、SCM と添加した SDC との界面にも三相帯界面が表われ、カソード反応の有効反応領域が拡大したためと考えられる。また、 $V_{SDC}=40 \text{ vol. } \%$  より多くの SDC を添加すると急激に電流密度が低下した。これは、過剰量の SDC を添加することで、SCM で形成された電子伝導パスが遮断され、三相帯界面が減少するためと考えられる。

次に、SCM-0.3+SDC,  $V_{SDC}=40 \text{ vol. } \%$  電極において SDC と SCM の粒径比 (SDC/SCM) の最適値の検討を行った。SCM-0.3 の粒径を  $0.35 \mu\text{m}$  に固定し、SDC の粒径を  $0.20 \mu\text{m}$ ,  $0.50 \mu\text{m}$ ,  $0.68 \mu\text{m}$ ,  $0.87 \mu\text{m}$  と変化させて電極を作製した。電流密度と粒径比との関係 (Fig. 4(b)) より、SDC/SCM が 1.5 付近において最も電流密度が高くなることがわかった。FIB で作製した各電極断面を SEM, EDX で観察したところ、SDC によるイオン伝導パスが SDC の粒径の増加と共に成長すると共に、SDC/SCM が 1.5 より大きくなると SCM で形成された電子伝導パスを切断しており、電極性能に影響していることがわかった。

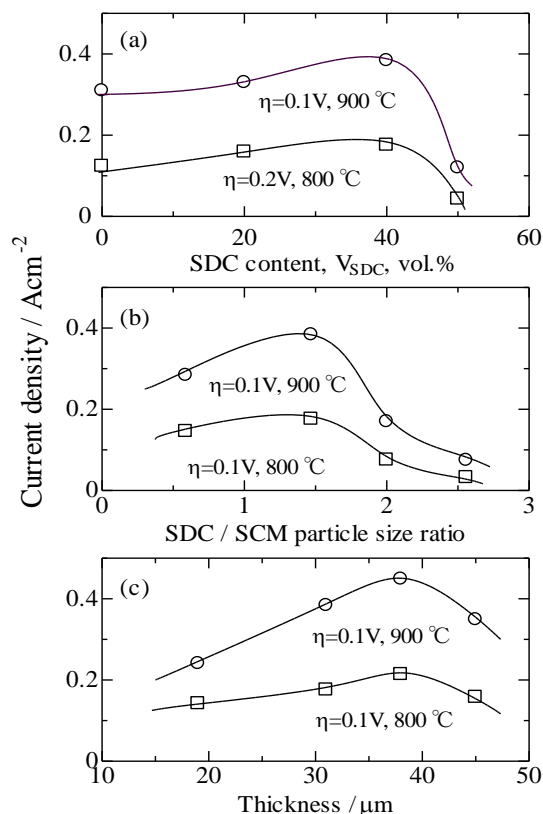


Fig.4 Current density for SCM-0.3+SDC cathode as a function of SDC content (a) and SDC/SCM particle size ratio (b) and electrode thickness (c).

更に、 $V_{SDC}=40\text{vol.}\%$ 、 $SDC/SCM=1.5$  の  $SCM-0.3+SDC$  混合電極の厚さと電極性能の関係を調査した。厚さを  $19\mu\text{m}$ 、 $31\mu\text{m}$ 、 $38\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$  と変化させた電極の電流密度と電極厚さとの関係を Fig. 4(c) に示す。このグラフから  $38\mu\text{m}$  において最も高い電流密度を示した。電極の厚さが増えると三相界面帯も増えるため電極性能は向上するが、電極の厚さがある値を越えると電極抵抗の増加と気相拡散速度の低下の影響が顕著になり、電極性能が低下すると考えられる。

以上より SCM 電極は単体においても既存のカソード材料 LSCF より性能が高く、SCM+SDC 混合電極にすることで、その性能は更に向上することがわかった。よって、SCM は中温作動型 SOFC における有望な酸素極候補材料となりうることを明らかにした。

## 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 3 件)

① K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe “Synthesis and Electrochemical Characterization of Pt Catalyst Supported on  $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$  with a Network Structure” *Electrochimica Acta*, 56, 2881-2887 (2011) 査読有.

② R. Nishida, K. Kakinuma, H. Nishino, T. Kamino, H. Yamashita, M. Watanabe, and H. Uchida “Synthesis of Nickel Nanoparticles Supported on Hollow Samaria-Doped Ceria Particles via the Solution-Spray Plasma Technique: Anode Catalysts for SOFCs” *Solid State Ionics*, 180, 968-972 (2009) 査読有.

③ K. Kakinuma, T. Waki, H. Yamamura and T. Atake “Oxide ion conductivity in  $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{2.75}$  ( $\text{M}=\text{Sc}$  and  $\text{Yb}$ ) systems” *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117, 529-533 (2009) 査読有.

[学会発表] (計 2 件)

① 「 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  を添加した n 型電子伝導体  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$  の SOFC カソードへの応用」 植松佑太, 柿沼克良, 西野華子, 内田裕之, 渡辺政廣 第 36 回固体イオニクス討論会 (2010 年 11 月 25 日、仙台市情報・産業プラザ)

② 「n 型電子伝導体  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$  の SOFC カソードへの応用」 植松佑太, 柿沼克良, 西野華子, 内田裕之, 渡辺政廣 第 50 回電池討論会 (2009 年 12 月 1 日、京都国立京都国際会

館)

[図書] (計 1 件)

① 柿沼克良他、セラミックスの事典 朝倉書店 (2009)

[その他]

ホームページ等

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_DisplayInfo.Scholar/15/2B3D732A6ABC5AC6.html](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisplayInfo.Scholar/15/2B3D732A6ABC5AC6.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柿沼 克良 (KAKINUMA KATUYOSHI)

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・准教授

研究者番号：60312089

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし