

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289284

研究課題名(和文) 金属-混合伝導性酸化物界面における反応場形成と電気化学デバイスへの展開

研究課題名(英文) Study on reaction site formation at the interface of metal and mixed ionic and electronic conductive oxides and their application to electrochemical devices

研究代表者

菊地 隆司 (Ryuji, KIKUCHI)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40325486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：混合伝導体酸化物の電子およびイオン伝導性が金属-混合伝導性酸化物界面近傍における反応場形成と反応特性に与える影響について研究し、燃料電池の燃料極としての発電性能向上を目指した。種々の混合伝導体を用いて、粒子径や結晶性、金属と混合伝導体の混合比等を系統的に変化させて、燃料極反応特性への電子伝導性およびイオン伝導性の影響を検討した。混合伝導体のイオン伝導度が十分高い場合に、電子伝導性を高くすることで反応過電圧が低減できた。また、電子伝導性の高い混合伝導体を用いることで、含浸法による新たな電極調製法が実現できた。

研究成果の概要(英文)：The effect of transport properties of mixed ionic and electronic conductors (MIEC) on reaction site formation at the interface of metal and MIEC was studied and their application to anodes of fuel cells was conducted. To clarify the influences of MIEC transport properties on anodic reaction characteristics, several types of MIEC with different particle sizes and crystallinity were investigated systematically for the anodes with various mixing ratio of metals to MIEC. It was found that the anodic overpotential was decreased for the increase in the electric conductivity of MIEC when the oxygen ion conductivity remained sufficiently high. In addition, MIEC oxides of high electronic conductivity realized a new method for anode fabrication by infiltration of Ni into a scaffold of the MIEC.

研究分野：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術 混合伝導体 燃料電池 三相界面 反応場 エネルギー効率化

1. 研究開始当初の背景

混合伝導性酸化物は、固体酸化物形燃料電池(SOFC)や、センサー、酸素分離膜、触媒担体など多くの分野で利用され、優れた機能を発現するデバイスが作製されている。なかでも SOFC においては、電極に混合伝導性酸化物(Mixed ionic and electronic conductor: MIEC)を使用することで、発電性能が向上することが報告されている[1]。特に燃料極側では、混合伝導性酸化物を用いることで、反応場が酸化物(イオン伝導体)、金属(電子伝導体 Ni)、および気相の接する三相界面から、混合伝導体側に拡大することが性能向上の要因であると推察されている[2, 3]。研究代表者らは、金属-酸化物伝導体界面長を定義したパターン電極を用いて、混合伝導体であるサマリウム添加セリア(samarium-doped ceria, SDC)を使用することにより、一般的な酸化物イオン伝導体のイットリア安定化ジルコニア(yttria-stabilized zirconia, YSZ)を用いた場合よりも、燃料極反応にかかわる過電圧が約 1/10 まで低下することを示し、混合伝導体による大幅な反応特性の向上効果を報告している[3]。これらの報告に基づけば、電子伝導度の高い混合伝導体を用いれば、三相界面近傍の反応場の拡大に有効であると推察されるが、これまでに電子伝導性や酸素イオン伝導性を系統的に変化させて、燃料極反応場や反応特性について検討を行った例はなかった。そこで本研究では、種々の混合伝導体を用いて、系統的に電子伝導性と酸化物イオン伝導性を変化させて、燃料極反応特性への伝導特性の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

金属-酸化物界面、特に酸化物でも電子とイオンの混合伝導性を示す酸化物について、その電子およびイオン伝導性が、金属-混合伝導性酸化物界面近傍における反応場形成と反応特性に与える影響について明らかにすることを本研究の目的とした。特に、固体酸化物形燃料電池の燃料極への展開を目的とし、混合伝導性酸化物の伝導特性、粒子径や結晶性、金属と混合伝導体の混合比等が、金属-混合伝導性酸化物界面近傍における反応場形成と反応特性に及ぼす影響を、電気化学的な面と触媒化学的な面から評価し、新規燃料極構造の設計と開発を目指した。

3. 研究の方法

(1) 種々の混合伝導体を用いた燃料極の調製と特性の評価

研究代表者らのこれまでの研究で、ペロブスカイト型酸化物の Fe 置換チタン酸カルシウムが SOFC の燃料極材料として、多様な燃料に適用可能であることを報告している[4]。また Fe 置換チタン酸カルシウムは Fe の置換

量で連続的に伝導特性を変化させることができるため[5]、まず $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ をモデル混合伝導性酸化物として、電子伝導性と酸化物イオン伝導性が燃料極反応特性向上と燃料極反応場の拡張に与える影響について検討した。また他の混合伝導体として、SDC、A サイト元素の異なるペロブスカイト酸化物 ABO_3 のチタン酸塩やチタン酸系の酸化物で結晶構造の異なるパイロクロア型酸化物も検討した。

混合伝導体は、液相法もしくは固相法で調製した。所定の温度で空気中で焼成した後、目的の化合物の生成を X 線回折測定(XRD)により確認した。所定の割合の混合伝導体粉末または YSZ 粉末と酸化ニッケル(II)(NiO)をボールミルにて 24 時間混合した後、1200°C で 5 時間仮焼成し、Ni と金属酸化物の焼結体(サーメット)粉末を得た。この粉末にポリエチレングリコール(平均分子量 600)を加えて乳鉢を用いてペースト状にし、スクリーン印刷法により、YSZ 電解質(東ソー製 8mol% Y_2O_3 、厚み 500 μm 、直径 20 mm)上に直径 6.0 mm の円状に塗布した。その後、所定の温度で時間、空気中で焼成することでアノードを作製した。空気極は、燃料極を焼結した YSZ 電解質の反対側の面に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM)ペーストを塗布し、空気中 1150°C で 5 時間焼成することで作製した。また、Pt 線を電解質の周囲に巻きつけて Pt ペーストで固定し、空気中 900°C で 2 時間焼成し参照極とした。

作製したセルを発電装置に設置して管状電気炉にて昇温し、1000°C に達した後、希釈水素を流通し、サーメット中の NiO を Ni に還元した。その後、アノード側に加湿水素を、空気極側に酸素を流して開回路電圧が安定した後、VersaSTAT 3 (Princeton Applied Research 社製)を用い、交流インピーダンス測定及び電流-電圧特性測定を行い、各種過電圧を測定することで、アノードの性能を評価した。

(2) 新規電極構造作製の検討

これまで SOFC 燃料極の調製は、サーメット粉末を焼結し、発電前に還元することで多孔質電極とする方法で行ってきた。この方法では、電子伝導性を確保するために、一定体積割合以上の Ni を含有する必要がある。Ni が多いと起動停止に伴う熱サイクルや反応中の酸化還元により体積変化が起こり、電極が劣化する。また、燃料極中の Ni 量が多いと、メタンなどの炭化水素燃料を使用する際には、反応中間体の炭素による劣化が起こりやすくなる。Ni の電子伝導の役割を混合伝導体が担うことにより、従来とは異なる新規の電極調製法を検討した。この方法では、混合伝導体を担体として、硝酸ニッケルの水溶液

に含浸することで、混合伝導体上に Ni を担持する。固体触媒の調製法としてよく用いられる手法である。Ni 量が少なく、Ni 間の接触が不十分でも混合伝導体の電子伝導性が高ければ、燃料極内の電子伝導パスが確保されるため、低 Ni 濃度の燃料極の実現を期待した。Ni 含浸混合伝導体の調製は、混合伝導体粉末を硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)水溶液に加え、 80°C で蒸発乾固を行い、その後 100°C で 12 時間乾燥した後、 1000°C で 2 時間仮焼成することにより行った。このように調製した Ni 含浸混合伝導体粉末を用いて、3.(1)と同様の手順でセルを作製し、発電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 種々の混合伝導体を用いた燃料極の調製と特性の評価

まず混合伝導体として Fe 置換チタン酸カルシウム ($\text{CaTi}(\text{Fe})\text{O}_3$ 、以下 FCT) を用いた Ni-FCT アノードを調製し、FCT 組成および Ni 重量比が各燃料極反応過程に与える影響について検討した。FCT は図 1 に示すように、Fe 置換量で連続的に伝導度が変化し、 $x=0.2$ の時に酸化物イオン伝導性は最大となる。Fe 置換量の増加で全伝導特性が上昇することで、反応過電圧が減少する傾向がみられたが、 x が大きくなり十分な酸化物イオン伝導性が確保できない場合には、全伝導率が増加しても反応過電圧が増加し、性能が低下することがわかった。このことから、十分な酸素イオン伝導性が確保される場合に、電子伝導性の増加は反応場の拡大に有効であることが示された。

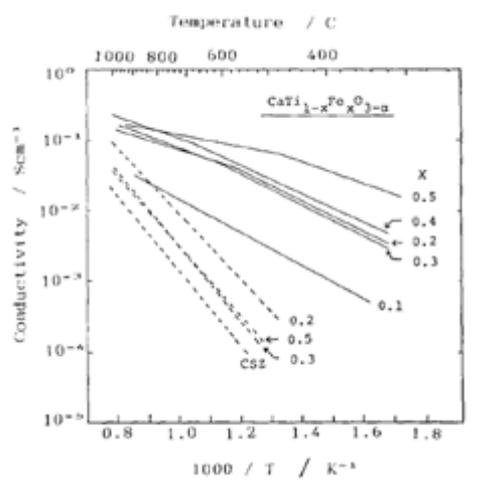


図 1 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.5}$ における Fe 置換量と電子伝導および酸素イオン伝導の関係[5]。点線が酸化物イオン伝導度、実線が全伝導度(電子+イオン)。

次にサマリウム添加セリア(SDC)を用いた Ni-SDC アノードを調製し、SDC 粒径、Ni 重

量比が各燃料極反応過程に与える影響について検討した。SDC は燃料電池の還元雰囲気が高い酸化物イオン伝導性と電子伝導性を示す。まず Ni 量を低減させたところ過電圧が増加したが、Ni-FCT と比較して Ni-SDC においては、Ni 量の低減による反応過電圧の増加はあまり大きくなく、オーミックな抵抗の増加が性能低下の主な原因であることがわかった。

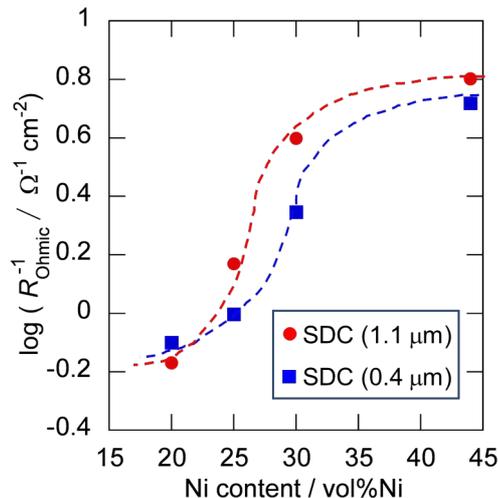


図 2 Ni 体積比と SDC 粒子径の変化にとまなうオーム抵抗の変化(発電温度: 1000°C)

次に SDC 粒径の影響を検討した。FCT においては、焼成温度が高く焼結が進行した Ni-FCT サーマットの性能が高いことを、これまでに研究者らが報告している[4]。焼成温度によって SDC 粒径を変化させ、Ni-SDC 燃料極の発電性能への影響を調べた。異なる粒径の SDC を用いて Ni 量を変化させて Ni-SDC 燃料極を調製し、発電時に測定したオーム抵抗値の逆数をとることで伝導度と同様の単位を持つ形とし、その対数を Ni 比に対してプロットしたところ、図 2 に示すような S 字カーブを示した。このような伝導度の変化は、絶縁体と伝導体の混合物において見られる変化と類似しており、パーコレーション理論[6]から説明できる。すなわち、伝導体の体積割合がある値を下まわると、伝導体間の接続が失われ急激に伝導度が低下する現象と対応しており、Ni と SDC の伝導度の差が大きいため、このような伝導度の変化を示したものと考えられる。また、SDC の粒子径(図 2 の括弧の中に粒子径を示す)が大きくなると、伝導度が急激に低下する Ni の体積分率が、より低 Ni 量側にシフトすることがわかる。このようなシフトもパーコレーション理論から説明でき[6]、粒径の大きい SDC を用いることで、Ni 粒子が SDC 粒界により偏析しやすくなり、この結果低 Ni 量でも Ni 粒子のつながった電子伝導経路が維持され、オーム抵抗が小さかったものと考えられる。以上

より、Ni 量と Ni-SDC サーマットのオーミック抵抗の関係は、パーコレーション理論から説明でき、Ni と SDC の粒径比を大きくすることにより、Ni 量が低下してもオーミック抵抗の小さな燃料極を作製できることが分かった。また、混合伝導体を用いた燃料極の新たな適用として、Ni-SDC 燃料極におけるメタンの CO₂ 直接改質発電を実施した。Ni-SDC 燃料極は、従来の Ni-YSZ を用いた電極に比べて、CO₂ 直接改質発電における安定性が向上することが示された。これは SDC を用いることで、反応中に電極上に生成する炭素種の除去活性が高く、燃料極の性能低下が起きにくいからであると考えられる。

混合伝導体としてペロブスカイト型酸化物の Fe 置換チタン酸カルシウム(FCT)を検討したが、より安定なパイロクロア型結晶構造を持つ Ti 系の複合酸化物を用いて反応場形成を検討した。パイロクロア酸化物は組成式 A₂B₂O₇ で表され、結晶構造中に酸素欠陥をもつため酸化物イオン伝導性を示し、別の金属元素を添加することで酸化物イオン伝導性や電子伝導性が向上する。パイロクロア酸化物として (Gd,Ca)₂Ti₂O_{7-δ} (以下、GCT)、Gd₂(Ti,Ru)₂O_{7-δ} (以下、GTR)、(Sm,Ca)₂Ti₂O_{7-δ} (以下、SCT)、(Y,Ca)₂Ti₂O_{7-δ} (以下、YCT) を調製し、Ni とのサーメット多孔質電極とすることで燃料極とした。また、これらの多孔質電極に加えて、パターン電極を作製し三相界面 (TPB) における反応過電圧について検討した。パターン電極で反応過電圧を評価したところ、GCT、GTR、SCT を用いた場合、YSZ を用いた燃料極よりも過電圧 (下図、図 3 における R1 および R2 に相当) が小さく、性能が良かった。

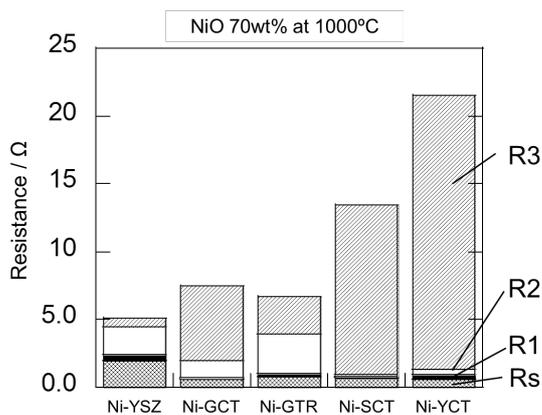


図 3 パイロクロア型酸化物を用いた燃料極における反応過電圧

また、これらを用いて多孔質電極とし、発電特性を行い、交流インピーダンス法により各過電圧成分を評価した結果を図 3 に示す。いずれも電極内のガス拡散に起因する過電圧 (R3) が著しく大きくなったため、固相法

により粒径の大きな試料を調製し、Ni とサーメット化してガス拡散性の向上を検討した。この結果、固相法による混合伝導体を用いた多孔質電極では、ガス拡散に起因する過電圧を大きく低減することができ、大きく性能が向上した。

(2) 新規電極構造作製の検討

燃料極に用いる混合伝導体の電子伝導性が反応過電圧の低減に有効であることから、特に電子伝導性の高い La_xSr_{1-x}TiO₃ (以下、LST)を用いた燃料極の開発を行った。電子伝導性が高いことから、含浸法による燃料極の新たな調製を検討した。図 4 に Ni-YSZ および Ni-LST (x = 0.2) の Ni 量および調製法を変えてアノードを作製し、燃料極側に 95%H₂/H₂O を 100 ml/min、空気極側に O₂ を 100 ml/min で供給し、1000 で発電した際の電流電圧特性曲線を示す。従来のボールミルを用いた調製法と含浸法で調製した燃料極の性能を評価した。まず Ni-YSZ については、従来の方法による燃料極で、Ni の割合を 60wt% から 40wt% に低下させると過電圧が大きく増加し性能が低下することがわかった。これは Ni-YSZ の場合、Ni のみが電子伝導経路を担うため、Ni 量を低減すると燃料極中の電子伝導経路が失われ、オーム抵抗が著しく増加したためだと考えられる。一方含浸法で作製した 10wt%Ni-LST は、従来の調製法による燃料極の 60wt%Ni-LST や 60wt%Ni-YSZ よりも過電圧は大きいものの、40wt%Ni-YSZ と比較してその増加の割合は小さかった。これは、LST が高い電子伝導性を持つため、Ni 量を低減しても電子伝導経路が保たれ、オーム抵抗の増加が抑制できたためであると考えられる。このように電子伝導性の高い LST を用いることで、従来法とは異なる含浸法で作製した燃料極でも発電が可能であり、大きく Ni 量を低減した電極や、あらかじめ混合伝導体により多孔質構造を形成し、その後 Ni を担持するといった新たな電極構造のアノードを調製できる可能性が示唆された。

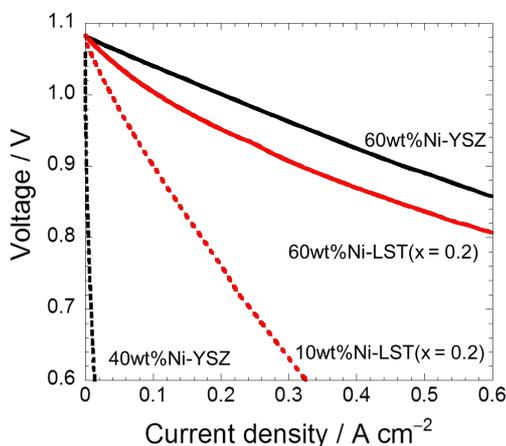


図 4 含浸法による燃料極の発電特性

<引用文献>

- R. Nishida *et al.*, *Solid State Ionics* **180**, 968 (2009).
H. Kishimoto *et al.*, *Electrochemistry* **77**, 190 (2009).
R. Kikuchi *et al.*, *ECS Trans.* **35**, 1707 (2011).
R. Kikuchi *et al.*, *J. Alloys Compds.* **409-412**, 622 (2006).
H. Iwahara, *Solid State Ionics* **52**, 99 (1992).
D. He *et al.*, *Phys. Rev. E* **60**, 7098 (1999).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- R. Kikuchi, D. Minori, A. Takagaki, T. Sugawara, and S.T. Oyama, "Low Ni-containing Anodes using Titanate-based Perovskites for Methane Direct Internal Reforming Power Generation", *ECS Trans.* **68**, 1489 (2015).
菊地 隆司、ペロブスカイト型酸化物を用いた直接内部改質型 SOFC アノード材料の検討、*触媒*, **57**, 136 (2015).
菊地 隆司、固体酸化物形燃料電池の燃料極低 Ni 化の検討、*化学工学*, **78**, 455 (2014).
R. Kikuchi, T. Minami, A. Takagaki, T. Sugawara, and S.T. Oyama, "Fabrication of Low Ni-containing SOFC Anode using Mixed Ionic and Electronic Conductors", *ECS Trans.* **57**, 1201 (2013).

〔学会発表〕(計 11 件)

- R. Kikuchi, K. Miya, T. Sugawara, A. Takagaki, and S.T. Oyama, Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials for Methane Direct Dry Reforming Operation, 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering, accepted, Hotel New Grande, Yokohama, Japan, 2016.11.13 ~ 16
菊地隆司、味谷和之、高垣敦、菅原孝、Oyama S. T.、直接 CO₂ 改質発電固体酸化物形燃料電池の燃料極の検討、第 45 回石油・石油化学討論会、ウインクあいち、愛知県名古屋市、2015.11.5 ~ 6
関菜、菊地隆司、高垣敦、菅原孝、Oyama S. T.、燃料電池排熱有効利用を目的としたドライリフォーミング触媒の研究、化学工学会第 47 回秋季大会、北海道大学、北海道札幌市、2015.9.9 ~ 11
R. Kikuchi, D. Minori, A. Takagaki, T. Sugawara, and S.T. Oyama, Low Ni-containing Anodes using Titanate-based Perovskites for Methane Direct Internal

Reforming Power Generation, 14th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, A-0203, Glasgow Scotland, 2015.7.26 ~ 31

宍崎 智仁、菊地 隆司、高垣 敦、菅原 孝、Oyama S. T.、パイロクロア酸化物を用いた新規 SOFC アノードの検討、化学工学会 第 80 年会、YD313、芝浦工業大学、東京都江東区、2015.3.19 ~ 21

宍崎 智仁、菊地 隆司、高垣 敦、菅原 孝、Oyama S. T.、パイロクロア酸化物を用いた新規 SOFC アノードの検討、第 23 回 SOFC 研究発表会、167C、科学技術館サイエンスホール、東京都千代田区、2014.12.16 ~ 17

宍崎 智仁、法雨 大佑、菊地 隆司、高垣 敦、菅原 孝、Oyama S. T.、パイロクロア酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池アノードの研究、石油学会第 57 回年会、C08、タワーホール船堀、東京都江戸川区、2014.5.27 ~ 28

法雨大佑、菊地隆司、高垣敦、菅原孝、Oyama S. T.、ペロブスカイト型酸化物を用いた直接内部改質型 SOFC アノード材料の検討、化学工学会 第 79 年会、SC2P35、岐阜大学、岐阜県岐阜市、2014.3.18 ~ 20

宍崎 智仁、南 辰志、法雨 大佑、菊地 隆司、高垣 敦、菅原 孝、Oyama S. T.、チタン酸塩複合酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池アノードの研究、第 24 回 SOFC 研究発表会、163C、科学技術館サイエンスホール、東京都千代田区、2013.12.19 ~ 20

R. Kikuchi, T. Minami, A. Takagaki, T. Sugawara, and S.T. Oyama, Fabrication of Low Ni-containing SOFC Anode using Mixed Ionic and Electronic Conductors, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Okinawa Convention Center, Okinawa, Japan, 2013.10.6 ~ 11

宍崎 智仁、南 辰志、法雨 大佑、菊地 隆司、高垣 敦、菅原 孝、Oyama S. T.、チタン酸塩複合酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池アノードの研究、石油学会第 62 回研究発表会、P32、タワーホール船堀、東京都江戸川区、2013.5.29

〔図書〕(計 1 件)

南 辰志、菊地 隆司、シーエムシー出版、次世代燃料電池開発の最前線、2013、220

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6 . 研究組織

(1)研究代表者

菊地 隆司 (KIKUCHI, Ryuji)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40325486